



XXXVI Congreso de la Sociedad
Virtual Mexicana de Electroquímica

14th Meeting of the Mexican section
of the Electrochemical Society
14 - 15 de octubre 2021

ISSN: 2448-6191

Memorias del
Congreso
Nacional de la
Sociedad
Mexicana de
Electroquímica

OCTUBRE, 2021
CIUDAD DE MÉXICO, MÉXICO



Editorial: Sociedad Mexicana de Electroquímica A.C.

Editor: Dr. Facundo Almeraya Calderón
Dr. José Ángel Cabral Miramontes

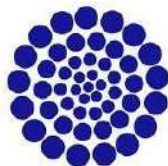
Revisión de Estilo y compiladores:

Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer
Dr. José Luis Nava Montes de Oca
Dr. Bernardo A. Frontana Uribe

Diseño Gráfico: Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Revista Electrónica

ISSN: 2448-6191



CONACYT

Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología

Ciudad de México, México. 2021

Reserva de Derechos

Este libro incluye artículos clasificados dentro de las áreas de las ciencias electroquímicas de: Electroquímica Analítica (EA), Ingeniería Electroquímica y Aplicaciones Tecnológicas (IE), Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica (EMB), Electroquímica de Materiales (EM), Electroquímica Ambiental (EAM), Corrosión y Tratamientos de Superficies (CTS), Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), Educación Electroquímica (EE).

Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos, motivo por el cual el compilador de la memoria se declara exento de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos.

Derechos reservados

Octubre, 2021

D.R. ©Publicaciones SMEQ

Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor

Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México

www.SMEQ.org.mx/Memorias/XXXVISMEQ.pdf

México – Octubre 2021



Reservados todos los derechos. Ni todo el material ni parte de él pueden ser reproducidos, archivados o transmitidos en forma ninguna o mediante sistemas electrónico, mecánicos de fotocopia, memoria o cualquier otro sin permiso escrito de los titulares.

Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Vol. 6, No. 1, Octubre 2021 – Julio 2022, es una publicación anual de la Sociedad Mexicana de Electroquímica A.C. editada a través de Publicaciones SMEQ por la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor. Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México www.smeq.org.mx. Reserva de Derecho al Uso Exclusivo **04-2017-072515390400-203**, otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor e ISSN **2448-6191**.

Responsable de la última actualización de este Número en la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Dr. Facundo Almeraya Calderón, Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor. Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México. Fecha de última modificación, 9 de Octubre 2020.

Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos, motivo por el cual, los compiladores y recopiladores de la memoria se declaran exentos de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos.

Liga de acceso:

<http://www.SMEQ.org.mx/Memorias/XXXVISMEQ.pdf>



COMITÉ EJECUTIVO 2019-2021

Presidente:	Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Vicepresidente:	Dr. José A. Cabral Miramontes
Secretario:	Dr. José Luis Nava Montes de Oca
Tesorero:	Dr. Francisco H. Estupiñan López.
Vocales:	Dr. Ricardo Orozco Cruz
	Dra. Patricia Balderas Hernández
	Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Comité Organizador

Comité Organizador del Congreso:

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe - Presidente
Dr. José Angel Cabral Miramontes
Dr. Francisco Humberto Estupiñan López
Dr. José Luis Nava Montes de Oca
Dr. Ricardo Orozco Cruz
Dra. Patricia Balderas Hernández
Dr. Jesús Salvador Jaime Ferrer

Coordinadores de la plataforma Zoom:

Dr. Bernardo A. Frontana Uribe
Lic. Gladys Edith Cortés Romero

MENSAJE

Es para nosotros una profunda satisfacción el poder editar esta revista electrónica de los trabajos en extenso del *XXXVI Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 14th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society*.

El Objetivo del Congreso es tener un foro interdisciplinario para investigadores científicos, académicos, estudiantes y profesionistas en general, vinculados con la investigación, desarrollo y aplicación de la electroquímica en sus múltiples áreas.

Este número de la revista se ha estructurado con las diferentes divisiones de la SMEQ, cubriendo en cada una de ellas presentaciones orales.

La SMEQ agradece al CONACYT por el financiamiento del proyecto 317614, titulado “Impulsando la promoción, difusión y divulgación de la electroquímica en México. Actividades de la SMEQ 2021-2024”, apoyado en la “Convocatoria de fortalecimiento de actividades vinculadas con la promoción, difusión y divulgación de las Humanidades, Ciencias, Tecnologías y la Innovación Academias y Sociedades Científicas 2021”.

Deseo expresar agradecimiento a los patrocinadores del congreso comenzando por la Universidad Autónoma Nacional de México y en específico al Instituto de Química, así como a las empresas Satelsa, Metrohm y Hiden.

De igual forma queremos agradecer el entusiasmo y esfuerzo de todos los congresistas, que han contribuido con sus artículos para hacer realidad la presente revista, así como el apoyo de los miembros del Comité Organizador del XXXVI Congreso de la SMEQ, Consejo Consultivo y Consejo Directivo 2019-2021 de la SMEQ.

Finalmente, toda nuestra gratitud a aquellos quienes han trabajado para hacer este evento posible, esperamos que el Programa que hemos elaborado sea de su agrado, y que se culminen con éxito las actividades planeadas.

¡¡¡¡Sean todos bienvenidos a esta segunda edición en modalidad virtual!!!!!!

Dr. Bernardo A. Frontana U
PRESIDENTE COMITÉ ORGANIZADOR
XXXVI Congreso SMEQ 2021

CONTENIDO

CLAVE	AUTORES Y TITULO	PAG
División 1. Electroquímica Analítica (EA).....		16
EA-O1	I.G. Meza-Pardo ¹ , M. A. Veloz Rodríguez, V. E. Reyes Cruz, M. Perez-Labra ¹ , G. Urbano- Reyes, Ariadna Trujillo Espinoza, J. A. Cobos Murcia EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO DE PASTA DE CARBÓN MODIFICADO CON MOF EN PRESENCIA DE IONES DE MN	17
EA-O2	D. Hernández-Ramírez, L.H. Mendoza-Huizar, C.A. Galán-Vidal, G.Y. Aguilar-Lira, G.A. Álvarez-Romero CUANTIFICACIÓN OPTIMIZADA DE GLUCOSA BASADA EN DPV Y ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON NANO-PARTÍCULAS DE FE ₂ O ₃	25
EA-O3	L. E. Rebolledo-Perales, G. A. Álvarez-Romero, I. S. Ibarra-Ortega, I. Pérez-Silva, C. A. Galán-Vidal DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PB ₂ ⁺ UTILIZANDO ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS CON POLÍMEROS IMPRESOS DE IONES (IIPS)	43
EA-O4	E. E. Villalobos Neri, U. Páramo-García, R. Mayén-Mondragón, H. A. Velasco Ocejo, N. V. Gallardo-Rivas EFECTO DE SURFACTANTES ANIÓNICOS EN EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE UN SISTEMA O/W (CRUDO/AGUA)	60
EA-O5	X. Ocampo Lazcarro, A. Plazola Hernández, A. G. González Gutiérrez, A. Sainz Rosales, N. Casillas Santana SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LA ELECTROSÍNTESIS DE BR ₂ EN UNA SOLUCIÓN CONCENTRADA DE KBR	68
EA-O6	O.A. González Meza, A. Gutiérrez-Becerra, N. Casillas, E.R. Larios Durán., M. Bárcena Soto MODELADO, SIMULACIÓN Y AJUSTE DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL SISTEMA HEXACIANO FERRATO DE NÍQUEL/KNO ₃	83
División 2. Ingeniería Electroquímica Y Aplicaciones Tecnológicas (IE).....		93
IE-O1	Q.L. Reyes Morales, V.E. Reyes Cruz, A. Trujillo Estrada, J. A. Cobos Murcia, G. Urbano Reyes, M. Pérez Labra, F. Legorreta García, V. Hernández García EFECTO DE DIFERENTES CONDICIONES ANÓDICAS SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN RELACIONADO CON EN EL DEPÓSITO DE MANGANESO	
División 3. Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica (EMB).....		103
EMB-O1	G. Rocha-Ortiz, M. E. Tessensohn., M. Salas-Reyes., R. Flores-Moreno, R. D. Webster, P. D. Astudilo-Sánchez	104

	TRANSFERENCIA HOMOGÉNEA DE CARGA ENTRE ESPECIES INTERMEDIARIAS ANTRAQUINÓNICAS Y OXÍGENO EN ACETONITRILLO	
EMB-O4	Y. Córdova Bautista, G. Martínez Pereyra, M. E. Ojeda Morales, M. A. Hernández Rivera, J. G. Álvarez Ramírez EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SUSTRATO SOBRE EL RENDIMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA	116
División 4. Electroquímica de Materiales (EM).....		121
EM-O1	J. A. Corona Castro, L.H. Mendoza Huizar, G. A. Álvarez Romero, M. Rivera Hernández, J. M. Sausedo Solorio, C. H. Ríos Reyes ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATA SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS DE Pt A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES	122
EM-O2	W. M. Ramírez-Santander, M. Palomar-Pardavé, E.M. Arce-Estrada NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN Zn-Co SOBRE CARBONO VÍTREO A PARTIR DEL DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO RELINE	136
EM-O3	V. J. González-Nava, E. Rodríguez-Clemente, D. Ángeles-Beltrán, M. G. Montes de Oca-Yemha, G. Chávez-Esquivel, M. Palomar-Pardavé ELECTRODÉPOSITO DE ALUMINIO BAJO CONDICIONES SIN Y CON CONVECCIÓN FORZADA A TEMPERATURA AMBIENTE SOBRE CARBÓN VÍTREO EN ETHALINE	148
EM-O4	R. García Carrillo, D.A. Crespo Yapur, M. Videa SIMULACIÓN DE ELECTRODEPOSICIÓN GALVANOSTÁTICA DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS BAJO CONTROL DIFUSIONAL	164
EM-O5	A. Santiago-Carboney, M.F. Videa Vargas, D.A. Crespo-Yapur ANÁLISIS MATEMÁTICO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y DE CORRIENTE MUESTREADA PARA LA DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS	181
EM-O6	J. G. Rivera, R. Garcia-Garcia, G. Orozco EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE RENIO METÁLICO EN HCL CON Y SIN METANOL	197
EM-O7	M. Landa Castro, M. G. Montes de Oca Yemha, M. A. Romero Romo, M. Palomar Pardavé EFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTECTICO PROFUNDO (ETHALINE)	207
EM-O8	M. Landa Castro, M. G. Montes de Oca Yemha, M. A. Romero Romo, M. Palomar Pardavé ÍNTESIS POR ELECTRODEPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN PALADIO-NÍQUEL A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (CLORURO DE COLINA: UREA)	216
EM-O10	A. Mena Ortega, L.H. Mendoza Huizar, E. M. Santos López, S. Nieto Velázquez, G. A. Álvarez Romero	224

	ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO A PARTIR DE BAÑOS ACUOSOS A BASE DE IONES CLORURO Y BITARTRATO	
EM-O11	D. Hernández-Pérez, J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé INFLUENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO SOBRE LA MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS DE Ni OBTENIDAS ELECTROQUÍMICAMENTE EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO	236
EM-O12	A. Sampayo-Garrido, J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca-Yemha, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé NUCLEACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COBALTO A TRAVÉS DE UN PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS DE IONES DE LITIO UTILIZANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO	250
EM-O14	E. F. Hernández Molina, R. Mayén-Mondragón, A. Espinoza Vázquez, F. J. Rodríguez Gómez, M. Navarrete Montesinos DESARROLLO DE ÁNODOS NANOESTRUCTURADOS DE ZINC PARA BATERÍAS ELÉCTRICAMENTE-RECARGABLES ZINC-AIRE AVANZADAS	260
EM-O15	S. Barrón Vázquez ¹ M.E. Refugio García ¹ M.E. Palomar Pardavé ¹ S. Corona Avendaño, G. Vázquez Huerta EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AISI 1018 Y 8620 EN 0.5M HCL UTILIZANDO AMPICILINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN	268
EM-O16	J. A. Suarez Barajas, M. G. Montes de Oca Yemha, M. A. Romero Romo, M. Palomar Pardavé INFLUENCIA DE LA CONVECCIÓN FORZADA SOBRE LA CINÉTICA DE ELECTRODEPOSICIÓN DE FE-CO EN EL DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO RELINE	278
EM-O17	R. Santoyo-Herrera, G. Urbano-Reyes, V. E. Reyes-Cruz, J. A. Cobos-Murcia, A. Trujillo- Estrada, F. Legorreta-García, M. Reyes Pérez PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN PRECURSOR PARA LA SÍNTESIS DE α -Al ₂ O ₃ EMPLEANDO CHATARRA DE ALUMINIO EN UN MEDIO ÁCIDO (HCl)	299
EM-O19	J.A., Cruz-Navarro, G.A. Álvarez-Romero, L.H. Mendoza Huizar, V. Salazar- Pereda, J.A. Cobos-Murcia SÍNTESIS DE CU(II) METAL-ORGANIC FRAMEWORK Y SU APLICACIÓN COMO MATERIAL ACTIVO EN UN SENSOR ELECTROQUÍMICO PARA DETECCIÓN DE METANOL	312
EM-O20	B. Maldonado Teodocio, M. G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé	326

	ELECTRODEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS Pd-Cu SOBRE CARBONO VÍTREO UTILIZADO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (RELINTE)	
EM-O21	L.M.C Pérez Pérez, J. Hernández Torres, L. Zamora Peredo, L. García González, M. García Hipolito, P. E. Cardoso Ávila, A. Báez Rodríguez NANOHOJUELAS DE HEMATITA SINTETIZADAS MEDIANTE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	336
EM-O22	E. Castañeda-Morales, L.F. Chen, A. Manzo-Robledo SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE PT SOPORTADAS SOBRE ESTRUCTURAS DE CARBÓN PARA OXIDACIÓN DE CARBOHIDRATOS	345
EM-O24	J.D Baena Úsuga, Gaona Tiburcio, J. A. Cabral Miramontes, F. Almeraya Calderón INFLUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO CORROSIVO DE LAS ALEACIONES ALUMINIO-LITIO AA2099 Y AA2055	350
EM-O27	J. E. Ruiz Rocha, S. Gutiérrez Granados, J. S. Jaime Ferrer, P. Barboux ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE PEROVSKITAS COMO CATALIZADORES DE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ZN-AIRE	368
División 5. Electroquímica Ambiental (EAM).....		380
EAM-O1	M. M. Aguilera Flores, N. A. Medellín Castillo, C. Carranza Álvarez, A. Cardona Benavides, V. Ávila Vázquez CELIDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS, COMO SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS, UTILIZADAS PARA LA BIODEGRADACIÓN DE FÁRMACOS Y PRODUCCIÓN DE BIOENERGÍA	381
EAM-O2	J.V Carrera Cevallos, D Prato Garcia, P.J Espinoza Montero, R Vásquez Medrano PROCESO DE ELECTROOXIDACIÓN CON ELECTRODOS DE DIAMANTE DOPADO CON BORO DE UNA FORMULACIÓN COMERCIAL DE GLIFOSATO A ESCALA PREPILOTO	388
EAM-O5	Rodríguez-Peña M., Barrera-Díaz C. E, Barrios J. A., J. Llanos, C. Sáez, Rodrigo, M. A. ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE LA ELECTROGENERACIÓN DE OZONO POR ELECTROLIZADORES PEM Y DEGRADACIÓN DE PLAGUICIDAS MEDIANTE PROCESOS INTEGRADOS DE OXIDACIÓN AVANZADA	394
EAM-O6	J. Sh Barroso, A Sandoval, M. Cerro, F Espejel, J Manríquez, E Bustos DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AMOXICILINA USANDO ELECTRODOS MODIFICADOS CON METALES DE TRANSICION	405
EAM-O8	D.K. Partida Joya, M.I. León Sotelo, T. Romero Castañon, J.L. Nava Montes de Oca	414

	SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO	
EAM-O10	A. Trujillo Estrada, V. E. Reyes Cruz, J.A. Cobos Murcia, V. García Hernández, G. Urbano Reyes, Q.L. Reyes Morales PRIMERA CARACTERIZACIÓN POR MEDIO DEL PROCESO ELECTROQUIMICO FOTO-FENTON, DE CASCARÓN DE HUEVO (GALLUS GALLUS DOMESTICUS) PARA RETIRO DE COLORANTES TEXTILES EN EFLUENTES CONTAMINADOS	423
EAM-O12	A. Sampayo-Garrido, J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca-Yemha, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, M. Palomar-Pardavé FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN Mn-Zn A PARTIR DE LICORES DE LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS ALCALINAS GASTADAS UTILIZANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO	432
EAM-O13	J. Manríquez, J.I. Valdez Nava, G. Orozco, E. Bustos, S. Sepúlveda CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO ₂ A ETANOL EN MEDIO ACUOSO ÁCIDO EMPLEANDO ELECTRODOS DE ACERO INOXIDABLE MODIFICADOS CON TiO ₂ Y C NANOPARTICULADOS	444
EAM-O15	J. D Poveda Ávila, O. G Vela Camacho, J. E Burgos Contento EFICIENCIA DE UN ELECTROCOAGULADOR COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA ALIMENTARIA	452
EAM-O16	G. Nava Solís, E. Peralta Reyes, J. Salinas Luna, J. Mentado Morales, A. Regalado Méndez DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CEFALEXINA EN UN REACTOR BATCH	468
EAM-O19	L.A. Estévez-Sánchez, E. Hernández-Aguilar, N. Gutiérrez- Casiano, M.A. Hernández-Reyes, J.A Cobos-Murcia, D.A. Rodríguez-Lagunes APLICACIÓN DEL MODELO DE GOMPERTZ A UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE ARU	481
EAM-O22	D. Amado Piña, G. Roa Morales, R., Natividad, P. Balderas Hernández EFICIENCIA DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN MEDIANTE PULSO DE Fe EN LA DEGRADACIÓN DEL 4-CLOROFENOL	492
EAM-O24	Bryan Jiménez Pineda, Patricia Balderas Hernández, Gabriela Roa Morales, Carlos E Barrera Díaz, Julián Cruz Olivares CARACTERIZACIÓN POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA DE BIOMASA MODIFICADA PARA LA REDUCCIÓN DE CROMO EN SOLUCIÓN CON ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO	
División 6. Corrosión y Tratamientos de Superficies (CTS).....		512
CTS-O1	A.G. Soriano Carranza, A. Espinoza-Vázquez, I.A Figueroa Vargas, F.J. Rodríguez Gómez	513

	ANÁLISIS DEL MECANISMO DE CORROSIÓN PARA UN VIDRIO METÁLICO BINARIO Ni-Nb A DIFERENTES pH	
CTS-O2	G. Sosa von Putlitz, A. Espinoza-Vázquez, F.J. Rodríguez Gómez, Ignacio A. Figueroa, R. Orozco, G. E. Negrón-Silva INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL 1-BENZYL-4-((BENZYLOXY)METHYL)-1H-1,2,3- TRIAZOLE (BBT) CON PARALOID-B72 PARA EL BRONCE C844 EN UN MEDIO SALINO	522
CTS-O4	A. Espinoza Vázquez, G. Espinosa Casillas, F. J. Rodríguez-Gómez, R. Orozco, M. Figueroa, I.A. Figueroa ÁCIDO HELVÓLICO EN LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X70 INMERSO EN UNA SOLUCIÓN SALINO ACÉTICO	530
CTS-O5	A.E. Landa-Gómez, G. Fajardo-San Miguel, R. Orozco-Cruz, R. Galván-Martínez ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SISTEMAS ACERO-CONCRETOS TERNARIOS TRATADOS SUPERFICIALMENTE CON NANOPARTÍCULAS BASE SILICIO	539
CTS-O6	V.O. Martínez Hernández, J. J. Pérez Bueno, J. Santos Cruz, F. De Moure Flores, S. A. Mayén Hernández A. Sosa Domínguez DESARROLLO DE UN MATERIAL ABSORBENTE SOLAR DE NI-P CON DEPÓSITO DE AG Y AL Y EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN	552
CTS-O7	R. González-Parra, M. Hernández-Gallegos, A. Covelo- Villar COMPARACIÓN DE LA PÁTINA FORMADA ARTIFICIALMENTE EN ALEACIONES BASE CU	561
CTS-O8	A.S. Bravo Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, G.A. Álvarez Romero, S. González Montiel, M. Rivera ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE PALADIO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE PLATINO	571
CTS-O9	V. Torres Mendoza, J. Genescá Llongueras, R. Mayen Mondragón EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE JUNTAS SOLAPADAS DE ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6 CON ACERO MICROALEADO DE DOBLE FASE PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ	583
CTS-O10	J. Aldana-González, M. G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN MEDIO ÁCIDO MEDIANTE UN NUEVO DERIVADO DE QUINAZOLINA	588
CTS-O11	D. Hernández-Pérez, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, M. Palomar-Pardavé PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 6061 MEDIANTE ELECTRODEPÓSITO DE CERIO EMPLEANDO DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS	612
CTS-O12	J. A. Ocaña Badillo, G. Lugo Islas, E. Gallardo Castán, G. Galicia Aguilar, N. García Navarro, A. Galicia Badillo, R. Chávez Rosales EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO FOSFATADO	632

CTS-O13	J. C. García Vázquez, G. Lugo Islas, E. Gallardo Castan, G. Galicia Aguilar, N. García Navarro, A. Galicia Badillo, R. Chávez Rosales EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO EXPUESTO EN AGUA CONGENITA	643
CTS-O14	G.V. Estrada Hernández, S. J. Figueroa Ramírez, J. M. Sierra Grajeda, J.E. Flores Chan, O. Meza Cruz EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL EXTRACTO DE LAS HOJAS DE TRADESCANTIA SPATHACEA SW COMO INHIBIDOR VERDE DE CORROSIÓN	650
CTS-O15	A. G. Ruiz, A. Ortiz, J. Genescá, R. Montoya APLICACIÓN DE ELECTROLITOS GELIFICADOS PARA VALIDAR MODELOS TRANSITORIOS DEL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA	663
CTS-O17	D. E. Arceo Gómez, J. Reyes-Trujeque, R. Galván-Martínez, R. Orozco-Cruz PELÍCULAS HÍBRIDAS ANTICORROSIVAS DE TEOS-MTMS Y TEOS-PDMS DOPADAS CON EXTRACTO DE MIMOSA TENUIFLORA	671
CTS-O20	S. Barrón Vázquez, M.E. Refugio García, M.E. Palomar Pardavé, S. Corona Avendaño, G. Vázquez Huerta EVALUACIÓN DE LA CEFALEXINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AISI 1018 Y 8620 EN 0.5M HCL	683
CTS-O21	J. J. Calvillo Solis, M. Galicia Garcia INJERTO DE ÁCIDO 4-FENILBUTÍRICO COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO SOBRE ACERO 1018	694
CTS-O23	Campechano-Lira, C., Gaytán-Macias, D.E., Carmona-Hernandez, A. Orozco-Cruz R., Aguilar-Reyes E., Galván-Martínez R. INFLUENCIA DE NPS DE CEO2 EN LA CORROSIÓN DE UN ACERO API X100 INMERSO EN SALMUERA NACE BAJO CONDICIONES DE FLUJO	702
CTS-O25	S. K. Luna Arellanes, R.E. Núñez Jaquez, C. P. Barrios Durstewitz, F. Llanes Leyva, J. H. Castorena González EXTRACTO DE RUTA GRAVEOLENS COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN MEDIO ÁCIDO	712
CTS-O28	F. Llanes Leyva, C. P. Barrios Durstewitz, R.E. Núñez Jaquez, S. K. Luna Arellanes, M.J. Pellegrini Cervantes, J. H. Castorena González EVALUACIÓN DE DOS SISTEMAS ANÓDICOS EN LA PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO	725
CTS-O31	R.C Rodríguez Jiménez, J. Hernández Torres, R. Galván Martínez, L. Zamora Peredo, L. García González ANÁLISIS DE DUREZA Y COEFICIENTE DE FRICCIÓN DE Ti-6Al-4V ANODIZADA ELECTROQUÍMICAMENTE	733
CTS-O32	J.M. Jáquez-Muñoz, C. Gaona-Tiburcio, J.A. Cabral-Miramontes, F.H. Estupiñán-López., F. Almeraya-Calderon CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANODIZADOS DE ALEACIONES DE TITANIO	743
CTS-O33	J. B. Santaella González, J. Hernández Torres, N. Flores Ramírez, R. Orozco Cruz, J. Morales Hernández, L. García González	754

	MICRODUREZA Y PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA DE HF/HFN DEPOSITADAS POR SPUTTERING	
CTS-O38	S.E. Benito-Santiago, E. Onofre-Bustamante, R.M. Lozano-Puerto RECUBRIMIENTOS DE CEO ₂ SOBRE LA ALEACIÓN AZ31 PARA SU POTENCIAL USO COMO BIOMATERIAL: EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN	762
CTS-O39	J. M. Villegas Tovar, C. Gaona Tiburcio, J. A. Cabral Miramontes, F. Estupiñán López, P. C. Zambrano Robledo, M. Lara Banda, P. O. Samaniego Gamez, F. Almeraya Calderón ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS INOXIDABLES AM 350 Y CUSTOM 450 PASIVADOS EN MEDIO ÁCIDOS	763
CTS-O42	G. I. Serrano Villanueva, J. Uruchurtu Chavarín EFECTO INHIBITORIO DE LA CORROSIÓN DE EXTRACTOS DE SARGAZO EN ACERO AL CARBÓN EN HCL	775
División 7. Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE).....		782
CAE-O1	V. A. Medina Rojano, M. G. Montes de Oca, M. Romero Romo, M. Palomar Pardave, E. M. Arce Estrada ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO EN MEDIO ÁCIDO	783
CAE-O5	H. Segura Rodríguez, A. G. González Gutiérrez, A. Romero Ortiz, N. Casillas Santana SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOALAMBRES DE PLATA PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS DE ZINC-ÓXIDO DE PLATA	805
CAE-O6	L. Juárez-Marmolejo, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, E. M. Arce-Estrada, A. Ezeta-Mejía, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé NANOPARTÍCULAS DE PdFe ELECTRODEPOSITADAS A PARTIR DE CLORURO DE COLINA Y UREA (RELIN) COMO DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (DES) Y SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO	820
CAE-O7	A Martínez Séptimo, R. de G. González Huerta EFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ir-Ru/Sb ₂ O ₅ :SnO ₂ PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE OXÍ-GENO EN MEDIO ÁCIDO	832
CAE-O9	J. N. Hernández-Pérez, M. A. Hernández-Nochebuena, R. G. González-Huerta DISEÑO E INTEGRACIÓN DE UN MÓDULO DE PRUEBA PARA SISTEMAS DE ELECTRODIÁLISIS INVERSA	842
División 8. Educación en Electroquímica (EE).....		858

EE-O2	J.A. Aguilar-Torrejón, P. Balderas-Hernández, G. Roa- Morales, C.E. Barrera-Díaz SENSORES ELECTROQUÍMICOS EN LA DETERMINACIÓN DE LA DEMANDA BIOQUÍMICA DE OXÍGENO. UNA REVISIÓN DE LA ÚLTIMA DÉCADA	859
EE-O3	L. E. Ramírez Herrera, E. Gallardo Castán, G. Lugo Islas, G. Galicia Aguilar, N. García Navarro, A. Galicia Badillo CELDAE ELECTROQUÍMICAS A NIVEL MICROESCALA	865
EE-O4	J. G. Ibanez, Marco Antonio Contreras Ruiz ELECTROQUÍMICA EXPERIMENTAL A DISTANCIA	872
EE-O5	F.J. Rodríguez Valenzuela, O. A. González Meza, A. G. González Gutiérrez, M. Bárcena-Soto, R. Larios-Durán, N. Casillas Santana DESARROLLO DE UNA APLICACIÓN EN LENGUAJE PHYTON PARA LA SIMULACIÓN DE VOLTAMPEROGRAMAS CÍCLICOS CON MECANISMOS DE REACCIÓN MÚLTIPLES	879
Divisiones de la SMEQ		889
Patrocinadores		894

DIVISIÓN 1

Electroquímica Analítica (EA)

Evaluación de un electrodo de pasta de carbón modificado con MOF en presencia de iones de Mn

EA-O1

I.G. Meza-Pardo¹, M. A. Veloz Rodríguez¹, V. E. Reyes Cruz¹, M. Perez-Labra¹, G. Urbano-Reyes¹, Ariadna Trujillo Espinoza¹, J. A. Cobos Murcia¹.

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184.

*E-mail: catseven78@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se evaluó un red metalorgánica (MOF por las siglas de Metal Organic Framework en inglés) que fue sintetizada por vía mecanoquímica, tomando como precursores ácido trimésico y nitrato de cobre. Se preparó un electrodo de pasta de carbón modificado con este MOF quien fue evaluado utilizando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica, con lo que permitió determinar potenciales que se atribuyen a procesos semireversibles del electrodo modificado correspondientes a la presencia de manganeso en el electrolito, por lo que es viable su aplicación como sensor selectivo a iones para estudios posteriores.

Palabras Clave: MOF, evaluación, caracterización, manganeso.

1. INTRODUCCIÓN

Desde la antigüedad se han utilizado diferentes materiales porosos, por ejemplo: membranas celulares, polímeros porosos, materiales naturales como las rocas, arcillas, etc. Actualmente, existen materiales con excelentes características micro-estructurales; como son los MOF, que pertenecen a la clasificación de materiales híbridos porosos, debido a la presencia de uniones químicas entre iones metálicos y ligandos orgánicos [1], mediante sus enlaces de coordinación.

Actualmente los MOF son un área en desarrollo debido a sus diversas características presentes. Algunas aplicaciones son: catálisis, magnetismo [2], luminiscencia [3], tamices, cápsulas liberadoras, detección de gas [4], purificación de agua [5], almacenamiento [6], sensores, entre otras. Asimismo, se han convertido en tópicos con relevancia para sintetizar, caracterizar e investigar las nuevas tendencias del uso de compuestos de coordinación en electrodos de pasta de carbón.

La síntesis de nuevos sensores altamente sensibles y efectivos para iones metálicos se vuelven de mayor relevancia debido a la sinergia existente entre el medio ambiente y la salud. Por ello, hoy por hoy, existe literatura que enfoca el desarrollo de sensores para metales como lo son mercurio, plomo, cadmio, níquel, entre otros. Sin embargo, muy pocos se centran en el desarrollo de sensores para manganeso, es por ello, que se proponen los electrodos de pasta de carbón modificados con estructuras metalorgánicas como posibles sensores de iones, los cuales son utilizados para conocer la concentración en tiempo real de las soluciones.

Por esta razón, en el presente trabajo se describe la evaluación de un electrodo de pasta de carbón modificado con una estructura metalorgánica (MOF) realizada con un ligando orgánico de ácido trimésico y un ligando metálico de nitrato de cobre en presencia de iones de manganeso.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del MOF 199

2.1.1. Síntesis mecanoquímica

El material fue sintetizado por vía mecanoquímica, empleando reactivos de grado analítico de la marca SIGMA-ALDRICH; el ácido trimésico como ligando y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ como inorgánico, en

una proporción en equivalentes químicos de 1:2 respectivamente y usando hexano como disolvente. La mezcla fue triturada en un mortero hasta obtener una consistencia homogénea y pastosa, posteriormente se calentó en horno a 105°C para permitir la evaporación del solvente y la activación del MOF.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de vidrio para tres electrodos con capacidad de 20 ml; utilizando como contraelectrodo una barra de platino, como electrodo de referencia un Calomel saturado y como electrodo de trabajo el Electrodo de pasta de Carbón Modificado (EPCM) y el electrodo de Pasta de Carbón sin modificar (EPC). Las soluciones de trabajo fueron soluciones con diferentes concentraciones de Mn^{2+} [0, 20, 40, 60%] preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada.

2.2.2. Preparación de Electrodos

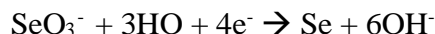
Los EPC fueron preparados empleando reactivos de la marca SIGMA-ALDRICH, utilizando polvo de grafito con tamaño de partícula <20 micrones y como aglomerante aceite Nujol ambos de la marca Sigma Aldrich, en una proporción 2:1 de grafito y aglomerante. Para la preparación de los EPCM, la pasta de carbón se realizó en la misma proporción que los EPC, pero a la mezcla anteriormente realizada se incorporó un 3% en masa del MOF 199.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

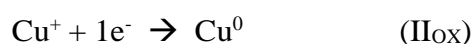
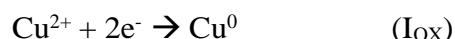
En la Figura 1 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón (EPC, línea discontinua) y el electrodo de pasta de carbón modificado con el MOF 199 (EPCM línea sólida), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs⁻¹, en un electrolito de 0% de Mn^{2+} .

De acuerdo a los resultados obtenidos podemos observar que la respuesta capacitiva del CPE es menor que la del EPCM. Por otra parte, la respuesta observada en el pico de reducción se

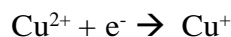
presenta en un potencial de -0.670 V el cual de acuerdo a lo observado por J.C. Rojas-Montes [7] es atribuido a la reducción del Selenio, como se muestra en la siguiente ecuación.



Posteriormente, se aprecia el proceso de evolución de hidrógeno y el proceso de evolución de oxígeno, respectivamente. Así mismo, la respuesta del EPCM muestra un primer pico de oxidación (I_{OX}) en un potencial de 0.1 V atribuido a la reducción de cobre el cual se encuentra dentro de la estructura del MOF, y un segundo pico de oxidación (II_{OX}) presente en un potencial de 0.270 obteniendo las siguientes ecuaciones:



Continuando con el barrido anódico, se hace presente el proceso de evolución de oxígeno, posteriormente, en la reducción se encuentra un primer pico de reducción (I_{RED}), correspondiente a la reducción del cobre presente en la estructura del MOF. Posteriormente, tenemos un segundo pico de reducción (II_{RED}) presente en un potencial de -0.088 V, el cual de acuerdo al potencial de aparición corresponde a la reducción del cobre iónico presente en la estructura, como lo indica la siguiente ecuación.



Siguiendo en el barrido catódico, se encuentra un pequeño pico atribuible a la adsorción y desorción del hidrógeno para llegar al muro de la evolución de hidrógeno.

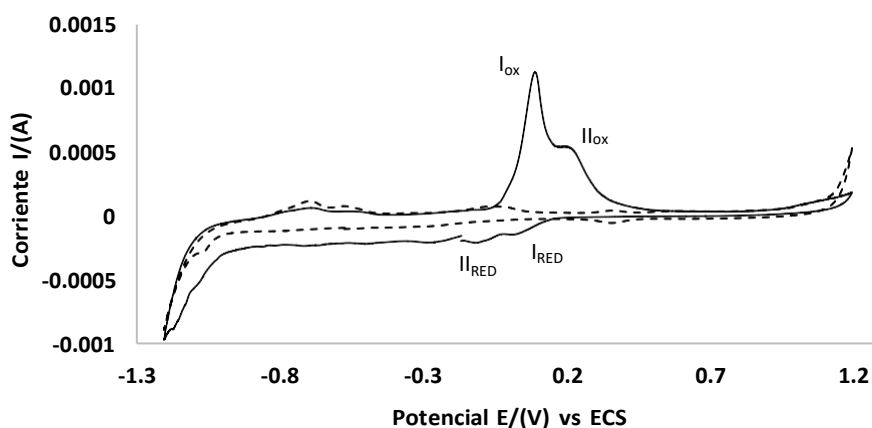


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón (línea discontinua) y el electrodo de pasta de carbón modificado (línea continua), en una ventana de trabajo de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

En la Figura 2 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón (EPC, línea discontinua), en un electrolito de 0% de Mn^{2+} , y el electrodo de pasta de carbón modificado con el MOF 199 (EPCM línea sólida), en un electrolito de 40% de Mn^{2+} , en una ventana de trabajo de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

Con base a los resultados obtenidos se observa que la respuesta capacitiva del EPC es menor que la del EPCM, así como también, muestra los mismos procesos, los cuales fueron descritos en la figura uno, con respecto a la voltamperometría cíclica correspondiente al EPCM, muestra la presencia de cargas faradaicas que indican la transformación química de las especies químicas.

Se observa el voltamperograma ciclo correspondiente al EPCM, presentando un primer pico de oxidación (I_{OX}) en un potencial de 0.130 V, el cual fue descrito en el Figura 1, denotando que a mayor potencial da lugar a las especies de Mn, que en presencia de un electrolito ácido propicia la aparición de la Ramsdellita [8] MnO_2 , a partir del Mn (IV) [8] y de acuerdo al diagrama de pourbaix [9] se presenta en potenciales $E^{\circ} < 0.800$ V, es por ello que el segundo pico de oxidación (II_{OX}) aparece en un potencial de 1 V.

Invirtiendo a potencial catódico, se presenta un primer pico de reducción (I_{RED}) en un potencial de 0.921 V el cual es semi reversible con respecto al pico II_{OX} , los cuales son atribuidos a la presencia de la especie Ramsdelita [8] la cual es insoluble en pH ácidos, tornándole mayor facilidad de reducir la especie oxidada, debido a que se encontrará cercana al electrodo, posterior a ello, aparece un segundo pico de reducción (II_{RED}) presente en un potencial de 0.8 V el cual es atribuible a la reducción de la especie de manganeso que va a dar pauta a observar la presencia de Mn^{2+} , presente en el sulfato de manganeso. Continuando con el barrido catódico se presenta un tercer y cuarto pico de reducción (III_{RED} , IV_{RED} ,) presente en 0.14 y -0.064 V respectivaente, quienes son atribuidos a la reducción del Mn presente en el electrolito.

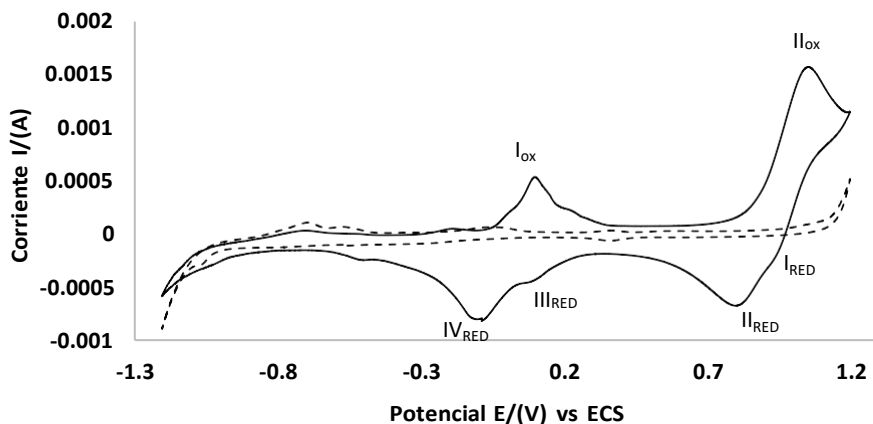


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón (línea discontinua) y el electrodo de pasta de carbón modificado (línea continua), en una ventana de trabajo de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

En la Figura 3 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón modificado en diferentes concentraciones de Mn^{2+} en el electrolito, con 20% de Mn^{2+} , (línea continua) y con 60% de Mn^{2+} (línea discontinua), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

Estos resultados indican que, conforme al aumento de la concentración de Manganese se incrementan las corrientes de pico atribuibles a las especies de Mn. Por lo que presenta una dependencia lineal del valor de corriente de pico y la concentración de Mn en el electrolito soporte, existiendo una correlación lineal entre los puntos de 0.9959 (ver inserto).

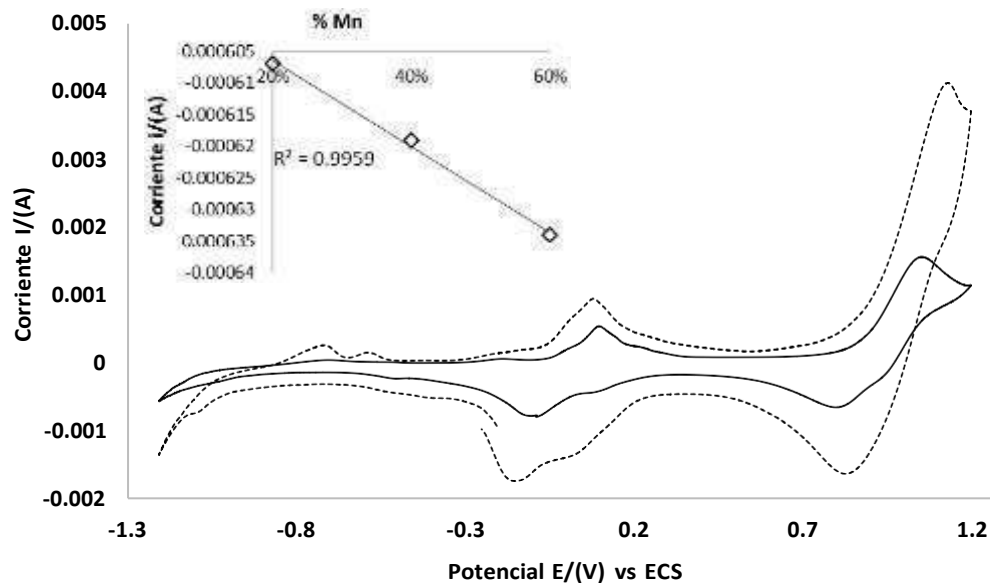


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón modificado a diferentes concentraciones de Mn^{2+} , 20% (línea continua) y 60% (línea discontinua), en una ventana de trabajo de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

4. CONCLUSIONES

La evaluación electroquímica de nuevos materiales metal orgánicos (MOF) conjugados con electrodos de pasta de carbón, permiten visualizar la viabilidad como sensor electroquímico selectivo a iones manganeso presentes en el electrolito, ya que como se observó hubo distintos picos atribuibles a la presencia de manganeso iónico; Así mismo, este MOF 199 resalta la novedad de su caracterización debido a las múltiples ventajas estructurales que representan.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por la beca doctoral otorgada a Meza-Pardo I.G. y al proyecto cátedras CONACYT 1227.

6. REFERENCIAS

- [1] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chemical Reviews*. **112**, 673, (2012)
- [2] Y. Tian et al., “Electric control of magnetism in a multiferroic metal-organic framework,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 91–94, 2014.
- [3] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk, “Luminescent metal-organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1330–1352, 2009.
- [4] M. Drobek, J. H. Kim, M. Bechelany, C. Vallicari, A. Julbe, and S. S. Kim, “MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8323–8328, 2016.
- [5] J. Ma, X. Guo, Y. Ying, D. Liu, and C. Zhong, “Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 890–898, 2017.
- [6] Y. Li and R. T. Yang, “Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177,” *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 12937–12944, 2007.
- [7] Rojas-Montes, Jaime Cristobal, et al. "Selenium reaction mechanism in manganese electrodeposition process." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 803 (2017): 65-71.
- [8] Carrasco, Maria del Pilar Diaz. “Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de nuevos titanatos con estructura ramsdellita y sus prestaciones como electrodos en baterías de litio”. Diss. Universidad CEU San Pablo, 2017.
- [9] Pourbaix, M. "*Atlas of chemical equilibria in aqueous solutions.*" 1966.

CUANTIFICACIÓN OPTIMIZADA DE GLUCOSA BASADA EN DPV Y ELECTRODO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON NANOPARTÍCULAS DE Fe_2O_3

EA-O2

D. Hernández-Ramírez¹, L.H. Mendoza-Huizar¹, C.A. Galán-Vidal¹, G.Y. Aguilar-Lira¹, G.A. Álvarez-Romero^{1*}

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Química, Carretera Pachuca-Tulancingo km. 4.5, C.P. 42076, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

*E-mail: giaan@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo, nano-partículas Fe_2O_3 para la construcción de un electrodo de pasta de carbono (CPE) modificado para la detección electroquímica de glucosa en solución alcalina. Las nano-estructuras de óxidos metálicos no nobles han demostrado ser buenos candidatos para desarrollar sensores no enzimáticos. En este trabajo, se utilizaron nano-partículas de Fe_2O_3 para la construcción de un electrodo de pasta de carbono modificado y que permita la determinación electroquímica de glucosa en solución alcalina. La voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) se utilizó como técnica analítica cuantitativa y un diseño Box-Behnken para optimizar las variables relacionadas a esta técnica. El sensor $\text{Fe}_2\text{O}_3\text{NPs/CPE}$ mostró un excelente rendimiento electrocatalítico hacia la oxidación de la glucosa con un amplio rango lineal de 0,0003 mM - 0,7 mM, un límite de detección de 4.42×10^{-5} mM y un límite de cuantificación de 1.47×10^{-4} mM. El sensor también mostró buena reproducibilidad y repetitividad, excelente selectividad (en presencia de ácido ascórbico, ácido úrico, lactosa, cafeína y paracetamol) y aplicabilidad satisfactoria para la detección de glucosa en muestras de orina humana y bebidas de aguas electrolíticas. Las nanoestructuras Fe_2O_3 son prometedoras para el desarrollo de sensores electroquímicos no enzimáticos eficaces para la determinación de glucosa en muestras complejas

Palabras Clave: Nanopartículas, Fe_2O_3 , sensor no enzimático, glucosa.

1. INTRODUCCIÓN

Los sensores electroquímicos enzimáticos para la detección de glucosa se utilizan comúnmente en la vida diaria para la detección de glucosa, pero teniendo en cuenta algunas desventajas intrínsecas de las enzimas, (susceptibilidad a cambios de temperatura o pH, alto costo de fabricación [1]), los sensores de glucosa no enzimáticos han atraído un creciente interés en los últimos años debido a su bajo costo, alta estabilidad y bajo límite de detección.

Los metales de transición son excelentes candidatos para sustituir a las enzimas en los sensores electroquímicos debido a su bajo costo, alto rendimiento y disponibilidad [2], además que ofrecen respuestas directas y generalmente no presentan respuesta en presencia de especies interferentes. El óxido férrico (Fe_2O_3) y sus nano-estructuras presentan baja toxicidad, alta conductividad, propiedades catalíticas, bajo costo de producción [3] abundancia, estabilidad química, biocompatibilidad y mejora en las propiedades electro-catalíticas [4], lo que ha impulsado su aplicación para el desarrollo de sensores no enzimáticos en la detección y cuantificación de glucosa.

Las nano-partículas (NPs) de Fe_2O_3 se pueden incorporar fácilmente en un electrodo de pasta de carbono (CPE) y aprovechar el efecto sinérgico de las propiedades del grafito (propiedades eléctricas y mecánicas) [5] y estas nanoestructuras.

Se ha demostrado que los CPE modificados con NPs de Fe_2O_3 potencializan las ventajas de las técnicas electroquímicas (bajo costo, respuesta rápida y fácil implementación) [6] y la convierten en una alternativa para superar las desventajas (necesidad de pretratamiento de la muestra, instrumentación de alto costo y uso de disolventes orgánicos en algunos casos) [7] de las técnicas analíticas tradicionales aplicadas para glucosa, HPLC [6-10], UV-Vis [11-13], fluorescencia [14-16], electroforesis capilar [17-20] o quimioluminiscencia [21-23].

La voltamperometría diferencial de pulso (DPV) es la técnica electroquímica más reportada para el desarrollo de métodos electroquímicos no enzimáticos simples y precisos para la detección de glucosa mediante el uso de nano-partículas de metales no nobles [24-28] en medio alcalino. La optimización de los parámetros de DPV, paso de potencial (potential step), ancho de pulso (pulse width), periodo de pulso (pulse period) y ancho de pulso (pulse width), se ha reportado recientemente empleando el diseño experimental Box-Behnken para maximizar la respuesta analítica relacionada al proceso electro-catalítico y a las propiedades analíticas del método [29-30].

En este trabajo, se desarrolló una metodología basada en DPV optimizada para la cuantificación de glucosa en medio alcalino empleando electrodos de pasta de carbono modificados con NPs de Fe_2O_3 . El efecto sinérgico del grafito y NPs de Fe_2O_3 mejora la transferencia de electrones en la superficie del sensor permitiendo la detección no enzimática de glucosa en medio alcalino. El sensor propuesto presentó alta sensibilidad, reproducibilidad y repetitividad, además de una elaboración sencilla y funcionalidad en el análisis de muestras reales.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Las mediciones electroquímicas se realizaron empleando el equipo Epsilon (potenciostato/galvanostato) y una celda electroquímica convencional para tres electrodos; se empleó como electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contra-electrodo el NPs- Fe_2O_3 /CPE, Ag/AgCl (3 molL^{-1} KCl) y una barra de grafito, respectivamente.

El medio de trabajo empleado fue 0.1 M KCl y se ajustó el pH mediante adición de NaOH (0.1 M). Las soluciones fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico y agua desionizada.

Se empleó la voltamperometría cíclica (CV) para la caracterización electroquímica de la glucosa (medio básico) en presencia del CPE y NPs- Fe_2O_3 /CPE.

La DPV se empleó como técnica electro-analítica para la cuantificación, estudio de interferentes, reproducibilidad, repetibilidad, estabilidad y funcionalidad del sensor en muestras reales.

2.1.2. Preparación de Electrodos

El sensor NPs- Fe_2O_3 /CPE, se preparó 0.4 g de pasta mezclando diferentes proporciones de NPs- Fe_2O_3 (0%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25%) en polvo de grafito, y aceite de parafina como aglomerante hasta obtener una pasta uniforme. Posteriormente, la pasta homogénea se incorporó y

se compactó poco a poco en un tubo de plástico (jeringa para inyección de insulina, 6 mm y 3 cm de largo). Después, se le insertó en un extremo un contacto de cobre (banana-plug hembra). Por último, se pulió la superficie del electrodo usando una hoja de papel de alta blancura, lo mismo antes de cada uso. Para fines comparativos, se preparó un electrodo de pasta de carbono no modificado, es decir, sin añadir NPs-Fe₂O₃ a la mezcla.

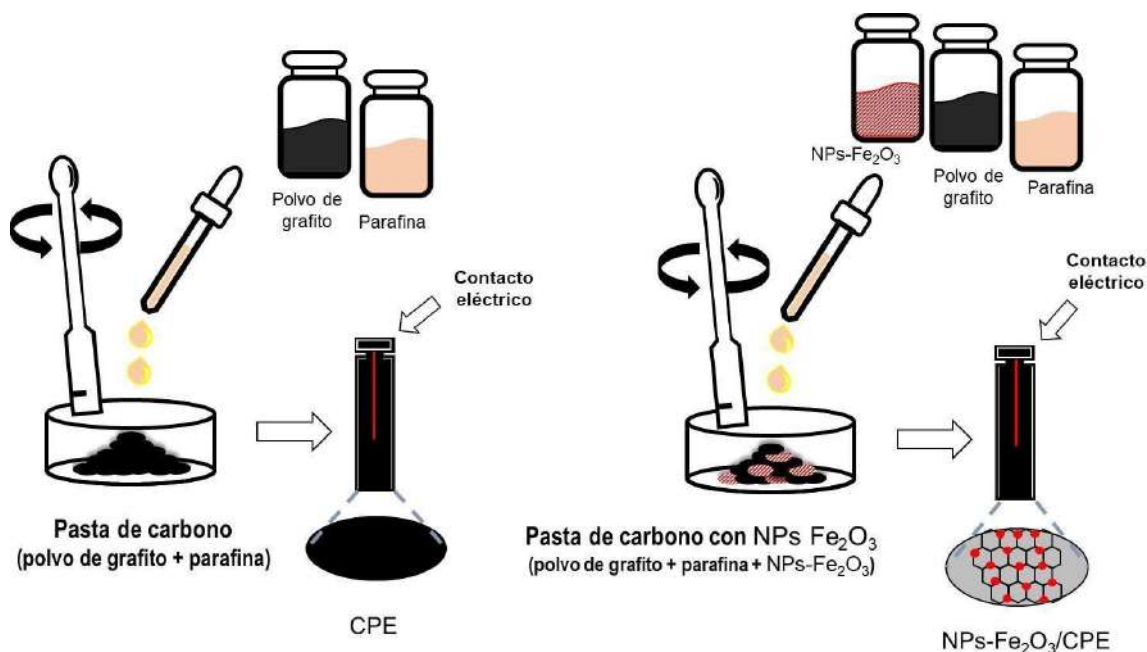


Figura 1. Representación del proceso de elaboración de CPE y MCPE (NPs-Fe₂O₃).

2.1.3. Diseño Box-Behnken para la optimización de DPV.

El diseño Box-Behnken se aplicó para la optimización de los parámetros de la técnica DPV, se utilizaron cuatro factores y tres niveles (Tabla I). El software Minitab se utilizó para el diseño de la matriz de experimentos. Los experimentos se realizaron por triplicado y se obtuvo el promedio de la máxima corriente de respuesta. Se midió una solución de glucosa 7 mM disuelta en KCl y pH ajustado para cada experimento.

Tabla I. Condiciones empleadas para la optimización de la DPV.

FACTOR	CODIFICACION	-1	0	1
PASO DE POTENCIAL (mV)	A	2	4	6
ANCHO DE PULSO (ms)	B	30	50	70
PERIODO DE PULSO (ms)	C	100	200	300
AMPLITUD DE PULSO (mV)	D	30	50	70

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio del sistema electroquímico mediante CV.

Se empleó CV para evaluar el comportamiento del CPE y NPs-Fe₂O₃/CPE en la solución del electrolito soporte (0.1 M KCl) ajustada a pH básico. En la figura 2, se observa en el voltamperograma obtenido usando el CPE, un proceso anódico con un potencial de máxima corriente anódica en 1.3 V, el cual se puede atribuir a la oxidación de grafito y formación de grupos funcionales sobre la superficie del electrodo. Al invertir el barrido se puede observar un proceso catódico con un potencial de mínima corriente de -0.947 V asociado a la reducción del oxígeno.

En el CV correspondiente al NPs-Fe₂O₃/CPE, a diferencia del obtenido con CPE, se observa un proceso anódico con una corriente máxima de pico alrededor de 1 V, el cual se atribuye a la oxidación del Fe³⁺ presente en Fe(OH)₃ a Fe⁴⁺ de la especie FeO₂, proceso favorecido por el medio básico, ya que los estados de oxidación de los metales de transición se favorecen a pH muy básicos [31]. Al invertir el barrido no se hace evidente ninguna onda catódica relacionada al proceso de reducción de Fe⁴⁺ a Fe³⁺ lo cual podría indicar que el Fe⁴⁺ es tan inestable que regresaría casi inmediatamente a Fe³⁺ involucrando al par REDOX Fe⁴⁺/Fe³⁺, mediante un proceso puramente químico.

Al seguir el barrido se observa una onda catódica más intensa que la obtenida con CPE, a un potencial de mínima corriente de pico de -0.95 V que correspondería a la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ en forma de Fe(OH)₂ junto con el proceso de reducción del oxígeno adsorbido que se presentó en el caso del CPE. Al realizar el segundo barrido anódico se puede observar una onda anódica muy ensanchada que correspondería a la transformación del Fe²⁺ previamente formado a Fe³⁺.

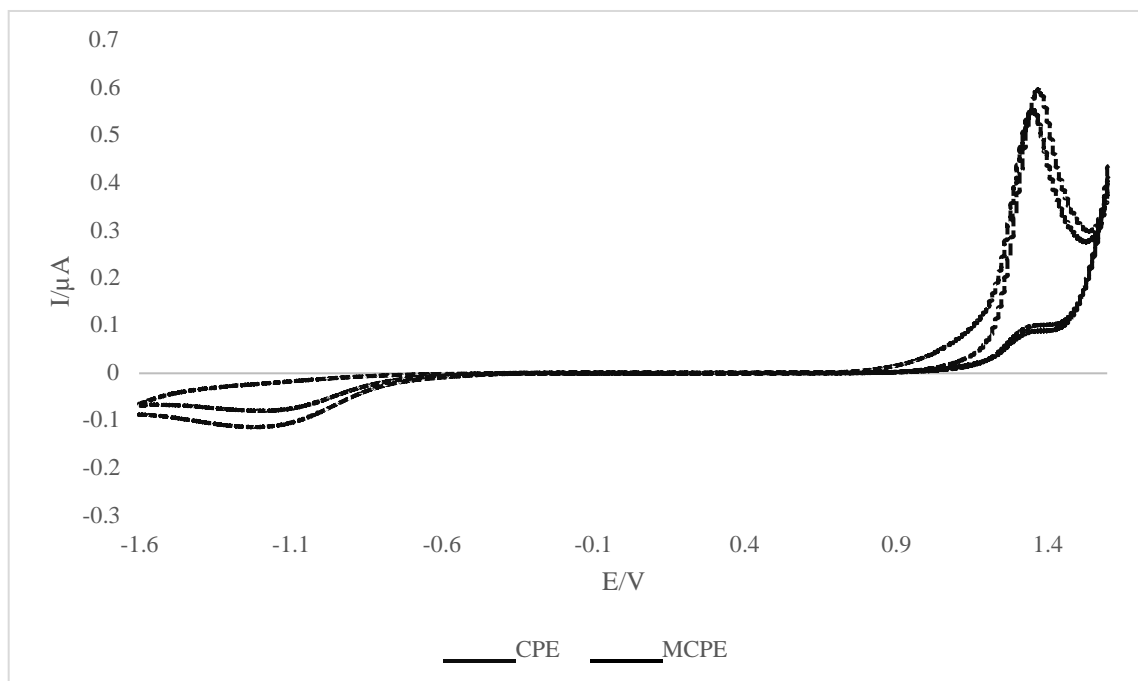


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos usando CPE y NPs-Fe₂O₃/CPE (10% NPFe) en solución de KCl 0.1 M en medio básico usando una ventana de trabajo de -1.5 a 1.5 V (4 segmentos) en sentido anódico a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

En la figura 3, se presentan los voltamperogramas cíclicos, obtenidos con los electrodos en estudio aplicados a solución de glucosa 0.1 mM disuelta en KCl (0.1 M) y pH alcalino.

En el caso del CPE se puede observar un comportamiento muy parecido al mostrado en ausencia de glucosa (figura 1) y no se observa un pico redox relacionado a la oxidación de la misma, lo que sugiere que la glucosa no se oxida en la superficie del CPE.

Sin embargo, al comparar el voltamperograma del NPs-Fe₂O₃/CPE en presencia y ausencia de glucosa, se observan diferencias en la corriente registrada en el proceso asociado a la oxidación del Fe³⁺ a Fe⁴⁺, la electro-oxidación de la glucosa en este proceso, a un potencial anódico de 1.0 V, lo anterior concuerda con el potencial de oxidación de 1.0 V para la respuesta hacia glucosa empleando un sensor similar (Fe₃O₄ –grafeno) [32].

El pico anódico (1.0 V), se relaciona con la oxidación electroquímica de la glucosa debido a la presencia de las NPs-Fe₂O₃, las cuales contribuyen en la transferencia de electrones en el proceso de oxidación de la glucosa en la superficie del NPs-Fe₂O₃/CPE.

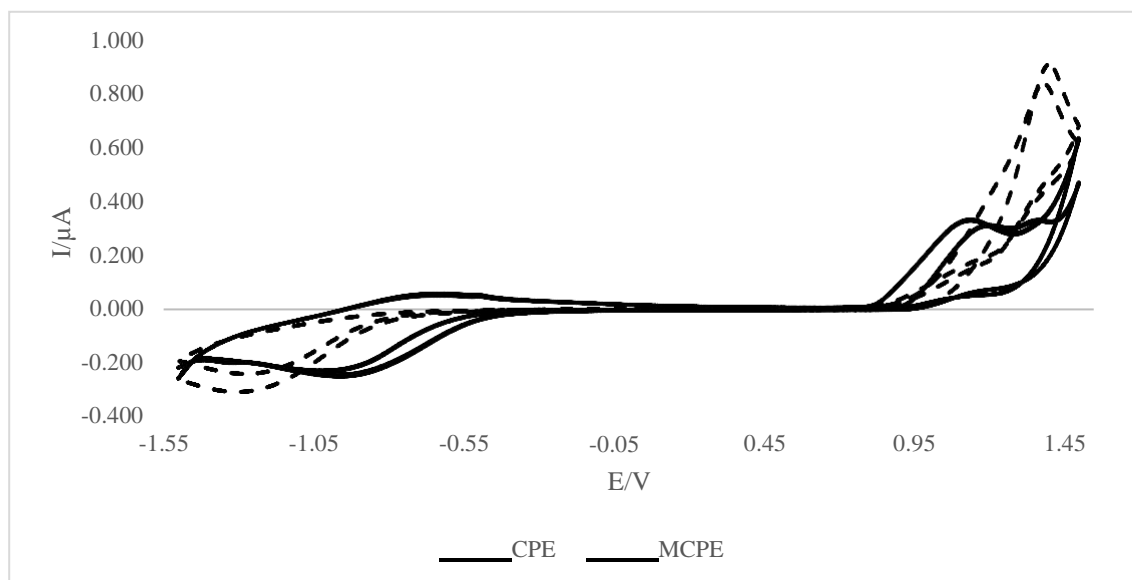


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en glucosa 0.1 mM, KCl 0.1 M en medio básico usando el CPE y NPs-Fe₂O₃/CPE (10% NP Fe₂O₃) usando una ventana de trabajo de -1.5 a 1.5 V (4 segmentos) en sentido anódico a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Lo anterior sugiere que el NPs-Fe₂O₃/CPE con las nanopartículas de Fe₂O₃ permitiría cuantificar glucosa, el proceso electroquímico asociado a la respuesta hacia glucosa podría plantearse como se muestra en la figura 4. En primer lugar, el Fe³⁺ se oxida electroquímicamente a Fe⁴⁺ y en una segunda etapa, el Fe⁴⁺ oxida químicamente a la glucosa a gluconato.

El mecanismo propuesta para la oxidación de la glucosa mediante las NPs-Fe₂O₃, se presenta en la figura 3, similar al reportado para la oxidación de glucosa empleando el par redox M³⁺/M⁴⁺ de un óxido metálico de transición en medio alcalino [33].

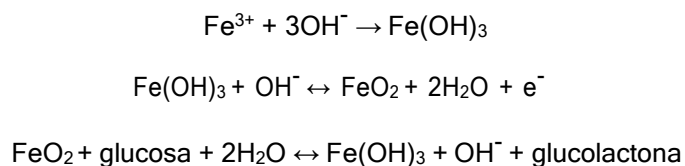


Figura 4. Mecanismo propuesto para la respuesta de oxidación electroquímica de la glucosa empleando NPs-Fe₂O₃/CPE.

3.2 Optimización del porcentaje de NPs-Fe₂O₃ en el NPs-Fe₂O₃/CPE.

Se realizó la evaluación y optimización del porcentaje de NPs-Fe₂O₃ en NPs-Fe₂O₃/CPE mediante DPV empleando una solución de glucosa 0.1 mM en KCl en medio alcalino; se probaron porcentajes del 0%, 5%, 10%, 15%, 20% y 25%. Los resultados se presentan en la figura 5.

Se puede observar que en el voltamperograma correspondiente al CPE (0%) se tiene un proceso anódico con un potencial de corriente máxima de 1.3 V, el cual como se mencionó antes, estaría asociado a la oxidación del grafito en la superficie del electrodo.

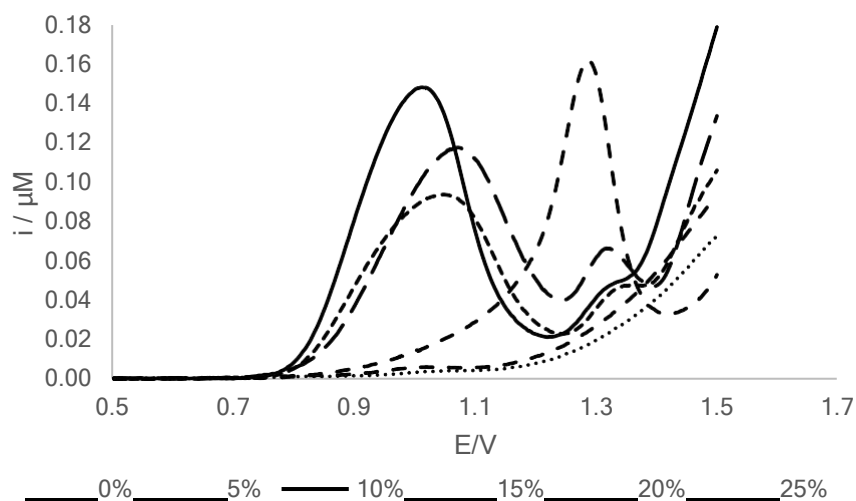


Figura 5. Voltamperogramas diferenciales de pulso usando diferentes proporciones de NPs-Fe₂O₃ en CPE aplicado en solución 0.1 mM de glucosa disuelta en KCl 0.1 M y a pH ajustado, se usa un paso de potencial de 4 mV, ancho de pulso 50 ms, período de pulso 200 ms, amplitud de pulso de 50 mV y una ventana de trabajo de 0.5 a 1.5 V.

La presencia de NPs-Fe₂O₃ en el CPE hace que se genere una nueva onda anódica (1 V) que asociamos a la oxidación de la glucosa presente en el medio. Al comparar la corriente de los voltamperogramas obtenidos con los diferentes porcentajes de NPs-Fe₂O₃, se puede observar que el NPs-Fe₂O₃/CPE con el 10% de nanopartículas presentó la mayor corriente, lo cual sugiere que en esta proporción mejora la respuesta al proceso de oxidación del glucosa en la superficie del NPs-Fe₂O₃/CPE. Se eligió entonces 10% de NPs- Fe₂O₃ como la proporción optimizada para los experimentos posteriores.

3.3 Optimización del pH de trabajo para el sistema electroquímico.

Posteriormente, se realizó la optimización del pH de trabajo del sistema usando DPV y ajustando diferentes pH (9.58 – 13.1) en el sistema a evaluar, lo anterior debido al papel que juega el OH^- en el proceso de oxidación de las NPs- Fe_2O_3 y glucosa, efecto que se puede observar en la figura 6.

Se observa que la corriente de pico anódico aumenta proporcionalmente al cambio de pH. Esto indica que a pH altos se estabiliza mejor la especie Fe^{4+} , y se incrementa la señal anódica relacionada a la oxidación de la glucosa, favorecida a pH altos. Para fines del presente estudio, se seleccionó usar en lo sucesivo un pH de 12.85 debido a que aquí la onda anódica de interés se observa mejor definida y sin interferencias del segundo proceso anódico.

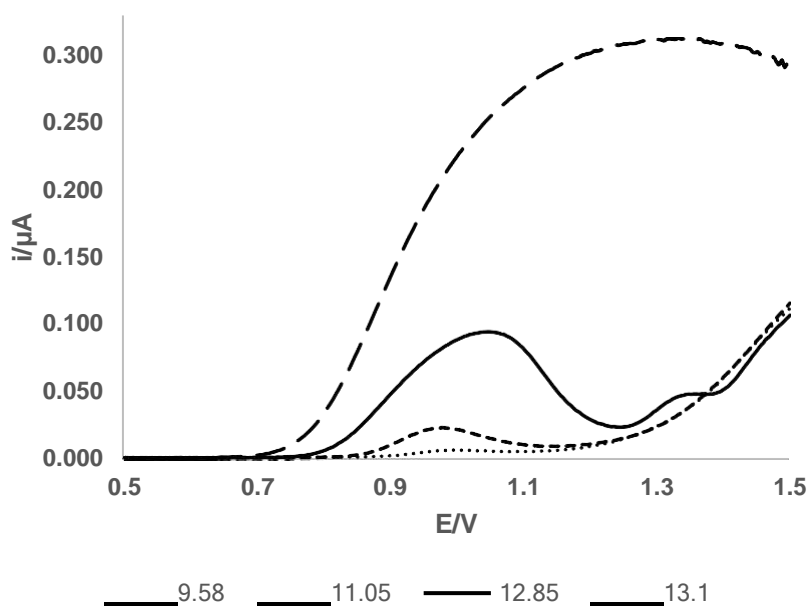


Figura 6 Voltamperogramas diferenciales de pulsos usando NPs- Fe_2O_3 /CPE con 10% NPs- Fe_2O_3 en solución de glucosa 0.1 mM disuelta en KCl 0.1 M en medio alcalino (ajustado con NaOH), paso de potencial de 4 mV, ancho de pulso 50 ms, período de pulso 200 ms, amplitud de pulso de 50 mV, en una ventana de trabajo de 0.5 a 1.5 V.

3.4 Optimización de los parámetros de la DPV

Se realizaron 27 experimentos propuesto por el diseño Box-Behnken para optimizar los parámetros de la DPV y maximizar la corriente anódica de oxidación electroquímica de la glucosa, los parámetros optimizados se observan en la tabla II. Estos se emplearon en las mediciones a soluciones con diferentes concentraciones de glucosa, pruebas de repetitividad, reproducibilidad, selectividad y muestras reales.

Tabla II. Valores óptimos para los parámetros DPV

Paso de potencial (A)	Ancho de pulso (B)	Periodo de pulso (C)	Amplitud de pulso (D)
6 mV	30 ms	100 ms	70 mV

En la gráfica de contornos (figura 7) obtenida mediante el diseño experimental Box-Behnken, se observa la combinación de las variables óptimas limitadas por la zona de color de mayor intensidad.

Se puede considerar un ajuste adecuado de los datos experimentales con el modelo teórico ya que el valor de la desviación estándar (s) es bajo (0.0105474), además de que el valor de R^2 ajustada (92.59%) y R^2 (96.58%) son altos.

El valor de R^2 predicha (80.67%), nos indica que el modelo tiene un porcentaje adecuado para predecir la respuesta de salida en mediciones futuras; es importante señalar que el modelo se encuentra sobre-ajustado ya que existen factores y combinaciones de factores en el modelo que no presentan un aporte significativo a la señal de respuesta.

La prueba de falta de ajuste del modelo (Lack-of-Fit), nos indica que el valor-p (0.146) $>$ α (0.05) a un nivel de confianza del 95%, por lo tanto, se determina con esta prueba que el modelo teórico se ajusta de manera adecuado a los datos.

El valor de corriente anódica para realizar el estudio confirmatorio de la ecuación para el modelo teórico se estimó teóricamente con un valor de 0.2106 mA, y experimentalmente se obtuvo un valor de 0.1973 mA, lo que confirma lo discutido sobre el buen ajuste del modelo.

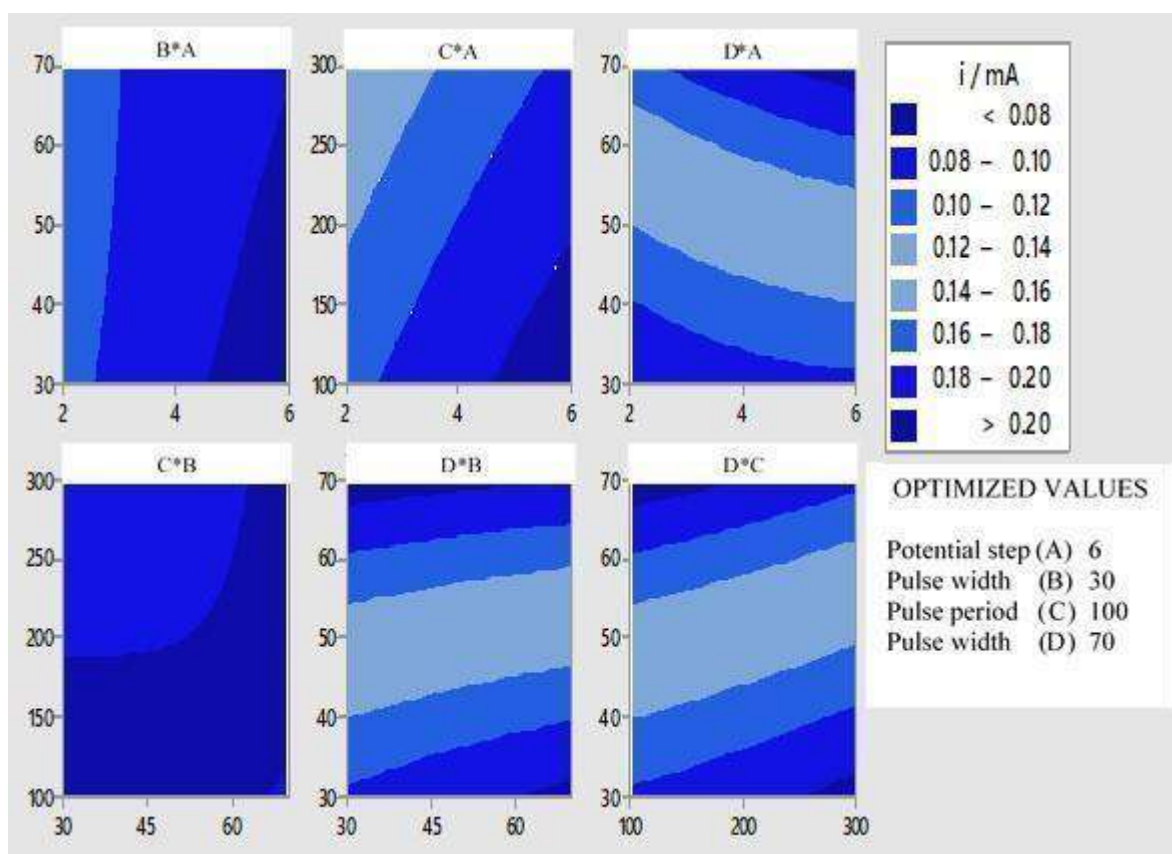


Figura 7. Gráficas de contorno utilizando el diseño Box-Behnken obtenido al graficar las variables de la DPV para la detección electro-química de glucosa en medio alcalino empleando NPs-Fe₂O₃/CPE.

Del estudio de optimización, se obtiene la ecuación que describe la dependencia de la corriente de pico anódico con respecto a las variables propias de la DPV (figura 8), siendo el paso de potencial (A), ancho de pulso (B) y período de pulso (C) los factores con un aporte significativo a la señal de respuesta en el modelo teórico.

$$i / \text{mA} = 0.0851 + 0.0059 A - 0.00103 B - 0.000239 C + 0.00007 D - 0.00073 A^*A + 0.000002 B^*B - 0.000000 C^*C + 0.000018 D^*D - 0.000052 A^*B + 0.000010 A^*C + 0.000140 A^*D + 0.000004 B^*C + 0.000007 B^*D - 0.000000 C^*D$$

Figura 8. Ecuación resultante para la señal de respuesta del modelo

En la tabla III, se presenta los resultados por triplicado de las mediciones obtenidas para cada experimento. Los experimentos confirmatorios (25,26 y 27) presentaron %RSD promedio igual a 2.35% (<10% RSD), confirmando la precisión de las mediciones.

Tabla III. Resultados de experimentos realizados para la optimización de los parámetros de DPV.

No. Experimento	A	B	C	D	Promedio mA	Desviación estándar	% RSD
16	4	70	300	50	0.1353	0.0007	0.5330
10	6	50	200	30	0.0861	0.0024	2.8163
2	6	30	200	50	0.1340	0.0016	1.1945
21	4	30	200	30	0.0775	0.0010	1.3471
22	4	70	200	30	0.0680	0.0006	0.8945
27	4	50	200	50	0.1213	0.0019	1.5324
19	2	50	300	50	0.0987	0.0005	0.5361
11	2	50	200	70	0.1580	0.0017	1.0538
13	4	30	100	50	0.1263	0.0002	0.1828
12	6	50	200	70	0.1995	0.0042	2.0843
9	2	50	200	30	0.0632	0.0018	2.8423
4	6	70	200	50	0.1275	0.0005	0.3868
15	4	30	300	50	0.1051	0.0007	0.6475
7	4	50	100	70	0.1772	0.0010	0.5654
5	4	50	100	30	0.0862	0.0005	0.5356
17	2	50	100	50	0.1276	0.0026	2.0421
18	6	50	100	50	0.1431	0.0018	1.2908
3	2	70	200	50	0.1072	0.0023	2.1025
26	4	50	200	50	0.1259	0.0038	2.9962
14	4	70	100	50	0.1258	0.0017	1.3372
6	4	50	300	30	0.0748	0.0017	2.2868
23	4	30	200	70	0.1965	0.0024	1.2066
24	4	70	200	70	0.1978	0.0021	1.0808
1	2	30	200	50	0.1037	0.0029	2.8411
25	4	50	200	50	0.1268	0.0009	0.6875
20	6	50	300	50	0.1225	0.0010	0.8175
8	4	50	300	70	0.1655	0.0019	1.1210

3.5 Curva de Calibración y Parámetros Analíticos

Con los parámetros de DPV optimizados mediante Box- Behnken, se realizó una curva de calibración que presenta un claro aumento en la señal de la máxima corriente anódica (relacionada

con la oxidación de glucosa) conforme se aumenta la concentración de glucosa disuelta en KCl (pH 12.85). En la figura 9, se muestra la curva de calibración de la concentración de glucosa (mM) vs intensidad de corriente anódica (μA), donde se encuentran tres diferentes zonas de tendencia lineal: 0.0003 mM – 0.001 mM ($51539.0 \mu\text{A mM}^{-1}$), 0.001 mM – 0.1 mM ($4207.7 \mu\text{A mM}^{-1}$) y 0.03 mM - 0.7 mM ($41.167 \mu\text{A mM}^{-1}$) (figura 8B, 8C y 8D, respectivamente).

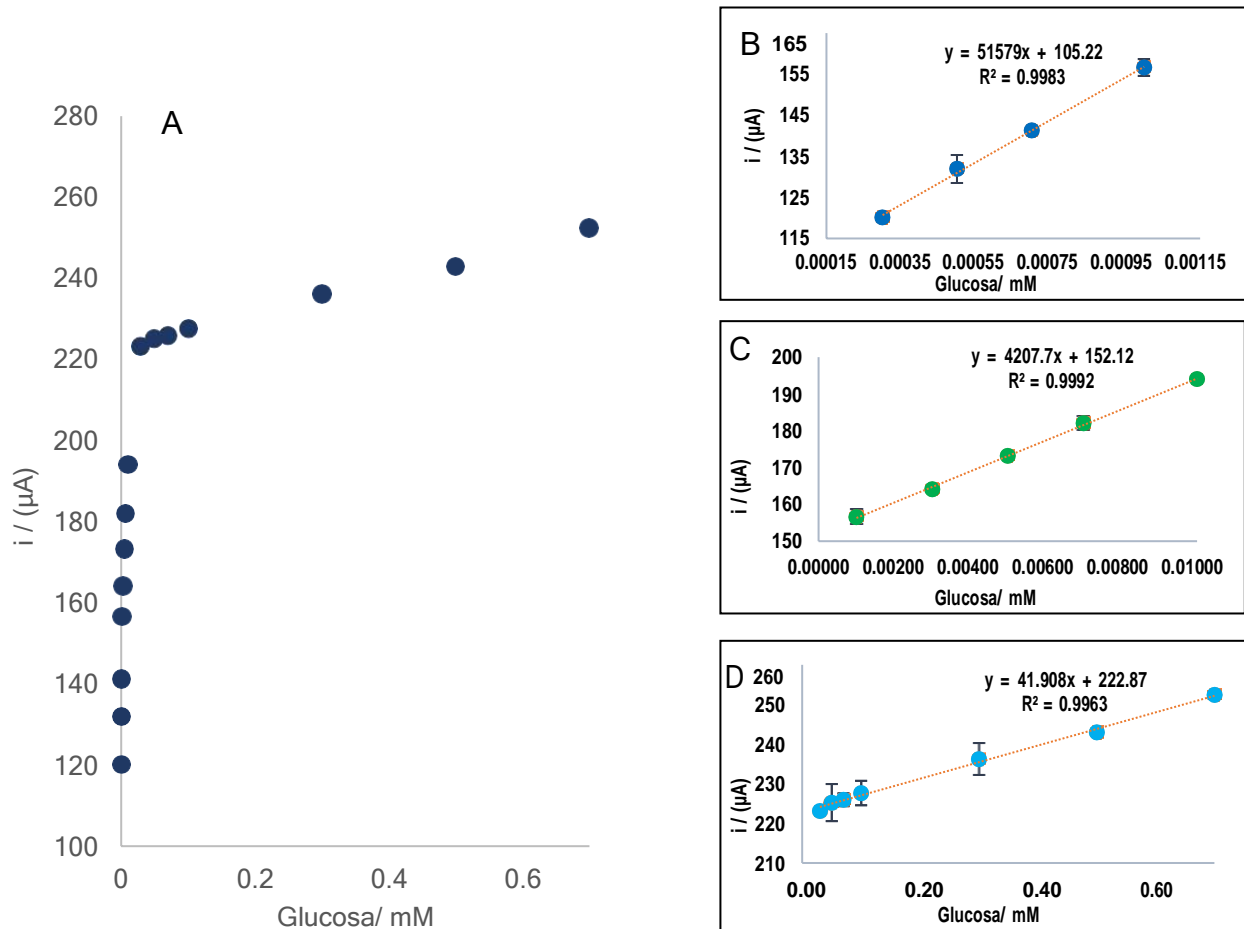


Figura 9. A) Curva de calibración mediante DPV empleando EPC modificado con NPs- Fe_2O_3 al 10% aplicado a soluciones de glucosa a diferentes concentraciones disuelta en KCl 0.1 M a pH ajustado, B) zona lineal del intervalo de concentración de 0.0003 mM – 0.001 mM, C) zona lineal del intervalo de concentración de 0.001 mM – 0.1 mM y D) zona lineal del intervalo de concentración de 0.03 mM - 0.7 mM.

Se puede observar que al incrementar la concentración de glucosa la sensibilidad analítica del sensor propuesto disminuye, debido a la presencia de un mayor número de intermedios de la reacción adsorbidos en la superficie del electrodo cubriendo los sitios electro-activos disponibles y por lo tanto, se disminuye la cantidad de sitios activos necesarios para oxidar a la glucosa en la superficie del electrodo. [34]

A partir de la curva de calibración se determinaron los parámetros analíticos para la metodología analítica propuesta, los parámetros calculados se observan en la tabla IV donde se presentan otras reportadas en la literatura.

Tabla IV. Parámetros analíticos de sensores enzimáticos y no enzimáticos para glucosa, basados en materiales ferrosos.

Composición electrodo	Sensibilidad ($\mu\text{A} \cdot \text{mM}^{-1}$)	Rango lineal mM	LOD (mM)	Referencia
GOx/Fe ₃ O ₄ /Cs/Pt	11.5 cm ⁻²	0.006–2.2	0.006	[35]
GOx/PVA-Fe ₃ O ₄ /Sn	9.36	0.005–30	0.008	[36]
Fe ₂ O ₃ nanowire/GCE	726.9	0.015 – 8.0	0.006	[37]
Fe ₂ O ₃ -NPs/P4VP-coPAN/GCE	1382.8 cm ⁻²	0.0025 – 0.58	0.00058	[38]
FeOOH nanocables	12.13	0.015 – 3.0	0.0078	[39]
Fe ₃ O ₄ nanospheres	6560	0.1–1.1	0.033	[40]
Ni-Co/ Fe ₃ O ₄ /GCE	2171 cm ⁻²	0.001–11	0.00019	[41]
NPs-Fe ₂ O ₃ /CPE	51539.0 4207.7 41.167	0.00015 – 0.001 0.001 – 0.1 0.03 - 0.7	0.0000442	Este trabajo

Al comparar la propuesta NPs-Fe₂O₃/CPE con otras propuestas similares (enzimáticas y no enzimáticas), observamos que presenta el límite de detección (LOD) más bajo, además un amplio rango lineal de trabajo y valores altos de sensibilidad analítica. Por lo tanto, los parámetros

analíticos resultan competitivos en comparación con otras propuestas de sensores basadas en materiales ferrosos.

3.6 Repetibilidad, reproducibilidad, estabilidad del sensor y selectividad

Se prepararon 10 electrodos de manera independiente y se probaron para evaluar la reproducibilidad entre electrodos, empleando solución de glucosa 0.1 mM bajo condiciones optimizadas. La desviación estándar relativa en la prueba de reproducibilidad fue 2.37% (<10% RSD), valor que confirma la confiabilidad del método propuesto.

La repetibilidad del sensor se determinó realizando 10 mediciones sucesivas empleando solución de glucosa 0.1 mM, La desviación estándar relativa de la señal de máxima corriente anódica de respuesta fue reproducible, registrándose un valor de 3.27% (<10%RSD)..

El sensor propuesto se almacenó a condiciones ambientales, y se aplicó para el análisis de soluciones de glucosa 0.1 mM cada siete días, durante un período de 28 días. La respuesta analítica obtenida con el sensor almacenado, demostró que el 97% de la señal de corriente anódica inicial se mantiene en las pruebas, lo que sugiere una buena estabilidad del sensor a largo plazo.

La selectividad del sensor propuesto fue evaluada utilizando diferentes especies químicas que normalmente pueden co-existir con la glucosa en muestras fisiológicas y en sueros hidratantes.

Las pruebas se realizaron mediante la adición sucesiva de glucosa 0.1 mM y especies interferentes 0.10 mM. En estas condiciones, el ácido ascórbico (AA), lactosa, cafeína y ácido úrico (UA), causaron una interferencia insignificante a la señal de respuesta de oxidación de la glucosa, ya que los porcentajes de error calculados, fueron 0.31%, 0.45%, 0.33% y 0.89%. Los resultados demuestran que NPs-Fe₂O₃/CPE presenta una excelente selectividad hacia la detección de glucosa.

3.7 Análisis en muestras reales

La funcionalidad del sensor fue evaluada en muestras sueros electrolíticos y orina humana. Las muestras de suero electrolítico (0.2775 M) fueron diluidas hasta 1 mM (empleando KCl 0.1 M y a pH ajustado con NaOH 0.1 M), para su cuantificación.

Las muestras de orina fueron dopadas con estándar de glucosa, hasta una concentración 0.55 mM. Las muestras fueron analizadas por triplicado, empleando el sensor propuesto NPs-

Fe₂O₃/CPE y también por vía enzimático (hexoquinasa) con fines comparativos. Los resultados se presentan en la tabla V.

Tabla V. Detección de glucosa en muestras de suero electrolítico y muestras de orina humana, usando Fe₂O₃/CPE.

Muestra	Método DPV NPs-Fe ₂ O ₃ /CPE (mM)	RSD (%)	Recobro (%)	Método Hexoquinasa (mM)	RSD (%)	Recobro (%)	t _{exp}
Suero 1	0.1167	7.80	110	0.1138	3.00	113.8	2.02
Suero 2	0.1043	4.06	104	0.0978	8.50	97.8	0.136
Suero 3	0.1103	4.33	110.3	0.1206	9.05	120.6	-0.804
Orina 1	0.5521	0.87	100.38	0.5542	0.34	100.76	-1.465
Orina 2	0.5650	0.72	102.72	0.562	0.80	102.18	2.433

De acuerdo al análisis estadístico, no se observaron diferencias significativas en los resultados obtenidos por ambos métodos (prueba t de muestras emparejadas, $t(3) p=4.3 > t_{exp}$), demostrando que el sensor Fe₂O₃/CPE y el método DPV optimizado en el presente trabajo, representan una alternativa para la detección de glucosa en muestras fisiológicas y bebidas electrolíticas.

4. Conclusiones

El sensor Fe₂O₃/CPE presentó capacidad electro-catalítica para la oxidación de la glucosa en medio alcalino y empleando DPV.

La optimización de los parámetros de la DPV mediante la aplicación del diseño Box-Behnken, permitió maximizar la señal analítica del sensor Fe₂O₃/CPE. Los parámetros optimizados de la DPV permitieron mejorar los parámetros analíticos de la presente propuesta, que son competitivos con otras metodologías similares.

Además, es de fácil fabricación, bajo costo, buena reproducibilidad y repetibilidad, estabilidad a largo plazo y selectividad hacia la glucosa en presencia de interferentes.

El sensor Fe₂O₃/CPE presentó capacidad para la detección de glucosas en muestras reales de bebidas electrolíticas y orina humana y no presentó diferencia significativa, entre el valor obtenido por el método DPV propuesto y el espectrofotométrico.

5. Agradecimiento

HRD agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) la beca otorgada (733056) para estudios de doctorado. GAAR, MHLH, GVC y ALGY agradecen a CONACyT y al Sistema Nacional de Investigadores por el estipendio y reconocimiento otorgado, que apoyó esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Si, Y. Huang, T. Wang and J. Ma, *RSC Adv.*, 3, 1 (2013).
- [2] A. Umar, M. Rahman, A. Al-Hajry and Y. Hahn, *Talanta*, 78, 1, (2009).
- [3] S. Agarwala, Z. Lim, E. Nicholson and G. Ho, *Nanoscale*, 4,1 (2011).
- [4] R. Ahmad, A. Ahn And A. Hahn, *Adv. Mater. Interfaces*, 4, 1700491(2017).
- [5] K. Vytras, I. Švancara and M. Radovan, *J. Serbian Chem. Soc.*, 74, 10 (2009).
- [6] S. Qi, B. Zhao, H. Tang and X. Jiang, (2015). *Electrochimica Acta*, 161, 1 (2015).
- [7] J. Wang, B. Yang, J. Zhong, B. Yan, K. Zhang, C. Zhai, Y. Shiraishi, Y. Du and P. Yang, *Colloid Interface Sci.*, 497, 1 (2017).
- [8] D. Duarte-Delgado, C.E. Narvaez-Cuenca, L.P. Restrepo-Sánchez, A. Kushalappa, Ajjamada, T. Mosquera-Vásquez, *Journal of Chromatography B.*, 975, 1 (2014).
- [9] A. Debebe, S. Temesgen, M. Redi-Abshiro, B.S. Chandravanshi and E. Ele, (2018).. *J Anal Methods Chem.*, 2018, 1 (2018).
- [10] A. Sławińska, E. Jabłońska-Ryś and A. Stachniuk, *Food Anal. Methods*, 14, 1 (2021).
- [11] K. Assaker and J. Rima, *J. Food Res.*, 8, 2 (2019).
- [12] F. Mabood, Z. Hussain, H. Haq, M. Arain, R. Boqué, K. Khan, K. Hussain, F. Jabeen, J. Hussain, M. Ahmed, A. Al-Harrasi, Z. Naureen, H. Hussain, A. Khan and S. Perveen, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 153, 1 (2015).
- [13] A. Ali, Z. Hussain, M.B. Arain, N. Shah, K.M. Khan, H. Gulab and A. Zada, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, 153, 1 (2016).
- [14] M. Lepore, M. Portaccio, E. De Tommasi, P. De Luca, U. Bencivenga, P. Maiuri and D. Mita, *J. Mol. Catal., B Enzym.*, 31, 1 (2004).
- [15] P. Luca, M. Lepore, M. Portaccio, R. Esposito, R. Sergio, B. Umberto, D. Mita, *Sensors.*, 7, 11 (2007).
- [16] R. Gaikwad, P. Thangaraj and A. Sen, *Sci. Rep.*, 11, 2960 (2021).
- [17] Y. Guan and G. Zhou, *Electrophoresis.*, 37, 1 (2015).
- [18] V. Rizelio, L. Tenfen, R. Silveira, L. Gonzaga, A. Costa and R. Fett, *Talanta*, 93,1 (2012).
- [19] X. Wang, Y. Zhang, C. Cheng, R. Dong and J. Hao, (2011), *The Analyst.*, 136, 8, (2011).
- [20] F. Yakuba and M. Markovsky, *Vopr Pitan.*, 84, 1, (2015).
- [21] M. Haddad, J. Hassanzadeh, A. Khataee and Y. Orooji, *Molecules*, 24,4, (2011).
- [22] J. Xie, W. Chen, W. Xianxue, Y. Wu, and H. Lin, *Anal. Methods.*, 9, 6 (2017).
- [23] B. Li, and Y. He, *Luminescence.*, 22, 4(2007).
- [24] Y. Dai, A. Molazemhosseini, K. Abbasi, C. Liu, *Biosensors*, 8, 1(2018).

- [25] J. Qian, Y. Wang, J. Pan, Z. Chen, C. Wang, J. Chen, Z. Wu, and Yangyue., *Mater. Chem. Phys.*, 239,122051 (2019).
- [26] M. Janyasupab, C. Liu, N. Chanlek, S. Chio-Srichan, C. Promptmas and W. Surareungchai, *Sens. Actuators B Chem.*, 286, 1 (2019).
- [27] A. Mahmoud, M. Echabaane, K. Omri, J. Boudon, L. Saviot, N. Millot, R. Chaabane, *Molecules*, 26, 4 (2021).
- [28] M. Janyasupab and C. Liu, *Mater. Sci. Forum.*, 962, (2019).
- [29] G.Y. Aguilar-Lira, A. Rojas-Hernández, J.A. Rodríguez-Ávila , M.E. Páez-Hernández and G. Álvarez-Romero, *J. Electrochem. Soc.*, 167, 16 (2020).
- [30] M. Guzman, L. Mendoza-Huizar, C.A. Galán-Vidal, G. Morales and G. Álvarez, *Curr Anal Chem.*, 14, 3 (2018).
- [31] K. Kamiya, A. Kuwabara, T. Harada and S. Nakanishi, *Chemphyschem.*, 20, 5 (2019).
- [32] A. Suyanta, I. Illyas, H. Norhayati and A. Mohamad, *Int. J. Electrochem. Sci.*, 13, 9 (2018).
- [33] P. Kannan, T. Maiyalagan, E. Marsili, S. Ghosh, L. Guo, Y. Huang, J. Rather, D. Thirupathi, J. Niedziolka-Jonsson, M. Jönsson-Niedziolka, *The Analyst.*, 142, 22 (2017).
- [34] Z. Haghparas, Z. Kordrostami, M. Sorouri, M. Rajabzadeh and R. Khalifeh, *Sci. Rep.*, 11 (1), (2021).
- [35] L. Yang, X. Ren, F. Tang and L. Zhang, *Biosens. Bioelectron.*, 25, 4 (2009).
- [36] N. Sanaeifar, M. Rabiee, M. Abdollahim, M. Tahiri, D. Vashae and L. Tayebi, *Anal. Biochem.*, 519, 1 (2016).
- [37] X. Cao and N. Wang, *The Analyst.*, 136, 20(2011).
- [38] Y. Chen, H. Zhang, H. Xue, X. Hu, G. Wang and C. Wang, *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl.*, 351, 1 (2014).
- [39] C. Xia and W. Ning, *Electrochem Commun.*, 12, 11(2010).
- [40] J. Xu, Y. Sun and J. Zhang, *Sci. Rep.* 10, 1 (2020).
- [41] P. Vennila, D. Yoo, A. Kim and G. kumar, *J. Alloys Compd.*, 703, 1 (2017).

DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE Pb^{2+} UTILIZANDO ELECTRODOS DE PASTA DE CARBONO MODIFICADOS CON POLÍMEROS IMPRESOS DE IONES (IIPS)

EA-O3

L. E. Rebolledo-Perales, G. A. Álvarez-Romero^{1*}, I. S. Ibarra-Ortega¹, I. Pérez-Silva, C. A. Galán-Vidal.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C.P 42184, Mineral de la Reforma, Hidalgo. México.

*E-mail: giaan@uaeh.edu.mx

RESUMEN

El plomo es un metal pesado considerado altamente tóxico para los seres vivos. Su detección en agua potable se debe realizar mediante técnicas altamente sensibles, como lo son las metodologías electroquímicas basadas en el uso de electrodos de trabajo modificados con polímeros impresos de iones (IIPs). En esta investigación, los IIPs fueron incorporados en electrodos de pasta de carbono (CPE) para lograr la determinación sensible y selectiva de Pb^{2+} . La síntesis de IIP, la composición de la mezcla composite del CPE-IIP, entre otros parámetros, fueron optimizados mediante un diseño de experimentos para maximizar la intensidad de corriente mediante voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica (DPASV). Los parámetros analíticos demostraron que se logró obtener una metodología novedosa con una alta sensibilidad y selectividad debido a las propiedades únicas del IIP y a la técnica electroquímica empleada. El método desarrollado es un excelente candidato para ser utilizado en matrices complejas y podría competir con las metodologías espectrofométricas convencionales utilizadas para el análisis de metales.

Palabras Clave: plomo, polímero impreso de iones, electrodo de pasta de carbono, voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica.

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación por metales pesados en cuerpos de agua representa una de las más severas problemáticas que comprometen la seguridad alimentaria a nivel global, ya que más del 70% de ríos, lagos y lagunas presentan algún grado de contaminación debido a las descargas de compañías textiles, alimenticias, mineras, químicas, petroquímicas, de bebidas y fabricación de tuberías [1]. Los metales pesados son elementos no biodegradables, de alto peso atómico y con densidad cinco veces mayor a la del agua; tienen alta gravedad específica y una fuerte atracción hacia los tejidos biológicos, provocando su nula eliminación del cuerpo humano [2, 3].

Dada su abundancia y toxicidad, el plomo es considerado uno de los metales más peligrosos, ya que tiende a distribuirse y acumularse en diferentes tejidos del cuerpo humano provocando hipersensibilidad, anemia, ceguera, daños gastrointestinales, hepáticos, carcinógenos e incluso la muerte [4]. El nivel de intoxicación depende del tiempo y forma de exposición, siendo el consumo de agua y alimentos contaminados el 90 % de las causas de intoxicación por este elemento [5]. Es por eso que la determinación de Pb^{2+} en agua de consumo humano ha originado que diversas organizaciones internacionales como el codex alimentarius y la agencia para la protección del medio ambiente (EPA), establezcan un límite máximo permisible de 0.105 mg/L de este contaminante en agua potable [6, 7]. Esto ha provocado el desarrollo de técnicas analíticas, selectivas y ultrasensibles para determinar plomo a niveles traza y ultratrazas [8]. Convencionalmente, se han utilizado técnicas espectrofométricas como absorción atómica de flama (FAAS) u horno de grafito (GAAS) [9], espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) [10], cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) [11, 12], e incluso electroforesis capilar (CE) [13, 14]; sin embargo, en estas técnicas se requiere el uso de instrumentos sofisticados, así como un exhaustivo pretratamiento de la muestra que suele incrementar el costo por el uso de consumibles [15].

La búsqueda de nuevas alternativas analíticas ha despertado el interés por las técnicas electroquímicas, debido a su capacidad de especiación al identificar el estado redox del analito de interés en un análisis individual o simultáneo, facilidad de operación y rapidez de análisis [16, 17]. Dentro de estas técnicas (basadas en un sistema de tres electrodos: trabajo, referencia y contraelectrodo), la voltamperometría diferencial de pulsos (DPV) es la más empleada para cuantificar Pb^{2+} debido a la aplicación de pulsos de potencial, midiendo la intensidad de corriente

al inicio y al final del pulso eliminando de esta forma la indeseable corriente no faradaica (corriente capacitiva); y para seguir mejorando la sensibilidad del sistema, es posible realizar una electrodeposición con el objetivo de reducir los iones Pb^{2+} sobre la superficie del electrodo, y posteriormente aplicar el barrido de potencial con redisolución anódica (DPASV) y para obtener la señal analítica (correspondiente a la altura del pico anódico obtenido) del proceso de oxidación del Pb^{2+} [18, 19]. En esta técnica la composición del electrodo de trabajo es un factor crítico, ya que es el elemento principal del sistema electroquímico [19]. Los electrodos metálicos (Ag, Au o Pt) o elaborados con elementos carbonáceos (carbón vitreo o polvo de grafito) no poseen la capacidad para determinar Pb^{2+} de forma sensible y selectiva [20]; por lo tanto, ha sido necesaria su modificación incorporando elementos que mejoren sus características como nanotubos de carbono [21], grafeno y óxido de grafeno reducido [22], nanopartículas metálicas [23], y materiales de reconocimiento molecular como los polímeros impresos de iones (IIPs) [24, 25]. Este último, ha permitido el desarrollo de métodos electroquímicos de bajo costo, con rapidez de análisis, amigables con el medio ambiente y principalmente sensibles y selectivos, ya que se basa en la síntesis de polímeros con cavidades de reconocimiento selectivo en forma, tamaño e interacciones hacia la molécula plantilla con la que es sintetizado y al incorporarlos en un electrodo de pasta de carbono se lograría la detección sensible y selectiva de Pb^{2+} en una matriz analítica compleja [26, 27, 28, 29, 30].

Por lo tanto, para resolver las limitaciones de las técnicas convencionales para cuantificar Pb^{2+} en muestras complejas, en este trabajo se desarrolla un electrodo de pasta de carbono enriquecido con IIP para la determinación selectiva de Pb^{2+} utilizando la voltamperometría diferencial de pulsos con redisolución anódica, y permitir con esto el desarrollo de un método sensible, selectivo y de bajo costo.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del IIP

La prepolimerización se llevó a cabo durante dos horas con agitación constante, utilizando sulfato de plomo para obtener la plantilla de Pb^{2+} , metanol (disolvente) y monómeros funcionales

4-vinilpiridina (4-VP) y ácido metacrílico (MAA). Posteriormente, para llevar a cabo la polimerización, se agregó el agente entrecruzante etilenglicol dimetacrilato (EGDMA) y persulfato de sodio como iniciador de la síntesis, la cual se mantuvo durante 16 horas en agitación constante en un baño de aceite a 60 °C. Finalmente, el material polimérico obtenido en forma de polvo blanco, fue lavado en repetidas ocasiones con etanol para eliminar los reactivos sin reaccionar, con metanol acidificado y agua para eliminar la plantilla metálica y obtener las cavidades de reconocimiento selectivo a Pb^{2+} .

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica para tres electrodos. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico y agua desionizada.

2.2.2. Elaboración del electrodo de pasta de carbono modificado con IIP (CPE-IIP)

El electrodo optimizado de pasta de carbono con IIP se elaboró con 0.06 g de IIP y 0.24 g de polvo de grafito homogeneizados en un mortero con la ayuda de un pistilo, después la mezcla fue transferida a un vaso de vidrio donde se agregaron 180 μL de aceite de parafina; todos los componentes se integraron y homogeneizaron perfectamente durante 20 min. La pasta fue empacada dentro de un tubo de plástico de 0.5 mm de diámetro y 25 mm de profundidad para formar el electrodo, al final del tubo se colocó un adaptador de cobre, mientras que el otro extremo fue pulido sobre una hoja blanca de papel hasta obtener una superficie lisa. El CPE-IIP fue pulido antes de cada medición para eliminar los iones metálicos retenidos por el IIP y obtener una nueva superficie con cavidades de reconocimiento listas para enlazar nuevamente al Pb^{2+} .

2.2.3. Cuantificación electroquímica

La superficie del CPE-IIP fue sumergido en 10 mL de buffer de acetatos (0.1 M) con iones Pb^{2+} a pH 5 y agitación a 400 rpm durante 10 minutos; posteriormente, el electrodo fue sumergido en

agua destilada durante 15 s e introducido en la celda electrolítica con 10 mL de HCl. Se impuso un potencial de -1.1 V durante 50 s para lograr la reducción del metal, y después de 20 s de equilibrio, se llevó a cabo la técnica DPASV mediante un barrido de potencial de -1.0 V a 0 V. El pico de corriente alrededor de -0.6 V corresponde a la señal de Pb^{2+} y la altura del pico (desde su base), a su concentración.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Optimización de la síntesis de IIP

Para realizar la optimización de la síntesis de IIP y obtener un polímero con la mayor capacidad de retención de Pb^{2+} , se aplicó el diseño de experimentos simplex centroide, ideal para la optimización de mezclas y síntesis, por lo tanto, de acuerdo con el diagrama del diseño que se muestra en la Figura 1, se realizaron 10 síntesis con diferentes combinaciones de concentraciones considerando intervalos para la plantilla (variable A) entre 0.5 mmol a 1 mmol, para los monómeros (variable B) de 0 mmol a 4 mmol (siempre manteniendo una relación de 4VP y MAA) y para el agente entrecruzante EGDMA (variable C) de 10 mmol a 40 mmol. La variable de respuesta para evaluar el diseño de experimentos correspondió al porcentaje de retención de Pb^{2+} del IIP obtenido mediante electroforesis capilar.

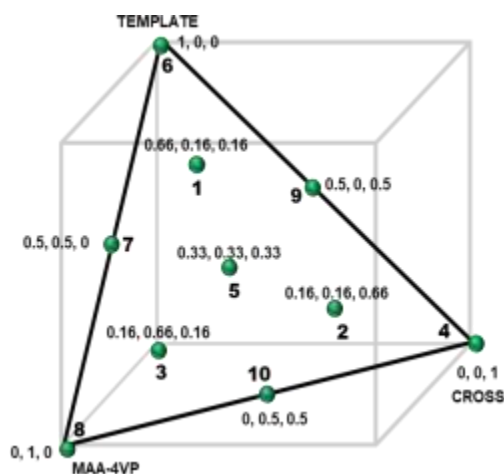


Figura 1. Diseño simplex centroide con las combinaciones para optimizar la síntesis de IIP.

La evaluación del diseño de experimentos con los porcentajes de retención de cada IIP sintetizado se realizó con la ayuda del software Minitab®, obteniendo un coeficiente de correlación de 0.9989 para del ajuste del modelo a la ecuación de superficie de respuesta expresada como $Y = 5.2 (A) + 77.1 (B) + 87.7 (C) - 151.3 (AB) - 178.3 (AC) - 197.3 (BC) + 407.9 (AB^2) + 114.6 (AC^2) - 892.3 (BC^2)$; con la que fue posible realizar los gráficos de contorno (Figura 2a) y de superficie (Figura 2b) y con estos se estableció que la combinación óptima que maximiza la retención de Pb^{2+} en el IIP corresponde a 0.5 mmol de plantilla, una relación de monómeros 0:4 (sólo se utilizaron 4 mmol de 4VP) y 40 mmol de EGDMA, como se observa en la zona de color azul intenso en el gráfico de contornos y en el nivel más alto de cada variable en el gráfico de superficie.

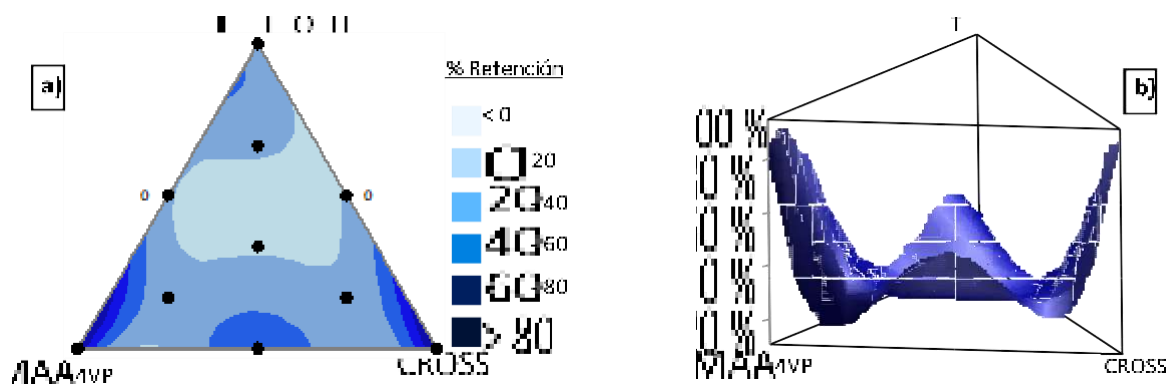


Figura 2. Gráfico de contornos (a) y superficie (b) de las variables optimizadas de la síntesis de IIP.

El IIP sintetizado en condiciones óptimas proporcionó un porcentaje de retención de 88%, cercano al 87% esperado por el diseño de experimentos, mientras que la retención del polímero no impreso (NIP) fue 21 %, demostrando la eficiencia del diseño empleado y la capacidad superior de retención del IIP respecto al NIP. También se puede establecer que un IIP altamente entrecruzado proporciona una matriz polimérica tridimensional más estable para la cuantificación de Pb^{2+} debido a que el complejo monómero-plantilla formado por enlaces de coordinación como se muestra en la Figura 3, son llevados a una posición fija estable proporcionando un IIP con cavidades en forma, tamaño e interacciones con alta afinidad y selectividad hacia Pb^{2+} , lo que no ocurre en el IIP debido a la ausencia de la plantilla.

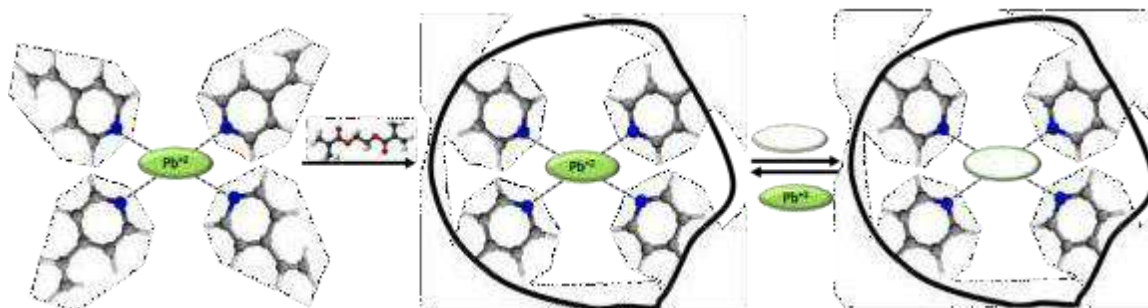


Figura 3. Mecanismo de la síntesis del polímero impreso de iones selectiva a Pb^{2+} .

3.2. Respuesta electroquímica del CPE, CPE-IIP y CPE-NIP

EL IIP y NIP sintetizados en condiciones optimizados fueron incorporados en la mezcla composite de electrodos de pasta de carbono como se indica en la Figura 4, y posteriormente sumergidos en un solución con iones Pb^{2+} a 1×10^{-4} M y en otra sin el analito de interés

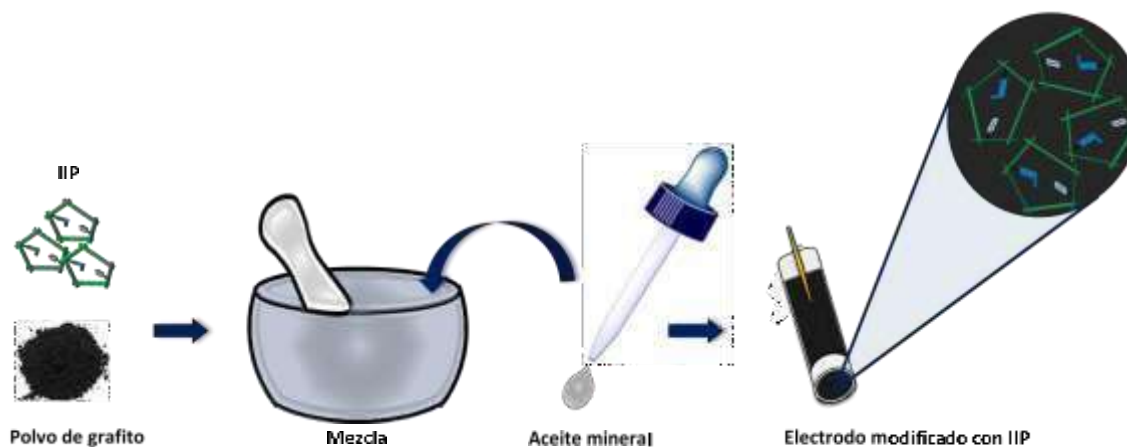


Figura 4. Elaboración de un electrodo de pasta de carbono modificado con IIP.

Los electrodos elaborados fueron colocados en la celda electroquímica para desarrollar la técnica DPV; la señal analítica obtenida para cada uno, asociada a la oxidación de iones Pb^{2+} con una corriente máxima de pico alrededor de un potencial de -0.6 V, se muestra en la Figura 5, donde se observa que la señal obtenida por el CPE-IIP (Figura 5a) es más grande que la del CPE (Figura 5b) y que la obtenida por el CPE-NIP (Figura 5c), indicando la presencia de las cavidades selectivas a los iones Pb^{2+} en el IIP.

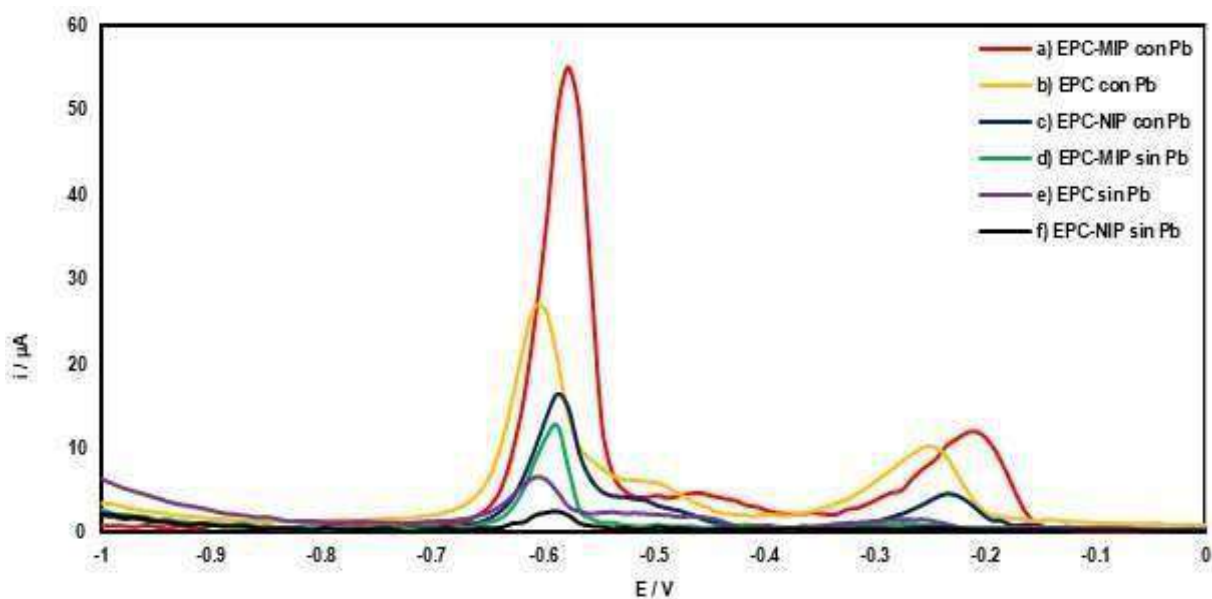


Figura 5. DPASV utilizando los electrodos EPC, EPC-MIP y EPC-NIP con 1×10^{-4} M de Pb^{2+} en buffer de acetatos 0.1 M a pH 5, con 10 minutos de carga en agitación constante a 500 rpm. Condiciones de DPASV: prepotencial de deposición, -1.0 V durante 40 s; tiempo de relajación, 20 s; paso de potencial, 0.01 V; amplitud de pulso, 0.1 V; ancho de pulso, 0.01 s; periodo de pulso, 0.1 s; $n=2$; $RSD < 10\%$.

3.3. Optimización univariable de la composición del CPE-IIP

Debido a que el IIP es un material no conductor [31, 32], la cantidad que se incorpora a la mezcla composite juega un papel importante para la obtención de la máxima intensidad de corriente hacia Pb^{2+} , por lo tanto, se desarrolló un diseño de experimentos univariable elaborando electrodos con diferentes cantidades de IIP desde 0% hasta 23 %, los resultados se muestran en la Figura 6.

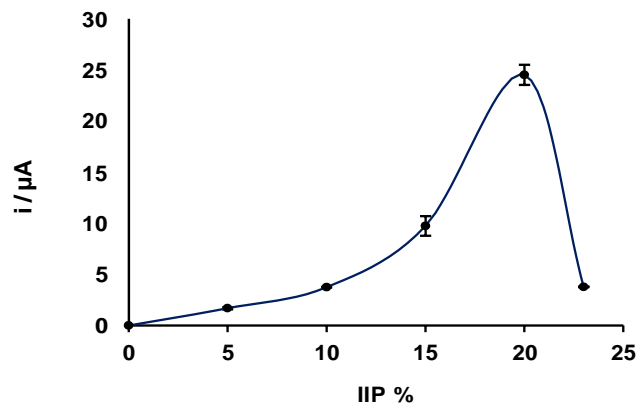


Figura 6. Optimización univariable de la composición de CPE-IIP con 1×10^{-5} M de Pb^{2+} ; $n=2$; $RSD < 10\%$.

La intensidad de corriente de Pb^{2+} , mejora a medida que se aumenta la cantidad de IIP en el CPE-IIP, es decir, si hay muchos sitios de reconocimiento sobre la superficie del electrodo que pueden retener al Pb^{2+} se tendrá un incremento en la intensidad de corriente, como la máxima señal obtenida con la incorporación de 20% de IIP en el electrodo. Sin embargo, cuando se excede 23% de IIP en la mezcla, se tiene mayor cantidad de material no conductor sobre la superficie del electrodo, reflejándose en una notable caída de la señal debido al aumento de la resistencia y disminución de la conductividad.

3.4. Optimización de las condiciones de la solución de carga de Pb^{2+}

Los variables como tiempo de carga del CPE-IIP, velocidad de agitación, pH y concentración del buffer empleado para realizar la carga de iones Pb^{2+} en la superficie del electrodo de trabajo, son especialmente importantes para maximizar la intensidad de corriente del metal de interés.

Por un lado, la evaluación del tiempo de carga desde 1 minuto hasta 14 minutos se realizó de forma univariable con el objetivo de establecer el tiempo que maximizará la señal de Pb^{2+} . El resultado de esta evaluación se muestra en la Figura 7a, donde se observa que ocurre un incremento de la intensidad de corriente proporcional al aumento del tiempo hasta 10 minutos; posteriormente se observa un importante decremento de la señal a tiempos de carga mayores. Esto ocurre debido a que a tiempos muy cortos no hay una buena interacción Pb^{2+} -IIP, y a tiempos muy largos el IIP completamente cargado de Pb^{2+} puede ser removido de la superficie del CPE-IIP debido a los efectos de convección. Finalmente, se establecieron 10 minutos como el tiempo óptimo de carga de iones Pb^{2+} .

<SZW

La velocidad de agitación es otro de los factores clave que provocan que el Pb^{2+} llegue a la superficie del CPE-IIP y sea reconocido por las cavidades selectivas del polímero. En esta prueba se comprobó un aumento gradual de la señal analítica al incrementar la velocidad de agitación desde 200 rpm hasta 700 rpm como se muestra en la Figura 7b; sin embargo, debido al efecto de convección, al incrementar la velocidad se provoca la pérdida del IIP en la superficie del electrodo;

por lo tanto 400 rpm se establece la velocidad de agitación óptima que permite obtener la mayor intensidad de señal de Pb^{2+} con mejor precisión.

Las condiciones del buffer de acetatos, como su pH y concentración también fueron optimizados de forma univariable. En esta prueba, la superficie del electrodo fue sumergido durante 10 minutos con agitación constante a 400 rpm en soluciones con diferente pH preparados con el buffer universal Britton Robinson (BR). Después de enjuagar el electrodo se colocó en la celda electroquímica para desarrollar la DPASV. Los resultados obtenidos demostraron que un pH adecuado es crucial en la etapa de carga; como se observa en la Figura 7c, el mejor pH que favorece la carga de iones Pb^{2+} en el IIP corresponde a pH 5.0. Los resultados también muestran que a valores de pH mayores o menores a 6, la señal analítica disminuye notablemente. Este efecto puede ser atribuido, en el caso de pH menores de 5, a la protonación de los residuos de nitrógeno en las cavidades de IIP debido a la alta concentraciones de iones H^+ que compiten por ocupar los sitios activos de reconocimiento del polímero debilitando la interacción monómero-analito en el IIP; mientras que a pH mayores de 5, se presenta la formación de complejos de hidróxidos.

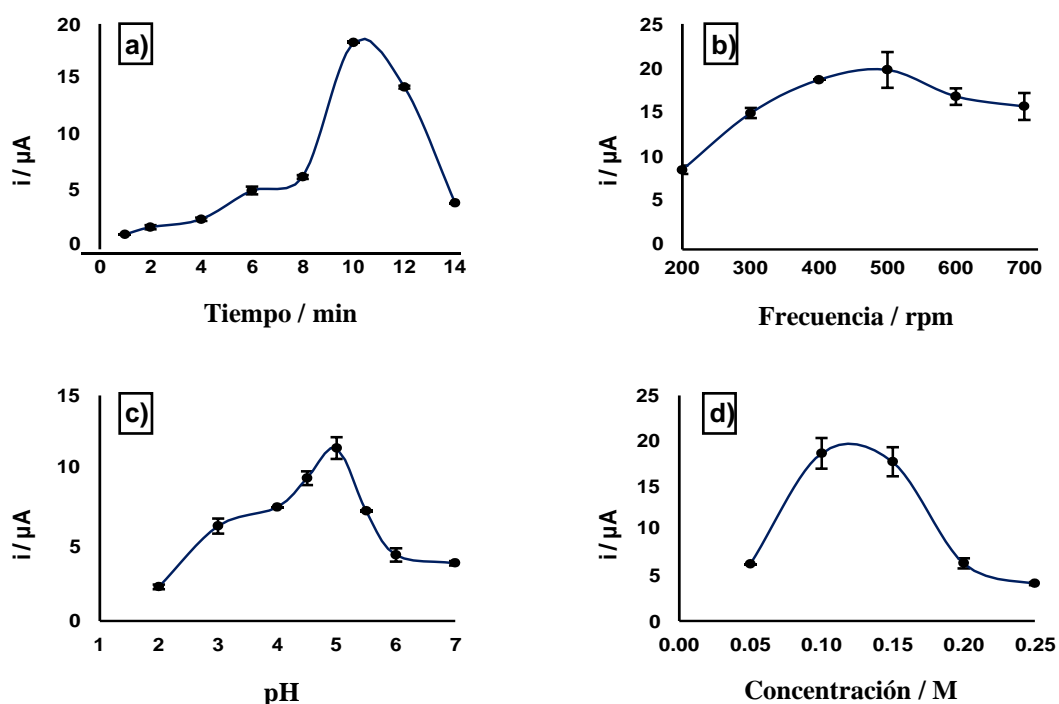


Figura 7. Optimización de las condiciones de carga de Pb^{2+} a $1 \times 10^{-5} \text{ M}$; $n=2$; $\text{RSD}<10\%$.

Respecto al efecto de la concentración del buffer de acetatos sobre la señal analítica de Pb^{2+} , este fue evaluado desde 0.05 M hasta 0.25 M. La superficie del electrodo fue sumergida en esas concentraciones de buffer a pH 5 durante 10 minutos y agitación constante. Los resultados que se muestran en la Figura 7d, indican que 0.1 M es la concentración del buffer que maximiza la señal del analito, ya que a concentraciones más altas puede existir una competencia entre el acetato y el IIP por retener al ion Pb^{2+} de la solución, presentandose una drástica caída de la intensidad de corriente.

3.5. Efecto de los parametros de electrodeposición.

El prepotencial negativo y el tiempo aplicado para electrodepositar el plomo mediante su reducción sobre la superficie del electrodo antes de llevar a cabo la técnica DPASV, puede influir en el desempeño del electrodo modificado; por lo tanto es indispensable encontrar los valores óptimos de esos parámetros. Para optimizar el potencial de deposición, el CPE-IIP fue sumergido en un buffer de acetato 0.1 M a pH 5 durante 10 minutos con agitación constante y después de ser enjuagado con agua desionizada fue colocado en la celda electrolítica donde se evaluó el tiempo de deposición desde 20 s hasta 70 s con un prepotencial de -1.0 V. Como se puede ver en la Figura 8a, cuando el tiempo se incrementó, también lo hace la intensidad de corriente hasta una máxima señal anódica a 50 s, observándose un decremento de esta posterior a ese tiempo; esto se debe a que a mayor tiempo de deposición el Pb^0 o Pb metálico reducido sobre la superficie del electrodo puede ser liberado ante de llevar a cabo la técnica DPASV. Finalmente el tiempo de deposición óptimo fue establecido como 50 s.

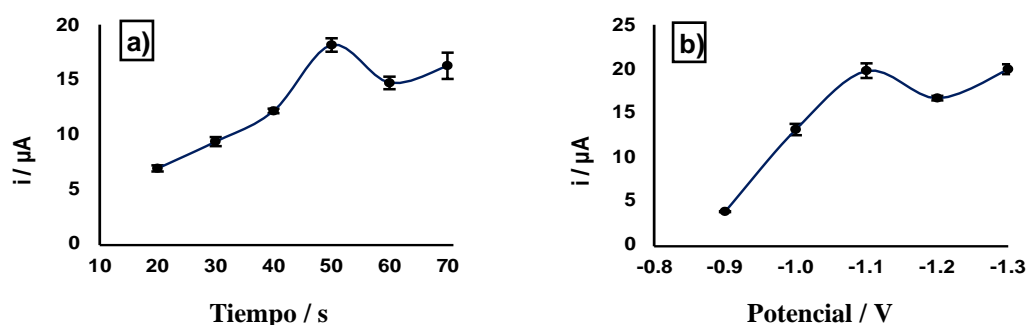


Figura 8. Optimización de las condiciones de electrodeposición de Pb^{2+} sobre la superficie del CPE-IIP; $n=2$; RSD<10%.

El potencial de acumulación impuesto, fue evaluado de -1.4 V a -0.9 V para registrar el pico de corriente anódica de Pb^{2+} por 50 s, y los resultados se presentan en la Figura 8b. Se presentó un incremento gradual de la intensidad corriente hasta encontrar la máxima corriente a -1.1 V, ya que debido al sobrepotencial aplicado se produce una rápida oxidación de los iones Pb^{2+} . Aplicando un potencial de -1.3 V se observó una gran señal anódica pero con formación de muchas burbujas sobre la superficie del electrodo, probablemente relacionadas con la reducción del agua, lo que afectaría la reproducibilidad de los experimentos; se determinó que el potencial óptimo de acumulación electroquímica de Pb^{2+} corresponde a -1.1 V.

3.6. Caracterización analítica

La metodología optimizada utilizando el CPE-IIP, fue caracterizada para evaluar los parámetros analíticos y con estos verificar que el método es adecuado para la determinación traza de iones Pb^{2+} en términos de exactitud, precisión y selectividad.

Se emplearon estándares a diferentes concentraciones de Pb^{2+} para elaborar la curva de calibración que se muestra en la Figura 9; obteniendo linealidad en el intervalo de 3.3 mg/L (10 μM) a 33 mg/L (100 μM) con una sensibilidad analítica de $2.1655 \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. Se obtuvo (mediante el método recomendado por la IUPAC) un límite de detección de 1 mg/L (3 μM) calculado mediante la ecuación $3S_y/x (\text{pendiente})^{-1}$; la precisión fue evaluada con una concentración de Pb^{2+} de $1 \times 10^{-5} \text{ M}$ en términos de repetibilidad (utilizando el mismo electrodo, $n=10$) y en términos de reproducibilidad (utilizando 3 electrodos diferentes, $n=10$ cada uno), obteniendo porcentajes de RSD de 5.6 % y 6.6 %, respectivamente.

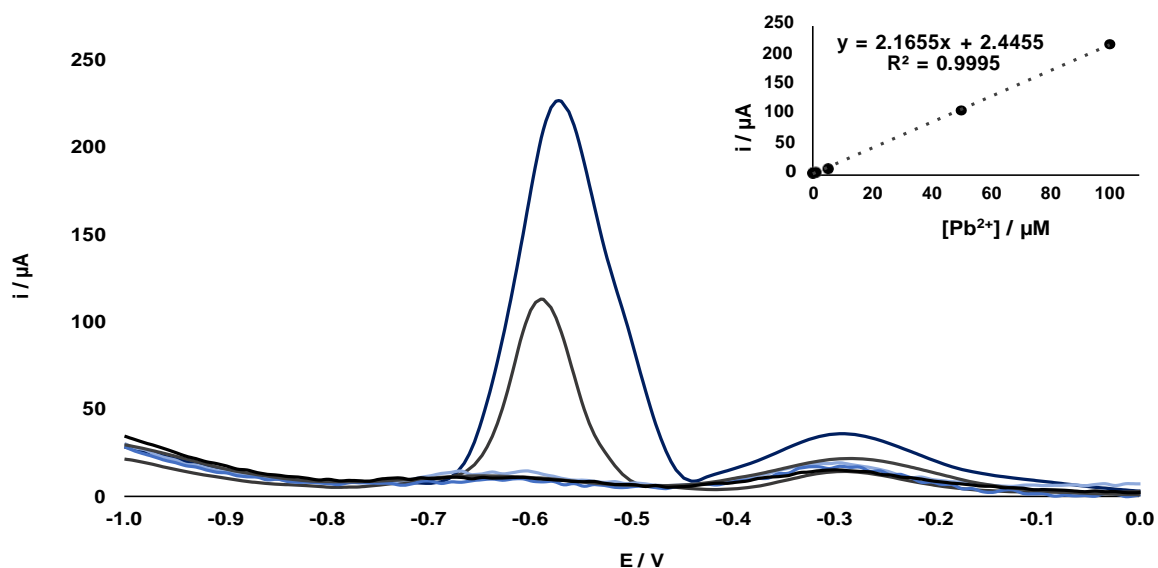


Figura 9. DPASV con diferentes concentraciones de Pb^{2+} cargando el CPE-IIP con 20% de IIP en un buffer de acetato 0.1 M pH5 durante 10 minutos con agitación constante a 400 rpm. Condiciones de DPASV: prepotencial, -1.1V; tiempo de deposición, 50 s; tiempo de relajación, 20 s; paso de potencial, 0.01 V; amplitud de pulso, 0.1 V, ancho de pulso, 0.01 s; periodo, 0.1 s. (Inserto: intervalo lineal de la curva de calibración; $n=2$; $\text{RSD}<10\%$).

En cuanto al estudio de selectividad, esta se llevó a cabo para determinar el efecto de los iones metálicos interferentes sobre la intensidad de corriente respecto a Pb^{2+} mediante DPASV. La prueba de selectividad se llevó a cabo en presencia de 5×10^{-5} M de Pb^{2+} y 5 concentraciones diferentes Cu^{2+} , Cd^{2+} , Fe^{2+} y Hg^{2+} dentro de ± 100 veces el límite máximo permitido de cada interferente. Se obtuvo el porcentaje de recuperación en cada evaluación y los resultados se muestran en la Figura 10, donde la recuperación de Pb^{2+} sin adición de interferentes corresponde a la barra de color negro.

En los niveles estudiados se obtuvieron recuperaciones aceptables cercanas al 100%, demostrando que las cavidades de reconocimiento sobre la superficie del CPE-IIP son capaces de retener selectivamente los iones Pb^{2+} en presencia de diversos iones interferentes, incluso del mismo número de oxidación; sin embargo, cuando se adicionó 100 veces más el límite máximo permitido de Hg^{2+} y Cu^{2+} en la solución que contenía 5×10^{-5} M de Pb^{2+} , la señal de este disminuyó hasta en 70 %, obteniendo una recuperación de 30 %, como se observa en la Figura 10a y 10b; este notable decremento de la señal analítica se debe a la competencia que existe entre los interferentes y el analito por ocupar los sitios activos de reconocimiento en el CPE-IIP, ya que una gran cantidad de interferentes puede obstruir el paso de Pb^{2+} para enlazarse con el IIP.

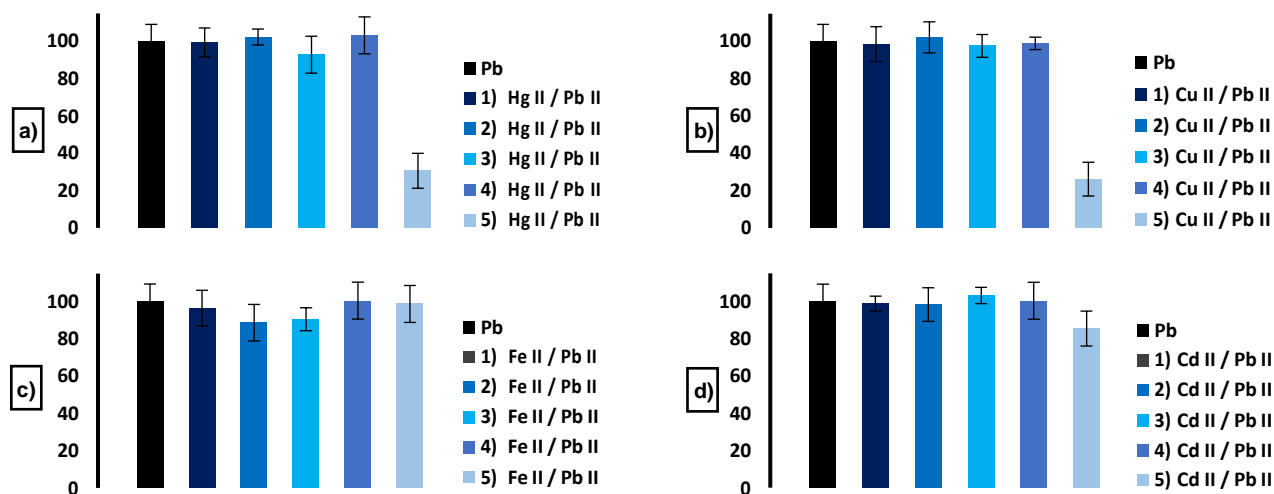


Figura 10. Porcentaje de recuperación de Pb²⁺ de 5x10⁻⁵ M y concentraciones de -10 LMP, -100 LMP, LMP, 10 LMP y 100 LMP de cada ion interferente analizado; n=3; RSD<10%.

3.7. Determinación de Pb²⁺ en muestras reales.

Se llevó a cabo la determinación de Pb²⁺ en muestras reales de agua potable utilizando el CPE-IIP y la metodología propuesta en esta investigación. Las muestras de agua embotellada, de presa y cascada fueron analizadas sin adición de iones Pb²⁺, las cuales no presentaron ninguna señal analítica asociada al metal de interés; mientras que las muestras dopadas se prepararon con 5x10⁻⁵ M de Pb²⁺ en buffer de acetatos a pH 5, y los resultados obtenidos se muestra en la Tabla 1. Los porcentajes de recuperación obtenidos y su desviación estándar indican que el CPE-IIP tiene una gran capacidad para determinar con exactitud, precisión y selectividad Pb²⁺ en muestras reales complejas sin ningún tratamiento previo.

Tabla I. Determinación de Pb²⁺ en muestras de agua potable.

Muestra de agua	[Pb ²⁺] añadida μM	[Pb ²⁺] obtenida μM	Recuperación
Embotellada	50	49.7 ± 0.6	(99.4 ± 1.3)%
Presa	50	49.2 ± 1.4	(98.8 ± 2.9)%
Cascada	50	51.2 ± 1.9	(102.5 ± 3.6)%

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la construcción de un electrodo de pasta de carbono, incorporando 20 % de IIP en la mezcla binaria grafito-parafina. Se comprobó que el CPE-IIP posee una capacidad de reconocimiento superior, respecto a otros electrodos sin la incorporación de IIP, debido al gran nivel de entrecruzamiento que en consecuencia proporciona una alta estabilidad a la matriz polimérica tridimensional permitiendo la eliminación de Pb^{2+} , pero que a su vez pueda coordinarse nuevamente con la plantilla.

El método desarrollado representa una alternativa sencilla, económica, rápida y altamente sensible y selectiva para la detección de plomo debido a la técnica electroquímica empleada y principalmente a las propiedades únicas de las cavidades de reconocimiento del IIP para retener al analito selectivamente en diversas muestras complejas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada (732942) para los estudios de doctorado. GAAR, ISIO, CAGV and IPS agradecen al CONACyT y al Sistema Nacional de Investigadores por el estímulo otorgado.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Reyes, I. Vergara, O. Torres, M. Díaz y E. González, *Ingeniería Investigación Y Desarrollo.*, **16(2)**, 66-77 (2016).
- [2] P. B. Tchounwou, C. G. Yedjou, A. K. Patlolla y D. J. Sutton, *Heavy metal toxicity and the environment.*, **101**, 133-164 (2012).
- [3] M. Sebastian y B. J. Mathew, *J Mater Sci.*, **53**, 3557-3572 (2018).
- [4] A. Khan, S. Khan, M. A. Khan, Z. Qamar y M. Waqas, *Environ Sci Pollut Res.*, **22**, 13772-13799 (2015).
- [5] L. R. Bordajandi, G. M. Goä, E. Abad, J. Rivera, M. D. M. Fernandez, J. Blasco y M. J. Gonzalez, *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 992-1001 (2004).
- [6] CODEX STAN. *Norma general para los contaminantes y las toxinas presentes en los alimentos y piensos*. Codex Alimentarius. pp. 193-1995 (2015).

- [7] EPA. *National Primary Drinking Water Regulations*. EPA 816-F-09-004. <https://www.nrc.gov/docs/ML1307/ML13078A040.pdf>. (2009).
- [8] A. D. McNaught y A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology*., 2nd ed. (the "Gold Book"), IUPAC Blackwell Scientific Publications, Oxford (2006).
- [9] Association of Official Agricultural Chemists, *AOAC official Method 999.11 2002*. Determination of Lead, Cadmium, Copper, Iron and Zinc in Food, Atomic Absorption Spectrophotometry after dry ashing. NMK-AOAC Method.
- [10] Association of Official Agricultural Chemists, *AOAC Official Method 2015.01. 2015*. Heavy Metals in Food Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry.
- [11] Q. Hu, Q. Yang, Y. Zhao y J. Yin, *Anal Bioanal Chem.*, **375**, 831-835 (2003).
- [12] C. Xing, R. M. Sardar, B. Lin y J. Lin, *Talanta.*, **204**, 50-56 (2019).
- [13] I. Ali, V. K. Gupta y H. Y Aboul-Enein, *Electrophoresis.*, **26**, 3988-4002 (2005).
- [14] R. H. Carbonaro y A. T. Stone, *Anal. Chem.*, **77**, 155-164 (2005).
- [15] M. Dosal y M. Llano, *Av. cien. Ing.*, **5(3)**, 103-108 (2014).
- [16] A. Misra y P. S. Verghese, *Int. J. Curr. Res. Chem. Pharm. Sci.*, **3(9)**, 45-59 (2016).
- [17] G. March, N. T. Dung y B. Piro, *Biosensors.*, **5**, 241-275 (2015).
- [18] V. Mirceski, R. Gulaboski, M. Lovric, I. Bogeski, R. Kappl y M. Hoth, *Electroanalysis.*, **25**, 11, 2411-2422 (2013).
- [19] Y. Lu, X. Liang, C. Niyungeko, J. Zhou, J. Xu, y G. Tian, *Talanta.*, **178**, 324-338 (2018).
- [20] D. Y. Martín, G. M. B. González y G. A. Costa, *Talanta.*, **116**, 1091-1104 (2013).
- [21] H. G. Ho, H. W. Kyu, P. J. Shik y S. K. Goon, *Talanta.*, **76**, 301-308 (2008).
- [22] G. Wen, G. Zhao, X. Chen, J. Liu, Y. Wang, Y. Zhang, Z. Huang y Y. Wu, *Electrochimica Acta.* **291**, 95-102 (2018).
- [23] J. Tu, Y. Gan, Y. Liang, H. Wan y P. Wang, *Sensors Actuators B, Chem.*, **272**, 582-588 (2018).
- [24] C. Branger, W. Meouche y A. Margailan, *Reactive y Functional Polymer.*, **73**, 859-875 (2013).

- [25] X. Song, S. Xu, L. Chen, Y. Wei y H. Xiong, *J. Appl. Polym. Sci.*, **131** (16), (2014).
- [26] B. Sellergren, *Techniques and instrumentation in analytical chemistry.*, **23** (2003).
- [27] Y. Cao, T. Feng, J. Xu y C. Xue, *Biosensors and Bioelectronics.*, **141**, 111447 (2019).
- [28] L. Guardia y G. A. Fernandez, *An. Quím.*, **103(2)**, 14–22 (2011).
- [29] A. G. Mayes y M. J. Whitcombe, *Advanced Drug Delivery Reviews.*, **57**, 1742-1778 (2005).
- [30] I. S. Ibarra, J. M. Miranda, I. Pérez-Silva, C. Jardinez y G. Islas, *Anal. Methods.*, DOI: 10.1039/D0AY00533 (2020).
- [31] H. S. I. Rivera, R. G. A. Álvarez, A. S. Corona, H. M. E. Páez, C. A. Galán y R. M. Romero, *Instrumentation Science y Technology.*, DOI:0.1080/10739149.2016.1173061 (2016).
- [32] I. Švancara, K. Vytřas, J. Barek y J. Zima, *Critical Reviews in Analytical Chemistry.*, **31:4**, 311-34 (2001).

EFFECTO DE SURFACTANTES ANIÓNICOS EN EL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE UN SISTEMA O/W (CRUDO/AGUA)

EA-O4

E. E. Villalobos Neri^{1*}, U. Páramo-García¹, R. Mayén-Mondragón², H. A. Velasco Ocejo¹, N. V. Gallardo-Rivas¹.

¹Tecnológico Nacional de México/I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89608, Altamira, Tamaulipas, México.

²Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Vía de la Innovación 410, Autopista MTY-Aeropuerto Km. 10, Parque PIIT, 66629, Apodaca, Nuevo León, México.

*E-mail: elda.neri@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia el efecto de los surfactantes aniónicos Dodecilsulfato de sodio y P-Toluensulfonato de sodio en la modificación del coeficiente de difusión de crudo dentro de un sistema electrolítico. Los análisis se realizaron mediante voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido, cuyos resultados al ser evaluados mediante la ecuación de Randles-Sevcik para la determinación del coeficiente de difusión, arrojan que la presencia de los surfactantes genera una variación en la intensidad de corriente y en el coeficiente de difusión, atribuido a que el surfactante modifica las propiedades fisicoquímicas del sistema en estudio.

Palabras Clave: surfactantes aniónicos, coeficiente de difusión, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

Los surfactantes se encuentran en general ubicados en una interfase aceite-agua, y son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera. En todas las operaciones en que existen dos o más fases presentes, se encontrará la presencia de un surfactante con el propósito particular de estabilizar o desestabilizar una dispersión, una emulsión ó espuma, o para modificar la tensión interfacial o la mojabilidad.

Los surfactantes suelen ser macromoléculas con una estructura básica consistente en una cola hidrófoba y una cabeza hidrófila. La cabeza puede presentar grupos con carga o sin carga. Si la carga de la cabeza es negativa, entonces se conocen como tensioactivos aniónicos [1-3].

Actualmente el uso de surfactantes aniónicos en la remediación de aguas y suelos contaminados con hidrocarburos, se ha intensificado por las características sustentables de los surfactantes y por el hecho de que pueden modificar las propiedades del entorno. Análisis realizados en sistemas electroquímicos con crudos permiten conocer parámetros cinéticos como el coeficiente de difusión (D), el cual es un valor que representa la facilidad con la que un soluto en particular se mueve en un disolvente determinado y en este sentido los surfactantes tienen la capacidad de modificar este parámetro.

Entre las técnicas electroquímicas para la determinación del D se encuentra la voltamperometría cíclica (VC), donde el aumento en la intensidad de corriente de pico anódico, al variar el barrido de potencial se relaciona con el D lo que permite determinar su valor, el cual es el objetivo en este trabajo de investigación [2-5].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los surfactantes anionicos empleados en la experimentacion son Dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma Aldrich) y P-Toluensulfonato de sodio (PTSS, Sigma Aldrich); sus estructuras se muestran en la figura 1.

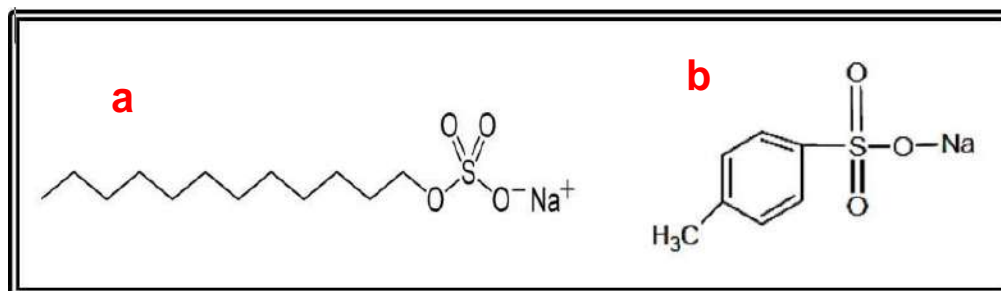


Figura 1. Estructura de surfactantes anionicos a) SDS y b) PTSS.

2.1. Concentración micelar crítica (CMC)

La CMC de los surfactantes SDS y PTSS en agua se determinó mediante la técnica de conductimetría utilizando un conductímetro HM Digital EC-3. Se probaron diez concentraciones diferentes de soluciones acuosas de surfactantes en agua desionizada (de 10 a 100 mg/L en incrementos de 10 mg/L) [2,3].

2.2. Coeficiente de difusión.

El crudo utilizado es del pozo Aragón originario de la región de Chicontepec, México y presenta 24% de saturados, 41% aromáticos, 34% resinas y 0.8% de asfaltenos, además de una densidad de 0.903 g/cm³ y una viscosidad de 17.4 cp [4].

La técnica empleada en la determinación del D es la voltamperometría cíclica en un potenciostato EC EpsilonTM con una celda convencional de tres electrodos: alambre de Ag como pseudoreferencia, una placa de acero inoxidable 304 como contraelectrodo, y una placa de acero inoxidable 304 perforada como electrodo de trabajo, variando la velocidad de barrido en un intervalo entre 0.1 a 0.8 V/s utilizando agua desionizada (Fermont) como medio, para los sistemas crudo/agua/SDS (C/A/SDS) y crudo/agua/PTSS (C/A/PTSS). La intensidad del pico anódico se relaciona con el D según la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 1) [5].

$$I_{pa} = 0.4463(nF)^{3/2}SCoD^{1/2}v^{1/2}(RT)^{-1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, S es el área del electrodo, C_0 es la concentración de la especie reaccionante, R la constante de los gases ideales y T la temperatura; se observa que puede obtenerse el coeficiente de difusión (D) a partir de la representación gráfica de I_{p_a} frente a $v^{1/2}$. De esta manera, la ecuación de la línea recta obtenida se corresponde con la expresión asociada al cálculo de D , la cual se simplifica (Ec. 2):

$$\frac{I_{p_a}}{v^{1/2}} = D^{1/2} * m \quad (2)$$

Siendo $m = 0.4463(nF)^{3/2}SC_0(RT)^{-1/2}$ y $I_{p_a}/v^{1/2}$ la pendiente de la recta obtenida, con lo que directamente se puede expresar el valor de D [4-7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 CMC

Los resultados de la técnica de conductimetría para ambos surfactantes se observan en la Figura 2. La conductividad iónica de la solución aumenta linealmente con la concentración de surfactante, después el comportamiento lineal cambia bruscamente en los valores de 70 mg/L para SDS (fig. 2a) y 80 mg/L para PTSS (fig. 2b). El punto de inflexión se asocia con la CMC y representa el inicio de la micelización [4].

Para las regiones pre y post-micelares, se obtuvo un coeficiente de regresión lineal de 0.9911 y 0.9918 para SDS; y 0.9973 y 0.9932 para PTSS. Esto indica que los surfactantes cuentan con una CMC definida. La disminución de la conductividad iónica de la solución después de la CMC se atribuye a la incorporación de moléculas de surfactantes en las estructuras micelares, que tienen un mayor peso molecular y, por tanto, son menos móviles [4,5,7].

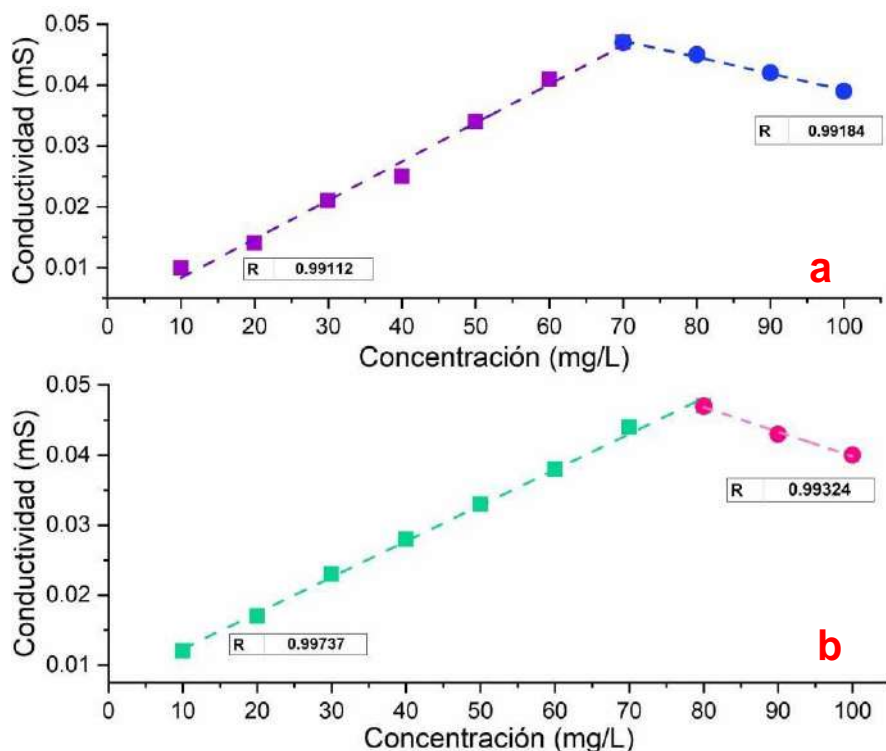


Figura 2. Determinación de la CMC de los surfactantes en agua por Conductimetría: a) SDS, b) PTSS

2.2 Coeficiente de Difusión

La figura 3, muestra los voltamperogramas cíclicos de C/A/SDS (fig. 3a) y C/A/PTSS (fig. 3b) adquiridos a las 8 velocidades de barrido diferentes. Se observaron varios procesos redox asociados al crudo de Aragón. Aparece un pico anódico asociado al hidrocarburo utilizado en torno a -0.2 V y, posteriormente, la corriente aumenta debido a la descomposición del medio. A continuación, se observa una señal cuasi-reversible a un potencial de media onda de 0.45 V, con corrientes asociadas mayores a cada velocidad de barrido.

El pico de corriente anódica del sistema con cada surfactante se representa frente a la raíz cuadrada de la velocidad de barrido en la figura 4. La aplicación de la Ec. 2, a la pendiente del ajuste lineal de los datos conduce a un D de 3.676×10^{-7} cm^2/s para el sistema C/A/SDS, y 2.963×10^{-7} cm^2/s para el sistema C/A/PTSS [4,6,8]. En comparación con un sistema que no contiene surfactante los valores obtenidos de D con la adición de SDS y PTSS son mayores [4].

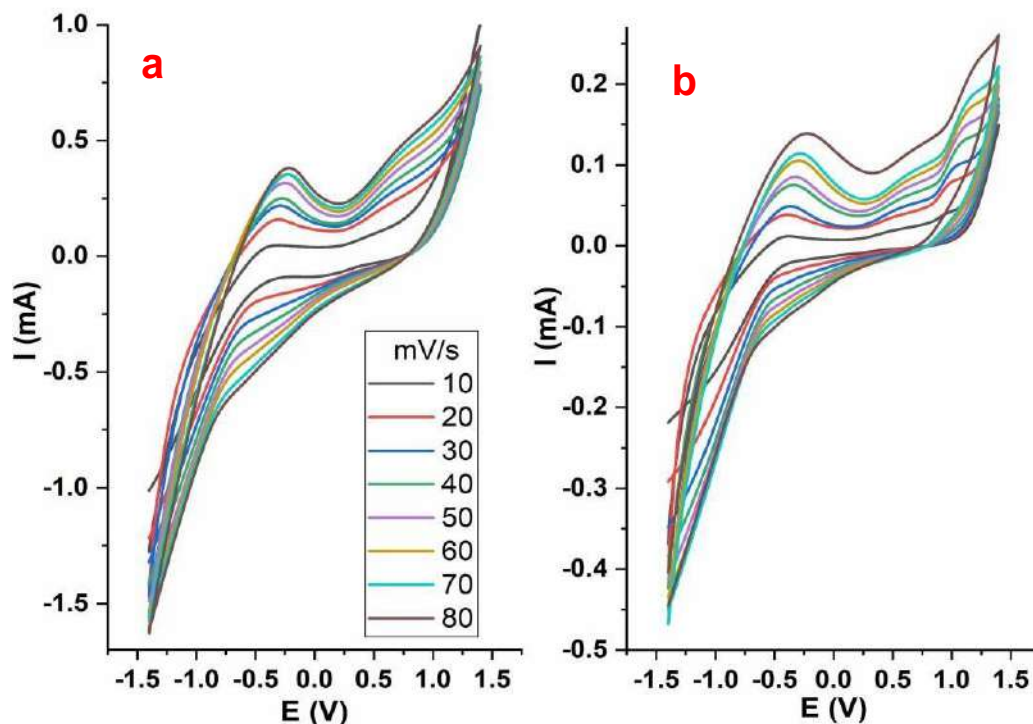


Figura 3. Voltamogramas cíclicos de a) C/A/SDS, b) C/A/PTSS. Rango de velocidad de barrido: 0,1 a 0,8 V/s, electrodo de pseudoreferencia: hilo de plata, electrodo de trabajo y contraelectrodo: Placa de acero inoxidable 304.

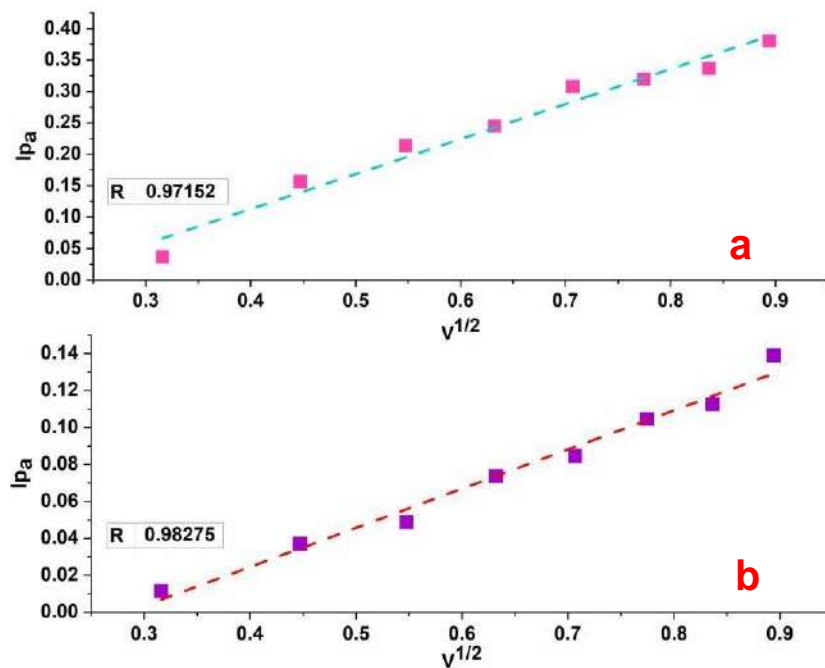


Figura 4. Corriente pico anódica frente a la velocidad de barrido del voltamograma cíclico para la determinación del coeficiente de difusión mediante la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 1) del crudo Aragón en: a) C/A/SDS, b) C/A/PTSS

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación del coeficiente de difusión de los sistemas C/A/SDS y C/A/PTSS donde se demostró que la interacción de los surfactantes con el crudo ligero produce un cambio en la movilidad del hidrocarburo en agua, lo cual permite inferir que el uso de surfactantes aniónicos en la remediación de aguas contaminadas con hidrocarburos, ofrecen una gran ventaja al incrementar la velocidad de difusión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CONACYT-Atención a Problemas Nacionales 2016 clave 3676.

6. REFERENCIAS

- [1] A. K. Anas, N. I. Prakoso, & D. Sasvita. *The initial comparison study of sodium lignosulfonate, sodium dodecyl Benzene sulfonate, and sodium p-Toluene sulfonate surfactant for enhanced oil recovery*. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 349, No. 1, p. 012005). IOP Publishing (2018).
- [2] M. de Zubeldiaa, E. Gallipolia, A. Munozb, M. Gómeza, & J. C. Pereira. *Effects of mixed anionic and nonionic surfactants on their interfacial properties*. Revista Ingenieria UC, 24(2), 137-147 (2017).
- [3] S. Yan, D. Wei, M. Tang, C. Shi, M. Zhang, Z. Yang, and H. L. Cui, *Determination of critical micelle concentrations of surfactants by terahertz time-domain spectroscopy*, pp. 532-540, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology (2016).
- [4] E. E. Villalobos, U. Páramo, R. Mayen and N. V. Gallardo. *Electrochemical Study of Interaction between Imidazole-Based-Ionic-Liquid and Light Petroleum in Oil/Water Emulsion*. International Journal of Electrochemical Science, 16(6) Vol. 6, (2021).

- [5] K. Jumbri, H. Ahmad, E. Abdulmalek, M. Basyaruddin and A. Rahman, *Binding energy and biophysical properties of ionic liquid-DNA complex: Understanding the role of hydrophobic interactions*, pp. 8-11, Journal of Molecular Liquids, (2016)
- [6] N. K. Janjua, Z. Akhter, F. Jabeen, and B. Iftikhar, *Cyclic Voltammetric Investigation of Interactions between Bisnitroaromatic Compounds and ds.DNA*, pp. 154-158, Vol. 58, Journal of the Korean Chemical Society, (2014).
- [7] K. C. Skyrianou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, D. P. Kessissoglou and G. Psomas, *Structure, cyclic voltammetry and DNA-binding properties of the bis(pyridine) bis(sparfloxacinato) nickel(II) complex*, pp.3268-3270, Vol. 28, Polyhedron, (2009).
- [8] K. Nesměrák and I. Němcová, *Determination of critical micelle concentration by electrochemical means*, pp. 1023-1040, Analytical letters, (2006).
- [9] B. E. Rekha, R. Swamy, R. Deepa, V. Krishna, O. Gilbert, U. Chandra and B. S. Sherigara, *Electrochemical investigations of dopamine at chemically modified alcian blue carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study*, pp. 832-845 Vol. 4, Int. J. Electrochem. Sci, (2009).

Simulación numérica de la electrosíntesis de Br₂ en una solución concentrada de KBr.

X. Ocampo Lazcarro¹, A. Plazola Hernández¹, A. G. González Gutiérrez¹, A. Sainz Rosales¹, N. Casillas Santana^{2*}

¹Departamento de Ingeniería Química y ²Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Boulevard Marcelino García Barragán #1421, Col. Olímpica, Guadalajara, Jalisco, C.P. 44430, México

*E-mail: ncasa@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la simulación de la electrólisis de una solución de KBr en superficies de platino con la formación de Br_{2(l)} a partir de la oxidación Br⁻ y la generación de H_{2(g)} y OH⁻ con la reducción de agua. El modelo incluye las reacciones que ocurren en la superficie de los electrodos y toma en cuenta los procesos de transporte de masa por difusión, migración y convección. El bromo formado en la superficie del electrodo incrementa la densidad local cerca de la superficie del ánodo en un 212%, lo que provoca una convección natural con un número de Grashof 1×10^9. Una ventaja identificada en el estudio de este sistema, y que lo hace atractivo desde el punto de vista de docencia e investigación, es que el bromo generado absorbe luz visible, desarrolla un color rojo intenso a concentraciones elevadas en la superficie del electrodo y una tonalidad amarilla a concentraciones diluidas lo que facilita el estudio de la evolución de la capa de difusión y los efectos convectivos de manera visual o mediante el uso de técnicas espectroscópicas superficiales. Los resultados presentados incluyen un estudio comparativo de tipo cualitativo entre los perfiles de concentración, la distribución de corriente y potencial y los perfiles de velocidad calculados y los obtenidos experimentalmente por medio de una secuencia fotográfica del experimento.

Palabras Clave: Simulación, electrosíntesis de Br₂, transporte de masa, convección, migración, difusión.

1. INTRODUCCIÓN

El bromo es un elemento líquido en condiciones normales de temperatura y presión que posee elevada reactividad y elevado poder oxidante 1.0874 V vs. NHE. Por lo que tiene numerosas aplicaciones, tales como la síntesis de catalizadores, la producción de intermediarios de reacción como halogenuros de alquilo para la producción de cetonas y ácidos carboxílicos, además de ser útil en la cuantificación de olefinas en técnicas electroanalíticas como la coulombimetría. En la actualidad el interés en su estudio ha ido en aumento por tratarse de un par iónico que posee un elevado poder oxidante que permite la construcción de baterías, por ejemplo, la batería Br_2/Al , pero más aun, la construcción de baterías de flujo para el almacenamiento masivo de energía. [1,2,3,4]

El bromo se produce industrialmente a partir de su extracción primaria como sal en bancos de minerales y salmueras seguido de una reacción con H_2SO_4 . Otra alternativa para su producción de manera controlada es por medio de una electrólisis directa de una solución de bromuro de potasio. El bromo se produce de la oxidación del ion bromuro en el ánodo en dos etapas, la primera, involucra la adsorción en la superficie del metal, seguida de una reacción superficial y desorción como Br_2 (1). Ya en la solución, el bromo se une al bromuro formando el tribromuro Br_3^- (2). Lo anterior bajo el siguiente esquema de reacción que ha sido publicado en la literatura: [1]



El potencial termodinámico o FEM celda en condiciones estándar para la generación del bromo es de -1.56 V. Las reacciones de oxidación y reducción pueden llevarse cabo en una celda sin separador: Pt/KBr/Pt.

A potenciales elevados también puede ocurrir la oxidación del agua para producir en el ánodo O_2 y H^+ (4). Bajo estas condiciones el consumo de energía en el sistema aumenta y la eficiencia en la formación del bromo se reduce.



1.1. Ecuaciones que gobiernan el fenómeno

El proceso de generación de bromo involucra una cinética heterogénea y una reacción química en la solución que se ajusta a un mecanismo EC, pero además es necesario tomar en cuenta todos los procesos de transferencia de masa, e.g., difusión, migración y convección. En este sistema se tiene la difusión y migración del ion bromuro hacia la superficie del ánodo, la difusión y convección del bromo hacia el seno de la solución, la migración del ion oxhidrilo hacia el ánodo y la posibilidad de generación de burbujas de oxígeno en el ánodo e hidrógeno en el cátodo que afectan la convección del sistema. Un fenómeno adicional incluye un cambio de densidad local del 212%, calculada con base a la densidad de la solución de bromuro aproximadamente de 1 g/cm^3 y la densidad del bromo de 3.16 g/cm^3 en la superficie del ánodo que provoca un efecto de convección natural. El efecto gravitacional en este sistema también es apreciable provocando el movimiento del bromo hacia el fondo de la celda y limitando su difusión hacia el seno de la solución.

La estrategia propuesta para modelar el sistema de manera completa y tomar en cuenta los fenómenos descritos previamente, es mediante la aplicación de ecuación del transporte de masa en estado no estacionario en términos de la fracción en masa, w_i y tomando en cuenta el término de reacción R_i (5).

$$\rho \frac{\partial w_i}{\partial t} = -(\nabla \cdot J_i) - \rho(v \cdot \nabla w_i) + R_i \quad (5)$$

La ecuación (6) corresponde al balance de flux, J_i , e incluye los términos de difusión, convección y migración (6).

$$J_i = -(\rho D_i^m \nabla w_i + \rho w_i D_i^m \frac{\nabla M_n}{M_n} - J_{c,i} + \rho w_i z_i u_{m,i} F \nabla \phi) \quad (6)$$

La producción de Br_2 (1) tiene lugar en la superficie del ánodo y su cinética depende del potencial aplicado. Pero en la solución, la distribución de corriente es tomada en cuenta en términos de la ley de Ohm generalizada (7)

$$i = -\sigma \nabla \phi \quad (7)$$

de modo que, la densidad de corriente se relaciona con los fluxes molares de cada especie presente en el sistema dictada por la ecuación (8)

$$i = F \sum_j z_j J_j \quad (8)$$

2. METODOLOGÍA

2.1. Experimentación

La experimentación se llevo a cabo utilizando una solución 1 M de KBr grado analítico en una celda convencional de dos electrodos sin un separador. Se emplearon dos alambres Pt de 1 mm de diámetro y 5 mm de longitud como ánodo y cátodo con un área de $1.73 \times 10^{-5} \text{ m}^2$. Los electrodos fueron conectados a una fuente de poder HP fijándose una diferencia de potencial inicial de -1.95 V para observar la producción del Br_2 . Después de 150 s se invirtió

la polaridad de los electrodos. Se analizó el comportamiento de la celda en un rango de potenciales de -0.198 a -3.84 V.

2.2. Simulación numérica

La simulación del sistema se llevó a cabo con el software comercial COMSOL Multiphysics 5.5, con una geometría cilíndrica en 3D, en una celda de 2 cm de radio y 6 cm de altura (Figura 1) en un tiempo de integración de 15 min. El sistema toma en cuenta los dos electrodos de Pt en los que se presentan la oxidación del ion Br^- (ánodo) y la reacción de reducción del H_2O (cátodo), calculadas a diferentes potenciales y en función de la concentración de las especies. La simulación respeta la electroneutralidad de la solución.

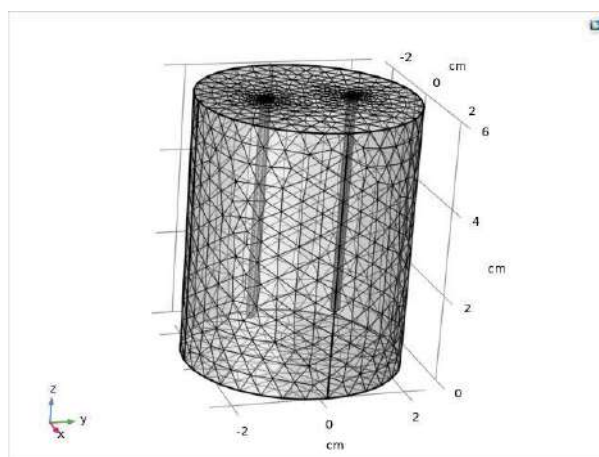


Figura 1. Geometría empleada en la simulación de la celda de electrólisis y la malla empleada para su resolución en elementos finitos.

El modelo presentado incluye la *distribución de corriente secundaria* seleccionada del módulo de electroquímica y el de *transporte de especies concentradas* seleccionado del módulo de química, para tomar en cuenta el efecto difusivo. El acoplamiento entre ambos módulos permite a su vez, tomar en cuenta el transporte de masa por migración.

El transporte convectivo se simula como un efecto del cambio de densidades en el medio, tomando en cuenta un fluido monofásico con densidad variable de acuerdo con las ecuaciones (9) y (10) que ha sido acoplado a la física de *flujo laminar* para tomar en cuenta el efecto de la gravedad.

$$\rho(w_{\text{H}_2\text{O}}, w_{\text{Br}_2}, w_{\text{H}_2}) = \sum_{i=\text{H}_2\text{O}, \text{Br}_2, \text{H}_2} \left(\frac{w_i}{w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{Br}_2} + w_{\text{H}_2}} \right) \rho_i \quad (9)$$

$$\rho(w_{\text{H}_2\text{O}}, w_{\text{Br}_2}, w_{\text{H}_2}) = \frac{w_{\text{H}_2\text{O}}\rho_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{Br}_2}\rho_{\text{Br}_2} + w_{\text{H}_2}\rho_{\text{H}_2}}{w_{\text{H}_2\text{O}} + w_{\text{Br}_2} + w_{\text{H}_2}} \quad (10)$$

la conductividad de la solución toma en cuenta las conductividades molares a dilución infinita de los iones presentes multiplicados por sus concentraciones molares.

$$\kappa = \sum_i \lambda_i c_i = \lambda_{\text{Br}^-} [\text{Br}^-] + \lambda_{\text{K}^+} [\text{K}^+] + \lambda_{\text{OH}^-} [\text{OH}^-] \quad (11)$$

La Tabla I resume los parámetros de densidad que se requieren en la física del transporte de especies concentradas.

Tabla I. Parámetros numéricos de densidad considerados en el módulo de transporte de especies concentradas para la simulación de electrosíntesis del Br₂.

Parámetro	Valor	Unidades	Descripción
rho_Br2	3.16E03	[Kg m ⁻³]	Densidad del bromo
rho_H2	8.18E-02	[Kg m ⁻³]	Densidad del H ₂ (gases ideales)
rho_H2O	1.00E03	[Kg m ⁻³]	Densidad del agua

La Tabla II muestra los parámetros utilizados en la física de la distribución de corriente secundaria, dichos parámetros fueron obtenidos de la literatura.

Tabla II. Parámetros numéricos considerados en la distribución de corriente secundaria de la simulación de electrosíntesis del Br₂ en una solución KBr [6,7,8]

Parámetro	Valor	Unidades	Descripción
C_Br_O	1.00E03	[mol m ⁻³]	Concentración de ion bromuro en la solución
C_Br2_O	1.00E-06	[mol m ⁻³]	Concentración de bromo
C_H2_O	1.00E-06	[mol m ⁻³]	Concentración de hidrógeno
C_H2O_O	5.55E04	[mol m ⁻³]	Concentración de agua
C_K_O	1.00E03	[mol m ⁻³]	Concentración de iones potasio inicial
C_OH_O	1.00E-06	[mol m ⁻³]	Concentración de iones oxhidrilo
D_Br	2.09E-09	[m ² s ⁻¹]	Coefficiente de difusión de bromuro
D_Br2	1.20E-09	[m ² s ⁻¹]	Coefficiente de difusión de bromo
D_H2	7.70E-09	[m ² s ⁻¹]	Coefficiente de difusión del hidrógeno
D_O2	2.00E-09	[m ² s ⁻¹]	Coefficiente de difusión de oxígeno
D_OH	5.26E-09	[m ² s ⁻¹]	Coefficiente de difusión del oxhidrilo
E_ex	-1.915	[V]	FEM de las reacciones en la celda
Eeq_a_O	0.732	[V]	Potencial de equilibrio del ánodo
Eeq_c_O	-0.828	[V]	Potencial de equilibrio del cátodo
io_a_Oi	3.16E02	[A m ⁻²]	Corriente de intercambio, ánodo, constante
io_c_Oi	2.36E-3 A/m ²	[A m ⁻²]	Corriente de intercambio, cátodo, constante

Así mismo, la simulación considera los potenciales de equilibrio variables en función de las concentraciones descritos por las ecuaciones (12) y (13).

$$Eeq_c [V] = -0.8277 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{w_{H_2}}{w_{OH}} \right) \quad (12)$$

$$Eeq_a [V] = 1.087 + \frac{RT}{nF} \log \left(\frac{w_{Br_2}}{w_{Br}} \right) \quad (13)$$

2.2.1. Condiciones frontera

Las condiciones frontera hidrodinámicas y eléctricas del sistema aplicadas se resumen a continuación:

En la resolución de la hidrodinámica del sistema se considera:

- 1) Los esfuerzos cortantes mínimos en la superficie libre de la solución, expresados por la ecuación (14).

$$\boldsymbol{\tau}|_{\Omega=\text{Free surface}} = \mathbf{0} \quad (14)$$

- 2) Una pared no deslizante, y una velocidad local del fluido igual a 0,

$$\boldsymbol{v}|_{\Omega=\text{Wall}} = \mathbf{0} \quad (15)$$

- 3) Las paredes de los electrodos como una pared deslizante,

$$\boldsymbol{v} \cdot \boldsymbol{n}|_{\Omega=\text{Electrode wall}} = 0 \quad (16)$$

$$\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{n} - (\boldsymbol{\tau} \boldsymbol{n} \cdot \boldsymbol{n}) \boldsymbol{n}|_{\Omega=\text{Electrode wall}} = \mathbf{0} \quad (17)$$

Por otra parte, para la distribución de corriente y potencial emplea las siguientes condiciones frontera:

- 1) Aislamiento en las paredes y las superficie libres,

$$\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{n}|_{\Omega=\text{Wall}+\text{Free surface}} = 0 \quad (18)$$

- 2) La I_{total} esta representada por sumatoria de las corrientes locales de las reacciones electroquímicas,

$$\boldsymbol{i} \cdot \boldsymbol{n}|_{\Omega=\text{Electrode wall}} = \sum_i i_{loc,i} \quad (19)$$

- 3) El potencial externo es la sumatoria del sobrepotencial, el potencial del electrodo y el potencial de equilibrio

$$\eta = \phi_{ext} - \phi|_{\Omega=\text{Anode wall}} - \varepsilon_{eq} \quad (20)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La simulación presentada considera una distribución de corriente terciaria que resulta del acoplamiento del transporte de especies concentradas y la distribución de corriente secundaria. La figura 2a muestra una vista lateral y superficial de la distribución de corriente y potencial en la celda de producción de Br_2 . El potencial de equilibrio del sistema se desplaza hacia el potencial de la oxidación de ion bromuro ~ 0.73 V. Las líneas de corriente tienen un comportamiento esperado con base al potencial de los electrodos; parten del ánodo (+) al cátodo (-) y describen el flujo de carga que mueven los iones a la superficie catódica similar a una distribución de corriente primaria. El ion bromuro se desplaza hacia el ánodo, el ion potasio hacia el cátodo y el ion oxhidrilo generado migra del cátodo hacia el ánodo.

La figura 2b muestra una vista superior de las líneas de corriente donde se observan las líneas perpendiculares a la superficie de los electrodos.

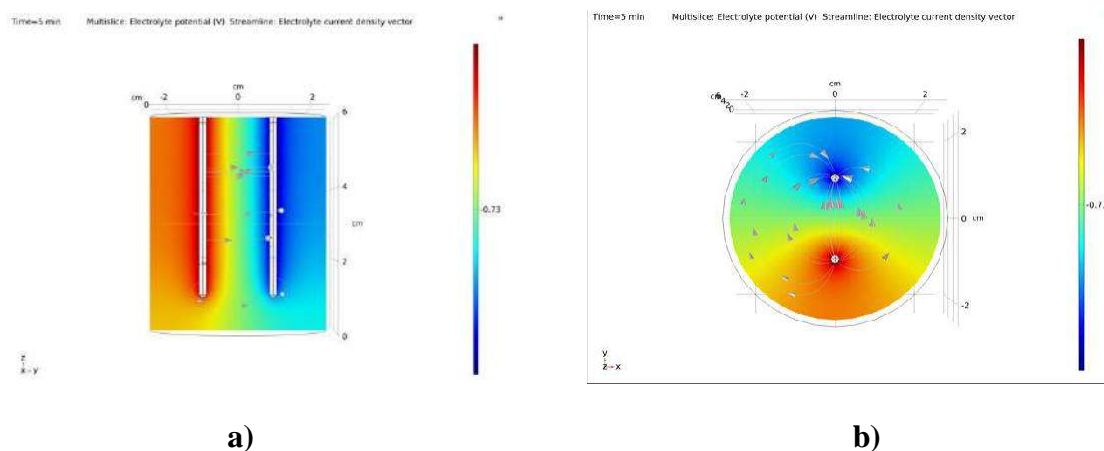


Figura 2. Distribución de corriente y potencial en el sistema de electrosíntesis de Br_2 a) vista frontal b) vista superior.

La evolución de los perfiles de concentración de las especies en función de tiempo muestra un comportamiento ideal en la superficie de los electrodos. En la superficie anódica

hay una disminución de la concentración del ion Br^- , a medida que este se consume y un incremento en la concentración de $\text{Br}_2(l)$. En el cátodo se tiene el consumo de H_2O y la producción de $\text{H}_{2(g)}$ y OH^- , estas especies se producen en proporción similar al $\text{Br}_2(l)$ de acuerdo a las ecuaciones (1) y (3). Estos resultados nos permiten validar cualitativamente la simulación.

En la figura 3 se presenta el cambio de la concentración de $\text{Br}_2(l)$ en función del tiempo. La figura 3a nos muestra que a $t=0$ la concentración de $\text{Br}_2(l)$ es insignificante, sin embargo, ésta aumenta en función del tiempo a una velocidad de $2.5 \times 10^{-3} \text{ mol m}^{-3} \text{ s}^{-1}$. El inicio en la generación de $\text{Br}_2(l)$ en el ánodo aparece en la figura 3b.

En el desarrollo de los experimentos de la electrólisis de la solución de KBr es posible observar el fenómeno inverso cuando se cambia la polaridad de los electrodos. Lo anterior nos permite decir que el proceso es reversible. El $\text{Br}_2(l)$ producido en la superficie del electrodo, se reduce ahora en el electrodo actuando como cátodo para formar el ion Br^- , lo provoca el desvanecimiento del color rojizo en la superficie del electrodo. La corriente de intercambio de la reducción del $\text{Br}_2(l)$ es mayor a la corriente de intercambio de la reducción del H_2O por lo que se favorece la reducción del $\text{Br}_2(l)$ en lugar de la reducción del H_2O . Cuando la totalidad de $\text{Br}_2(l)$ se agota, comienza nuevamente la reducción del H_2O .

El espesor medido experimentalmente de la capa de difusión alcanza un valor aproximado de 0.5 mm. Aunque se sabe que el espesor de la capa de difusión depende del tiempo, en este sistema, permanece casi constante como se puede observarse en la figura 3 c y d. Este fenómeno es resultado del efecto de la fuerza de gravedad que atrae el bromo hacia el fondo de la celda y a la diferencia de densidades entre el H_2O (1000 Kg m^{-3}) y el $\text{Br}_2(l)$ ($3,160 \text{ Kg m}^{-3}$). Esta diferencia provoca que el fluido se desplace hacia el fondo de la celda e impida que la capa de difusión crezca, por tanto, la convección natural domina el proceso.

El número de Grashof (Gr) representa la relación entre las fuerzas de flotación y las fuerzas viscosas y aparece con frecuencia en correlaciones empíricas donde existe convección natural, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$Gr = \frac{gl^3\Delta\rho}{\rho_m \nu^2} \quad (21)$$

En donde los términos tienen los siguientes significados:

g : aceleración de la gravedad $g = 9.81 \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

$\Delta\rho$: la diferencia de densidad entre la masa del fluido y la interfaz, $[\text{Kg m}^3]$

ρ_m : la densidad del fluido, $[\text{Kg m}^3]$

ν : viscosidad cinemática, $[\text{m}^2 \text{ s}^{-1}]$

l : longitud característica, $[\text{m}]$

Con base a los valores de la densidad del H_2O (1000 Kg m^{-3}) y el $\text{Br}_2(l)$ ($3,160 \text{ Kg m}^{-3}$), podemos decir que las fuerzas de flotación son menores a las fuerzas viscosas, dando como resultado un valor de $Gr < 10^9$ lo que indica que el fenómeno convectivo ocurre naturalmente.

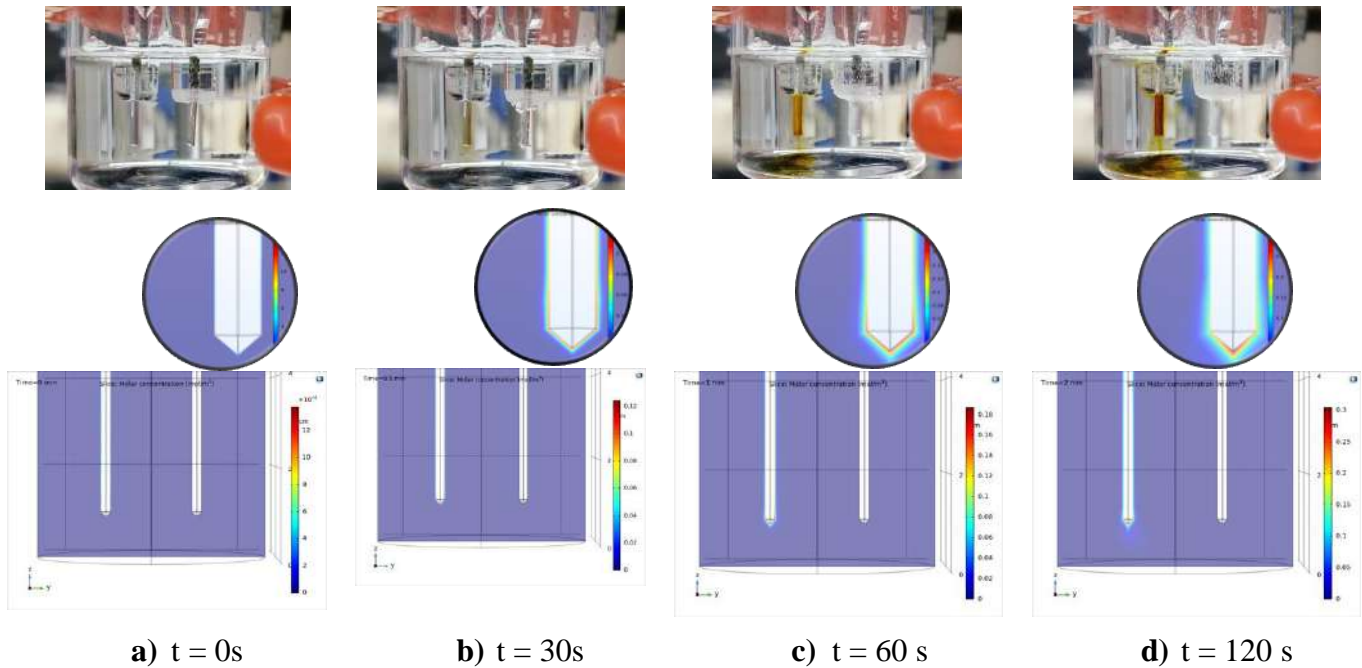


Figura 3. Evolución de la concentración del $\text{Br}_2(l)$ experimental y simulada a: a) $t = 0\text{s}$ b) $t = 30\text{s}$ c) $t = 60\text{s}$ y d) $t = 120\text{s}$.

La figura 4 presenta el perfil de velocidad en la celda de producción de $\text{Br}_2(l)$. Este perfil de velocidades es resultado de un fenómeno de convección natural, provocado no solo por la diferencia de densidades y el efecto gravitacional, sino también por el efecto de las burbujas de $\text{H}_2(g)$ que son generadas en el cátodo.

En el ánodo, el fluido se desplaza hacia el fondo de la celda generando un efecto de recirculación, esto permite que parte del $\text{Br}_2(l)$ se una al Br^- y forme el Br_3^- , se mezcle con el agua disminuyendo la densidad local y llevándolo a la superficie de la celda. Por otra parte, en el cátodo, las burbujas de gas flotan hacia la superficie de la celda provocando igualmente un fenómeno de recirculación a menor escala.

Experimentalmente, cuando se eleva el potencial a valores >2.0 V se observa la oxidación del H_2O y la generación $\text{O}_2(g)$, contribuyendo igualmente al fenómeno convectivo.

En la figura 4 b se muestra el perfil de velocidad a lo largo de la superficie anódica. El aumento en la magnitud de velocidad se representa como una protuberancia formada por el $\text{Br}_2(l)$ en la superficie del electrodo. La altura de estos picos, tanto en la simulación como en los resultados experimentales, superan el espesor de la capa de difusión lo que demuestra que el fenómeno difusivo es despreciable ante el fenómeno convectivo.

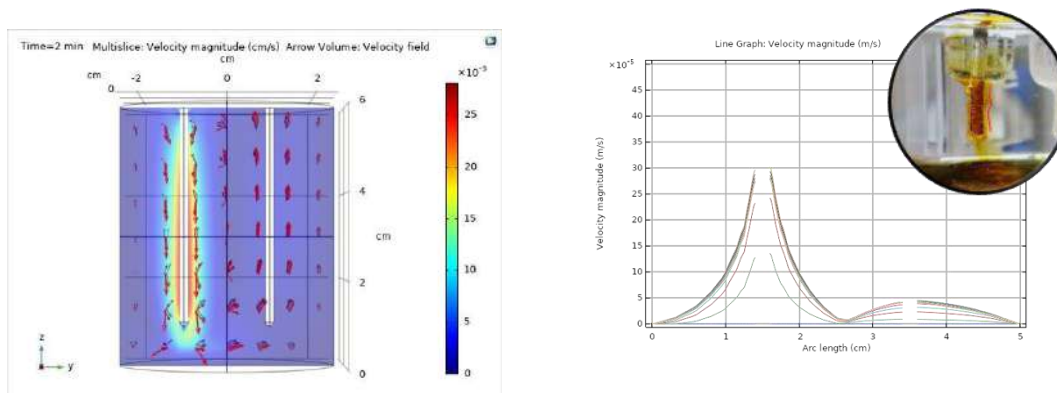


Figura 4. a) Perfil de velocidad de la simulación de la producción de Br_2 a $t = 120$ s. b) Perfil de velocidad a lo largo del ánodo de Pt.

La migración de las especies con carga aparece en la figura 5. Por su parte, en la figura 5a se detecta una baja concentración de Br^- en la superficie catódica, debido a que el bromuro es una especie con carga negativa y es repelida por el campo eléctrico. En la parte inferior del ánodo, se muestra una concentración ligeramente menor a aquella del resto de la celda, este gradiente se interpreta como la migración del Br^- a la superficie del ánodo donde es nuevamente consumido para la formación del $\text{Br}_{2(l)}$. Por otro lado, la figura 5 b muestra el perfil de concentración del ion K^+ , donde se observa una alta concentración de éste en el cátodo puesto que migra por la naturaleza de su carga.

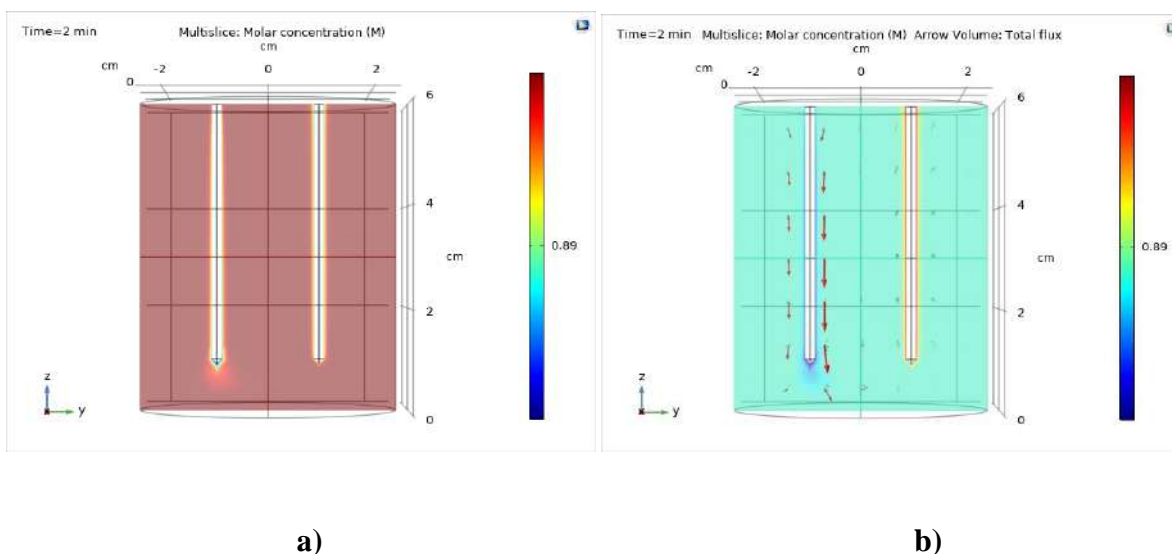


Figura 5. Fenómeno de migración del sistema de producción del bromo. a) Perfil de concentración de Br^- y b) Perfil de concentración de K^+

4. CONCLUSIONES

La electrólisis una solución de KBr para la producción de $\text{Br}_{2(g)}$ fue estudiada a partir de una simulación numérica empleando en el programa COMSOL Multiphysics 5.5. Esto permitió estudiar del transporte de masa en la celda, además de tomarse en cuenta la cinética de las reacciones empleando expresiones del tipo Butler-Volmer linealizadas. La simulación

presentada reproduce cualitativamente el comportamiento del sistema experimental, lo que permite validar el modelo propuesto. Los resultados obtenidos a partir del modelo demuestran una contribución significativa de la convección natural provocada por los gradientes de densidad local entre el Br_2 producido y el medio. La combinación de la diferencia de densidades de las especies presentes, así como la generación de H_2 (g) y el efecto gravitacional, también afectan de manera significativa la convección que a su vez tiene efectos sobre la difusión y la migración. El estudio de la evolución del espesor de la capa de difusión experimental y el predicho por el modelo, nos permite demostrar que el efecto convectivo afecta de manera significativa y limita la evolución natural del espesor de la capa de difusión, que, para sistemas sin cambios de densidad apreciables, es sabido se trata de un valor en estado no estacionario. De igual forma, el estudio de la cinética del sistema permitió comprobar el favorecimiento de la reducción de Br_2 (l) sobre la reducción del H_2O una vez que se invierte la polaridad de los electrodos. Este fenómeno solo puede observarse al invertir la polaridad ya que el coeficiente de difusión es mayor para H_2 (g) que para el Br_2 (l).

(Sugerencia: Para la disposición responsable de los desechos generados en la experimentación, se recomienda añadir a la solución de bromo unos cristales de tiosulfato de sodio para reducir el bromo nuevamente a Br^- , al tiempo que el tiosulfato se oxida a tetratiónato de sodio, de esta forma, la solución puede ser dispuesta en la tarja).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo otorgado por la beca de doctorado de Abraham Sainz Rosales y la beca de posdoctorado de Ana Gabriela González Gutiérrez además de los programas PNPC de la UdeG y al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) las facilidades otorgadas en el uso de las instalaciones de LEC.

6. REFERENCIAS

- [1] ACS: Division of the History of Chemistry, *First Commercial production of bromine in the United States*, 1-4, ACS, Michigan (1997).
- [2] J. Wisniak, *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol. 9, 263-271, (2002).
- [3] J. Xu et al., *J. Electrochem Soc.*, 161 (6), H392-H398, (2014).
- [4] V. Livshits et al., *Electrochemistry Communications* Vol.8, 1358–1362, (2006)
- [5] G. Jeffrey et al., *J. Electroanalytical Chemistry* Vol. 754, 133-137, (2015)
- [6] B. Conway et al., *J. Electrochem Soc. Faraday Trans.*, Vol. 91(2), 283-293, (1995)
- [7] J. Newman et al., *Electrochemical systems*. John Wiley & Sons, (2012)
- [8] A. Bard et al., *Fundamentals and applications. Electrochemical methods*, 2(482), 580-632 (2001).

MODELADO, SIMULACIÓN Y AJUSTE DE DATOS DE ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN EL SISTEMA HEXACIANOFERRATO DE NÍQUEL/ KNO_3

EA-O6

O.A. González Meza¹, A. Gutiérrez-Becerra³, N. Casillas², E.R. Larios Durán¹., M. Bárcena Soto^{2*}.

¹Depto. Ingeniería Química CUCEI Universidad de Guadalajara.

²Depto. Química CUCEI Universidad de Guadalajara.

³ Depto. Ciencias Básica y Aplicadas CUTonalá Universidad de Guadalajara

*E-mail: maxbar@gmx.com

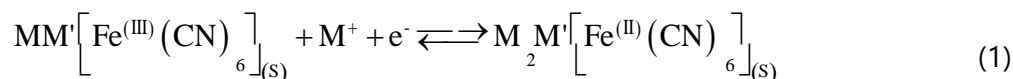
RESUMEN

Este trabajo se orienta al modelado y simulación de los espectros de impedancia del sistema hexacianoferrato de níquel/ KNO_3 . Los datos de impedancia son ajustados a un modelo que toma en cuenta la difusión de los iones alcalinos en la solución y dentro de los cristales de hexacianoferrato de níquel. La difusión en la fase acuosa emplea un elemento de difusión del tipo Warburg en coordenadas esféricas, que toma en cuenta la termodinámica de la reacción electroquímica del hexacianoferrato de níquel; y dentro de los cristales de NiHCF, se considera una difusión en capa finita reflectiva. Los espectros de impedancia electroquímica del sistema NiHCF/ KNO_3 , son ajustados a un circuito tipo Randles, se reportan los parámetros que minimizan el error obtenidos por medio del método de Levenberg-Maquard que fue programado en MatLab.

Palabras Clave: Modelado, electroquímica del estado sólido, hexacianoferrato de níquel, Espectroscopia de impedancia electroquímica, EIS.

1. INTRODUCCIÓN

Los hexacianoferratos de metales de transición (M'HCFs), son complejos cristalinos formados con cianuro y metales de transición que pueden experimentar reacciones de reducción y oxidación de los metales de transición, seguidos de un proceso de intercalación o liberación de iones alcalinos de la solución para balancear la carga. La reacción de intercalación puede representarse de forma general como sigue:



El entendimiento de los procesos de transferencia de carga de este tipo de sistemas, involucra el transporte de masa difusivo de los iones alcalinos de la solución, acoplado al transporte de masa dentro del cristal de M'HCFs. Este último, depende de la actividad de los sitios de intercalación disponibles dentro del sólido. Una propuesta teórica para tratar este tipo de sistema es considerar la difusión en la solución y tomar en cuenta los gradientes de actividad en la fase sólida [8, 9, 10].

Una técnica conveniente para investigar los procesos de difusión e intercalación iónica en los M'HCFs es la Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). En estudios previos de EIS para este tipo de sistemas, se ha empleado el elemento de Warburg para describir la difusión de los iones alcalinos y que se considera son el paso limitante [11,12]. Otros autores, como Erinmwingbovo et al. han estudiado la inserción de iones alcalinos de Na⁺ y K⁺ en películas de hexacianoferrato de níquel NiHCF por medio de la técnica de análisis dinámico de multi-frecuencia (DMFA por sus siglas en inglés) [13]. En este caso, el ajuste de los datos experimentales se hace tomando en cuenta un mecanismo de dos etapas. La primera involucra la adsorción y la segunda la inserción de los iones en la película de NiHCF. El circuito equivalente utilizado por Erinmwingbovo et al. está basado en el estudio de electrodos porosos en soluciones electrolíticas de Levie [14, 15, 16].

En este trabajo se modela el comportamiento electroquímico del NiHCF tomando en cuenta una difusión en capa semiinfinita en solución y una difusión en capa finita reflectiva en la estructura cristalina del NiHCF. El modelo se pone a prueba realizando ajustes de los datos de EIS obtenidos a partir del sistema NiHCF/KNO₃.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis y montaje experimental

2.1.1. *Síntesis de hexacianoferrato de níquel*

La síntesis de hexacianoferrato de níquel se realizó siguiendo las recomendaciones de la tesis doctoral de Bárcena Soto [17]. Se preparó una solución de 300 mL de ferricianuro de potasio con concentración 0.02 M y 50 mL de una solución de NiCl_2 0.07 M; ambas soluciones fueron mezcladas, teniendo así una relación molar de 1.71:1 y una relación volumétrica de 6:1. El precipitado de hexacianoferrato de níquel fue lavado con suficiente agua destilada, para eliminar los restos de ferricianuro, y secado a una temperatura de 40 °C.

2.1.2. *Preparación de Electrodo modificado de pasta de carbono*

Como electrodo de trabajo, se utilizó un electrodo de pasta de carbono, el cual se elaboró utilizando una mezcla de 0.475 g de grafito en polvo y 0.025 g de hexacianoferrato de níquel. La pasta se aglomeró utilizando 0.25 g de aceite de nujol y aglomerando la pasta hasta conseguir una apariencia homogénea y pastosa con una resistencia menor a 10 Ω . La pasta se colocó en una jeringa con émbolo móvil de manera que se permitiera compactar la pasta dentro de la jeringa y renovar el área expuesta con la solución. El contacto eléctrico entre la pasta de grafito y el potenciostato se realizó por medio de un alambre de cobre.

2.1.3. *Montaje experimental*

Experimentalmente, se utilizó una celda convencional de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo es el electrodo de pasta de carbono descrito en la sección 2.1.2, como contraelectrodo se utilizó una lámina de platino y como electrodo de referencia un electrodo de calomel saturado SCE. La solución electrolítica utilizada fue KNO_3 0.5 M.

El barrido de frecuencia se realizó desde 10 kHz hasta 100mHz, utilizando 10 puntos por década, con una amplitud de onda de 10 mV. Este montaje experimental se repitió para un potencial directo a condiciones de potencial de circuito abierto igual a 0.49 V, 0.6 V y 0.7 V vs SCE .

2.2. Modelado matemático

2.2.1. Planteamiento del modelo

La figura 1 muestra la dinámica de la reacción (1) en el sistema NiHCF/KNO₃, donde se esquematiza la difusión de los iones K⁺ en la solución como y en la estructura cristalina del NiHCF.

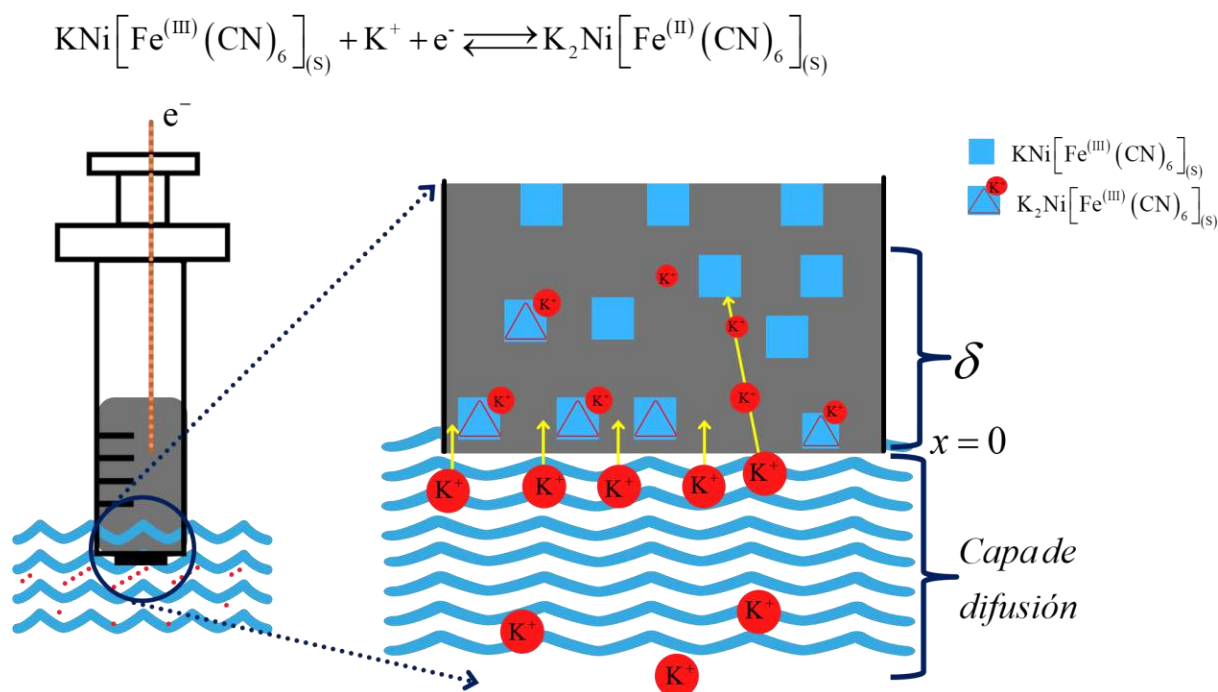


Figura 1. Esquema donde se muestra el mecanismo de reacción del NiHCF tanto en la solución como en la matriz cristalina de NiHCF.

El modelo matemático propuesto se basó en un circuito de Randles clásico, mostrado en la figura 2, donde, la función de transferencia que describe la difusión total del sistema, considera la difusión de las especies en solución, Z_w , y la difusión de las especies dentro del arreglo cristalino del NiHCF, Z_c .

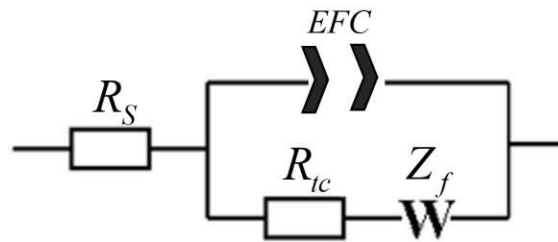


Figura 2. Circuito de Randles utilizado para modelar el sistema NiHCF/KNO₃.

La difusión en la solución es modelada con un elemento de Warburg modificado, en el cual, se considera la ecuación de Nernst para la reacción (1) como ha sido descrita por el trabajo de González-Meza et. al. [1]

$$E = E^o + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_o}{\gamma_R} \right) + \frac{RT}{nF} \ln (\gamma_{M^+}) + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{X_o(t)}{X_R(t)} \right) + \frac{RT}{nF} \ln (C_{M^+}(0,t)) \quad (2)$$

mientras que para la parte interna de los cristales, se considera una difusión en capa finita reflectiva. La función de transferencia, Z_f , considera que la impedancia debida a ambas difusiones ocurre en serie, de tal manera que la expresión que describe el comportamiento total de la impedancia se expresa como:

$$Z_f = Z_w + Z_c = \frac{\sigma_1}{\sqrt{j\omega}} + \frac{\sigma_2}{\sqrt{j\omega}} \coth(\sqrt{j\omega\tau_{ss}}) \quad (3)$$

donde los parámetros σ_1 y σ_2 se definen como:

$$\sigma_1 = \frac{RT}{A(nF)^2} C_{M^+} \frac{1}{\sqrt{D_{M^+}}} = \frac{RT}{A(nF)^2} \frac{1 - X_o(0) - X_o^{eq}}{X_o(0) - 1 - X_o^{eq}} C_{M^+}^* \exp\left(\frac{nF}{RT}(E - E_{eq})\right) \frac{1}{\sqrt{D_{M^+}}} \quad (4)$$

$$\sigma_2 = \frac{RT}{A(nF)^2} \frac{X_o(0) - X_o^{eq}}{X_o(0) - 1 - X_o^{eq}} \frac{1}{\sqrt{D_{M^+,ss}}} \quad (5)$$

En las ecuaciones (4) y (5), D_{M^+} y $D_{M^+,ss}$ representan los coeficientes de difusión de del ion M^+

en la solución y en la estructura cristalina respectivamente y τ_{ss} es una constante de tiempo atribuida a la difusión del ion M^+ en la estructura cristalina, la cual se define como:

$$\tau_{ss} = \frac{\delta^2}{D_{M^+,ss}} \quad (6)$$

La ecuación (2) se puede representar en coordenadas esféricas como:

$$Z_f = \frac{\sigma_1}{\sqrt{j\omega} + \frac{1}{\sqrt{\tau_1}}} + \frac{\sigma_2}{\sqrt{j\omega}} \coth\left(\sqrt{j\omega\tau_{ss}}\right) \quad (7)$$

donde τ_1 se define como

$$\left(\frac{r_0}{\sqrt{D_{M^+}}} \right) \quad (8)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Antes de mostrar los diagramas de Nyquist, Bode-módulo y Bode-Fase del sistema NiHCF/KNO₃, se presentan los diagramas correspondientes del electrodo de pasta de carbono fabricado con la misma metodología de la sección 2.1.2, mismos que actúan como blanco, en el cual, no fueron incorporados los cristales de NiHCF, estos espectros de impedancia se muestran en la figura 3.

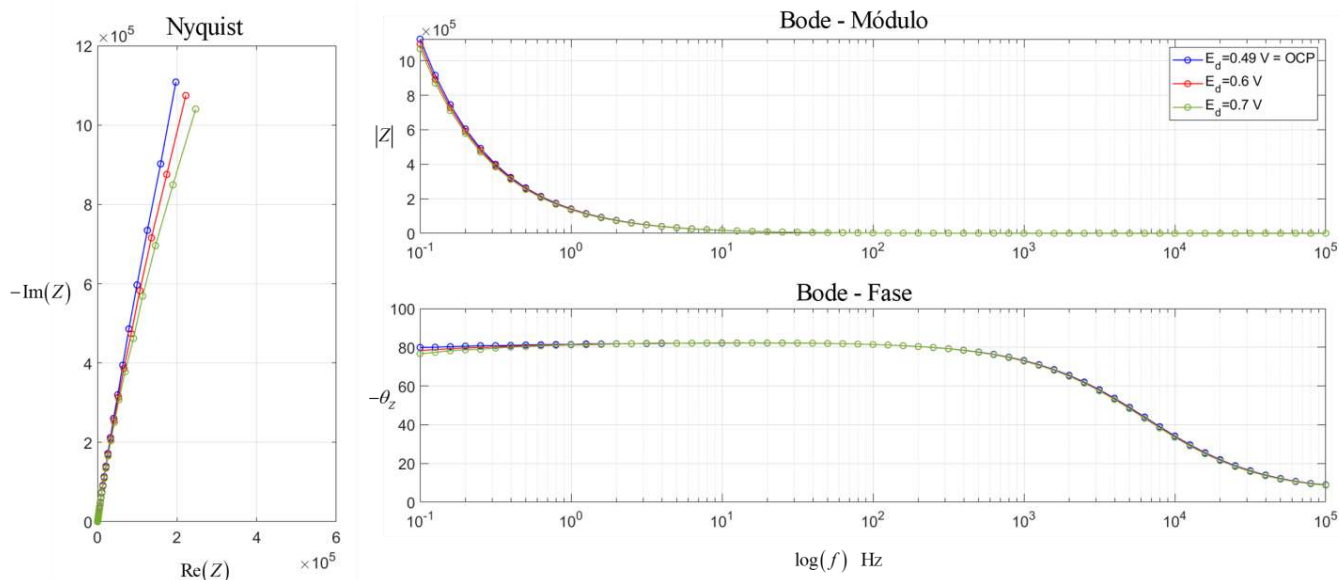


Figura 3. Diagramas de Nyquist, Bode-módulo y Bode.Fase de electrodos de pasta de carbono sin cristales de NiHCF en una solución KNO 0.5 M

Como puede observarse en la figura 3, los electrodos de pasta de carbono sin los cristales de NiHCF, tienen un comportamiento fuertemente capacitivo y un comportamiento faradaico leve a frecuencias menores a 1 Hz. Este hecho es importante resaltarlo, porque al analizar los electrodos a los que se incorporaron los cristales de NiHCF, debe tomarse en cuenta que a frecuencias menores de 1 Hz se observará la respuesta del sustrato de pasta de carbono en lugar de la respuesta debida al NiHCF.

En la figura 4, se muestran los diagramas de Nyquist, Bode-módulo y Bode-fase, tanto de los datos experimentales, como de los datos ajustados. Las principales diferencias que se observan en estos diagramas de Nyquist se debe al potencial directo aplicado, el cual se corresponde con una región de potencial diferente. En la tabla I se resumen los parámetros utilizados para obtener los ajustes mostrados en la figura 4. Tal como puede observarse en el potencial de circuito abierto (0.49 V) se observa un ajuste menos favorable, lo cual se debe a que en esta región, la reacción electroquímica se encuentra prácticamente en equilibrio termodinámico. Esto implica que la fuerza impulsora de la reacción electroquímica es pequeña con respecto a los otros potenciales estudiados.

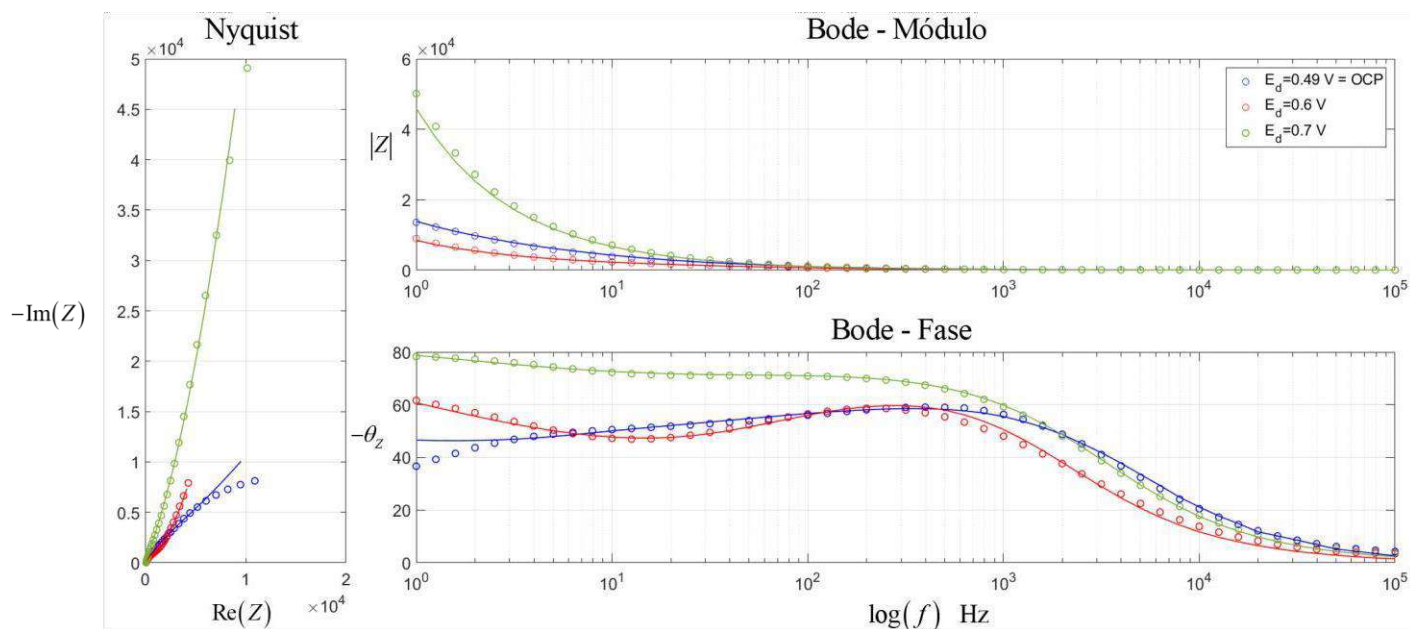


Figura 4. Diagramas de Nyquist, Bode-módulo y Bode.Fase de electrodos de pasta de carbono con cristales de NiHCF en una solución KNO 0.5 M. la línea continua representa el ajuste obtenido y los círculos los datos experimentales obtenidos.

Tabla I. Parámetros que garantizan el mejor ajuste para los potenciales directos de 0.49 V, 0.6 V y 0.7 V vs SCE

Parámetro	$E_d=0.49\text{ V}$	$E_d=0.60\text{ V}$	$E_d=0.70\text{ V}$
$R_s (\Omega)$	65.65	59.51	57.03
$R_{tc} (\Omega)$	331.43	937.68	344.38
$Y_0 \left(\frac{s^n}{\Omega} \right)$	1.31×10^6	3.21×10^6	1.80×10^6
$\left(N \right)$	0.9244	0.9124	0.9286
$\sigma_1 \Omega s^{1/2}$	34734	14763	81530
$\sigma_2 \left(\Omega s^{1/2} \right)$	6375.2	3752.7	14268
$\tau_1 (s)$	7.4233	9.2996	2.4407
χ^2	5.7424×10^{-4}	3.2686×10^{-4}	3.9218×10^{-4}
$\tau_{ss} (s)$	0.2171	0.0158	0.0011

Los espectros de impedancia obtenidos de forma experimental son consistentes con aquellos reportados en la literatura para NiHCF [12, 13], por lo que al considerar el ajuste de χ^2 obtenido, se puede concluir que el modelo propuesto en trabajo es una propuesta apropiada para describir el comportamiento de la espectroscopia de impedancia electroquímica en NiHCF. Se espera en un futuro cercano obtener los ajustes de datos para una colección más amplia de potenciales. Los cuales, permitirán un análisis más profundo del sistema NiHCF/KNO₃.

4. CONCLUSIONES

El modelo propuesto en este trabajo, junto con el ajuste de los parámetros, comprueba que la impedancia observada en experimentos donde interviene el hexacianoferrato de níquel se debe tanto a la contribución de la difusión en solución y la difusión dentro de la estructura cristalina. El ajuste adecuado de los datos permite concluir que el modelo presentado representa una propuesta viable para modelar el comportamiento de la espectroscopia de impedancia electroquímica en reacciones electroquímicas en las que intervienen hexianoferratos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por la beca para estudios de doctorado otorgada a Omar Alejandro González Meza, sin la cual, la realización de este proyecto de investigación no hubiera sido posible.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Zhao, J. Zhang, H. Xiaohuai, T. Abe and M. Kaneko, "Quenching of photoluminescence from copolymer pendant Ru(bpy)₃ complexes by colloidal Prussian Blue," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 94, no. 2, pp. 277-281, 1998.
- [2] V. D. Neff, "Some Performance Characteristics of a Prussian Blue Battery," *Journal of the Electrochemical Society*, vol. 132, no. 6, p. 1382, 1985.
- [3] A. Paoella, C. Faure, V. Timoshevskii, S. Marras, . G. Bertoni, . A. Guerfi, . A. Vijn, M. Armand and K. Zaghib, "A review on hexacyanoferrate-based materials for energy storage and smart windows: challenges and perspectives," *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 36, no. 5, pp. 18919-18932, 2017.
- [4] T. Okada, T. Abe and M. Kaneko, *Historical Overview and Fundamentals Aspects of Molecular Catalysts for Energy Conversion*, Springer.
- [5] I. Rutkowska, A. Andrearczyk, S. Zoladek, M. Goral, K. Darowicki and P. Kulesza, "Electrochemical characterization of Prussian blue type nickel hexacyanoferrate redox mediator for potential application as charge relay in dye-sensitized solar cells," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 15, no. 11, pp. 2545-2552, 2011.
- [6] O. Sharma, M. Kumar and M. Sharma, "Use of nickel hexacyanoferrate (II) semiconductor in photocatalytic degradation of neutral red dye," *International Journal of Research in Chemistry and Environment*, vol. 3, no. 2, pp. 113-119, 2013.
- [7] M. Bárcena Soto and F. Scholz, "The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometallates," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 521, no. 1-2, pp. 183-189, 2002.
- [8] M. Lovrić and S. Fritz, "A model for the propagation of a redox reaction through microcrystals," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 1, no. 1, pp. 108-113, 1997.
- [9] M. Lovrić, M. Hermes and F. Scholz, "The effect of the electrolyte concentration in the solution on the voltammetric response of insertion electrodes," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 2, no. 6, pp. 401-404, 1998.
- [10] U. Schröder, K. B. Oldham, J. C. Myland, P. J. Mahon and F. Scholz, "Modelling of solid state voltammetry of immobilized microcrystals assuming an initiation of the electrochemical reaction at a three-phase junction," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 4, no. 6, pp. 314-324, 2000.
- [11] H. Kahlert, U. Retter, H. Lohse, K. Siegler and F. Scholz, "On the Determination of the Diffusion Coefficients of Electrons and of Potassium Ions in Copper(II)

- Hexacyanoferrate(II) Composite Electrodes," *J. Phys. Chem. B*, vol. 102, no. 44, pp. 8757-8765, 1998.
- [12] U. Retter, A. Widman, K. Siegler and H. Kahlert, "On the impedance of potassium nickel(II) hexacyanoferrate(II) composite electrodes: the generalization of the Randles model referring to inhomogeneous electrode materials," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 546, pp. 87-96, 2003.
- [13] C. Erinmwingbovo, D. Koster, D. Brogioli and F. La Mantia, "Dynamic Impedance Spectroscopy of Nickel Hexacyanoferrate Thin Films," *ChemElectroChem*, vol. 6, no. 21, p. 5387, 2019.
- [14] R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions: I. Capacitance effects," *Electrochimica Acta*, vol. 8, no. 10, pp. 751-780, 1963.
- [15] R. De Levie, "On porous electrodes in electrolyte solutions-IV," *Electrochimica Acta*, vol. 9, no. 9, pp. 1231-1245, 1964.
- [16] R. De Levie, "The influence of surface roughness of solid electrodes on electrochemical measurements," *Electrochimica Acta*, vol. 10, no. 2, pp. 113-130, 1965.
- [17] M. Bárcena Soto, "Tesis Doctoral," Universidad de Humboldt, Berlín, 2000.
- [18] O. A. González-Meza, E. R. Larios-Durán, A. Gutiérrez-Becerra, N. Casillas Santana, J. I. Escalante and M. Bárcena-Soto, "Development of a Randles-Ševčík-like equation to predict the peak current of cyclic voltammetry for solid metal hexacyanoferrates," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 23, no. 11, pp. 3123-3133, 2019.
- [19] J. S. Miller, "Organometallic- and Organic-Based Magnets: New Chemistry and New Materials for the New Millennium," *Journal of Inorganic Chemistry*, no. 39, pp. 4392-4408, 2000.
- [20] O. Shin-ichi, A. Yukinori, A. Fujishima and K. Hashimoto, "Design and Preparation of a Novel Magnet Exhibiting Two Compensation Temperatures Based on Molecular Field Theory," *Physical Reviews Letters*, vol. 82, no. 6, pp. 1285-1288, 1999.
- [21] W. R. Entley and G. S. Girolami, "New Three-Dimensional Ferrimagnetic Materials: $K_2Mn[Mn(CN)_6]$, $Mn_3[Mn(CN)_6]_2 \cdot 12 H_2O$, and $CsMn[Mn(CN)_6] \cdot 1/2 H_2O$," *Inorg. Chem*, vol. 33, no. 23, pp. 5165-5166, 1994.
- [22] M. K. Carpenter and R. s. Conell, "A Single-Film Electrochromic Device," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 137, no. 8, p. 2464, 1990.
- [23] E. Duek, M. Mastragostino and M. De Paoli, "An Electrochromic Device Based on Polyaniline and Prussian Blue," *Advanced Materials*, vol. 4, no. 4, pp. 287-291, 1992.
- [24] K. Itaya, I. uchida and S. Toshima, "Mediated Electron Transfer Reactions between Redox Centers in Prussian Blue and Reactants in the Solution," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 87, no. 1, pp. 105-112, 1983.
- [25] K. Itaya, T. Ataka and S. Toshima, "Spectroelectrochemistry and Electrochemical Preparation Method of Prussian Blue Modified Electrodes," *Journal of American Chemical Society*, vol. 104, pp. 4767-4772, 1982.

DIVISIÓN 2

Ingeniería Electroquímica Y Aplicaciones Tecnológicas (IE)

EFFECTO DE DIFERENTES CONDICIONES ANÓDICAS SOBRE EL MECANISMO DE REACCIÓN RELACIONADO CON EN EL DEPÓSITO DE MANGANESO.

IE-01

Q.L. Reyes Morales¹, V.E. Reyes Cruz¹, A. Trujillo Estrada², J. A. Cobos Murcia¹, G. Urbano Reyes¹, M. Pérez Labra¹, F. Legorreta García¹, V. Hernández García¹.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

²Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

La mayoría de investigaciones relacionada con la obtención de Manganese Metálico Electrolítico se han centrado en determinar las condiciones que la solución catolítica y una cantidad menor de investigaciones ha ayudado a establecer a las membranas aniónicas como la mejor opción para maximizar la eficiencia del proceso al impedir la oxidación de los iones Mn^{2+} . Por otro lado, los componentes del lado anódico han sido poco estudiados; si bien lo común es utilizar una solución 0.5 M de un ácido que comparta aniones con la sal de manganese utilizada en el catolito, no se han realizado investigaciones que indaguen en el efecto de diferentes tipos de ánodos, membranas aniónicas con propiedades diferentes o anolitos con diferentes concentraciones. Es por ello que en el presente trabajo se estudió el efecto de dos electrodos DSA recubiertos con óxidos conductores diferentes ($Ti|RuO_2$ y $Ti|IrO_2$) y de soluciones anolítica de ácido sulfúrico disuelto a 0.25 0.5 y 0.1 M sobre la termodinámica de los mecanismos de reacción desarrollado en una solución catolítica de sulfato de manganese. Los resultados mostraron que las condiciones evaluadas en el presente trabajo tienen efectos limitados sobre el comportamiento del mecanismo de reacción; observándose que los procesos reductivos se desarrollan a potenciales prácticamente idénticos.

Palabras Clave: MME, Electrorecuperación, Membranas aniónicas, Manganese.

1. INTRODUCCIÓN

El manganeso tiene propiedades químicas y físicas que le dan múltiples aplicaciones en diferentes áreas de impacto. En la industria metalúrgica es muy útil como elemento aleante, ya que aumenta de una manera considerable la dureza, viscosidad y capacidad de fraguar del hierro y el acero; mientras que, en la metalurgia de polimetales, el manganeso agrega características anticorrosivas y aumenta la solidez de otros metales. Adicionalmente, se puede utilizar en la formación de recubrimientos que funcionan como ánodos de sacrificio para la protección de sustratos de hierro contra la corrosión; ya sea como metal puro o en aleaciones de Cu-Mn, Zn-Mn, Ni-Mn y Co-Mn [1,2].

Para cumplir con las expectativas de producción de manganeso, existen tres principales métodos de extracción; el primero es el pirometalúrgico, proceso similar al proceso pirometalúrgico del hierro y que requiere un contenido superior al 40% de Mn en el mineral. El segundo método es el piro-hidrometalúrgico, que consiste en un pretratamiento pirometalúrgico seguido por un proceso de extracción hidrometalúrgico. Los pretratamientos pirometalúrgicos sugeridos son fundición, reducción-tostación, sulfatación y cloración. Esto con el fin de convertir a los minerales en óxidos de manganeso de bajo estado de oxidación, que son fácilmente solubles en ácido sulfúrico. Por último, los métodos hidrometalúrgicos (generalmente minerales con <40% de Mn) implican una lixiviación, purificación, separación y procesos finales de recuperación, tales como extracción por solventes o la electrorecuperación [3]. En esta última técnica se pueden utilizar soluciones de sulfatos, cloruros u otros agentes lixiviantes y, dependiendo de la composición química del medio utilizado, los parámetros para la recuperación de manganeso difieren sustancialmente en cada ocasión.

La electrorecuperación de manganeso en soluciones sulfatadas ha sido convencionalmente usada para la producción de la mayor parte del manganeso metálico en el mundo; ya que a partir de esta especie se obtienen otros productos de manganeso. Sin embargo, en este medio se requieren de condiciones particularmente energéticas, dadas las propiedades reactivas del metal de interés, la eventual evolución de hidrogeno como reacción concomitante en el depósito de manganeso, la necesidad de una membrana iónica que impida la interferencia de los productos anódicos en la eficiencia del proceso y la evolución de oxígeno como contrareacción a la reducción del ion Mn^{2+} y la evolución de hidrógeno [4].

Sin embargo, existen pocas investigaciones relacionadas con el efecto de las propiedades de las membranas aniónicas en la obtención del MME. Es por ello que en el presente trabajo se utiliza un arreglo de electrodos con ánodos dimensionalmente estables (DSA) y cátodos de titanio para evaluar el efecto de las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX sobre el electrodepósito de manganeso mediante estudios de especiación y voltamperométricos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de catolito y anolito

Para las pruebas de microelectrólisis se preparó una solución de 0.27 M de MnSO_4 , 0.91 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 5.4×10^{-4} de SeO_2 . Para lo cual se utilizó sulfato de manganeso marca Meyer, así como sulfato de amonio y el dióxido de selenio marca J.T. Baker; todos en grado reactivo. En el caso del anolito, se utilizaron soluciones de H_2SO_4 0.25, 0.5 y 1 M preparada con ácido sulfúrico marca J.T. Baker grado reactivo. En ambos casos se utilizó la combinación de reactivos más apropiada según lo reportado en la literatura [5].

2.2. Materiales y preparación de electrodos

El electrodo modificado de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ se preparó por método Pechini. Por lo que se utilizó una solución polimérica precursora con 0.012 mol de ácido cítrico, 0.050 mol de etilenglicol, los cuales fueron mezclados y calentados a 70 °C en una parrilla de calentamiento, para posteriormente añadir 0.002 mol de RuCl_3 y agitar hasta la homogenización. La tinta obtenida se aplicó como recubrimiento sobre la placa de Ti, la cual fue previamente tratada en un baño de ácido clorhídrico puro por 15 minutos para decapar la superficie y darle rugosidad, así como un baño posterior de ácido nítrico concentrado para limpiar la superficie. Una vez recubierta, la placa fue sometida a un proceso de sinterizado con una rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta llegar a los 500 °C, temperatura a la que se mantuvo por 5 horas para obtener el recubrimiento final de RuO_2 .

El mismo proceso se utilizó para la preparación de los electrodos modificados de $\text{Ti}|\text{IrO}_2$, sustituyendo el RuCl_3 en la tinta por IrCl_3 .

Por otro lado, como cátodo se utilizó una placa de titanio sin modificar. Para su uso, la superficie de la placa fue pulida mecánicamente hasta acabado espejo con papel de lija 1200 marca Truper y 1500 marca Buehler, ambas de carburo de silicio.

2.3. Membranas de intercambio iónico utilizadas

Las membranas evaluadas en el presente trabajo fueron Neosepta AMX y AMI 7001s, ambas siendo membranas aniónicas. en el caso de Neosepta AMX se trata de una membrana con estructura de PS/DVB, una capacidad de intercambio iónico de 1.4-1.7 meq/g, espesor de 0.12-0.18 mm y resistividad de 20-35 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. Mientras que AMI 7001s posee una estructura de también de PS/DVB, con una capacidad de intercambio iónico de 1.3 ± 0.1 meq/g, espesor de 0.45 ± 0.025 mm y resistividad $< 40 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Ambas membranas fueron activadas mediante su inmersión en solución de cloruro de sodio 5% por un día, en la cual también fueron almacenadas; para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada.

2.4. Estudios Voltamperométricos

Todos los experimentos se realizaron en una celda de electrodos paralelos con compartimentos separados, en un arreglo de tres electrodos. En el compartimento catódico se colocó el electrodo de Ti y un electrodo de calomel saturado como referencia (ESC); mientras que en el lado anódico se utilizaron los electrodos modificados de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ y $\text{Ti}|\text{IrO}_2$. Las soluciones utilizadas fueron el catolito y los 3 anolitos en sus respectivos compartimentos. Los estudios voltamperométricos para ambas membranas fueron realizados en un intervalo de potencial de -2 a 0.5 V vs ESC con una velocidad de barrido de 25 mV/s; utilizando un potencióstato galvanostato Princeton Applied Research 263 A controlado por el software Powersuite 3.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1 a y b muestra la voltamperometría cíclica obtenidas utilizando la solución catolítica y las soluciones anolíticas de 0.25, 0.5 y 1 M de H_2SO_4 , al utilizar la membrana aniónica Neosepta AMX con el DSA modificado de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ (a) y el de $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ (b).

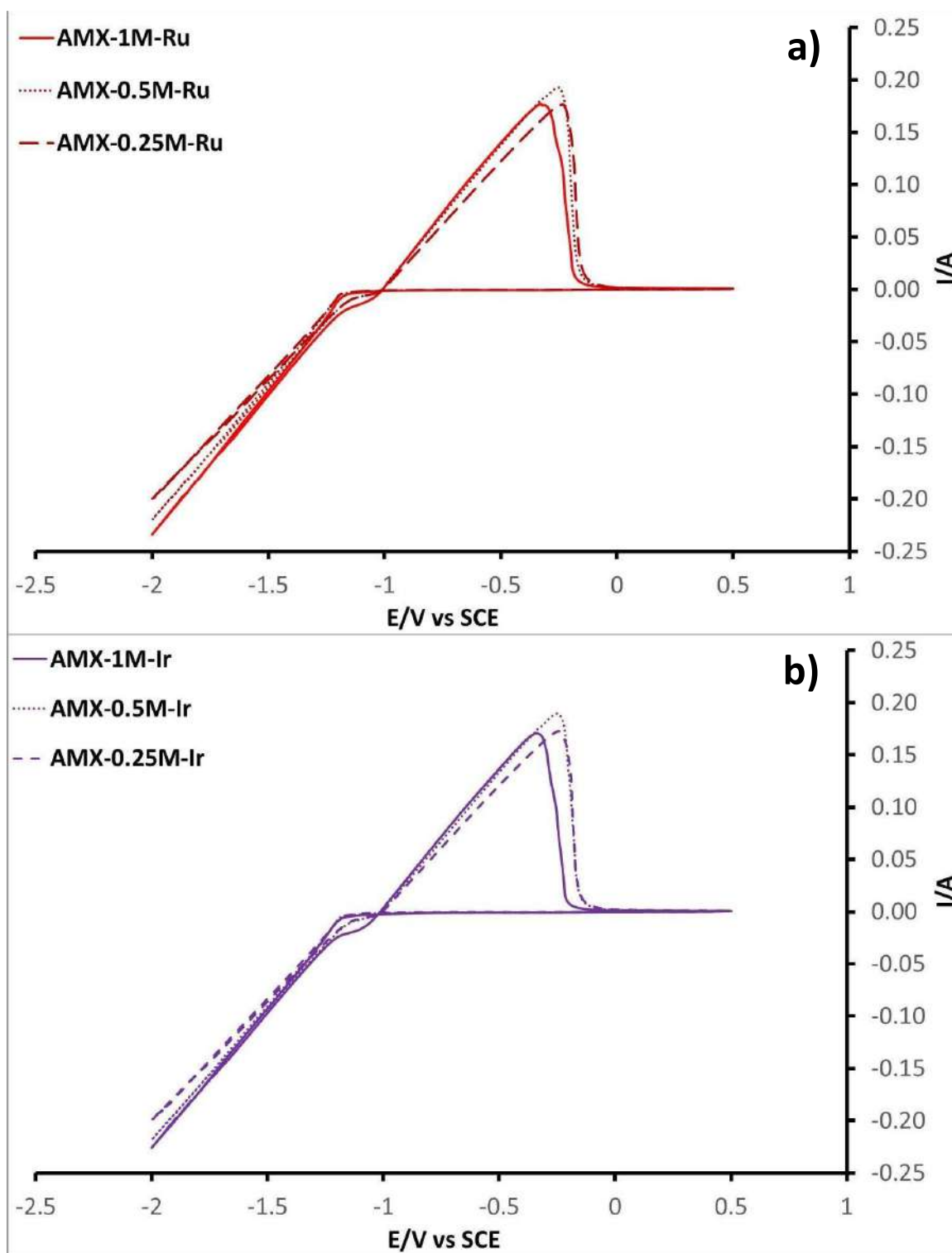


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMX y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y los ánodos de Ti|RuO₂ (a) y Ti|IrO₂ (b) a 25 mV/s.

En las Figuras 1 a y b se observa que durante el barrido catódico los procesos electroquímicos se desarrollan a potenciales prácticamente iguales; a -1.14 V vs ESC se observa el comienzo de depósito de manganeso con la formación de una capa de depósito distinguible a simple vista sobre el electrodo, mientras que a los -1.20 V vs ESC comienza la evolución masiva de hidrogeno acompañada con el incremento en la cantidad de depósito. Al realizar el barrido en sentido anódico se observa el cruce característico de los procesos de nucleación en electrodepositos a los -1.005 V vs ESC con cualquiera de las soluciones anolíticas utilizadas y con ambos electrodos DSA. Al continuar con el barrido anódico se observa un proceso de oxidación a los -0.243 , -0.263 y -0.332 V vs ESC al utilizar los anolitos de 0.25 , 0.5 y 1 M de H_2SO_4 respectivamente; este comportamiento es idéntico con ambos electrodos DSA.

Por otro lado, se observa que las corrientes alcanzadas al utilizar ambos electrodos DSA son similares. Sin embargo, el efecto de las diferentes soluciones anolíticas es más notorio; al final del barrido catódico se alcanzaron -0.200 , -0.217 y -0.230 A con los anolitos de 0.25 , 0.5 y 1 M de H_2SO_4 respectivamente. Mientras que durante el barrido anódico la máxima respuesta de corriente es alcanzada en el proceso de oxidación, que alcanza valores de 0.176 , 0.191 y 0.180 A con los anolitos de 0.25 , 0.5 y 1 M de H_2SO_4 respectivamente. Las respuestas de corriente son similares con ambos electrodos DSA tanto en el barrido anódico como en el catódico.

Las Figuras 2 a y b muestra la voltamperometría cíclica obtenidas utilizando la solución catolítica las soluciones anolíticas de 0.25 , 0.5 y 1 M de H_2SO_4 , al utilizar la membrana aniónica AMI 7001s con el DSA modificado de $Ti|RuO_2$ (a) y el de $Ti|IrO_2$ (b).

Se observa que durante el barrido catódico los procesos electroquímicos se desarrollan a los mismos potenciales que con la membrana Neosepta AMX (-1.14 V vs ESC para el depósito de manganeso, -1.20 V vs ESC para la evolución masiva de hidrogeno y el cruce de nucleación en los -1.005 V vs ESC) y es idéntico con ambos electrodos DSA y con las tres soluciones anolíticas. Al continuar con el barrido anódico se desarrolla un proceso de oxidación a los -0.236 , -0.307 y -0.247 V vs ESC con los anolitos de 0.25 , 0.5 y 1 M de H_2SO_4 respectivamente, al utilizar los electrodos DSA de $Ti|RuO_2$.

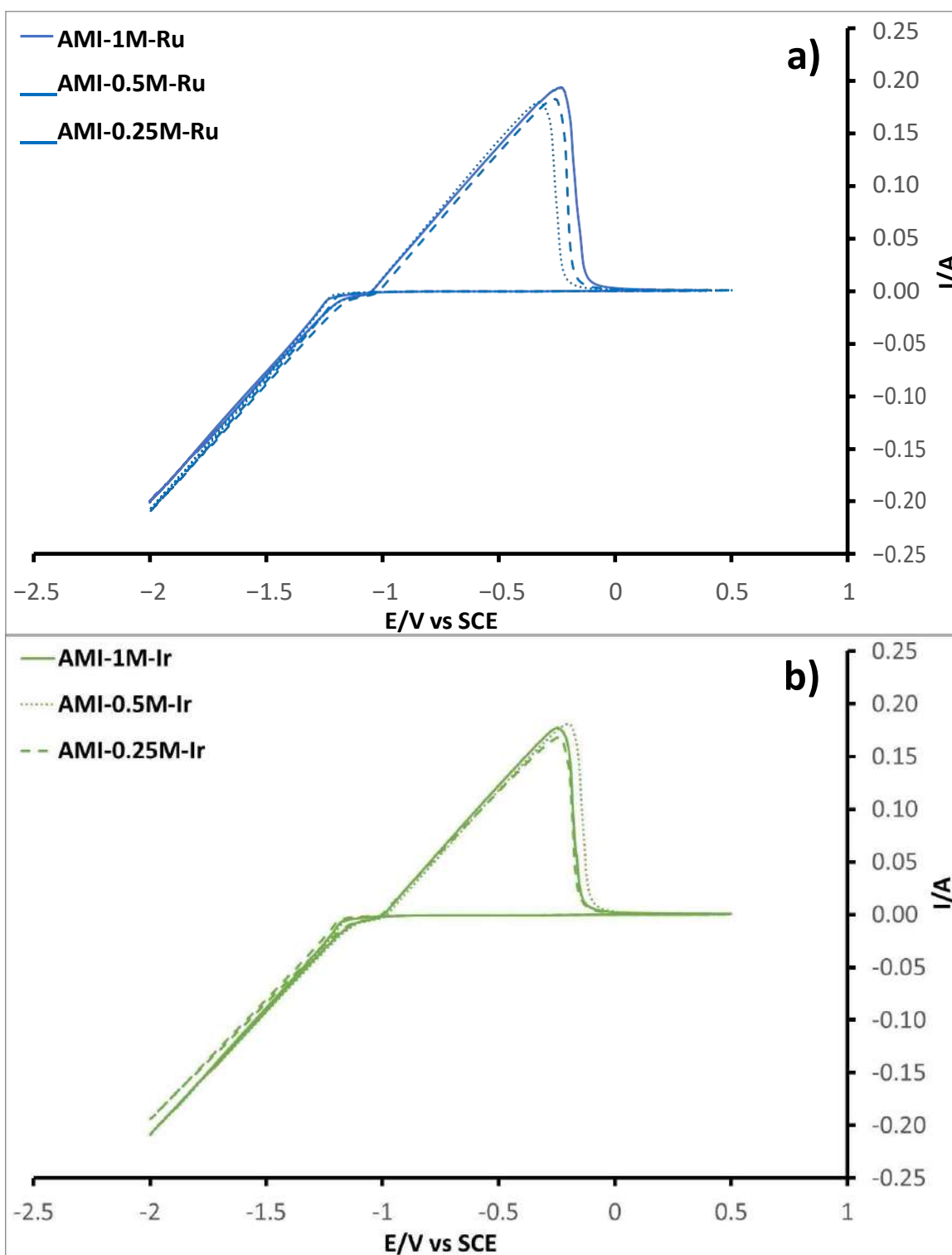


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas utilizando la membrana AMI y los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M con un arreglo de electrodos con cátodo de Ti y los ánodos de Ti|RuO₂ (a) y Ti|IrO₂ (b) a 25 mV/s.

Al utilizar el electrodo DSA de Ti|IrO₂ se observa que los procesos electroquímicos de oxidación en el barrido anódico se desarrollan a los -0.257, -200 y -0.247 V vs ESC con los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H₂SO₄ respectivamente.

Del lado de las corrientes, los valores alcanzados al final del barrido catódico son -0.201 A para el anolito de 1 M y -0.210 A para las soluciones 0.5 y 0.25 M con el DSA de Ti|RuO₂; así como de -0.200 A para la solución de 0.25 M y -0.210 para los anolitos de 1 y 0.5 M, al utilizar los DSA de Ti|IrO₂. Mientras que las corrientes de oxidación alcanzan valores de 0.192, 0.176 y 0.180 A con el DSA de Ti|RuO₂ y 0.178, 0.180 y 0.168 A con el DSA de Ti|IrO₂, cuando se utilizan los anolitos de 0.25, 0.5 y 1 M de H₂SO₄ respectivamente.

Al analizar el comportamiento observado en las Figuras 1 y 2 (a y b) es evidente que la concentración de la solución anolítica, la naturaleza del ánodo o la membrana aniónica utilizada no tiene efecto sobre el potencial al cual se desarrollan los procesos electroquímicos de reducción, mientras que su impacto sobre los procesos de oxidación es muy limitado y no muestra alguna tendencia clara. Sin embargo, las corrientes presentan resultados mas interesantes; al utilizar la membrana Neosepta AMX se observa que la respuesta de corriente del lado catódico incrementa conforme la concentración de H₂SO₄ incrementa; en el caso de las corrientes de oxidación, la respuesta es prácticamente igual al utilizar los anolitos a 0.25 y 1 M, pero es mayor con la solución a 0.5 M. Este comportamiento indica que a pesar de que una mayor concentración de ácido sulfúrico en el anolito incrementa la cantidad de materia transformada por reducción en el lado catódico, la mayor cantidad de depósito de manganeso se obtiene al utilizar la dilución a 0.5 M, seguida de la de 0.25 M; mientras que, al utilizar el anolito con la mayor concentración de ácido sulfúrico, el incremento en la corriente de reducción puede ser atribuido a un aumento en la evolución de hidrogeno.

En el caso de la membrana AMI 7001s se observa que las respuestas de corriente son prácticamente iguales y no muestran una tendencia clara; este mismo comportamiento se observa con las corrientes de oxidación. La falta de una tendencia clara en las respuestas de corriente indica que los efectos de la concentración del anolito sobre los procesos catódicos se encuentran más controlados con la membrana AMI 7001s.

Finalmente se observa que la naturaleza de los ánodos no afecta el comportamiento de los procesos electroquímicos de reducción.

4. CONCLUSIONES

La membrana aniónica Neosepta AMX demostró beneficiar el depósito de manganeso cuando se utiliza un anolito con una concentración de 0.5 M de H₂SO₄, mientras que una concentración mayor propicia la evolución de hidrogeno; mientras que con la membrana AMI 7001s las respuestas de corriente mantiene un comportamiento prácticamente igual con los tres anolitos utilizados. Por otro lado, ninguna de las condiciones evaluadas tuvo efecto sobre la termodinámica de los procesos electroquímicos de reducción.

De igual manera los electrodos DSA utilizados no presentaron efecto alguno sobre los procesos de electroquímicos desarrollados, ya sea en la respuesta de corriente o en el potencial al cual se llevan a cabo

Es importante señalar que es necesario realizar estudios de macroelectrolisis que permitan vislumbrar de manera más completa los efectos de la concentración del anolito, naturaleza del ánodo y membrana aniónica utilizada sobre la cinética del depósito de manganeso y la eficiencia final del proceso.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT y la UAEH por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Díaz-Arista, P., Antaño-López, R., Meas, Y., Ortega, R., Chaínet, E., Ozil, P., & Trejo, G, *Electrochemical acta*, p.51(21), Vol. 4393-4404 (2006).
- [2] Ministerio de Economía. *The mexican automotive industry: current situation, challenges and opportunities*. Ciudad de México: ProMéxico, p.22-41 & 42-71 (2016).
- [3] Liu, B., Zhang, Y., Lu, M., Su, Z., Li, G., & Jiang, T., *Minerals Engineering*, p. 286-303, Vol. 131.
- [4] W. Zhang & C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*, p. 89, Vol. 137 (2007).
- [5] Rojas-Montes, J. C., Pérez-Garibay, R., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 65-7, Vol. 803 (2017).

DIVISIÓN 3

Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica (EMB)

TRANSFERENCIA HOMOGÉNEA DE CARGA ENTRE ESPECIES INTERMEDIARIAS ANTRAQUINÓNICAS Y OXÍGENO EN ACETONITRILLO

EMB-O1

G. Rocha-Ortiz¹, M. E. Tessensohn², M. Salas-Reyes³, R. Flores-Moreno⁴, R. D. Webster², P. D. Astudilo-Sánchez^{1*}.

¹Departamento de Ciencias básicas y aplicadas. Centro Universitario de Tonalá. Universidad de Guadalajara. Av. Nvo. Periférico. No. 555. Ejido Sn. José Tateposco. CP. 45425, Tonalá, Jalisco México.

²Division of Chemistry and Biological Chemistry, School of Physical and Mathematical Sciences, Nanyang Technological University, Singapore, 637371, Singapore.

³Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica. Unidad Universidad Veracruzana. Luis Castelazo Ayala, S/N CP 911190, Xalapa, Veracruz, México.

⁴Departamento de Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán, 1421, C. P. 44430. Guadalajara Jalisco, México.

*E-mail: pablo.astudillo@cutonala.udg.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se presenta el comportamiento electroquímico de los aniones de antraquinona: 1-amino 4-hidroxi 2-fenoxi 9,10-antracenediona, conocido como rojo disperso 60 (RD60) y 9, 10-antraquinona (AQ), en soluciones de acetonitrilo, en presencia de oxígeno y trazas de agua. Se observa que el primer proceso de reducción de RD60 se ve afectado por la inclusión de agua proveniente del solvente, verificando por simulación voltamperométrica la interacción entre el anión radical y el agua. A través de voltamperometría cíclica se observó un proceso de transferencia homogénea de carga entre el anión radical del compuesto RD60 con oxígeno molecular, siendo caracterizada por electrólisis a potencial controlado. Finalmente, se obtuvo el valor de la constante de equilibrio de la reacción homogénea redox ($K_{eq} = 2.013$) derivada de la diferencia entre el potencial formal de reducción de RD60 y O_2 (-0.9955 y -0.9770 respectivamente, ambos vs Ag/Ag^+). Los mismos procesos fueron realizados con AQ y O_2 obteniendo un valor de $K_{eq} = 4.392$.

Palabras Clave: oxígeno, antraquinona, rojo disperso 60, reacción homogénea redox.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos quinónicos participan como acarreadores de electrón y de protón en procesos biológicos, por lo cual presentan propiedades electroquímicas relevantes [1-3]. En este sentido, se sabe que el comportamiento electroquímico de las quinonas siguen un doble proceso sucesivo de transferencia de electrón, desarrollando el anión ($Q^{\bullet-}$) y el dianión (Q^{2-}) respectivamente [4-6], con un coeficiente de transferencia cercano a 0.5 en solventes orgánicos apróticos [7]. Bajo esta condición, los compuestos derivados de antraquinona han sido ampliamente utilizados como catalizadores de oxígeno (O_2) en superficie modificadas de electrodos de carbón vítreo, donde la quinona es depositada e inmovilizada sobre el electrodo [8-12]. Sin embargo, dicha molécula puede desencadenar la reducción de O_2 en solución. En este caso, los intermediarios quinónicos pueden ser producidos in situ sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo en presencia de O_2 , siendo fuertemente influenciado por un proceso de transporte difusional [13], donde la transferencia de carga entre la especie reducida de quinona y el sustrato se ubica en el rango de 1×10^9 a $1 \times 10^{10} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ para la mayoría de los solventes [14].

De esta manera, el propósito de este trabajo es estudiar la reducción catódica de los derivados de antraquinona en acetonitrilo, examinar las propiedades redox de su intermediario electrogenerado en presencia de agua y caracterizar por voltametría cíclica y electrólisis a potencial controlado la reacción de transferencia de carga homogénea en solución.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Químicos

1-Amino-4-hidroxi-2-fenoxi-9,10-antracenediona (DR60) grado técnico fue adquirido de Almacenes Químicos y Anilinas S.A. de C. V. y fue purificado de acuerdo a la literatura [15]. 9,10-Antraquinona (AQ, 97%) fue adquirido de Sigma-Aldrich y fue utilizado tal como fue recibido. Acetonitrilo (grado analítico) fue obtenido por RCI Labscan Limited y secado sobre una malla molecular de 3 Å antes de usarse. Malla molecular de 1/16 in de tamaño y poro de 3 Å fue obtenida de Fluka. Electrolito soporte $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ fue preparado por reacción equimolar de una solución acuosa de 65 % HPF_6 (Alfa Aesar) y un 40 % de solución acuosa de $n\text{-Bu}_4\text{NOH}$ (Alfa Aesar), enjuagando el precipitado resultante con agua caliente, recristalizando tres veces con

etanol y secando a vacío a 413 K por 6 horas. Aire de alta pureza (Alpha gaz) fue utilizado como fuente de oxígeno (O_2) en el compartimiento de las soluciones de trabajo.

2.2. Mediciones de contenido de humedad

Un titulador coulométrico Mettler Toledo DL32 fue utilizado para realizar titulaciones Karl Fischer con soluciones (Riedel-de Haën) HYDRANAL-Coulomat AG y CG en los compartimientos de anólito y catolito, respectivamente. Para obtener el contenido de agua, una jeringa a vacío (SGE Analytical Science) fue utilizada para extraer 5 mL de una alicuota para titulación de Karl Fischer. La medición fue obtenida dentro de una caja de control de humedad (Coy Laboratory Products) que fue mantenida a un valor inferior de 30% de humedad relativa.

2.3. Preparación de soluciones anhidras

Para experimentos de voltamperometría cíclica, acetonitrilo seco (preparado por malla molecular activada 3 Å por 24 horas) fue utilizado para realizar una solución 1.0 mM de DR60 y 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$, con electrolito soporte previamente seco bajo vacío a 433 K por 6 horas. La solución fue transferida a una jeringa a vacío (SGE Analytical Science) conteniendo malla molecular 3 Å, la cual fue secada previamente bajo vacío a 433 K por 6 horas. Consecuentemente, la jeringa fue mantenida lejos de la luz y bajo atmósfera de nitrógeno por 24 horas. Antes de cada experimento de voltamperometría cíclica, 25 mL de soluciones de trabajo fue medida e inyectada a las celdas electroquímicas que fue calentada a 373 K por una hora y refrescada bajo atmósfera de argón a temperatura ambiente. La solución fue desoxigenada con gas argón.

2.4. Voltamperometría cíclica

Experimentos de voltamperometría cíclica fueron desarrollados con un potenciostato Eco Chemie Autolab PGSTAT302N con un arreglo de celda de tres electrodos, utilizando como electrodo de trabajo un electrodo de carbón vítreo de 3mm de diámetro (Metrohm), como contraelectrodo un alambre de platino (Metrohm) y un microelectrodo de referencia de alambre de plata (eDAQ) conectado a una solución de prueba a través de un puente salino que contiene 0.5 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ en CH_3CN . Todos los experimentos voltamperométricos fueron logrados en una celda de Faraday a temperatura ambiente bajo una atmósfera de argón a velocidades de

barrido de 0.1, 0.3, 0.5, 1.0, 3.0 y 5.0 V·s⁻¹, a un paso de potencial < 2.5 mV. Los experimentos voltamperométricos en presencia de O₂ fueron logrados añadiendo O₂ de aire comprimido a alta saturación en las soluciones de AQ, DR60 y electrolito soporte. El electrodo de trabajo fue sistemáticamente pulido en una almohadilla de pulido Buehler y enjuagado con agua ultrapura.

2.5. *Electrolisis a potencial controlado*

Los experimentos de electrólisis a potencial controlado fueron realizados en una celda de electrólisis de dos compartimentos separada con un vidrio fritado de porosidad no. 5 (1.0 - 1.7 μm). Dos cilindros de carbón vítreo del mismo tamaño fueron utilizados como electrodos de trabajo y contraelectrodo, situados simétricamente uno con respecto al otro. Como electrodo de referencia fue utilizado un electrodo de alambre de plata. Se realizaron soluciones de 25 mL en ambos compartimentos, las cuales fueron desoxigenizadas y agitadas a través de argón de alta pureza. Las soluciones fueron preparadas a una concentración de 1.7 mM de AQ y de DR60 con 0.1 M n-Bu₄NPF₆. Dicha concentración está basada en la solución a saturación de O₂ proveniente de aire comprimido en las mismas condiciones (1.7 mM) tal como está reportado en la literatura [16]. El número de electrones envueltos en el proceso de electrólisis fue calculado utilizando la ley de electrólisis ($n = Q/NF$ donde n es el número de electrones transferidos por molécula, Q es la cantidad de carga (C), N es el número de moles de quinona (mol) y F es la constante de Faraday (96,485 C·mol⁻¹).

2.6. *Proceso de simulación*

La simulación fue realizada utilizando el software DigiElch 8FD, empleado para simulación de experimentos electroquímicos (<http://www.elchsoft.com>) [17]. Fue utilizada una difusión plana. El coeficiente de difusión para DR60 ($1.5 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) y AQ ($2. \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$) fueron estimados de acuerdo a la literatura [18]. En el caso de difusión el coeficiente de difusión de O₂, fue obtenido de las referencias [16].

2.7. *Espectroscopía in situ UV-Vis.*

El procedimiento para la espectroscopía electroquímica in situ UV-vis fue utilizando una celda de capa fina ópticamente semi-transparente (OSTLE) descrita en la literatura [19].

2.8. Teoría de funciones de densidad.

Todos los cálculos fueron realizados utilizando el software de Monk2 [20]. El nivel de teoría corresponde a los cálculos de funciones de densidad con una funcionalidad de intercambio-correlación PBE [21, 22], pero usando densidades funcionales para los cálculos de correlación de intercambio de energía funcional [23]. El conjunto de bases empleado en todos los casos fue TZVP [24] con bases auxiliares GEN-A2 generadas automáticamente de acuerdo al rango de exponentes TZVP [25-27]. Una malla de integración numérica de calidad media fue empleada [28]. Las imágenes de geometría molecular y las gráficas de orbitales fueron empleadas con el software de visualización MOLDEN [29].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La respuesta voltamperométrica de RD60 hacia potenciales catódicos, muestra dos ondas correspondientes a la transferencia sucesiva de electrón de la quinona, donde se genera el anión radical y el dianión, de manera respectiva. Dicho comportamiento es común a los compuestos quinónicos [4-6]. Se sabe que los compuestos antraquinónicos pueden formar puentes de hidrógeno entre aniones quinónicos electrogenerados y las moléculas de agua contenidas en la solución [30-34]. Por lo cual fue necesario medir el contenido de agua dentro de la solución de trabajo a partir de las condiciones más anhidras posibles. Después, a través de un proceso de simulación voltamperométrica, se incluyeron dos reacciones de puentes de hidrógeno del anión radical RD60^{•-} con agua y se obtuvieron los parámetros cinéticos y termodinámicos, mostrados en la tabla 1, los cuales fueron reproducibles para diferentes concentraciones de agua (onda 1-1', figura 1) y diferentes velocidades de barrido.

En la caracterización del anión radical de RD60 (mismo que fue confirmado por espectroscopia in-situ Uv-vis y teoría de funciones de densidad), se observó una reacción de transferencia homogénea de carga [35, 36] en presencia de oxígeno, donde la onda de reducción de O₂ a saturación (línea triangular en figura 2) se superpone con la onda de reducción de RD60 (línea sólida en figura 2), complicando la identificación de las respuestas individuales (línea circular en figura 2). Este proceso consiste en la presencia de un par redox P/R^{•-} (E^o_{P/R^{•-}}) que es llamado mediador, el cual desencadena una reacción redox en el electrodo, obteniendo su radical R^{•-}, el cual reacciona con el sustrato A/B^{•-} (E^o_{A/B^{•-}}) a través de una transferencia homogénea de

carga, para desencadenar el material inicial P y el producto B[•]. En ausencia de sustrato, el mediador tiene la capacidad de desencadenar una reacción redox reversible de un electrón, la cual es la respuesta de RD60. Por otro lado, el O₂ sigue una reacción cuasi-reversible, tal como es reportado en la literatura [16]. Sin embargo, la adición de O₂ a saturación dentro de la solución de trabajo de RD60, produce un incremento en el pico catódico 2 (-100 μA), así como una disminución en el pico anódico 2' (22 μA), produciendo una pérdida parcial de la reversibilidad del barrido reversible [13].

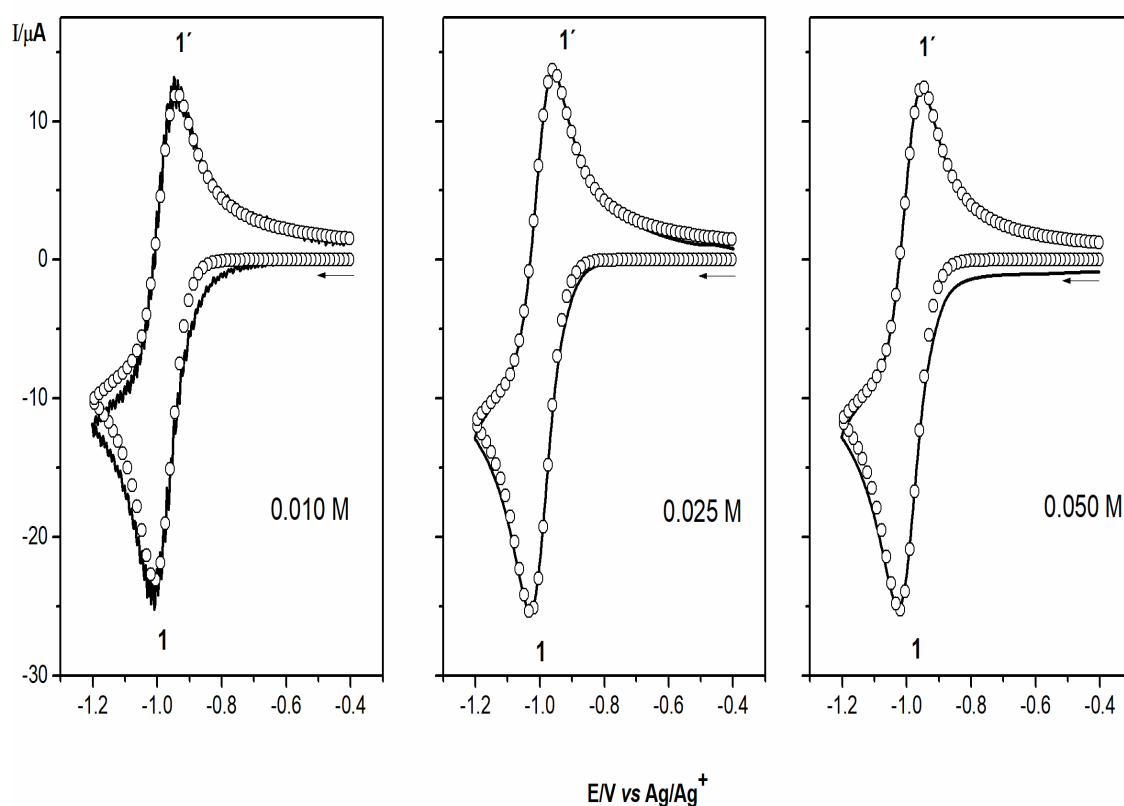


Figura 1. Respuesta voltamperometrica cíclica de 1mM RD60 en CH₃CN en 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ a velocidad de barrido de 0.1 V·s⁻¹ a temperatura ambiente, a diferente concentración de agua; voltamperogramas simulados (círculos) y experimental (línea sólida).

Debido a que la presencia de oxígeno desencadena la reacción de transferencia homogénea de carga, fue necesario caracterizar la respuesta de O₂, inyectándolo en una solución de trabajo que contenía electrolito soporte seco. A saturación, la concentración de O₂ dentro de la solución de trabajo es de 1.7 mM, de acuerdo a lo reportado en la literatura [16], obteniendo una respuesta voltamperométrica cuasireversible ($k_s = 0.05$) a un potencial de -0.977 V.

Tabla 1: Parámetros de ajuste de simulación de los experimentos voltamperométricos de la reducción de RD60* en 0.1 M *n*-Bu₄PF₆ en acetonitrilo a 25 °C.

Reacción de electrodo	E° (V)	A	k _s (cm/s)
RD60 - e → RD60 ⁻	-0.9955	0.5	0.91
Reacción Química	K _{eq}	k _f	k _b
RD60 ⁻ + H ₂ O → (RD60 ⁻)(H ₂ O)	30-100	15 – 150	0.5 -1.5
(RD60 ⁻)(H ₂ O) + H ₂ O → (RD60 ⁻)(H ₂ O) ₂	0.0012- 0.010	0.2 – 0.6	50 -100

*coeficiente de difusión = 1.5 x 10⁻⁵ cm²·s⁻¹.

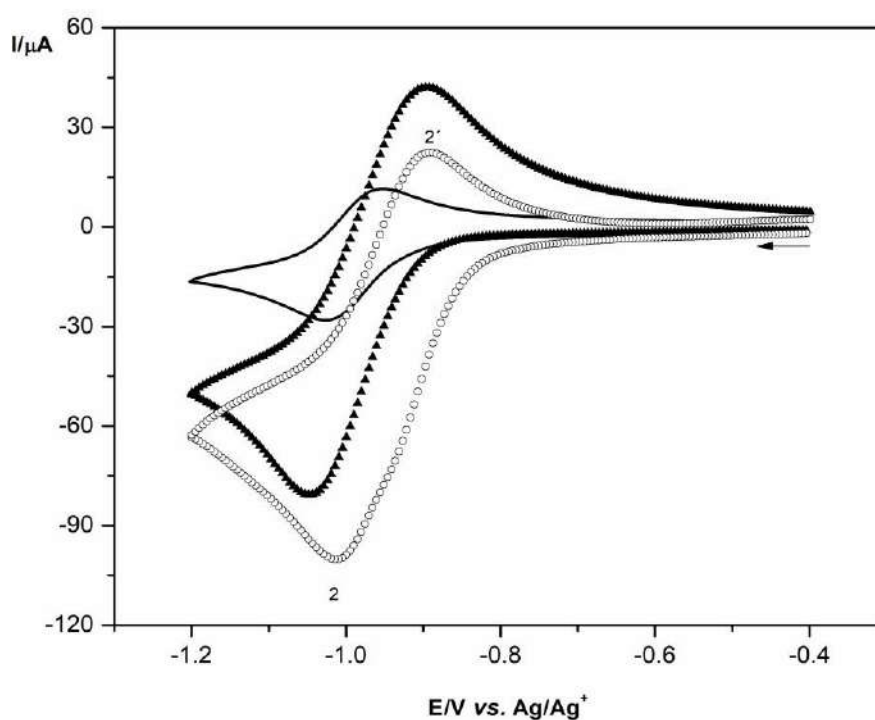


Figura 2. Respuesta voltamperometrica cíclica de 1mM RD60 (línea sólida) oxígeno en saturación (triangulo) y RD60 en presencia de oxígeno a saturación (círculo, 2 -2'). Todos los experimentos fueron logrados en en CH₃CN conteniendo 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆ a velocidad de barrido de 0.1 V·s⁻¹ a temperatura ambiente.

La reacción de transferencia homogénea de carga presenta una constante de equilibrio (**K_{eq}**, ecuación 1), que es calculada a partir de la diferencia de los valores de potencial formal del sustrato y del mediador (ecuación 2). Su identificación permite conocer el sentido que favorece la reacción [13].

$$K_{eq} = \frac{[P][B^{\bullet-}]}{[R^{\bullet-}][A]} \quad (1)$$

$$E^{\circ'}_{A/B^{\bullet-}} - E^{\circ'}_{P/R^{\bullet-}} = \frac{RT}{F} \ln K_{eq} \quad (2)$$

Tomando en consideración los valores de potencial formal estándar obtenidos, el valor de K_{eq} fue de 2.013 a 298 K, desplazando la reacción hacia la derecha, considerando el anión radical RD60^{•-} como mediador y el O₂ como sustrato. Sin embargo, debido al solapamiento de las ondas, es posible que el anión superóxido O₂^{•-} actúe también como mediador y el RD60 actúe como sustrato. Bajo estas condiciones el valor obtenido ($1/K_{eq}$) fue de 0.496. Analizando el valor de la constante de equilibrio estimada para la reacción de transferencia homogénea de carga, se puede considerar que el incremento en el pico de corriente obtenido se debe al hecho de tener mayor concentración de O₂ en la solución de trabajo, comparado con la concentración de RD60, de manera aislada, así como a la contribución de la reacción redox homogénea que regenera el colorante RD60. Esto último se basa en el valor de la constante obtenida ($K_{eq} = 2.013$).

Con la finalidad de obtener más evidencia de la reacción homogénea redox entre el RD60 y el O₂ y tomando en consideración que las especies intermediarias antraquinónicas son coloridas [37-38]; se realizaron electrólisis a potencial controlado de RD60 (concentración de 1.7 mM, a una carga de 3.2 C con un valor de potencial constante de -1.2 V vs Ag/Ag⁺) para desencadenar su anión y analizar el comportamiento en presencia de O₂. La solución de trabajo en estado neutro presentó una coloración roja. Una vez que se generó el anión radical, se observó un cambio de coloración a azul intenso. Ya obtenido el anión radical de RD60, se inyectó O₂ a saturación (1.7 mM) dentro de la solución de trabajo para promover la reacción homogénea redox entre el anión RD60 y el O₂, observando un cambio de coloración de azul intenso a morado, tal como se observan en la figura 3. Este cambio de coloración sugiere que el consumo parcial del anión RD60 que está presente y la formación parcial de la especie neutra RD60. Por otro lado, se realizó la electrólisis a potencial controlado de O₂ a saturación para generar el anión superóxido y adicionar el RD60 neutro en búsqueda de cambios de coloración en las soluciones de trabajo. La electrólisis fue suspendida a un valor de 4.1 C de carga acumulada, con un valor de potencial constante de -1.17 V vs Ag/Ag⁺. En este punto, la especie neutra RD60 fue introducida dentro de la solución de superóxido, y la solución, inicialmente transparente, se tornó azul oscuro, tal como se muestra en la figura 4. El cambio en la coloración confirma la formación parcial del anión

radical RD60 que procede de la reacción de transferencia homogénea electrónica desde el superóxido formado al colorante RD60 neutro.

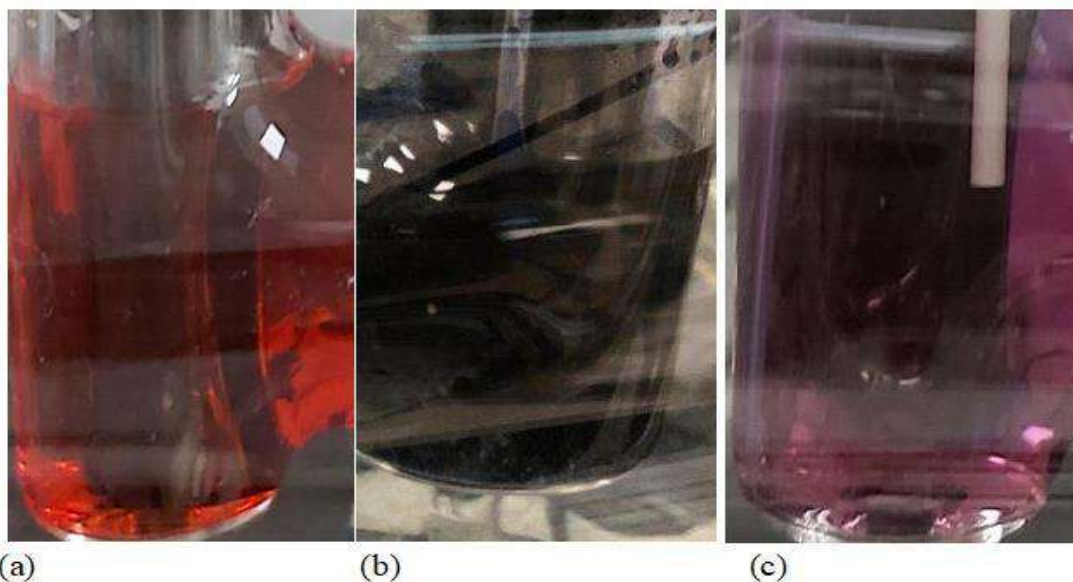


Figura 3. Variación de color de soluciones de trabajo de RD60 (1.7mM): a) solución de trabajo neutra RD60; b) solución de trabajo RD60 electrolizada c) solución de trabajo RD60 electrolizada, después de ser burbujeada con O_2 . La electrólisis a potencial controlado de RD60 fue lograda en 0.1 M $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ a 25 °C, a un valor de potencial de a -1.2 V.

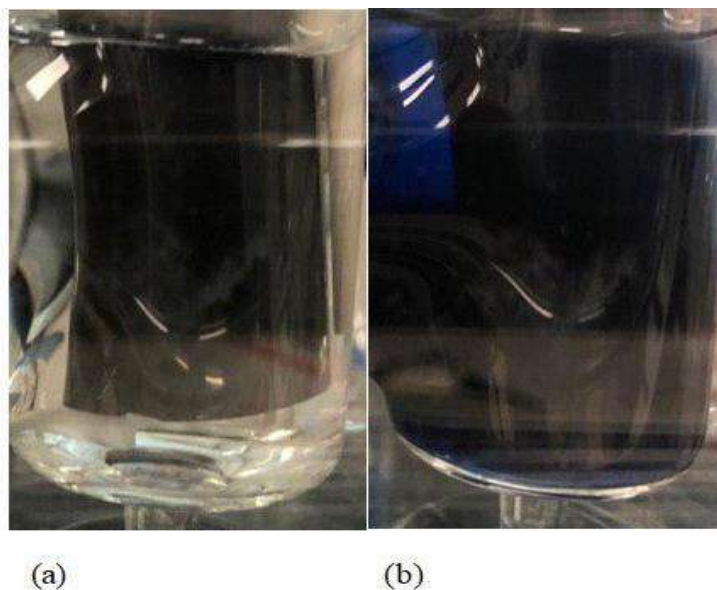


Figura 4. Variación de color de soluciones de trabajo de O_2 (1.7 mM): a) solución de trabajo electrolizada de O_2 ; b) solución de trabajo de O_2 reducida, después de ser añadido RD60. La electrólisis a potencial controlado de O_2 fue lograda en 0.1 $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6/\text{CH}_3\text{CN}$ a 25 °C, a un valor de potencial de -1.17 V.

4. CONCLUSIONES

Los resultados experimentales de este estudio revelaron la influencia del contenido de agua en la respuesta voltamperométrica del primer pico de reducción de RD60, identificando por simulación voltamperométrica la formación de dos puentes de hidrógeno entre el anión radical RD60 y las moléculas de agua. A su vez, se observó la existencia de una reacción de transferencia homogénea de carga en presencia de O₂. Dicha evidencia fue confirmada por electrólisis a potencial controlado de RD60 y O₂. Finalmente fue calculada el valor de la constante de equilibrio que permite determinar la dirección de la reacción homogénea redox. Dicha experimentación fue realizada también utilizando AQ y O₂, obteniendo un valor de $K_{eq} = 4.392$. Los experimentos de electrólisis también confirmaron cambios de coloración, lo cual implica la existencia de la reacción de transferencia homogénea de carga.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca número 48051. También a PRODEP y PROESDE, así como al gobierno de Singapur por el apoyo de investigación del fondo Tier 1 Grant (RG3/19). De igual manera se agradece el apoyo a SI Man Tam por el apoyo técnico con los experimentos electroquímicos UV-vis; así como al Dr. José Benito Pelayo Vázquez por el apoyo técnico para la purificación y al Dr. Irán Fernando Hernández Ahuactzi por sus recomendaciones con los cálculos de RD60.

6. REFERENCIAS

- [1] J.Q. Chambers, Electrochemistry of quinones, in: S. Patai, Z. Rappaport (Eds.), *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, pp. 719, vol. 2, Wiley, New York, USA, (1988).
- [2] H. Inouye, E. Leistner, Biochemistry of quinones, in: S. Patai, Z. Rappaport (Eds.), *The Chemistry of Quinonoid Compounds*, pp. 1293, vol. 2, Wiley, New York, (1988).
- [3] P.D. Astudillo, J. Tiburcio, F.J. González, *J. Electroanal. Chem.* **604**, 57, (2007).
- [4] P.S. Guin, S. Das, P.C. Mandal, *Int. J. Electrochem.* **22** (2011).

- [5] N. Gamboa-Valero, P.D. Astudillo, M.A. González-Fuentes, M.A. Leyva, M.J. Rosales-Hoz, F.J. González. *Electrochim. Acta* **188**, 602,(2016).
- [6] Y. Hui, E.L.K. Chng, L.P. Chua, W.Z. Liu, R.D. Webster, *Anal. Chem.* **82**, 1928, 5, (2010).
- [7] Gao, X. Li, Y. Zhang, C. Huang, *ACS Omega* **4** 13721, 9, (2019).
- [8] A. Salimi, H. Eshghi, H. Sharghi, S.M. Golabi, M. Shamsipur, *Electroanalysis* **11**, 114, (1999)
- [9] B. Sljukic, C.E. Banks, R.G. Compton, *J. Iran. Chem. Soc.* **2**, 1,(2005).
- [10] A. Sarapuu, K. Vaik, D.J. Schriffrin, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **541**, 23, (2003)
- [11] K. Tammeveski, K. Kontturi, R.J. Nichols, R.J. Potter, D.J. Schriffrin, *J. Electroanal. Chem.* **515**, 101, (2001).
- [12] .M. Seinberg, M. Kullapere, U. Mäeorg, F.C. Maschion, G. Maia, D.J. Schiffrin, K. Tammeveski, *J. Electroanal. Chem.* **624**,151, (2008).
- [13] J. M. Savéant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry*, p.215, 2nd Ed., Wiley-Interscience, New Jersey, (2019).
- [14] M. Tarasevich, A. Sadkowski, E. Yeager, Oxygen electrochemistry, in: B. Conway, J. Bockris, E. Yeager, S. Khan, R. White (Eds.), *Comprehensive Treatise of Electrochemistry*, p. 301.Vol. 7, Plenum Press, New York, (1983).
- [15] D. Ukponmwan, C. Odilora, M. Ofor, Harold, S. Freeman. *Indian J. Fibre Text. Res.* **24**, 297, (1999).
- [16] P.S. Singh, D.H. Evans, *J. Phys. Chem. B* **110**,637, 1, (2006)
- [17] M. Rudolph, *J. Electroanal. Chem.* **543**, 23, (2003).
- [18] D.P. Valencia, F.J. González, *Electrochem. Commun.* **13**, 129, (2011).
- [19] R.D. Webster, G.A. Heath, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3**, 2588, (2001).
- [20] G. Geudtner, P. Calaminici, J. Carmona-Espíndola, J.M. del Campo, V.D. Domínguez-Soria, Roberto Flores-Moreno, G.U. Gamboa, A. Goursot, A.M. Köster, J.U. Reveles, T. Mineva, J.M. Vásquez-Pérez, A. Vela, B. Zúñiga-Gutiérrez, D.R. Salahub, *Willey Interdiscip. Rev. Comput. Mol. Sci.* **2**, 548, 4, (2012).
- [21] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 3865, (1996).
- [22] J.P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1396, (1997).
- [23] Andreas M. Köster, J. Ulises Reveles, M. Jorge, del Campo. *J. Chem. Phys.* **121**, 3147, 8, (2004).

- [24] Nathalie Godbout, Dennis R. Salahub, Andzelm Jan, Erich Wimmer, *Can. J. Chem.* **70**, 560, 2, (1992).
- [25] J. Andzelm, E. Radzio, D.R. Salahub, *J. Comput. Chem.* **6**, 520, 6, (1985).
- [26] Andzelm Jan, Nino Russo, Dennis R. Salahub. *J. Chem. Phys.* **87**, 6562, 11, (1987).
- [27] Patrizia Calaminici, Florian Janetzko, Andreas M. Köster, Roberto Mejia Olvera, Bernardo Zúñiga Gutiérrez. *J. Chem. Phys.* **126**, 044108, 4, (2007).
- [28] Andreas M. Köster, Roberto Flores-Moreno, J. Ulises Reveles, *J. Chem. Phys.* **121**, 681, (2) (2004).
- [29] G. Schaftenaar, J.H. Noordik, *J. Comput. Aided Mol. Des.* **14**, 123, (2000).
- [30] M.E. Tessensohn, H. Hirao, R.D. Webster. *J. Phys. Chem. C* **117**, 1081, (2013)
- [31] N. Gupta, H. Linschitz. *J. Am. Chem. Soc.* **119** 6384, 27, (1997).
- [32] M. Quan, D. Sanchez, M.F. Wasylikiw, D.K. Smith. *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 12847, 42, (2007).
- [33] R. Gulaboski, V. Markovski, Z. Jihe. *J. Solid State Electrochem.* **20**, 3229, (2016).
- [34] R. Gulaboski, I. Bogeski, P. Kokoskarova, H.H. Haeri, S. Mitrev, M. Stefova, J.P. Stanoeva, V. Markovski, V. Mirceski, M. Hoth, R. Kappl. *Bioelectrochemistry* **111**, 100, (2016).
- [35] C.P. Andrieux, P. Hapiot, J.M. Sáveant. *Chem. Rev.* **90**, 723, 5 (1990).
- [36] D. H. Evans, N. Xie. *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 315, (1983).
- [37] A.Ghosh, D. Amilan Jose, R. Kaushik, *Sensor. Actuator. B Chem.* **229**, 545, (2016).
- [38] D.R. Waring, *Comprehensive, Heterocycl. Chem.* **1**, 317, (1984).

EFFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DEL SUSTRATO SOBRE EL RENDIMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA DE UNA CÁMARA

EMB-O4

Y. Córdova Bautista¹, G. Martínez Pereyra^{1*}, M. E. Ojeda Morales¹, M. A. Hernández Rivera¹, J. G. Álvarez Ramírez¹

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. División Académica de Ingeniería y Arquitectura
E-mail*: gabriel.martinez@ujat.mx

RESUMEN

El aumento en el consumo de energía principalmente de combustibles fósiles y su combustión ha causado el cambio climático y aunado al agotamiento de estas fuentes de energía convencionales es necesario desarrollar fuentes de energía alternativas. La tecnología de celda de combustible microbiana para la generación de electricidad permite recuperar energía de desechos orgánicos a través del metabolismo microbiano. En este trabajo se estudió el rendimiento de una celda de combustible microbiana de una cámara (CCM) variando tres concentraciones de la demanda química de oxígeno (DQO) 2.5, 5.0 y 7.5 g L⁻¹. La mayor densidad de potencia (DP) se registró con la DQO de 7.5 g L⁻¹ con 47436.66 ± 765.69 mW m⁻², con eliminación de DQO del 30% y picos redox de -0.44 y 0.49 V que indican una transferencia mediada de electrones. Estos resultados muestran la importancia de la concentración en el funcionamiento de una CCM.
Palabras Clave: Bioenergía, *B. subtilis*, Celda de combustible microbiana.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible microbianas son consideradas como una tecnología prometedora para la producción de energía y la biodegradación simultánea de materia orgánica proveniente de los residuos. Las celdas de combustible microbianas son dispositivos electroquímicos que producen electricidad a partir de la oxidación anaerobia del sustrato. En la CCM los microorganismos son capaces de transformar la materia orgánica en CO_2 , agua y energía [1]. Para que la generación de energía en las CCMs sea eficiente, estas deben proporcionar hábitat adecuado para el bioelectrógeno a fin de mantener su crecimiento y actividades metabólicas [2]. Diversos factores como; la fuente de carbono, especie de microorganismo y condiciones de operación son esenciales para el funcionamiento correcto de una CCM. Dentro de estos, la fuente de carbono o la concentración del donador de electrones es un factor fundamental en el funcionamiento de una CCM, ya que de este depende la bioactividad de los microorganismos electrogénicos. Por lo tanto es importante conocer la concentración adecuada del sustrato o donador de electrones a fin de mejorar la eficiencia en la generación de energía en la CCM.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Establecimiento de experimento

2.1.1. Sistema bioelectroquímico

La CCM de una cámara con cátodo expuesto al aire se construyó de acrílico Plexiglas de 3mm de espesor. El biodispositivo se operó en modo batch y se basó en el diseño de reactor tubular de Tao et al. [3]. Consistió de una cámara horizontal cilíndrica (ánodo) de 10 cm de largo por 10 cm de diámetro con un volumen de trabajo de 700 mL. El ánodo fue de fieltro de grafito de 8 cm de diámetro por 1 cm de espesor y el cátodo fue una tela de carbón de 5x5 cm (40% Pt, 0.3 mg cm^{-2}). Para eliminar impurezas, antes de su uso los electrodos se mantuvieron sumergidos durante 24 horas en acetona. Después, fueron lavados con abundante agua desionizada. Después, se sujetaron mediante un alambre de aleación cobre-aluminio y se unieron por una resistencia de 220Ω . Y fueron separados por una membrana intercambiadora de protones nafion 117 ($183 \mu\text{m}$).

Como anolito se utilizaron 700 mL de agua residual sintética de la industria azucarera (Contenido en g L^{-1} : sacarosa; 2.50, 5 o 7.5 g, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$; 0.125 g, K_2HPO_4 ; 0.065, KH_2PO_4 ; 0.050,

(NH₄)HCO₃; 0.50, NaHCO₃; 4, KHCO₃; 4, extracto de levadura; 0.025) [4] y como electrógeno se utilizó la bacteria *B. subtilis* nativa de las aguas residuales de la industria azucarera.

2.1.2. Bioensayo

Se estableció un experimento unifactorial completamente aleatorizado con tres tratamientos por triplicado: la CCM en circuito abierto y las CCM con 2.5, 5 y 7.5 g L⁻¹ de DQO. A los resultados obtenidos se les aplicó la prueba ANOVA de Una-vía para un nivel de confianza del 95% y prueba de rangos múltiples de Tukey. A cada unidad experimental se le realizaron mediciones de parámetros eléctricos como Voltaje, DP y DQO de acuerdo a la NMX-AA-030/1 [1, 5]. Y La voltamperometría cíclica se realizó en Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 128N a un potencial Inicial de -0.8 V y final de 0.8 V, con velocidad de escaneo 50 mV/s y un número de segmentos de 20 [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El sistema de CCMs se operó aproximadamente por 70 horas, la DP se mantuvo estable para la DQO de 2.5 y 7.5 g L⁻¹. La potencia se generó debido a la liberación de electrones, producto del consumo de la fuente de carbono por parte de los microorganismos. La mayor DP se generó para la DQO de 7.5 g L⁻¹ con 47436.66 ± 765.69 mW m⁻² y la remoción de la DQO fue de un 30 %. La DP encontrada fue mayor que la reportada por Safitri y Rachmanto [7] con 2292.99 mW m⁻² a una concentración de la DQO de 1.41 g L⁻¹.

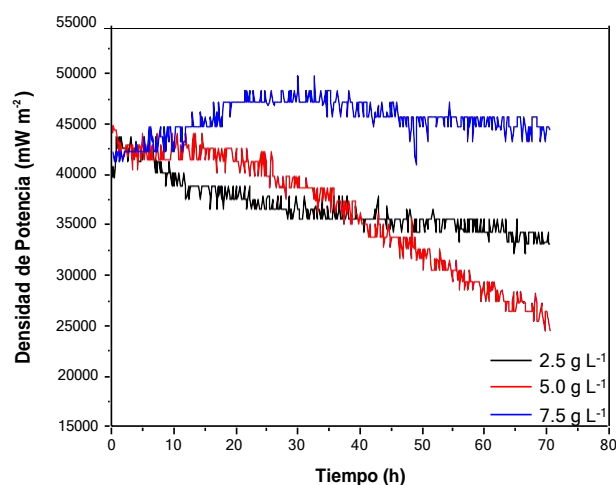
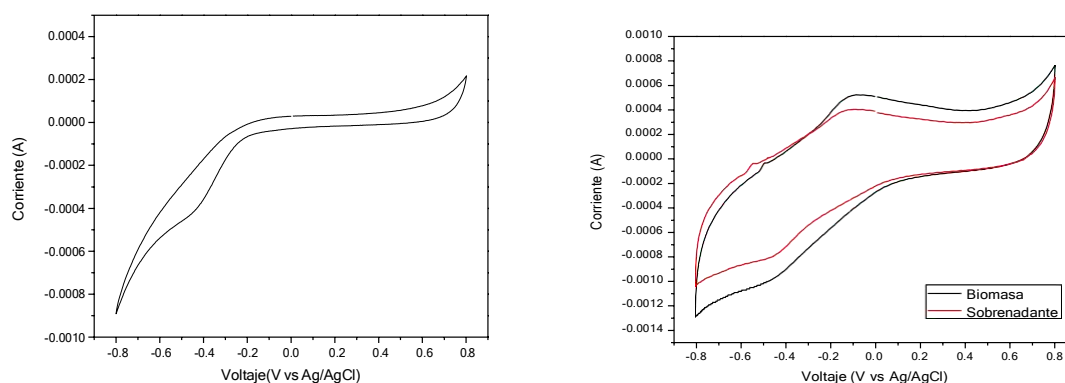


Figura 1. Perfiles de DP en función del tiempo para diferentes concentraciones de DQO.

En la Figura 2 se presenta la voltamperometría cíclica para el anolito fresco estéril, para el sobrenadante del anolito y anolito con biomasa electrogénica correspondiente a la CCM con DQO de 7.5 g L^{-1} . A las 70 horas se presentaron picos redox con potenciales negativos de -0.44 y -0.49 V, que de acuerdo a Roy et al. [8] corresponden a la producción de riboflavinas. Esto indica que la riboflavina que se está produciendo está actuando como un mediador de electrones entre *B. subtilis* y el ánodo en la CCM.

**Figura 2.** Voltamperograma cíclico: a) Anolito sintético estéril fresco y b) Anolito con biomasa suspendida y sobrenadante.

4. CONCLUSIONES

En esta investigación se ha presentado la evaluación del efecto de la concentración del donador de electrones. Siendo la concentración de la DQO de 7.5 g L^{-1} que genera la mayor densidad de potencia con $47436.66 \pm 765.69 \text{ mW m}^{-2}$ y simultáneamente se elimina un 30% de la DQO. El aumento controlado en la concentración de la DQO mantiene la estabilidad en la producción de energía en la CCM con una transferencia mediada de electrones.

5. AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de Biotecnología de la División Académica de Ingeniería y Arquitectura de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

6. REFERENCIAS

- [1] L. Ren, Y. Ahn, B.E. Logan, A two-stage microbial fuel cell and anaerobic fluidized bed membrane bioreactor (MFC-AFMBR) system for effective domestic wastewater treatment, *Environ. Sci. Technol.* 48, 4206 (2014).
- [2] Zhang, E., Yu, Q., Zhai, W., Wang, F., Scott, K. High tolerance of and removal of cefazolin sodium in single-chamber microbial fuel cells operation. *Bioresour Technol.* 249, 81 (2018).
- [3] Tao, Q., Zhou, S., Luo, J., Yuan, J. Nutrient removal and electricity production from using microbial fuel cell technique. *Desalination.* 365, 98 (2015).
- [4] Pradeed, N. V., Vidyashree, K. G. Pooja, J., Anupama, S., Laskshmi, P. Arun Kumar, J. M., Ankitha, K. Treatment of Sugar Industry Wastewater in Anaerobic Downflow Stationary Fixed Film (DSFF) Reactor. *Sugar Tech.* 16(1), 14 (2014).
- [5] SCFI, 2012. NMX-AA-030/1-SCFI-2012. Análisis de agua-Medición de la Demanda Química de Oxígeno en aguas naturales, residuales y residuales tratadas. - Método de prueba- Parte 1- Método de reflujo abierto.
- [6] Luo, J., Li, M., Zhou, M., Hu, Y. Characterization of a novel strain phylogenetically related to *Kocuria rhizophila* and its chemical modification to improve performance of microbial fuel cells. *Biosens Bioelectron.* 69, 120 (2015).
- [7] SafitriV., & RachmantoT. Pengaruh jenis elektroda terhadap power density pada microbial fuel cell dengan penambahan granular activated carbon. *Jurnal Envirotek.* 12(2) (2020).
- [8] Roy, J. N., Babanova, S., Garcia K. E., Cornejo, J., Ista, L. K., Atanassov, P. J.N. Catalytic biofilm formation by *Shewanella Oneidensis* MR.1 and anode characterization by expanded uncertainty. *Electrochimica Acta.* 126, 10 (2014).

DIVISIÓN 4

Electroquímica de materiales (EM)

ESTUDIO CINÉTICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PLATA SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS DE Pt A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES

EM-O1

J. A. Corona Castro^{1*}, L.H. Mendoza Huizar¹, G. A. Álvarez Romero¹, M. Rivera
Hernández², J. M. Sausedo Solorio¹, C. H. Ríos Reyes³

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la
Reforma, Hidalgo, México.

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México

³Universidad La Salle Pachuca, Pachuca de Soto, Hidalgo, México

*E-mail: corona.ja29@gmail.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Se realizó un estudio cinético de la electrodeposición de Ag sobre ultramicroelectrodos de Pt de 10, 15 y 25 μm de diámetro a partir de una solución acuosa que contiene AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M en condiciones de sobrepotencial mediante estudios potencioestáticos. Los transitorios de densidad de corriente analizados indican la existencia de dos procesos de nucleación y crecimiento 2D previos al proceso de nucleación y crecimiento 3D. En todos los casos, el número de sitios de nucleación activos depende del potencial.

Palabras Clave: plata, platino, ultramicroelectrodo, nucleación 2D.

1. INTRODUCCIÓN

Los recubrimientos de plata presentan una excelente conductividad eléctrica y una buena propiedad antidesgaste en rodamientos y componentes electrónicos, así como resistencia a las altas temperaturas y a la corrosión [1-3]. Estos recubrimientos se utilizan ampliamente a escala industrial en campos tecnológicos de alto rendimiento pertenecientes a la electrónica, la ingeniería eléctrica y la aeronáutica, así como en la industria alimentaria o en el diseño artístico de joyas y objetos de arte [1].

Los recubrimientos de Ag pueden obtenerse por electrodeposición, ya que esta técnica permite obtener recubrimientos uniformes con una excelente calidad a un bajo coste, y fácilmente escalables a nivel industrial [2]. La plata se ha electrodepositado sobre Pt [4-12], Cu [1,2,13-17], GCE [5,16,18-21], Au [5,22], Si [19,23], HOPG [21,24] y grafeno [4], entre otros sustratos. Los baños de recubrimiento basados en nitratos [7-13,20,23,24], cianuros [1,4,9,15-18,22], cloruros [5,9,17,19], bromuros [13] y sulfatos [22] son los más empleados. En general, se ha encontrado que el proceso de electrodeposición de la plata está controlado por la transferencia de masa y sigue un proceso de nucleación progresiva. Sin embargo, si el baño galvánico contiene iones de cloruro, el proceso de nucleación de la plata electrodepositada cambia a instantáneo [5,9,17,19]. De forma similar, la electrodeposición de plata sobre electrodos de sustratos de silicio muestra un claro cambio en el mecanismo de deposición, pasando de una nucleación progresiva a una instantánea [19,23]. El uso de baños de plata basados en nitratos disminuye la densidad de corriente necesaria para llevar a cabo la electrodeposición de plata. Además, un cambio en la concentración de nitratos en la solución permite controlar la rugosidad del depósito [10,12,13,15,23]. En los baños de plateado con cianuro, una mayor concentración de estos aniones provoca un mayor requerimiento energético para la electrodeposición de plata. Sin embargo, si se aumenta la concentración de iones de plata, el valor del potencial de electrodeposición se desplaza a potenciales más positivos [1,12,14,16]. Para una baja concentración de plata en el baño de recubrimiento se ha reportado una transición 2D-2D y 2D-3D en sustratos GCE, mientras que a mayor concentración de plata es posible obtener un crecimiento 3D. Asimismo, Nevers y otros han informado de que el uso de ultrasonidos durante el plateado puede modificar significativamente las microestructuras y la morfología de los depósitos sin necesidad de utilizar aditivos químicos [8]. Típicamente, los sustratos utilizados para electrodepositar plata involucran electrodos de trabajo con un diámetro

mayor a 1 mm, en estos electrodos se reportan diferentes controles cinéticos y diferentes comportamientos del sistema, dependiendo del material del electrodo utilizado [1-24].

Por otro lado, los microelectrodos o ultramicroelectrodos, ofrecen características electroquímicas únicas. Entre ellas se encuentran, además de su tamaño extremadamente pequeño, la minimización de los efectos de la resistencia de la solución y los tiempos de respuesta rápidos. El comportamiento electroquímico de los microelectrodos puede ser notablemente diferente del observado en los electrodos de tamaño convencional. Los UMEs han demostrado ser una herramienta conveniente para los estudios de electrodeposición, ya que su uso permite obtener un proceso controlado por difusión, sus pequeñas dimensiones permiten la formación y crecimiento de un pequeño número de núcleos o incluso núcleos individuales, reduciendo la mínima interferencia entre núcleos vecinos. Además, los efectos de los pequeños cambios en el estado de la superficie del sustrato pueden detectarse fácilmente en las mediciones electroquímicas [25,26]. Sin embargo, sólo se han realizado unos pocos estudios de electrodeposición utilizando UME, a pesar de las ventajas reportadas en comparación con los electrodos convencionales [25-29]. Hasta donde sabemos, hay pocos informes que estudien el proceso de electrodeposición de plata sobre UMEs de Pt. Por lo tanto, el propósito del presente estudio es determinar los potenciales de electrocristalización de Ag en soluciones amoniacales sobre una UME de Pt, a partir de estudios voltamétricos y potencioestáticos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Los electrodepósitos de Ag se obtuvieron a partir de una solución acuosa que contenía 1 mM de AgNO_3 + 0.1 M de NH_4NO_3 . Todas las soluciones se prepararon utilizando reactivos de grado analítico con agua ultrapura (sistema Millipore-Q) y se desoxigenaron burbujeando N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. En los experimentos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de 3 compartimentos. Una barra de Ag/AgCl y de grafito sirvió como electrodo de referencia y contraelectrodo, respectivamente. Como electrodos de trabajo se utilizaron ultramicroelectrodos de Pt de 10, 15 y 25 μm de diámetro, que se pulieron hasta conseguir un acabado de espejo y se ultrasonizaron antes de cada experimento. Los tres electrodos

permanecieron conectados a un potenciostato EPSILON y a un ordenador personal con el software BASi-Epsilon-EC durante los experimentos para mantenerlos bajo control y obtener los resultados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos del sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M sobre UMEs de Pt de diferentes diámetros. Obsérvese que el voltamperograma registrado sobre el UME de Pt de 10 μm presenta una mayor densidad de corriente, en comparación con los UMES de Pt de 15 y 25 μm . Esto se debe a que la difusión radial aumenta, en gran medida, el transporte de masa hacia y desde la superficie del electrodo a medida que el tamaño de la UME disminuye. Como resultado, la densidad de corriente registrada en este ultramicroelectrodo está relacionada con una mayor difusión radial en comparación con los otros electrodos.

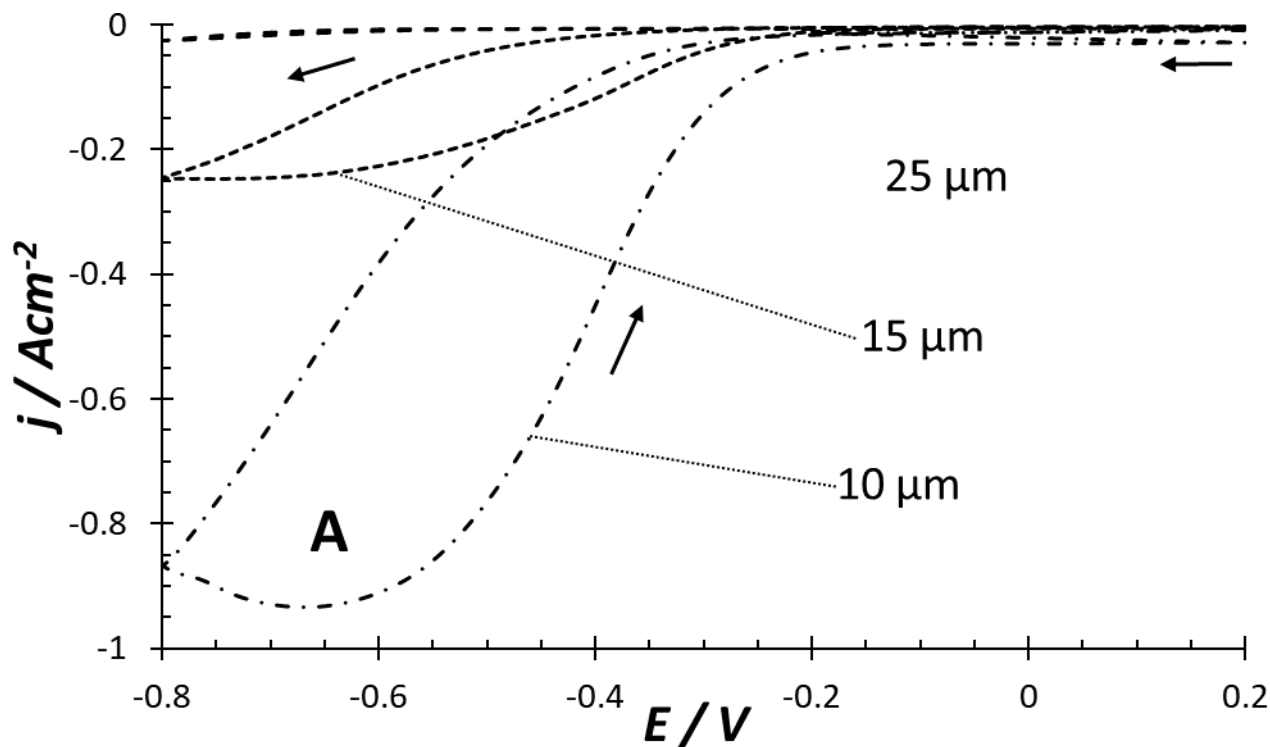


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a partir del sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M, con una velocidad de barrido de 80 mV/s sobre UMEs de Pt de distintos diámetros.

La Figura 2 muestra un conjunto de voltamperogramas cíclicos típicos obtenidos a partir del sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M a diferentes velocidades de barrido utilizando un UME de 10 μm . Durante el barrido directo, es posible observar la formación de un pico A. También se reporta un voltamperograma cíclico obtenido a partir del electrolito soporte, NH_4NO_3 utilizando un UME de 10 μm . La comparación entre los voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir de estos sistemas indica que el pico A puede estar asociado a la electrodeposición de plata. Se encontraron resultados similares para los voltamperogramas cíclicos registrados en los UMEs de Pt de 15 y 25 μm de diámetro.

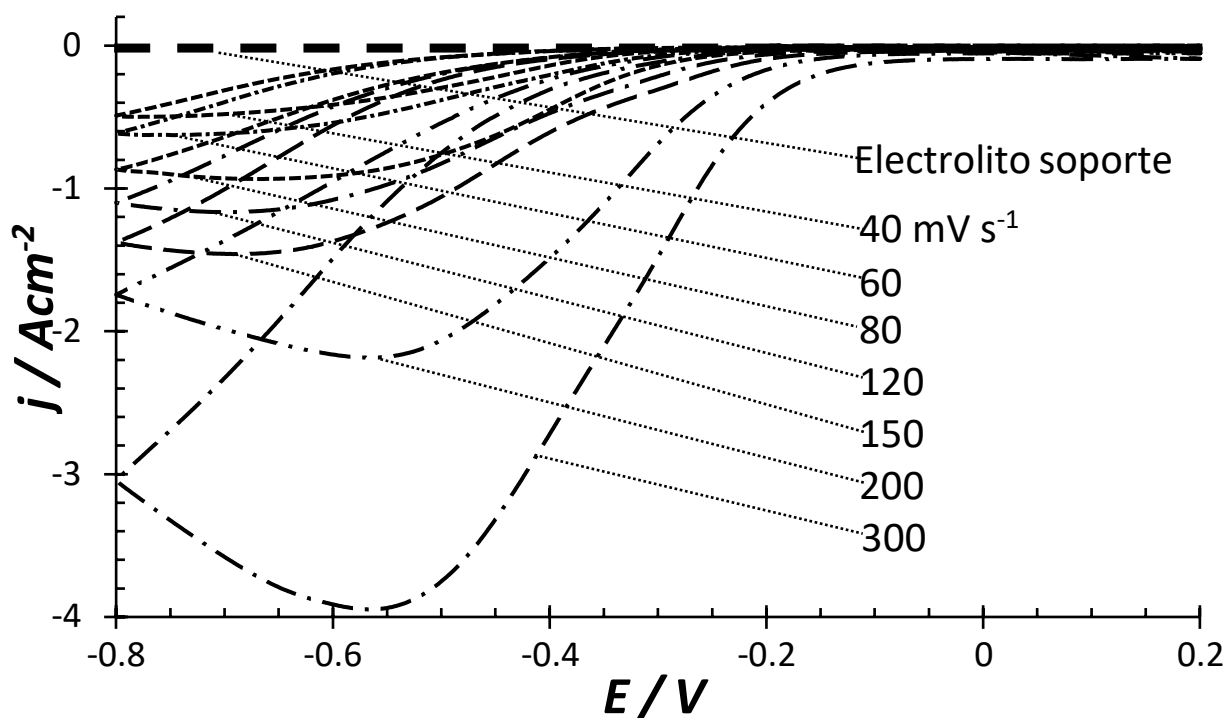


Figura 2. Voltamperograma lineal típico obtenido a partir del sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M, a diferentes velocidades de barrido utilizando un UME de Pt de 10 μm de diámetro.

Para encontrar el tipo de control limitante del proceso de electrodeposición, relacionado con el pico A en los diferentes sistemas; se graficó el valor máximo de densidad de corriente (j_p) asociado a cada pico en función de $v^{1/2}$, ver Figura 3. En la cual, se encontró una relación lineal, lo que indica un proceso controlado por difusión [1,2].

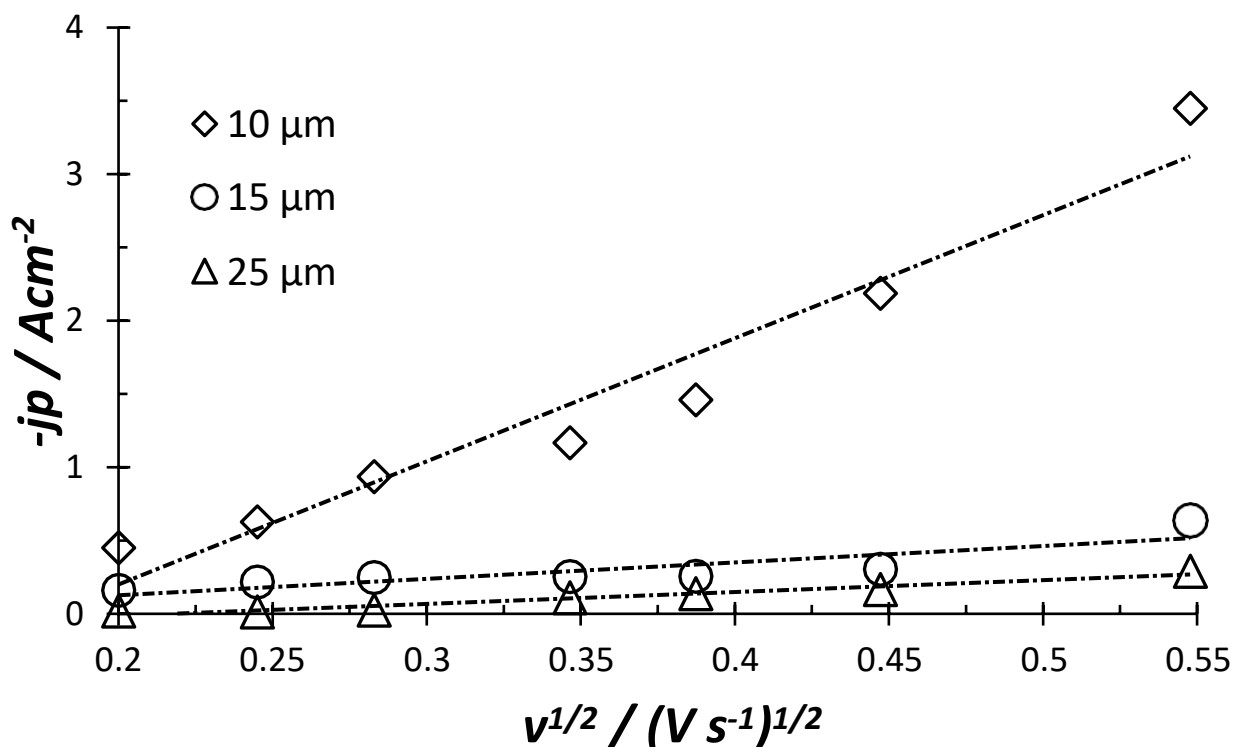


Figura 3. Trazado de la corriente de pico catódica vs $v^{1/2}$ a partir del sistema $AgNO_3$ 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M para el pico A a diferentes velocidades de barrido sobre UMEs de Pt de 10, 15 y 25 μm de diámetro.

Los valores del coeficiente de difusión se evaluaron a partir de la ecuación de Berzins–Delahay [30].

$$j_p = 0.6105 \left(\frac{F^3}{RT} \right)^{1/2} n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

A partir de la pendiente del gráfico j_p vs $v^{1/2}$ es posible evaluar los valores del coeficiente de difusión, estos valores fueron $8.01 \times 10^{-5} \pm 5.96 \times 10^{-7}$, $1.21 \times 10^{-6} \pm 1.24 \times 10^{-8}$ y $0.6 \times 10^{-6} \pm 1.81 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para UMEs de Pt de 10, 15 y 25 μm respectivamente. Aquí, es interesante mencionar que en un microelectrodo de disco la corriente se define por la ecuación de Saito como $I_{ss} = 4nFC_0D/r_0$, donde la superficie del electrodo es $S = \pi r_0^2$ y r_0 es el radio del microelectrodo [31]. Entonces, es posible definir, $I_{ss} = 4nFC_0(D/r_0)$, donde (D/r_0) puede ser considerado como un coeficiente de difusión aparente y, por tanto, $D_{app}r_0 = D$. Sin embargo, hay que tener en cuenta que los valores del coeficiente de difusión para los UMEs de Pt de 15 y 25 μm son del 1.5% y del 0.75% respectivamente, en comparación con los obtenidos para el UME de Pt de 10 μm ; pero la diferencia entre los radios de los UMEs de Pt de 15 y 25 μm son de 1.5 y 2.5 veces respectivamente,

en comparación con el UME de 10 μm . Así, los valores de los coeficientes de difusión aparente, calculados en el presente trabajo, no siguen la relación $D_{app}r_0=D$. En este sentido, se ha reportado que, a medida que se disminuye el tamaño del electrodo, hay una desigualdad y $I_{ss}<4FC_0Dr_0$. Así, existe una dependencia sistemática de las corrientes con respecto a los radios [32]. Esto se debe probablemente a que, en el electrodo de microdisco, la mejora de la de la señal de corriente se debe a que la difusión radial se vuelve importante, a medida que el radio del disco se hace más pequeño [33]. Por lo tanto, es posible alcanzar y mantener las corrientes de estado estacionario en un tiempo experimental relativamente corto [34]. Además, durante un proceso de electrodeposición la forma del microelectrodo esta cambiando. Así, la ampliación de la superficie del depósito en crecimiento disminuye la densidad de corriente en la aproximación estacionaria, proporcionando una despolarización adicional, que es más significativa cuando el tamaño del electrodo es menor. Además, como el potencial del electrodo se explora catódicamente, hay variaciones en el transporte químico y en los campos eléctricos durante las mediciones voltamétricas, lo que provoca perfiles de densidad de corriente dinámicos durante la deposición en un microelectrodo [33]. Así, lo anterior indica que la concentración de la especie electroactiva en la superficie depende del tiempo [35], lo que puede provocar variaciones en los valores del I_{ss} . Así, la relación $D=D_{app}r_0$ no evalúa el valor del coeficiente de difusión, cuando se utilizan microelectrodos de diferente tamaño durante el proceso de electrodeposición. Por otro lado, obsérvese que los valores de los coeficientes de difusión obtenidos para los UMEs de Pt de 15 y 25 μm , se aproximan a los obtenidos en los macroelectrodos, lo que sugiere que se alcanza una difusión planar del microelectrodo en lugar de una difusión radial [36,37].

La formación de nuevas fases se produce generalmente a través de mecanismos de nucleación y crecimiento y los correspondientes transitorios de densidad de corriente pueden proporcionar información valiosa sobre la cinética de la electrodeposición. Se obtuvo un conjunto de transitorios de densidad de corriente registrados a diferentes potenciales mediante una técnica de doble pulso de potencial aplicando un potencial inicial de 0.20 V sobre la superficie de los UMEs de Pt. A este valor de potencial, la deposición de plata aún no había comenzado. Tras la aplicación de este potencial inicial, se varió un paso de potencial negativo sobre la superficie del electrodo, en el rango [-0.34 a -0.60] V. La Figura 4 muestra una comparación de los transitorios obtenidos a -0.50 V en los UMEs de Pt de 10, 15 y 25 μm . Obsérvese que en todos los casos puede observarse la

formación de tres picos I, II y III, que pueden estar relacionados con diferentes procesos de crecimiento en la superficie del electrodo.

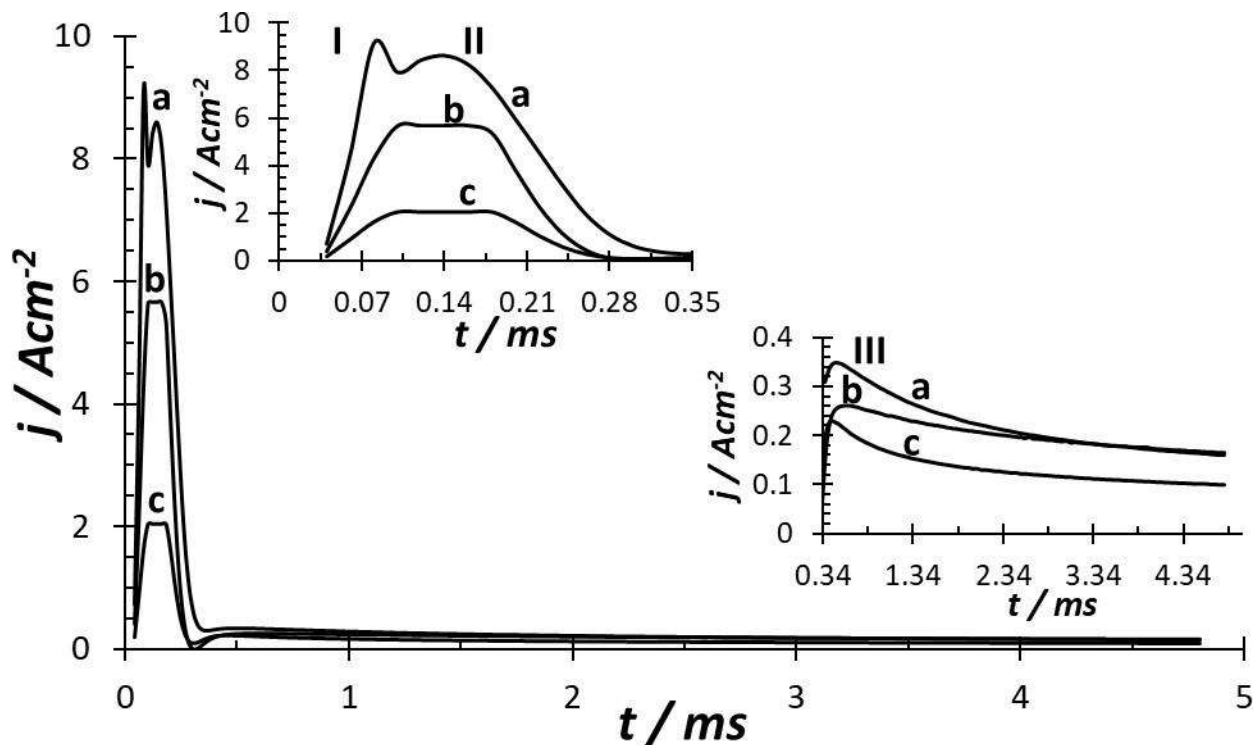


Figura 4. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo a partir del sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M sobre a) UME de Pt de 10 μm , b) UME de Pt de 15 μm , c) UME de Pt de 25 μm .

Obsérvese que la corriente asociada a los picos I y II decae hasta llegar a cero, este comportamiento se ha relacionado con los procesos de nucleación y crecimiento 2D. Por otro lado, la corriente asociada al tercer proceso (III) pasa por un máximo y luego se acerca a la corriente limitante del microelectrodo, la difusión planar. Este comportamiento se ha asociado al proceso de nucleación y crecimiento 3D controlado por la transferencia de masa [38,39]. Aquí es importante comentar que el mecanismo de nucleación puede proceder de forma instantánea o progresiva [40,41]. La descripción teórica de los transitorios de densidad de corriente potencioestática asociados a los procesos de dimensión y nucleación 2D para el caso instantáneo viene dada por [40,42]

$$j_{2D-i}(t) = k_1 t \exp(-k_2 t^2) \quad (2)$$

$$k_1 = \frac{2\pi z F M h N_0 K^2}{\rho} g \quad (3)$$

$$k_2 = \frac{\pi M^2 N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (4)$$

$$k_1 = 2k_2 q_{nucl} \quad (5)$$

mientras que para el caso progresivo es:

$$j_{2D-p}(t) = k_3 t^2 \exp(-k_4 t^3) \quad (6)$$

Donde

$$k_3 = \frac{2\pi z F M h a N_0 K_g^2}{\rho} \quad (7)$$

$$k_4 = \frac{\pi M^2 a N_0 K_g^2}{\rho^2} \quad (8)$$

$$k_3 = 3k_4 q_{nucl} \quad (9)$$

En estas ecuaciones z es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, M el peso molecular, kg y a son constantes controladas por el potencial, h es la altura, q_{nucl} es la densidad de carga asociada a la formación del depósito 2D, y N_0 es la densidad de número de sitios activos. Del mismo modo, en un proceso de nucleación y crecimiento en 3D controlado por una reacción de transferencia de masa sobre un UME, la densidad de corriente para el caso instantáneo viene dada por [27]

$$j(t)_{3D-i} = (4zFDcr_0 + 8nFc\kappa^2 D^{1/2} \pi^{-3/2} t^{-1/2}) * [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad (10)$$

$$k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} \quad (11)$$

mientras que la del caso progresivo es [27]

$$j(t)_{3D-p} = (4zFDcr_0 + 8nFc\kappa^2 D^{1/2} \pi^{-3/2} t^{-1/2}) * [1 - \exp(-0.5AN\pi k'Dt^2)] \quad (12)$$

$$k' = \frac{4}{3} \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2} \quad (13)$$

Donde D es el coeficiente de difusión del ion metálico, c es la concentración de plata y r_0 es el radio del UME de Pt. Así, considerando la existencia de dos procesos de nucleación y crecimiento 2D y un proceso 3D. La densidad de corriente total debe predecirse mediante la suma de estas tres contribuciones. En este trabajo, los transitorios representados en la Figura 4 fueron bien descritos por:

$$j_T = j_{2D-p-A}(t) + j_{2D-p-B}(t) + j_{3D-i-C}(t) \quad (14)$$

Donde $j_{2D-p-I}(t)$ y $j_{2D-p-II}(t)$ son los procesos de nucleación y crecimiento 2D progresivo correspondientes a los picos I y II respectivamente, y $j_{3D-i-III}(t)$ es el proceso de nucleación y crecimiento 3D instantáneo relacionado para el pico III. La Figura 5 muestra la comparación de un transitorio de densidad de corriente experimental con un transitorio de corriente teórico generado por un ajuste no lineal a los datos experimentales utilizando la ecuación (14). Es evidente que el modelo propuesto describe adecuadamente el comportamiento experimental del transitorio de corriente, obteniendo ajustes similares para los otros transitorios experimentales.

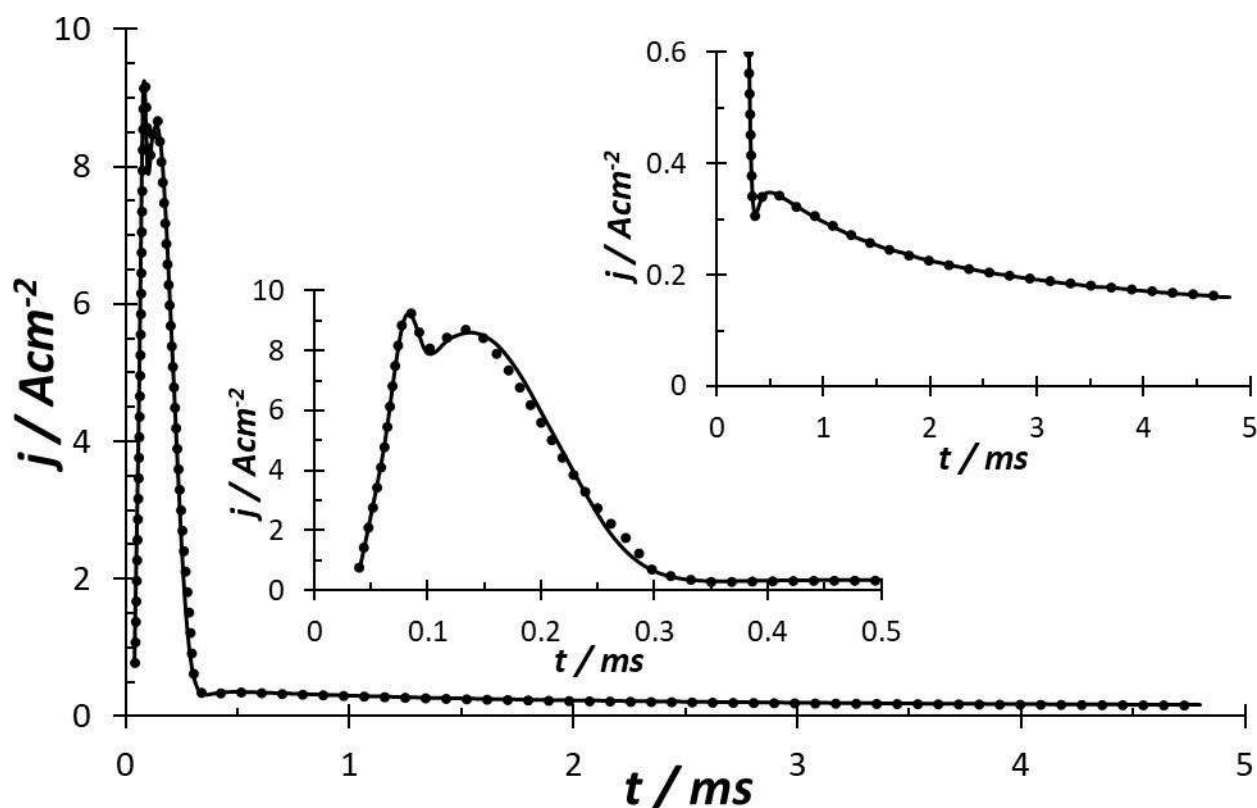


Figura 5. Comparación de un transitorio de densidad de corriente experimental (—) registrado durante la electrodeposición de plata a -440 mV desde el sistema AgNO_3 1 mM + NH_4NO_3 0.1 M y un transitorio teórico (···) obtenido por ajuste no lineal de la Ec. (14).

A través de estos ajustes no lineales, fue posible la deconvolución y la evaluación de la carga asociada a cada proceso y los valores se reportan en la Tabla 1. Nótese que en todos los casos las cargas relacionadas con los picos I, II y III son mayores cuando se utiliza el UME de Pt de 10 μm ,

lo que sugiere un mayor coeficiente de difusión en este sistema, lo que concuerda con los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico.

Tabla I. Valores de carga asociados a los procesos I, II y III para la electrodeposición de plata a partir del sistema UME-Pt-x / 1 mM AgNO₃ + 0.1 M NH₄NO₃ (donde x = 10, 15 y 25 μm).

<i>E</i> / V	UME-Pt-10			UME-Pt-15			UME-Pt-25		
	Q _{2D-p-A} / μC cm ⁻²	Q _{2D-p-B} / μC cm ⁻²	Q _{3D-I-C} / μC cm ⁻²	Q _{2D-p-A} / μC cm ⁻²	Q _{2D-p-B} / μC cm ⁻²	Q _{3D-I-C} / μC cm ⁻²	Q _{2D-p-A} / μC cm ⁻²	Q _{2D-p-B} / μC cm ⁻²	Q _{3D-I-C} / μC cm ⁻²
-0.340	0.155	0.882	0.188	0.188	0.188	0.188	0.188	0.188	0.188
-0.360	0.172	0.649	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121	0.121
-0.380	0.180	1.433	0.632	0.632	0.632	0.632	0.632	0.632	0.632
-0.420	0.170	1.433	0.194	0.194	0.194	0.194	0.194	0.194	0.194
-0.440	0.170	1.433	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125	0.125
-0.480	0.142	1.375	0.248	0.248	0.248	0.248	0.248	0.248	0.248
-0.520	0.140	1.273	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035	0.035
-0.540	0.155	1.380	0.174	0.174	0.174	0.174	0.174	0.174	0.174
-0.580	0.126	1.540	0.123	0.123	0.123	0.123	0.123	0.123	0.123
-0.600	0.120	1.531	0.578	0.578	0.578	0.578	0.578	0.578	0.578

Además, se pudo evaluar el número de sitios activos de nucleación para el proceso 3D, ver Tabla 2, en el rango de potencial analizado los valores de *N* para los UMEs de Pt de 10 y 15 μm permanecen aproximadamente constantes, pero para el UME de Pt de 25 μm, el valor de *N* aumenta exponencialmente con la disminución del potencial aplicado. Así, considerando el comportamiento de los valores de *D* y *N*, es posible sugerir que, para los sistemas analizados en el presente trabajo, existe una importante contribución de la difusión radial en el UME de Pt de 10 μm, mientras que el de 25 μm presenta una difusión planar durante la electrodeposición de plata.

Tabla II. Valores de carga asociados a los procesos I, II y III para la electrodeposición de plata a partir del sistema UME-Pt-x / 1 mM AgNO₃ + 0.1 M NH₄NO₃ (donde x = 10, 15 y 25 μm).

$N_0 \times 10^7 / \text{cm}^{-2}$			
E / V	UME-Pt-10	UME-Pt-15	UME-Pt-25
-0.340	0.0113	0.5893	1.0116
-0.360	0.0091	0.8178	1.4126
-0.380	0.0137	0.8835	2.1279
-0.420	0.0104	0.2798	6.6887
-0.440	0.0093	0.2989	9.0613
-0.480	0.0085	0.7957	8.2000
-0.540	0.0057	0.2150	8.5079
-0.580	0.0038	0.7371	8.7724
-0.600	0.0049	0.2516	8.9897

4. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio electroquímico sobre la electrodeposición de plata en ultramicroelectrodos de Pt de 10, 15 y 25 μm de diámetro a partir de una solución acuosa que contenía AgNO₃ 1 mM + NH₄NO₃ 0.1 M, en condiciones de sobrepotencial mediante estudios voltamperométricos y potencioestáticos. El estudio voltamperométrico indica que el proceso de electrodeposición de plata está controlado por difusión. Además, los transitorios de densidad de corriente indican la existencia de dos procesos 2D previos al proceso de nucleación y crecimiento en 3D.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB2015-257823 y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Krishnan, S. Sriveeraraghavan, M. Deenadayalan, S. Jayakrishnan, R. Sekar, P. Jayachandran, *Bull. Electrochem.* **2000**, *16*, 136–139.
- [2] H. Temam, L. Zeroual, A. Chala, S. Rahmane, C. Nouveau, *Wiley-VCH Verlag*, **2007**, *4*, 618–621.
- [3] J. Zoval, R. Stiger, P. Biernacki, R. Penner, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 837–844.
- [4] R. Koda, K. Fukami, T. Sakka, Y. Ogata, *Nanoscale Res. Lett.* **2012**, *7*, 330.
- [5] Q. Rayée, T. Doneux, C. Buess, *Electrochim. Acta* **2017**, *237*, 127–132.
- [6] J. Xie, Y. Zeng, X. Yang, X. Xu, *Int. J. Electrochem. Sci.* **2017**, *12*, 1690–1699.
- [7] S. Nineva, V. Dobrovolska, I. Krastev, *Bulg. Chem. Commun.* **2011**, *43*, 88–95.
- [8] A. Never, L. Hallez, F. Touyeras, J. Hihn, *Ultrason. Sonochem.* **2018**, *40*, 60–71.
- [9] S. Kumaraguru, R. Pavul, J. Vijayakumar, S. Mohan, *J. Alloys Compd.* **2017**, *693*, 1143–1149.
- [10] G. Zarkadas, A. Stergiou, G. Papanastasiou, *J. Appl. Electrochem.* **2004**, *34*, 607–615.
- [11] S. Sriveeraraghavan, R. Krishnan, S. Natarajan, *Met. Finish.* **1989**, *87*, 115–117.
- [12] B. Zheng, L. P. Wong, L. Y. L. Wu, Z. Chen, *Int. J. Electrochem.* **2016**, *2016*, 4318178.
- [13] A. Dimitrov, S. Hadzi, K. Popov, M. Pavlovic, V. Radmilovic, *J. Appl. Electrochem.* **1998**, *28*, 791–796.
- [14] P. Gay, P. Berçot, J. Pagetti, *Surf. Coat. Technol.* **2001**, *140*, 147–154.
- [15] F. Ren, L. Yin, S. Wang, A. Volinsky, B. Tian, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, *23*, 3822–3828.
- [16] B. Bozzini, G. Pietro, C. Mele, *J. Electroanal. Chem.* **2004**, *563*, 133–143.
- [17] A. Florea, A. Petica, L. Anica, T. Visan, *U.P.B. Sci. Bull.* **2010**, *72*, 115–126.
- [18] P. Sebastián, E. Vallés, E. Gómez, *Electrochim. Acta* **2013**, *112*, 149–158.
- [19] K. Márquez, G. Staikov, J. Schultze, *Electrochim. Acta* **2003**, *48*, 875–882.
- [20] M. Miranda-Hernández, I. González, *J. Electrochem. Soc.* **2004**, *151*, C220.
- [21] M. Miranda-Hernández, I. González, N. Batina, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4214–4223.
- [22] X. Bu, S. Jian, L. Zhi, C. Guo, *J. Electrochem. Soc.* **2009**, *156*, D79.
- [23] P. Tulio, São Carlos, Universidade Federal de São Carlos, **1996**.
- [24] G. de Oliveira, M. Silva, C. Ivani, *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 10164–10172.

- [25] M. Peña, R. Celdran, R. Duo, *J. Electroanal. Chem.* **1994**, 367, 85–92.
- [26] R. Duo, R. Peña, R. Celdrán, *J. Electroanal. Chem.* **1996**, 404, 99–104.
- [27] C. Barin, A. Correia, L. Avaca, S. Machado, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 175–181.
- [28] A. Kandory, H. Cattey, L. Saviot, T. Gharbi, J. Vigneron, M. Fregnaux, A. Etcheberry, G. Herlem, *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 1129–1139.
- [29] A. Correia, S. Machado, L. Avaca, *J. Braz. Chem. Soc.* **1994**, 5, 173–177.
- [30] T. Berzins, P. Delahay. *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, 75, 555–559.
- [31] Y. Saito, *Rev. Polarogr.* **1968**, 15(6), 177–187.
- [32] K. Aoki, H. Takeuchi, J. Chen, T. Nishiumi. *Rev. Polarogr.* **2011**, 57, 101–119.
- [33] W. Torres-Hernández. *Rev. Cienc.* **2014**, 18(1), 101–110.
- [34] T. M. Braun, D. Josell, T. P. Moffat, *J. Electrochem. Soc.* **2020**, 167, 082509.
- [35] E. Laborda, J. M. Olmos, F. Martínez-Ortiz, A. Molina, *J. Solid State Electrochem.* **2015**, 19, 549–561.
- [36] L. Zhi, X. Bu, C. Jin, S. Jian, C. Guo, *J. Electroanal. Chem.* **2009**, 633, 207.
- [37] B. Pollet, J. P. Lorimer, J. Y. Hihn, F. Touyeras, T. J. Mason, D. J. Walton, *Ultrason. Sonochem.* **2005**, 5, 7.
- [38] B. R. Scharifker, G. Hills, *Electrochim Acta* **1983**, 28, 879–889.
- [39] B. R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **1984**, 177, 13–23.
- [40] A. Bewick, M. Fleischmann, H. R. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.* **1962**, 58, 2200–2216.
- [41] B. R. Scharifker, J. Mostany, *Electrochemical Nucleation and Growth*, Wiley-VCH, Weinheim, Germany **2007**.
- [42] M. Fleischmann, H. R. Thirsk in *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Vol. 3, p. 123, (Ed.: P. Delahay), John Wiley & Sons, Inc., New York, **1963**.

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN Zn-Co SOBRE CARBONO VÍTREO A PARTIR DEL DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO RELINE

EM-O2

W. M. Ramírez-Santander¹, M. Palomar-Pardavé^{1*}, E.M. Arce-Estrada^{2*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales,
CDMX. C.P. 02200

²Instituto Politécnico Nacional-Zacatenco. ESQIE, CDMX. C.P. 07738

*E-mails: mepp@azc.uam.mx y earce@ipn.mx

RESUMEN

Se estudió el mecanismo de nucleación y crecimiento de la aleación Zn-Co electrodepositada sobre carbono vítreo en el disolvente eutéctico profundo Reline (DES-Reline), Los estudios electroquímicos se realizaron mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría, encontrando un mecanismo de nucleación instantáneo con crecimiento tridimensional controlado por difusión. Se determinó que la reducción del agua residual del DES y el electrodepósito de la aleación se llevan a cabo simultáneamente. La caracterización de los depósitos bimetálicos se realizó por SEM y EDS mostrando una morfología porosa y con altos contenidos de cobalto sin ocurrir en este disolvente la codeposición anómala.

Palabras Clave: disolvente eutéctico profundo, Reline, voltamperometría cíclica, cronoamperometría, nucleación instantánea, codeposición anómala.

1. INTRODUCCIÓN

La constante búsqueda por mejorar los materiales ha tenido como consecuencia el desarrollo de las aleaciones metálicas, con mejores propiedades (químicas, mecánicas y magnéticas) que la de los metales puros, lo que ha permitido una mayor versatilidad en sus aplicaciones. Una de las aleaciones de interés en diversos campos es la aleación Zn-Co, que se caracteriza por proporcionar una buena protección contra la corrosión con un bajo contenido de Co [1] y presentar una mayor ductilidad, soldabilidad, dureza y pintabilidad en comparación con el Zn puro [2].

La aleación Zn-Co se puede obtener mediante electrodeposición en medio acuoso, sin embargo, durante este proceso ocurre una codeposición anómala, donde el zinc se electrodeposita en mayor cantidad con respecto al cobalto, como por ejemplo, contenidos de Co entre el 0.52 y 3.34 % [3], 0.7 y 15 % [4], 0.5 y 4.5 % [5] y 1.93 y 17 %) [6]. Esta codepositación anómala es debida entre otras causas, al mecanismo de supresión de hidróxidos (HSM), el cual consiste en la formación de una película de hidróxido de zinc sobre el cátodo como resultado del aumento del pH por la reacción de evolución de hidrógeno, esto genera que no se alcance el pH crítico para la formación del Co(OH)_2 y, por tanto, permanezca el Co(II) en solución hasta que se presente un agotamiento del Zn(II) en la interfaz del electrodo y se produzca la reducción del cobalto [7]

Utilizando solventes no acuosos se podría reducir esta codepositación anómala y obtener depósitos con mayor contenido de Co, es por esto, que se proponen los disolventes eutécticos profundos (DES) a base de cloruro de colina, como un solvente alternativo para obtener aleaciones con un alto contenido de cobalto, además, de que este solvente es amigable con el medio ambiente

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del disolvente eutéctico profundo Reline.

Inicialmente se introdujeron por separado el cloruro de colina y la urea en un horno por 24 horas a 90 °C para eliminar el agua presente. Pasado este tiempo, se retiraron del horno, se ajustó el peso de cada componente de acuerdo con la relación molar 1:2 y se mezclaron a 80 °C con agitación magnética, durante 24 h, para agilizar su combinación. Cuando la mezcla se homogeneizó (líquida y transparente) se añadieron las sales de CoCl_2 y ZnCl_2 a una concentración de 0.05 M y

0.15 M, respectivamente, dejando nuevamente con agitación magnética a una temperatura de 60 °C por 24 h para que las sales se disolvieran completamente.

2.2. Caracterización electroquímica.

Los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos se realizaron en una celda electroquímica de 3 electrodos, compuesta por carbono vítreo, alambre de plata y barra de grafito como electrodos de trabajo, pseudo-referencia y contraelectrodo, respectivamente. Antes de realizar cualquier experimento, el electrodo de carbono vítreo fue lijado, lavado con agua destilada, sonicados en etanol para retirar cualquier impureza y secado con aire caliente. Ya montados en la celda los electrodos, se realizó una limpieza electroquímica del carbono vítreo aplicando un potencial de 0.6 V durante 180 s. La celda fue acoplada a un Potenciostato-Galvanostato Autolab modelo PGSTAT30, y el control y adquisición de datos se realizó a través de una computadora, mediante el software Nova 2.0.

El análisis de los transitorios de corriente se realizó combinando dos modelos teóricos, el modelo para aleaciones bimetálicas propuesto por Díaz-Morales y col. [8] y el modelo propuesto por Palomar-Pardavé y col. [9].

Se utilizó el microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7000 equipado con EDX para la caracterización de los depósitos sobre el carbono vítreo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis voltamperométrico.

El voltamperograma cíclico del carbono vítreo en el DES-Reline en presencia de las sales metálicas de Zn y Co obtenido a una $\nu = 15 \text{ mV s}^{-1}$ se muestra en la Figura 1. El barrido de potencial se inició al potencial de circuito abierto (OCP) en dirección negativa como lo indican la flecha de la figura. Se observan 2 picos de reducción C_1 y C_2 bien definidos a -1.25 V y -1.55 V y 2 picos de oxidación A_1 y A_2 a -0.25 V y -0.6 V, respectivamente. También se muestra en esta figura para su comparación la curva voltamperométrica del carbono vítreo en el DES en ausencia de las sales de Zn y Co (blanco). Es evidente que en el rango de potencial estudiado no se observa algún proceso de reducción ni de oxidación en ausencia de las sales metálicas.

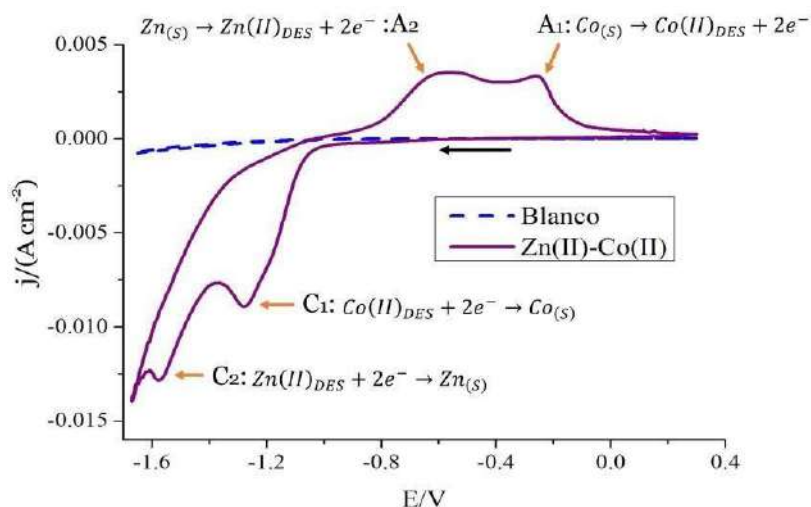


Figura 1. Voltamperograma cíclico de ZnCl_2 0.15 M + CoCl_2 0.05 M sobre carbono vítreo en DES Reline a $\nu = 15$ mV s^{-1} y 80°C .

Para identificar las reacciones asociadas a los picos de reducción y oxidación observados en la aleación (Figura 1), se superpusieron los voltamperogramas del zinc, cobalto y la aleación, los cuales se muestran en la Figura 2. Se observa que el pico C_1 de la aleación está cercano al pico de reducción del cobalto, por lo que se puede establecer que el pico C_1 de la aleación corresponde a la reducción del cobalto. De igual forma se identifica que el pico C_2 , en la aleación corresponde a la reducción del zinc. Así mismo, se establece que los picos A_1 y A_2 corresponden respectivamente a la oxidación del cobalto y del zinc. En la Tabla 1 se muestran los valores de los potenciales de pico de reducción y oxidación observados para el Zn-Co, Zn y Co.

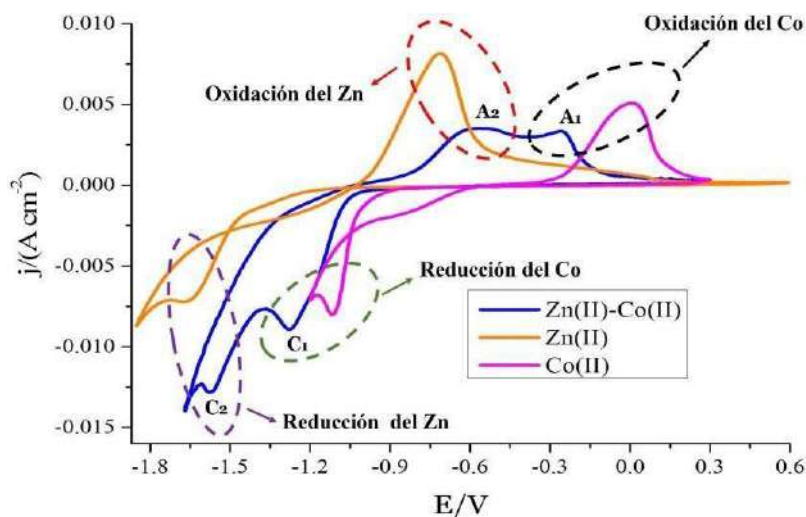


Figura 2. Identificación de los picos de oxidación y reducción de ZnCl_2 0.15 M + CoCl_2 0.05 M sobre carbono vítreo en DES Reline a 80°C .

Tabla I. Potenciales picos de oxidación y reducción para el Co(II), Zn(II) y Zn(II)-Co(II).

Sistema	Potenciales de pico/V			
	Reducción Co C ₁	Oxidación Co A ₁	Reducción Zn C ₂	Oxidación Zn A ₂
Co	-1.05	0	-	-
Zn	-	-	-1.67	-0.75
Zn-Co	-1.25	-0.25	-1.55	-0.6

3.2 Estudio Potenciostático.

El estudio potenciostático se realizó a partir de las familias de transitorios que se obtuvieron a diferentes pulsos de E en el intervalo de potencial seleccionado a partir de las curvas voltamperométricas de la Figura 2, entre -1.0 y -1.55 V durante 20 s. En la Figura 3 se muestran dichos transitorios, los cuales muestran las características típicas de los procesos de nucleación y crecimiento, comportamiento observado también por Aldana-González y col. [10], Chu y col. [11], Diaz-Morales y col. [8], en los procesos de nucleación y el crecimiento de las aleaciones Zn-Mn, Zn-Co y Ag-Hg, respectivamente. Los transitorios de corriente muestran un pico máximo de densidad de corriente el cual aumenta y se desplaza hacia la izquierda al aplicar potenciales más negativos, debido a que se favorece el proceso de nucleación sobre el electrodo de carbono vítreo. Otra característica importante es que a ningún potencial se observa otro pico de densidad de corriente durante el crecimiento de los núcleos, lo que indica que la reducción de los dos metales ocurre simultáneamente formándose así la aleación, en toda la ventana de potencial estudiada.

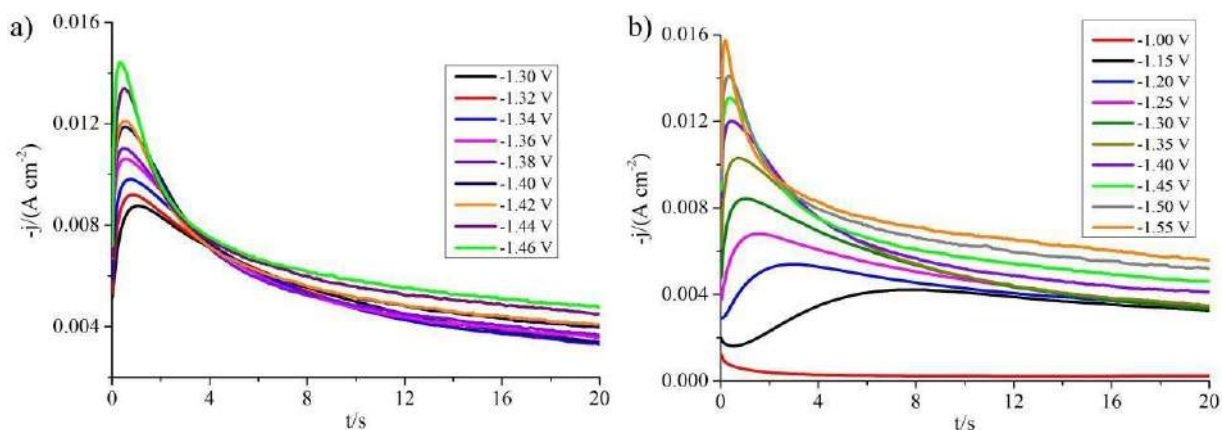


Figura 3. Familias de transitorios para la aleación ZnCl_2 0.15 M + CoCl_2 0.05 M sobre carbono vítreo en DES Reline a 80 °C.

De las familias de transitorios, también se puede observar que no todas las caídas de corrientes se traslapan, esto ocurre debido a que la reacción secundaria de reducción del agua residual presente en el DES ocurre simultáneamente durante la reducción de los metales y se da sobre la superficie de los núcleos metálicos formados. Este hecho se hace más notorio a potenciales más elevados, en donde la reducción del agua aumenta debido a que la aleación Zn-Co favorece la reacción de reducción del agua. lo que genera que las caídas de densidad de corriente queden muy por encima de las obtenidas a potenciales más bajos [9][12].

Para determinar los parámetros cinéticos correspondientes a la formación de la aleación sobre carbono vítreo se utilizó el modelo teórico propuesto por Díaz-Morales y col. [8] (Ec.2) para aleaciones bimetálicas y adicionalmente se consideró en este modelo, la reducción de los protones presente en el DES, de acuerdo con el modelo teórico propuesto por Palomar-Pardavé y col. [9].

$$J(t) = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D_a^{\frac{1}{2}} D_w^{\frac{1}{2}} \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (2)$$

donde D_a y D_w son respectivamente los coeficientes de difusión aparente y de transporte de masa y carga, F es la constante de Faraday, C^* es la concentración, N_0 la densidad numérica de sitios activos y A la velocidad de nucleación.

Incluyendo la reducción de agua residual presente en el DES con el término P_4 y parametrizando la ecuación 2 se tiene:

$$J_{total}(t) = (P_4 + P_1^{-2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right) \quad (3)$$

con

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \quad (4)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{\frac{1}{2}} D_w^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

$$P_3 = A \quad (6)$$

$$P_4 = \left(\frac{2k}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} Z_{WR} F K_{WR} \quad (7)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2})} \quad (8)$$

En la Figura 4 se muestra el ajuste teórico de los transitorios de corriente obtenidos a los potenciales de -1.44 y -1.46 V de la Figura 3a. Como se puede observar, el valor de R^2 es de 0.99 para ambos casos, demostrando que el modelo teórico de la Ecuación 3 se ajusta correctamente al comportamiento de los datos experimentales. Resultados similares fueron observados para todos los transitorios.

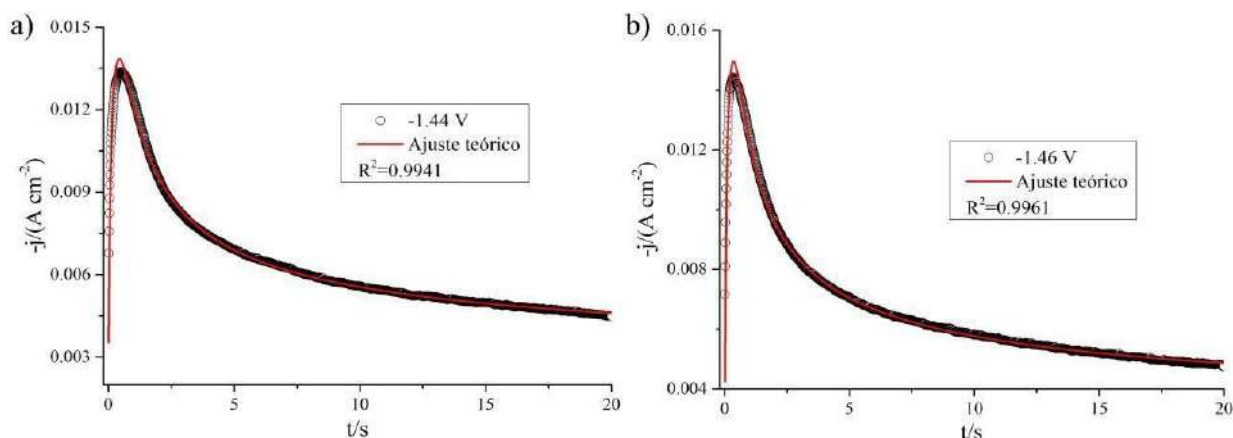


Figura 4. Ajustes teóricos de las cronoamperometrías experimentales obtenidas a -1.44 y -1.46 V de la familia de transitorios de la Figura 3a.

De los parámetros obtenidos por el ajuste teórico de la Ecuación 3, se pueden calcular las constantes cinéticas N_0 , K_{RW} y A , que corresponden respectivamente a la densidad numérica de sitios activos, constante de velocidad de la reacción de reducción de protones y velocidad de nucleación, que describen el proceso de electrodeposición de la aleación Zn-Co sobre carbono vítreo (Tabla II).

Tabla II. Constantes cinéticas para la electrodeposición de la aleación Zn-Co sobre carbono vítreo en DES Reline a 80 °C.

$E(V)$	A [s^{-1}]	N_0 [cm^{-2}] * 10^6	K_{RW} [$mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$] * 10^{-8}
-1.3	5.39×10^{15}	4.88	2.90
-1.32	1.75×10^{16}	5.65	2.44
-1.34	3.80×10^{18}	6.33	1.97

-1.36	1.63x10 ¹⁸	8.40	3.52
-1.38	3.97x10 ²⁰	10.06	4.93
-1.4	3.39x10 ¹⁹	11.06	5.85
-1.42	9.36x10 ²⁰	12.70	7.11
-1.44	5.61x10 ²⁰	15.38	9.33
-1.46	7.17x10 ²⁵	19.37	10.8

En la Tabla II se observa como los valores de N_0 y K_{RW} aumentan a medida que el potencial aplicado es más negativo. También se observa que los valores de A son muy grandes, lo que indicaría que el mecanismo de nucleación durante la electrodeposición de la aleación Zn-Co es instantánea. Para corroborarlo se utilizó el modelo teórico propuestos por Scharifker y Hills [13], que permite determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento del sistema en instantáneo o progresivo. Se basa en la comparación de los datos experimentales normalizados con (t_{max}, j_{max}) y los adimensionales mostrados en las Ecuaciones 9 y 10.

$$\left(\frac{j}{j_{Max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{Max}} \left\{ 1 - \exp \left[-1.2564 \left(\frac{t}{t_{Max}}\right) \right] \right\}^2 \quad (9)$$

Nucleación instantánea

$$\left(\frac{j}{j_{Max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{Max}} \left\{ 1 - \exp \left[-2.3367 \left(\frac{t}{t_{Max}}\right) \right] \right\}^2 \quad (10)$$

Nucleación progresiva

En la Figura 5a se observa que la curva experimental para un potencial de -1.44 V está prácticamente sobre la curva de nucleación instantánea, por lo que el mecanismo de nucleación para la aleación Zn-Co en el DES Reline sobre carbono vítreo es instantáneo. Cabe resaltar que después de los 5 s la curva experimental se ubica por encima de la teórica debido a la contribución de la reducción de agua residual presente en el DES que genera un aumento de la densidad de corriente total medida, $j_{total} = j_{Zn-Co} + j_{WR}$. Esta contribución se muestra en la Figura 5b donde se realizó la desconvolución de la j_{total} obtenida al potencial -1.44 V en las densidades de corriente

debidas a la aleación (j_{Zn-Co}) y a la reducción del agua (j_{WR}).

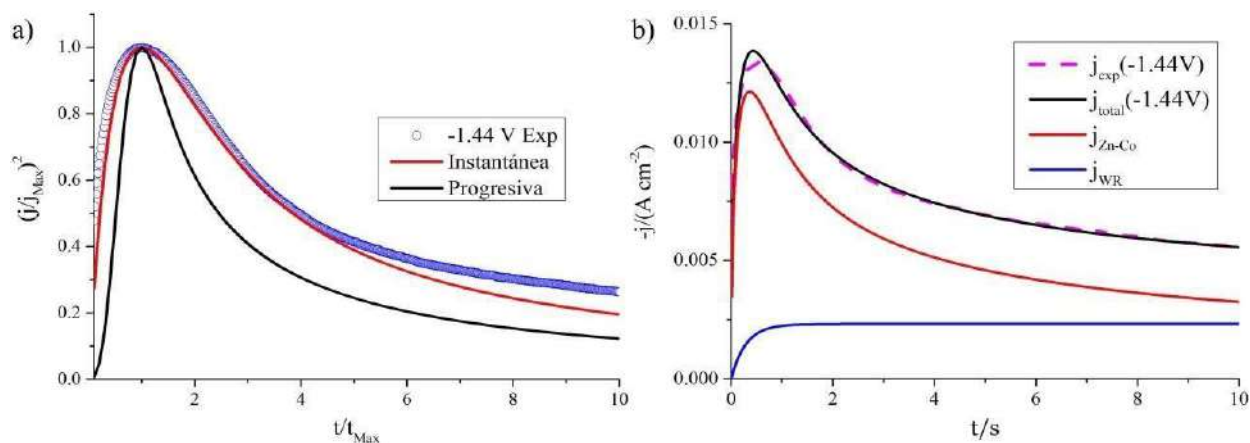


Figura 5. a) adimensionales teóricos y experimentales obtenidos a -1.44 V b) desconvolución de la densidad de corriente total j_{total} en j_{Zn-Co} y j_{WR} para el potencial de -1.44 V.

En la Figura 6a se observa que la contribución j_{WR} se incrementa al aplicarse potenciales de reducción más negativos, esto conlleva a una disminución en la eficiencia faradaica, es decir, la cantidad de Zn-Co electrodepositada es menor debido a que gran parte de la carga aportada al sistema es utilizada para la reacción de reducción del agua residual. La Figura 6b muestra la variación del porcentaje de carga utilizada para formar la aleación (Q_{Zn-Co}) y a la reducción del agua (Q_{WR}) para un potencial de -1.46 V con respecto al tiempo. Es evidente como Q_{Zn-Co} disminuye y Q_{WR} aumenta con el paso del tiempo, alcanzando valores de 60 y 40 %, respectivamente.

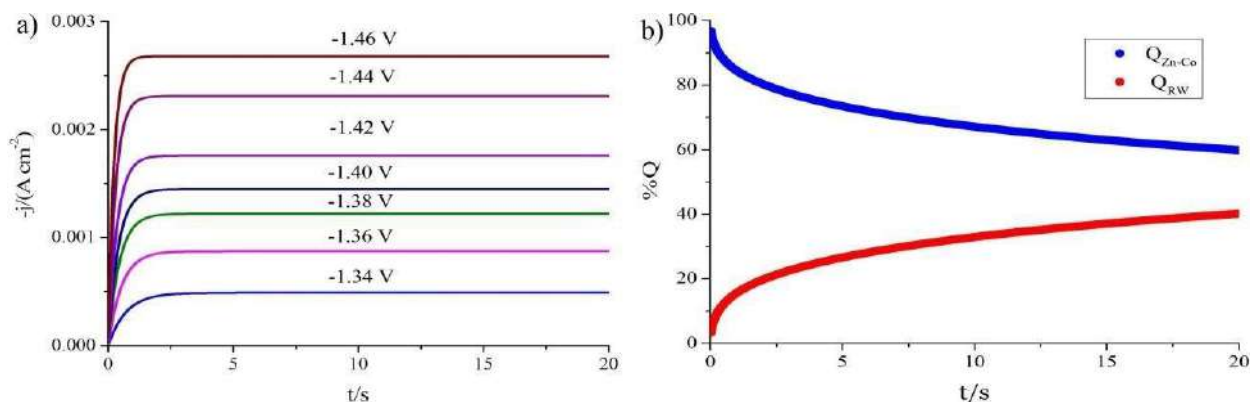


Figura 6. a) variación de j_{RW} respecto al potencial aplicado b) variación del porcentaje de carga Q_{Zn-Co} y Q_{WR} respecto al tiempo para un potencial de -1.46 V.

3.3 Caracterización morfológica y elemental.

En la Figura 7 se muestran las micrografías obtenidas por SEM de las aleaciones Zn-Co electrodepositadas a los potenciales de -1.25 V, -1.4 V y -1.55 V durante 30 s, y en la Tabla III, se muestra la composición elemental de esas aleaciones obtenida por EDS.

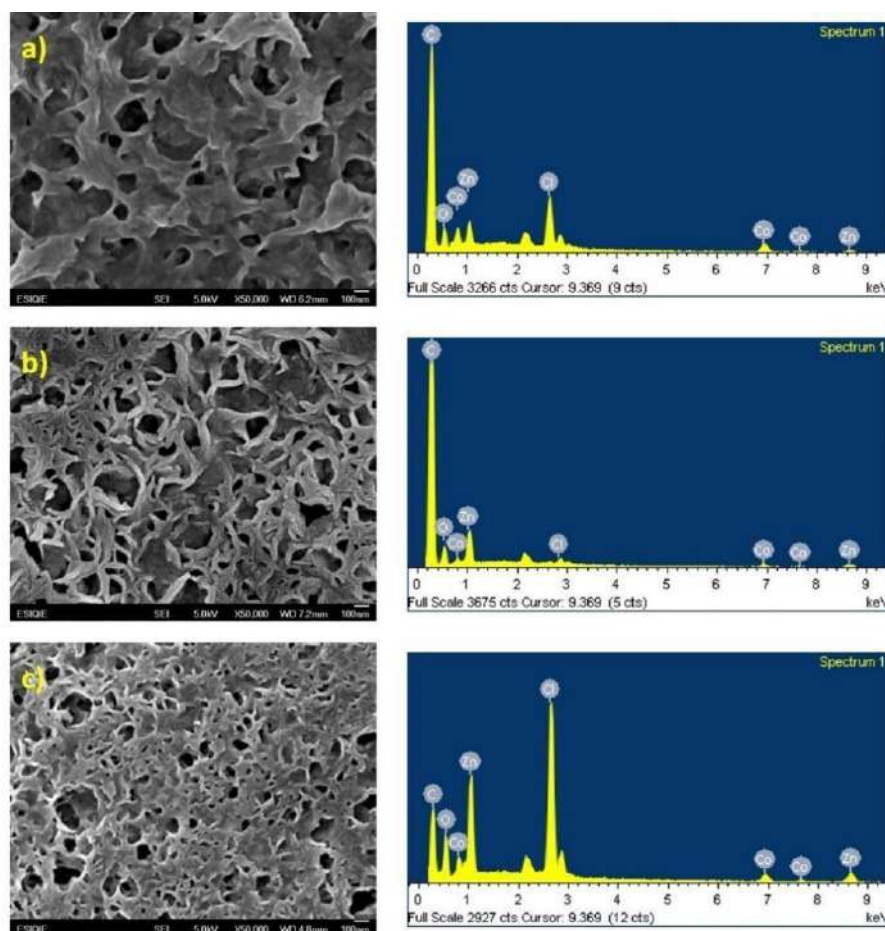


Figura 7. Aleaciones Zn-Co sobre carbono vítreo obtenidas en DES Reline a 80 °C durante 30 s y diferentes potenciales de reducción a) -1.25 V, b) -1.4 V y c) -1.55 V. Aumentos: 50.000X

Tabla III. Porcentaje en peso de zinc y cobalto de las aleaciones Zn-Co mostradas en la Figura 7.

Metal	Potencial de reducción		
	-1.25 V	-1.4 V	-1.55 V
Zinc (%)	42.9	76.3	77.2
Cobalto (%)	57.1	23.7	22.8

Como se observa en la Figura 7, las aleaciones muestran una morfología porosa, las cuales están muy relacionadas con los depósitos de cobalto que tienen el mismo aspecto [14]. Esto indica la fuerte influencia que tiene este metal sobre la morfología de la aleación. Además, es importante destacar que a medida que se incrementa el potencial de reducción, el depósito obtenido se hace más compacto, es decir, disminuye el tamaño de los poros.

La caracterización elemental por EDS muestra que la cantidad de zinc y cobalto en las aleaciones dependen del potencial de reducción aplicado. De tal forma, que existe una mayor presencia de cobalto en los depósitos a potenciales de -1.25 V y una mayor cantidad de zinc a -1.4 y -1.55 V. Esto permite establecer que el DES-Reline evita el codepósito anómalo y que es posible modular el contenido de Co aplicando potenciales menos negativos, por ejemplo, el depósito a -1.25 V la aleación contiene una mayor cantidad de cobalto, que es el metal más noble en este sistema.

4. CONCLUSIONES

- El estudio voltamperométrico permitió establecer que en el DES-Reline, los procesos de reducción del Zn y el Co están favorecidos energéticamente y ocurren simultáneamente, electrodepositándose así, la aleación Zn-Co.
- El análisis potenciostático estableció que la electrodeposición de la aleación se lleva a cabo mediante un mecanismo de nucleación instantáneo con crecimiento tridimensional y que la reacción de reducción del agua residual presente en el DES-Reline ocurre simultáneamente al proceso de electrodepósito y se da sobre los núcleos de la aleación.
- En el DES-Reline el electrodepósito de la aleación no ocurre de manera anómala y es posible modular la composición de Co.
- La morfología de las aleaciones fue porosa y el contenido de cobalto disminuye al aplicarse potenciales más negativos.

5. AGRADECIMIENTOS

A CONACYT por la beca otorgada para realizar los estudios de maestría en la Universidad Autónoma Metropolitana – Azcapotzalco.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Mouanga, L. Ricq, and P. Berçot, *Surf. Coatings Technol.*, **202**, 1645, (2008).
- [2] P. Y. Chen and I. W. Sun, *Electrochim. Acta*, **46**, 1169, (2001).
- [3] M. H. Gharahcheshmeh and M. H. Sohi, *Mater. Chem. Phys.*, **117**, 414, (2009).
- [4] Z. F. Lodhi, F. D. Tichelaar, C. Kwakernaak, J. M. C. Mol, H. Terryn, and J. H. W. de Wit, *Surf. Coatings Technol.*, **202**, 2755, (2008).
- [5] C. N. Panagopoulos, D. A. Lagaris, and P. C. Vatista, *Mater. Chem. Phys.*, **126**, 398, (2011).
- [6] S. Yogesha, K. R. Udupa, and A. C. Hegde, *Surf. Eng.*, **28**, 49, (2012).
- [7] J. R. Garcia, D. C. B. do Lago, D. V. Cesar, and L. F. Senna, *Surf. Coatings Technol.*, **306**, 462, (2016).
- [8] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, *J. Solid State Electrochem*, **17**, 345, (2013).
- [9] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Romo, *Electrochim. Acta*, **50**, 4736, (2005).
- [10] J. Aldana-González, A. Sampayo-Garrido, M. G. Montes de Oca-Yemha, W. Sánchez, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo and M. Palomar-Pardavé *J. Electrochem. Soc.*, **166**, D199, (2019).
- [11] Q. Chu, J. Liang, and J. Hao, *Electrochim. Acta*, **115**, 499, (2014).
- [12] T. Le Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, and M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D285, (2018).
- [13] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879, (1982).
- [14] L. Wang, Y. Lin. Z. Zeng, W. Liu, Q. Xue, L. Hu and J. Zhang, *Electrochim. Acta*, **52**, 4342, (2007).

ELECTRODEPÓSITO DE ALUMINIO BAJO CONDICIONES SIN Y CON CONVECCIÓN FORZADA A TEMPERATURA AMBIENTE SOBRE CARBÓN VÍTREO EN ETHALINE EM-O3

V. J. González-Nava^{1*}, E. Rodríguez-Clemente^{1*}, D. Angeles-Beltrán², M. G. Montes de Oca-Yemha¹, G. Chávez-Esquivel², M. Palomar-Pardavé^{1*}.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, CDMX. C.P. 02200.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Química, CDMX. C.P. 02200.

*E-mail: victor_hatshepsut@hotmail.com, edelmirarocle@gmail.com y mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

El proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo fue realizado utilizando técnicas electroquímicas como: voltamperometría cíclica y cronoamperometría en el medio electrolítico *ethaline*, bajo condiciones sin y con convección forzada. Con el uso de formalismos teóricos (sin convección forzada) se logró calcular el coeficiente de difusión de los iones Al(III) a temperatura de 25 °C, cuyo valor calculado fue de $3.66 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, bajo esta misma premisa, se caracterizó electroquímicamente el sistema. Además, el análisis por SEM y EDX confirmó la electrodeposición del aluminio sobre la superficie del carbono vítreo, al igual que la morfología del mismo a estas condiciones.

Palabras Clave: Electrodeposición, convección forzada, DES, *ethaline*

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición del aluminio se ha logrado utilizando electrolitos apróticos no acuosos tales como: sales fundidas, solventes orgánicos, líquidos iónicos y los disolventes eutécticos profundos (DES–*Deep Eutectic Solvents*) [1-7]. En general, los DES se obtienen mezclando simplemente dos componentes, la mayoría de los DES son biodegradables [8], biocompatibles [9] y no tóxicos [10], lo que refuerza la parte de química verde de estos medios [11]. Las propiedades fisicoquímicas de los DES (densidad, viscosidad, índice de refracción, conductividad tensión superficial, inercia química, etc.) son similares a los líquidos iónicos (IL–*Ionic Liquids*). El DES *ethaline* [12], utilizado en este trabajo de investigación como medio electrolítico, es formado por la combinación del cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol (EG), es líquido a temperatura ambiente con punto de fusión de $-66\text{ }^{\circ}\text{C}$, densidad (ρ) de 1.12 gcm^{-3} , conductividad eléctrica (k) de 8.47 mScm^{-1} a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, además, el contenido de agua en la estructura interna del *ethaline* se consideró del 0.2 % wt [13].

En este trabajo se realizó la electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo en condiciones sin y con convección forzada a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, utilizando el DES *ethaline* y la adición de 0.1 M AlCl_3 . La deposición del aluminio fue estudiada mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. A partir de la voltamperometría cíclica fue posible observar las zonas de reducción (proceso catódico) y oxidación (proceso anódico) del sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*). Además, con el estudio cronoamperométrico, aplicando formalismos teóricos [14-21], el sistema fue caracterizado bajo condiciones sin y con convección forzada, lo que permitió determinar parámetros cinéticos tales como: frecuencia de nucleación (A), densidad numérica de sitios activos (N_0), coeficiente de difusión (D) y espesor de la capa límite de difusión (δ), esto último considerando condiciones de convección forzada [22-24].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1.1. Síntesis del DES de Cloruro de colina/Etilenglicol (ChCl:EG)

El DES *ethaline* se preparó con relación molar 1:2 de cloruro de colina (ChCl > 98% Sigma-Aldrich) y etilenglicol (EG > 98% Sigma-Aldrich), respectivamente. Los compuestos se mezclaron con agitación magnética a temperatura constante a 50 °C, por 2 horas. La reacción sigue el mecanismo propuesto en la Figura 1. Posteriormente a la mezcla obtenida (DES) se agregó el precursor del aluminio (0.1 mol/L AlCl₃ > 98% Fluka Analytical), y nuevamente se dejó en agitación, pero ahora durante 24 horas.

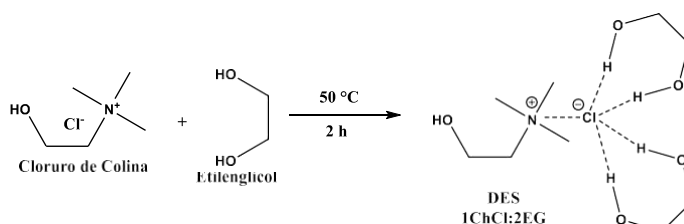


Figura 1. Esquema del mecanismo de reacción propuesto entre ChCl:EG.

2.1.2. Electrodepósito de aluminio en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*)

2.1.2.1 Celda electroquímica

Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos, esta constó de carbón vítreo (electrodo de trabajo–ET, 0.071 cm²), alambre de plata (pseudo electrodo de referencia) y barra de grafito (contraelectrodo–CE). Las técnicas de estudio fueron voltamperometría cíclica y cronoamperometría sin y con convección forzada.

2.1.3. Electrodepósito del recubrimiento sin convección forzada

Las voltamperometrías se realizaron a velocidades de barrido en un intervalo de 5 mVs⁻¹ a 30 mVs⁻¹ y en un intervalo de potencial de -1.5 a 0.8 V. Para las cronoamperometrías se utilizó un potencial constante, pero dentro de la zona catódica de los voltamperogramas previamente obtenidos. El intervalo de potencial de reducción del Al(III) y la deposición del metal fueron estudiados en las temperaturas de 25, 50, 60 y 70 °C, utilizando una parrilla de agitación y calentamiento Cole-Parmer modelo HV-03407-11. El potencial de electrodo de trabajo se controló mediante un Potenciostato-Galvanostato PAR, modelo 263A. Para el almacenamiento y análisis de la información se utilizó una computadora utilizando como interfase el software Power Suit para

la adquisición de datos. Los datos experimentales obtenidos se ajustaron al modelo de Palomar–Pardavé *et al* [14].

2.1.4. *Electrodeposición del recubrimiento sin convección forzada*

Para el recubrimiento bajo convección forzada se trabajó con las mismas condiciones de las técnicas electroquímicas en condiciones sin convección forzada. Para cada una de las temperaturas de trabajo se realizó el electrodeposito del aluminio en condiciones hidrodinámicas con velocidades de rotación del electrodo de trabajo entre 100-3500 rpm, utilizando un electrodo rotatorio Basi. Los resultados experimentales se ajustaron al modelo de Hyde y Compton modificado [24].

2.1.5. *Caracterización del electrodeposito*

La morfología del electrodeposito se observó por microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) de alta resolución FEISEM SUPRA 55 PV, Carl Zeiss. Acoplado con el detector por espectroscopía de energía dispersa de rayos X (EDX, *Energy-Dispersive X-Ray Spectroscopy*), de acuerdo con el protocolo en [25]. Las muestras fueron preparadas en carbón vítreo a un potencial, tiempo y temperatura.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 *Estudio potenciodinámico sin convección forzada*

La Figura 2 muestra la familia de voltamperometrías cíclicas a diferentes velocidades de barrido en donde se observa un pico de reducción en un intervalo de (-1.0 a -1.22) V. Es claro que la densidad de corriente del pico catódico, el cual se asocia al pasar de Al(III) a Al⁰, aumenta conforme la velocidad de barrido incrementa. Al invertir el barrido de potencial se observaron dos picos de oxidación.

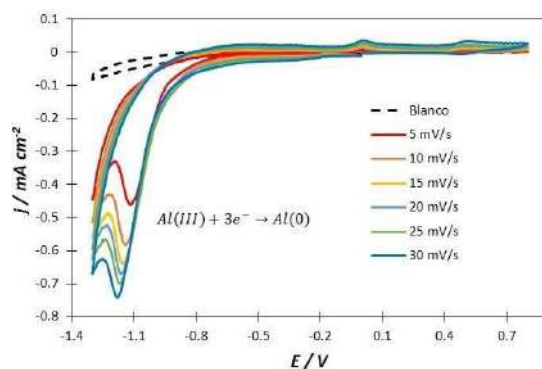


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) a diferentes velocidades de barrido de 5–30 mV s⁻¹.

Para determinar el tipo de control en la deposición del aluminio, se realizó el gráfico (Figura 3) de la densidad de corriente del pico catódico (j_{cp}) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$), para predecir si el sistema está controlado por difusión o adsorción. Se observó que la densidad de corriente aumenta con respecto a el valor de $V^{1/2}$, y el coeficiente de correlación lineal (R^2) considerando el modelo de Berzins-Delahay [18, 19], ecuación (1), el cual fue desarrollado para describir procesos de electrodeposición de metales sobre un electrodo sólido [19], fue de 0.95. Por lo anterior, se puede deducir que el proceso de electrodeposición del aluminio, en este sistema, está controlado por la difusión del ion.

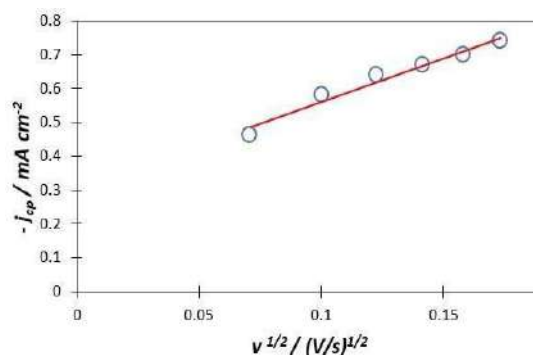


Figura 3. Variación de la densidad de corriente de los picos catódicos (j_{cp}) de los voltamperogramas de la Figura 2 (puntos) en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido ($V^{1/2}$). La línea fue obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales, cuya recta fue: $y = 2.5627x + 0.3057$.

$$j_{pc}(t) = \frac{0.6105(nF)^{3/2}CD^{1/2}}{(RT)^{1/2}} * v^{1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, F es la constante de Faraday, D y C son respectivamente el coeficiente de difusión y la concentración de la especie electroactiva, mientras que R y T son la constante de los gases ideales y la temperatura de trabajo en K.

3.2 Estudio potencioestático sin convección forzada

De acuerdo con los voltamperogramas cíclicos de la Figura 3, el intervalo de potencial donde se encuentra el pico catódico de reducción es de -1.0 a -1.20 V para 5 mVs^{-1} a 25°C . Si bien este pico catódico muestra un desplazamiento a valores más negativos conforme se incrementa la velocidad de barrido, se tomó este intervalo de potencial como referencia para realizar los cronoamperogramas. En la Figura 4, se muestran los cronoamperogramas a diferentes potenciales aplicados para un tiempo de 30 s, partiendo de un potencial de -1.15 V. En todos los casos se observa un pico definido, de coordenadas (t_m, j_m) . Conforme el potencial es más negativo j_m se incrementa, mientras que el t_m disminuye. Para encontrar el tipo de control de nucleación del aluminio para este sistema, se compararon los cronoamperogramas experimentales con las curvas teóricas propuestas por Scharifker y Hills [15] para mecanismos de nucleación, instantánea (2) y progresiva (3), múltiple 3D con crecimiento limitado por la difusión de la especie electroactiva.

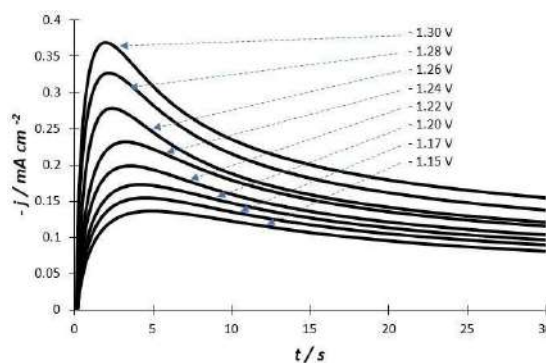


Figura 4. Familia de cronoamperogramas obtenidos en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*) al aplicar los diferentes potenciales.

Nucleación instantánea

(2)

Nucleación progresiva

(3)

En la figura 5 se muestran comparaciones de las ecuaciones (2) y (3) con el cronoamperograma (CA) de -1.30 V, reportado en la Figura 5 (respectivamente normalizados a través de las coordenadas de su respectivo máximo de densidad de corriente). Se observa que, para ese potencial aplicado, la zona del pico del CA experimental se aproxima a la curva teórica de nucleación instantánea; sin embargo, a cierta relación de t/t_{max} el CA experimental se sitúa por arriba de las curvas teóricas, por lo que es posible que exista una reacción adicional a la electrodeposición del aluminio que los modelos de Scharifker-Hills y Heerman-Tarallo [18, 19] no contemplan, pero que el modelo de Palomar-Pardavé *et al* [14] sí considera. Se encontró que la nucleación de aluminio en este sistema se aproxima al instantáneo.

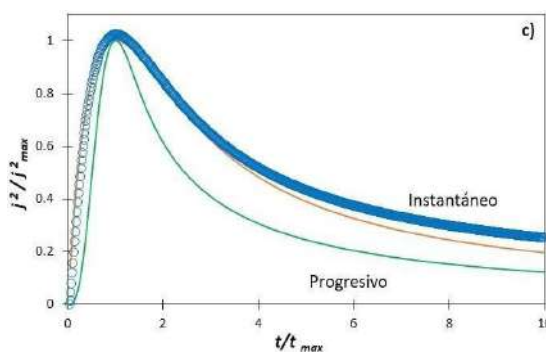


Figura 5. Comparación del CA experimental (círculos) reportado en la Figura 4 a -1.30 V, con las curvas teóricas propuestas por Scharifker-Hills para un mecanismo de nucleación instantánea (2) (línea anaranjada) y progresiva (3) (línea verde).

Para el análisis a los CA experimentales, se utilizó el modelo fisicoquímico propuesto por Palomar-Pardavé *et al* [14] (ecuación (4)), para el análisis de los CA experimentales en la Figura 4. La Figura 6 muestra que en todos los casos la ecuación (4) ajusta adecuadamente los transitorios de corriente. Así, se puede deducir que la electrodeposición del aluminio en el electrodo de carbón vítreo a partir del DES *ethaline* presenta un mecanismo de nucleación 3D controlada por difusión, donde también ocurre simultáneamente la reducción del agua.

$$j_{total}(t) = [P_1 + (P_4 t^{-1/2})] * [1 - \exp(P_2 [t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3}])] \quad (4)$$

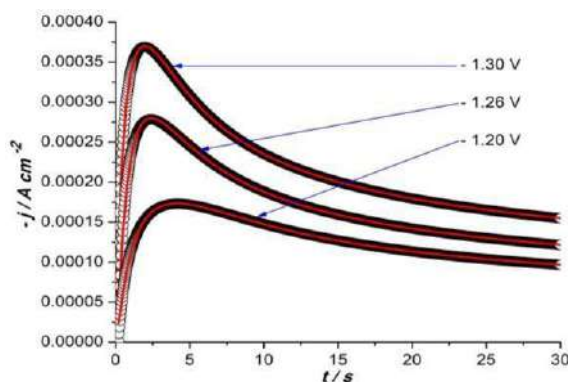


Figura 6. Comparación de los CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 5 (-1.20, -1.26 y -1.30 V) con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (4) a los datos experimentales.

Los parámetros electroquímicos P_1 , P_2 , P_3 y P_4 del ajuste por medio del modelo de Palomar-Pardavé *et al.*, se encuentran en la Tabla I. A partir de los resultados, se observó que la velocidad de nucleación (A) aumenta con forme el potencial es más negativo, la densidad numérica de sitios activos (N_0) aumenta con el potencial y el coeficiente D no es afectado al aumentar el potencial de electrodeposición, el valor calculado de D con este modelo fue de $3.66 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

Tabla I. Parámetros cinéticos electroquímicos obtenidos del ajuste a los transitorios experimentales de corriente potencioestática para el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*).

-E / V	$10^5 P_1$ / $\text{A cm}^{-2} \text{ s}^{1/2}$	$10^2 P_2$ / s^{-1}	$10^3 P_4$ / A cm^{-2}	A (P_3) / s^{-1}	$10^7 D$ / $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$10^{-7} N_0$ / cm^{-2}	$10^9 K_{WR}$ / $\text{mol cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$
1.20	2.35	39.50	9.72	4.97	3.54	1.16	3.22
1.26	3.12	71.20	9.96	5.02	3.72	2.00	4.28
1.30	4.55	82.00	9.99	9.28	3.74	2.29	6.23

La ecuación (4) y los parámetros obtenidos permite separar las contribuciones de la nucleación del aluminio y de la reducción del agua a partir de la ecuación (5) y (6). Para la ecuación (5) se utilizó la densidad de corriente correspondiente a la nucleación 3D del aluminio limitada por la difusión (j_{3D}) y la ecuación (6) es para la densidad de corriente correspondiente a la reducción simultánea del agua (j_{WR}):

$$j_{3D}(t) = \left(\frac{P}{4} t^{-1/2}\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{P_2}{P_3} \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3}\right]\right)\right] \quad (5)$$

(6)

La $j_{total}(t)$ es la suma de las ecuaciones (5) y (6) y a partir de ellas se logró separar las contribuciones para dimensionar el papel de la reducción del agua en los cronoamperogramas. En la Figura 7 se muestran las contribuciones individuales debidas a la densidad de corriente de crecimiento 3D del aluminio limitada por la difusión, j_{3D} , y de la reducción del agua, j_{WR} , en función del tiempo y del potencial aplicado para el CA experimental (círculo de color) de -1.30 V, la línea roja representa el CA teórico obtenido con la ecuación (4).

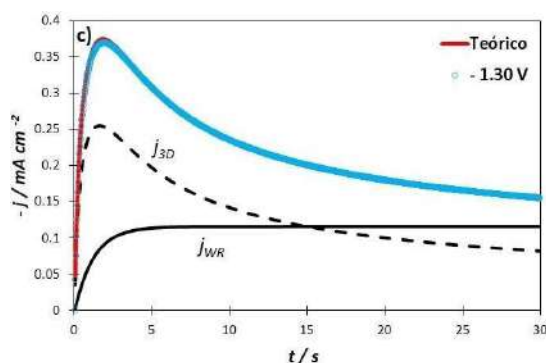


Figura 7. Distribución de las contribuciones individuales de j_{3D} y j_{WR} en los CA experimentales (círculos de color) a potencial de -1.30 V y ajuste no lineal con el CA teórico (línea roja) obtenida con la ecuación (4).

3.3 Estudio potenciodinámico con convección forzada

La Figura 8 muestra las voltamperometrías cíclicas bajo convección forzada, que, primeramente se determinó el potencial al cual se lleva a cabo el proceso de electrodeposición del aluminio sobre el electrodo de carbón vítreo, siendo necesario realizar el estudio iniciando en dirección catódica en una ventana de potencial de -1.3 a 0.8 V con una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} y velocidades de rotación de 100 – 3500 rpm. Se observó que cuando, la velocidad de rotación incrementa, la densidad de corriente del pico catódico aumenta. De igual manera se puede observar que el pico de reducción del aluminio aparece prácticamente al mismo valor de potencial conforme aumenta la velocidad de rotación, de un valor aproximado de -1.14 V.

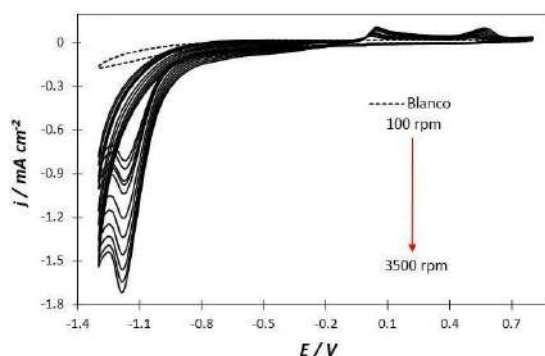


Figura 8. Voltamperometrías cíclicas a 30 mVs^{-1} y diferentes velocidades de rotación del electrodo (100 – 3500 rpm) registradas en el sistema CV/ $0.1 \text{ mol/L Al(III) M (ethaline)}$.

3.4 Estudio potencioestático con convección forzada

De acuerdo con los estudios voltamperométricos el potencial de -1.14 V fue adecuado para realizar los transitorios potencioestáticos de corriente, variando la velocidad de rotación de 100 – 3500 rpm, en los cuales el depósito de aluminio está controlado por difusión–convección. La Figura 9 muestra una familia de transitorios, para los cuales se observó un máximo en velocidades de rotación bajas, el cual se relaciona con el proceso de nucleación y crecimiento del aluminio sobre el carbón vítreo; mientras que a velocidades altas de rotación este máximo ya no se presenta, mostrando únicamente el crecimiento asintótico hacia una corriente límite.

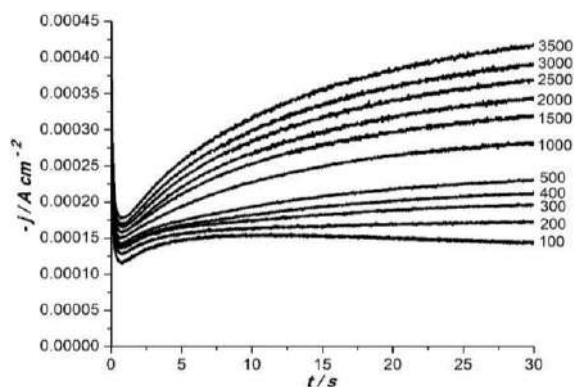


Figura 9. Familia de transitorios experimentales potenciostáticos de corriente a diferentes velocidades de rotación (rpm) a potencial de -1.14 V, en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al (III) (*ethaline*).

A partir de la corriente límite obtenida para cada uno de los transitorios potenciostáticos, se obtiene el gráfico, Figura 10, a partir de la ecuación de Levich (7) [22], línea roja, es el ajuste lineal a los datos experimentales que, en la recta obtenida por medio del ajuste.

$$j_{lim} = 0.62nFD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C \quad (7)$$

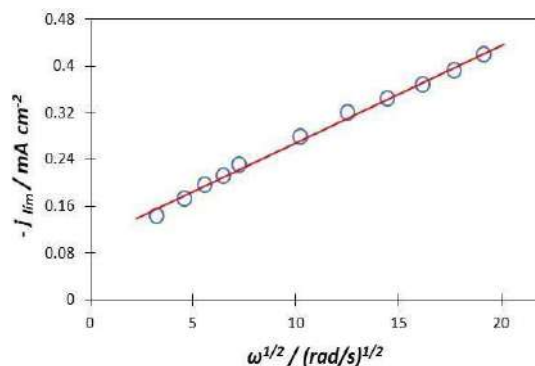


Figura 10. Variación de la densidad de corriente límite (j_{lim}) de cada uno de los CA de la Figura 9 (O) en función de la raíz cuadrada de la velocidad angular ($\omega^{1/2}$) en rad/s. La línea obtenida mediante el ajuste lineal de los datos experimentales fue $y = 0.0167x + 0.1009$.

Los modelos aplicables en el caso del crecimiento en 3D limitados por la difusión como son los propuestos por Scharifker y Monstany [15], Heerman y Tarallo [18, 19] entre otros, no consideran la convección forzada [24], para ello Hyde y Compton [24] proponen una ecuación (8) para describir la nucleación controlada por la difusión de centros hemisféricos bajo estas

condiciones. La solución de la ecuación (8) para obtener los parámetros y construir los CA teóricos se realizó por ajuste no lineal obteniéndose los ajustes de la Figura 11 para las distintas velocidades de rotación del electrodo y potencial de -1.14 V. La ecuación (8) fue utilizada en el presente trabajo con modificaciones, más adsorción y sin el llamado factor de corrección (j_0).

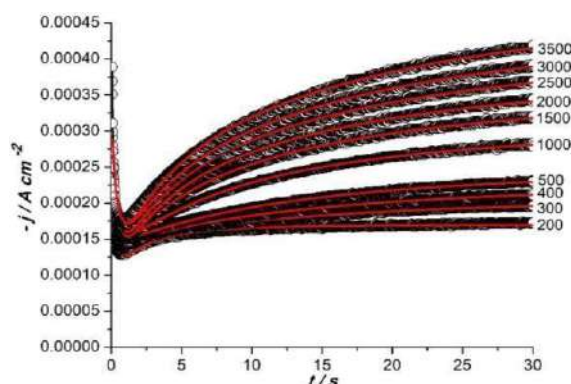


Figura 11. Comparación de CA experimentales (círculos) reportados en la Figura 9 con los CA teóricos (líneas rojas) obtenidos mediante el ajuste no lineal de la ecuación (8) a los datos experimentales.

$$j(t) = P_3 [1 - \exp(-P_2 t^2) \{ 1 - \exp^{-P_1 t} [1 + \frac{P_1 t}{2} + \frac{(P_1 t)^2}{6} + \frac{(P_1 t)^3}{24}]] \quad (8)$$

El objetivo principal de realizar un estudio potencioestático es de obtener parámetros cinéticos importantes como la velocidad de nucleación (A), densidad numérica de sitios activos (N_0) y el espesor de la capa de difusión (δ), los cuales se obtienen de forma estándar a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales, que, para este caso, fue a partir del ajuste no lineal utilizando el modelo de Hyde y Compton modificado propuesto en su forma parametrizada.

La tabla II muestra los parámetros y coeficientes cinéticos obtenidos de realizar los ajustes no lineales para la Figura 11 a -1.14 V, y el análisis de estos parámetros cinéticos se describen en la Figura 12.

Tabla II. Parámetros cinéticos obtenidos del ajuste no lineal con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (8) a los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos a un potencial de -1.14 V.

-E / V	ω / rpm	ω / rad s ⁻¹	P ₂ / s ^{-1/2}	10 ⁴ P ₃ / A cm ⁻²	A (P ₁) / s ⁻¹	10 ₃ δ / cm	10 ⁻⁶ N ₀ / cm ⁻²	10 ⁴ K ₁ / A	K ₂ / s ⁻¹
1.14	300	31.42	0.50	2.10	0.56	2.87	1.81	1.45	0.26
1.14	400	41.89	0.46	2.31	0.61	2.49	1.91	1.50	0.29
1.14	500	52.36	0.44	2.53	0.68	2.23	2.05	1.56	0.33
1.14	1000	104.72	0.39	3.19	1.00	1.57	2.61	1.69	0.50
1.14	1500	157.08	0.37	3.68	1.21	1.29	2.99	1.84	0.62
1.14	2000	209.44	0.34	4.06	1.39	1.11	3.20	1.86	0.71
1.14	2500	261.80	0.32	4.44	1.60	9.96	3.41	2.00	0.81
1.14	3000	314.16	0.31	4.76	1.68	9.09	3.61	2.04	0.84
1.14	3500	366.52	0.30	5.16	1.77	8.42	3.76	2.17	0.88

En las Figuras 12a), b) y c) se muestran los gráficos correspondientes a los parámetros cinéticos δ , N₀, y A en función de la velocidad angular (ω) y del potencial de electrodeposición aplicado (E). La evolución del espesor de la capa límite (δ) se muestra en la Figura 12a), la cual disminuye al aumentar ω para cada potencial aplicado, de igual manera, δ , tiene un ligero incremento a potenciales más negativos.

La densidad numérica de sitios activos (N₀), Figura 12b), dado que es un parámetro que depende del área disponible sobre la superficie del electrodo, muestra que la N₀ aumenta al incrementar el potencial de electrodeposición, mientras que para cada uno de los potenciales, en todo el rango de la velocidad angular, los valores de N₀ disminuyen y otros aumentan. La Figura 12c), muestra el comportamiento de la frecuencia de nucleación (A), esta presenta un aumento respecto a ω bajas, e incrementa al aumentar la velocidad de rotación del electrodo.

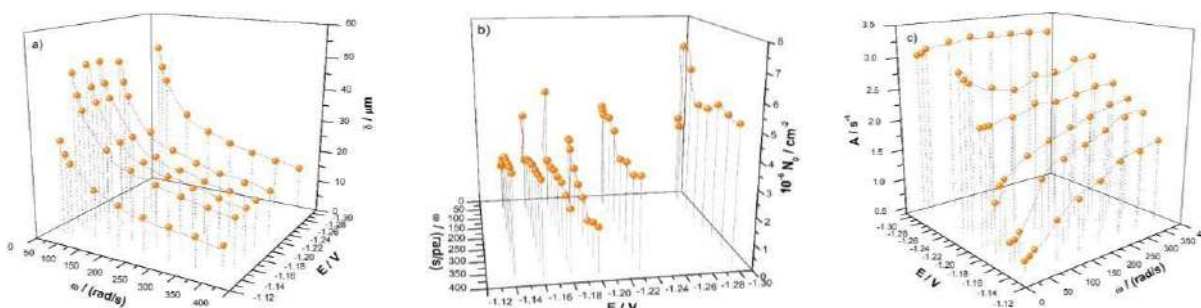


Figura 12. Variación de los coeficientes cinéticos a) δ , b) N_0 y c) A , en función de la velocidad angular (ω) y del potencial aplicado (E) calculados a partir de los ajustes no lineales con el modelo de Hyde y Compton modificado, ecuación (8), a los CA experimentales registrados en el sistema CV/ 0.1 mol/L Al(III) (*ethaline*).

3.5 Caracterización de los electrodepósitos de aluminio por SEM–EDX sin y con convección forzada

La Figura 13 muestra la caracterización superficialmente de los electrodepósitos de aluminio en el electrodo de carbón vítreo bajo condiciones a) sin y b) con convección forzada, en donde la Figura 13a) muestra una morfología agrietada-porosa, además se observan los límites de grano a un potencial de -1.30 V, 1000x; mientras que en la Figura 13b) muestra la morfología del depósito a -1.30 V a 1500 rpm, aquí, el depósito se observó en forma de montículos sin observarse límites de grano. Los insertos de a) y b), son el análisis de los mismos depósitos por EDX, se observa la presencia de aluminio así como señales de otros elementos (O, Cl, C y N).

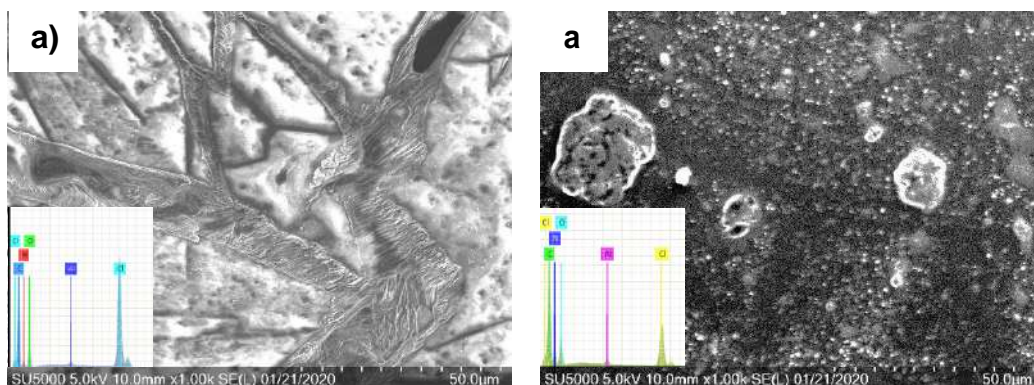


Figura 13. Micrografías de SEM a) 1000x sin convección forzada y b) 1000x con convección forzada, a -1.30 V y 3 min, del electrodepósito del aluminio sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

4 CONCLUSIONES

La electrodeposición del aluminio sobre carbón vítreo se logró a 25 °C en el DES *ethaline*. Los datos experimentales obtenidos por voltamperometrías cíclicas ofrecieron un enfoque general de lo que sucede en el intervalo de potencial propuesto y en la zona de interés de reducción del aluminio. De los datos experimentales potencioestáticos se obtuvo información para describir la nucleación y crecimiento 3D bajo condiciones sin convección forzada limitada por la difusión sobre la superficie del electrodo. Con el modelo propuesto en condiciones estáticas (cronoamperometría) se confirma la presencia de agua residual en el DES, y que esta contribuye a la densidad de corriente total (j_{total}) de cada uno de los cronoamperogramas, así como cada uno de los parámetros calculados. Además, en este mismo modelo (PP), fue posible calcular el coeficiente de difusión de los iones Al(III) provenientes del DES *ethaline*.

Del estudio potenciodinámico y potencioestático bajo condiciones de convección forzada se observaron diferencias significativas con respecto a los resultados obtenidos en condiciones sin convección forzada. Fue notable la influencia que tiene la convección forzada en la morfología del depósito en comparación con los obtenidos sin convección forzada. Con el modelo propuesto bajo estas condiciones, los parámetros cinéticos muestran tendencia, además, en el estudio potenciodinámico nunca se llegó a una corriente límite, mientras que en el estudio potencioestático sí se logra el estado estacionario.

5 AGRADECIMIENTOS

Agradecimiento al CONACYT por la beca otorgada para los estudios de maestría 2019-2021, No. CVU: 920947.

6 REFERENCIAS

- [1] T. Schoetz, O. Leung, C. P. de Leon, C. Zaleski, and I. Efimov, *J. Electrochem. Soc.*, 167, 040516 (2020).
- [2] S. Prabu and H. wen Wang, *Chinese J. Chem. Eng.*, 28,854 (2020).
- [3] E. Rodríguez-Clemente, T. Le Manh, C. E. Guinto-Pano, M. Romero-Romo, I. Mejía-

Caballero, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva and M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, 166, D3035 (2019).

[4] P. K. Lai and M. Skyllas-Kazacos, *Electrochim. Acta*, 32, 1443 (1987).

[5] M. Elsharkawi and A. M. K. Esawi., *ACS Omega*, 5, 5756 (2020).

[6] M. Malik, K. L. Ng, and G. Azimi., *Electrochim. Acta*, 354, 136708 (2020).

[7] M. Sakhalkar, R. P. Choudhury, V. Bhakthavatsalam, S. V. Lande, J. Pradhan, and S. Chandra., *J. Mol. Struct.*, 1222, 128936 (2020).

[8] Y. Yu, X. Lu, Q. Zhou, K. Dong, H. Yao, and S. Zhang., *A Eur. J.*, 14, 11174 (2008).

[9] K. D. Weaver, H. J. Kim, J. Sun, D. R. MacFarlane, and G. D. Elliott., *Green Chem.*, 12, 507 (2010).

[10] F. Ilgen, D. Ott, D. Kralisch, C. Reil, A. Palmberger, and B. König., *Green Chem.*, 1948 (2009).

[11] D. Reinhardt, F. Ilgen, D. Kralisch, B. König, and G. Kreisel., *Green Chem.*, 10, 1170 (2008).

[12] S. Ghosh and S. Roy., *Surf. Coatings Technol.*, 238, 165 (2014).

[13] D. Lapeña, L. Lomba, M. Artal, C. Lafuente, and B. Giner., *Fluid Phase Equilib.*, 492, 1 (2019).

[14] M. Palomar-Pardavé, B. R. Scharifker, E. M. Arce, and M. Romero-Romo., *Electrochim. Acta*, 50, 4736 (2005).

[15] B. Scharifker and G. Hills., *Electrochim. Acta*, 28, 879 (1983).

[16] J. Mostany, J. Mozota, and B. R. Scharifker., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 25 (1984).

[17] B. R. Scharifker and J. Mostany., *J. Electroanal. Chem.*, 177, 13 (1984).

[18] L. Heerman and A. Tarallo., *Electrochem. Commun.*, 2, 85 (2000).

[19] L. Heerman and A. Tarallo., *J. Electroanal. Chem.*, 451, 101 (1998).

[20] P. Delahay, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 1190 (1953).

[21] T. Berzins and P. Delahay., *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 555 (1953).

[22] V. G. Levich., Englewood Cliffs, N.J., Prentice-Hall, 1962.

[23] L. Bard A. Faulkner, *Electrochemical Methods*. Ed. Wiley and Sons, 1980.

[24] M. E. Hyde and R. G. Compton., *J. Electroanal. Chem.*, 581, 224 (2005).

[25] "Microscopio Electrónico de CBI." [Online]. Available: <http://mebcbi.azc.uam.mx/>.

SIMULACIÓN DE ELECTRODEPOSICIÓN GALVANOSTÁTICA DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS BAJO CONTROL DIFUSIONAL

EM-O4

R. García Carrillo, D.A. Crespo Yapur, M. Videá*

Departamento de Ciencias: Química y Nanotecnología Escuela Ingeniería y Ciencias
Tecnológico de Monterrey.

*E-mail: mvidea@tec.mx

RESUMEN

Los fenómenos de nucleación y el crecimiento en el proceso de electrocristalización son fundamentales en el control de la morfología de materiales electrodepositados. En el presente trabajo se estudió el proceso de electrocristalización galvanostática de un metal monovalente siguiendo el modelo de Isaev & Grishenkova. Se analizó el efecto de la intensidad de pulso de corriente aplicada sobre la distribución de tamaños de las partículas formadas y se investigó la relación de los procesos que ocurren en la superficie del electrodo y la respuesta de sobrepotencial. También se analizó el efecto que tiene la tensión superficial electrolito-nueva fase sobre la distribución de tamaños de las partículas formadas. Se programó el método numérico de Runge-Kutta (RK) de cuarto orden para simular la evolución temporal del sobrepotencial durante la electrodeposición de una partícula y su crecimiento radial. Posteriormente, se incluyó una función de probabilidad, dependiente del sobrepotencial, para describir un proceso de nucleación múltiple progresiva. Por último, se llevaron a cabo simulaciones numéricas para analizar el efecto de la tensión superficial sobre la distribución de tamaños de las partículas. Se realizaron experimentos numéricos a diferentes pulsos de densidad de corriente, desde $0.5 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$ hasta 10^{-3}Acm^{-2} y diferentes valores de tensión superficial de 1×10^{-5} , 1.3×10^{-5} y $1.6 \times 10^{-5} \text{Jcm}^{-2}$. Se compararon las distribuciones de tamaño en la población de partículas. Se determinó que la tensión superficial afecta de forma significativa la distribución de tamaños de la población de partículas y que la intensidad del pulso de corriente modifica la contribución de los procesos superficiales a la respuesta de sobrepotencial.

Palabras Clave: electrodeposición, galvanostática, control difusional, simulación.

1. INTRODUCCIÓN

El control de la morfología de las partículas en la síntesis de nanomateriales depende directamente del entendimiento de los procesos termodinámicos y cinéticos involucrados la cristalización. En particular, la nucleación y etapas tempranas del crecimiento han demostrado tener especial importancia en el control de las características morfológicas, forma y tamaño. En el caso de la electrocristalización, la formación de una nueva fase involucra una transferencia electrónica hacia una especie iónica M^{z+} que se transforma sobre la superficie del electrodo para formar la fase reducida M , de acuerdo a la reacción $M^{z+} + ze^- \rightleftharpoons M_{(s)}$. En el equilibrio, las fases que lo conforman ($\alpha, \beta, \gamma, \dots$) tienen el mismo potencial electroquímico $\tilde{\mu}$ que puede expresarse en términos de un componente químico μ , determinado por la actividad a de la fase en cuestión, y una contribución del potencial eléctrico de Galvani, ϕ , expresado por la ecuación:

$$\tilde{\mu} = \mu^\alpha + ze\phi^\alpha = \mu^{\alpha,0} + kT \ln a^\alpha + ze\phi^\alpha \quad (1)$$

donde z es la valencia del ion, e es la carga elemental, k la constante de Boltzman, T temperatura y ϕ^α es el potencial eléctrico de la fase α .

Cuando los potenciales electroquímicos entre dos fases se igualan, se obtiene la relación correspondiente a la ecuación de Nernst:

$$(\phi_\infty^\beta - \phi_\infty^\alpha) = \frac{\mu^{\alpha,0} - \mu^{\beta,0}}{ze} + \frac{kT}{ze} \ln \left(\frac{a_\infty^\alpha}{a_\infty^\beta} \right). \quad (2)$$

La diferencia en potenciales eléctricos de equilibrio entre fases se puede escribir como el potencial redox E_∞ . El primer término de esta ecuación es el potencial redox estándar E_0 cuando las actividades son $a_\infty^\alpha = a_\infty^\beta = 1$, de modo que:

$$E_\infty = E_0 + \frac{kT}{ze} \ln \left(\frac{a_\infty^\alpha}{a_\infty^\beta} \right). \quad (3)$$

Cuando se aplica un potencial externo E por debajo del potencial de equilibrio E_∞ se favorece la reacción de reducción y la transferencia electrónica a través de la interfaz electrodo-electrolito. La diferencia $\eta = E - E_\infty$ se conoce como sobrepotencial y es la fuerza motriz que impulsa la deposición electroquímica. Para fines prácticos, en este trabajo se tomará el valor absoluto de η .

La electrodeposición se puede llevar a cabo mediante control potencioestático, aplicando un sobrepotencial constante o bien, mediante control galvanostático, aplicando una corriente catódica

constante [1]. En la deposición galvanostática se aplica un pulso de corriente constante y se registra como respuesta a esta perturbación el cambio del potencial del electrodo con respecto al tiempo. La densidad de corriente seleccionada determina la cinética de transferencia de carga y, por tanto, la velocidad de los procesos de nucleación y crecimiento [2]. En un proceso de electrodeposición galvanostática, la corriente se distribuye en tres procesos que ocurren en la superficie del electrodo: la carga de la superficie del electrodo en contacto con la solución (doble-capa), la acumulación de átomos adsorbidos en la superficie después de una reducción (adátomos) y el proceso de formación y crecimiento de las partículas. Las descripciones teóricas de estos procesos [3,4] permiten identificar la interdependencia de estas contribuciones y establecer las ecuaciones que las describen, que de una forma u otra son a su vez dependientes del sobrepotencial, η .

Isaev & Grishenkova [5] describieron un modelo de nucleación y crecimiento en condiciones galvanostáticas para la deposición de partículas metálicas monovalentes. El modelo fue inicialmente establecido para describir el proceso de electrodeposición bajo control de transferencia de carga. Posteriormente, los autores introdujeron la definición del sobrepotencial en términos de la cristalización y la concentración de iones en superficie del electrodo, la relación entre el sobrepotencial y la formación de múltiples núcleos, la incorporación del control mixto (difusional y transferencia de carga) [6], la descripción de la nucleación progresiva, la distinción de la contribución de la concentración de iones cerca de superficie dependiendo de la magnitud de la corriente aplicada [2] y el efecto de la concentración de los iones en solución sobre la nucleación [7].

En el presente trabajo se implementó el modelo de Isaev & Grishenkova [8], extendiendo la descripción del modelo para investigar el efecto de la tensión superficial electrolito/partícula, σ , sobre la población de partículas y su distribución de tamaños. También se analizó la influencia de la densidad de corriente aplicada sobre la población de partículas (tamaño y distribución) y la evolución de los procesos en la superficie del electrodo en términos de la descomposición de la corriente aplicada para alimentar dichos procesos.

El sistema está modelado originalmente para describir la electrodeposición de plata ya que es un sistema monovalente del que existe un amplio conocimiento y ha sido utilizado como sistema modelo para una variedad de estudios. Scharifker y Graham [9] describieron los campos de difusión durante la nucleación múltiple para este sistema bajo condiciones potenciostáticas con un modelo

de nucleación aleatoria. Milchev, et al. [10] observaron que, sobrepotenciales en el orden de los 100 mV bajo control potencioestático, se pueden formar partículas de apenas decenas de átomos, denominados *clusters*. Los conceptos teóricos involucrados en estos trabajos son importantes para la implementación del modelo galvanostático que aquí se discute.

2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

2.1.1. Deposición Galvanostática

El modelo de deposición galvanostática está basado en la Teoría de Nucleación Clásica (CNT por sus siglas en inglés), por lo que se consideran parámetros macroscópicos como la tensión superficial, área superficial de la partícula y la concentración de iones para describir el sistema [5]. Durante una deposición galvanostática, el balance de densidades de corriente involucradas en la superficie del electrodo es descrita por la siguiente ecuación:

$$i = i_c + i_f + \sum I_g / S \quad (4)$$

donde i es la densidad de corriente aplicada; i_c es la densidad de corriente capacitiva, responsable del proceso de carga y descarga de la doble capa; i_f es la densidad de corriente farádica, responsable de la acumulación de átomos adsorbidos en la superficie del electrodo; I_g es la corriente de crecimiento de una partícula sobre la superficie del electrodo y S es el área superficial del electrodo. El término $\sum I_g$ se refiere a la suma de las corrientes de crecimiento de todas las partículas.

La densidad de corriente capacitiva, i_c , depende de la capacitancia de la doble capa eléctrica C_d y de la razón de cambio del sobrepotencial con respecto al tiempo $d\eta/dt$:

$$i_c = C_d \frac{d\eta}{dt} \quad (5)$$

La densidad de corriente farádica, i_f , depende de la razón de cambio de la concentración de átomos adsorbidos sobre la superficie del electrodo, $d\Gamma/dt$, la carga elemental e y la valencia del ion z :

$$i_f = ze \frac{d\Gamma}{dt} \quad (6)$$

El sistema descrito asume el equilibrio entre los iones en solución y la fase metálica adsorbida, por lo que el sobrepotencial η representa de forma efectiva la diferencia entre el

sobrepotencial de cristalización η_c [7] y el sobrepotencial de difusión η_d [8], que están relacionados con el cambio en concentración de átomos Γ :

$$\eta_c = \frac{kT}{ze} \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_0} \quad (7)$$

y la concentración de iones en el interior de la solución, C_0 , y en la superficie libre de depósitos sobre el electrodo, C_s , respectivamente [11]:

$$\eta_d = \frac{kT}{ze} \ln \frac{C_s}{C_0}. \quad (8)$$

Por tanto, la ecuación de sobrepotencial que involucra la descripción de estas especies químicas es:

$$\eta = \eta_c - \eta_d = \frac{kT}{ze} \ln \frac{\Gamma}{\Gamma_0} - \frac{kT}{ze} \ln \frac{C_s}{C_0}. \quad (9)$$

2.1.2. Control Difusional

En la deposición de metales a partir de sales fundidas o soluciones acuosas, se ha encontrado que la transferencia de carga ocurre rápidamente a densidades de corriente en el orden de los mA cm⁻² [8], lo que hace que la transferencia de materia sea el factor limitante. Bajo control difusional, la velocidad de transporte de los reactivos a través de un gradiente de concentración cerca del electrodo, llamado *campo difusional*, es el paso que limita la velocidad de reacción [3]. En particular, debido al pequeño tamaño de los *clusters* en la nucleación, la transferencia de materia es mejor descrita por difusión hemiesférica [9]. Cabe destacar que el campo difusional de los clusters formados no comparte la misma geometría que el campo difusional del electrodo, el cuál regula la adsorción de adátomos y es planar.

La difusión de los iones hacia la superficie del electrodo libre de clusters puede describirse a partir de la solución de la segunda Ley de Fick:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (10)$$

con las condiciones de frontera,

$$C(x, 0) = C(\infty, t) = C_0 \quad (11)$$

$$\left(\frac{\partial C}{\partial t}\right)_{x=0} = \frac{i_f(t)}{zeD}. \quad (12)$$

La primera condición de frontera (12) establece que la concentración inicial en la superficie del electrodo es igual a la concentración de solución y que la concentración al interior de solución no cambia en el tiempo. La segunda condición indica que el cambio en concentración con respecto al tiempo en la superficie del electrodo está determinada por la corriente farádica. Como se mencionó anteriormente, la difusión al electrodo presenta una geometría lineal. Entonces:

$$C_s = C_0 - \frac{1}{ze\sqrt{\pi D}} \int_0^t \frac{i_f(c)dc}{\sqrt{t-c}}. \quad (13)$$

Para determinar la expresión que describe la corriente de crecimiento de una partícula se considera una geometría hemisférica para el campo difusional y se utiliza una aproximación de *estadio estacionario* para definir el grosor del campo difusional en términos del radio de la partícula:

$$i_g = \frac{zeD}{r} (C_0 - C_{sr}) \quad (14)$$

donde r es el radio de la partícula en crecimiento y C_{sr} es la concentración de iones cerca de la superficie de la partícula. A este tipo de aproximación se le denomina *difusión nernstiana* ya que se utiliza la ecuación de Nernst para definir la concentración en la superficie de la partícula C_{sr} de la siguiente forma:

$$C_{sr} = C_0 \exp \left[\frac{kT}{ze} \left(\eta_p - \eta \right) \right] \quad (15)$$

donde η_p es el sobrepotencial de equilibrio entre el proceso de cristalización y disolución de iones en la interfaz partícula/electrolito y es un resultado de la CNT [4], que se conoce también como *sobrepotencial crítico* o *sobrepotencial de Gibbs-Thomson*.

2.1.3. Crecimiento Radial

El radio r existe en un equilibrio inestable con el electrolito a un sobrepotencial igual a η_p , por lo que la corriente de crecimiento depende de la diferencia entre η y η_p . Conforme se modifica r en el tiempo, η_p se modifica de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\eta_p = \frac{2\sigma u}{ze} \quad (16)$$

donde σ es la tensión superficial entre el electrolito y una partícula y u es el volumen de un átomo del metal depositado. Cabe destacar que esta ecuación puede utilizarse para describir el radio crítico de nucleación, r_c , despejando la ecuación de la siguiente forma:

$$r_c = \frac{2\sigma u}{ze}, \quad (17)$$

r_c , se refiere al radio necesario para la formación de un cluster cuya probabilidad de que sea estable y crezca es 50%. El valor de r_c depende del sobrepotencial η en el instante que ocurre la nucleación. Al describir una partícula hemisférica de radio r , se considera que la carga, q , requerida para su electrodeposición es:

$$q = \frac{2ze r^3 \pi}{3u} \quad (18)$$

que reorganizando y derivando r con respecto al tiempo se obtiene:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{ig\mu}{ze} = \frac{2r^2 I_g \mu \pi}{ze}. \quad (19)$$

En la cinética de nucleación son factores importantes la velocidad de nucleación $J(t)$ y el número de clusters supercríticos $N(t)$. De acuerdo con la CNT [4], la ecuación de Volmer establece una relación entre la velocidad de nucleación y el sobrepotencial del sistema:

$$J(t) = sK_1 \exp\left[-\frac{K_2}{\eta^2(t)}\right]. \quad (20)$$

$N(t)$ se obtiene al integrar la velocidad de nucleación $J(t)$ con respecto al tiempo

$$N(t) = \int_0^t J(\tau) d\tau, \quad (21)$$

K_1 y K_2 son constantes de nucleación bajo control difusional. K_1 es proporcional a C_0 y K_2 depende de η y el trabajo de formación de un núcleo crítico G_c [12],

$$K_2 = \frac{G_c \gamma^2}{kT} \quad (22)$$

El trabajo de formación de un núcleo crítico G_c depende de la tensión superficial, σ , $\Delta\mu = z e \eta$, el volumen de un átomo depositado u y la función de ángulo de contacto $\phi(\theta)$ [13]:

$$G_c = \frac{16 \pi \sigma^3 u^2}{3 \Delta\mu^3} \phi(\theta) . \quad (23)$$

La función $\phi(\theta)$ es igual a la proporción entre el volumen de un segmento esférico y el volumen de una esfera homogénea de mismo radio [4] y depende de la afinidad del material de nueva fase por el sustrato de deposición. En este trabajo se asignará un valor de 0.5 a $\phi(\theta)$, correspondiente a una hemiesfera.

3. METODOLOGÍA DE SIMULACIÓN

3.1. Definición de Ecuaciones Diferenciales y Método Numérico

3.1.1. Ecuaciones Diferenciales

Al usar las definiciones dadas por las ecuaciones 5, 6, 9 y 14 en 7, se puede obtener la ecuación diferencial para el sobrepotencial:

$$\frac{d\eta}{dt} = \frac{i - \sum 2\pi r^2 i_g / S}{c_d + z e \frac{c_s k_f}{c_o z e \Gamma_0 \exp\left(\frac{k_f}{z e \eta}\right)}} . \quad (24)$$

Al integrar esta ecuación diferencial se puede describir el comportamiento del sobrepotencial en función del tiempo, $\eta(t)$, durante el proceso de electrodeposición galvanostático. Para el desarrollo de las simulaciones se empleó el método numérico explícito de Runge-Kutta (RK) de cuarto orden para la solución del sistema de ecuaciones diferenciales correspondiente al sobrepotencial y al crecimiento radial de las partículas depositadas [14].

3.2. Implementación Numérica

3.2.1. Parámetros iniciales

Ya que el número de clusters previstos en la simulación está en el orden de los miles, se definen vectores de un tamaño apropiado para las variables a modificar en la rutina con la finalidad de mejorar la velocidad de compilación.

Una vez planteadas, las dos ecuaciones diferenciales (19 y 24) que dependen una de otra en cada iteración, se define el intervalo de paso de forma que haya una resolución apropiada en los transientes de potencial y evitar contribuciones importantes del error numérico en la contabilidad de la corriente total. La corriente total es utilizada como parámetro de evaluación ya que la corriente total de los procesos involucrados debe ser igual a la corriente aplicada en todo momento. Una desviación de este comportamiento es una señal de que la resolución del método numérico no es apropiada. Se utilizaron 15,000 iteraciones en un tiempo de simulación de 300 milisegundos, suficientes para completar los procesos críticos de la deposición.

Se utilizaron pendientes RK para obtener los valores de sobrepotencial del siguiente paso. Una vez obtenido el sobrepotencial del siguiente paso se pueden modificar otros parámetros dentro de la misma interacción como la concentración de adátomos en superficie (Γ), la densidad de corriente farádica y capacitiva de acuerdo a sus respectivas dependencias del sobrepotencial.

3.2.3. *Integración de la ecuación de Volmer y nucleación*

Al ser una integral con límite variable, la ecuación de Volmer (21) debe resolverse para cada paso en el método numérico. La integral se resolvió por sumatorias Riemann. Al final de la integración en cada paso se truncó al valor entero de número de núcleos más cercano. Esto se debe a que la incorporación de un nuevo núcleo al sistema tiene un comportamiento discreto.

El sobrepotencial η se modifica con la ecuación 24 considerando $\sum 2\pi r^2 i_g/S = 0$ hasta que la integral de Volmer (21) resulte en un número entero de partículas, es decir, cuando ocurre la primera nucleación. Después de la primera nucleación se debe verificar que la integral de Volmer (21) resuelta en el paso anterior tenga un valor inferior al del paso actual y se incorpore un número de núcleos que corresponde a la diferencia entre la cantidad de núcleos anterior y la cantidad actual. A estos nuevos núcleos se les asigna un radio inicial que corresponde al radio crítico según la dependencia de Gibbs-Thomson (17) más una cantidad pequeña ϵ (10^{-9} cm) para desplazar al radio de su punto de equilibrio termodinámico. Los radios iniciales de los nuevos núcleos son almacenados en una matriz que es modificada de acuerdo a la cantidad de radios y el crecimiento de dichos radios en el tiempo.

3.2.4. Crecimiento

En cada iteración se modifica el tamaño de radio de cada cristal r_i y se almacena en una matriz. El sobrepotencial crítico, $\eta_{p,i}$, al ser un valor termodinámico que está relacionado al equilibrio disolución/cristalización, se considera variable con respecto al radio de cada cristal, por lo que se debe recalcular para cada iteración y con respecto a cada partícula. Para modificar el radio r_i se utilizó el método RK de primer orden ya que el error local es minimizado por la integración del sobrepotencial que se realiza con un RK de cuarto orden de forma paralela. La densidad de corriente de crecimiento $i_{g,i}$ es proporcional al crecimiento radial, dr_i/dt , por lo que se calculan simultáneamente. Se calcula el radio del siguiente paso con respecto al radio del paso anterior y a la pendiente RK.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante las simulaciones se utilizaron como condiciones iniciales $\Gamma(0) = \Gamma_0$, $C_s(0) = C_0$, $\eta(0) = 0$, $N(0) = 0$, $r(0) = 0$. Los siguientes valores fueron asignados a los siguientes parámetros: $T = 523K$, $S = 0.05cm^2$, $C_d = 8 \times 10^{-5}Fcm^{-2}$, $\Gamma_0 = 1.5 \times 10^{13}cm^{-2}$, $v = 1.7 \times 10^{-23}cm^3$, $\sigma = 10^{-5}Jcm^{-2}$, $D = 2 \times 10^{-5}cm^2s^{-1}$, $C_o = 6 \times 10^{19}cm^{-3}$, $K_1 = 10^7cm^{-2}s^{-1}$ y $K_2 = 10^{-2}V^2$. Estos valores corresponden a la electrodeposición de plata sobre un electrodo de paladio utilizando como electrolito un sistema de sales fundidas de $AgNO_3 - KNO_3 - NaNO_3$ [8]. En la Figura 1 se muestran las dependencias $\eta(t)$, $C_s(t)$, $\Gamma(t)$ y $N(t)$ con respecto al tiempo durante simulaciones numéricas, respectivamente.

A partir de la integración de las ecuaciones diferenciales, se analizó el proceso de electrocristalización (Figura 1a), donde se observa la respuesta del sobrepotencial del sistema con respecto al tiempo. Al inicio del pulso de corriente predominan los efectos de carga de la doble capa y el incremento en la concentración de átomos adsorbidos sobre la superficie del electrodo. Estos dos procesos dominan la respuesta de sobrepotencial hasta alcanzar el sobrepotencial crítico del primer cluster de acuerdo a la ecuación de Volmer.

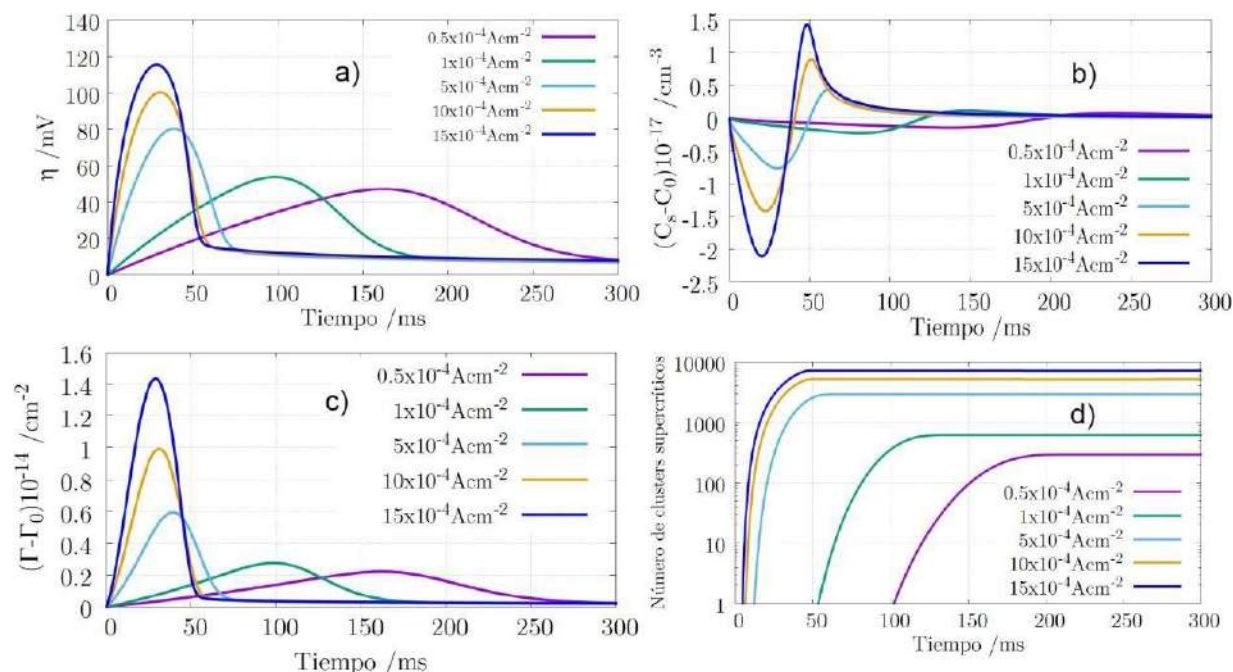


Figura 1. a) Cronopotenciograma de proceso de deposición múltiple a varias intensidades de densidad de corriente. b) Concentración de iones Ag^+ cerca de la superficie del electrodo a lo largo del tiempo en simulaciones numéricas a diferente intensidad de pulso. c) Concentración de átomos adsorbidos en la superficie del electrodo a lo largo del tiempo en simulaciones numéricas a diferentes intensidades de pulso. d) Dependencia del número de partículas supercríticas a diferentes intensidades de pulso de corriente aplicada.

A partir de ese momento, el sobrepotencial incrementa continuamente hasta llegar a un punto máximo que indica que la densidad de corriente de crecimiento de las partículas actuales $i_{g,i}$ es superior a la densidad de corriente aplicada i . En este punto, la densidad de corriente capacitiva i_c y farádica i_f se vuelven negativas, lo que se interpreta como la descarga de la doble capa y la redisolución de los adátomos en la superficie, respectivamente. η continua disminuyendo y se aproxima a un valor constante de forma asintótica. En esta etapa final, la mayor parte de la corriente aplicada es consumida en el crecimiento de las partículas existentes.

En las Figuras 1b y 1c se normalizaron las concentraciones con respecto a sus valores iniciales para analizar los procesos de redisolución y adsorción. Se puede observar como la concentración C_s disminuye mientras Γ aumenta hasta llegar al pico máximo de adsorción, cuando el valor de η llega a su valor máximo. Después, comienza la redisolución y consecuentemente aumenta C_s , mientras que Γ disminuye, hasta llegar a una concentración local C_s superior a la concentración en solución C_0 . Después de este punto, todos los iones en la superficie son usados para el crecimiento de las partículas ya existentes.

En la Figura 1d se muestra el número de núcleos formados, desde la aparición del primer cluster supercrítico hasta la formación de la última partícula. El número de clusters supercríticos formados son 294, 617, 2925, 5261 y 7250 para una corriente aplicada de $0.5 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$, $1 \times 10 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$, $5 \times 10 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$, $10 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$ y $15 \times 10^{-4} \text{Acm}^{-2}$ respectivamente. A partir de este momento sólo se observa el crecimiento de las partículas ya formadas. Durante esta etapa puede observarse que la densidad de corriente aplicada es proporcional al número de partículas generadas.

El valor máximo de sobrepotencial alcanzado depende de la densidad de corriente aplicada. Incrementar este parámetro empuja al sistema a valores más altos de sobrepotencial, los cuales son alcanzados a tiempos más tempranos. Como se puede apreciar en la Figura 1a, la magnitud de estos cambios es menor a densidades de corriente más altas, indicando la existencia de un valor límite. Esta observación es congruente con los cambios en magnitud de Γ en la Figura 1c con respecto a la densidad de corriente aplicada. Sin embargo, en las Figuras 1b y 1d, se observa que la evolución de concentración de iones cerca de la superficie del electrodo y el número de clusters formados son proporcionales a la densidad de corriente aplicada. Debido al equilibrio establecido por la ecuación 9, el comportamiento de Γ está conectado al de C_s . Una vez que Γ llega a su valor de equilibrio, C_s , que en ese instante está en su punto máximo, empieza a caer y regresa a su valor inicial.

En la Figura 2 se observa la distribución de las densidades de corriente difusional, capacitiva y faradaica, durante un experimento de deposición galvanostática. Esta gráfica se obtuvo de la ecuación diferencial 24 y las ecuaciones 5 y 6. Tanto la densidad de corriente faradaica i_f como la capacitiva i_c se pueden definir en términos de la razón de cambio del sobrepotencial, ($d\eta/dt$ se puede definir en términos de $d\Gamma/dt$ derivando la ecuación 9 con respecto a Γ). También, se pueden observar los procesos descritos anteriormente: la corriente faradaica i_f llega a un valor máximo. Luego disminuye, pasando por cero junto con la corriente capacitiva, i_c , en el momento en que la suma de corrientes de crecimiento, $\sum i_{g,i}$, supera la corriente total, en congruencia con la descripción previa de la corriente. A tiempos largos el crecimiento es el único proceso activo, indicando que la corriente aplicada es consumida solamente en el crecimiento de los núcleos ya formados.

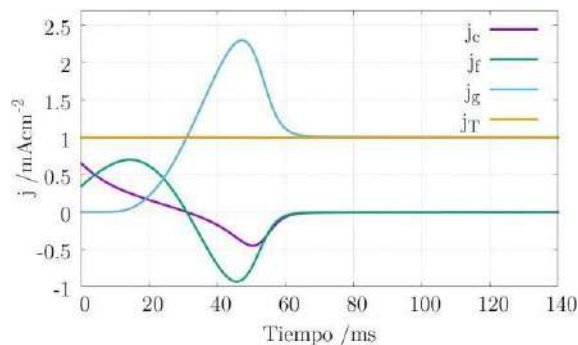


Figura 2. Gráfica de composición de corrientes durante el proceso de deposición a 10^{-3}Acm^{-2} .

Incrementar la magnitud de la corriente aplicada resulta en un desplazamiento del sobrepotencial a tiempos más cortos y valores más grandes. Para verificar esta observación, los valores de η y el tiempo se normalizaron con respecto a los valores máximos correspondientes de sobrepotencial (η_{max}) y tiempo al que se observa η_{max} (Figura 3). Se puede observar cómo las curvas de sobrepotencial cambian cualitativamente al variar la corriente aplicada. Entre mayor es la corriente aplicada, se observa un mayor ensanchamiento de pico y a densidades de corriente más bajas se observa una pendiente inicial con comportamiento lineal. Entre menor es la corriente aplicada, hay una mayor contribución de la carga de la doble capa y la adsorción de átomos en superficie del electrodo. Esto se debe a que, de acuerdo con la ecuación diferencial de $\eta(t)$ (24), antes de la primera nucleación, la curva corresponde a un proceso capacitivo, ya que no pueden ocurrir nucleaciones hasta llegar a un sobrepotencial crítico.

En la Figura 4 se presentan las distribuciones de radio de partícula para tres experimentos a diferentes densidades de corriente. Para obtener distribuciones de tamaño comparables se ajustó el tiempo del pulso a fin de mantener una carga constante de $1.5 \times 10^{-5} \text{C}$. A valores altos de corriente aplicada se observa un número de nucleaciones significativamente mayor con diámetros pequeños, comparados con los observados a corrientes bajas. El mayor número de núcleos puede explicarse por la dependencia de la velocidad de nucleación con respecto al sobrepotencial, el cuál a su vez depende de la corriente aplicada. El menor tamaño se debe a que la corriente de crecimiento debe distribuirse entre todos los núcleos formados. De forma cualitativa, la forma de la distribución de tamaños se conserva ya que la función de probabilidad (20) que describe la nucleación no se ve alterada al modificar la corriente aplicada por lo que solo ocurre un escalamiento en la distribución.

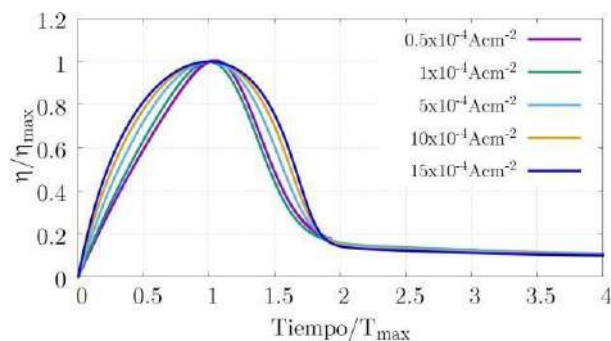


Figura 3. Normalización de respuesta de η contra η_{max} y tiempo contra t_{max} de simulaciones numéricas a diferente intensidad de pulso.

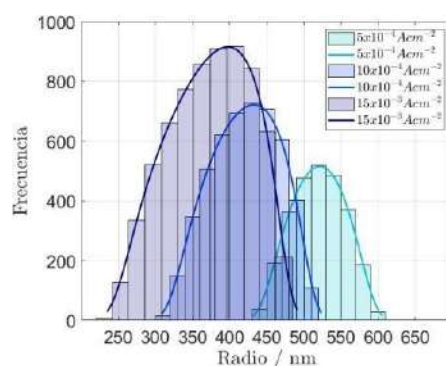


Figura 4. Histograma de experimentos a diferente densidad de corriente aplicada a carga constante de $1.5 \times 10^{-5}C$.

Para los experimentos en los que se explora el efecto de la tensión superficial en el proceso de electrodeposición se utilizaron los mismos parámetros iniciales que en experimentos anteriores, con la excepción de que tanto σ como K_2 se ajustaron. Se utilizaron tres valores de σ : 1, 1.3 y 1.6 Jcm^{-2} . Se obtuvieron curvas de polarización que se muestran en la Figura 5a, a una densidad de corriente de $10 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$. Los histogramas de distribución de tamaño de las partículas correspondientes a estos experimentos se muestran en la Figura 5b.

Al aumentar el valor de la tensión superficial electrolito-partícula en experimentos de carga constante se observa que se requiere una mayor polarización para llevar a cabo los procesos de nucleación y crecimiento en la superficie del electrodo (Figura 5a). El valor de σ tiene dos efectos. Primero, con los cambios en el sobrepotencial crítico η_p y el radio crítico r_c por el incremento en

la tensión superficial, se forma una menor cantidad de núcleos. Se formaron 4875, 3787 y 2973 partículas a valores de σ de 1×10^{-5} , 1.3×10^{-5} y 1.6×10^{-5} Jcm^{-2} , respectivamente.

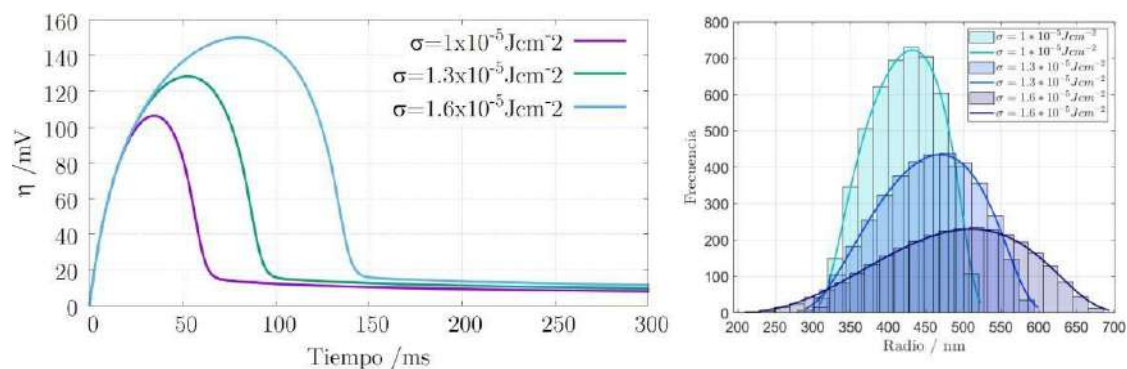


Figura 5. a) Cronopotenciogramas de simulaciones a diferentes valores de tensión superficial electrolito/partícula a $10 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$. b) Histograma de distribución de radios de partícula en simulaciones a diferentes tensiones superficial electrolito/partícula a $10 \times 10^{-4} \text{ Acm}^{-2}$.

Conforme se aumenta la tensión superficial, el tamaño de cluster necesario para rebasar la brecha energética de formación incrementa y una vez formado, el sobrepotencial necesario para continuar el crecimiento también aumenta. Otro efecto de σ involucra su relación con el valor constante de nucleación K_2 , que depende del trabajo de nucleación (ecuaciones 22 y 23) que a su vez es proporcional al cubo de la tensión superficial. Esta proporción cúbica es la razón por la que cambios pequeños en σ generan cambios significativos en la función de probabilidad, ensanchando drásticamente la dispersión de tamaños, a pesar de que la cantidad de núcleos formados no cambia en la misma proporción. Esto se puede observar en el histograma de la Figura 5b.

5. CONCLUSIONES

Aumentar la magnitud de la densidad de corriente aplicada en un proceso de electrocristalización galvanostático resulta en un incremento del sobrepotencial máximo durante la electrodeposición. Las diferencias en sobrepotencial no son proporcionales al cambio en magnitud de densidad de corrientes aplicada. Sin embargo, el número de nucleaciones y las variaciones en el perfil de concentración C_s sí lo son. Esto sugiere que la función de probabilidad de nucleación es independiente de la densidad de corriente aplicada y solo ocurre un escalamiento

en el proceso de nucleación y que la relación entre la corriente faradéica y capacitiva se conserva sin importar la intensidad de pulso.

Este modelo es adecuado para describir solo las etapas iniciales de la nucleación y crecimiento por lo que para poder explorar el comportamiento del sistema bajo densidades de corrientes aún mayores o tiempos más largos, se deben considerar otros efectos como solapamientos espaciales entre los núcleos, lo que cambiaría la geometría del campo de difusión a medida que crezcan las partículas.

A densidades de corriente bajas ($> 0.1 \text{mAcm}^{-2}$), los procesos de carga de la doble capa y la adsorción de adátomos en la superficie del electrodo predominan durante la parte inicial de la polarización, hasta que el sobrepotencial alcanza un valor suficiente para que ocurra la nucleación. A densidades de corriente altas ($< 0.5 \text{mAcm}^{-2}$) la primera nucleación ocurre en los primeros milisegundos contribuyendo a la respuesta de sobrepotencial desde la parte inicial de la polarización. La normalización de las curvas de sobrepotencial permitió apreciar como la densidad de corriente aplicada modifica este comportamiento. A valores bajos de corriente aplicada la pendiente inicial del pico de sobrepotencial tiene un carácter lineal, lo cual es causado por una mayor contribución de la corriente capacitiva antes de alcanzar el valor crítico de sobrepotencial para iniciar la adsorción de adátomos y la formación de núcleos. La comparación de los cronoamperogramas indica que incrementar la corriente de deposición no resulta en un simple escalamiento, sino en una redistribución de los procesos fundamentales de la electrodeposición.

En cuanto al efecto introducido con la modificación del valor de la tensión superficial, se determinó una ligera modificación de σ conduce a la necesidad de un mayor sobrepotencial para que ocurra la nucleación. También la función de probabilidad que describe velocidad de nucleación se ve significativamente modificada por este parámetro, por lo que entre mayor sea el valor de σ mayor será la dispersión de tamaños de partícula. Para adecuar el modelo de Isaev y Grishenkova [8] a otros sistemas se deben de tomar en cuenta una serie de consideraciones. La tensión superficial de interfaz tiene un efecto considerable en la velocidad de nucleación, sin embargo, se

deben incorporar las características del metal que se quiere modelar, como el volumen atómico del metal a depositar, la valencia en el estado iónico, los estados de concentración en equilibrio Γ_0 y C_0 , además de otros parámetros de nucleación incluidos en las constantes K_1 y K_2 .

6. REFERENCIAS

- [1] C. G. Zoski, *Handbook of electrochemistry*, p.432, 1st Ed., Elsevier, Oxford, U.K. (2007).
- [2] V.A. Isaev, O.V. Grishenkova, & O.L. Semerikova, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 361–363 (2013).
- [3] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, p.14 and 108, 2nd Ed., Wiley, N.Y. (2001).
- [4] A. Milchev. *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation And Growth*, 1st Ed., Kluwer Academic Publishers, N. Y. (2002).
- [5] V. A. Isaev and O. V. Grishenkova, *Electrochemistry Communications*, Vol. **3** Issue. **9**, 500-504 (2001).
- [6] O. V. Grishenkova, O. L. Semerikova, and V. A. Isaev, *Russ. Metall.*, **2012**, 161–165 (2012).
- [7] V. A. Isaev, O. V. Grishenkova, O. L. Semerikova, A. V. Kosov, and Y. P. Zaykov, *Russ. Metall.* **2016**, 742–745 (2016).
- [8] V. A. Isaev and O. V. Grishenkova, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 1505–1508 (2013).
- [9] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta*, Vol. **28**, Issue **7**, 879-889 (1983).
- [10] A. Milchev, *Russ. J. Electrochem.*, **44**, 619 (2008).
- [11] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochemical Phase Formation and Growth*, p.2, VCH Publishers, N.Y. (1996).
- [12] V. A. Isaev and O. V. Grishenkova, *Russ. Metall.*, **2010**, 718–720 (2010).
- [13] E. Budevski, G. Staikov, and W. J. Lorenz, *Electrochimica Acta*, Vol. **45**, Issues **15–16**, 2559-2574 (2000).
- [14] D. Britz, *Digital Simulation in Electrochemistry*, p. 54, 3rd Ed., Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg (2005).

ANÁLISIS MATEMÁTICO DE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA Y DE CORRIENTE MUESTREADA PARA LA DESCRIPCIÓN DE LOS PROCESOS DE NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS

EM-O5

A. Santiago-Carboney¹, M.F. Videá Vargas*, D.A. Crespo-Yapur

¹Departamento de Ciencias: Química y Nanotecnología, Escuela de Ingeniería y Ciencias, Tecnológico de Monterrey

*E-mail: mvidea@tec.mx

RESUMEN

Usando métodos numéricos se estudió la electrodeposición de nanopartículas metálicas bajo los regímenes de nucleación instantánea y progresiva para voltamperometrías cíclica y de corriente muestreada. Los voltamperogramas cíclicos (CV) para ambos tipos de nucleación se calcularon bajo condiciones de crecimiento limitado por difusión y por la cinética de transferencia de carga. Los voltamperogramas de corriente muestreada (SCV) se construyeron a partir de curvas cronoamperométricas generadas numericamente. Al comparar los SCVs con los CVs, se observó que la respuesta de corriente correspondiente a la nucleación progresiva fue similar para crecimiento controlado tanto cinética como difusionalmente, aunque la densidad de núcleos fue considerablemente diferente. Únicamente los resultados de CV y SCV bajo nucleación instantánea y crecimiento controlado por cinética mostraron una respuesta de corriente similar, ya que el crecimiento de los clústers es similar en ambos casos. Esto no sucedió bajo control difusional, aunque con ambas técnicas se predice un crecimiento abrupto de clústers.

Palabras Clave: Cronoamperometría, Voltamperometría, Corriente muestreada, Nucleación, Crecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición es un método práctico para la producción de materiales metálicos micro y nanoestructurados, que permite la formación de recubrimientos o estructuras aisladas con formas simples o complejas [1]. Una ventaja significativa es el uso de temperaturas de trabajo relativamente bajas comparadas con técnicas como la deposición de vapor [2]. La clave para controlar la morfología de las estructuras metálicas electrodepositadas recae en el entendimiento de los mecanismos de nucleación y crecimiento [3,4]. La depositación de nanocristales depende del proceso de electrocristalización durante las etapas tempranas de la deposición, donde se determinan las propiedades y morfología de los depósitos [5].

Los procesos de nucleación y el crecimiento electroquímico han sido estudiados bajo condiciones potencioestáticas [6-9], potenciodinámicas [10-11] y galvanostáticas [12-16]. En un proceso potenciodinámico el sobrepotencial es modificado a una tasa constante, lo que complica el análisis matemático por su efecto sobre la supersaturación electroquímica, pero es una excelente herramienta para determinar la dependencia de las etapas de nucleación y crecimiento respecto al cambio del sobrepotencial [17]. Convencionalmente, la nucleación y el crecimiento electroquímico son estudiados indirectamente al medir los transcientes de corriente-tiempo de experimentos potencioestáticos. Esta técnica llamada cronoamperometría (CA), mantiene la supersaturación constante y permite un análisis matemático menos complejo que las aproximaciones galvanostáticas y potenciodinámicas [18]. La cronoamperometría ofrece información cuantitativa porque permite la determinación del mecanismo y los parámetros de nucleación y crecimiento, como el tiempo de inducción de la formación del primer núcleo, la tasa de nucleación y la densidad de núcleos formados [15,19].

En la voltamperometría cíclica, conforme se realiza el barrido de potencial, la corriente medida depende del sobrepotencial y de la historia del electrodo [20]. Por lo tanto, algunos procesos críticos pueden enmascarse detrás de los procesos secundarios relacionados con la historia del electrodo. La voltamperometría de corriente muestreada (SCV) ayuda a eliminar los procesos secundarios al hacer uso de pulsos potencioestáticos individuales y un tiempo específico de muestreo que aumentan el proceso faradaico deseado [21]. Por el momento no se ha reportado información de algún análisis matemático para reproducir la voltamperometría de corriente muestreada (SCV). Por lo tanto, el presente trabajo utilizará el modelo de Scharifker-Hills [7,8,22]

modificado por Isaev et al. [23] para producir un conjunto de transcientes de corriente-tiempo bajo condiciones potencioestáticas para después armar voltamogramas de corriente muestreada. Se introdujeron algunas modificaciones en las expresiones matemáticas de Isaev et al. para producir una mejor descripción de la corriente en los SCVs. Se generaron voltamogramas cíclicos siguiendo el método de Kosov et al. [17] para comparar los datos con los obtenidos en los SCVs.

2. TEORÍA

2.1. Proceso de Nucleación

La nucleación puede ser tanto instantánea como progresiva. La primera consiste en la ocupación de todos los sitios activos del electrodo por núcleos con potencial de crecimiento en un instante. Todos los clústers crecen simultáneamente y no hay más nucleación tras la observada en el tiempo inicial. Por otro lado, la nucleación progresiva describe la ocupación gradual de los sitios activos del electrodo, haciendo que la nucleación sea una función del tiempo. Mientras más dure el experimento, la cantidad de sitios activos disminuye, pero incrementa la cantidad de clústers presentes. Para definir la tasa de nucleación J_0 de un proceso de nucleación progresiva, es necesario usar la ecuación de Volmer del estado estacionario:

$$J_0 = sK_1 \exp \left[-\frac{K_2}{\eta^2(t)} \right] \quad (1)$$

donde s es el área superficial del electrodo, K_1 y K_2 son constantes que representan la velocidad de formación y la barrera energética de nucleación, respectivamente. Para simplificar el modelo, los valores de K_1 y K_2 se mantendrán constantes en todos los experimentos [24,25].

2.2. Nucleación y crecimiento potencioestáticos

2.2.1. Crecimiento controlado por cinética

El crecimiento de un clúster aislado bajo condiciones de control cinético se describe como:

$$\frac{dr}{dt} = \frac{v_A}{z_+e} i_g, \quad \text{where } i_g = i_0[\exp(\alpha f \eta) - \exp(-\beta f \eta)] \quad (2)$$

El cambio del tamaño del radio con respecto al tiempo puede ser expresado en términos de la relación entre el volumen atómico v_A y la carga de los iones z_+e multiplicado por la densidad de corriente del crecimiento del clúster i_g . Esta última presenta una cinética de Butler-Volmer, que se define por la multiplicación de la densidad de corriente de intercambio entre las interfaces electrolito/núcleo (i_0) y una diferencia de exponenciales, donde α y β son coeficientes de transferencia de carga, η es el sobrepotencial aplicado y f corresponde a una constante numérica definida por z_+e/k_bT [5]. Tras integrar la expresión anterior se obtiene una ecuación que describe el radio en función de r_l , que representa el tiempo de vida del clúster [5]:

$$r = k_1 \tau_l, \quad k_1 = \frac{i_g v_A}{z_+e} \quad (3)$$

2.2.1.1. Nucleación instantánea

En la nucleación instantánea, el valor N_0 denota la densidad de núcleos presentes al inicio del experimento. La corriente de crecimiento se expresa como:

$$i = 2 \frac{z_+e}{v_A} k_1 x \omega(x) = 2 i_g x \omega(x) \quad (4)$$

Donde $x^2 = \pi N_0 r^2$, y $\omega(x) = \exp(x^2) \int_0^x \exp(-\xi^2) d\xi$, la cual es conocida como la integral de Dawson.

2.2.1.2. Nucleación progresiva

Para modelar la aparición progresiva de los clústers, se hará uso de la tasa de nucleación J_0 . En este caso, la corriente de respuesta se calcula como:

$$i = 3 \frac{z+e}{\nu_A} k_1 \omega_2(y) = 3i_g \omega_2(y) \quad (5)$$

Donde $y^3 = \pi J_0 k_1^2 t^3 / 3$. Para calcular J_0 se puede hacer uso tanto de la nucleación de estado estacionario, como de estado no estacionario. Finalmente, la integral de Dawson se modifica de la siguiente manera:

$$\omega_2(y) = \exp(-y^3) \int_0^y (y^2 - \xi^2) \exp(3y\xi^2 - 2\xi^3) d\xi \quad (6)$$

2.2.2. Crecimiento controlado por difusión

Los clústers en crecimiento son considerados estructuras hemisféricas, y la capa de difusión sigue este perfil hemisférico a tiempos experimentales cortos y a sobrepotenciales con magnitudes pequeñas. Cuando el tiempo experimental se prolonga y los sobrepotenciales tienen magnitudes grandes, la capa de difusión crece y se sobrelapa con la de otros clústers, por lo que toma un perfil planar [30]. Este comportamiento permite el uso de la ecuación de Cottrell para modelar la densidad de corriente. El Modelo de Scharifker-Hills usa la ecuación de Cottrell multiplicada por el recubrimiento total del electrodo (θ) para describir la corriente de una deposición potenciostática con un crecimiento controlado por un perfil de difusión planar, observado a continuación [7,8,22]:

$$j = \frac{z+e c_0 D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \theta \quad (7)$$

El aspecto más importante a considerar al momento de modelar el crecimiento de clústers limitado por difusión, es entender cómo los campos de difusión se sobrelapan entre sí [30].

2.2.2.1. Nucleación instantánea

El espesor de la capa de difusión de Nersnt δ se usa para calcular el área de difusión planar S_t de la siguiente manera [29]:

$$S_t = \pi\delta^2 = \pi kDt \quad (8)$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie activa en solución y k es un coeficiente numérico determinado por las condiciones experimentales, para este experimento es $k = (8 \pi c_0 u_A)^{1/2}$. Para la nucleación de múltiples partículas, el área de difusión planar S_t debe ser multiplicada por la densidad total de núcleos N_0 [29]. Por lo tanto, la corriente total se describe como:

$$j = \frac{z_+ e c_0 D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} [1 - \exp(-N_0 \pi k D t)] \quad (9)$$

2.2.2.2. Nucleación progresiva

Para describir una nucleación progresiva, se debe integrar la tasa de nucleación J_0 . Esto significa que la única diferencia matemática recae en la expresión usada en el término exponencial. Entonces, la densidad de corriente se calcula como [23]:

$$j = \frac{z_+ e c_0 D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[\frac{1}{2} - \exp\left(-\frac{J_0 \pi k' D t^2}{2}\right) \right] \quad (10)$$

donde $k' = 4k/3$ y k tiene el mismo significado que para el proceso de nucleación instantáneo. Se puede hacer uso de la tasa de nucleación de estado estacionario o estado no estacionario en J_0 .

2.2.3. Voltamperometría de corriente muestreada

Los voltamperogramas de corriente muestreada pueden construirse a partir de los modelos potencioestáticos de donde se *muestrea* la corriente a un tiempo de muestreo τ_s . La ecuación 11 muestra la equivalencia entre este parámetro y la velocidad de barrido (ν) de una voltamperometría cíclica, lo que permite que ambas pruebas puedan compararse entre sí, [21]:

$$\tau_s = \frac{RT}{F\nu} \quad (11)$$

En esta ecuación R es la constante de gas ideal y F es la constante de Faraday. Por lo tanto, entre mayor sea la velocidad de barrido, menor será el tiempo de muestreo. En ambos escenarios de nucleación para el crecimiento controlado por cinética, la respuesta de corriente es proporcional al sobrepotencial aplicado, cosa que no es cierta para los escenarios de crecimiento controlado por difusión. Las expresiones 9 y 10 no presentan una relación entre el sobrepotencial aplicado y la corriente medida. Por lo tanto, se decidió modificar ambas Ecuaciones 9 y 10 añadiendo un término Δ_y :

$$j = \frac{z_+ e c_0 D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} [1 - \exp(-N_0 \pi k D t)] \Delta_\eta \quad (12)$$

$$j = \frac{z_+ e c_0 D^{1/2}}{\pi^{1/2} t^{1/2}} \left[\frac{1}{2} - \exp\left(-\frac{J_0 \pi k' D t^2}{2}\right) \right] \Delta_\eta \quad (13)$$

Sabiendo que la corriente debe tener un comportamiento similar al de Cottrell, la expresión Δ_y debe respetar este comportamiento. Para esto, se introduce la expresión que define el crecimiento del radio de un clúster bajo condiciones de control difusional:

$$r = \sqrt{2 v_{AC} D [1 - \exp(-f \eta)]} \quad (14)$$

Las constantes numéricas ya están presentes en la fórmula de Cottrell, pero ambas ecuaciones 9 y 10 no incluyen la dependencia del crecimiento del radio respecto al sobrepotencial aplicado, por lo tanto, este término será tomado para expresar el valor de Δ_y , es decir,

$$\Delta_\eta = \sqrt{1 - \exp(-f \eta)} \quad (15)$$

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Haciendo uso de MATLAB R2020b, las expresiones matemáticas presentadas en la sección 2 se codificaron. Se modeló la deposición potancioestática. El código fue validado al reproducir exitosamente los resultados reportados por Isaev et al. [23] Usando el método numérico Rounge-

Kutta de cuarto orden se realizó la integración de la expresión para la tasa de nucleación y la integración de las fórmulas que describen la corriente en la voltamperometría cíclica. Se seleccionó un sistema específico de átomos univalentes, así mismo, se asumió una cinética de reacción simple, por lo tanto, el sistema completo se encuentra limitado para trabajar dentro de los parámetros establecidos. Una vez que los modelos fueron reproducidos, se codificó el modelo de la voltamperometría de corriente muestreada. Como ya se mencionó, los escenarios de nucleación para el crecimiento controlado por difusión no son dependientes de la magnitud del sobrepotencial aplicado, como se observó en las Ecuaciones 9 y 10. Para arreglar este error, se modificaron las ecuaciones para obtener las Expresiones 12 y 13. Para visualizar mejor el SCV, se generaron gráficas de malla, las cuales permiten observar la respuesta de corriente en función del tiempo y del sobrepotencial aplicado.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Dependiendo del eje observado, las gráficas de malla de la Figura 1 proveen diferente información del SVC generado (corriente vs. sobrepotencial), cronoamperograma (corriente vs. tiempo) e incluso CV (corriente vs. la diagonal del tiempo y sobrepotencial). La Figura 1 muestra ambos procesos de crecimiento bajo nucleación instantánea y progresiva. Los puntos rojos marcan el el máximo de corriente. La Figura 1a muestra que el máximo de cada transiente de corriente-tiempo se desplaza a tiempos menores conforme el sobrepotencial incrementa. Las flechas rojas muestran el contorno de los transientes corriente-tiempo, donde la reducción de la especie activa en la cercanía del electrodo genera un incremento en la corriente, que después disminuye en respuesta al decremento de la concentración del ion metálico en la cercanía del electrodo. Conforme la concentración de la especie activa se repone, la respuesta de corriente se mantiene constante, característico de las condiciones de crecimiento controlado por cinética. El contorno de los transientes corriente-sobrepotencial se ilustra con flechas verdes y muestra que la corriente en un SCV incrementa hacia un máximo local. Después, la corriente incrementa con una tasa constante relacionada con el sobrepotencial aplicado. Todo esto forma una curvatura delimitada por los puntos rojos.

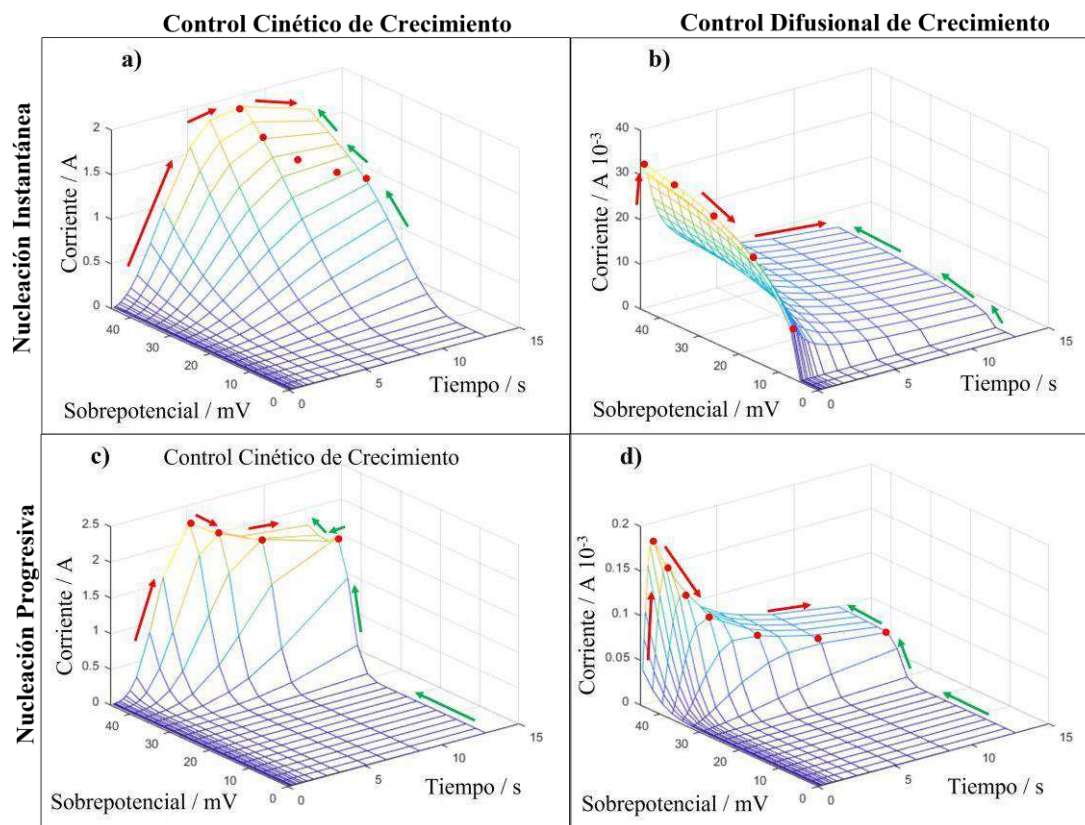


Figura 1. Gráficas de malla para el crecimiento controlado por cinética (a y c) y por difusión (b y d) con procesos de nucleación instantánea (a y b) y progresiva (b y c). El sobrepotencial usado se varió de 0 a 45 mV con incrementos de 2.5 mV. Los puntos rojos muestran el desplazamiento del máximo de corriente, las flechas rojas representan el control de los transientes de corriente-tiempo y las flechas verdes el contorno de los transientes de corriente-sobrepotencial.

Por otro lado, las condiciones de control difusional de la Figura 1b muestran un incremento abrupto en la corriente justo después de sobrepasar la barrera energética de 5 mV. Este incremento se detiene una vez que el control difusional limita la respuesta de corriente. En la Figura 1b, conforme el tiempo de muestreo se acerca a los 0.27 s, la corriente medida es mayor, mientras que a tiempos prolongados de muestreo, la corriente disminuye. En la Figura 1c, las flechas rojas muestran el tiempo de inducción seguido de un incremento rápido en el crecimiento de la corriente debido al crecimiento constante de los núcleos. Cuando la concentración local de la especie activa se agota, la corriente disminuye y el control cinético permite una respuesta de corriente constante. En la Figura 1c las flechas verdes muestran un máximo local en el SCV que es dependiente del sobrepotencial aplicado, y se observa con el desplazamiento de los puntos rojos. La curvatura

pronunciada remarcada por los puntos rojos en la Figura 1c muestra que sólo a sobrepotenciales altos la corriente incrementa rápidamente hasta un máximo local. En la Figura 1d, los puntos rojos no muestran un máximo local, sino representan el punto de quiebre entre el incremento acelerado de la corriente y la respuesta constante de corriente debido a la limitación difusional. El contorno de los SCV muestra de forma clara cómo, a pesar de incrementar el sobrepotencial aplicado, el control difusional mantiene una respuesta de corriente constante. Es importante notar que la gráfica de malla de control difusional muestra una respuesta de corriente mayor a tiempos de muestreo menores, que según la ecuación 11, corresponde a velocidades de barrido mayores, cosa que es contraria en los voltamperogramas cíclicos.

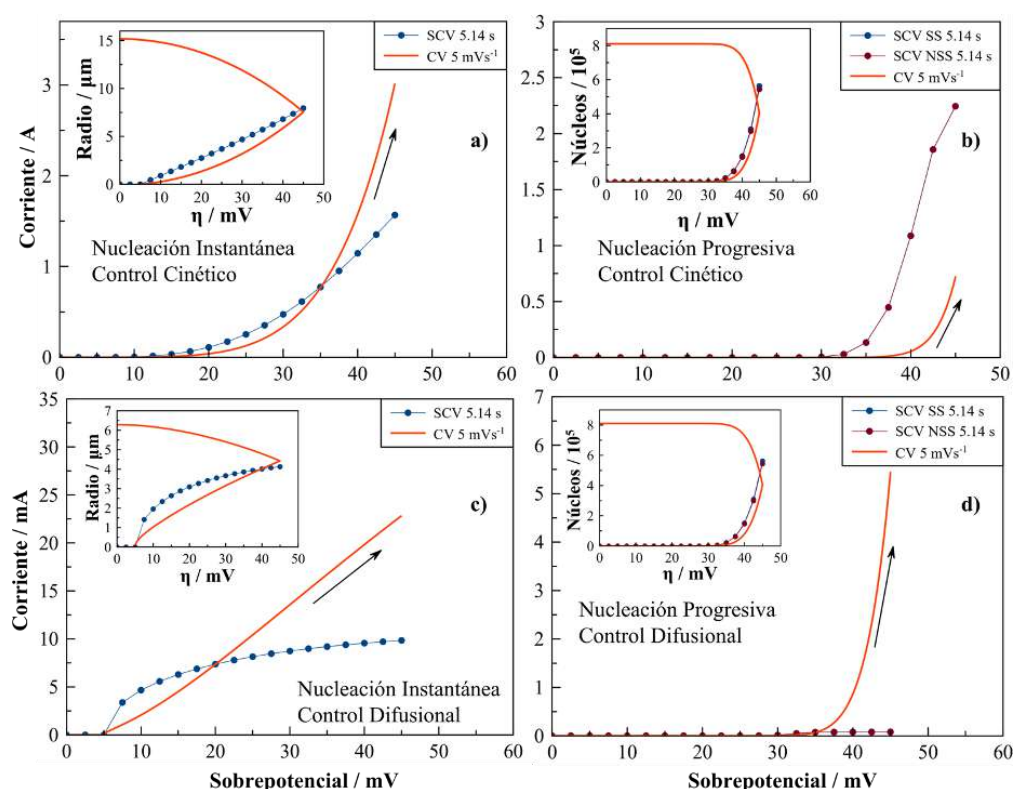


Figura 2. Comparación entre los SCV y CV generados para el crecimiento controlado por cinética (a y b) y difusión (c y d) con procesos de nucleación instantánea (a y c) y progresiva (b y d). Únicamente se incluye un sentido del barrido del CV. Se usó una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , equivalente a un tiempo de muestreo de 5.14 s . La nucleación instantánea usó $N_0 = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. El recuadro en a) muestra el crecimiento del radio vs el sobrepotencial y en b) muestra la cantidad de núcleos generada vs el sobrepotencial.

Las Figuras 2 y 3 representan la comparación del SCV y CV bajo crecimiento controlado por cinética y por difusión en dos casos extremos: a una velocidad de barrido baja ($v = 5 \text{ mVs}^{-1}$) correspondiente a un tiempo de muestreo largo ($r_s = 5.14 \text{ s}$) y a una velocidad de barrido alta ($v = 150 \text{ mVs}^{-1}$) correspondiente a un tiempo de muestreo corto ($r_s = 0.171 \text{ s}$), respectivamente.

El SCV de la Figura 2a comparte muchas características con el CV con el que se compara. Ambos tienen una magnitud similar y ambos muestran un incremento en la corriente alrededor de un sobrepotencial de 20 mV. El tamaño del radio es también similar, la diferencia principal entre ambos experimentos recae en que el SCV únicamente mide la corriente resultante del crecimiento de los núcleos, mientras que el CV muestra el efecto de la historia del electrodo en la corriente medida. Esto produce una respuesta de corriente mayor a sobrepotenciales más altos. Conforme el CV continúa, los valores de radio y la corriente total incrementan. Por otro lado, la Figura 2b es muy distinta. Ambos SCVs para el estado estacionario y no estacionario de nucleación se encuentran graficados, pero los modelos son tan similares que no se observa una diferencia. El CV muestra un incremento muy lento en la corriente para el barrido inicial y es solo después de los 40 mV que la corriente empieza a crecer. No existe un cálculo del tamaño del radio por la naturaleza progresiva de la nucleación, pero como la mayor diferencia entre las Figuras 2a y 2b es la densidad de núcleos, se presenta esta información en el recuadro de la gráfica 4b. El número total de núcleos en el CV es mayor que en el SCV ya que siguen apareciendo núcleos una vez que la dirección del barrido se invierte. El SCV muestra un incremento rápido de corriente entre los 37.5 y 42.5 mV, y luego reduce su tasa de incremento. Esto puede relacionarse con la idea de que la concentración de especie activa en la cercanía del electrodo disminuye y la cinética del sistema permite un incremento estable y constante de corriente. Existen muchas diferencias importantes en las gráficas con crecimiento controlado por difusión de la Figura 2. El SCV instantáneo de la Figura 2c muestra un incremento en la respuesta de corriente antes que en el CV, que se puede deber a que el radio en el SCV tiene un crecimiento más acelerado entre los 5 y los 20 mV que el observado para el CV. Esto se traduce en una corriente de crecimiento mayor para el SCV. En general el crecimiento del radio en un CV es más lineal, pero ambos modelos alcanzan a tener un tamaño de radio similar cercano a los 4 μm a 45 mV. En la Figura 2c ambas gráficas comparten la misma densidad de núcleos ($5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$).

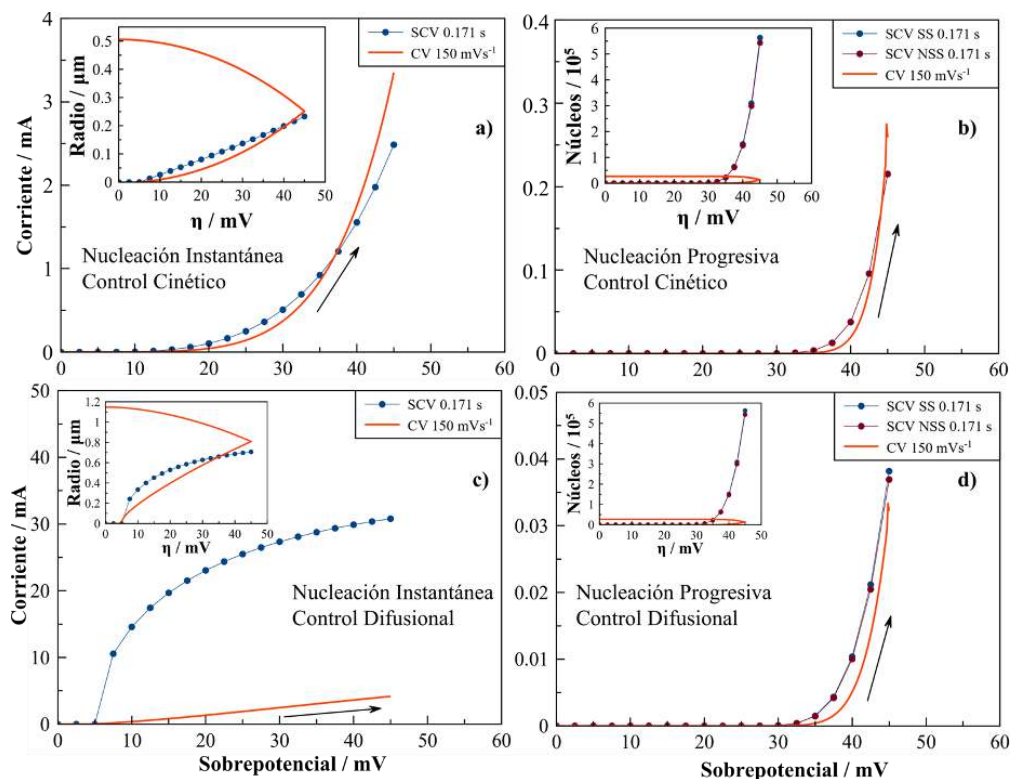


Figura 3. Comparación entre los SCV y CV generados para el crecimiento controlado por cinética (a y b) y difusión (c y d) con procesos de nucleación instantánea (a y c) y progresiva (b y d). Únicamente se incluye un sentido del barrido del CV. Se usó una velocidad de barrido de 150 mVs^{-1} , equivalente a un tiempo de muestreo de 0.171 s . La nucleación instantánea usó $N_0 = 5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$. El recuadro en a) muestra el crecimiento del radio vs el sobrepotencial y en b) muestra la cantidad de núcleos generada vs el sobrepotencial.

El valor del radio continúa creciendo en el CV por que al invertirse el sentido del barrido, el sobrepotencial sigue siendo mayor a 5 mV . Por lo tanto, la corriente total de respuesta en el SCV se debe únicamente al proceso de crecimiento. En un sistema limitado por difusión la concentración de especie activa disponible disminuye a una tasa grande y se estabiliza a una tasa mucho menor, lo que genera un estancamiento tanto del crecimiento del radio como de la corriente. Esto conduce radios menores en estas condiciones de crecimiento que los observados en condiciones de control cinético en la Figura 2a. La Figura 2b compara el SCV y el CV con nucleación progresiva. La Figura 2b muestra que, a tiempos prolongados de muestreo, la corriente total es pequeña debido a la difusión en el sistema. Entonces, el SCV muestra una magnitud de corriente alrededor de 0.1 mA , mientras que el CV muestra una respuesta de corriente aproximadamente dos órdenes de magnitud mayor. El conteo total de núcleos es similar al observado en la Figura 3b, la única

diferencia es la forma de crecimiento. El control cinético es un proceso lento pero constante, mientras que el control difusional conduce a un crecimiento rápido que depende de la concentración de la especie activa. El crecimiento inicial rápido genera una respuesta de corriente mayor, por lo tanto, el CV no solo toma en cuenta la corriente generada por la formación de núcleos a un dado sobrepotencial, sino, también toma en cuenta la corriente generada por el crecimiento de los núcleos ya formados anteriormente. Según Guo et al. el control cinético de crecimiento puede formar depósitos con forma y morfologías más controladas debido al crecimiento lento observado en este régimen [32].

El proceso de nucleación instantánea bajo control cinético de la Figura 3a es muy similar a lo ya observado en la Figura 2a. Ambos SCV y CV comparten la misma densidad de núcleos ($5 \times 10^5 \text{ cm}^{-2}$), por lo tanto, es lógico que tengan el mismo comportamiento. Incluso comparten el mismo comportamiento en el crecimiento del radio, el cual llega a un valor máximo cercano a $0.3 \mu\text{m}$ a un sobrepotencial de 45 mV. La nucleación progresiva en la Figura 3b muestra que la densidad de núcleos formados en el CV es una orden de magnitud menor que los generados para el SCV, pero el SCV modela perfectamente la corriente generada en el CV. Esto se puede explicar por medio del efecto de la historia del electrodo en el CV, como en esta técnica la corriente medida anteriormente afecta la corriente del nuevo punto medido, esto puede generar un incremento en la corriente, aunque la densidad de núcleos sea menor para el CV. La Figura 3c muestra la diferencia en la tendencia que se ha observado anteriormente. Aunque se esperaría que el SCV genere una corriente menor, esto no pasa por el proceso rápido de la etapa inicial de crecimiento de los clústers, cuya respuesta de corriente inicial es intensa, mientras que es todo lo contrario para el CV. Ambos sistemas muestran un crecimiento del radio similar, pero la lenta velocidad de barrido afecta la corriente en el CV. Aquí también se observa que el tamaño del núcleo es menor que el producido por el proceso controlado por cinética en la Figura 3a. Finalmente, la Figura 3d muestra la nucleación progresiva. La densidad de núcleos del SCV es también mucho mayor que la del CV. Se observa que la diferencia en magnitudes entre el CV y los SCV sigue el patrón observado en la Figura 5b, donde los SCV modelan casi perfectamente la corriente del CV, aunque las densidades de núcleos no coincidan, cosa que se explica únicamente con la historia del electrodo.

5. CONCLUSIONES

Durante las modelaciones matemáticas, se asumieron algunos aspectos importantes. Primero, se seleccionó un sistema de baja complejidad (un único proceso faradáico con iones monovalentes), luego, este sistema se dividió en cuatro escenarios distintos para describir la forma en la que la reacción se lleva a cabo. Todos los escenarios pueden ser considerados como representaciones de condiciones extremas, por que no existe un proceso que sea limitado únicamente por cinética o por difusión, o no puede existir un proceso de nucleación únicamente instantaneo. Estas limitaciones reducen la exactitud del sistema para su uso en sistemas más complejos. Mirkin et al. comentó sobre las conclusiones limitadas que pueden llegar a ser contradichas o alteradas en cuanto un nuevo modelo es desarrollado [32]. Al excluir las limitaciones, se puede decir que el modelo provee un excelente entendimiento general de los procesos principales que afectan la nucleación y el crecimiento de nanopartículas metálicas en electrodos.

6. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue únicamente posible por el tutorio y la guía ofrecida por el Dr. Marcelo Fernando Videva Vargas y el Dr. Diego Alfonso Crespo Yapur. Su apoyo permitió la consolidación del proyecto. Así mismo, se agradece el apoyo y retroalimentación del Dr. Joaquín Rodríguez López y al Dr. Oliver Rodríguez Martínez.

7. REFERENCIAS

- [1] L. P. Bicelli, B. Bozzini, C. Mele y L. D'Urzo, *International Journal of Electrochemical Science*, **3**, 356-408 (2008)
- [2] G. Staikov y A. Milchev, *Electrocrystallization in Nanotechnology*, pp. 1-27, ch. 1, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim. (2007)
- [3] J. Velmurugan, J. M. Noël, W. Nogala y M. V. Mirkin, *Chemical Science*, **3**, 3307-3314 (2012)
- [4] U. Hasse, S. Fletcher y F. Scholz, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **10**, 833-840 (2006)
- [5] V. A. Isaev, O. V. Grishenkova y Y.P. Zaykov, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2016**, 2776-784 (2016)

- [6] A. Milchev, *Russian Journal of Electrochemistry*, **44**, 619-645 (2008)
- [7] B. Scharifker y G. Hills, *Electrochemical Acta*, **28**, 879-889 (1983)
- [8] B. Scharifker y J. Mostany, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **177**, 13-23 (1984)
- [9] V. A. Isaev y A. N. Baraboshkin, *Journal of electroanalytical Chemistry*, **377**, 33-37 (1994)
- [10] S. Fletcher, C. S. Halliday, D. Gates, M. Westcott, T. Lwin y G. Nelson, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **159**, 267-285 (1983)
- [11] M. D. Pritzker, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **243**, 57-80 (1988)
- [12] A. Milchev y M. I. Montenegro, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **333**, 93-102 (1992)
- [13] V. A. Isaev y O. V. Grishenkova, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **17**, 1505-1508 (2013)
- [14] V. A. Isaev y O. V. Grishenkova, *Journal of Solid State Electrochemistry*, **17**, 361-363 (2013)
- [15] V. A. Isaev, O. V. Grishenkova, O. L. Semerikova, A. V. Kosov y Y. P. Zaykov, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2016**, 742-745 (2016)
- [16] R. García-Carrillo, *Simulación de la Electrodeposición Galvanostática de Nanopartículas Metálicas Bajo Control Difusional*, Pg. 63, Tesis de Licenciatura, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey (2020)
- [17] A. V. Kosov, O. V. Grishenkova, O. L. Semerikova, V. A. Isaev y Y. P. Zaykov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **883**, 115056 (2021)
- [18] J. Ustarroz, X. Ke, A. Hubin, S. Bals y H. Terryn, *Journal of Physical Chemistry*, **116**, 2322-2329 (2012)
- [19] Y. D. Gamburg y G. Zangari, *Thaory and Practice of Metal Electrodeposition*, pp. 367 Springer Science + Business Media LLC, New York (2011)
- [20] S. C. Perry, L. M. Al Shandoudi y G. Denuault, *Journal of Analytical Chemistry*, **86**, 9917-9923 (2014)
- [21] A. J. Bard y L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*, 2nd Ed. Wiley, New York (2000)
- [22] G. Hills, D. Schriffrin y J. Thompson, *Electrochemica Acta*, **19**, 657-670 (1974)
- [23] V. A. Isaev, Y. P. Zaykov, O. V. Grishenkova, A. V. Kosov y O. L. Semerikova, *Journal of The Electrochemical Society*, **19**, D851-D856 (2019)
- [24] Y. Zeldovich, *Acta Pysicochem*, **18**, 525-538 (1943)

- [25] A. Milchev, *Electrocrystallization: Fundamentals of Nucleation and Growth*, pp 265, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht (2002)
- [26] B. Mutaftschiev, *The Atomistic Nature of Crystal Growth*, pp 368, Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH, New York (2001)
- [27] M. Avrami, *The Journal of Chemical Physics*, **7**, 1103-1112 (1939)
- [28] V. A. Isaev, O. V. Grishenkova y Y. P. Zaykov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **818**, 265-269 (2018)
- [29] G. Gunawardena, G. Hills, I. Montenegro y B. Scharifker, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **138**, 225-239 (1982)
- [30] V. A. Isaev, O. V. Grishenkova y Y. P. Zaykov, *Russian Metallurgy (Metally)*, **2018**, 758-762 (2018)
- [31] L. Guo, G. Oskam, A. Radisic, P. M. Hoffmann y P. C. Searson, *Journal of Physics D: Applied Physics*, **44** 443001 (2011)
- [32] M. V. Mirkin y P. A. Nilov, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **283**, 35-51 (1990)

EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE RENIO METÁLICO EN HCL CON Y SIN METANOL

EM-06

J. G. Rivera^{1,2}, R. Garcia-Garcia², G. Orozco¹ *

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México.

²Universidad Tecnológica de San Juan del Río UTSJR, Av. La Palma.

*E-mail Responsable de la investigación: gorozco@cideteq.mx

RESUMEN

El voltamograma cíclico de renio metálico en medio ácido se compone de las siguientes tres zonas: 1) a potenciales menores a 0 V vs NHE ocurre la formación de hidrógeno gaseoso y se observa un sobrecruce que se explica por el electrodepósito de óxidos de renio formados en la tercera zona del voltamograma; 2) en el intervalo de potenciales entre 0 V vs NHE y 1 V vs NHE se presenta al ciclar picos de formación de óxidos; 3) a potenciales mayores a 1 V vs NHE, se tiene un alta densidad de corriente por la formación de oxido solubles de renio, y el sobrecruce observado en esta zona es debido al cambio de rugosidad al disolverse el electrodo. Postulamos que el electrodepósito corresponde a una mezcla de óxido Re(I) y otros aún no determinados, y que los picos anódicos pueden deberse a los siguientes cambios de estado de oxidación $+I \rightarrow +II \rightarrow +VI$. El metanol influye en los procesos de oxidación del renio, ya que altera la estructura del voltamograma y los valores de los sobrecruces, además también se ven afectados los potenciales de los picos anódicos.

Palabras Clave: Renio, metanol.

1. INTRODUCCIÓN

El renio y sus compuestos se utilizan cada vez más en muchas áreas de la ciencia y la industria. La mayoría de los trabajos describe la electroreducción de perrenato de amonio en disoluciones acuosas de ácido sulfúrico [1-3], y postulan que el renio metálico se deposita a potenciales más negativos superior a 0 V [3]. Sin embargo, es aceptado ampliamente [2-4] que la superficie de estos depositos contiene Re(0) y óxidos del metal con estados de oxidación (IV) o (VI). Además, el proceso de electrodeposito depende fuertemente de las condiciones experimentales, especialmente de la concentración del ácido influye en los naturaleza de los productos [1-4]. Son pocos los estudios de renio metálico obtenido por metalurgia de polvos y luego estudiados como electrodo en una celda electroquímica [5]. En estos electrodos la corrosión genera óxidos solubles que son electrodepositados en barridos catódicos y hasta el momento no han sido explicados estos procesos. Por lo anterior, el presente estudio inicia la investigación del electrodeposito de renio sobre superficies de un electrodo del mismo metal. Es importante mencionar que se estudio primero en ácido sulfúrico donde se tiene ciertas referencias del proceso de electrodeposito sobre electrodos de oro y platino [3], para luego estudiar en HCl, donde la única referencia es un estudio de Wehner y Hindman [6] realizado en 1953. Estos autores afirmaron que se generó Re(V) en disoluciones ácidas concentradas (>8 M HCl, y >12 M H₂SO₄) como depósito insoluble en el electrodo o como suspensión coloidal. La menor acidez, por ejemplo 4M, HCl, promueve la generación de Re(IV).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. *Reactivos, Electroodos, celda y materiales auxiliares*

Los reactivos usados utilizados sin purificación ya que tenían pureza grado analítico. Se uso metanol (Sigma-Aldrich, 99.6%), ácido sulfúrico (J.T. Baker, 97.97%), ácido clorhidrido (J.T. Baker, 37%), disolucion de Nafion al 5% de Electrochem Inc., isopropanol (Sigma-Aldrich, 99.99%), y Acetona marca Jt Baker. Se utilizó polvo de Renio (Sigma-Aldrich, 99.995%). Todas las disoluciones fueron preparadas con agua MilliQ de conductividad 18.2 MΩcm. Se usaron gases de Nitrógeno grado 5.0 Ultra alta pureza 99.999%, proveídos por Infra Praxair. Se uso alumnia en polvo para pulido marca Buehler 0.05μm con paños de la misma marca.

Se uso como electrodo de trabajo una barra de carbono vitreado marca BAS con un área geométrica de 0.0707cm^2 para depositar el aglomerado de renio y Nafion. Como contra-electrodo se utilizó un alambre de Pt (99.99 %) marca alfa aesar en forma de espiral y como referencia un electrodo comercial de sulfato mercurioso (Radiometer REF621, 640mV vs NHE). Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (RHE). La celda usada era vidrio para tres electrodos (marca Provitex, México), con capacidad de 50 ml donde el volumen de estudio fue 25mL. La celda usaba un tapon de teflon de cuatro orificio, una barra agitador magnético y un disco fritado para burbujear los gases. El tubo de burbujeo fue de polipropileno de alta densidad.

2.1.2. Preparación de Electrodo Condiciones Experimentales

Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se pulio a espejo usando un paño y alúmina, enseguida se enjuagado con agua desionizada y se sónico durante 10 minutos, para eliminar residuos de alúmina que hubiesen quedado. En esta operación se uso un sonicador marca Branson®. Se preparó la tinta catalítica añadiendo 4 mg Renio en polvo en un vial eppendorf , seguido de ello 30 μL de Nafion® y finalmente 90 μL de alcohol isopropílico. Se sonica la mezcla del vial para formar una tinta, el proceso de preparación de la tinta se ilustra en la Fig. 1.

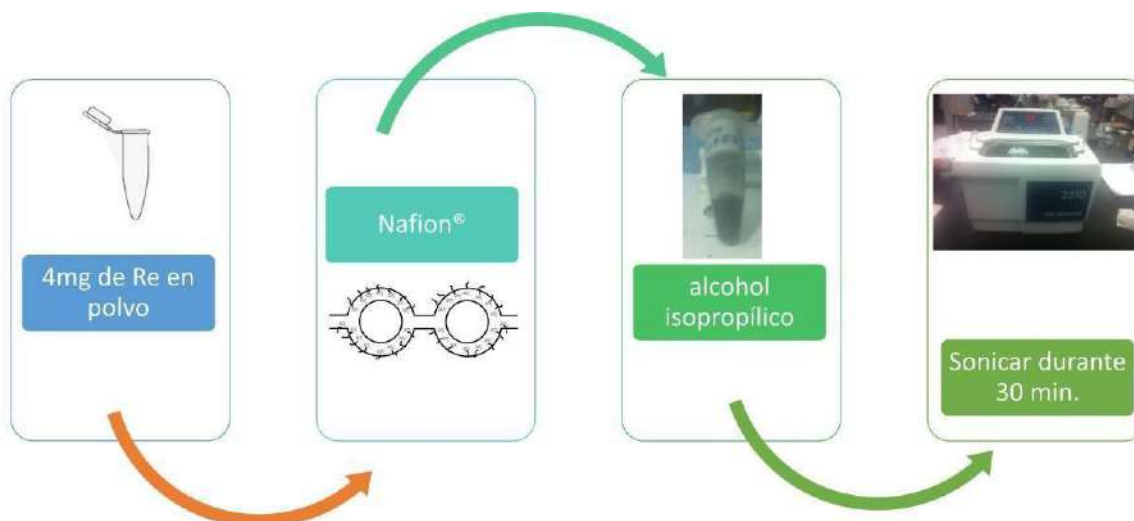


Figura 1. Esquema de preparación del aglomerado polvo de renio nafion.

Posteriormente se depositan 2 μL de tinta electrocatalítica sobre el electrodo de carbono y se espera la evaporación del alcohol para que se forme el aglomerado. La fig.2 muestra el Renio

metálico disperso sobre la superficie de carbono vitreado. En la preparación se utilizaron micropipetas de capacidad 2-10 y 20-100 μL (Micropipeta Research® plus Eppendorf).



Figura 2. Electrodo de carbono vítreo con aglomerado de polvo de renio.

2.1.3. Condiciones Experimentales y equipos

En la celda de tres electrodos se introducía el electrolito (Tabla I) y se burbujeaba nitrógeno durante 20 minutos. Al terminar este tiempo se introducían los electrodos, siendo el último el de trabajo. En cuanto era posible se establecía un potencial de trabajo de -0.4 V vs NHE, y continuaba burbujeando durante 20 minutos. A continuación se iniciaba pruebas cuyas condiciones que se describirán a en el párrafo siguiente.

Tabla I. Electrolitos de estudio

[CH ₃ OH] M	Ácido
0	H ₂ SO ₄ 0.5 M
2	H ₂ SO ₄ 0.5 M
0	HCl 0.145 M
2	HCl 0.145 M

Todas las pruebas iniciaban al potencial de -0.4 V vs NHE como se mencionó en el párrafo anterior. El disco fritado se retiraba de la disolución para iniciar la medición, pero cabe mencionar que durante todo tipo prueba electroquímica se mantuvo una atmósfera sobrenadante del gas inerte nitrógeno. Se realizaron volumetrías cíclicas con velocidades de barrido de 50 mVs^{-1} o 100 mVs^{-1} . En esta experimentación se usó un potenciostato BioLogic VSP controlado por el software EC-Lab®. Las densidades de corriente obtenidas se normalizaron con la cantidad

de miligramos (mg) de renio, con la que se preparó el electrodo (4 mg). La temperatura de experimentación era la de ambiente 24 ± 3 con una presión atmosférica promedio de 0.81 Atm. Todos los experimentos se realizaron por duplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La voltamperometría cíclica, de la Fig. 3, presenta valores bajos de la corriente de un electrodo de carbono sin recubrimiento, es decir, la corriente es meramente capacitiva. Una vez realizada esta verificación (voltamograma en Fig. 3) se procedió a realizar voltametrías cíclicas del recubrimiento, cuyos resultados se muestra en la Fig. 4. Cabe mencionar que no se muestra el primer ciclo cuya caracterización es presentada por Rivera [7-8], sino los terceros ciclos. El voltamograma de renio se compone de tres zonas, la primera es la relacionada con la reacción de desprendimiento de hidrógeno gaseoso (en inglés hydrogen evolution reaction), y esta zona se encuentra a potenciales menores de 0 V; la segunda zona corresponde a la capacitancia de la doble capa en el caso de renio metálico [7-8], pero lo observado en la fig. 4 entre potenciales de 0 V a 1.0 V para terceros ciclos de la voltametría no corresponde solamente a la corriente de doble capa, y este hecho se explicará en párrafos siguientes; y por último se comenta la tercera zona, donde existe una alta corrosión, la cual ocurre a potenciales mayores a 1.0 V. En el primero ciclo la corriente es capacitiva y tiene que ver con un proceso controlado por adsorción [8], en cambio los voltamogramas de Fig. 4 muestran picos y sobrecruces (Tabla II). Lo que ocurre es que forma un óxido soluble ReO_4^- en el barrido hacia potenciales más anódicos (barrido positivo), y este óxido se electrodeposita en el barrido hacia potenciales más negativos (barrido negativo). Los picos observados en la zona de doble capa (de 0 V a 1 V) corresponden a un óxido “inmovilizado” en la superficie y no a la oxidación de renio metálico, ya que según los resultados de espectroscopía foto-electrónica de rayos X *ex-situ* (en inglés *ex-situ* XPS) obtenidos por Rivera [8], la superficie de renio metálico muestra solamente procesos de adsorción o desorción capacitiva.

Gómez [9] propuso la formación de anion reniuro (en inglés rhenide) que podría explicar los sobrecruces en la zona de formación de hidrógeno gaseoso. Sin embargo, esta reacción sólo ocurre sobre amalgamas en altas densidades de corriente catódica [5]. Szabó and Bakos [2] postularon que en disoluciones moderadamente concentradas de H_2SO_4 (0.1 M - 3 M), el principal producto de la reducción de los perrenatos es el óxido insoluble ReO_2 . Por lo tanto,

según Gómez [9] la Fig. 4a el sobrecruce a 0.88 V corresponde al cambio en la rugosidad de la superficie por disolución del electrodo, y el sobrecruce a 0.29 V es debido a la formación del electrodeósito ReO_2 . Sin embargo, resultados de espectroscopía *ex-situ* XPS obtenidos por Kanamura [10] nos permiten sugerir otra interpretación. En el espectro *ex-situ* XPS después de la electrólisis del electrodo a potenciales catódicos de -0.7 V [10], se observan pequeñas bandas de óxidos de renio muy difíciles de asignar. Además, se presentan dos valores de energía de enlace (en inglés binding energy) $\text{Re}4f_{7/2}$ a 41 eV y a $\text{Re}4f_{5/2}$ a 43 eV, que se pueden asignar a Re(I). La asignación se realizó con base en los resultados de Rivera en 2019 [7], quien propone una relación lineal entre la energía de enlace y el número de oxidación. Note que la energía de máxima de separación del doblete (en inglés spin-orbit splitting doublet) es de 2.4 eV [4], y por lo tanto esas energías corresponde a un mismo estado de oxidación Re(I). A un potencial de 0.6 V Kanamura [10] observa bandas a 42 eV y 44 eV y considerando la energía de separación se pueden asignar al nivel $\text{Re}4f_{7/2}$ y $\text{Re}4f_{5/2}$ respectivamente, del estado de oxidación Re(II). Además, observa claramente una banda a 48 eV del nivel $\text{Re}4f_{5/2}$, pero su doblete está convolucionado, y si consideramos que éste varía 2.4 eV, entonces el nivel correspondiente $\text{Re}4f_{7/2}$ estará al alrededor de 45.6 eV. Lo anterior implica que se forma un óxido con estado de oxidación Re(VI). Para sostener esta afirmación es importante considerar que los valores observados por Cimino [11] para $\text{Re}4f_{7/2}$ del Re(VII) se encuentra entre 46.2 eV y 46.7 eV y para Re(VI) son 44.5 eV. Por lo tanto, nosotros postulamos una nueva interpretación de los datos de Kanamura [10] considerando que se deposita Re(I) y óxidos “inmovilizados”, los cuales son difíciles determinar sus estados de oxidación. A potenciales donde se presentan los picos anódicos (0.47 V y 0.71 V en Fig. 4a) corresponden a la formación de estados de oxidación superior, posiblemente en la siguiente sucesión $+I \rightarrow +II \rightarrow +VI$. No existe referencia en el Atlas de Pourbaix de reacciones con cambio de estado de oxidación $+I \rightarrow +II \rightarrow +VI$, sin embargo, es posible que compuestos superficiales tengan una estructura diferente a los compuestos masivos. El estudio de Rivera [8] demuestra que no existe influencia del metanol en la región de desprendimiento de hidrógeno y que la corriente a potenciales más negativos que -0.1 V disminuye en un 20 % por la presencia de metanol, pero no se inhibe la formación de hidrógeno por la presencia de este alcohol. Sin embargo, la presencia de metanol sí afecta los procesos de oxidación, ya que cambia la estructura de los picos, así como su anchura. La Tabla II muestra

cambios en los potenciales de los sobrecruces y potenciales de pico cuando se introduce metanol en las disoluciones, ya sea de ácido sulfúrico como de ácido clorhídrico.

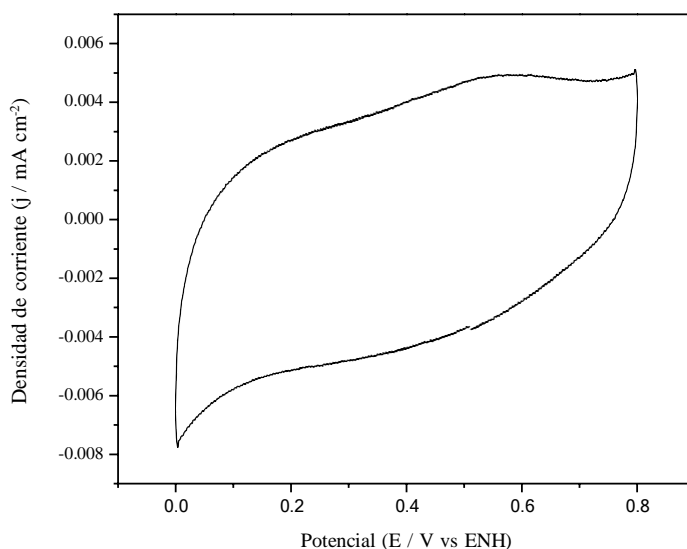


Figura 3 Voltamograma de electrodo de carbono vítreo en disolución de H_2SO_4 0.5 M a una velocidad de barrido de $50mVs^{-1}$.

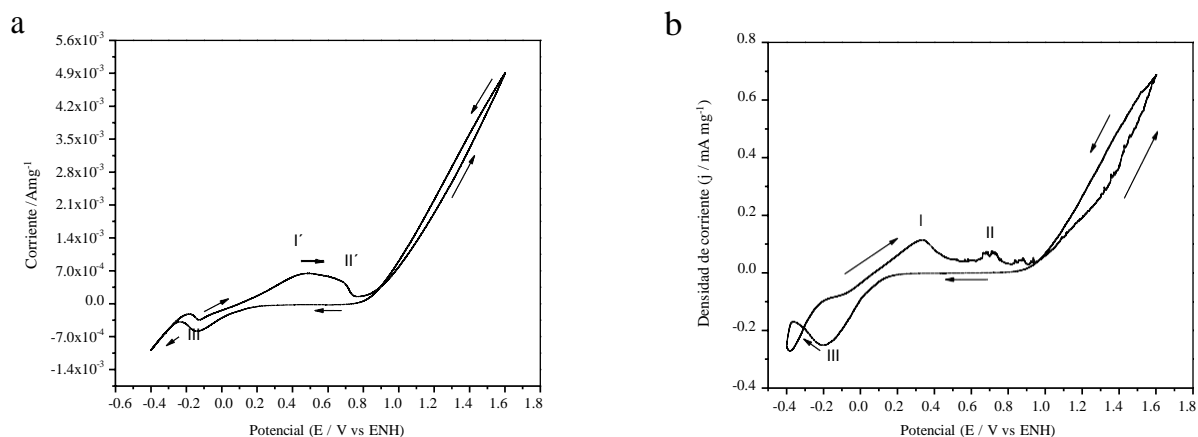


Figura 4. Tercer ciclo de los voltamogramas de Renio, con velocidad de barrido de $100 mVs^{-1}$, en: a) HCl 0.145 M, y en b) CH_3OH 2 M y HCl 0.145 M.

Una investigación mediante espectroscopia UV-visible de la disolución se espera realizar para determinar la composición del óxido soluble, después de la disolución completa del polvo de renio como la mostrada en la Fig. 5. Cabe mencionar que el aglomerado adquiriría un color café oscuro al final del proceso de disolución.

En presencia de ácido sulfúrico está bien documentado la formación del ión perrenato (ReO_4^-), pero no se tiene aún información de cual será el producto en presencia de metanol y para ello esperamos en futuras investigaciones utilizar espectroscopia Raman, la cual apoyará en determinar los compuestos que se forman. Por otra parte, también esperamos usar esta espectroscopia para analizar si en la disolución resultante se forma algún compuesto de coordinación entre el cloro y el renio. En esta caso la presencia del metanol puede afectar la formación de este compuesto de coordinación.

Tabla II. Potenciales referido al NHE de sobrecruces y picos en diferentes medios. Tercer ciclo del voltamogramas de renio en los medios indicados

Medio	Sobrecruces	Picos anódicos	Catódico
[CH ₃ OH] 0 M, H ₂ SO ₄ 0.5 M	0.01 V y 0.94 V	0.48 V y 0.71 V	-0.04 V
[CH ₃ OH] 2 M, H ₂ SO ₄ 0.5 M	-0.28 V y 0.90 V	0.36 V y 0.78 V	-0.13 V
[CH ₃ OH] 0 M, HCl 0.145 M	0.29 V y 0.88 V	0.47 V y 0.71 V	0.14 V
[CH ₃ OH] 2 M, HCl 0.145 M	-0.31 V y 0.97 V	0.33 V y 0.71 V	-0.20 V

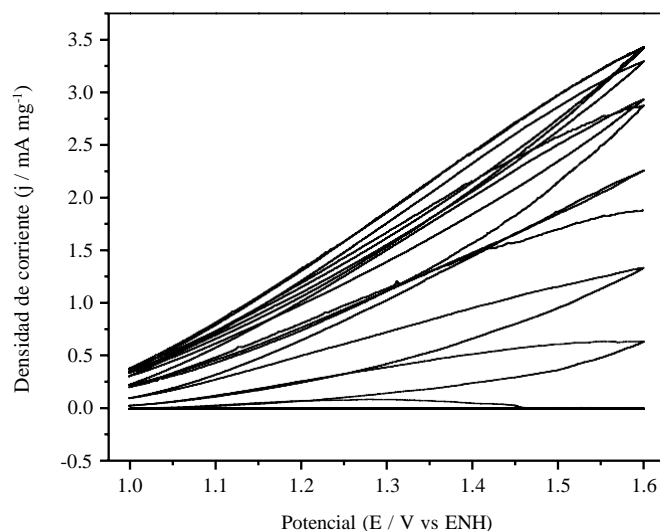


Figura 5. Ciclos sucesivos de la voltametría del electrodo recubierto con el aglomerado de Re en una ventana de potencial de 1 a 1.6 V vs ENH, en disolución de CH₃OH 2 M y H₂SO₄ 0.5 M. Velocidad de barrido 100 mVs⁻¹.

4. CONCLUSIONES

El voltamograma de renio muestra que este sufre alta corrosión en potenciales mayores a 1 V. La corrosión no se ve afectada por el tipo de ácido, pero sí por el metanol. En estudios anteriores se determinó que el renio metálico sólo tiene procesos de adsorción/desorción entre 0 a 1 V, pero al electrodeponerse renio en potenciales menores a 0 V se observan nuevos picos que corresponden a procesos de oxidación de un óxido de superficie. La disolución del renio en polvo y su electrodeposición en barridos a potenciales catódicos explican los sobrecruces observados en los voltamogramas cíclicos. Con una nueva interpretación de los espectros XPS ex-situ, que considera la variación lineal de energía de enlace con el número de oxidación, se puede postular que los picos anódicos pueden originarse en los siguientes cambios de estado de oxidación $+I \rightarrow +II \rightarrow +IV$. La presencia de metanol altera grandemente estos picos anódicos y falta más investigación para determinar su mecanismo de influencia.

5. AGRADECIMIENTOS

Jose R. Morales agradece la beca de maestría otorgada por CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Wehner, J.C. Hindman, Electrolytic reduction of perrhenate. II. Studies in sulfuric acid, J. Am. Chem. Soc., **75** 2873 (1953).
- [2] S. Szabó, I. Bakos, Electroreduction of rhenium from sulfuric acid solutions of perrhenic acid, J. Electroanal. Chem., **492** 103 (2000).
- [3] J.O. Zerbino, A.M. Castro Luna, C.F. Zinola, E. Méndez, M.E. Martins, A comparative study of electrochemical and optical properties of rhenium deposited on gold and platinum, J. Braz. Chem. Soc., **13** 510 (2002).
- [4] R. Schrebler, P. Cury, C. Suárez, E. Muñoz, F. Vera, R. Córdova, H. Gómez, J.R. Ramos-Barrado, D. Leinen, E.A. Dalchiele, Study of the electrodeposition of rhenium thin films by electrochemical quartz microbalance and X-ray photoelectron spectroscopy, Thin Solid Films, **483** (1-2) (2005) pp. 50-59.

- [5] R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. E. Rincón, G. Orozco, The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence, *Electrocatalysis*, **6** 263 (2015).
- [6] J.C. Hindman, P. Wehner, Electrolytic reduction of perhenate. I. Studies in perchloric, ethanesulfonic, trifluoroacetic and hydrochloric acids, *J. Am. Chem. Soc.* **75** 2869 (1953).
- [7] J.G. Rivera, R. Garcia-Garcia, E. Coutino-Gonzalez, G. Orozco, Hydrogen evolution reaction on metallic rhenium in acid media with or without methanol, *Int. J. Hydrog. Energy*, **44** 27472 (2019).
- [8] J.G. Rivera, R. Garcia-Garcia, E. Coutino-Gonzalez, G. Orozco, Electrochemical study in acid aqueous solution and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy analysis of metallic rhenium surface, *J. Electroanal. Chem.*, **893** 115297 (2021).
- [9] J. Gómez, J. I. Gardiazábal, R. Schrebler, H. Gómez, R. Córdova, Electrochemical behaviour of rhenium in aqueous solution. *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, **260** 113 (1989).
- [10] Electrodeposition of rhenium species at a stainless steel electrode from acidic, neutral, and alkaline solutions, S. Kanamura, K. Mizuguchi, R. Fujita, N. J. Kondo, *Electrochem. Soc.*, **161** D92 (2014).
- [11] A. Cimino, B. A. De Angelis, D. Gazzoli, M. Valigi, Photoelectron spectroscopy (XPS) and thermogravimetry (TG) of pure and supported rhenium oxides 1. Pure rhenium compounds. *ZAAC - J. Inorg. Gen. Chem.*, **460** 86 (1980).

EFFECTO DE LA TEMPERATURA EN LA ELECTRODEPOSICIÓN DE NÍQUEL A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTECTICO PROFUNDO (ETHALINE)

EM-O7

M. Landa Castro¹, M. G. Montes de Oca Yemha¹, M. A. Romero Romo¹, M. Palomar Pardavé^{1,*}.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CDMX, México, C.P. 02200.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

El principal objetivo de este trabajo de investigación es presentar los primeros resultados en cinética de nucleación y crecimiento de las nanopartículas (NPs) de Ni sobre el electrodo de carbono vítreo a una concentración de 50 mM de cloruro de níquel (NiCl₂) y usando el Disolvente Eutectico Profundo (DEP) constituido por cloruro de colina (ChCl) y Etilenglicol (E) en una relación molar 1:2 (ethaline) a dos temperaturas 25 y 70 °C, resultados aún no reportados a estas condiciones de concentración del precursor metálico y temperaturas. Además este estudio servirá de base para una futura investigación que tiene como fin sintetizar NPs-bimetálicas a esta concentración en relación 1:1. El DEP ethaline (1ChCl:2Etilenglicol) ha sido utilizado ampliamente como medio para la síntesis de NPs, debido a sus propiedades, tales como: conductividad eléctrica alta, casi nula presencia de protones y agua, biodegradabilidad, el DEP permite obtener diferentes tipos de morfologías, con control en tamaños, distribución y composición. La sal de Ni se disolvió en ethaline para estudiar mediante técnicas electroquímicas, como: Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs Ni sobre el electrodo de carbono vítreo.

Palabras Clave: Niquel, Ethaline, DEP, Electrodeposición.

1. INTRODUCCIÓN

Los electrodepósitos de níquel debido a su resistencia a la corrosión se han utilizado ampliamente en circuitos electrónicos, sin embargo investigaciones recientes sugieren que el níquel es un metal alternativo por sus abundantes reservas, su alta actividad catalítica hacia la Reacción de Evolución de Hidrógeno (HER) y su aplicación como películas de alta dureza [1]. Además, su obtención por medio de electrodeposición y a través de un DEP compuesto por cloruro de colina y etilenglicol le confiere diferentes propiedades fisicoquímicas y morfológicas, en particular este DEP presenta grandes ventajas para la electrodeposición de metales y semiconductores a temperatura ambiente debido a sus amplios límites de potencial asimismo se trata de un líquido iónico amigable con el medio ambiente para la electrodeposición catódica de metales como el níquel, se pueden preparar fácilmente y a bajo costo [2].

El termino DEP fue introducido por Abbott, está compuesto por una sal de amonio cuaternario como el cloruro de colina y un donador de enlace de hidrógeno como el etilenglicol, este DEP presenta grandes ventajas como su bajo costo, alta pureza, baja sensibilidad al agua, líquido a temperatura ambiente, lo cual resulta útil en la electrodeposición de metales [3, 4]. Por lo tanto resultan ser prometedores en la síntesis de nanopartículas sustituyendo a medios peligrosos y tóxicos que se han utilizado en agua como el Cr(VI) y el cianuro, por mencionar algunos, trayendo consigo amplios beneficios como la obtención de diferentes morfologías que son dependientes de la temperatura, el medio (DEP), el potencial de reducción aplicado y el tiempo de electrodeposición [5-9]. En comparación con el uso de agua como disolvente, los DEP en electroquímica presentan la ventaja de evitar reacciones paralelas, como: reducción de protones [10-12].

Por lo anterior este trabajo se basa en el análisis del efecto de la temperatura en el DEP ethaline para la electrodeposición de níquel, el cual presenta una buena respuesta electroquímica a diferencia de otros DEP en la electrodeposición de metales a temperatura ambiente.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación del DEP ethaline (cloruro de colina:etilenglicol).

El ethaline se utilizó en una proporción molar 1ChCl:2Etilenglicol, ambos se calentaron a 50 °C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea líquida e incolora. La especie electroactiva de cloruro de níquel (NiCl_2), fue secada previamente a 100 °C durante 10 horas para eliminar el agua residual presente y la concentración fue 50 mM.

2.1.2. Electrodepósito de NPs.

Para la obtención de las respuestas electroquímicas sobre un electrodo de carbono vítreo se utilizó una disolución de la sal metálica disuelta en ethaline. Para optimizar este proceso se estudio el mecanismo y cinética de nucleación de estas NPs. Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 50 ml. La temperatura de trabajo se controló a 25 y 70 °C por medio de un baño con termostato y recirculación. Un alambre de Pt fue utilizado como contra-electrodo y como electrodo de pseudo-referencia un alambre de Ag.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el proceso catódico del Ni(II) (Figura 1, inserto) a 25 °C, se puede ver un pico catódico bien definido en -1.12 V en la voltamperometría cíclica realizada a 50 mVs^{-1} , potencial atribuido a la reducción del Ni(II) a Ni(0), invirtiendo el sentido en dirección anódica se nota un intervalo de potencial anódico desde -0.1 a 0.1 V en el cual se oxida la especie previamente reducida en potenciales negativos, la línea roja es la respuesta electroquímica del DEP (ethaline), libre de especies electroactivas, sobre la superficie del electrodo de carbono vítreo, no muestra señal de oxidación o reducción a lo largo de los límites de potencial.

A partir de los voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido desde 5-80 mVs^{-1} (ver, Figura 1, inserto) se puede conocer si el proceso está limitado por difusión o transferencia de carga, en la Figura 2, se observa que j_{cp} varía linealmente con la raíz cuadrada de

la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver la ecuación. (1), a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Ni(II), el ajuste lineal está descrito por la ecuación $y = -0.187x - 0.0762$ con $R^2 = 0.9978$ de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $1.49 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

$$j_{cp} = 0.61 \left(\frac{n^3 F^3}{RT} \right)^{1/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (1)$$

Donde C_0 es la concentración en masa de los iones metálicos, n es el número de electrones transferidos durante la deposición de metales, F la constante de Faraday, R la constante de gases ideales, D es el coeficiente de difusión de iones metálicos, T la temperatura absoluta.

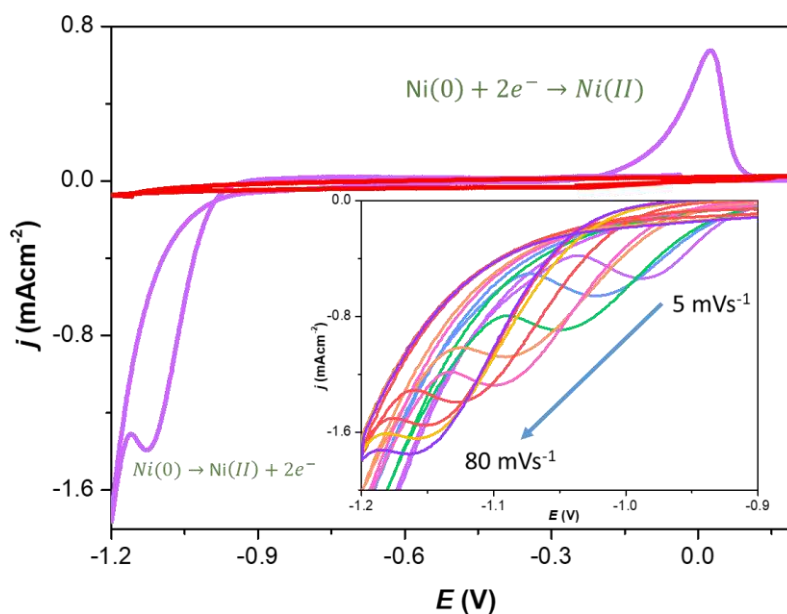


Figura 1. Voltamperogramas registrados en el electrodo de CV sumergido en ethaline con 0.05 M NiCl_2 (línea morada) y sin Níquel (blanco, línea roja). En ambos casos el barrido del potencial comenzó en -0.5 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a 50 mVs^{-1} y $25 \text{ }^\circ\text{C}$. El inserto muestra la zona catódica de los CVs obtenidos en presencia de níquel y diferentes velocidades de barrido: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 mVs^{-1} .

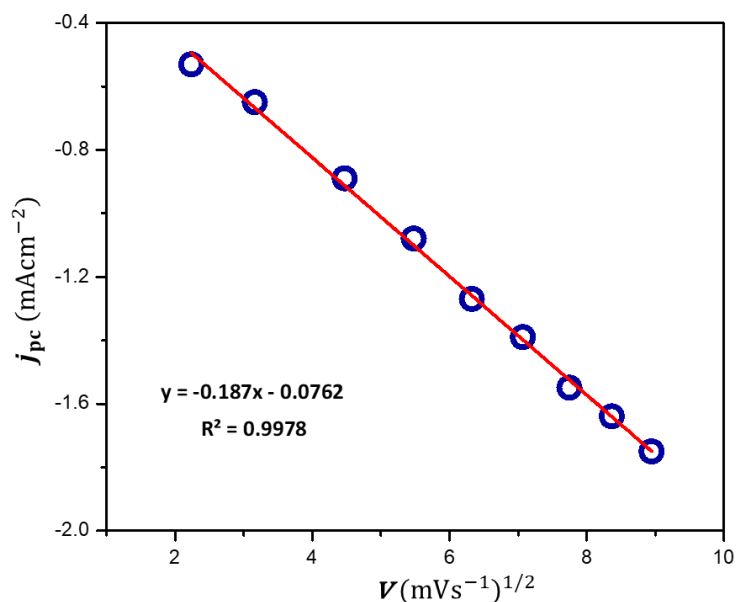


Figura 2. Variación de j_{pc} de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3 (puntos) con $v^{1/2}$. La línea se obtuvo mediante regresión lineal de los datos experimentales y se muestra la ecuación obtenida.

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV NiCl_2 DEP a una temperatura más alta la cual favorezca mayormente la reducción de Ni(II) , se realizó un análisis voltamperométrico $70\text{ }^\circ\text{C}$, la Figura 3 muestra las VCs representativas de este sistema con una concentración de 50 mM , iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un pico en aproximadamente -0.71 V en la VC de 5 mVs^{-1} , invirtiendo el escaneo en dirección anódica, se ve un pico de oxidación en 0.1 V , correspondiente a las especie electroactiva previamente reducida. En A, se muestra la respuesta electroquímica del Ni(II) en el DEP, a diferentes velocidades de barrido desde 5 a 80 mVs^{-1} , esto es posible restando los datos experimentales del DEP libres de iones de Ni(II) . A partir de estos voltamperogramas realizados a diferentes velocidades de barrido se deduce que el proceso está limitado por difusión, en B) se observa que j_{cp} varía linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad, como se describe en la ecuación de Berzins y Delahay, ver la ecuación (1), a partir de la cual se obtuvo el coeficiente de difusión del Ni, el ajuste lineal está descrito por la ecuación $y = -0.4273x - 0.6928$ con $R^2 = 0.9964$ de la cual se obtiene el valor del coeficiente de difusión $7.77 \times 10^{-8}\text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

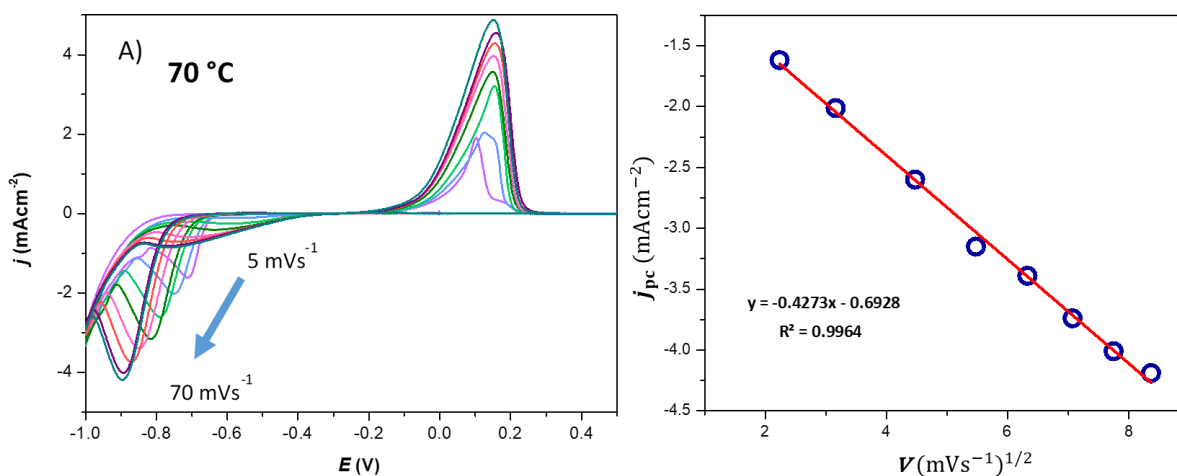


Figura 3. A, Voltamperogramas cíclicos registrado en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M NiCl_2 a 70 °C, en el DEP ethaline. El barrido del potencial comenzó a -0.3 V (potencial de circuito abierto) en sentido catódico a diferentes velocidades de barrido: 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70 y 80 mVs^{-1} . **B,** variación de j_{pc} de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3A (puntos) con $v^{1/2}$. La línea se obtuvo mediante regresión lineal de los datos experimentales y se muestra la ecuación obtenida.

De acuerdo con los voltamperogramas mostrados en la Figura 4, donde se observa, en presencia de Ni(II) a 25 °C un pico de reducción (C_1) en -1.13 V y uno de oxidación (A_1) en 0.11 V en cambio para el sistema a 70 °C se notan 1 pico catódico definidos como R_1 (-0.80 V) y la respuesta del incremento la densidad de corriente como R_2 (que inicia desde -0.92 V) y dos picos anódicos O_1 (-0.39 V), O_2 (0.025 V), de acuerdo con S. Wang et al y J. Aldana-González et al, el primer pico catodico de reducción (R_1) se atribuye a la reducción de Ni(II) a Ni(0), sin embargo una vez que se forma el depósito de Ni sobre el carbono vítreo, actúa como catalizador del agua residual (menor al 0.15%), adsorbiendo el hidrogeno y formando el pico de oxidación en O_1 e inhibiendo la oxidación de la especie electroactiva en O_2 , finalmente a potenciales más negativos que R_2 se lleva acabo el último proceso atribuido normalmente a la descomposición del solvente [13, 14]. Existe un cambio en las VC de Ni a diferente temperatura se da un desplazamiento del pico de reducción en 330 mV, debido al incremento de la temperatura se mejora el movimiento de los iones y cationes en el líquido acelerando el proceso de oxidación y reducción a través de un mayor transporte de masa hacia el electrodo.

Comparando los valores del coeficiente de difusión para ambos sistemas, $D = 1.49 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (25 °C) y $D = 7.77 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (70 °C), los cuales son muy similares dado que D es propio de la especie electroactiva, además es comparable con lo que obtuvo S. Wang et al y J. Aldana-

González et al en el DEP de ethaline y reline respectivamente, sin embargo para efectos de estos sistemas D tiene un valor más alto cuando la temperatura se incrementa.

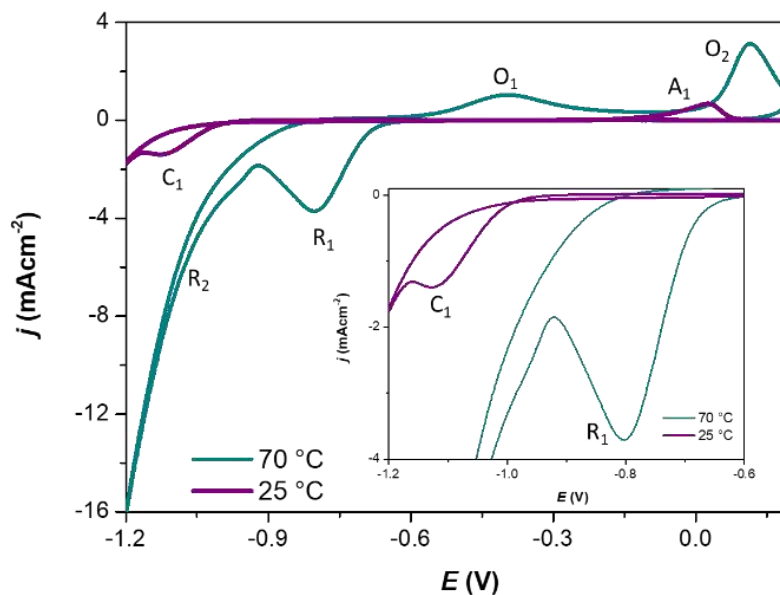


Figura 4. Comparación de voltamperometrias cíclicas registradas en el electrodo de CV sumergido en una disolución 0.05 M CoCl_2 , en el DEP Ethaline a 25 y 70 °C respectivamente a 50 mVs^{-1} .

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado una comparación voltamperométrica del Ni(II) realizadas a dos temperaturas 25 °C y 70 °C en el DEP ethaline, las cuales muestran la forma típica, con un pico de reducción, asociado a la reducción del Ni(II). Además, las VC presenta un doble sobre cruce característico de los procesos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, por lo tanto la deposición de Ni en CV ocurre por un mecanismo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusión. Cabe resaltar que existe un cambio en las VC de Ni con el aumento de la temperatura, se da un desplazamiento del pico de reducción en 330 mV. El coeficiente de difusión de ambos sistemas se encuentra en el mismo orden de magnitud, sin embargo el valor aumenta debido al incremento de la temperatura, es decir, se mejora el movimiento de los iones y cationes en el líquido acelerando el proceso de oxidación y reducción a través de un mayor transporte de masa hacia el electrodo.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para el desarrollo del proyecto de investigación Doctoral. Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) del Área Ingeniería de Materiales del Departamento de Materiales y al Doctorado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la UAM-A, por los equipos y reactivos proporcionados para que este proyecto se desarrolle satisfactoriamente.

6. REFERENCIAS

- [1] C. Sun, J. Zeng, H. Lei, W. Yang, and Q. Zhang, *ACS Sustainable Chem. Eng.*, **7**, 1529 (2019).
- [2] C.D. Gu, Y.H. You, Y.L. Yu, S.X. Qu, J.P. Tu, *Surface & Coatings Technology*, **205**, 4928 (2011).
- [3] W. Li, J. Hao, Shihui Mu, W. Liu, *Applied Surface Science*. 507, 1–37, (2020).
- [4] M. Lukaczynska, E. A. Mernissi Cherigui, A. Ceglia, K. Van Den Bergh, J. De Strycker, H. Terryn, J. Ustarroz, *Electrochimica Acta*, 319, 690-704, (2019).
- [5] A. P. Abbott, K. El Ttaib, K. S. Ryder, E. L. Smith, *Transactions of the Institute of Metal Finishing*, **86**, 4 (2008).
- [6] A. Ballantyne, R. Barker, R. Dalglish, V. Ferreira, A. Hillman, E. Palin, R. Sapstead, E. Smith, N. Steinke, K. Ryder, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 511 (2018).
- [7] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.*, **658**, 18 (2011).
- [8] E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, J. Ustarroz, *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017).
- [9] Y. Wang, C. Yanga, J. Hea, W. Wang, N. Mitsuzake, Z. Chen, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).
- [10] G. Saravanan, S. Mohan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 1468 (2011).
- [11] P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 119 (2017).

- [12] T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D285 (2018).
- [13] S. Wang, X. Zou, Y. Lu, S. Rao, X. Xie, Z. Pang, X. Lu, Q. Xu, Z. Zhou. *Int. J. Hydrog. Energy*, **43**, 15673 (2018).
- [14] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Peralta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M.T. Ramírez-Silva, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé. *Electrochimica Acta*, **276**, 417 (2018).

SÍNTESIS POR ELECTRODEPOSICIÓN DE LA ALEACIÓN PALADIO-NÍQUEL A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (CLORURO DE COLINA: UREA)

EM-08

M. Landa Castro¹, M. G. Montes de Oca Yemha¹, M. A. Romero Romo¹, M. Palomar Pardavé^{1,*}.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamulipas, CDMX, México, C.P. 02200.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

El presente trabajo de investigación se enfoca en la electrodeposición de nanopartículas (NPs) bimetálicas (Pd-Ni) usando el Disolvente Eutectico Profundo (DEP) constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea en una relación molar 1:2 (reline). El DEP ha sido utilizado en diversos campos, como medio para síntesis de NPs, debido a sus propiedades, tales como: conductividad eléctrica alta, casi nula presencia de protones y agua, biodegradabilidad y bajo costo. El DEP ha mostrado excelente capacidad para solvatar iones metálicos, permitiendo con ello su electrodeposición y la síntesis de aleaciones binarias/ternarias, con control en tamaños, morfologías, distribución y composición. Las sales precursoras de Pd y Ni se disolvieron en relina para estudiar mediante técnicas electroquímicas, como: Voltamperometría Cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), la cinética de nucleación y crecimiento de las NPs Pd-Ni sobre el electrodo de carbono vítreo.

Palabras Clave: Pd-Ni, aleación, relina, DEP.

1. INTRODUCCIÓN

El paladio tiene amplias aplicaciones en la industria electrónica, joyería [1] debido a su resistencia al desgaste y corrosión, investigaciones recientes señalan al Pd como un material prometedor en catálisis para su aplicación en las celdas de combustible [2-4]. Las aleaciones de paladio están en pleno auge debido a sus extensas aplicaciones, M. Manolova *et al.* (2019), realizó investigaciones en la electrodeposición de Pd-Ag a través de un DEP de cloruro de colina y urea a 70 °C a partir de corrientes de pulso, encontró que es posible la formación de una aleación por medio de electrodeposición. Además el contenido de plata en la aleación aumenta a medida que se incrementa su concentración en el DEP, obtuvo depósitos globulares densos, descritos por el autor como morfologías dentríticas [5]. M. Manolova *et al.* (2021), también investigó la síntesis de aleaciones de Pd-Pt, Pd-Ag y Pd-Pt-Ag a partir de un DEP cloruro de colina urea, sus resultados mostraron que los depósitos varían con el método de deposición, es decir fueron mejores cuando se electrodepositaron por deposición potencioestática y eran dependientes de la concentración de plata, las morfologías eran ramificadas menos densas y presentaban puntas afiladas, comprobaron la formación de aleaciones metálicas a través de la caracterización de los depósitos por difracción de rayos X (XRD) [6]. Por lo tanto la adición de un segundo metal en las aleaciones base Pd modifica sus propiedades [7]. El uso de los DEP y el método de síntesis permite el control del tamaño, distribución, morfologías, composición y estructura de los depósitos [8-11].

La electrodeposición de metales se ha realizado en disoluciones acuosas, sin embargo en el caso del Ni y sus aleaciones, la electrodeposición es un tanto más difícil debido a la reducción del medio [12], como valores de potencial ubicados después del primer pico catódico, estos generan reacciones concomitantes aumentando el pH y provocando la precipitación del metal como hidróxidos insolubles [13]. Las técnicas electroquímicas también se emplean para la síntesis de NPs metálicas, a partir de DEP presentando ventajas respecto a los métodos tradicionales, como son: bajo costo, el casi nulo uso de reactivos costosos, y una importante reducción del tiempo [14, 15]. La temperatura de trabajo empleada durante el electrodeposición juega un papel importante, a temperaturas mayores de 25 °C, la viscosidad del DEP disminuye y se presenta un importante aumento en la conductividad [16], permitiendo realizar la síntesis de las NPs.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación del DEP (reline)

El DEP se utilizó en una relación molar 1ChCl:2Urea, ambos componentes se pesaron, mezclaron y calentaron a 50 °C hasta la obtención de una mezcla homogénea, líquida e incolora. Las sales precursoras de cloruros de paladio y níquel (PdCl_2 y NiCl_2) fueron secadas previamente a 100 °C durante 10 horas para eliminar la humedad presente, se utilizaron a una concentración de 0.05M para cada especie electroactiva, en una relación molar 1:1.

2.1.2. Evaluación electroquímica

El análisis de la cinética y nucleación de los cúmulos metálicos fue mediante la obtención de las respuestas voltamperométricas y de los transitorios potenciostáticos de corriente del sistema bimetálico, se utilizó una celda de vidrio convencional de tres electrodos con 50 ml, a partir de la disolución de ambas sales (PdCl_2 y NiCl_2) en reline. La temperatura de trabajo se controló a 70 °C por medio de un baño con termostato y recirculación. Un alambre de Pt fue utilizado como contra-electrodo y como electrodo de pseudo-referencia un alambre de Ag.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para investigar los comportamientos de electrodeposición en el sistema CV NiCl_2 - PdCl_2 /DEP, se realizó un análisis voltamperométrico. La Figura 1 muestra un voltamperograma cíclico representativo de este sistema con una concentración de 0.05M por cada especie electroactiva. Iniciando el barrido en dirección catódica, se nota un primer pico en aproximadamente -0.33 V y un segundo en -0.76 V, invirtiendo el barrido en dirección anódica, se ven dos picos de oxidación en -0.29 y 0.49 V, de las especies electroactivas previamente reducidas, la línea rosa muestra la respuesta obtenida en el DEP libre de especies electroactivas. En la Figura 2 se muestra la respuesta electroquímicas del Pd(II) y Ni(II) en el DEP, a diferentes

velocidades de barrido desde 5 a 100 mVs^{-1} , esto es posible restando los datos experimentales del DEP libres de iones de Pd(II) y Ni(II).

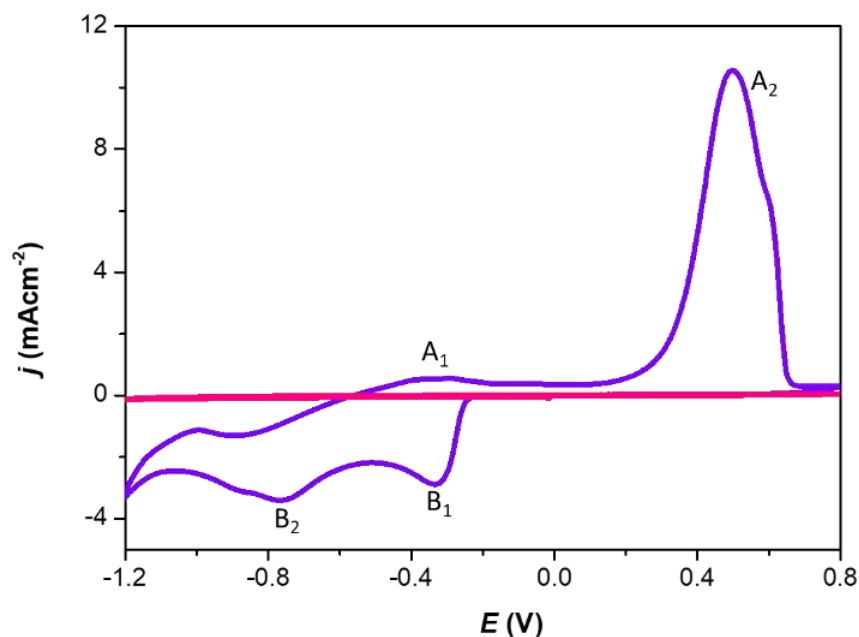


Figura 1. Voltammogramas cíclicos registrados en los sistemas: CV / 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ en el DEP relíne (líneas continua morada) y blanco (CV / relíne DEP (líneas continua rosa)). El barrido del potencial comenzó en 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 50 mVs^{-1} y 70 °C.

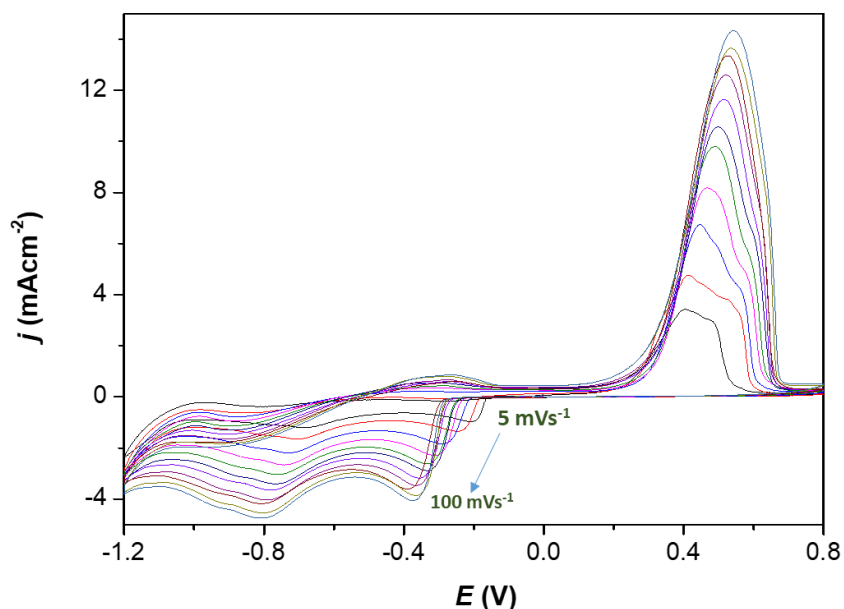


Figura 2. Voltammogramas cíclicos registrados en el sistema CV / 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ en el DEP relíne. El barrido del potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a diferentes velocidades de barrido a 70 °C.

Comparando las voltamperometrías cíclicas del sistema PdCl₂-NiCl₂/DEP con los sistemas monometálicos, ver Figura 3, el pico catódico B₁ (-0.33 V), sucede a potenciales diferentes al potencial de reducción del Pd(II) (-0.39 V). Además la densidad de corriente es mayor ($j_{pcPd} = -2.0 \text{ mAcm}^{-2}$, $j_{pcPd-Ni} = -2.88 \text{ mAcm}^{-2}$), se nota un segundo pico catódico en -0.76 V el cual no coincide con ninguno de los potenciales de reducción de las especies monometálicas, en cambio el Ni(II) presenta su reducción en -0.84 V, existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Ni(II), la cual podría tratarse de una electrodeposición anómala, donde la especie menos noble (Ni(II)) se deposita antes que la especie más noble (Pd(II)), esto sugiere que probablemente se esté formando una aleación.

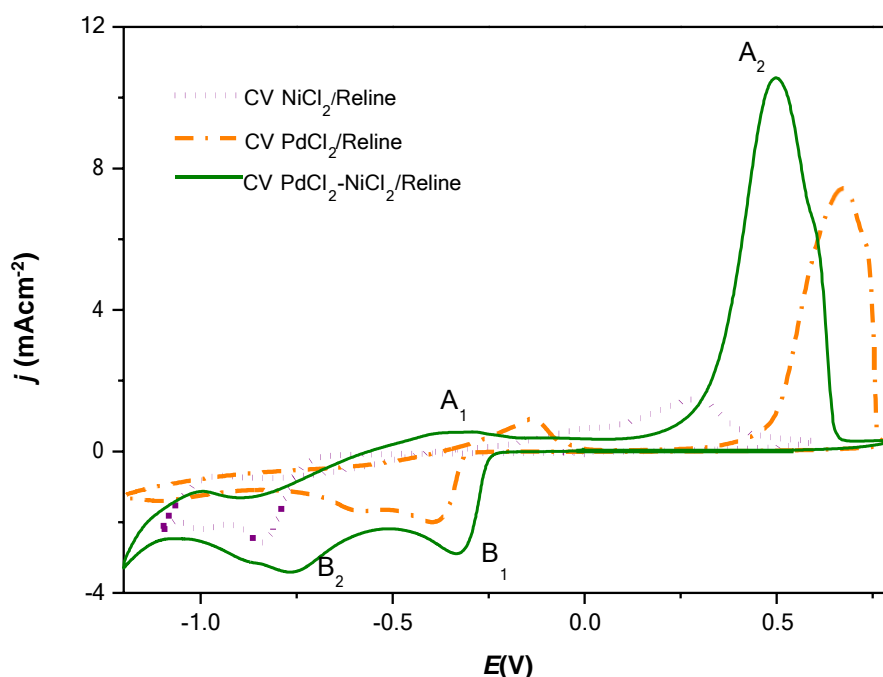


Figura 3. Voltammogramas cíclicos registrados en los sistemas: CV / 0.05 M NiCl₂ en el DEP reline (.....), 0.05 M PdCl₂ en el DEP reline (---) y 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) en el DEP reline. El barrido del potencial comenzó en 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 50 mVs⁻¹ y 70 °C.

Comparando con el sistema bimetálico (Fig. 3) los potenciales de oxidación del Pd(II) y Ni(II) se encuentran en diferentes valores de potencial, comparando con el sistema bimetálico (Fig. 3) la oxidación del Ni(II) se da en 0.30 V, en el caso del Pd(II) sucede en -0.13 y 0.67 V, los potenciales de los picos A₁ (-0.33 V) y A₂ (0.49 V) son diferentes a los registrados en los sistemas monometálicos, esto refuerza la teoría de que la oxidación pertenece a una nueva especie diferente a los sistemas monometálicos, previamente reducida en el barrido catódico.

De acuerdo con los estudios voltamperométricos (Figura 1) se realizaron los experimentos potencioestáticos a potenciales en un intervalo de -0.34 a -0.54 V corresponden a una nucleación y crecimiento tridimensional (3D). Se observa (Figura 4) un aumento de la densidad de corriente por la aplicación de un potencial, que genera formación de núcleos metálicos sobre la superficie del sustrato de carbono vítreo. Cabe mencionar que los transitorios potencioestáticos registrados en el sistema CV / PdCl₂ -NiCl₂, 0.05M de cada especie en reline es la respuesta electroquímica del Pd(II) y Ni(II) en el DEP, esto es posible restando la respuesta experimental del DEP libre de iones de Pd(II) y Ni(II), nombrado el blanco, relacionadas con procesos pseudo-capacitivos que ocurren durante la doble capa formada por la interfaz CV / DEP, a partir de los gráficos obtenidos en las mismas condiciones.

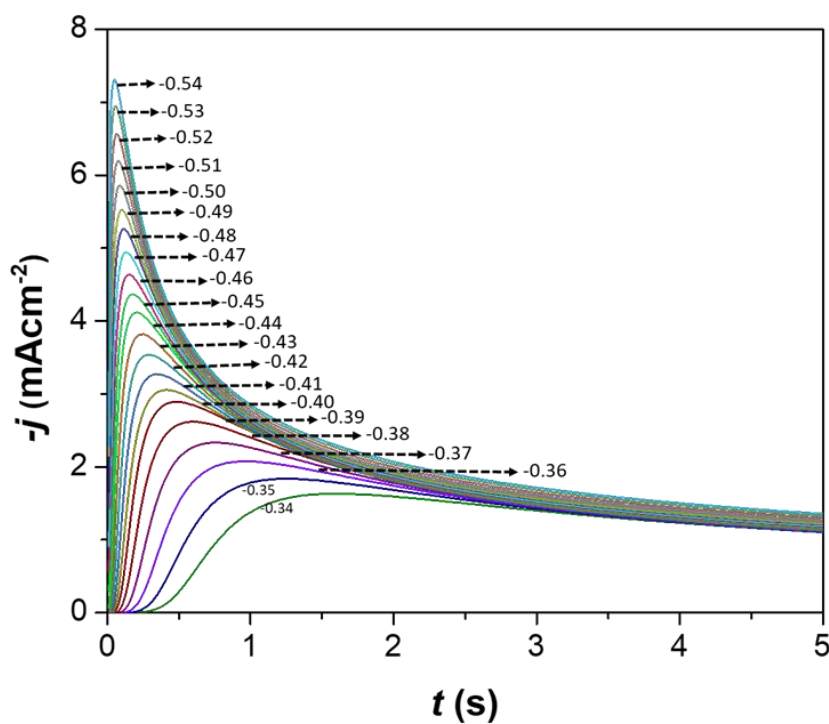


Figura 4. Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: CV / NiCl₂ (0.05M), Pd Cl₂ (0.05M), en el reline DEP, a los diferentes potenciales indicados en la figura (en V) a 70 °C.

4. CONCLUSIONES

Los estudios electroquímicos realizados al sistema CV/ PdCl₂-NiCl₂ en relíne por voltamperometría cíclica muestran la presencia de dos potenciales de pico catódico diferentes a los potenciales de reducción de sus componentes individuales Pd(II) y Ni(II), sucede lo mismo en la oxidación de las especies previamente formadas, esto indica que puede existir una interacción entre los iones de las dos especies electroactivas lo que da lugar a una especie nueva y diferente a la de sus componentes iniciales, los transitorios potenciostáticos de corriente implican que la reducción de las especies electroactivas suceden por nucleación tridimensional y crecimiento controlado por la difusión.

5. AGRADECIMIENTOS

MLC agradece al CONACyT por la beca doctoral otorgada para realizar los estudios de posgrado. A la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco (UAM-A) y el Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales por el uso de sus instalaciones en la elaboración de esta investigación. También, se agradece al Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Materiales de la UAM-A, por los consumibles adquiridos con el apoyo económico proporcionado.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Böck, G. Lanzinger, R. Freudenberger, T. Mehner, D. Nickel, I. Scharf, T. Lampke, *J. Appl Electrochem*, **43**, 1207 (2013).
- [2] N. Toshima, Y. Wang, *Adv. Mater.*, **6**, 245 (1994).
- [3] K. J. Chen, C. F. Lee, J. Rick, S. H. Wang, C. C. Liu, B. J. Hwang, *Biosens. Bioelectron.*, **33**, 75 (2012).
- [4] H. Kivrak, D. Atbas, O. Alal, M. S. Çögenli, A. Bayrakceken, S. O. Mert, O. Sahin, *Int. J. Hydrogen Energy.*, **30**, 1 (2018).
- [5] M. Manolova, R. Böck, I. Scharf, T. Mehner, T. Lampke, *Surface Engineering*, **35**, 1081 (2019)

- [6] M. Manolova, R. Böck, I. Scharf, T. Mehner, T. Lampke, *J. Alloys Compd.* **855**, 157462 (2021)
- [7] H. Kumarakuru, D. Cherns, M. G. Montes de Oca, D. J. Fermin, *Journal of Physics: Conference Series.*, **371**, 1 (2012).
- [8] A. Ballantyne, R. Barker, R. Dalgliesh, V. Ferreira, A. Hillman, E. Palin, R. Sapstead, E. Smith, N. Steinke, K. Ryder, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 511 (2018).
- [9] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.*, **658**, 18 (2011).
- [10] E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, J. Ustarroz, *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017).
- [11] Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake, Z. Chenb, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).
- [12] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, and M. Palomar-Pardavé, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3973 (2020).
- [13] G. Saravanan, S. Mohan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 1468 (2011).
- [14] P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 119 (2017).
- [15] T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D285 (2018).
- [16] Y. H. You, C. D. Gu, X. L. Wang, J. P. Tu, *Surf. Coat. Technol.*, **206**, 3632 (2012).

**ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE UN ELECTRODO
DE CARBÓN VÍTREO A PARTIR DE BAÑOS ACUOSOS A BASE
DE IONES CLORURO Y BITARTRATO
EM-O10**

A. Mena Ortega¹, L.H. Mendoza Huizar^{1*}

E. M. Santos López¹, S. Nieto Velázquez¹, G. A. Álvarez Romero¹

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la
Reforma, 42184. Hidalgo, México.

*E-mail: hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico a partir del sistema GCE/0.01 M CuCl₂ + 0.1 M KCl + x KHT (donde x= 0.01 M, 0.005 M, 0.15 M) para analizar la influencia de la concentración del ion HT⁻ en el proceso de la electrodeposición de cobre sobre un substrato de carbón vítreo. Mediante la ecuación de Berzin-Delahay se determinaron los coeficientes de difusión y se encontró que el proceso de electrodeposición de cobre no se ve afectado en gran medida por la cantidad de bitartrato adicionada.

Palabras Clave: Bitartrato, cobre, electrodeposición, voltamperograma.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición de cobre a nivel industrial ha empleado baños electrolíticos cuya composición es tóxica para el ser humano y el medio ambiente, razón por lo que se han propuesto baños basados en agentes complejantes ecológicos como glutamato [1], citrato [2], glicina [3], EDTA [4], amoníaco [5] y tartrato [6]. Sin embargo, hasta donde sabemos son pocos los estudios que emplean al ion bitartrato como aditivo en la electrodeposición de cobre [7]. Aunque actualmente no existe una gran cantidad de estudios reportados del uso de bitartrato en el proceso de electrodeposición de cobre, el empleo de este puede dar lugar al desarrollo de baños electrolíticos catalogados como del tipo ecológico [7]. No obstante, según los estudios encontrados en la literatura las dos sales principales provenientes del ácido tartárico, que serían el bitartrato de potasio (KHT) y tartrato de calcio (CaT), no se han utilizado como base en la composición de baños electrolíticos de cobre; siendo la posible causa la poca solubilidad que estos compuestos tienen en presencia de agua, con valores de 0.1 g L^{-1} del KHT y 6.2 g L^{-1} del CaT en comparación con el ácido tartárico con un rango de 206 g L^{-1} a 1250 g L^{-1} . En una solución acuosa, el CaT se disocia en iones Ca^{2+} y T^{-2} . Sin embargo; la cantidad de iones tartrato es muy baja, debido a su baja solubilidad en presencia de agua. Por otro lado, el KHT en presencia de una solución acuosa se disocia en iones de potasio / iones de bitartrato (HT^{-}) los cuales son ácidos débiles, donde HT exhibe un valor de conductancia límite de $29,4 \pm 0,2 \text{ cm}^2\text{ohm}^{-1}\text{equiv}^{-1}$. Aquí, es interesante mencionar que algunos autores han reportado una fuerte adsorción de iones bitartrato en una superficie de Cu (110) [8]. Dado lo anterior, en el presente trabajo analizamos la posibilidad de utilizar los iones de bitartrato (HT^{-}) como parte de la composición del electrolito soporte y su influencia en el proceso de electrodeposición del cobre.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Estudio Voltamperométrico.

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando reactivos grado analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se mantuvo a 25 °C. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica. Se prepararon tres baños electrolíticos para realizar el estudio, y la composición de cada baño se reporta en la Tabla 1.

Tabla 1. Baños electrolíticos

Baño electrolítico 1		Baño electrolítico 2		Baño electrolítico 3	
KC ₄ H ₅ O ₆	1.01 M	KC ₄ H ₅ O ₆	0.005 M	KC ₄ H ₅ O ₆	0.15 M
CuCl ₂	0.01 M	CuCl ₂	0.01 M	CuCl ₂	0.01 M
KCl	0.1 M	KCl	0.1 M	KCl	0.1 M

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizó un electrodo de Carbón Vítreo con un área superficial de 0.0707 cm². La superficie del electrodo de trabajo se pulió hasta llegar a un acabado espejo mecánicamente utilizando alúmina de 0.05 µm.

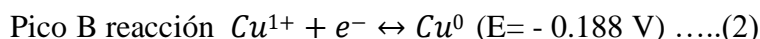
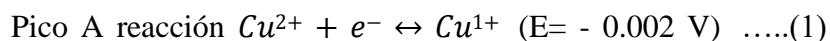
2.1.3. Estudio Voltamperométrico

Se obtuvo una serie de voltamperometrías cíclicas a diferentes potenciales de inversión para los tres sistemas antes descritos. En todos los casos se empleó un potencial final e inicial de 800 mV, cambiando el potencial de inversión desde -0.3 V hasta -0.95 V a una velocidad de 50 mVs⁻¹. También se realizó el estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido, desde 30 mVs⁻¹ hasta 110 mVs⁻¹ para determinar si el proceso es favorecido a velocidad altas o bajas y con este determinar si es un proceso rápido o lento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Potenciales de inversión

La Figura 1 muestra la voltamperometría cíclica obtenida del estudio realizado a partir del baño electrolítico 1 ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ 0.01 M + CuCl_2 0.01 M + KCl 0.1 M) a diferentes potenciales de inversión los que se ubicaron en el rango de -0.3 V hasta -0.95 V, y a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Note que al inicio del barrido en sentido catódico se puede apreciar la aparición de dos picos (A y B) relacionados con la reducción del cobre.



Mientras que en sentido del barrido anódico se puede apreciar la aparición de dos picos (C y D) relacionados con la oxidación del cobre, mediante las siguientes reacciones.

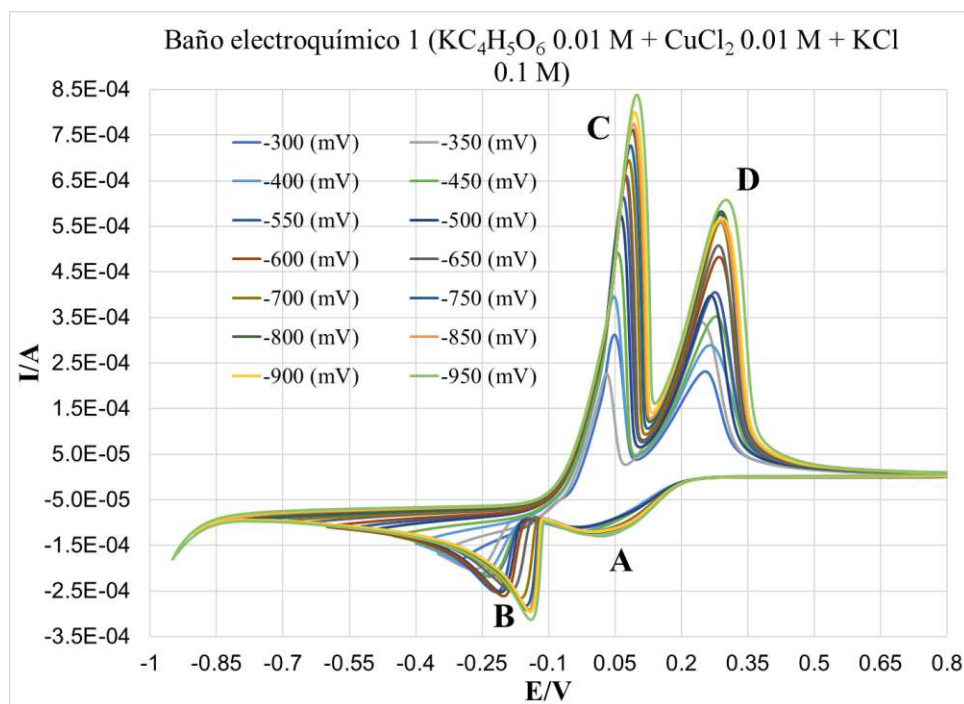
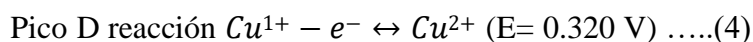
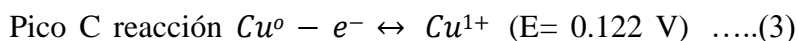


Figura 1. Voltamperometría cíclica realizado al baño electroquímico 1 ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ 0.01 M + CuCl_2 0.01 M + KCl 0.1 M) mediante potenciales de inversión.

En la Figura 2, se reporta una comparación de los voltamperogramas obtenidos a las concentraciones de 0.01 M, 0.005 M y 0.15 M de KHT, manteniendo fijas las concentraciones de $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$. En los tres baños electrolíticos, se puede ver la aparición de los dos picos de reducción A y B, mientras que en barrido en sentido anódico se puede apreciar la aparición de los picos C y D asociados con la oxidación de cobre, sin embargo; al realizar la comparación en los voltamperogramas obtenidos a un potencial de inversión de -0.95 V , se puede observar una caída en la corriente de todos los picos, en la concentración de 0.01 M es donde se obtiene la mayor cantidad de corriente. Por lo que esta concentración sugiere que el proceso de electrodeposición de cobre se favorece. Note que la concentración del ion HT^- es un factor determinante, puesto que al disminuir su concentración, la corriente relacionada con el proceso de electrodeposición disminuye. En la tabla 2 se reportan los valores de los potenciales de cada pico en cada una de la concentraciones de KHT empleadas.

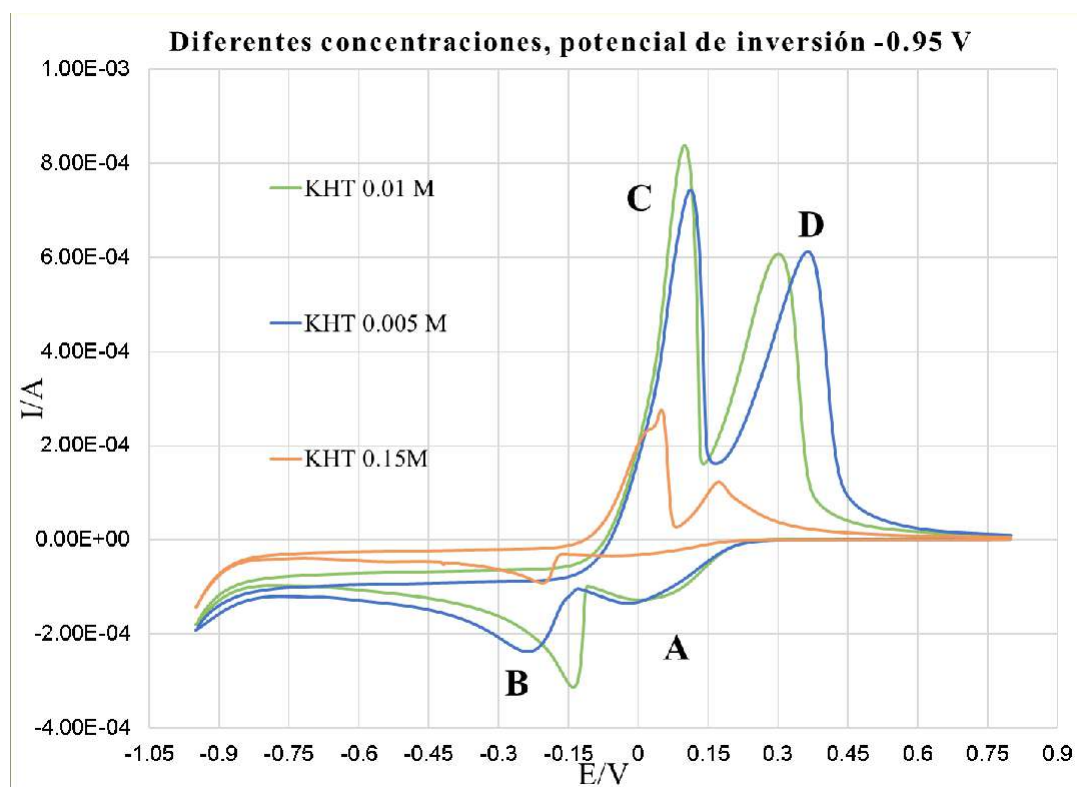


Figura 2. Comparación de voltamperogramas obtenidos a las concentraciones de 0.01 M, 0.005 M y 0.15 M de KHT , manteniendo fijas las concentraciones de $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$.

Tabla 2. Valores de potencial obtenidos en cada pico en las diferentes concentraciones

Concentración de KHT en el baño electrolítico	Pico A	Pico B	Pico C	Pico D
0.005 M	-0.079 V	-0.216 V	0.092 V	0.321 V
0.01 M	-0.002 V	-0.185 V	0.112 V	0.320 V
0.15 M	-0.025 V	-0.222 V	0.056 V	0.175 V

3.2 Velocidades de Barrido

En la figura 3 se presenta un conjunto de voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido desde 30 mVs^{-1} hasta 110 mVs^{-1} obtenido del estudio realizado al baño electroquímico 1 ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ 0.01 M + CuCl_2 0.01 M + KCl 0.1 M), utilizando un potencial final e inicial de -0.8 V , un potencial de inversión de -0.9 V , cambiando la velocidad de barrido, en los tres sistemas.

Al aumentar la velocidad de barrido en el sistema, se puede observar el crecimiento de los pico, por lo que se puede concluir que el proceso es rápido al ser favorecido a velocidades de barrido altas.

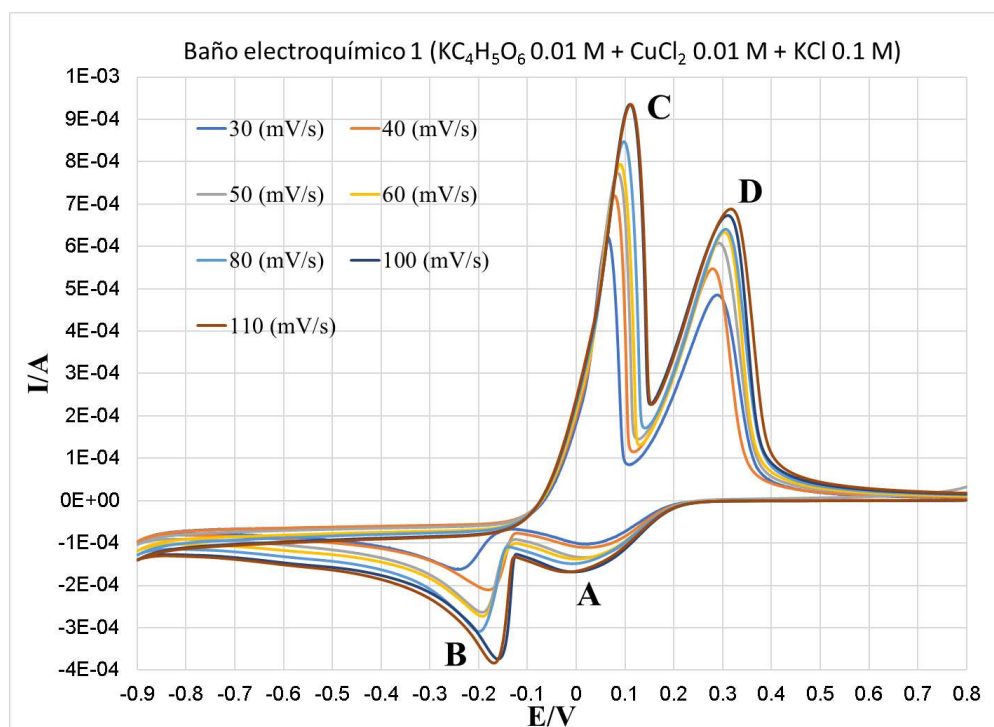


Figura 3 Voltamperograma ciclico obtenido a diferentes velocidades de barrido del baño electroquímico 1 1 ($\text{KC}_4\text{H}_5\text{O}_6$ 0.01 M + CuCl_2 0.01 M + KCl 0.1 M).

En la figura 4 se reporta una comparación de los voltamperogramas obtenidos a las concentraciones de 0.01 M , 0.005 M y 0.15 M de KHT, manteniendo fijas las concentraciones de CuCl_2 + KCl . Mediante los gráficos obtenidos se puede observar que el proceso es favorecido a velocidades rápidas, por lo que se puede concluir que el proceso es rápido.

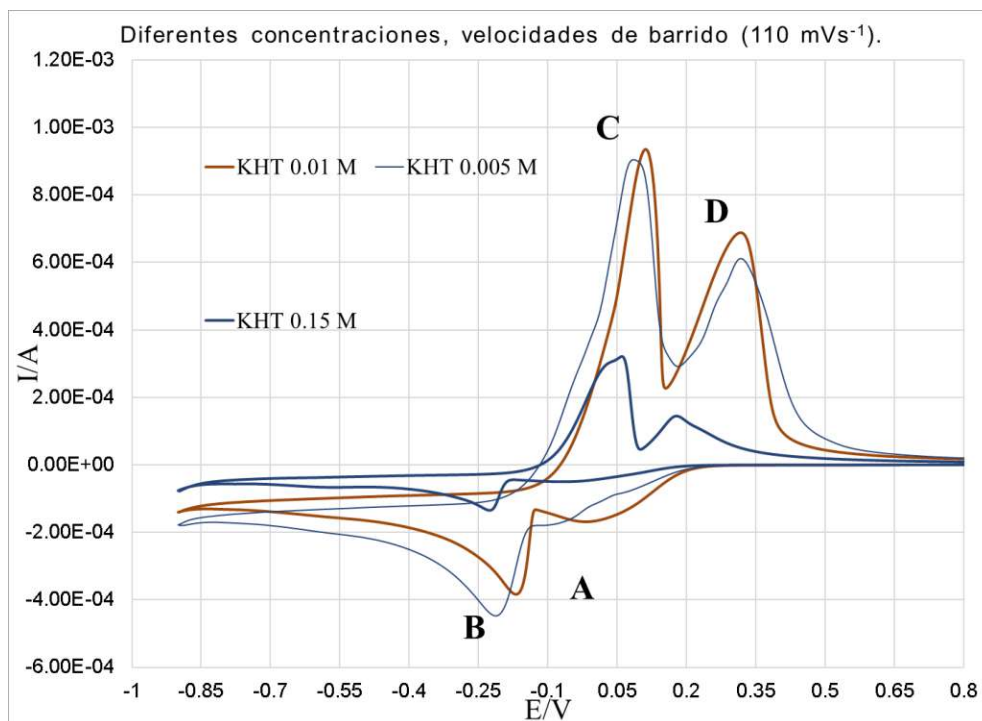


Figura 4. Comparación de voltamperogramas obtenidos a las concentraciones de 0.01 M, 0.005 M y 0.15 M de KHT , manteniendo fijas las concentraciones de $\text{CuCl}_2 + \text{KCl}$. A diferentes velocidades de barrido.

Con la intención de terminar el proceso (difusión o transferencia de carga) que controla el proceso de depósito de cobre en el baño electrolítico seleccionado; se graficó la corriente de pico contra la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de acuerdo a la ecuación de Berzins-Delahay [11].

$$j_p = 0.6105 \left(\frac{F}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} n^{3/2} D^{1/2} C_0 v^{1/2} \quad (5)$$

En la figura 5, se reporta los trazados j_p vs $v^{1/2}$, note que en todos los casos existe un comportamiento lineal lo que sugiere que el proceso se encuentra controlado por difusión.

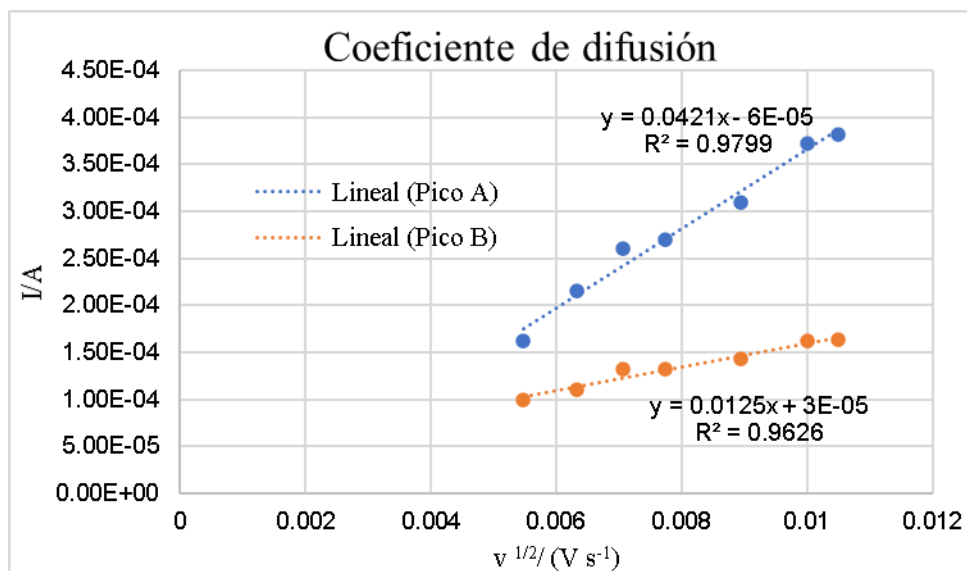


Figura 5. Gráfico j_p vs $v^{1/2}$ para el baño electrolítico 1.

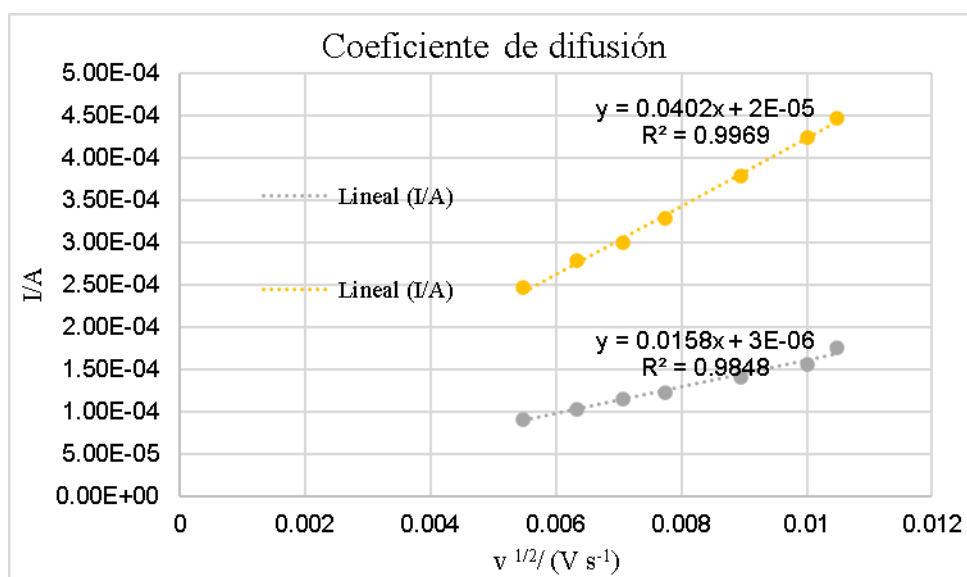


Figura 6 Gráfico j_p vs $v^{1/2}$ para el baño electrolítico 2.

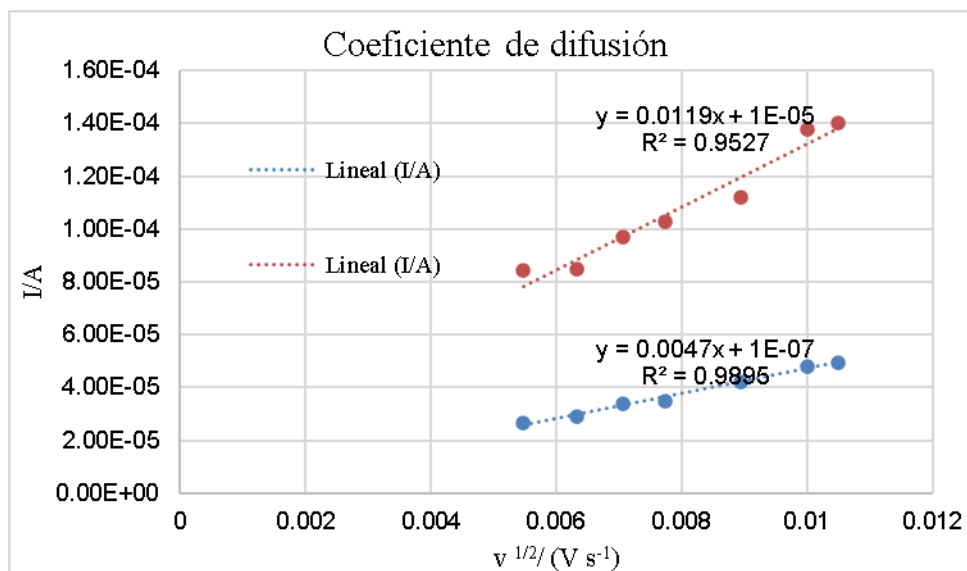


Figura 7. Gráfico j_p vs $v^{1/2}$ para el baño electrolítico 3.

A partir de la ecuación de Berzins-Delahay se determinaron los valores de los coeficientes de difusión, mismos que se reportan en la Tabla 2. Es posible observar que a medida que la concentración de HT en el baño, disminuye el coeficiente de difusión de valores de $2.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ hasta llegar a magnitudes de $4.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, lo que sugiere que la cantidad de especie que pasa es cada vez menor en relación con el tiempo.

Tabla 2 Valores coeficiente de difusión

Baño electroquímico	Pico A	Pico B
1	$2.32 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$3.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
2	$4.64 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$3.01 \times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$
3	$4.11 \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$	$2.63 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

4. CONCLUSIONES

Con base a los gráficos obtenidos, se puede observar que la concentración del ion KHT, genera un cambio en la corriente que se obtiene en todos los picos obtenidos, por lo que se concluye que el ion KHT si afecta en la deposición de cobre. Siendo la concentración óptima sería de 0.01 M. El proceso esta controlado por difusión en base a los valores obtenidos de coeficiente de difusión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopía Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por los apoyos otorgados para la realización del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1]. M. A. M. Ibrahim, R. S. Bakdash, Surf. Coatings Technol. 282 (2015) 139–148.
- [2]. F. I. Lizama-Tzec, L. Canché-Canul, G. Oskam, Electrochim. Acta 56 (2011) 9391–9396.
- [3]. V. S. Kublanovsky, V. N. Nikitenko, K. P. Rudenko, 2013 (2013) 642–646.
- [4]. B. Hong, C. Jiang, X. Wang, Surf. Coatings Technol. 201 (2007) 7449–7452.
- [5]. W. E. Org, M. A. M. Ibrahim, R. S. Bakdash, ELECTROCHEMICAL SCIENCE New Cyanide-Free Ammonia Bath for Brass Alloy Coatings on Steel Substrate by Electrodeposition, 2015.
- [6]. J. C. Ballesteros, E. Chainet, P. Ozil, Y. Meas, G. Trejo, Int. J. Electrochem. Sci. 6 (2011) 2632–2651.

- [7] Hernández, M., Álvarez-Romero, G. A., Rivera, M., González-Montiel, S., Rios-Reyes, C. H., & Mendoza-Huizar, L. H. (2021). Influence of Bitartrate Ion Concentration in the Copper Electrodeposition Onto a Polycrystalline Gold Electrode. *Croatica Chemica Acta*, 94(1), P1-P6.
- [8] C. Lin, G.R. Darling, M. Forster, F. McBride, A. Massey, A. Hodgson. *J. Am. Chem. Soc.* 142(32), (2020) 13814-13822
- [9] Palma, R., & Tardito, C. (2010). Cobre Antimicrobiano: científicamente comprobado. *Antimicrobial Copper*, 1-45.
- [10] García-Rodríguez, D. E., Mendoza-Huizar, L. H., Rios-Reyes, C. H., & Alatorre-Ordaz, M. A. (2012). Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions. *Química Nova*, 35(4), 699-704.
- [11] Berzins, T., & Delahay, P. (1953). Oscillographic polarographic waves for the reversible deposition of metals on solid electrodes. *Journal of the American Chemical Society*, 75(3), 555-559.

INFLUENCIA DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO SOBRE LA MORFOLOGÍA DE NANOPARTÍCULAS DE Ni OBTENIDAS ELECTROQUÍMICAMENTE EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

EM-O11

D. Hernández-Pérez¹, J. Aldana-González¹, M. G. Montes de Oca¹, E. M. Arce-Estrada², M. Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 Ciudad de México.

² Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM Ed. /, C.P. 07738 Ciudad de México

*E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se electrodepositó níquel sobre un electrodo de carbón vítreo empleando un disolvente eutéctico profundo (DES) formado por cloruro de colina y urea con una relación molar 1:2 como electrolito soporte. Esto se realizó de forma comparativa aplicando un campo magnético constante externo. Se realizó el análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales de reducción para Ni mediante modelos físico-matemáticos que nos indican el proceso de nucleación y crecimiento 3D involucra etapas de adsorción, y reducción de agua residual. Con la información obtenida de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente fue posible obtener información respecto del proceso de formación de los núcleos metálicos. A partir de la caracterización de los electrodepositos formados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS), se encontró que los núcleos formados estaban constituidos por Ni. Además, se verificó que al aplicar un campo magnético constante externo se obtenía una variación en la morfología de las partículas metálicas depositadas en el carbón vítreo.

Palabras Clave: DES, Electrodeposición de níquel, Campo magnético.

1. INTRODUCCIÓN

El níquel tiene múltiples aplicaciones, como lo pueden ser en superaleaciones, piezas que requieran buena resistencia a altas temperaturas y donde requieran aplicaciones magnéticas, así como el recubrimiento de piezas sometidas a ambientes propensos donde ocurra corrosión (oxidación). El Ni como elemento de aleación proporciona buena resistencia a la corrosión. Además, forma aleaciones de soluciones sólidas tenaces y dúctiles. Como ya se conoce aproximadamente 60% de la producción de Ni es utilizado en aceros inoxidable [1, 2]. El Ni es uno de los metales industriales más versátiles e importantes. Es un elemento de aleación vital en fundiciones, aceros y aleaciones no ferrosas [3].

Se ha encontrado a lo largo del análisis de electrodepositos de nanopartículas de níquel que tienen una amplia variedad de aplicaciones como lo pueden ser: biosensores de glucosa, desarrollo de catalizadores, para su aplicación en adsorción de hidrógeno, degradación de contaminantes, uso para tratamiento de aguas residuales, oxidación de urea, etc. Se han realizado estudios sobre la electrodeposición de níquel sobre superficies de soporte mediante las técnicas de voltamperometría y cronoamperometría para conocer los mecanismos y la cinética sobre el sistema de níquel. Para lograr sintetizar nanopartículas de Ni, se han informado varios métodos, como lo son: el uso de soluciones tensoactivas catiónicas acuosas, por reducción de hidracina, por ablación con láser de femtosegundo en líquidos y recientemente, la electrodeposición de nanoestructuras de Ni empleando DES [4].

Los efectos de un campo magnético superpuesto sobre la estructura de los electrodepositos de Ni se estudiaron mediante SEM y TEM. Se observó que el campo induce un cambio en la morfología de la superficie y en la dirección de crecimiento preferencial de los granos de Ni [5]. Las investigaciones previas de la electrodeposición de Ni con o sin campo magnético muestran que las morfologías de los depósitos de Ni obtenidos sin y con campo magnético orientado perpendicularmente son ásperas, con una estructura de Ni agrupada claramente visible. Por otro lado, los depósitos de Ni obtenidos bajo el campo magnético de orientación paralela tienen una estructura dendrítica muy desarrollada. El mayor efecto sobre el transporte de masa por convección del electrolito se realizó cuando el campo magnético se aplica perpendicularmente a la dirección del flujo iónico [6]. La investigación en líquidos iónicos (IL) se ha intensificado en las últimas dos décadas, desde que se realizó el potencial de nuevas tecnologías químicas. En comparación con los

IL clásicos, la investigación en DES se encuentra comparativamente en los primeros años, con el primer artículo sobre el tema publicado en 2001. Los principales puntos de interés son las dos áreas de aplicación principales de los DES: procesamiento de metales y medios de síntesis. Una gran parte del esfuerzo de investigación se ha centrado en el uso de los DES como medios alternativos para los metales que tradicionalmente son difíciles de recubrir o procesar, o que involucran procesos ambientalmente peligrosos [7].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. *Preparación del disolvente eutéctico profundo y electrolito soporte.*

A partir de reactivos grado analítico de Sigma-Aldrich, se llevó a cabo la preparación del disolvente eutéctico profundo, cloruro de colina y urea, en una relación molar de 1:2, mezclándolos a una temperatura de 90 °C en una parrilla con agitación por un tiempo de 12 horas hasta que se llevó a cabo la formación de un líquido. Posteriormente se realizó la preparación de la disolución agregando las sales a utilizar de níquel (NiCl_2) con una concentración de 50mM a 90°C con ayuda de un agitador magnético por 12 horas o hasta que las sales se disuelvan completamente.

2.1.2. *Celda electroquímica.*

Se emplearon las técnicas de Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría a una temperatura de 70 °C en un intervalo de potencial de -1.25 a 0.75 V para conocer los picos de reducción del Ni en carbón vítreo. La cronoamperometría fue también a 70 °C con un potencial determinado por la voltamperometría cíclica realizada previamente para la recuperación electroquímica. Se realizó las mismas técnicas de Voltamperometría cíclica y Cronoamperometría en una celda electroquímica a temperatura de 70 °C con la aplicación de un campo magnético extremo constante con ayuda de una bobina de cobre y una fuente de poder. Se utilizará el mismo intervalo de potencial.

2.1.3. Caracterización de cúmulos metálicos.

La Caracterización de los electrodepósitos de Ni fueron mediante las técnicas de SEM y EDS, en las técnicas de SEM-EDS se utilizó un microscopio electrónico de alta resolución y un software de análisis de imagen, también se obtuvo la composición elemental de los electrodepósitos mediante el detector de EDS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestra el efecto de la velocidad de barrido en la voltamperometría cíclica en un intervalo de -1.25 a 0.75 V en 50 mM NiCl₂ en el DES compuesto de cloruro de colina y urea, en una relación molar 1:2 a 70 °C a diferentes velocidades de barrido a) 40, b) 50, c) 60, d) 70, e) 80, f) 90 y g) 100 mVs⁻¹, donde se observó un pico de reducción que corresponde a la formación de Ni sobre la superficie del carbón vítreo, al invertir el potencial se observan valores de corriente positivo, manifestando un pico el cual corresponde a la oxidación de Ni previamente depositado en la superficie de carbón vítreo.

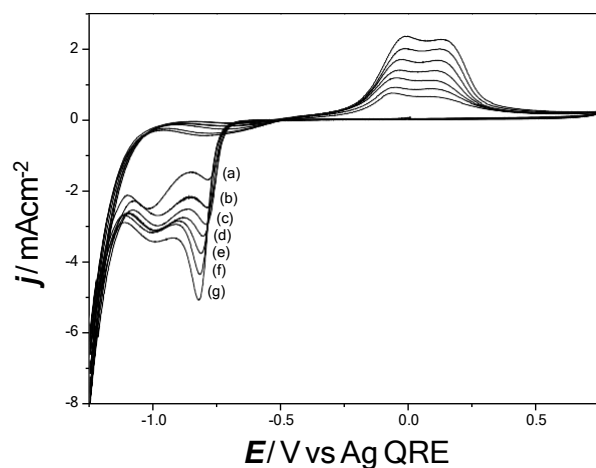


Figura 1. Voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido: a) 40, b) 50, c) 60, d) 70, e) 80, f) 90 y g) 100 mVs^{-1} , en una disolución de 50 mM de NiCl_2 en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2.

Como se muestra en la figura 2, se confirma un comportamiento lineal, es por ello que el proceso de electrodeposición de níquel sobre carbón vitreo a una temperatura de 70°C se encuentran controlados por difusión. Al estar controlado el proceso por difusión, es necesario realizar los estudios cronoamperométricos a potenciales donde exista la reducción previamente determinada.

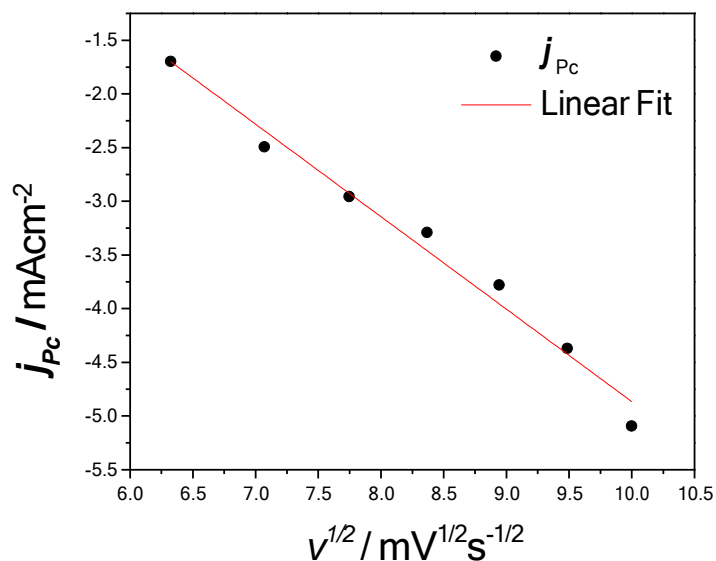


Figura 2. Gráfica de la densidad de corriente de pico catódico en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido para el cloruro de colina y urea con una concentración 50mM de NiCl_2 a una temperatura de 70°C .

A partir de los estudios potenciodinámicos se determinó la región de potencial en donde los procesos de electroreducción del metal sobre el carbón vítreo están ocurriendo. La figura 3 corresponden al estudio potenciostático de la formación de Ni sobre carbón vítreo en el DES estudiado a diferentes potenciales en la región de reducción. Se observa que al imponer un valor de potencial más negativo se obtiene una mayor corriente la cual está asociada a una mayor carga destinada a la formación de la nueva fase de Ni.

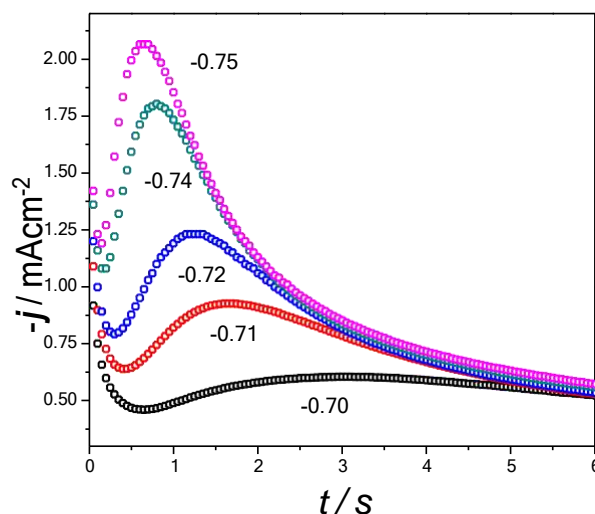


Figura 3. Transitorios potencioestáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema NiCl_2 de 50mM en el disolvente eutéctico profundo de cloruro de colina y urea en una relación molar de 1:2. A una temperatura de 70°C .

La figura 3 muestran una familia de transitorios potencioestáticos de densidad de corriente registrados en la zona potencial correspondiente al proceso de reducción del Ni a la temperatura de 70°C , donde todos los transitorios presentan las mismas características, una fuerte caída de corriente es seguida por un aumento, y así continúa hasta alcanzando un máximo con coordenadas (t_m, j_m) : a partir de entonces, la corriente continúa cayendo, aunque esta característica dura más y requiere más sobrepotenciales negativos. Por último, todos los transitorios claramente tienden a alcanzar una densidad de corriente semejante. La caída de densidad de corriente en los primeros segundos, representa un proceso de adsorción. Las otras características han sido descritas por Palomar-Pardavé y colaboradores [8], para transitorios de densidad de corriente potenciostática que implican la presencia simultánea de nucleación 3D múltiple y crecimiento controlado por

transferencia de masa de nuevas fases, metales, y la reducción de parte del electrolito (es decir, protones) en las superficies de crecimiento de nuevas fases teniendo en cuenta que la reducción del agua residual durante la síntesis electroquímica de las nanopartículas de Ni (NiNPs) a partir de DES se ha hecho evidente contrastado en las voltamperometrías representadas en figuras anteriores. Por lo tanto, el análisis de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente fue con la ecuación (1), según el cual, las contribuciones individuales a la corriente total son: $j_{ad}(t)$, asociado con la adsorción de especies de Ni (II) u otros iones, $j_{3D}(t)$ debido a múltiples 3D nucleación y crecimiento controlado por transferencia de masa de NiNPs y $j_{WR}(t)$, reducción de agua residual en las superficies de crecimiento de las NiNPs. Para la contribución de nucleación 3D, $j_{3D}(t)$, la expresión de Heerman y Tarallo [9] se utilizó según lo propuesto por Palomar-Pardavé et al. [8]

$$j_{total}(t) = j_{ad}(t) + j_{3D}(t) + j_{WR}(t) \tag{1}$$

Donde:

$$J_{ads}(t) = K_1 \exp(-K_2 t) \tag{2}$$

$$j_{3D}(t) = P t^{-1/2} \frac{1 - \exp(-At)}{1 - \exp(-At)} \tag{3}$$

$$j_{WR}(t) = P_3 \theta(t) \tag{4}$$

Por lo tanto, la ecuación (1) se puede parametrizar de la siguiente manera:

$$j(t) = K_1 \exp(-K_2 t) + P t^{-1/2} \left(\frac{1 - \frac{0.051314213 + 0.47910725 (At)^2}{1 - 1.2068142 (At)^2 + 1.185724 * At (At)^2}}{1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}} \right) \exp\left(-P t \left(1 - \frac{1 - \exp(-At)}{At}\right)\right) \tag{5}$$

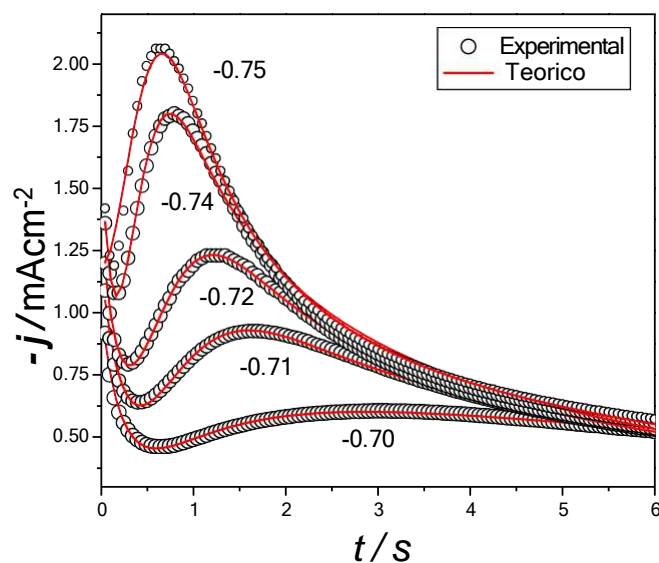


Figura 4. Cronoamperometrías experimentales para el sistema de 50 mM de NiCl_2 en el DES (ChCl: U) a 70 °C con sus ajustes no lineales mediante el modelo propuesto por Palomar -Pardavé *et al.* [8].

Tabla 1. Parámetros de los ajustes y datos cinéticos obtenidos a partir de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales de Ni a 70 °C representados en la figura 4 usando ecuación (5).

E / V	A / s ⁻¹	No / cm ⁻²	D / cm ² s ⁻¹
-0.7	6.11	37.53	0.0465
-0.71	0.49	322.61	0.0453
-0.72	0.06	2744.31	0.0602
-0.74	0.08	4468.78	0.0691
-0.75	0.00	179607.54	0.0602

3.1 Influencia de un campo magnético constante en el electrodepósito de Ni

Se realizó el cálculo del campo generado por la bobina de cobre que estaba conectada a una fuente de poder que daba 3.2 V de corriente. Se usó la siguiente ecuación:

$$B = \frac{\mu_0 i N}{2r}$$

Donde.

B = Campo magnético generado (Teslas) T

μ_0 = Permeabilidad del vacío (constante) = $4\pi \cdot 10^{-7}$ T·m/A

N = Número de espiras

R = Radio de la espira m.

i = Intensidad de corriente (Amperio) A = C/s

Tenemos una bobina de cobre de radio 5 cm y 47 espiras, la fuente de poder da 3.2 V.

$$B = \frac{4\pi \times 10^{-7} (3.2 \text{ A})(47 \text{ vueltas})}{2 (0.05 \text{ m})} = 1.8 \times 10^{-3} \text{ T}$$

En la Figura 5, se muestra el estudio de voltamperometría cíclica, se observa que la densidad de corriente del primer pico de reducción aumentó en el caso donde se aplicó el campo magnético externo, pero en el caso del segundo pico de reducción la densidad es menor cuando se aplica el campo magnético lo cual dice que hay menor reducción de protones en el DES, esto se realizó con las mismas condiciones de temperatura, concentración y velocidad de barrido.

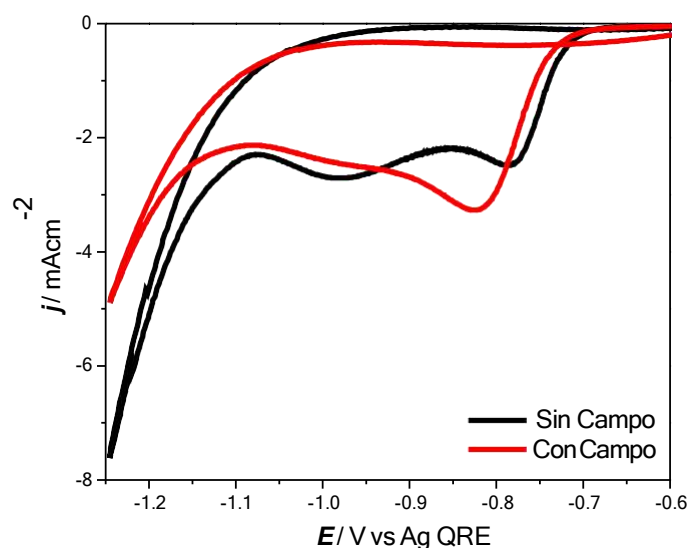


Figura 5. Voltamperometrías cíclicas sin y con la influencia del campo magnético externo en 50 mM NiCl₂ y DES constituido por ChCl: U (relación molar 1:2), a 70 °C y 20 mVs⁻¹.

A partir de los estudios potenciodinámicos se determinó la región de potencial en donde los procesos de electroreducción del metal sobre el carbón vítreo. La figura 6 corresponde al estudio potenciales en la región de reducción. Se observa que al imponer un valor de potencial más negativo se obtiene una mayor corriente la cual está asociada a una mayor carga destinada a la formación de la nueva fase. Este estudio se realizó bajo la influencia de un campo magnético externo aplicado mediante una bobina de cobre.

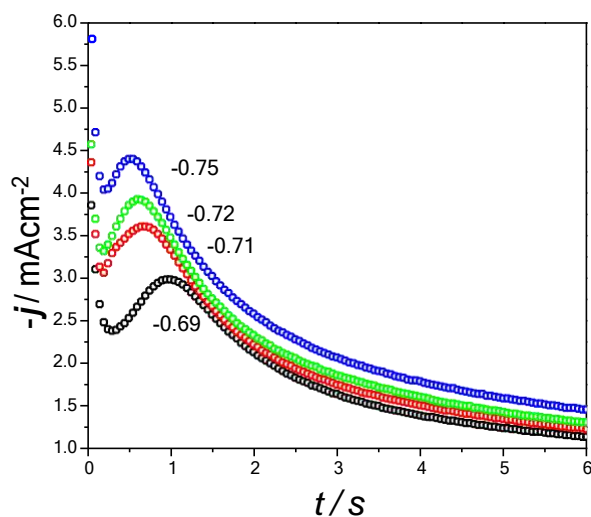


Figura 6. Influencia del campo magnético sobre las cronoamperometrías de 50 mM NiCl₂ y ChCl: U a 70 °C.

Se empleó el modelo físico-matemático propuesto por Palomar-Pardavé y colaboradores [8] para la familia de transitorios potenciostáticos de Ni bajo la influencia del campo magnético externo de la misma manera que se realizó en el apartado anterior ya que las características de las curvas son similares a lo encontrado sin la presencia del campo magnético externo.

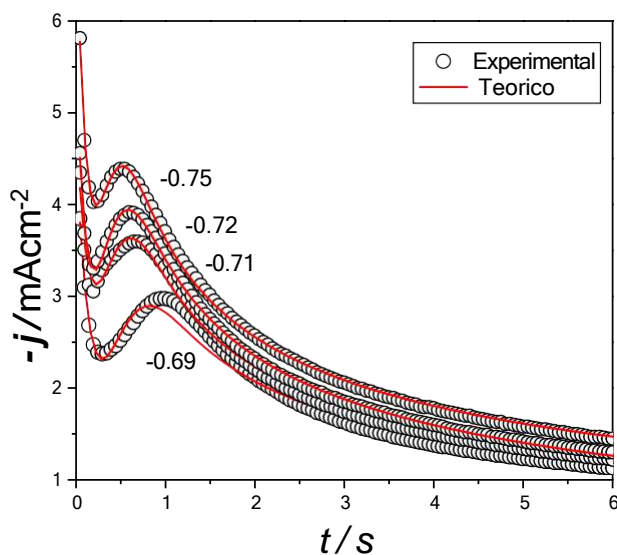


Figura 7. Influencia del campo magnético sobre las cronoamperometrías experimentales para el sistema de 50 mM de NiCl₂ en el DES (ChCl: U) a 70 °C con sus ajustes no lineales mediante el modelo propuesto por Palomar - Pardavé et al. [8].

Tabla 2. Parámetros de los ajustes y datos cinéticos obtenidos a partir de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales de Ni a 70 °C representados en la Figura 5, bajo la influencia del campo magnético externo.

E / V	A / s ⁻¹	No / cm ⁻²	D / cm ² s ⁻¹
-0.69	0.0021	34023.36	0.2949
-0.71	0.1739	514.21	0.3710
-0.73	0.0070	14241.30	0.3959
-0.75	0.2554	408.87	0.4446
-0.72	0.6077	150.93	0.4482

3.2 Análisis de SEM y EDS

Se muestra en la figura 8, la caracterización mediante SEM de los electrodepósitos de Ni a 70 °C. Se observa que en el inciso (b) que corresponde a la microestructura bajo la influencia del campo magnético externo se tiene un cambio en la morfología de las nanopartículas ya que estas cambian su orientación al aplicarles un campo.

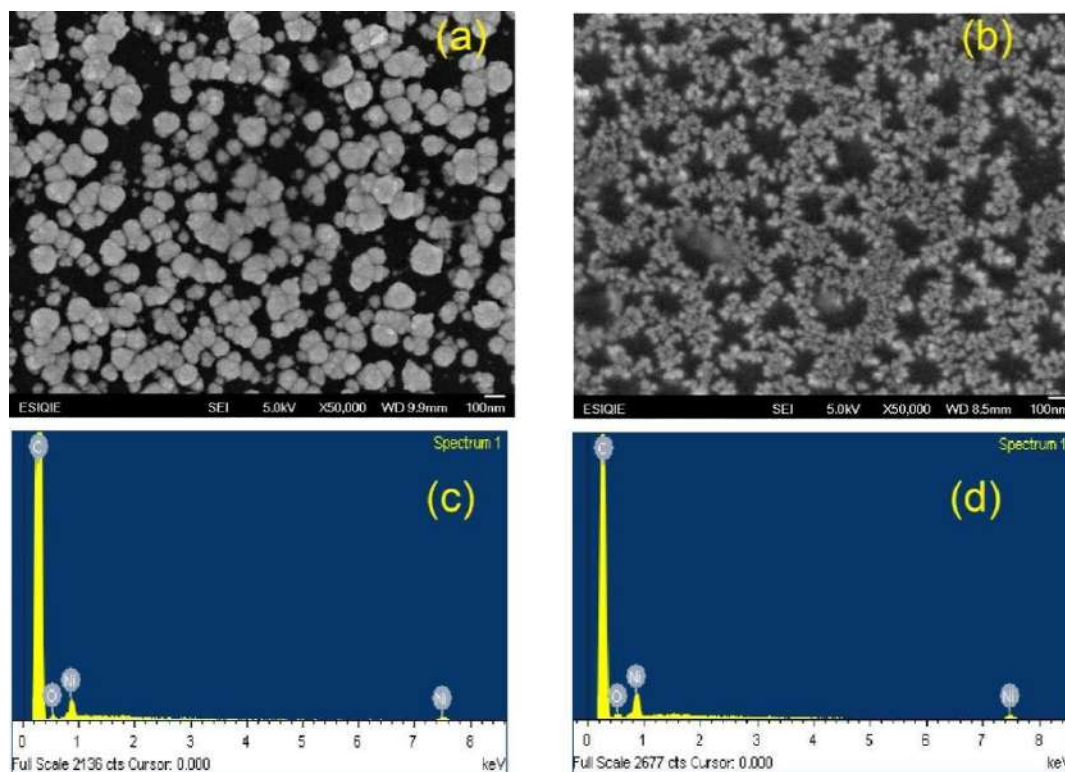


Figura 8. Imágenes SEM de a) Ni y b) Ni bajo la influencia del campo magnético externo en la superficie de carbón vitreo después de la deposición potenciostática del DES aplicando un solo paso potencial de -0.95 V, 70 °C durante 240 s, junto con su correspondiente análisis EDS: (c) y (d), respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Se logro depositar Ni soportado en carbón vítreo a partir de un disolvente eutéctico profundo compuesto de cloruro de colina: urea con una relación molar 1:2. Se encontró que al aplicar un campo magnético externo constante con la ayuda de una fuente de poder se tenía una modificación sobre las curvas obtenidas con voltamperometría y cronoamperometría. Al realizar la comparación de con la influencia del campo con las mismas condiciones de temperatura, concentración. Se obtuvieron valores de parámetros cinéticos, densidad numérica de sitios activos y frecuencia de nucleación que sin la presencia del campo magnético empleando modelos físico-matemáticos para describir los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con la finalidad de obtener parámetros cinéticos (D, N0 y A) del proceso de formación de partículas de Ni en el disolvente eutéctico profundo. Al realizar el análisis del SEM y EDS, se encontró que la aplicación del campo magnético sobre el electrodeposito de Ni tenía como consecuencia una modificación en la morfología de las partículas depositadas esto debido a una orientación preferencial de las misma al imponerse el campo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 258487. JAG, MGYM, EMAE, MRR y MPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] *Introducción a la metalurgia física*, segunda edición, H. Sydney Avner, 1988, pág. 503.
- [2] *Superaleaciones*, Ing., J. C. Fernández, M.I. Felipe, D. del Castillo, UNAM, 2015.
- [3] *ASM Specialty Handbook: Nickel, Cobalt, and Their Alloys*, 2000 ASM International, (páginas 3, 373).
- [4] *On the electrochemical formation of nickel nanoparticles onto glassy carbon from a deep eutectic solvent*. Aldana-González, J. & Romero-Romo, Mario & Robles-Peralta, J. & Morales-

Gil, P. & Palacios-González, E. & Ramírez-Silva, M.T. & Mostany, Jorge & Palomar, Manuel. (2018). *Electrochimica Acta*. 276.

[5] O. Devos, A. Olivier, J. P. Chopart, O. Aaboubi and G. Maurin. *Magnetic Field Effects on Nickel Electrodeposition* (1998) 401-405.

[6] O. Yu. Gorobets, V. Yu. Gorobets, Dmytro O. Derecha, and O. M. Brukva, *Nickel Electrodeposition under Influence of Constant Homogeneous and High-Gradient Magnetic Field* (2008) 3373-3375.

[7] Emma L. Smith, Andrew P. Abbott, and Karl S. Ryder, *Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications* (2019) 11060-11082.

[8] M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker, E.M. Arce, M. Romero-Romo, *Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition*, *Electrochim. Acta* 50 (2005) 4736.

[9] L. Heerman, A. Tarallo, *Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth*, *J. Electroanal. Chem.* 470 (1999).

NUCLEACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COBALTO A TRAVÉS DE UN PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS DE IONES DE LITIO UTILIZANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO EM-O12

A. Sampayo-Garrido¹, J. Aldana-González¹, M. G. Montes de Oca-Yemha¹, E. M. Arce-Estrada², M. Romero-Romo¹, M. T. Ramírez-Silva³, M. Palomar-Pardavé^{1*}.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

² Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESQIE-IPN, UPALM Ed. / C.P. 07638 CDMX, México.

³ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F.

*E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el desarrollo de un proceso de reciclaje respetuoso con el medio ambiente para la recuperación de cobalto como producto de alto valor agregado a partir de las baterías de iones de litio (LiBs) gastadas. El proceso consiste principalmente en el desmantelamiento de las baterías, clasificación, reducción de tamaño del material activo del cátodo y lixiviación de residuos de litio con óxido de cobalto (LiCoO_2). Debido al bajo costo, de fácil preparación, sus componentes son biodegradables, abundantes y de fácil acceso, se utilizaron Disolventes Eutécticos Profundos (DES) como agente lixivante para la recuperación de los metales. Se determinaron los parámetros cinéticos y termodinámicos del proceso de nucleación y crecimiento de los cúmulos metálicos sobre carbón vítreo mediante modelos que involucran la nucleación 3D y el crecimiento controlado por difusión.

Palabras Clave: DES, Electrodeposición, Baterías de desecho, Recuperación electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

El cobalto y litio son dos metales cuya demanda se ha incrementado en los últimos años, esto en gran medida debido a las propiedades únicas que estos presentan. Recientemente, aparecieron en todo el mundo dos tendencias simultáneas y contradictorias: en primer lugar, un renovado interés en la protección del medio ambiente, mientras que el segundo surgió de un aumento exponencial en la adquisición de dispositivos electrónicos [1]. Para complicar aún más las cuestiones medioambientales globales, el diseño industrial ha incorporado la obsolescencia planificada de numerosos productos electrónicos de consumo, surgiendo graves problemas de contaminación por el desperdicio de equipos eléctricos y electrónicos (RAEE) [2]. Por lo tanto, es indispensable realizar una disposición efectiva de tales desechos, debido a los materiales peligrosos contenidos en ellos [3-4]. No obstante, debería ser ventajoso evolucionar racionalmente a partir de dicho problema y proponer soluciones. Los desechos electrónicos tienen un enorme potencial como fuente alternativa de materiales de alto valor como algunos metales, pues aparecen en concentraciones que frecuentemente exceden las que se encuentran en los minerales [5-6].

Los procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos han presentado varias propuestas para la recuperación de metales a partir de sales o material de reciclaje que permiten la separación de los metales, sin embargo debido a sus procesos contaminantes y de alta energía no son viables para esta recuperación. Existe un tipo de disolventes que son capaces de realizar dicha recuperación teniendo en cuenta este interés en la protección del medio ambiente llamados disolventes eutécticos profundos (DES).

Los DES son una mezcla de dos o más componentes que forman un punto eutéctico con temperaturas de fusión más bajas que las que tienen sus componentes de manera individual, su composición la hace ver sencilla y práctica en su preparación. Los DES son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de ácidos Lewis y Brønsted y bases que pueden contener una variedad de especies aniónicas y/o catiónicas los cuales presentan ventajas sobre otros disolventes como de que son biodegradables, son biocompatibles, además son baratos y seguros. Además que su síntesis se pueden emplear precursores económicos con alta disponibilidad, por lo que se les puede dar una aplicación en gran escala [7].

Hay varias aplicaciones en las cuales los DES se han desarrollado exitosamente, por ejemplo, en el campo de la síntesis, electrodeposición, catálisis, entre otros [8]. Una cualidad de los DES es la capacidad de disolución de óxidos metálicos [9], lo cual los vuelve un medio atractivo para llevar a cabo la disolución, o bien, la lixiviación de especies oxidadas, como en 2019 Aldana-González et al. llevaron a cabo la lixiviación de los electrodos de material activo de pilas alcalinas gastadas utilizando un DES formado por Cloruro de Acetilcolina / Urea como medio de lixiviación a partir de los licores de lixiviación del cátodo o de la mezcla cátodo / ánodo, se realizó la formación electroquímica de Mn o aleación Mn-Zn para su análisis de los transitorios de densidad de corriente potencioestáticos en modelos que involucran la nucleación tridimensional y el crecimiento controlado por difusión [10].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación del disolvente eutéctico profundo (DES)

A partir de reactivos grado analítico de Sigma-Aldrich, se llevó a cabo la preparación del disolvente eutéctico profundo a la relación molar 1:2 conformado por cloruro de colina y urea mezclándolos a una temperatura de 70 °C en un parrilla con agitación por 2 horas o hasta que la mezcla quede homogénea.

2.1 Obtención de los polvos catódicos y lixiviación del licor lixivante

Las LiBs gastadas de la marca TRAXXAS®, se utilizaron como fuente de los elementos de Li y Co en las cuales se encuentran los polvos del cátodo. Posteriormente en una celda se agregan 30 ml del DES, 3 g. de los polvos catódicos y una constante agitación por 24 hrs. a una temperatura de 90 °C bajo un recirculador a 10 °C para evitar la evaporación del DES.

2.2 Sistema electroquímico

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo con un área de contacto de 0.070686 cm², como contraelectrodo grafito y un como electrodo de referencia un

alambre de Ag de alta pureza. La temperatura a la cual se llevaron los experimentos fue de 70 °C en un Potenciostato-Galvanostato Biologic.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El difractograma de rayos X obtenido a partir de la LIB gastada fueron comparados con los estándares de la Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS), que concuerdan a los reportados por Deepak et al. (2017) [11] y Li et al. (2010) [12]. La composición del cátodo de la LIB gastadas se encontró el compuesto de LiCoO_2 en varias fases cristalinas las cuales identifico claramente con el XRD.

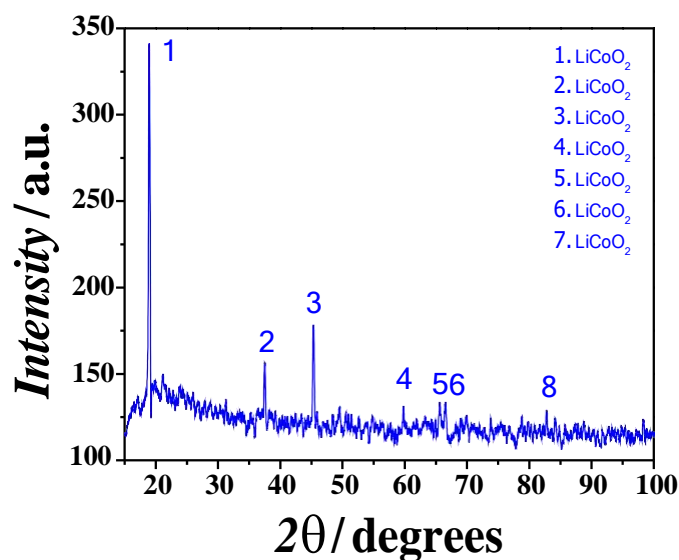


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X (XRD) obtenido de la LIB gastada para los polvos catódicos.

En la siguiente figura 2 se muestra un voltamperograma cíclico obtenidos de la lixiviación obtenida a 24 horas del cátodo de LiBs gastada con un DES de $\text{ChCl}:\text{Urea}$ a una velocidad de barrido de 30 mVs^{-1} . El barrido de potencial se inicia en el potencial de circuito abierto (OCP) hacia la zona catódica y después a la zona anódica. En este voltamperograma se observa tres picos en la zona de reducción sin embargo solamente un pico en la zona de oxidación. Se hizo una ampliación en la zona catódica para observar mayormente los picos asociados a la reducción, la primera es aproximadamente a -0.6 V , el segundo a -0.85 V y por último a -0.9 V . En este voltamperograma se puede mencionar que al invertir el potencial hacia la zona anódica este

necesita un potencial menos negativo por lo tanto se necesita menos energía para llevar a cabo entonces se concluye que se está formando una nueva fase sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo.

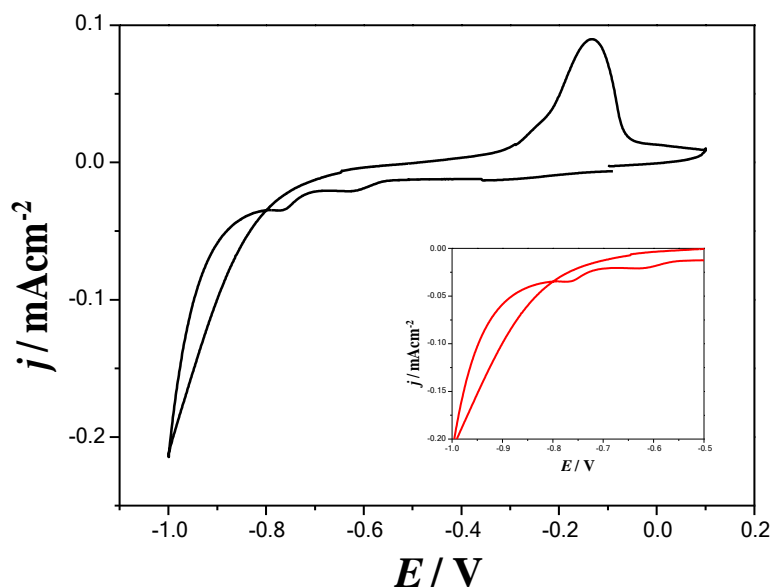


Figura 2. Voltamperometría cíclica sobre GCE en el licor de lixiviación del polvo del cátodo usando $\text{ChCl}:\text{Urea}$ después de 24h. El escaneo de potencial se realizó en la dirección negativa a 20 mVs^{-1} .

A partir de los estudios potenciodinámicos se determinó la región de potencial en donde se llevan a cabo los procesos de electroreducción de los metales sobre el carbón vítreo. La Figura 3 corresponde al estudio potencioestático de la formación de Co sobre carbón vítreo en el DES estudiado en la región de reducción (-0.9 V a -1 V) disminuyendo el potencial de cada transitorio 0.01 V . Se observa que al imponer un valor de potencial más negativo se obtiene una mayor corriente la cual está asociada a una mayor carga destinada a la formación de la nueva fase.

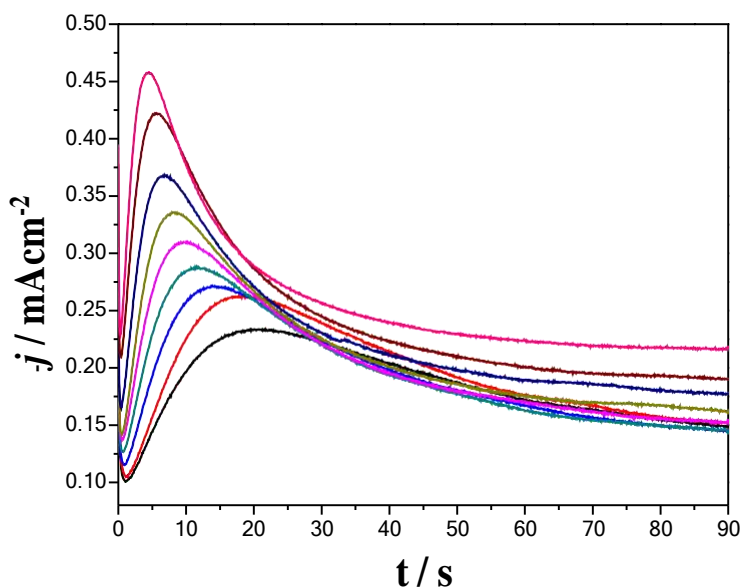


Figura 3. Transitorios potenciostáticos sobre GCE en el licor de lixiviación del polvo del cátodo usando ChCl: Urea después de 24h. Los potenciales de este sistema empiezan desde -0.91 V a -1 V disminuyendo 0.01 V.

Díaz-Morales *et al.* [13] han desarrollado un modelo para describir la cinética de la nucleación y el crecimiento controlado por difusión de las fases bimetálicas, derivando la expresión analítica (Ecuación 1) para el transitorio actual que permite obtener información cinética como el número densidad de los sitios activos (N_0) y la velocidad de nucleación (A) del análisis de los transitorios de corriente experimentales obtenidos bajo control potenciostático. Para la descripción del crecimiento de un núcleo de aleación binaria, Díaz-Morales [13] consideraron la difusión radial de las dos especies componentes utilizando la Segunda Ley de Fick para cada una con C_1 y C_2 que denotan las concentraciones D_1 y D_2 que son los coeficientes de difusión de los iones de electrodeposición en solución respectivamente. Ambas contribuciones se suman para el crecimiento de la aleación binaria para tener en cuenta la composición química del baño electrolítico; consideraron la relación $\gamma = C_1^*/C_2^*$, donde C_1^* y C_2^* son las concentraciones en masa de las dos especies componentes en solución y por lo tanto la suma de la segunda ley de Fick. Las ecuaciones se pueden expresar en términos de la concentración de un solo componente ya que $C_1^* = \gamma C_2^*$, por lo tanto describe el perfil de difusión de un pseudo-ion con una concentración en masa $C^* = C_1^* = \gamma C_2^*$ y un coeficiente de difusión aparente, $D_a = \gamma D_1 + D_2 / (\gamma + 1)$, variando con las concentraciones en masa de los iones depositantes en el baño. Después de considerar las reacciones electroquímicas ($M_1 z_1 + z_1 e^- = M_1$ y $M_2 z_2 + z_2 e^- = M_2$)

involucradas durante la electrodeposición del grupo bimetálico, formando una solución ideal o segregándose en distintas fases o formando una intermetálica sobre electrodeposición, con el volumen molar siendo el conjunto una combinación lineal de los volúmenes molares $v_{m,i}$ de cada uno de los componentes i , el coeficiente de transporte de masa y carga, $D_w = (z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2) / (\gamma (z_1 x_1 + z_2 x_2))$ como una suma ponderada de los flujos respectivos de los dos componentes, con $x_1 = C_1^* / (C_1^* + C_2^*)$ y $x_2 = C_2^* / (C_1^* + C_2^*)$, la densidad de corriente durante la electrodeposición del grupo binario se dará por la Ecuación 1, como el flujo de difusión planar a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión:

$$j_{3D}(t) = P_1 t^{-1/2} \theta(t) \quad (1)$$

donde

$$\theta(t) = \left(1 - \exp\left(-P_2 \left(1 - \frac{1 - \exp(-At)}{A}\right)\right) \right) \quad (2)$$

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (3)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (4)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (5)$$

Donde F es la constante de Faraday y en este caso A es la velocidad de nucleación del depósito de aleación Mn-Zn y N_0 es la densidad numérica de los sitios activos para la nucleación de aleación Mn -Zn en la superficie del electrodo.

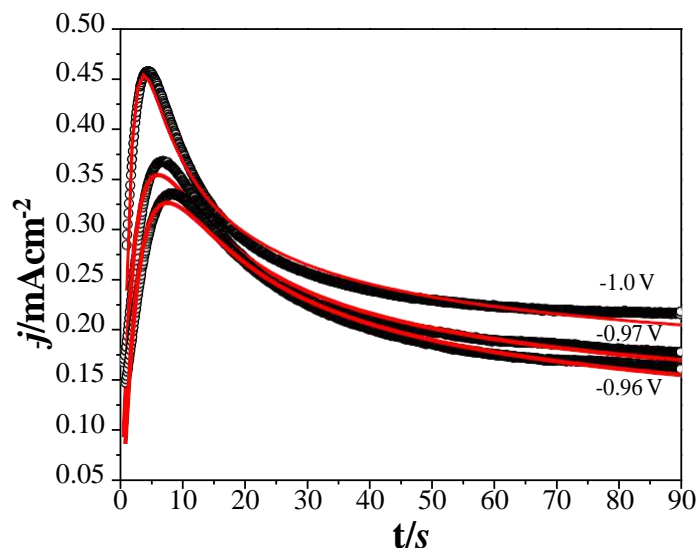


Figura 4. . Transitorios potenciostáticos sobre GCE en el licor de lixiviación del polvo del cátodo usando ChCl : Urea después de 24h. Los potenciales de este sistema empiezan desde -0.91 V a -1 V disminuyendo 0.01 V con sus ajustes mediante el modelo de Díaz-Morales [13].

4 CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la mezcla eutéctica formada por cloruro colina:urea se puede utilizar adecuadamente para la lixiviación del material activo de LIBs gastadas y llevar a cabo la electrodeposición la aleación Co-Li. Además de estudiar por primera vez, el mecanismo involucrado durante la nucleación y evaluar el crecimiento de ambos depósitos en la GCE desde el DES.

5 AGRADECIMIENTOS

AASG agradece al PRODEP por la beca recibida a través del proyecto “Apoyo a la Incorporación de NPTC”. Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 258487. JAG, MGYM, MTRS, EMAE, MRR y MPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6 REFERENCIAS

- [1] R. Torres and G. T. Lapidus, "Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling," *Waste Manag.*, vol. 57, pp. 131–139, 2016, doi: 10.1016/j.wasman.2016.03.010.
- [2] L. Zhang and Z. Xu, "A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment," *J. Clean. Prod.*, vol. 127, pp. 19–36, 2016, doi: 10.1016/j.jclepro.2016.04.004.
- [3] K. Huang, J. Guo, and Z. Xu, "Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China," *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 399–408, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.08.051.
- [4] B. Ghosh, M. K. Ghosh, P. Parhi, P. S. Mukherjee, and B. K. Mishra, "Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status," *J. Clean. Prod.*, vol. 94, pp. 5–19, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.024.
- [5] A. Akcil, C. Erust, C. S. ekha. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, and A. Tuncuk, "Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants--A review," *Waste Manag.*, vol. 45, pp. 258–271, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.017.
- [6] F. R. Xiu, Y. Qi, and F. S. Zhang, "Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment," *Waste Manag.*, vol. 41, pp. 134–141, 2015, doi: 10.1016/j.wasman.2015.02.020.
- [7] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, "Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications," *Chem. Rev.*, vol. 21, no. 114, pp. 11060–11082, 2014, doi: 10.1021/cr300162p.
- [8] B. Ghosh, M. K. Ghosh, P. Parhi, P. S. Mukherjee, and B. K. Mishra, "Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status," *J. Clean. Prod.*, vol. 94, pp. 5–19, 2015, doi: 10.1016/j.jclepro.2015.02.024.
- [9] J. Sterba, A. Krzemień, G. Fidalgo, P. R. Fernández, and C. E. García-miranda, "Lithium mining : Accelerating the transition to sustainable energy," *Resour. Policy*, vol. 62, pp. 416–426, 2019, doi: 10.1016/j.resourpol.2019.05.002.
- [10] J. Aldana-González et al., "Electrochemical Nucleation and Growth of Mn and Mn-Zn Alloy from Leached Liquors of Spent Alkaline Batteries Using a Deep Eutectic Solvent," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 166, no. 6, 2019, doi: 10.1149/2.0761906jes.

- [11] D. Pant and T. Dolker, “Green and facile method for the recovery of spent Lithium Nickel Manganese Cobalt Oxide (NMC) based Lithium ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 60, pp. 689–695, 2017, doi: 10.1016/j.wasman.2016.09.039.
- [12] L. Li, J. Ge, R. Chen, F. Wu, S. Chen, and X. Zhang, “Environmental friendly leaching reagent for cobalt and lithium recovery from spent lithium-ion batteries,” *Waste Manag.*, vol. 30, no. 12, pp. 2615–2621, 2010, doi: 10.1016/j.wasman.2010.08.008.
- [13] Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases. *J. Solid. State Electrochem.* 17 (2013) 345–351.

DESARROLLO DE ÁNODOS NANOESTRUCTURADOS DE ZINC PARA BATERÍAS ELÉCTRICAMENTE-RECARGABLES ZINC-AIRE AVANZADAS

EM-O14

E. F. Hernández Molina, R. Mayén-Mondragón^{1*}, A. Espinoza Vázquez², F. J. Rodríguez Gómez¹, M. Navarrete Montesinos¹

¹Facultad de Química UNAM, ²Instituto de Ingeniería Universidad Veracruzana,

³Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Universidad Nacional México, Vía de la Innovación 420, Autopista Monterrey Aeropuerto Km 10, PIIT, Apodaca, N. L. 66629, México

*E-mail: iqm.ericmolina@quimica.unam.mx

RESUMEN

Se sintetizaron nanopartículas de zinc en suspensión acuosa con una fracción volumen y tamaño promedio específicos mediante reacciones de química húmeda (reducción química con borohidruro de sodio. Mediante SEM se observaron las nanopartículas esféricas con un tamaño de micras. Finalmente, el potencial Z esta una baja magnitud indicando una baja estabilidad de las partículas, y una afinidad a formar aglomerados.

Palabras Clave: nanopartículas, ánodos de zinc, difracción láser

1. INTRODUCCIÓN

Debido a que el zinc es un metal abundante en México, las baterías zinc-aire se presentan sumamente atractivas para su desarrollo y producción a nivel industrial en el país. Se busca que las baterías Metal-Aire eléctricamente recargables sean viables y candidatas prometedoras en un futuro cercano para el mercado de los sistemas electroquímicos de almacenamiento de energía [1]. Por tal razón, el tema medular de este trabajo es el desarrollo y rediseño de un método de fabricación por electroforesis del ánodo [2], formando una membrana nanoestructurada cuya principal característica es ser una red rígida de alta porosidad que pueda contener los iones zincato en las inmediaciones del electrodo y al mismo tiempo minimizar la propagación de dendritas hasta el cátodo, evitando corto circuitos. Con esto se puede mejorar la eficiencia de los mecanismos electroquímicos en la región donde ocurren los procesos de carga/descarga, aumentando su rango de ciclabilidad (vida útil).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se desarrolla una membrana nanoestructurada y de porosidad controlada mediante un proceso de reducción del Nitrato de Zinc con Borohidruro de Sodio, generando nanopartículas de zinc. Posteriormente, con la impregnación electroforética se depositan las nanopartículas sobre una plantilla de microesferas de acrílico (PMMA). Finalmente, se realiza la pirólisis del polímero y la sinterización del metal. Se analiza el tamaño de las partículas por espectroscopia de UltraVioleta-Visible (UV-VIS), difracción láser, y las propiedades electroquímicas de dicha membrana mediante espectroscopia de impedancia.

2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTICULAS

En este trabajo se enfoca en la primera parte del proyecto antes mencionado, y corresponde a encontrar las condiciones apropiadas de reducción por vía húmeda del precursor de nitrato de Zinc $Zn(NO_3)_2$ mediante la adición de borohidruro de sodio $NaBH_4$ y citrato de sodio $Na_3C_6H_5O_7$ como estabilizador, para generar las nanopartículas de zinc. Se buscan particularmente nanopartículas esféricas (NP's) de Zn/ZnO con un tamaño y distribución adecuado para realizar la impregnación electroforética de la membrana de PMMA [3].

Se preparó una solución de $Zn(NO_3)_2$ utilizando concentraciones de 0.1-0.01-0.001 M en un volumen de 90 ml disueltas con agua desionizada con burbujeo de nitrógeno constante. Posteriormente, el agente reductor se preparó 5ml a una concentración de 0.025M es agregado gota a gota en una celda de tres bocas. Finalmente, se agregan 5 ml de citrato de sodio, por goteo. Las muestras son mantenidas en frascos cerrados para evitar la disolución de gases atmosféricos.

2.1.1 Caracterización mediante UV-vis, SEM, difracción por laser.

Las muestras se secaron durante 24 hr a 50 °C dentro una mufla, para evitar que las moléculas de agua no se vaporizaran dentro de la cámara de vacío del microscopio, resultando en imágenes de baja claridad. Se caracterizó el coloide mediante la técnica de espectroscopia de UV-VIS equipo Perkin Elmer Lambda 25, y un Microscopio electrónico de barrido SEM JEOL 7600, las micrografías fueron capturadas en campo oscuro, y la energía del electrón primario fue de 15 keV. Además, para completar el estudio estructural y morfológico de las NP's se llevó a cabo un análisis de difracción por láser, en un Equipo MASTERSIZER marca Malvern, modelo 2000, con módulo de dispersión vía húmeda (Hydro 2000s).

2.1.2 Evaluación electroquímica

Se usó un Potenciostato VersaStat I . EG & G Princeton Applied Research para realizar los voltamperogramas a una velocidad de barrido de 5mV/s desde -500 mV a 1100 mV. Se utilizó un electrodo de referencia de Calomel (electrodos de trabajo y contra) y se burbujeo constantemente cada muestra con nitrógeno durante 5 min (170ml) para arrastrar el oxígeno disuelto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se muestran a continuación son preliminares. Se han realizado una serie de caracterizaciones a las partículas metálicas fabricadas a partir del método “bottom-up”[4] empleado (materia prima para el ensamblaje del ánodo de Zn). Se hace una revisión de la metodología, con el propósito de detallar mejor las condiciones experimentales, a partir de un barrido de concentraciones del precursor.

3.1 Espectroscopía UV-Visible

Mediante esta técnica se busca el espectro característico de nano partículas [5] en el marco de la teoría de Mie [6] [7]. Dicho método se utiliza para determinar el tamaño medio de partícula así como la distribución de tamaños y se aplica con frecuencia cuando se controla la reacción utilizando como agente reductor al borohidruro de sodio. La absorbancia UV-vis ha sido utilizada para caracterizar la cinética de formación y la estabilidad final del coloide [8] y se muestra en la figura 1.

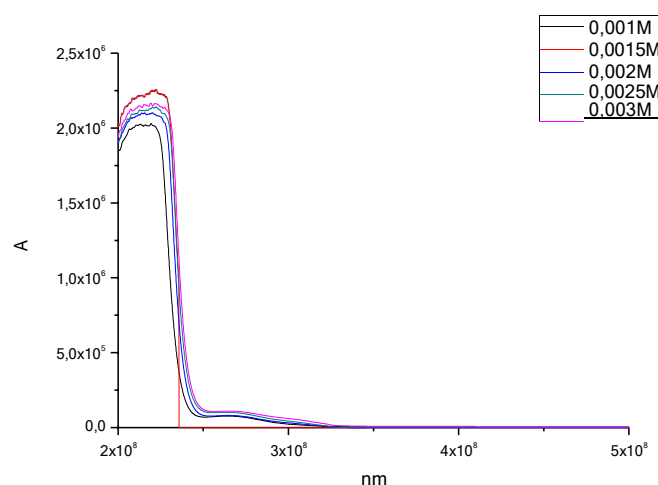


Figura 1. Espectro UV-VIS Efecto de la concentración inicial de $Zn(NO_3)_2$ con concentración de 0,025 M de agente reductor $NaBH_4$.

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las figuras 2 y 3 muestran micrografías de las partículas del coloide fabricadas con 0.001 M de precursor de $Zn(NO_3)_2$. En estas figuras se muestran los agregados esféricos que se formaron con un tamaño en el rango de micras. Sin embargo, se busca obtener partículas con un tamaño en el rango de 70-100 nm. Por tanto, es necesario todavía fragmentar dichos agregados. Es importante mencionar también que durante la preparación de las muestras para la toma de micrografías, la eliminación del agua remanente es esencial.

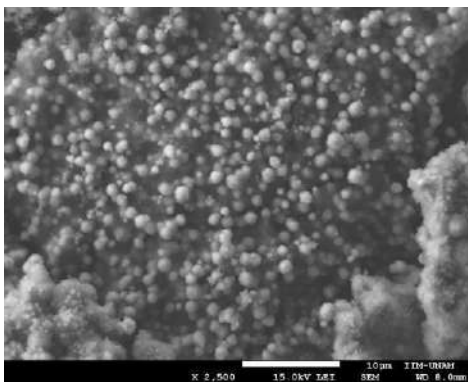


Figura 2. Micrografía SEM de las partículas de Zn-Óxido de zinc, a bajos aumentos 2500x, se observan aglomerados esféricos.

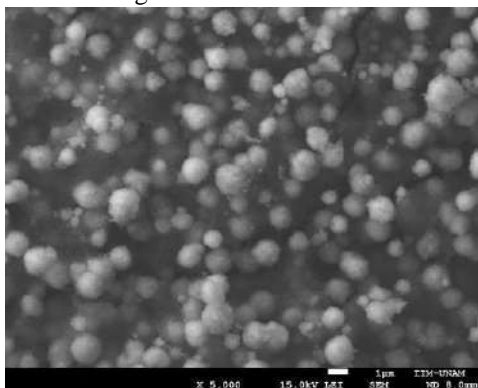


Figura 3. Micrografía SEM de las partículas de Zn-Óxido de zinc, a 5000x.

3.3 Análisis de tamaño de partícula por difracción Laser

El enfoque general de la técnica se basa actualmente en la teoría de Mie [7] empleando la medición de la intensidad de la dispersión en un amplio intervalo de dispersión angular. La muestra de concentración de nitrato de zinc 0.001M fue la que presentó tamaños de agregados más pequeños, con una media y moda del porcentaje de volumen (volumen %) cercano a 9%, con un promedio de tamaño de agregados de aproximadamente de 15 μm.

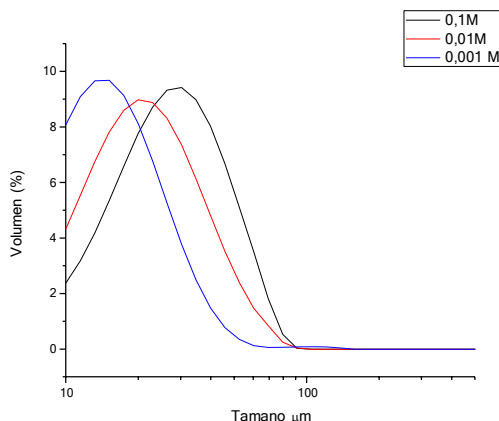


Figura 4. Distribución de tamaños en las partículas en dispersión respecto a la concentración del precursor $Zn(NO_3)_2$.

3.4 Potencial Z

El potencial Zeta es una medida indirecta de la carga eléctrica en la superficie de las partículas en suspensión. Se determinó con el fin de cuantificar la estabilidad de las partículas coloidales en suspensión. Si el potencial Zeta no es suficientemente grande, las partículas pueden interactuar entre sí, esto resulta en aglomeraciones [9]. Se varió la concentración de precursor de nitrato de zinc en las muestras analizadas en pequeños aumentos de 5×10^{-4} M desde 0.001 M hasta 0.003 M.

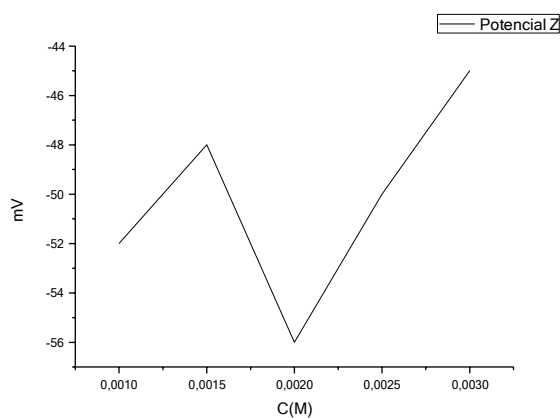


Figura 5. La baja magnitud del potencial zeta indica una baja estabilidad de las partículas, y una afinidad a formar aglomerados.

3.5 Voltametría Cíclica

En la figura 6 se muestran las respuestas electroquímicas del citrato y borohidruro en solución a 0.025M, como blancos, y como principales analitos al nitrato de zinc a 0.001M y la dispersión con las partículas reducidas. Estas últimas destacan por los dos picos anódicos y catódicos, que demuestran una reversibilidad química del sistema, la presencia de dos picos es indicativa de la formación de dos mecanismos de sorción [10] y dos tipos de óxidos. No obstante, la relación de corrientes de pico i_c/i_a que relaciona la reversibilidad electroquímica es menor a 1, y la tasa de variación en las curvas de reducción es menor con respecto a la de oxidación. Se espera, durante la reacción un control por transferencia de carga, ya que los mecanismos de transferencia de 2 electrones no suelen ser sencillos.

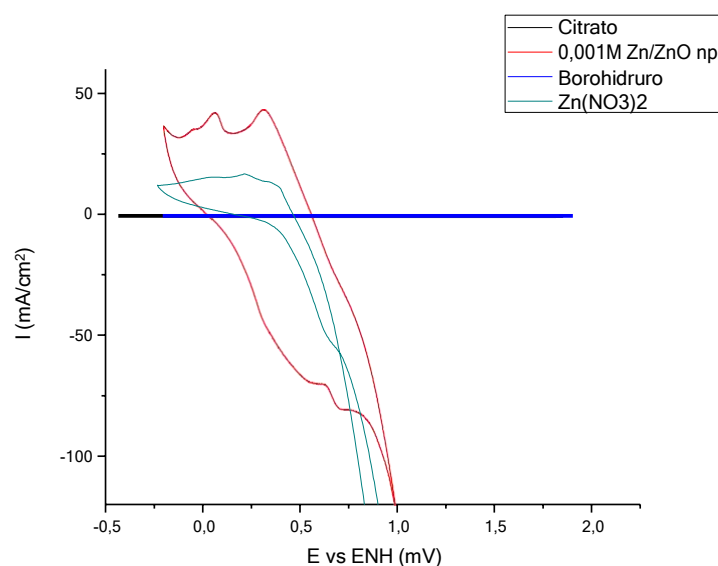


Figura 6. VC de las soluciones Blanco (Citrato-borohidruro- $Zn(NO_3)_2$) vs dispersión coloidal de NP's Zn/ZnO,

4. CONCLUSIONES

La técnica de reducción húmeda puede ser una opción de bajo costo para la fabricación de nanopartículas de Zinc. Por otro lado, las condiciones de concentración del precursor en la síntesis

afectan estructural y morfológica el material en suspensión. Bajo las condiciones de trabajo utilizadas el nitrato de zinc reducido con borohidruro de sodio no produce directamente NP's, ya que se observan agregados con tamaños cercanos a 15 μm en dispersión. Finalmente, las técnicas de caracterización de nanopartículas son los componentes clave para la síntesis controlada de NP's.

5. REFERENCIAS

- [1] V. Caramia, B. Bozzini, *Mat. Renewable Sustainable Energy*, **3** (2014) 1-12.
- [2] R. Mayén-Mondragón, G. Falk, R. Clasen, *J. Am. Ceramic Soc.*, **95**, 593 (2012).
- [3] B. Fori, P.-L. Taberna, L. Arurault, J.-P. Bonino, C. Gazeau, P. Bares, *Colloids Surf. A.*, **415**, 187 (2012).
- [4] D.L. Fedlheim, C.A. Foss, *Metal nanoparticles: synthesis, characterization, and applications*, CRC press, 2001.
- [5] M. Mohammadian, Z. Es'haghi, S. Hooshmand, *J. Nanomed. Res.*, **7**, 00175 (2018).
- [6] F. Papoff, B. Hourahine, *Optics express*, **19**, 21432 (2011).
- [7] I. Niskanen, V. Forsberg, D. Zakrisson, S. Reza, M. Hummelgård, B. Andres, I. Fedorov, T. Suopajarvi, H. Liimatainen, G. Thungström, *Chem. Eng. Sci.*, **201**, 222 (2019).
- [8] W. Haiss, N.T. Thanh, J. Aveyard, D.G. Fernig, *Anal. Chem.*, **79**, 4215 (2007).
- [9] J.L. Hood, A.P. Jallouk, N. Campbell, L. Ratner, S.A. Wickline, *Antivir. Ther.*, **18**, 95 (2013).
- [10] T. Hezard, K. Fajerweg, D. Evrard, V. Collière, P. Behra, P. Gros, *J. Electroanal. Chem.*, **664**, 46 (2012).

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AISI 1018 Y 8620 EN 0.5M HCL UTILIZANDO AMPICILINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN

EM-O15

S. Barrón Vázquez¹, M.E. Refugio García¹, M.E. Palomar Pardavé¹, S. Corona Avendaño, G. Vázquez Huerta^{1*}.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azc, Departamento de Materiales. Av. San Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México. Tel: +52 (55) 53189000 -2238.

*E-mail: gvh@azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente estudio se realizó la evaluación de la resistencia a la corrosión de los aceros 8620 y 1018, utilizando 0.5 M HCl como medio de corrosión, en ausencia y presencia de ampicilina como inhibidor orgánico de corrosión. La experimentación se realizó por triplicado y por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica se obtuvieron los valores de resistencia de polarización (R_p) promedio para ambos aceros. A partir de los valores de R_p promedio, se calculó el porcentaje de eficiencia de inhibición promedio, se obtuvieron 63% y 80% para los aceros 1018 y 8620 respectivamente, con una concentración de 200 ppm de ampicilina. Estos porcentajes de eficiencia de inhibición se incrementaron en 66% para el acero 1018 y en 83% para el acero 8620, cuando se utilizaron 400 ppm del inhibidor en el mismo medio. La diferencia en el porcentaje de inhibición entre los aceros 1018 y 8620, a una misma cantidad de ppm, se atribuye a la diferente composición de los aceros.

Palabras Clave: inhibidores de corrosión, ampicilina, acero 1018, acero 8620, HCl.

1. INTRODUCCIÓN

El término corrosión se relaciona con el desgaste paulatino de los materiales metálicos por la acción de agentes externos. Debido a que los aceros son materiales ampliamente utilizados para diversas aplicaciones en la industria; por ejemplo como tuberías que transportan: agua, productos químicos, fabricación de contenedores, entre muchos otros, es de gran importancia encontrar y aplicar una manera de reducir la corrosión en estos materiales. Entre los métodos más utilizados se puede mencionar a los llamado inhibidores de corrosion (sustancias que se adicionan al medio corrosivo en bajas concentraciones con la finalidad de disminuir su agresividad). La selección del inhibidor depende tanto de la aleación como del medio corrosivo y su efectividad es dependiente de mecanismos tales como la reacción directa con las especies químicas activas en la solución. [1].

La inhibición de la corrosión en aceros suaves por parte de algunos medicamentos es posible y ha mostrado resultados tan favorables como alentadores. La inhibición de corrosión en metales se investigado con medicamentos caducos, en un estudio titulado Corrosion inhibitors from expired drugs de los investigadores Nicolae Vaszilcsin, Valentin Ordodi y Alexandra Borza [2], los autores utilizaron tabletas de carbamazepina y paracetamol vencidas para obtener inhibidores de corrosión y se analizaron a través del método de la pendiente de Tafel para determinar las velocidades de corrosión del acero en ausencia y presencia de dichas sustancias. La inhibición de la corrosión del acero al carbono en una solución 0.1 M H₂SO₄ para el primer fármaco fue aproximadamente del 90%, mientras que la eficiencia de inhibición de corrosión del mismo material en 0.25 M de ácido acético – 0.25 M solución buffer de acetato de sodio para el segundo fármaco fue de aproximadamente 85%.

La ampicilina [(2S, 6R)-6-(2-(aminometil) benzamido)-3,3-dimetil-7-oxo-4-tia-1-azabicyclo (3.2.0) ácido heptanos-2-carboxílico] mostrada en la Figura 1, se ha investigado también como inhibidor de corrosión en aceros dulces utilizando HCl como medio corrosivo. Los resultados mostraron que la eficiencia de inhibición aumentó cuanto más aumentó la concentración del fármaco, no obstante, disminuyó con el aumento de temperatura; el inhibidor fue más eficiente a la concentración 5×10^{-3} M a 30 °C, cuyo porcentaje de eficiencia inhibición fue de 75,85%. Se encontró que la ampicilina se adsorbe físicamente y que el proceso es exotérmico y espontáneo, con valores de energía de activación ($< 80 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) y de energía libre de adsorción ($\sim -20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Además, las gráficas HOMO y LUMO del antibiótico muestran que la ampicilina es un

inhibidor efectivo de la corrosión. [3]

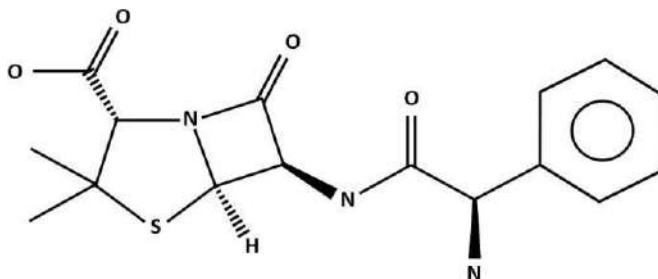


Figura 1. Estructura de la Ampicilina anhidra.

Otros estudios han mostrado que la ampicilina en 1.0M de ácido sulfúrico en aceros suaves a 20°C, produce una alta inhibición que se debe a la adsorción sobre la superficie metálica que sigue el modelo de la isoterma de adsorción de Langmuir [4] Harikumar et al, encontraron que la ampicilina muestra un 80% de eficiencia de inhibición a una concentración de 15×10^{-4} M, lo anterior se determinó mediante la técnica de polarización potencioestática. [5]. En este trabajo se investiga la acción de inhibición de corrosión de la ampicilina en los aceros 1018 y 8620 inmersos en 0.5 M HCl, en presencia y ausencia de ampicilina, mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de probetas

Se cortaron las probetas, de 1 cm de longitud, a partir de dos barras de acero 1018 y 8620 respectivamente, de media pulgada de diámetro cada una. Cada probeta se montó en baquelita utilizando una máquina de montar y una resistencia eléctrica. Posteriormente, se desbastó la superficie metálica de las probetas puliéndolas con papel abrasivo, de granulometría alta a baja, de los números 80, 180, 220, 320, 400 y 600; se enjuagaron con agua y posteriormente con etanol para

asegurar su limpieza. Finalmente se prepararon los electrodos de trabajo, colocando una terminal metálica constituida de un tornillo sin cabeza, que se encontraba en contacto directo con la probeta de metal.

2.2. Caracterización por espectroscopía de impedancia electroquímica de las probetas

Se prepararon la solución blanco o de medio corrosivo (0.5 M, HCl) y la solución de inhibidor orgánico (0.02 M, Ampicilina). Posteriormente se vertieron 35 ml de la solución blanco en un vaso de precipitados de 100 ml, en el cual se colocó el electrodo de trabajo (probeta), un electrodo de referencia (Ag/AgCl 3M, NaCl) y un contraelectrodo (barra de grafito), creando así a la celda electroquímica. Para finalizar, los electrodos de la celda de conectaron a un equipo potenciostato-galvanostato Zahner Zenium, necesario para realizar los análisis de impedancia electroquímica (EIS). Estas mediciones se efectuaron a potencial de circuito abierto, con un intervalo de frecuencias de 100 KHz a 100 mHz y una amplitud de perturbación de ± 10 mV. Antes de cada experimento se permitió la estabilización de la celda electroquímica por un periodo de 5 minutos, antes de comenzar con las mediciones. Las mediciones de impedancia se efectuaron primero en ausencia de inhibidor y posteriormente se agregaron las alícuotas de solución inhibidora, en concentraciones de 10, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 partes por millón, utilizando micropipetas. Inmediatamente después de añadir cada alícuota, la solución se agitó en una parrilla con agitador magnético por un periodo de un minuto para homogeneizar la solución, y entonces se procedió con la medición, todas las pruebas realizadas se realizaron por triplicado. Posteriormente de las curvas de impedancia se obtienen los valores de R_p (los cuales se calculan de los diámetros asociados a los semicírculos de las curvas de impedancia para cada concentración). Una vez obtenidos los valores de R_p , es posible calcular los porcentajes de eficiencia de inhibición de la ampicilina, para esto se emplea una ecuación que relaciona los inversos de los valores de R_p del blanco y de las concentraciones añadidas. Esta ecuación se muestra a continuación:

$$\%Eficiencia = \frac{\frac{1}{R_{p(B)}} - \frac{1}{R_{p(C)}}}{\frac{1}{R_{p(B)}}} \times 100 \quad Ec. 1$$

Donde: $R_{p(B)}$ es la resistencia a la polarización en ausencia del inhibidor (blanco) y $R_{p(C)}$ es la resistencia a la polarización a diferentes valores de concentración de ampicilina.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de impedancia típicas asociadas al acero 1018, en el medio ácido utilizado, se muestran en la figura 2. De estas curvas es posible obtener información acerca del proceso de corrosión del metal, a través de un parámetro denominado resistencia de polarización (R_p), a las diferentes concentraciones de inhibidor agregadas. Las curvas de impedancia describen semicírculos que parten de un origen común en el eje de impedancia real (Z_{re}) e intersecan con el eje Z_{re} , a una distancia que se incrementa cuanto mayor cantidad de inhibidor se emplea durante el análisis. La diferencia numérica entre el punto inicial y el final del diámetro descrito por cada semicírculo equivale al valor de resistencia a la polarización (R_p) para cada concentración añadida durante la experimentación y, dado que la experimentación se realizó por triplicado, se obtuvieron valores de R_p promedio reportados en la Tabla 1. De los valores reportados, se obtiene que el valor inicial de R_p en el blanco se incrementa de 265 Ω a 405 Ω cuando se añaden las primeras 10 ppm, lo que equivale a una eficiencia de inhibición del 35%. Cuando más aumenta la concentración del inhibidor, naturalmente aumenta el porcentaje de inhibición; no obstante, pronto se observa que la tendencia a este aumento no es lineal. Al incrementarse cada vez la concentración del inhibidor, también se observa que la capacidad de inhibición de este llega a su máximo, en torno a las 200 ppm con un porcentaje de inhibición de 63%, lo que implica una disminución de la corrosión en la probeta, así como de las reacciones de oxidación de la misma.

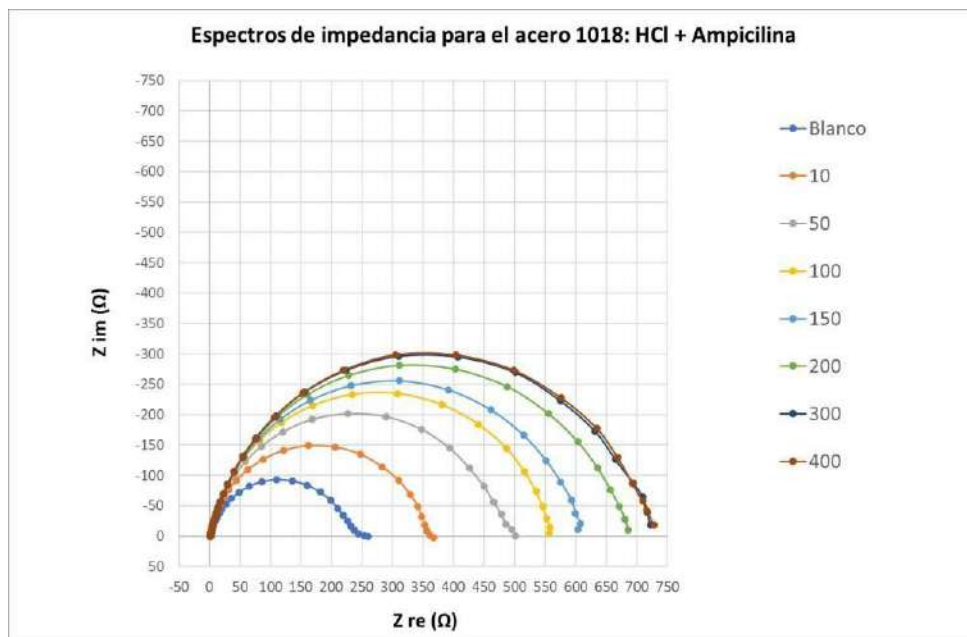


Figura 2. Espectros de impedancia típicos para el acero AISI 8620 en 0.5 M HCl. La curva más pequeña (esquina inferior izquierda) pertenece a la probeta sin inhibidor (blanco). Las curvas posteriores (de menor a mayor) corresponden a las pruebas realizadas con concentraciones de 10, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 ppm del inhibidor ampicilina, respectivamente.

Tabla 1. Valores promedio de resistencia a la polarización (R_p) para los aceros 1018 y 8620 en 0.5 M HCl, a diferentes concentraciones de inhibidor (ampicilina).

Ampicilina	Acero 1018	Acero 8620
<i>ppm</i>	R_p (Ω)	R_p (Ω)
<i>0</i>	265	83
<i>10</i>	405	161
<i>50</i>	544	237
<i>100</i>	592	308
<i>150</i>	613	368
<i>200</i>	712	423
<i>300</i>	726	448
<i>400</i>	766	474

Una situación similar ocurre durante la experimentación con el acero 8620 (Figura 3). Los espectros de Nyquist obtenidos para este acero son semejantes a los del acero 1018, no obstante los valores de R_p varían considerablemente. Para el acero 8620, valor de R_p aumenta a 161Ω después de agregar la primera alícuota de 10 ppm de inhibidor (tabla 1), que equivale a un porcentaje de inhibición de 49 %. Por su parte, la resistencia de polarización y el porcentaje de eficiencia de inhibición alcanzan valores, a 200 ppm de inhibidor, de 423Ω y 80 % respectivamente, valor de 80% en el porcentaje de eficiencia de inhibición contrasta con el 63 % de eficiencia de inhibición obtenida en el acero 1018 a 200 ppm.

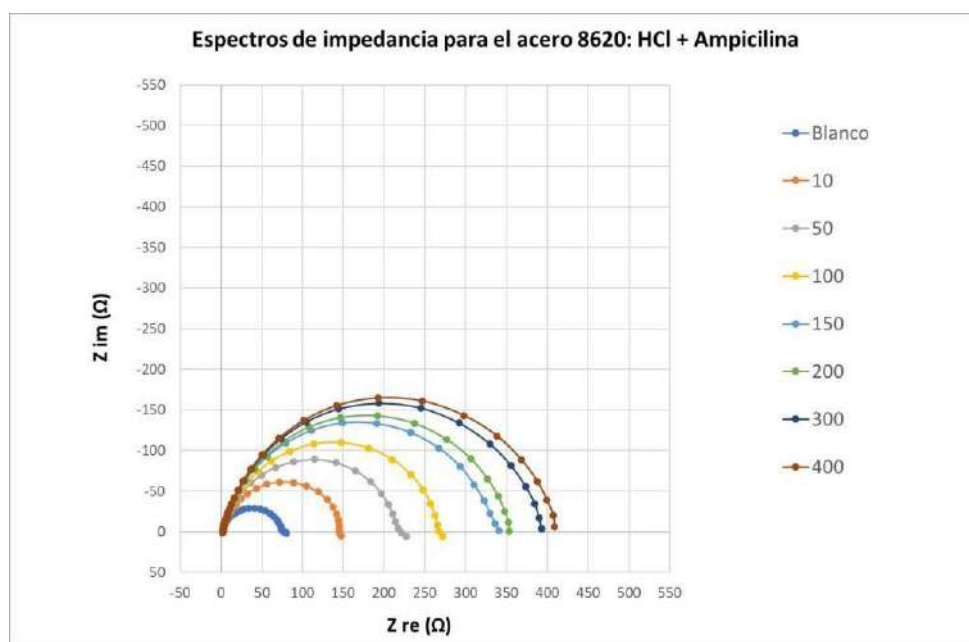


Figura 3. Espectros de impedancia típicos para el acero AISI 8620 en 0.5 M HCl. La curva más pequeña (esquina inferior izquierda) pertenece a la probeta sin inhibidor (blanco). Las curvas posteriores (de menor a mayor) corresponden a las pruebas realizadas con concentraciones de 10, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 ppm del inhibidor ampicilina, respectivamente.

Cuando se incrementa la concentración de ampicilina a 400 ppm, los valores de R_p máximos obtenidos son de 766Ω para el acero 1018 y 474Ω para el acero 8620 (tabla 1), y los porcentajes de eficiencia de inhibición alcanzan los valores de 66 % y 83% para los aceros 1018 y 8620

respectivamente. Esta diferencia en resistencia de polarización y eficiencia de inhibición puede asociarse a la diferente composición química de ambos aceros.

Con los valores de resistencia a la polarización, se construyeron las gráficas del porcentaje de eficiencia del inhibidor contra concentración en partes por millón (ppm) utilizando la ec. 1. En la figura 4a se aprecia el incremento de eficiencia de inhibición en el acero 1018 desde la primer adición de inhibidor. En la figura 4a, primero sucede un incremento que posteriormente se vuelve de manera menos pronunciada a partir de las 200 ppm (en este punto se logra una eficiencia de inhibición de 63%), para finalmente continuar incrementándose hasta llegar a un máximo de porcentaje de eficiencia inhibición de 66% a los 400 ppm. En este caso no se justifica la adición del doble de inhibidor (de 200 a 400ppm) ya que este cambio solo incrementa en 3% el porcentaje de eficiencia inhibición, que es un porcentaje menos significativo en comparación con los incrementos anteriores. Para el acero 8620 la situación es muy similar; nuevamente, al añadir la primera concentración de inhibidor, primero sucede un incremento que posteriormente se vuelve de manera menos pronunciada a partir de las 200 ppm (en este punto se logra una eficiencia de inhibición de 80%), para finalmente continuar incrementándose hasta llegar a un máximo de porcentaje de eficiencia inhibición de 83% a los 400 ppm, el comportamiento se registra en la figura 4b. Tomando en cuenta la información anterior, y si consideramos que 200 ppm es la concentración óptima de inhibidor, podemos observar que estadísticamente hay una diferencia significativa en la eficiencia de inhibición en ambos metales, considerando las barras de error en ambos gráficos de la figura 4, se observa que el porcentaje de inhibición para el inhibidor ampicilina en acero 1018 en 0.5 M HCl, se encuentra entre el $63\% \pm 2.5\%$, mientras que para el acero 8620, el porcentaje de eficiencia de inhibición se encuentra en un valor de $80\% \pm 0.8\%$. Estos valores de porcentaje de eficiencia de inhibición se encuentran en acuerdo con los reportados en la literatura [2, 3, 4, 5], por lo que la ampicilina muestra ser una sustancia útil para la disminución de la corrosión

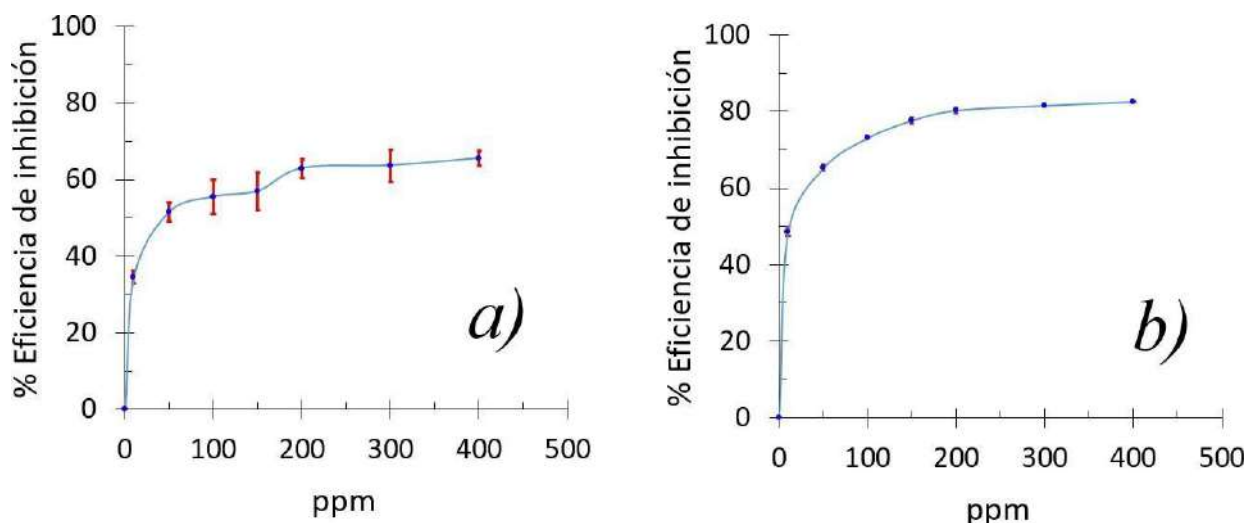


Figura 4. Curvas del porcentaje de eficiencia de inhibición utilizando ampicilina como inhibidor de corrosión, para las muestras de acero a) 1018 y b) 8620, en 0.5 M HCl.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de los aceros 1018 y 8620, al añadir ampicilina como inhibidor orgánico. Por medio de espectroscopía de impedancia electroquímica y aplicando 200 ppm de ampicilina en medio ácido, 0.5 M HCl, se obtuvieron porcentajes de eficiencia de inhibición de 63% y 80% para los aceros 1018 y 8620 respectivamente. Cuando se utilizó la concentración máxima de ampicilina (400 ppm), estos porcentajes aumentaron 66% (acero 1018) y a 83% (acero 8620) en el mismo medio por lo que no se justifica el uso del doble de inhibidor cuando el porcentaje de eficiencia de inhibición aumenta muy ligeramente 3% para el acero 1018 y 3% para el acero 8620, lo cual representa una cantidad no significativa en ambos casos, e implica un gasto innecesario en la cantidad de inhibidor utilizado. La diferencia en el porcentaje de inhibición entre los aceros 1018 y 8620, a una misma cantidad de ppm, se atribuye a la diferente composición de los aceros.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad

Azcapotzalco (UAM-A), por el apoyo brindado tanto económicamente, como el uso de sus instalaciones para la realización de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, p. 566, 586, Vol. II, 3a Ed., Reverté, Barcelona (2003).
- [2] N. Vaszilcsin, V. Ordodi, A. Borza, *International Journal of Pharmaceutics*, **431(1-2)**, 241-244, (2009).
- [3] I. A. Adejoro, F. K. Ojo, S. K. Obafemi, *Journal of Taibah: University for Science*, **9(2)**, 196-202, (2015)
- [4] M. Alfakeer , M. Abdallah, A. Fawzy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **15**, 3283 – 3297 (2020).
- [5] S. HariKumar, S. Karthikeyan, *International Journal of Current Research and Review*, **4(4)**, (2012).

Influencia de la convección forzada sobre la cinética de electrodeposición de Fe-Co en el disolvente eutéctico profundo RELINE

EM-O16

J. A. Suarez Barajas¹, M. G. Montes de Oca Yemha¹, M. A. Romero Romo¹, M. Palomar Pardavé^{1*}.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CDMX, México, C.P. 02200.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

La presente investigación se enfocó en la caracterización del mecanismo y la cinética de la electrodeposición del compuesto hierro-cobalto a partir de sus iones disueltos en una mezcla eutéctica llamada Reline (formada por cloruro de colina-urea), variando las condiciones hidrodinámicas, lo cual no habían sido reportado previamente. Las nanopartículas de cobalto-hierro, CoFeNPs, fueron electrodepositas sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE, *Glassy Carbon Electrode*), utilizando Reline en una relación molar de 1:2 cloruro de colina: urea y adicionando como iones de interés cloruro de cobalto, CoCl_2 , y cloruro de hierro(III), FeCl_3 , en una concentración de 50 mM a una temperatura de 70 °C. Los parámetros cinéticos fueron obtenidos del ajuste teórico a los transitorios potenciostáticos de corriente con convección forzada utilizando el modelo de Hyde y Compton [1]. En el caso de los sistemas sin agitación fueron utilizados el modelo de Díaz-Morales y colaboradores [2] para la aleación Fe-Co; por su parte los depósitos de Fe y Co fueron estudiados con el modelo de Heerman y Tarallo [3]; siendo complementado el estudio físico-matemático con el modelo de M. Palomar-Pardavé y colaboradores [4] para las reacciones concomitantes. Los electrodepósitos fueron caracterizados mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) junto al detector de espectroscopia de energía de rayos X (EDX) y espectroscopia por fotoelectrones de rayos X (XPS) corroborando la presencia de los óxidos de Co-Fe en forma de ferrita de cobalto, hidróxidos de cobalto y cobalto metálico.

Palabras Clave: DES, Reline, Electrodeposición, Convección Forzada, Ferrita de cobalto.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos de hierro y cobalto han sido ampliamente estudiadas, principalmente en relación con las propiedades que la composición y estructura de la aleación les confiera. La formación de óxidos tipo espinela de Fe-Co e hidróxidos dentro de esta aleación aumentan la actividad catalítica de estas nanoestructuras en la reacción de oxidación del etanol y ácido fórmico [5][6].

La electrodeposición ha sido uno de los métodos más ampliamente utilizado en la obtención de estas aleaciones; sin embargo, en medios acuosos no se tienen intervalos de sobrepotenciales amplios debido a la concomitancia de la reducción de hidrógeno, por lo cual surge la necesidad de identificar solventes con un intervalo de potencial dónde las reacciones concomitantes no ocurran o estén vinculadas exclusivamente al contenido residual de agua libre.

Se ha encontrado la respuesta en los líquidos iónicos (IL, *Ionic Liquids*) desde principios de este siglo, gracias a propiedades como presiones de vapor bajas, temperaturas bajas de fusión (en relación a sus predecesores las sales fundidas) y por ser conformados con una gran variedad de cationes orgánicos poliatómicos, que permiten modificar fácilmente su viscosidad, conductividad eléctrica y térmica, así como su densidad entre otros [7].

No obstante, se ha determinado que los IL exhiben una alta toxicidad, baja biodegradabilidad, sostenibilidad y compatibilidad con el medio, y adicionalmente su producción en masa requiere altos costos debido a sus complejos procesos de purificación, preparación y disposición [8].

Por estos motivos, se ha incrementado la búsqueda de solventes amigables con el ambiente y de bajo costo de fabricación, tomando como partida las investigaciones realizadas por Abbott y colaboradores desde 2003 [9], [10], quienes han encontrado una solución innovadora en los disolventes eutécticos profundos (DES, *Deep Eutectic Solvents*).

Los DES tipo III son constituidos por una sal cuaternaria que actúa como aceptador de hidrógeno (HBA, *Hydrogen Bond Acceptor*) y un donador de hidrógeno (HBD, *Hydrogen Bond Donor*), que al ser mezclados producen una notoria disminución del punto de fusión (usualmente por debajo de

100 °C) y un aumento de su capacidad para disolver iones presentes en sales, óxidos, hidróxidos y otros tipos de sustancias agregadas. Uno de los ejemplos más estudiados es la mezcla eutéctica cloruro de colina y urea (Reline) en relación molar de 1:2, cuyos componentes tienen un punto de fusión de 302 y 133 °C, respectivamente, mientras que su mezcla homogénea exhibe un punto de fusión de 12 °C.

La investigación de la electrodeposición de metales en DES se han desarrollado considerablemente en las últimas dos décadas, buscando la relación óptima entre temperaturas de operación, viscosidad, conductividad eléctrica y velocidades de migración; a su vez se han estudiado los parámetros cinéticos de los procesos de nucleación y crecimientos de las nanopartículas electrodepositadas [8].

En el caso de la electrodeposición de Co y Fe utilizando Reline como solvente, se ha estudiado su dependencia de parámetros como: temperatura de operación, concentración del precursor del ion a depositar, tipo de sal utilizada y sobrepotencial de deposición utilizados [11]–[15] Sin embargo; la influencia de la convección forzada en los parámetros cinéticos para estos sistemas no ha sido totalmente estudiada en sistemas que utilizan DES como solvente.

Otro factor a tener en cuenta es la necesidad de un estudio electroquímico más profundo de las condiciones para la síntesis de las aleaciones Fe-Co como punto de partida para la correcta identificación de las condiciones que permitan obtener los depósitos más adecuados para la aplicación deseada.

Por estos motivos, la presente investigación determinó el efecto de la velocidad angular del electrodo de trabajo durante la nucleación y crecimiento de los electrodepositos de Fe, Co y su aleación sobre carbono vítreo en solución del DES Reline.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del disolvente eutéctico profundo (DES):

La solución electrolítica se realizó mediante una mezcla de cloruro de colina (ChCl) y urea en relación molar 1:2. Cada uno de estos sólidos orgánicos, se pesó y llevo al horno a 90 °C durante 24 horas, para garantizar el menor contenido de humedad posible. Posteriormente se pesó y mezcló mediante agitación a 90 °C hasta obtener una mezcla homogénea y líquida transparente. Esta solución es el DES, cuenta con enlaces de hidrógeno que ayudan a disociar los iones de las sales metálicos que se le agregan.

Para la preparación de las soluciones del DES con Co(II) y Fe(III) se ha utilizado concentraciones de 50 mM de las sales cloruro de cobalto, cloruro de hierro (III) y su combinación, respectivamente. Estas fueron agregadas en una disolución de 30 ml del DES y agitadas durante 24 horas a 90 °C.

2.2. Evaluación Electroquímica y electrodeposición.

Para la caracterización del proceso electroquímico, se utilizaron las soluciones previamente descritas a 70 °C y sobre las cuales se colocaron los siguientes conductores electrónicos para completar la celda convencional de tres electrodos tal como se describe a continuación:

- Alambre de plata (electrodo Pseudo-referencia)
- Barra de grafito (contraelectrodo o electrodo auxiliar)
- Disco rotatorio de carbono vítreo (electrodo de trabajo)

Las condiciones potenciodinámicas y potencioestáticas de la celda se controlaron con un potencioestado-galvanostato *Biologic* conectado a una computadora para el control de los experimentos y la adquisición de los datos, utilizando el software EC-lab® V11.12.

Para la identificación de las condiciones de electrodeposición o el intervalo de potencial eléctrico idóneo para la reducción, se realizaron curvas de voltamperometrías cíclicas con variación de las velocidades de barrido del potencial para los diferentes sistemas.

Posterior al estudio potenciodinámico, se procedió a la caracterización cinética del proceso de deposición, mediante el estudio cronoamperométrico a distintos potenciales eléctricos aplicados durante 30 y 60 segundos dependiendo del tiempo de inducción del transitorio con posterior limpieza electroquímica a potenciales de oxidación por 120 segundos.

Se evaluó el efecto de la velocidad de rotación o convección forzada: para los experimentos de voltamperometría cíclica aplicando una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} y cronoamperometría aplicando tres diferentes potenciales. El electrodo de trabajo se conectó al controlador de velocidad de rotación del motor DC, Rotor BASI Rotating Disk Electrode RDE-2, el cual permitió mantener el contacto eléctrico del electrodo de trabajo mientras se modifica la velocidad angular. El sistema se evaluó en un intervalo entre 100 – 5000 rpm.

2.3. Caracterización estructural y morfológica:

La caracterización de las muestras electrodepositadas se realizó mediante las siguientes técnicas:

- Microscopia Electrónica de Barrido de alta resolución SUPRA 55 PV, Carl Zeiss para determinar tamaño de las nanopartículas, análisis elemental, morfología y distribución de las especies depositadas. Los electrodepósitos en carbono vítreo realizados previamente por cronoamperometría se colocarán en porta-muestras cilíndricos sobre cinta de cobre sin más tratamiento.
- Espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy) equipo marca Escalab 250 Thermo Scientific (presión base $\sim 2 \times 10^{-9}$ mbar) equipado con un filamento de emisión de rayos X de Al K α (1486.6 eV) para obtener los estados de oxidación de las especies presentes en el electrodepósito.

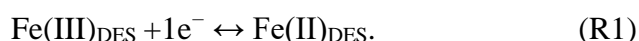
Mediante las técnicas de caracterización se identificaron las posibles especies depositadas, metálicas, óxidos o hidróxidos, al igual que la verificación de su morfología y tipo de nucleación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio Potenciodinámico

3.1.1. Sin convección forzada

En la Figura 1, se aprecian tres procesos de reducción C_I , C_{II} y C_{III} : el primer pico catódico (C_I) con un potencial aproximadamente de -0.15 V, se atribuye al proceso de reducción del ion Fe (III) al Fe(II), como se muestra en la semi-reacción 1.



Los procesos reductivos restantes C_{II} y C_{III} , son contiguos de tal forma que a bajas velocidades de barrido se identifica una zona extendida con apreciación clara de los dos picos catódicos y leve transición entre las dos reacciones reductivas. Sin embargo, para velocidades de barrido superiores a 100 mVs^{-1} esta transición se difumina generando tan solo una zona extendida con la combinación de los procesos reductivos C_{II} y C_{III} .

Para una mejor visualización de los procesos redox de interés, se representó gráficamente de forma individual el voltamperograma cíclico a 20 mVs^{-1} en la Figura 1, tanto para los procesos individuales de voltamperometrías de $\text{Co(II)}_{\text{DES}}/\text{GCE}$ línea roja y $\text{Fe(III)}_{\text{DES}}/\text{GCE}$ línea azul, como para el sistema que involucra su combinación $(\text{Co(II)}+\text{Fe(III)})_{\text{DES}}/\text{GCE}$ (Figura 1) línea verde.

El proceso que involucra la reducción de Fe(III) a Fe(0) (línea azul) se da a un potencial menos negativo en relación con la reducción de Co(II) a Co(0) (línea roja) para la velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} , con lo cual se atribuye a la zona inicial del proceso reductivo C_{II} - C_{III} a un mayor porcentaje de reducción de Fe(III). Por el contrario en la zona final o pico máximo de dicha zona de reducción, se da una proporción mayor de la reducción de Co(II), coincidiendo con el potencial pico requerido para reducción este ion de manera independiente (aproximadamente -1.03 V).

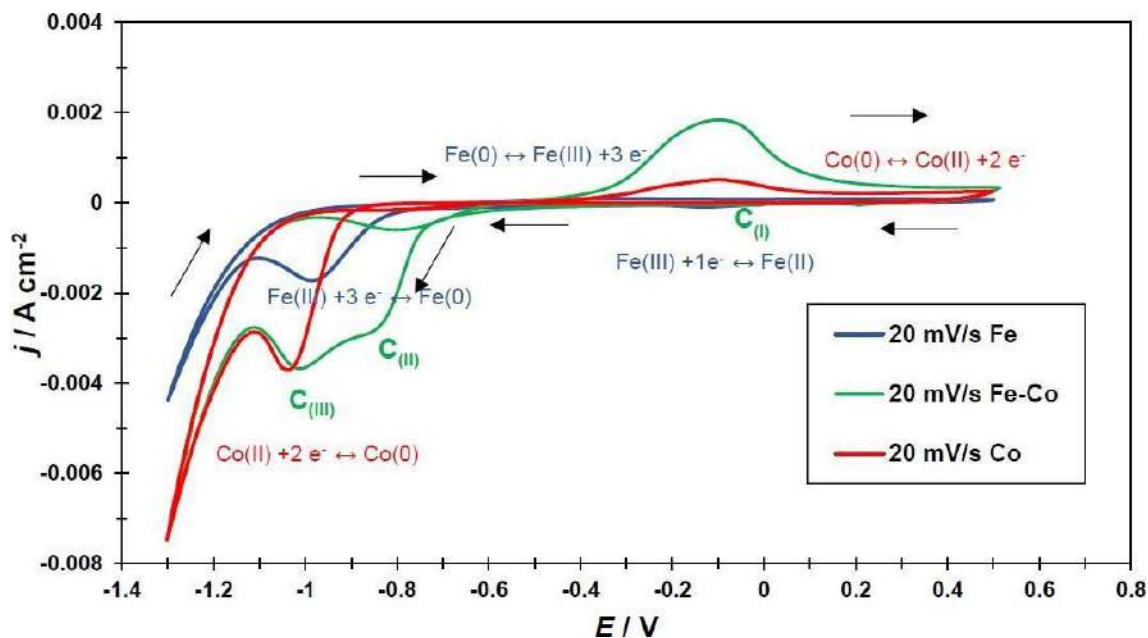


Figura 1 Voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistemas a GCE/ 50 mM $\text{Co(II)}_{\text{DES}}$ (línea roja), GCE/ 50 mM $\text{Fe(III)}_{\text{DES}}$ (línea azul) y GCE / (50 mM $\text{Co(II)}_{\text{DES}}$ + ($\text{Fe(III)}_{\text{DES}}$) 50 mM (línea verde). Todos a 20 mVs^{-1} y 70°C .

3.1.2. Con convección forzada

Se evaluó el efecto de la convección forzada de la solución *Reline* + 50 mM CoCl_2 + 50 mM FeCl_3 sobre el comportamiento de las reacciones de óxido-reducción de $\text{Co(II)}/\text{Co(0)}$ y $\text{Fe(III)}/\text{Fe(0)}$ mediante la rotación del electrodo de trabajo.

Se seleccionó la velocidad de barrido fija de 40 mVs^{-1} y se varió la velocidad de rotación en los intervalos de 100-500 rpm cada 100 rpm y de 500-5000 rpm cada 500 rpm, la familia de voltamperogramas cíclicos se observa en la Figura 2. Al igual que el estudio realizado sin rotación, el intervalo de potenciales estudiados fue de -1.3 hasta 0.5 V iniciando y finalizando en 0.0 V.

En la Figura 2, se evidencia una relación entre el aumento de las corrientes de electrodeposición y posteriormente electro-pulido con el incremento de la rotación.

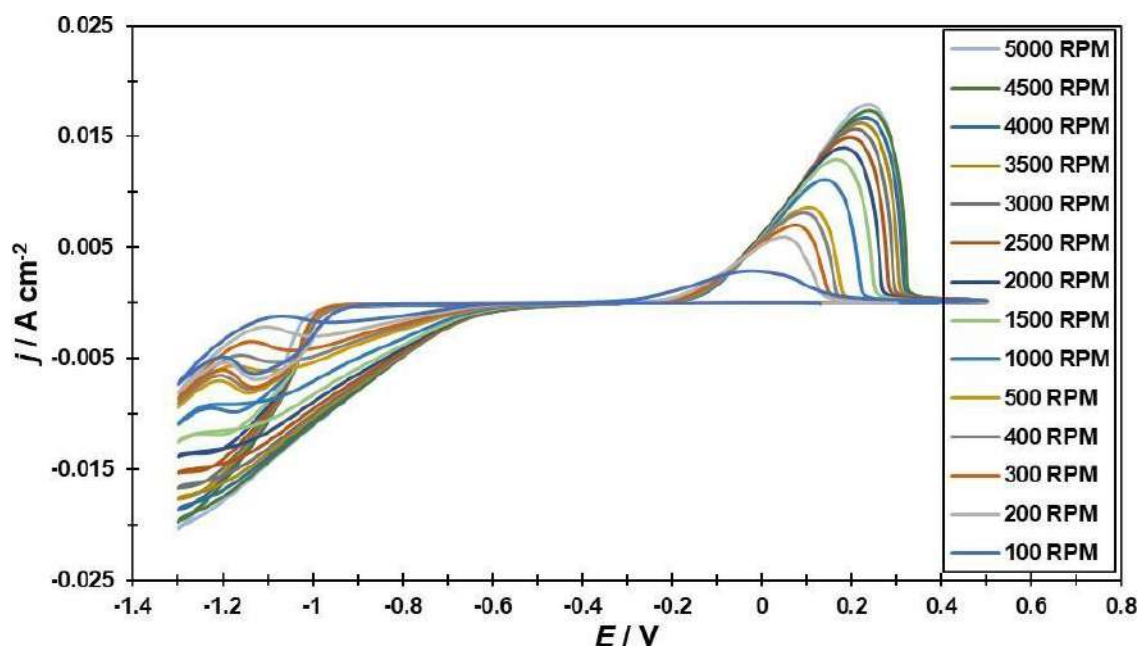


Figura 2 Voltamperogramas cíclicos obtenidas en el sistema: $\text{GCE}/ 50 \text{ mM CoCl}_2$ y 50 mM FeCl_3 disueltos en *Reline* a 70°C con una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} y diferentes velocidades de rotación indicadas en la Figura.

La forma de los voltamperogramas en las zonas de reducción $\text{C}_{\text{II}} + \text{C}_{\text{III}}$ varía con el aumento de ω tal como se aprecia en la Figura 3. En el intervalo de 100-500 rpm se evidencia una región catódica similar a la observada sin la agitación forzada del medio, se evidencia una zona ancha en la cual se mezclan las reacciones de reducción de Co(II) y Fe(III) sobre *GCE* como un clúster bimetalico, en el cual la densidad de corriente aumenta con el incremento de la velocidad de rotación ligeramente.

Las densidades de corriente límite aumentan con la velocidad de rotación del electrodo, esta relación se graficó en el inserto de la Figura 3 evidenciando la tendencia entre la densidad de corriente límite y la raíz cuadrada de la velocidad de rotación para sistemas hidrodinámicos de la teoría de Levich [16].

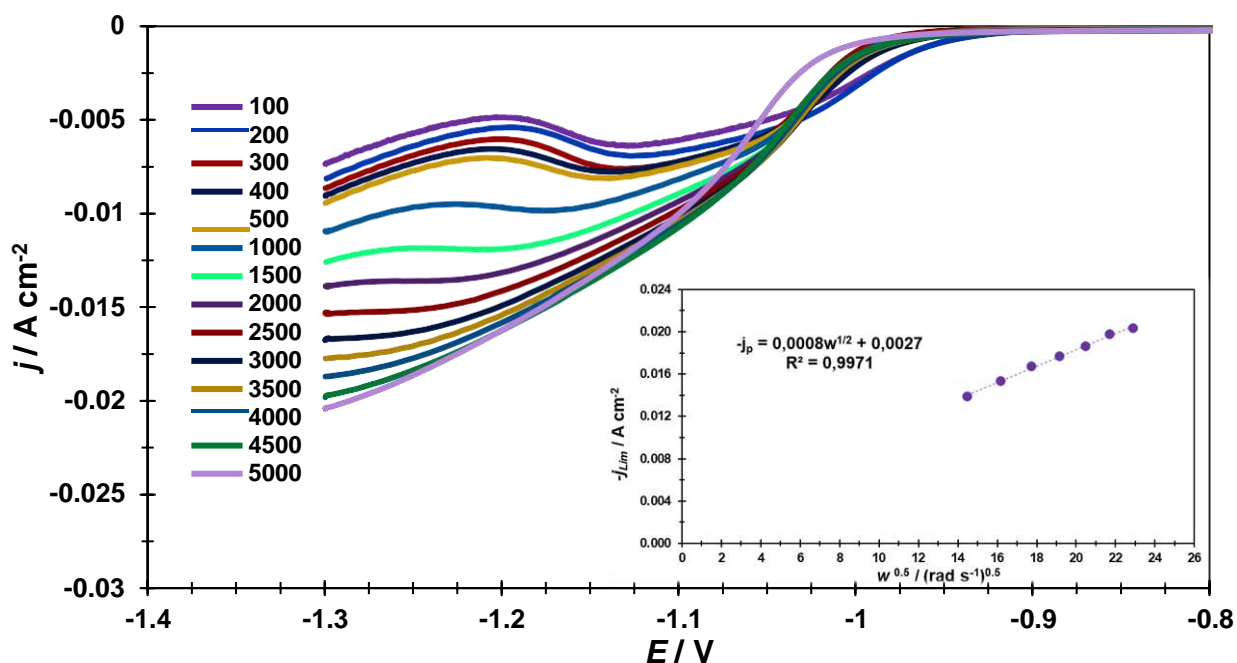


Figura 3 Voltamperogramas lineales obtenidas a partir de la Figura 2. En el inserto se muestra la variación de la densidad de corriente límite catódica (círculos azules), en función de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación.

3.2. Estudio Potenciostático

3.2.1. Sin convección forzada

Tomando en cuenta los estudios voltamperométricos realizados, se realizaron las cronoamperometrías en el intervalo de potenciales de -0.90 hasta -1.20 V con el objetivo de estudiar la reducción simultánea de Co(II) y Fe(III) al depósito bimetálico sobre la superficie del carbono vítreo.

En la Figura 4, se identifica un fuerte aumento del valor absoluto de la densidad de corriente máxima (j_{\max}) con el potencial, alcanzando su máximo valor para el transitorio de -1.2 V. En el caso del tiempo requerido para alcanzar j_{\max} , denominado t_{\max} , se aprecia un desplazamiento para los transitorios con menor energía aplicada de hasta apropiadamente 2.4 segundos en el caso de -0.90 V.

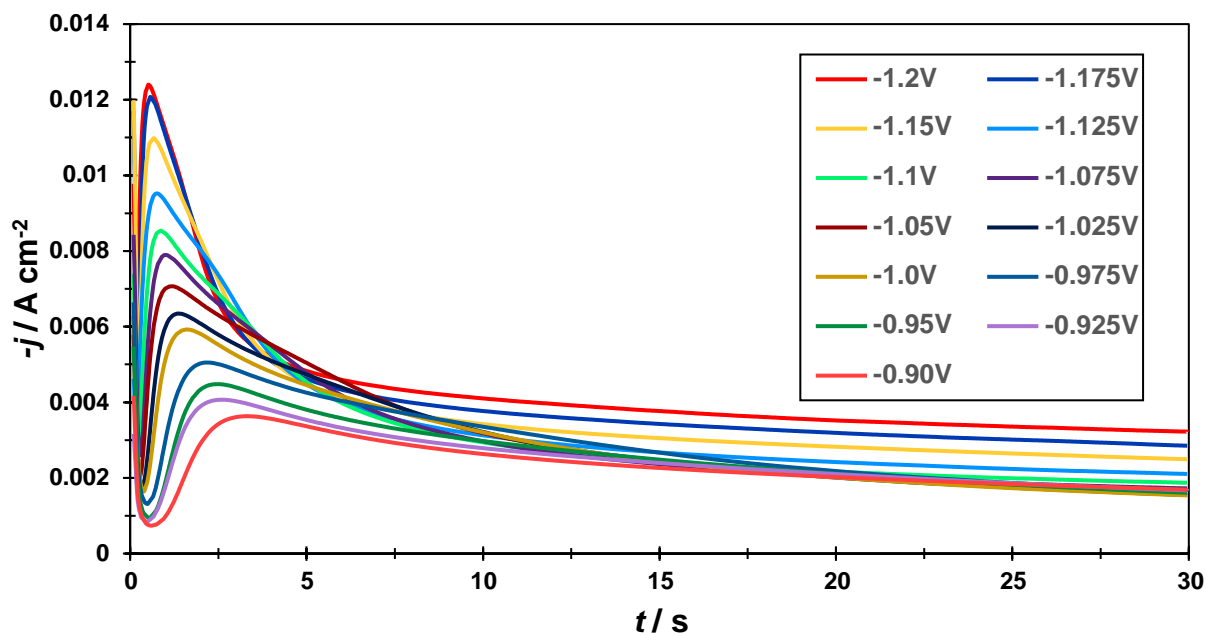


Figura 4 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema GCE / 50 mM CoCl_2 y 50 mM FeCl_3 disueltos en Reline a 70 °C a los diferentes potenciales indicados en la Figura

En la Figura 5, se comparan los transitorios potenciostáticos de corriente para Co (línea púrpura), Fe (línea verde), la suma algebraica de las curvas de Co+Fe (línea marrón) y el compuesto de estos dos metales (línea roja) realizados a 30 segundos con potenciales de -1.1 V. Evidenciando para el caso del compuesto un proceso de nucleación combinado que tiene su máximo de densidad de corriente en el mismo tiempo que se lleva a cabo j_{max} para el Co (aprox. 1.1 s) y un máximo local que coincide con el t_{max} del Fe de 3.5 s aproximadamente.

Se puede apreciar una curvatura adicional en la disminución de la densidad de corriente posterior a alcanzar j_{max} , en aproximadamente 3.5 s relacionado a un proceso de nucleación mixto que se entiende de una manera más clara como la disolución en estado sólido de Fe y Co para formar la espinela bimetálica CoFe_2O_4 .

Entendiéndose que el proceso de nucleación de la aleación Fe-Co para un potencial de -1.1 V, se da en etapas. La primera es el proceso cinético preferencial con la reducción de Co. Continuando con la reducción conjunta de los iones Fe(III) y Co(II) hacia la disolución sólida bimetálica. Los

resultados del mapeo elemental de Co, Fe y O por *EDX* y *XPS*, confirman la presencia simultánea de estos tres elementos como CoFe_2O_4 .

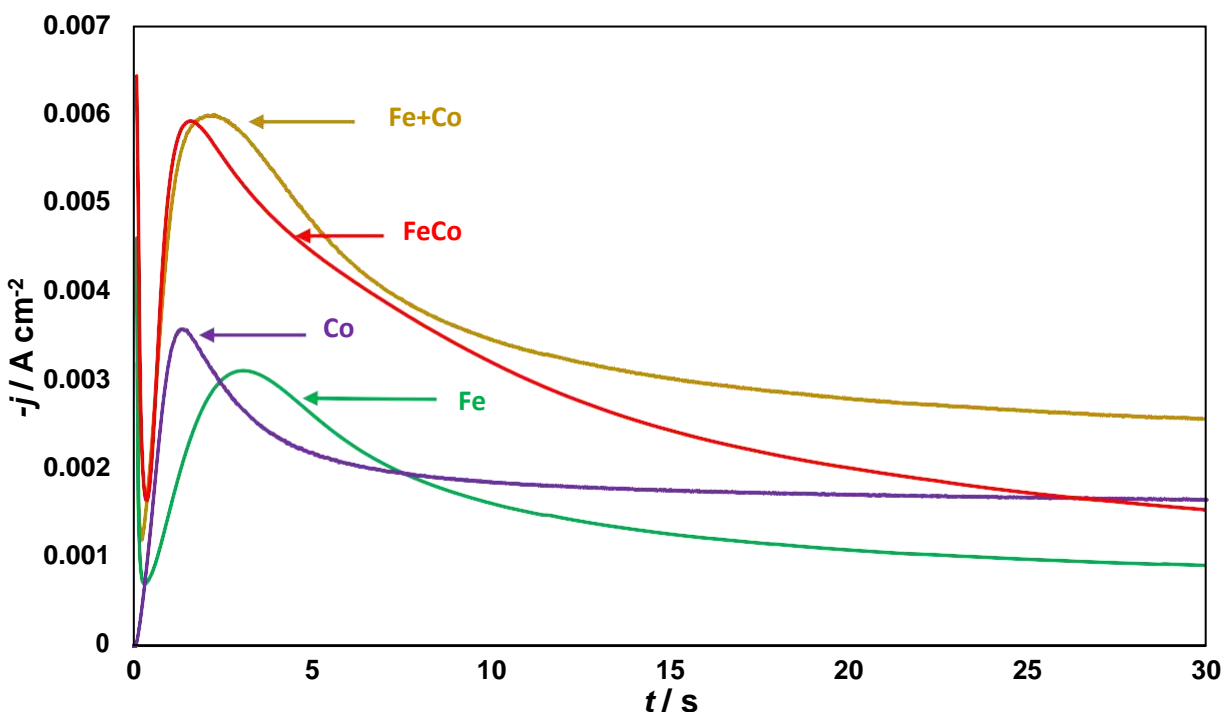


Figura 5 Transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos en los sistemas GCE / 50 mM CoCl_2 (línea purpura), GCE / 50mM FeCl_3 (línea verde), la suma algebraica de las curvas de Co(purpura) +Fe(verde) (línea marrón) y GCE / 50 mM CoCl_2 - 50mM FeCl_3 (línea roja) disueltos en Reline a 70 °C con tiempo de electrodeposición de 30 s y potencial de -1.10 V

Al visualizarse la Figura 5, se aprecia el proceso catalítico de la reducción del medio que realiza el Co metálico que ha sido electrodepositado sobre la superficie del sustrato. El proceso catalítico de la reducción del agua residual en el *DES*, j_{WR} , sobre el clúster bimetálico se da principalmente sobre las áreas con Co metálico.

3.2.2. Con convección forzada

Se realizaron transitorios potencioestáticos a cuatro diferentes potenciales -1.10, -1.15, -1.20 y -1.25 V. En cada conjunto de cronoamperogramas se varió la velocidad angular desde 100 hasta 5000 rpm. El comportamiento observado se representa para el diferencial de potencial de -1.25 V en la Figuras 6, con un tiempo de prueba de 30 segundos.

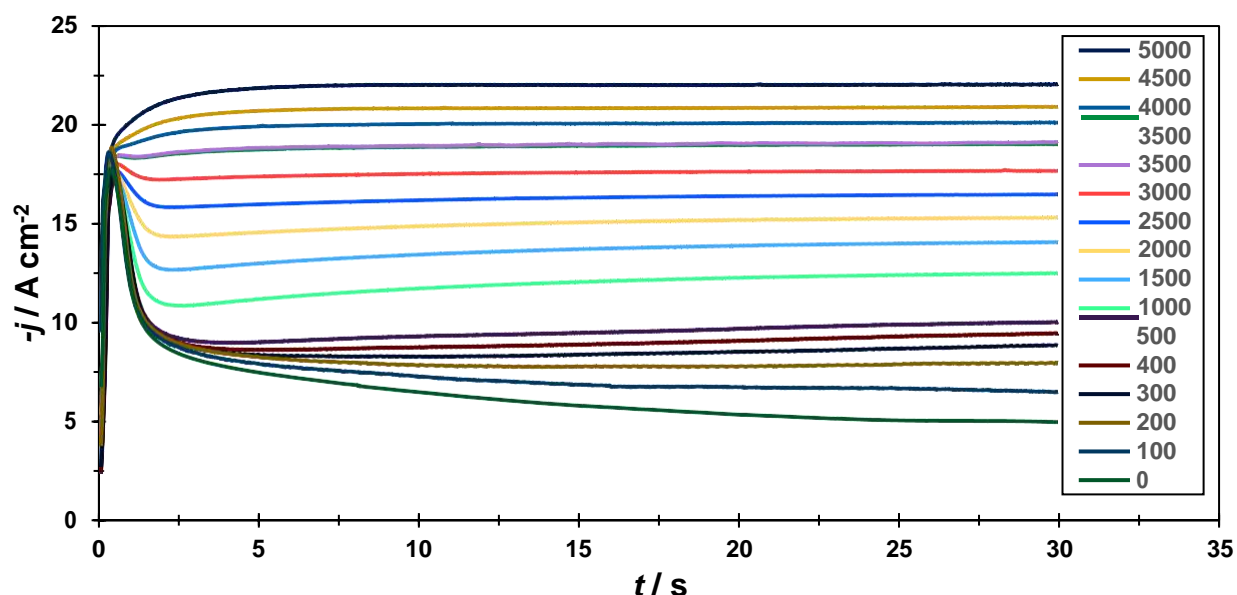


Figura 6 Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema GCE / 50 mM CoCl_2 y 50mM FeCl_3 disueltos en Reline a 70 °C, en función de la velocidad de rotación del electrodo, indicada en la figura en rpm, para un potencia de -1.25 V.

$$j_l(\omega) = 0.62zFD^{\frac{2}{3}}v^{-\frac{1}{6}}C\omega^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde z es el número de electrones transferidos en la reacción redox; C la concentración de del ion metálico, moles cm^{-3} ; D el coeficiente de difusión de la especie iónica de interés, cm^2s^{-1} ; F la constante de Faraday 96480 Cmol^{-1} ; ω la velocidad angular del sistema, rad s^{-1} y ν la viscosidad cinemática del disolvente, cm^2s^{-1} .

En los transitorios se puede apreciar que el incremento de la convección forzada ocasiona un aumento de la corriente límite, tal como estipula la ecuación de Levich (ecuación 1) [16]. Al igual que lo observado en el estudio voltamperométrico, la imposición de convección forzada en el sistema da lugar a tres claros comportamientos en los transitorios:

El primero se manifiesta a bajas revoluciones en el intervalo de 100 a 500 rpm, en donde se aprecia la presencia de un máximo de la densidad de corriente (j_{max}) similar al observado para los

transitorios sin convección forzada. Para estos sistemas a medida que aumenta la velocidad de rotación del electrodo de trabajo se observa un incremento de j_{\max} seguido de una disminución de la densidad de corriente característica de un proceso dominado por difusión, tal como describe la ecuación de Cottrell (Ecuación 2), que finalmente alcanza una densidad de corriente límite (j_{Lim}) dependiente de la velocidad de rotación aplicada.

$$j(t) = \left(\frac{zFC D^{\frac{1}{2}}}{\pi^{\frac{1}{2}} t^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (2)$$

El segundo comportamiento se evidencia en el régimen de altas velocidades de rotación desde 3000 hasta 5000 rpm, en el cual se alcanza directamente la densidad de corriente límite acorde a lo predicho por Hyde y Compton[17], sin observarse previamente un máximo de corriente. Esta j_{Lim} es directamente dependiente de la rotación aplicada, siendo más alta para el sistema con mayor energía aplicada de -1.25 V a 5000 rpm.

El último comportamiento, es el presentando en el intervalo de velocidades de rotación del electrodo de trabajo comprendido entre 1000 y 2500 rpm, en el cual se observa una leve caída de la densidad de corriente respecto al tiempo, típica de procesos dominados por la transferencia de masa por difusión que rápidamente cede paso a una corriente límite. Este comportamiento presenta una dualidad entre la zona de bajas revoluciones con su máximo de densidad de corriente y las zonas a altas revoluciones por minuto predicha por Hyde y Compton[17].

Con el incremento del valor absoluto del potencial aplicado se disminuye el tiempo requerido para alcanzar la corriente límite, siendo muy similar al patrón observado en el tiempo requerido para alcanzar j_{\max} en los transitorios sin aplicación de la convección forzada.

Los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos para velocidad de rotación por encima de 2000 rpm fueron ajustados acorde a la ecuación 3 que resulta de combinar los modelos de: Hyde y Compton [17] desarrollado para procesos de nucleación y crecimiento bajo condiciones de convección forzada y de Díaz-Morales y col. [2] para el depósito de fases bimetálicas:

$$j(t) = (P3) (1 - \exp\{-P2t^2 [1 - \exp(-At) \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(At)^n}{n!(2n+1)}]\}) \quad (3)$$

$$P2 = 2\sqrt{z}\pi \frac{(c^*M^*)^{1/2}}{D_a^{1/2}D_w^{1/2}} \delta N_0 \quad (4)$$

$$P3 = \left(\frac{\rho^* z c^* F D_w}{\delta D_a^2} \right) \quad (5)$$

En las ecuaciones 3-5, z^* es el número de electrones transferidos de la nucleación del clúster bimetalico y D_w es el coeficiente de transferencia de masa y carga, c^* es la concentración del pseudo ion $C^* = C_1^* = \gamma C_2^*$, D_a es el coeficiente de difusión aparente. M^* y ρ^* son la masa atómica y densidad promedios del Fe y Co, respectivamente. A representa la velocidad de nucleación de la electrodeposición de la aleación Fe-Co, N_0 la densidad de sitios activos para la nucleación de Fe-Co sobre *GCE* y δ el grosor de la capa de difusión de las especies Fe(III) y Co(II).

Mediante el programa computacional OriginPro 8.5.1 SR2 b315, se realizó el ajuste no lineal de la ecuación 3 a los datos experimentales de la Figura 6, obtenidos a altas velocidades de rotación. La comparación entre algunos transitorios experimentales y teóricos se pueden observar en la Figura 7.

A partir de los ajustes teóricos se obtuvieron los siguientes parámetros cinéticos: A , P_3 relacionado con δ , y P_2 relacionado con N_0 , ver Tabla 1.

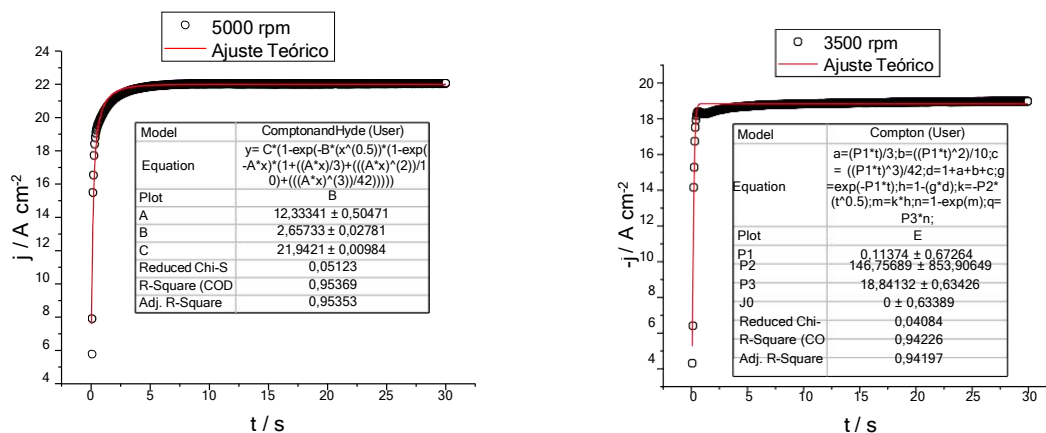


Figura 7 Comparación entre dos transitorios potenciostáticos experimentales (puntos) reportados en la Figura 6 a 3500 y 5000 rpm y los transitorios teóricos (líneas) obtenidos mediante ajuste ni lineal de la ecuación 3 a los datos experimentales.

Tabla 1 Parámetros y variables cinéticas obtenidos del ajuste no lineal con el modelo teórico de Hyde y Compton, ecuación (79) a los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenido al aplicar -1.25 V.

$\omega /$ rpm	$\omega /$ rad s ⁻¹	$P_2 /$ s ^{-1/2}	$P_3 /$ A cm ⁻²	$A /$ s ⁻¹
3000	314.16	11.27	16.59	0.23
3500	366.52	7.00	18.26	0.58
4000	418.88	2.56	19.92	2.49
4500	471.24	2.07	21.49	3.88
5000	523.60	1.99	22.75	5.84

En la tabla 1, se observa la variación de la velocidad de nucleación y el parámetro P_2 (relacionado a la densidad numérica de sitios activos) en función de la velocidad de rotación aplicada.

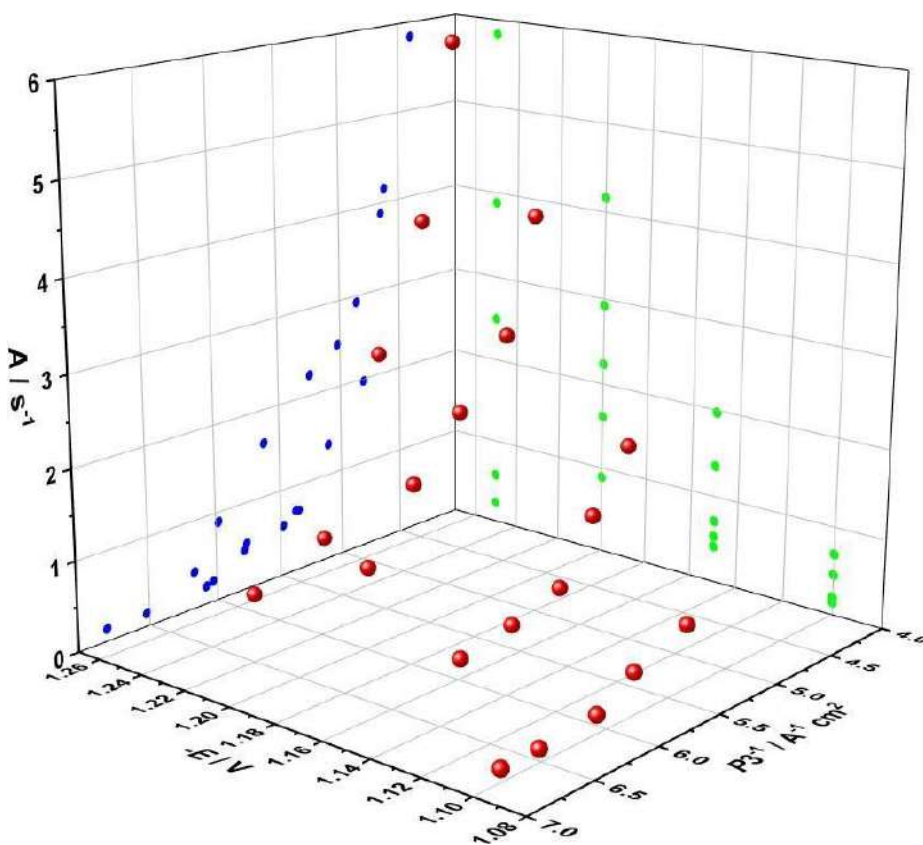


Figura 8 Variación de la constante de velocidad de nucleación, A , obtenida del parámetro del ajuste no lineal de los transitorios potenciostáticos de densidad corriente bajo influencia de la convección forzada, como una función del P_3^{-1} (en función al espesor de la capa de difusión), y el diferencial de potencial aplicado.

La relación entre la velocidad angular y el parámetro P_3^{-1} (relacionado a la capa de difusión) se puede apreciar en la Figura 8. Como se espera de acuerdo con la ecuación de Levich, se observa una disminución de la capa de difusión con el aumento de la rotación del disolvente. La constante de velocidad de nucleación, A aumenta a medida que se aplica mayor energía: por medio rotación en el electrodo de trabajo (relacionado con la disminución del espesor de la capa de difusión), más fácilmente apreciado como una proyección en el eje y con los puntos azules e igualmente con el incremento del potencial aplicado, apreciándose de forma fácil en el eje x de la Figura 8 como los puntos verdes.

3.3. Caracterización estructural y morfológica del compuesto Co-Fe electrodepositado potenciostáticamente sin convección forzada

3.3.1. Caracterización mediante XPS

La caracterización de las especies involucradas en el depósito de Fe-Co sobre carbono vítreo realizados por medio cronoamperometría durante 15 minutos, se efectuaron mediante espectroscopia por fotoelectrones emitidos por rayos X (*XPS, X-Ray Photoelectron Spectroscopy*), utilizando la radiación Al $K\alpha$ (1487 eV). La cámara de vacío se mantuvo durante el tiempo de prueba a 10^{-9} mbar, el tamaño del haz de rayos X (*spot size*) fue de 500 μm configurados en dos barridos con modos de energía de 150 y 20 eV, para el espectro general y las ventanas de energía específicas respectivamente. El análisis de los espectros *XPS* fueron recolectados y analizados por el software Thermo Advantage V5.938.

En la Figura 9, se aprecia el barrido amplio realizado por *XPS* a la muestra de *GCE* con depósitos de Fe y Co obtenidos por medio de electrodeposición a -1.1V de Fe(III) y Co(II) disueltos en *Reline* a 70° C. En el presente espectro, se evidencia como principales señales de enlace los elementos Co2p en aproximadamente 800 eV, Fe2p con energía de enlace cercana a 740 eV y O1s señal cercana a 525 eV.

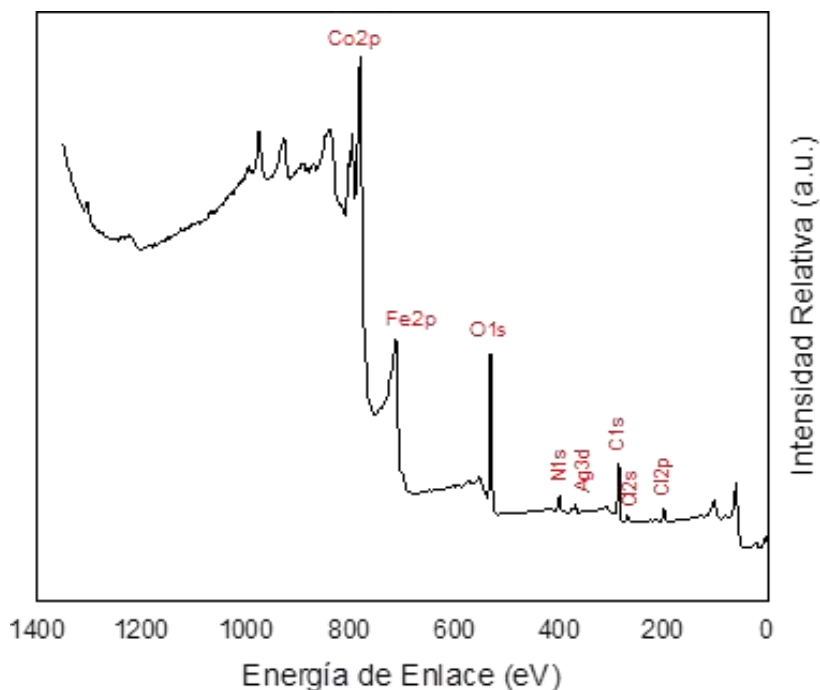


Figura 9 Espectro XPS general a partir de emisión de rayos X de nanopartículas de ferrita de cobalto electrodepositadas durante 15 min a -1.1V sobre GCE.

3.3.2. Caracterización mediante SEM-EDX

Las imágenes del *SEM* de la Figura 10, muestran el electrodepósitos del compuesto Fe-Co sobre carbono vítreo utilizando 50 mM de la sal de CoCl_2 y 50mM de FeCl_3 disueltos en el DES *Reline* a 70 °C durante 15 minutos aplicando un potencial de -1.10 V.

Se observan un electrodepósitos no continuos formados por granos separados entre sí, apreciándose formaciones esféricas.

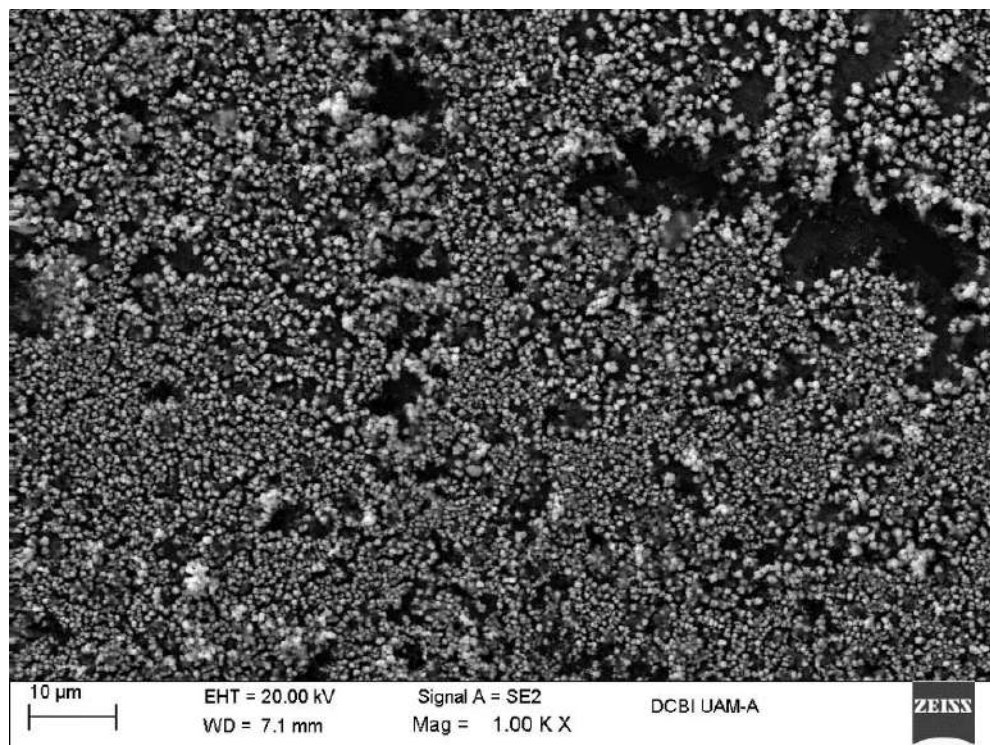


Figura 10 Imágen SEM obtenida sobre la superficie de GCE electrodepositada con la aleación Fe-Co sin convección forzada, a partir de 50 mM de CoCl_2 y 50 mM de FeCl_3 disueltos en el DES *Reline* a 70 °C aplicando, durante 15 minutos, un potencial de -1.10 V.

4. CONCLUSIONES

Se electrodepositaron con éxito los cúmulos de ferrita de cobalto a partir de los sistemas *GCE/Co(II)*, *Fe(III)* utilizando como disolvente *Reline* a 70 °C, tanto para los sistemas con y sin agitación del medio. Demostrando para los sistemas sin rotación del electrodo de trabajo, el control másico por difusión.

Sin embargo, con el aumento de la velocidad angular del disolvente se demostró que el control por la transferencia de material electroactivo disminuye paulatinamente llegando a un estado de corriente límite como se describe por la teoría de Levich en el modelo de Hyde y Compton [17]. La velocidad angular a partir de la cual el sistema ya no es controlado por difusión y se pueden aplicar dichos modelos, tiene una marcada dependencia del potencial aplicado y del catión a electrodepositar. Este comportamiento se explica por el menor coeficiente de difusión del sistema del Fe en relación con el compuesto Fe-Co.

Los transitorios potenciostáticos de corriente junto con la voltamperometrías cíclicas conformaron la base teórica para determinar los procesos de reducción de Fe(III) y Co(II) a sus respectivos estados metálicos sobre carbono vítreo, en el caso de la aleación Fe- Co, se demostró que estos procesos son contiguos y se dan de forma simultánea, con mayor influencia del Co a medida que se aumenta el potencial de electrodeposición.

Se calcularon y analizaron por medio de los transitorios potenciostáticos aplicando convección forzada los parámetros cinéticos, constante de velocidad de nucleación, A , el espesor de la capa de difusión δ , y la densidad numérica de sitios activos, N_0 . Evidenciándose los valores más altos de A y N_0 para el proceso de deposición de la ferrita de cobalto en uno y 3 órdenes de magnitud respectivamente con respecto a la deposición de Fe y Co. En cuanto a la capa de difusión para el sistema Fe-Co los valores fueron de 3 órdenes de magnitud menores. Estos rápidos procesos cinéticos se ven favorecidos por la catálisis que genera el cobalto metálico en las primeras fases del proceso y aun mayor por la ferrita de cobalto que se caracteriza por agilizar diferentes procesos electroquímicos. La relación de la constante de velocidad de nucleación, A , evidencio un incremento a medida que se aplica mayor energía por medio rotación en el electrodo de trabajo y/o aumento del potencial aplicado.

La deposición de las especies caracterizadas por medios electroquímicas, fueron corroboradas por medio de la técnica de *SEM-EDX* para los cúmulos metálicos de Co sobre el carbono vítreo con nanoestructuras de Co recubiertas de Óxidos e hidróxidos de esta especie metálica, con mayor distribución superficial a medida que se aumentaron los sobrepotenciales. Igualmente para la aleación Fe-Co, se confirmó la presencia de ferrita de cobalto por medio de *SEM-EDX* y *XPS*, con núcleos metálicos de Co e hidróxidos de cobalto (Co(OH)₂).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación. A la Universidad Autónoma Metropolitana por brindar sus recursos para el correcto desarrollo investigativo y académico. Al Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM) de la unidad Azcapotzalco por el apoyo en el uso equipos y materiales para la síntesis y caracterización electroquímica. Al Instituto Mexicano del Petróleo (IPM) por la caracterización y obtención de resultados de XPS.

6. REFERENCIAS

- [1] Hyde, M. E. and Compton, R. G., "Theoretical and experimental aspects of electrodeposition under hydrodynamic conditions," vol. 581, pp. 224–230, 2005.
- [2] Díaz-Morales, O., Mostany, J., Borrás, C., and Scharifker, B. R., "Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases," *J. Solid State Electrochem.*, vol. 17, no. 2, pp. 345–351, 2013.
- [3] Heerman, L. and Tarallo, A., "Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 470, no. 1, pp. 70–76, 1999.
- [4] Palomar-Pardavé, M., Scharifker, B. R., Arce, E. M., and Romero-Romo, M., "Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers: Reduction of protons during cobalt electrodeposition," *Electrochim. Acta*, vol. 50, no. 24, pp. 4736–4745, 2005.
- [5] Hammiche-Bellal, Y., Djadoun, A., Meddour-Boukhobza, L., Benadda, A., Auroux, A., Berger, M. H., and Mernache, F., "Effect of the preparation method on the structural and catalytic properties of spinel cobalt-iron oxide," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 177, pp. 384–397, 2016.
- [6] Juárez-Marmolejo, L., Pérez-Rodríguez, S., Montes de Oca-Yemha, M. G., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Ezeta-Mejía, A., Morales-Gil, P., Martínez-Huerta, M. V., and Lázaro, M. J., "Carbon supported PdM (M = Fe, Co) electrocatalysts for formic acid oxidation. Influence of the Fe and Co precursors," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 3, pp. 1640–1649, 2019.
- [7] Rodríguez Celma, I., "Líquidos iónicos. Propiedades, síntesis y aplicaciones," Universidad Nacional de Educación a Distancia (España), 2017.
- [8] Tomé, L. I. N., Baião, V., da Silva, W., and Brett, C. M. A., "Deep eutectic solvents for the production and application of new materials," *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 30–50, 2018.
- [9] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., and Tambyrajah, V., "Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures," *Chem. Commun.*, vol. 9, no. 1, pp. 70–71, 2003.

- [10] Abbott, A. P., Boothby, D., Capper, G., Davies, D. L., and Rasheed, R. K., "Deep Eutectic Solvents formed between choline chloride and carboxylic acids: Versatile alternatives to ionic liquids," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 29, pp. 9142–9147, 2004.
- [11] Manh, T. Le, Arce-Estrada, E. M., Mejía-Caballero, I., Rodríguez-Clemente, E., Sánchez, W., Aldana-González, J., Lartundo-Rojas, L., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardavé, M., "Iron Electrodeposition from Fe(II) Ions Dissolved in a Choline Chloride: Urea Eutectic Mixture," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. D808–D812, 2018.
- [12] Manh, T. Le, Arce-Estrada, E. M., Mejía-Caballero, I., Aldana-González, J., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardavé, M., "Electrochemical synthesis of cobalt with different crystal structures from a deep eutectic solvent," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 7, pp. D285–D290, 2018.
- [13] Manh, T. Le, Arce-Estrada, E. M., Romero-Romo, M., Mejía-Caballero, I., Aldana-González, J., and Palomar-Pardavé, M., "On Wetting Angles and Nucleation Energies during the Electrochemical Nucleation of Cobalt onto Glassy Carbon from a Deep Eutectic Solvent," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 164, no. 12, pp. D694–D699, 2017.
- [14] Palomar-Pardavé, M., Mostany, J., Muñoz-Rizo, R., Botello, L. E., Aldana-González, J., Arce-Estrada, E. M., de Oca-Yemha, M. G. M., Ramírez-Silva, M. T., and Romo, M. R., "Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 851, p. 113453, 2019.
- [15] Cao, X., Xu, L., Shi, Y., Wang, Y., and Xue, X., "Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent," *Electrochim. Acta*, vol. 295, pp. 550–557, 2019.
- [16] Bard, A. J., Faulkner, L. R., Swain, E., and Robey, C., *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*. .
- [17] Hyde, M. E. and Compton, R. G., "Theoretical and experimental aspects of electrodeposition under hydrodynamic conditions," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 581, no. 2, pp. 224–230, 2005.

PREPARACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN PRECURSOR PARA LA SÍNTESIS DE α - Al_2O_3 EMPLEANDO CHATARRA DE ALUMINIO EN UN MEDIO ÁCIDO (HCl)

EM-O17

R. Santoyo-Herrera¹, G. Urbano-Reyes^{1*}, V. E. Reyes-Cruz¹, J. A. Cobos-Murcia¹, A. Trujillo-Estrada², F. Legorreta-García¹, M. Reyes Pérez¹

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

²Cátedras Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

*E-mail: gustavo_urbano@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La alfa-alúmina (α - Al_2O_3) o corindón es considerado un material cerámico avanzado que tiene diversas aplicaciones tecnológicas e industriales, debido a que presenta propiedades ideales tales como: alta dureza, resistencia al desgaste, buena estabilidad a altas temperaturas y es termodinámicamente estable. Algunas de sus aplicaciones son en la electrónica, optoelectrónica, equipo de protección, materiales refractarios, la catálisis (tanto como soportes catalíticos y como catalizadores) en la refinación de petróleo, control de emisiones del automóvil y la hidrogenación. La síntesis de α -alúmina, es un proceso complicado, debido a que se emplean altas temperaturas, procedimientos complejos y una gran variedad de reactivos químicos relativamente costosos. El propósito de este trabajo fue establecer si mediante la metodología implementada es posible obtener una especie precursora para la obtención de alfa alúmina (α - Al_2O_3) de alta pureza, a partir de latas de aluminio recicladas y la implementación de técnicas electroquímicas. Los resultados mostraron que la metodología usada en este trabajo, permitió obtener una especie precursora de bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$) para la producción de polvos de alfa alúmina (α - Al_2O_3) con alta pureza, utilizando una solución de aluminio preparada a partir de latas de aluminio y el uso de técnicas electroquímicas. Esta alternativa permite disminuir del uso de reactivos químicos y el ahorro de energía, permitiendo el reciclaje y ayudando al medio ambiente.

Palabras Clave: Alfa alúmina (α - Al_2O_3), bayerita (α - $\text{Al}(\text{OH})_3$), electrosíntesis catódica, chatarra de aluminio.

1. INTRODUCCIÓN

Diariamente se genera una gran cantidad de residuos urbanos, entre los que predominan las latas de aluminio, que pueden ser aprovechadas para producir una cerámica avanzada como la alfa alúmina. Esta cerámica avanzada presenta una amplia gama aplicaciones, por lo que es de gran interés desde el punto de vista tecnológico e industrial [1]. Existen diferentes métodos para su preparación como: polvos, películas delgadas o nanopartículas atrapadas [2, 3]. Sin embargo, estos métodos presentan algunas limitaciones, como el empleo de procedimientos complejos con una amplia variedad de reactivos químicos y equipos relativamente complejos y costosos.

Las técnicas electroquímicas se plantean como una alternativa viable para reducir de manera considerable el consumo de energía y los reactivos empleados, de esta manera se considera la posibilidad de obtener α -alúmina disminuyendo la problemática ambiental y los costos que genera su producción [4, 6]. Se han reportado algunas alternativas electroquímicas emergentes como electrogeneración de bases, oxidación anódica y síntesis por corriente alterna para la obtención de películas cerámicas delgadas, recubrimientos, materiales nanoparticulados y polvos policristalinos [7]. Algunos autores obtuvieron películas nanoporosas de óxido de aluminio mediante diferentes condiciones de síntesis, en donde variaron la concentración del electrolito y voltaje aplicado, buscando obtener películas con diversas morfologías entre ellas. Estas partículas nanoporosas fueron obtenidas aplicando el método de oxidación anódica, mediante el cual obtuvieron películas de alúmina con mezcla de fases (α , θ , γ -Al₂O₃) [8]. Otros autores sintetizaron precursores de alúmina en una solución electrolítica de agua destilada con pH ajustado a partir de ácido nítrico (HNO₃) y empleando un ánodo como fuente de aluminio. La electrólisis se llevó a cabo durante dos horas a un potencial impuesto de 10 V. Los precursores obtenidos fueron bayerita y bohemita que fueron calcinados a una temperatura de 1200 °C para producir α -alúmina [9]. García-Mayorga y colaboradores en 2018, lograron obtener α - Al₂O₃ de alta pureza a partir del precursor bayerita a una temperatura de calcinación de 1100 ° C, con una morfología superficial de granos finos y aglomerados del orden de 1-10 μ m. Ellos utilizaron latas de aluminio de desecho como materia prima y un medio de H₂SO₄ [10].

Por lo tanto, se consideró pertinente realizar un estudio sistemático con la finalidad de obtener un precursor para la preparación de α - Al₂O₃ de alta pureza, empleando técnicas electroquímicas y chatarra de aluminio de desechos urbanos en un medio con ácido clorhídrico (HCl).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación de la solución

Se recuperaron latas de aluminio provenientes de desechos urbanos, las cuales fueron lavadas, retirando la pituntura y película polimérica mediante una fibra scotch brite, para posteriormente recortarlas en secciones pequeñas para su disolución en 2.8 M de solución de NaOH con agitación. Debido a que se generó una reacción exotérmica, no fue necesario aplicar calor a la solución para la disolución total del aluminio. La solución obtenida fue filtrada utilizando papel filtro del núm. 1, obteniendo una solución transparente y un residuo sólido oscuro sobre el papel filtro. Posteriormente a la solución obtenida se le agregó una solución 6.0 M de HCl, para disminuir el pH aproximadamente a 3.5 y neutralizar el exceso de NaOH presente en la solución. Mientras se le agrega la solución de HCl, comienza a formarse un precipitado en forma de gel de color blanco espeso, el cual se extrae por decantación y se lava posteriormente mediante centrifugado. Se realizan por lo menos tres lavados de 10 minutos con la finalidad de eliminar el exceso de hidróxido de sodio y las impurezas de los elementos contenidos en la aleación de aluminio de la lata (Mn, Mg, Cu, Fe). El precipitado lavado se le agrega lentamente más cantidad de solución 6.0 M de HCl con agitación, para disolver completamente el precipitado. A esta solución posteriormente se le ajusta el pH en aproximadamente 3.5 con una solución 2.6 M de NH_4OH , para usarla como electrolito en los experimentos electroquímicos. Esto debido a que por debajo de pH 3.0 puede causar reversibilidad de la reacción debido a la interferencia causada por H^+ mientras que por encima de 5.0 debido a la hidrólisis de Al^{3+} [11].

2.1.2. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Se utilizó un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE), como contraelectrodo (CE) se empleó una malla de titanio recubierta de óxido de rutenio (RuO) por el proceso Pechini modificado [12], y para el electrodo de trabajo (WE) se utilizó una lámina de aluminio (pureza Meyer, 99.99%) de 1.5 mm de espesor con un

área expuesta de 1 cm². La superficie de los electrodos de aluminio se pulieron antes de cada experimento con papel lija (# 1400), posteriormente se aplicó un proceso de decapado según la referencia [13] y finalmente se lavaron con acetona y agua desionizada. La solución preparada de aluminio fue utilizada como solución de trabajo a temperatura ambiente (aproximadamente 25 °C) y presión atmosférica. Todos los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con agitación utilizando un potenciostato/galvanostato PAR 263A controlado por el software PowerSuit®.

2.1.3. *Calcinación y Caracterización por DRX.*

Los depósitos y precipitados obtenidos se sometieron a un proceso de calcinación a diferentes temperaturas (240°C, 480°C, 820°C, y 1200°C) utilizando una rampa de calentamiento de 10°C/min, al llegar a la temperatura determinada se mantuvo por un lapso de 2 horas. Para la caracterización de los depósitos y precipitados obtenidos e identificar las especies de aluminio presentes, se realizó difracción de rayos X (DRX) utilizando un difractómetro de rayos X Equinox 2000 (Inel), que utiliza una radiación monocromática CoK α ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$), producida a 30 kV y 20 mA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1. *Estudio electroquímico.*

La Figura 1 muestra la voltamperometría cíclica obtenida en la dirección catódica que inició y finalizó en el OCP (-460 mV) a una velocidad de barrido de 15 mV/s. El voltamperograma proporciona evidencia de un proceso de reducción C1, que apareció a partir de -1500 mV hasta -2000 mV vs. SCE, lo que podría deberse tanto al depósito de una especie de aluminio como a la evolución del hidrógeno, que aumentó a potenciales más catódicos. Se observa también cuando se invirtió el barrido del potencial hacia la dirección anódica, que la corriente catódica obtenida fue mayor que con el barrido directo hacia la dirección negativa.

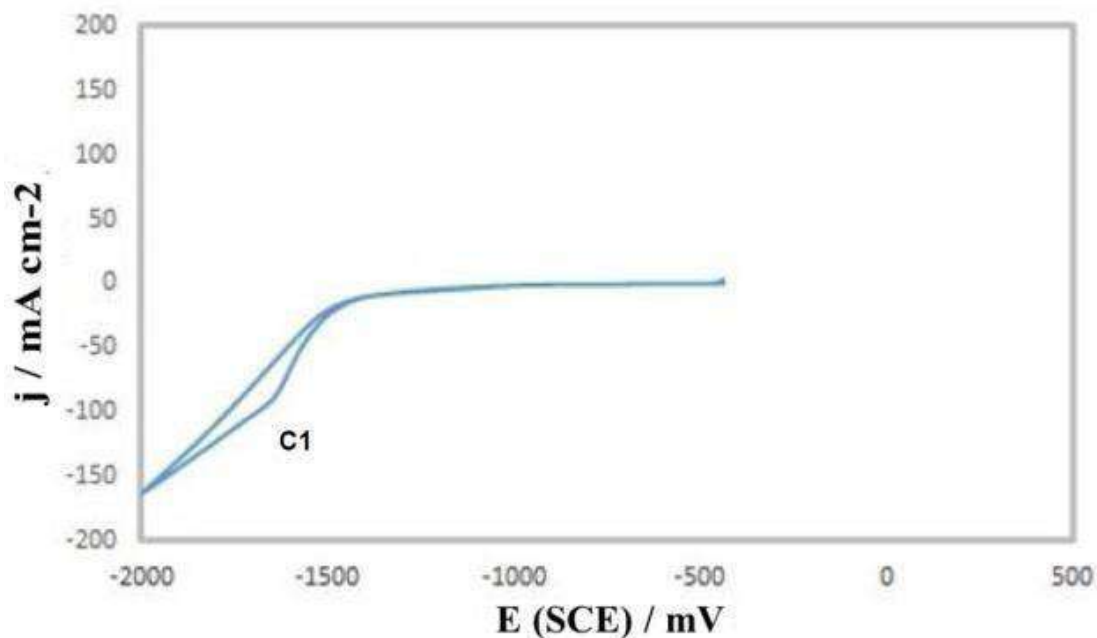


Figura 1. Voltamperometría cíclica obtenida a 15 mV s^{-1} obtenida sobre un electrodo de aluminio en un medio ácido de HCl (pH 3,5) preparado con chatarra de aluminio.

Este comportamiento probablemente se deba a la activación de la superficie del electrodo debido a una película electrodepositada. Por lo tanto, para identificar más exactamente el potencial donde se posible que se esté produciendo la electrodeposición de las especies de aluminio, se realizó un estudio cronoamperométrico que impone un potencial catódico (entre -15 a -2.4 V) durante 60 minutos.

En la Figura 2 se muestran los transitorios potencioestáticos obtenidos desde -1.5 V hasta -2.4 V con una duración de 60 minutos, los experimentos se llevaron a cabo en un pH ácido ajustado a 3.5 con hidróxido de sodio. Se observa que a medida que se incrementa el potencial catódico impuesto, incrementa la corriente registrada durante el experimento. Sin embargo, en los experimentos realizados entre los potenciales de -1.5 V y -1.8 V no se presentan cambios significativos en la corriente observada, debido a que el comportamiento de la densidad de corriente permanece casi constante. Al aumentar gradualmente el potencial catódico aplicado en -1.9 y -2.0 V se observa un incremento ligero en la corriente. Este incremento de corriente corresponde a una cantidad insignificante o nula de especie depositada sobre el electrodo de trabajo.

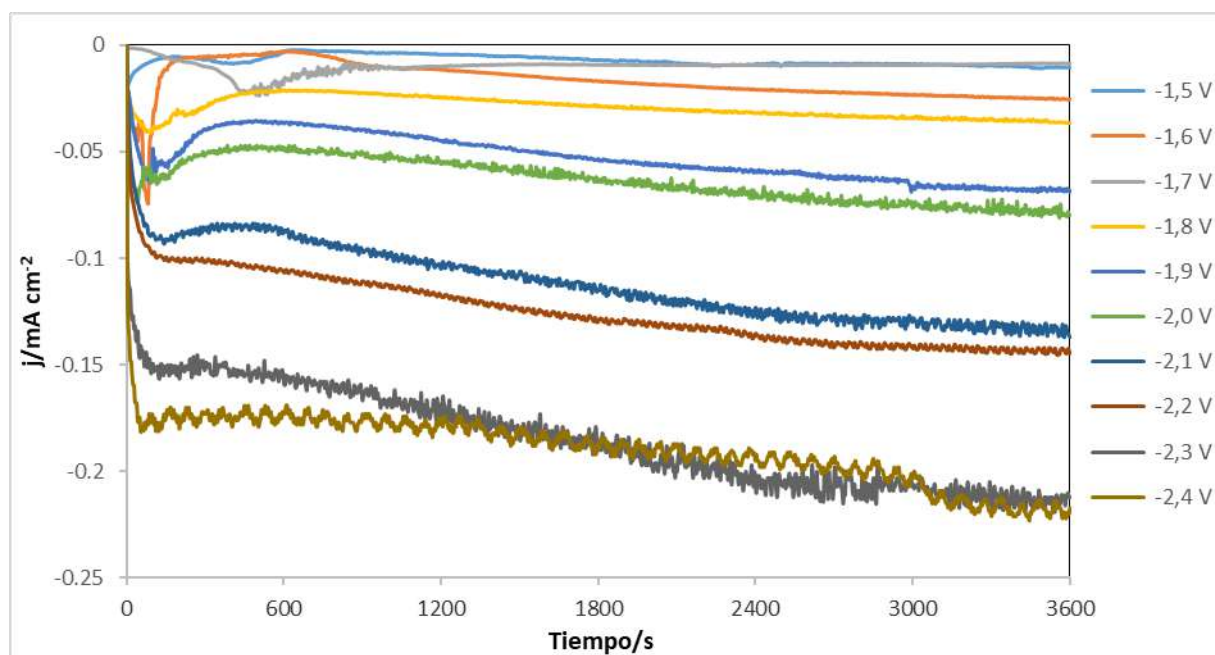


Figura 2. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 1 hr sobre electrodos de aluminio en un medio ácido de HCl (pH 3,5) preparado con chatarra de aluminio, en un intervalo de potenciales de -1.5 a -2.4 V.

No obstante, en los experimentos cuando se aplicó un potencial de -2.1 V y -2.2 V se observa un incremento considerable de la densidad de corriente, con respecto a los potenciales anteriores, lo cual tuvo como resultado la presencia de manera considerable de una especie de color blanco depositada sobre el electrodo de trabajo. Además, al imponer sobrepotenciales mayores entre -2.3 V y -2.4 V sobre el electrodo de trabajo, se observó un incremento mayor de la densidad corriente pero con una mayor variación, con respecto a los experimentos anteriores. Este comportamiento se atribuyó a la reacción de reducción de hidrógeno acompañado la formación un depósito sobre la superficie del electrodo de trabajo. Además, en estos potenciales se generaron precipitados de forma masiva, lo cual se atribuye al cambio de pH interfacial. En la tabla 3 se presentan los resultados observados durante los experimentos de cronoamperometría, realizados durante 3600 segundos.

Los resultados de la Tabla 1, muestran la presencia de un depósito que se formó sobre los electrodos de trabajo a partir de un potencial mayor a 2.0 V, así como la formación un precipitado de forma masiva a partir de -2.3 V. Es importante mencionar que los depósitos obtenidos en el electrodo de trabajo, así como los precipitados que se formaron puede deberse a la generación de especies de oxihidróxido de aluminio según las reacciones 1-5 [14, 15].

Tabla 1. Resultados del análisis del estudio cronoamperométrico.

Potencial (V)	Depósito	Precipitado	Observaciones
-1.5	No	No	-----
-1.6	No	No	-----
-1.7	No	No	----
-1.8	No	No	Solución turbia
-1.9	No	Mínimo	Solución turbia
-2.0	Si	Mínimo	Formación mínima de depósito sobre el electrodo y precipitado mínimo.
-2.1	Si	Mínimo	Formación de depósito sobre el electrodo y precipitado mínimo.
-2.2	Si	Mínimo	Depósito blanco irregular y precipitado.
-2.3	Si	Mayor	Depósito blanco y precipitado masivo.
-2.4	Si	Mayor	Depósito blanco y precipitado masivo



Por lo tanto, con la finalidad de producir una mayor cantidad de depósitos sobre la superficie del electrodo de trabajo (cátodo), se realizaron experimentos imponiendo potenciales entre -2.1 V y -2.4 V durante un tiempos más prolongados de 3 horas (10800 segundos). En la figura 3 se observan los transitorios potencioestáticos obtenidos sobre los electrodos de aluminio, bajo las mismas condiciones de trabajo que en el estudio anterior llevado a cabo a 3600 segundos.

La Figura 3 muestra que en un potencial impuesto entre -2.1 V y -2.4 V la densidad de corriente aumenta y posteriormente tiende a mantenerse estable, durante el resto del tiempo que duran los experimentos. Sin embargo, en un potencial catódico de -2.3 V, inmediatamente después de que la corriente incrementa debido al comienzo del proceso de depósito, la corriente muestra un comportamiento alterado y poco estable. Este comportamiento se atribuye a la

reacción acoplada de la reducción del agua, que ocasiona la evolución masiva de hidrógeno y el desprendimiento parcial del depósito que se forma en la superficie del electrodo de trabajo.

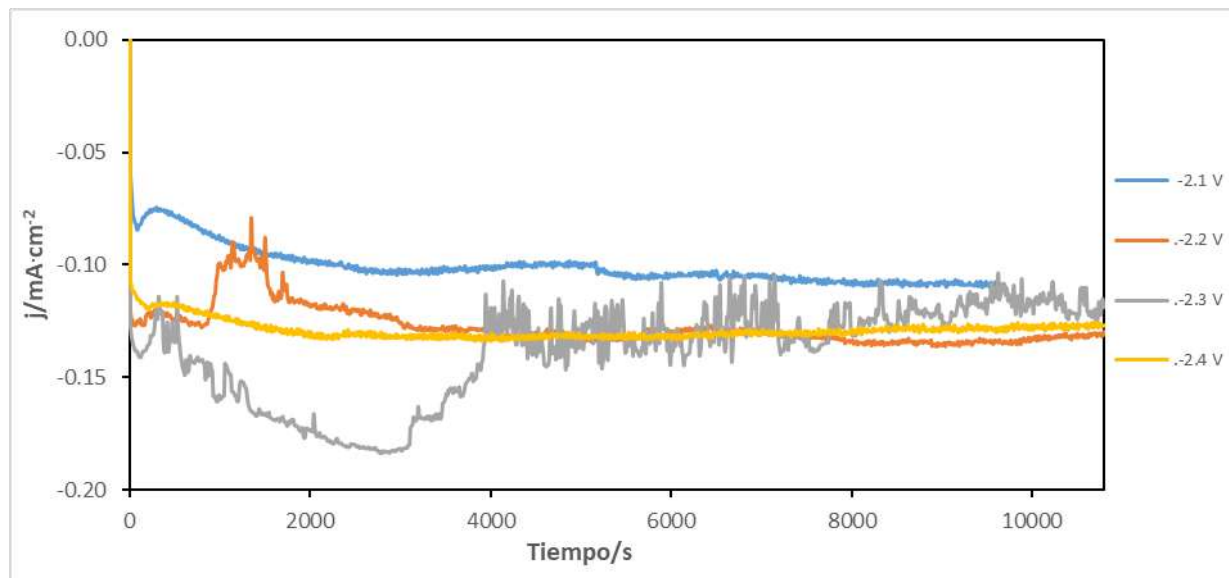


Figura 3. Transitorios potencioestáticos obtenidos durante 3 hr sobre electrodos de aluminio en un medio ácido de HCl (pH 3,5) preparado con chatarra de aluminio, en un intervalo de potenciales de -2.1 a -2.4 V.

Al mismo tiempo que se produce un precipitado por el cambio de pH interfacial. Este hecho fue también corroborado al observarse que entre los potencial de -2.2 V y -2.4 V, además del depósito blanco formado sobre la superficie del cátodo, también se observa una cantidad considerable de precipitado que se aglomera en el fondo de la solución. Es muy probable que este comportamiento también se deba a la caída del potencial óhmico a través de la capa del depósito de alta resistencia [16]. Por lo tanto, entre los potenciales de -2.2 y -2.4 V se observó una mayor cantidad de depósito de color blanco formado sobre la superficie del electrodo de trabajo y una alta presencia de precipitado en el fondo de la solución. Ambos fueron retirados y secados a una temperatura de 50 °C, para posteriormente analizarlos por DRX. Además, posteriormente los depósitos y precipitados fueron calcinados a diferentes temperaturas (240°C, 480°C, 820°C, y 1200°C), utilizando una rampa de calentamiento de 10 °C/minuto y manteniendo dicha temperatura por un lapso de 2 horas. Los productos calcinados también fueron analizados por DRX para determinar las especies de aluminio presentes.

3.1.2. Difracción de rayos X

La Figura 4 muestra los patrones de Difracción de rayos X correspondientes a los depósitos obtenidos sobre los electrodos de aluminio en un intervalo de potenciales de -2.1 V hasta -2.4 V. Es importante mencionar, que en los potenciales menos catódicos correspondientes al intervalo de -2.1 V y -2.0 V, el patrón de DRX obtenido coincide con el patrón característico del aluminio identificado el PDF 96-431-3215, el cual corresponde al sustrato de aluminio del electrodo debido a no se depositó suficiente especie sobre el electrodo. Mientras que en los depósitos obtenidos en los potenciales de -2.3 V y -2.4 V se identificó con el patrón de difracción de DRX fichado con el PDF 96-901-6647, una especie cristalina que corresponde a un trihidróxido de aluminio o alúmina trihidratada de Bayerita (α -Al(OH)₃). La cual es identificada por sus principales señales emplazadas con los ángulos (2θ) 21.78°, 23.61°, 44.61°, 47.44° y 62.49°.

Por otra parte, la Figura 5 muestra los patrones DRX obtenidos sobre las muestras no calcinadas y calcinadas a diferentes temperaturas (400°C, 800°C y 1200°C) de los precipitados obtenidos en potenciales de -2.3 V y -2.4 V. El patrón de DRX obtenido sobre la muestra del precipitado sin calcinar, corresponde al patrón característico con la ficha PDF 96-901-6647 de una especie amorfa de bayerita (α -Al(OH)₃). La cual es identificada por sus principales señales emplazadas en los ángulos (2θ) 18.97°, 22.04°, 24.08°, 37.92°, 41.91°, 44.39°, 59.14°, 79.18°. Además, cuando se realizó la calcinación de una muestra del precipitado a 400°C se pudo observar que la especie amorfa de bayerita (α -Al(OH)₃) aún está presente. Lo cual indica que a esta temperatura de calcinación, la Bayerita no sufre transformación de fase. Sin embargo, en la calcinación de una muestra de precipitados a 800°C se observó la transformación de fase a una especie de baja cristalinidad de alúmina gamma (γ -Al₂O₃), identificada con el patrón característico de difracción con la ficha PDF 96-901-6647. La cual se identifica por sus principales señales en los ángulos (2θ) 21.84°, 24.10°, 37.97°, 39.57°, 44.49°, 54.77°, 79.25°. Finalmente, la calcinación realizada de una muestra de precipitados hasta 1200°C durante 2 horas, permite observar la transformación a una especie de baja cristalinidad de alfa alúmina (α -Al₂O₃). La cual fue identificada con la ficha PDF 96900-7497 por sus principales señales en los ángulos (2θ) 29.57°, 40.82°, 44.18°, 50.61°, 53.47°, 62.01°, 68.01°, 79.11°, 81.11°, 92.41°.

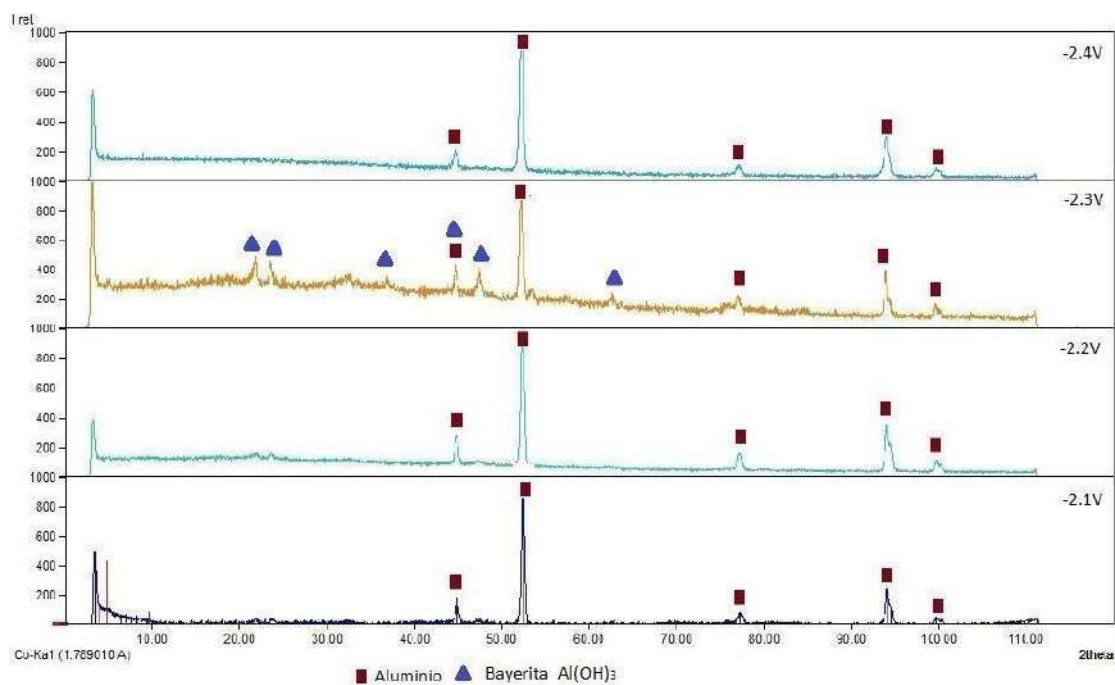


Figura 4. Patrón de difracción (DRX) obtenidos sobre los depositos no calcinados obtenidos en un medio acido de HCl a pH de 3.5.

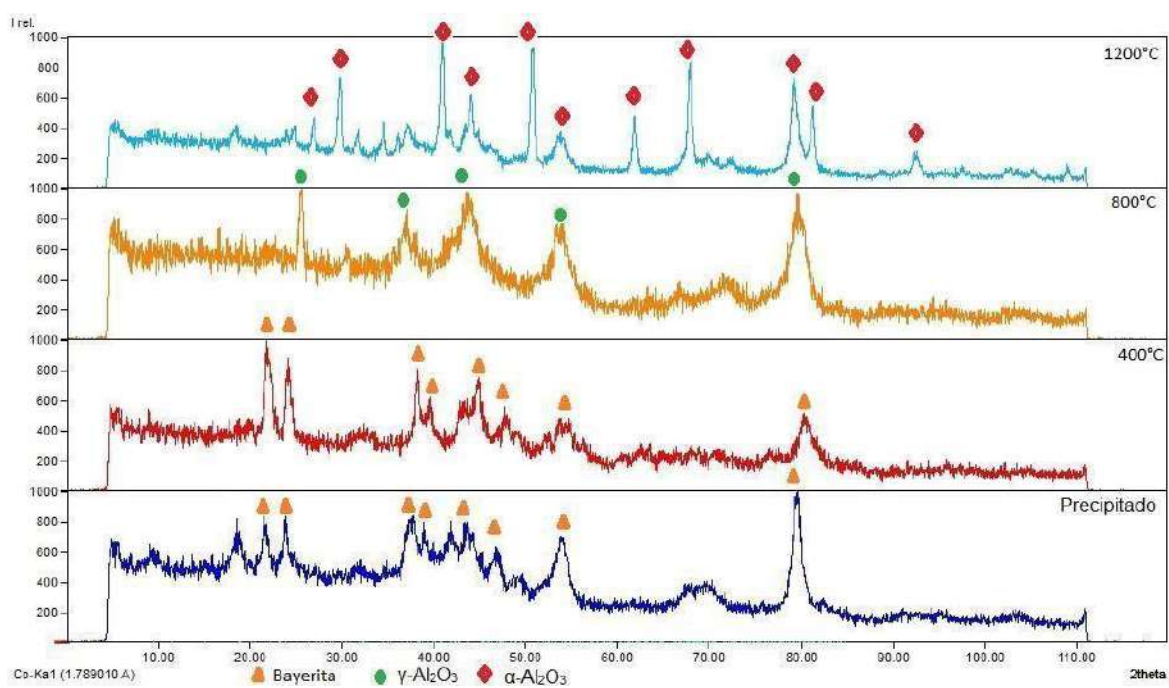


Figura 5. Patrones de difracción (DRX) obtenidos sobre los precipitados sin calcinar y calcinados a 400°C, 800°C y 1200°C, que fueron obtenidos en un medio acido (HCl) de aluminio en solución a pH 3.5.

En la Figura 6 se muestra los patrones DRX obtenidos sobre las muestras calcinadas a diferentes temperaturas (400°C, 800°C y 1200°C) de los depósitos obtenidos sobre los electrodos de aluminio, en un intervalo de potenciales de -2.1 V a -2.4 V. Se observa que en los depósitos calcinados a 400°C durante 2 horas corresponden también a la presencia de Bayerita, debido a que las señales (picos) identificadas en los ángulos (2θ) 33.06°, 56.69°, 68.14°, 80.56°, 91.86° y 103.22° corresponde con los de la ficha PDF 96-901-6647. Esto indica que hasta esta temperatura (400 °C) no existe cambio de fase de Bayerita en los depósitos. Cuando las muestras de los depósitos fueron calcinados a 800°C durante 2 horas, se observó la transformación a alúmina gamma (γ -Al₂O₃), la cual se identificó con la ficha PDF 96-101-0462, cuyas señales coinciden en los ángulos (2θ) 32.15°, 37.56°, 53.78°, 67.36°, 79.80°, 91.05°, 102.60°. Además, cuando las muestras de los depósitos fueron calcinados a 1200°C durante 2 horas, se observó la transformación completa a una especie cristalina de alfa alúmina (α -Al₂O₃), identificada con la ficha PDF 96-900-7497 cuyas señales son idénticas en los ángulos (2θ) 29.37°, 41.56°, 44.43°, 50.86°, 62.46°, 68.10°, 72.34°, 79.36°, 81.55°, 92.66°, 97.48°, 102.31° y 105.81°. Esto demuestra la obtención de alfa-alúmina (α -Al₂O₃) con alta pureza a partir de una especie precursora de bayerita (α -Al(OH)₃), obtenida mediante electrosíntesis catódica.

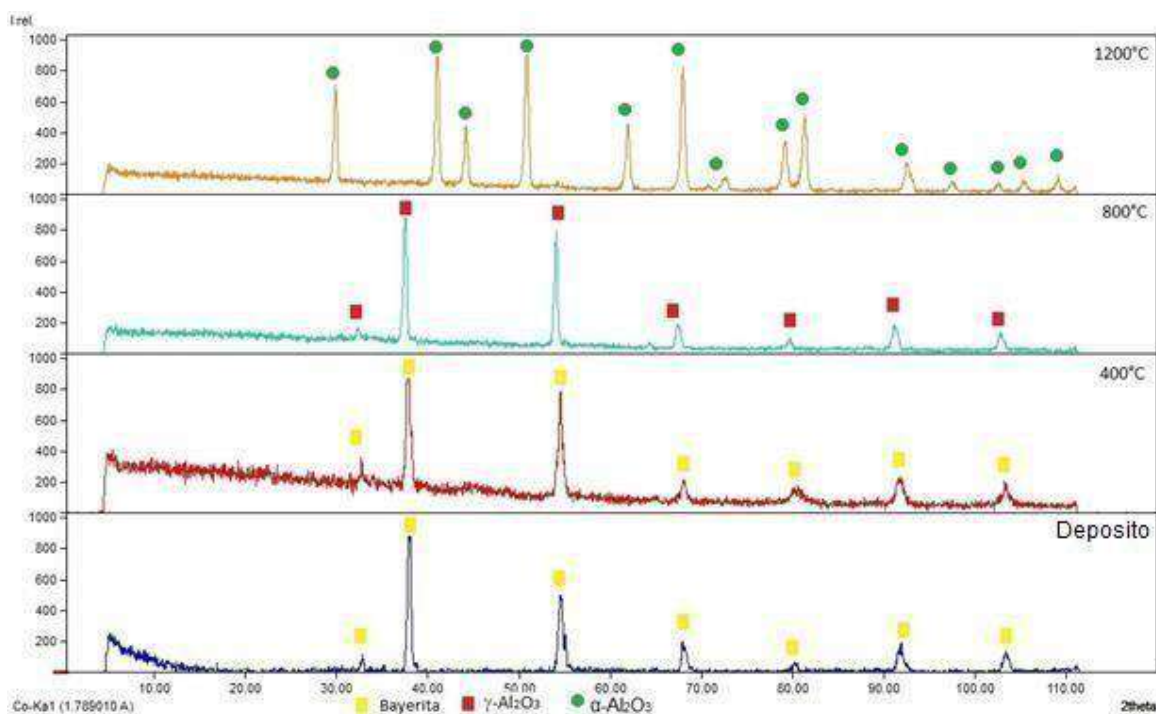


Figura 6. Patrones de difracción (DRX) obtenidos sobre las muestras calcinadas de los depósitos a 400°C, 800°C y 1200°C, obtenidos en un medio ácido (HCl) de aluminio en solución a pH 3.5.

4. CONCLUSIONES

Los resultados demostraron que la metodología usada en este trabajo permitió obtener una especie precursora de bayerita (α -Al(OH)₃) para la producción de polvos de alfa alúmina (α -Al₂O₃) con alta pureza. Utilizando una solución de aluminio preparada a partir de residuos urbanos (latas de aluminio) en un medio con ácido clorhídrico (HCl) y la implementación de técnicas electroquímicas. Se determinó mediante un análisis electroquímico los potenciales favorables (de -2.2 V y -2.4) para llevar a cabo la electrosíntesis catódica de la especie precursora, así como la obtención de precipitados de esta misma especie por la modificación del pH interfacial. Mediante la caracterización por DRX se determinó que la especie precursora obtenida en los electrodeósitos fue una especie de bayerita (α -Al(OH)₃) cristalina, mientras que en los precipitados se obtuvo una especie de bayerita (α -Al(OH)₃) amorfa. Además, con la calcinación y caracterización de las muestras de los depósitos y precipitados, se determinó que es necesario calcinar los depósitos y precipitados hasta 1200 °C para obtener alfa alúmina (α -Al₂O₃). Finalmente, se pudo determinar que con los depósitos de la especie precursora (α -Al(OH)₃) se obtiene α -Al₂O₃ de alta cristalinidad, mientras que con los precipitados α -Al₂O₃ de baja cristalinidad. Por lo tanto, se pudo determinar que es una alternativa viable para obtener α -Al₂O₃ de alta pureza, que permite la disminución del uso de reactivos químicos y procedimientos muy complejos, promoviendo el reciclaje y aportando valor agregado a este tipo de residuos urbanos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Proyecto Prodep (No. PRODEP UAEH-PTC-746) por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación y la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades otorgadas. Los autores agradecen al CONACYT por el proyecto 1227 del programa Cátedras.

6. REFERENCIAS

- [1] M. M. Martín-Ruiz, *Ceramics International*, **35**, 2111 (2009).
- [2] Suchanek, W. L., *Journal of the American Ceramic Society*, **93**, 399 (2010).
- [3] Lee, J. S., Kim, H. S., Park, N. K., Lee, T. J., & Kang, M. *Chemical engineering journal*, **230**, 351 (2013).
- [4] Sankara Narayanan, T. S. N., & Seshadri, S. K., *Journal of materials science letters*, **19**, 1715 (2000).
- [5] Therese, G. H. A., & Kamath, P. V., *Chemistry of materials*, 12(5), 1195 (2000).
- [6] Gupta, V. K., Jain, R., Radhapyari, K., Jadon, N., & Agarwal, S., *Analytical biochemistry*, **408**, 179 (2011).
- [7] Therese, G. H. A., & Kamath, P. V., *Chemistry of materials*, **12**, 1195 (2000).
- [8] Estrada-Flores, M., Germán, R. S., & Garibay-Febles, V., *Superficies y vacío*, **23**, 1 (2010).
- [9] Ginting, E. M., & Bukit, N. *Indonesian Journal of Chemistry*, **15**, 123 (2015).
- [10] J. C. García-Mayorga, G. Urbano-Reyes, ... & M. Pérez-Labra, *Ceramics International*, **44**, 7435, (2018).
- [11] Gupta, V. K., Jain, A. K., & Maheshwari, G. (2007). Aluminum (III) selective potentiometric sensor based on morin in poly (vinyl chloride) matrix. *Talanta*, 72(4), 1469-1473.
- [12] González-López, M. A., Reye-Cruz, ..., & Pérez-Labra, M. *Int. J. Electrochem. Sci*, **13**, 10873 (2018).
- [13] Ferrer Giménez C. & Amigó Borrás V., *Tecnología de materiales* (2003).
- [14] Ginting E. M. & Bukit N., *Indonesian Journal of Chemistry*, **15**, 123 (2015).
- [15] Padilla I., López-Andrés S. & López-Delgado A., *Journal of Chemistry*, 2016.
- [16] Haleem, A. A., & Ichimura, M. (2014). *Materials letters*, 130, 26-28.

Síntesis de Cu(II) Metal-Organic Framework y su aplicación como material activo en un sensor electroquímico para detección de metanol

EM-O19

J.A., Cruz-Navarro¹, G.A. Álvarez-Romero^{1*}, L.H. Mendoza Huizar, V. Salazar-Pereda, J.A. Cobos-Murcia.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Área Académica de Química. Carretera Pachuca-Tulancingo Km 4.5. C.P 42184. Mineral de la Reforma. Hidalgo. México

*E-mail: giaan@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Los Metal-Organic Frameworks son materiales novedosos con un tamaño de poro específico que presenta aplicaciones ilimitadas en electrocatálisis y química electroanalítica. La presencia de iones metálicos en la estructura de los MOF ofrece un material activo redox con propiedades electrocatalíticas en medios alcalinos hacia diversos compuestos orgánicos y metales pesados. Esta propiedad se usa ampliamente para reemplazar enzimas en sensores electroquímicos para detectar glucosa y otras moléculas. En este trabajo se presenta la síntesis, caracterización y aplicación de Cu-BTC MOF como material activo redox en un electrodo de pasta de carbón (CPE) para la detección electroquímica de metanol en medios alcalinos. El electrodo obtenido se evaluó para la cuantificación selectiva de metanol en soluciones de etanol mediante voltamperometría diferencial de pulsos. El análisis de metanol en presencia de etanol utilizando el electrodo modificado presentó un LOD, LOQ y sensibilidad de 0,0511 mmol L⁻¹, 0,1549 mmol L⁻¹ y 63.25 μ A mmol L⁻¹. respectivamente, y un área electroactiva de 0.01723 cm².

Palabras Clave: Electroodos modificados, electro-oxidación de metanol, Metal-Organic Frameworks, sensores electroquímicos.

1. INTRODUCCIÓN

El metanol, es un alcohol de bajo peso molecular obtenido como subproducto de la fermentación de azúcares durante el proceso de elaboración de etanol comercial y en bebidas alcohólicas. Usualmente, la concentración de metanol en producto terminado suele ser baja [1]; no obstante, esta concentración puede variar de acuerdo al tipo de materia prima empleada durante la fermentación, por lo que en bebidas obtenidas a partir de frutos, la concentración de metanol suele ser más alta (>100 mg/L) mientras que en bebidas obtenidas a partir de cereales, la cantidad de metanol presente suele ser más baja. Dada su volatilidad, la cantidad de metanol puede ser elevada en bebidas alcohólicas destiladas si no se controla el proceso de fraccionamiento en el destilado [2].

El control y cuantificación de metanol en etanol es importante en la industria química, farmacéutica y alimentaria. La ingesta de altas concentraciones de metanol ocasiona acidosis, ceguera, pérdida de la conciencia, convulsiones y la muerte en un periodo menor a 5 horas en pacientes que no son atendidos inmediatamente [3]. Debido a esto, las industrias alcoholeras están obligadas a seguir la NOM-142-SSA1/SCFI-2014 que establece un límite máximo de 3 mg de metanol por cada 1 mL de etanol anhidro en bebidas, mientras que en etanol utilizado como materia prima, no debe rebasar los 1 mg/1 mL. Por otro lado, el bajo costo del metanol y su fácil adquisición lo convierten en una de las materias más empleadas en la adulteración o falsificación de bebidas alcohólicas.

Actualmente se han desarrollado diversas metodologías analíticas para la cuantificación de metanol en bebidas destiladas, las cuales incluyen espectroscopia UV [4], IR [5], Raman [6], y cromatografía de gases [7] siendo esta última la más utilizada; sin embargo, resulta poco accesible debido al alto costo del equipo y los consumibles utilizados durante el análisis. En este sentido, las técnicas electroanalíticas como la voltamperometría cíclica, diferencial de pulsos y cronoamperometría, representan una opción viable para la cuantificación directa de metanol en etanol debida a su amplia versatilidad, alta sensibilidad y bajos límites de detección. Sin embargo, electroquímicamente existen ciertas problemáticas relacionadas con la similitud que presentan ambos alcoholes; por una parte, el metanol muestra una cinética de oxidación muy lenta que obliga a utilizar potenciales de trabajo superiores a +1.0 V [8], por otro lado, a este

potencial se ha reportado que también el etanol es electroactivo y como resultado de la oxidación de ambos alcoholes se da la formación de CO_2 en la superficie del electrodo [8], lo cual interfiere en la identificación electroquímica de ambos alcoholes.

Lo anterior ha llevado al uso de electrodos de trabajo basados en metales nobles (Au y Pt) o enzimas que mejoran la cinética del proceso de oxidación en medio alcalino o neutro; no obstante, por su alto costo, no representan una elección factible para el análisis de alcoholes. Una solución a esta problemática es el uso de electrodos de pasta de carbono, cuyo proceso de fabricación es de bajo costo, presentan una amplia ventana de potencial (-1.4 V a + 1.3 V) y pueden ser modificados con materiales que otorguen selectividad frente a diversos analitos [9].

La modificación de electrodos de pasta de carbono empleando materiales basados en metales de transición como Ni^{2+} , Co^{2+} y Cu^{2+} representa una opción viable, gracias a que exhiben electro-oxidación selectiva frente a alcoholes de cadena corta. Los MOFs (Metal Organic Frameworks, por sus siglas en inglés) consisten en iones metálicos coordinados con moléculas orgánicas para formar estructuras de una, dos o tres dimensiones con canales abiertos (poros) que facilitan la entrada de moléculas de gases, agua u otros disolventes dependiendo del diámetro del poro [10]. Así mismo, presentan grandes superficies de contacto ($> 6000 \text{ m}^2/\text{g}$) [11], estabilidad térmica e insolubilidad en agua. En este sentido, el uso de Metal-Organic Frameworks (MOFs) basados en Ni^{2+} , Co^{2+} o Cu^{2+} en la modificación de electrodos de pasta de carbono resulta ser ideal al proporcionar propiedades que pueden ser explotadas en el diseño de sensores electroquímicos [12]. Se ha demostrado que las propiedades adsorptivas de los MOFs en conjunto con el ion metálico coordinado (especialmente Cu^{2+} o Ni^{2+}) permiten la oxidación selectiva de diversos analitos [13]–[16]. Debido a esto, resultan ser materiales ideales para la electrooxidación selectiva de metanol y su aplicación en sensores electroquímicos. En este trabajo de investigación, se presenta la síntesis y aplicación del MOF Cu-BTC en el desarrollo de un sensor electroquímico que permite la cuantificación selectiva de metanol en presencia de una matriz etanólica. El electrodo fabricado se empleó en la determinación de metanol en bebidas alcohólicas.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Reactivos

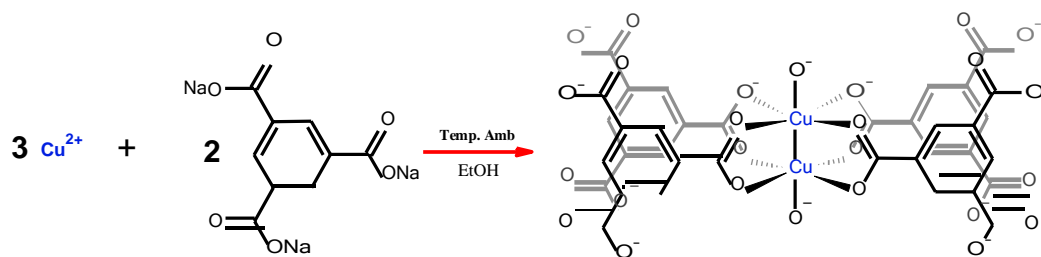
Nitrato de cobre trihidratado ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), ácido 1,3,5-benzenetricarboxílico (H_3BTC), hidróxido de sodio (NaOH), metanol (CH_3OH), etanol ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$), polvo de grafito (45 μm , 99.99% pureza), y aceite mineral fueron obtenidos de sigma-aldrich y utilizados sin tratamiento previo. Para la elaboración de soluciones y electrolitos soporte, se empleó agua desionizada.

2.2. Instrumentación

Los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato Autolab PGSTAT302N utilizando un sistema convencional de tres electrodos en una celda de vidrio de 25 mL provista de un contraelectrodo de grafito ($\varnothing=6$ mm), un electrodo de referencia Ag/AgCl de doble camisa (saturado con KCl) y un electrodo de pasta de carbono modificado como electrodo de trabajo.

2.3. Preparación del MOF

El MOF Cu-BTC se sintetizó a partir de la metodología propuesta por Nowacka y colaboradores [17], en donde tres mmol (0.749 g) de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y 35 mL de una solución 2 mmol L^{-1} (0.0193 g) de 1,3,5-bencentricarboxylato de trisodio (Na_3BTC) fueron mezcladas a temperatura ambiente en 15 mL de etanol, por 20 minutos (Esquema 1). El sólido resultante se separó por filtración, se lavó con etanol y se secó a 100 °C por 12 horas, presentando un rendimiento del 86%. Para la caracterización de la morfología y composición del Cu-BTC, se empleó un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM, NovaNano SEM 450) equipado con un espectrometro de rayos X de energía dispersiva (EDS). El patrón de difracción de rayos X en polvos (XRD) fue obtenido en un equipo Bruker Smart Apex I 600 ($\text{CuK}\alpha$, $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$) utilizado los siguientes parámetros: velocidad de barrido 2° min^{-1} , step size 0.02° in 2θ .



Esquema 1: Síntesis del Cu-BTC

2.4. Elaboración de electrodos de pasta de carbono (CPE) modificados con Cu-BTC

Para la fabricación de los electrodos modificados, se mezclaron diversas proporciones de Cu-BTC, polvo de grafito y 8 gotas de aceite mineral en un mortero de porcelana hasta la obtención de tres diferentes pastas de carbono homogéneas cuya proporción de Cu-BTC fue de 7, 15 y 30% w/w, adicionalmente se preparó otra pasta sin Cu-BTC. Las pastas de carbono fueron empaquetadas en tubos de 3 cm obtenidos a partir de jeringas de insulina, y provistos de un contacto eléctrico para su conexión al potencióstato. Los electrodos obtenidos fueron etiquetados como Cu-BTC-X%@CPE. La superficie de los electrodos fue renovada constantemente mediante su pulido en una hoja de papel blanco.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La micrografía del Cu-BTC obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 1a) muestra cristales con geometrías amorfas y octaédricas, cuya distribución de tamaño se encuentra en un rango de 3 a 21 μM , y un promedio de 6 μM . El tamaño y forma de los cristales coincide ampliamente con lo reportado en la bibliografía para el mismo material. [18]–[20]. Por otro lado, el análisis por EDX (Figura 1b) demuestra una uniformidad en la distribución de los elementos (C, O y Cu) que conforman al MOF, siendo carbono uno de los elementos ampliamente presentes en la estructura del MOF, mientras que cobre se encuentra en una menor proporción. Por otro lado, el patrón de difracción de rayos X (figura 2) muestra la presencia de picos de difracción característicos en 2θ a: 7.36° , 9.48° , 13.52° , 14.66° , 16.49° , 17.48° y 18.96° , los cuales son asignados a los índices de Miller (200), (220), (400), (331), (422), (511), y (440) respectivamente. Todos los picos de difracción coinciden con el patrón de difracción obtenido a partir de los datos de monocristal (referencia CCDC 943008) reportados para Cu-BTC [21], e

indican una alta cristalinidad por parte del material [22]. La intensidad del pico (222) indica una orientación fuera del plano cristalográfico observada para este tipo de materiales [23]. Adicionalmente, se observa la presencia de diversos picos en 35-45° que indican la presencia de impurezas de óxidos de cobre (Cu_xO) presentadas en el MOF[24].

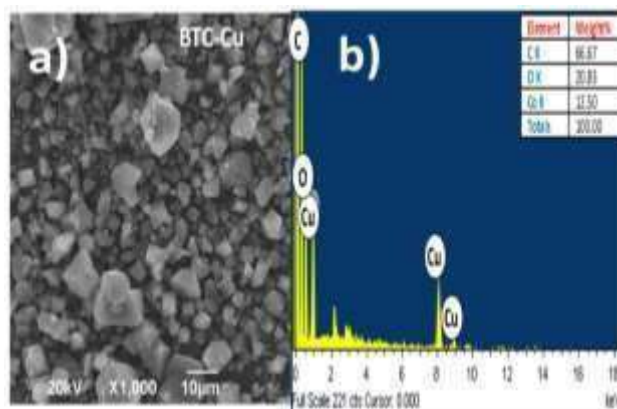


Figura 1: Micrografía SEM y b) Espectro EDX del MOF HKUST-1

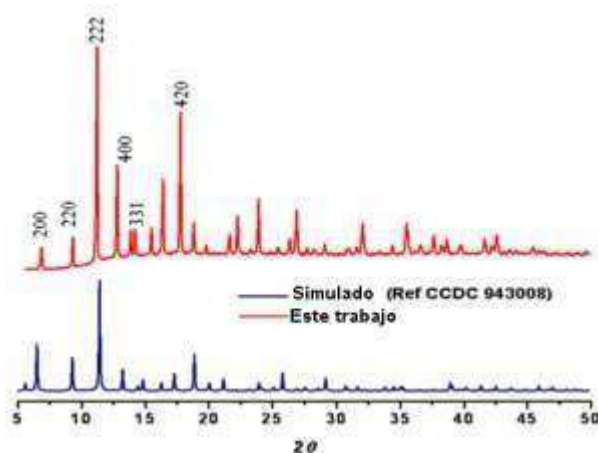
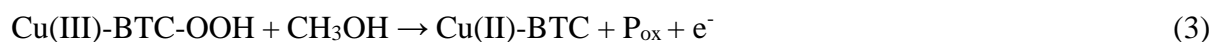


Figura 2: Difractograma de rayos X correspondiente al compuesto Cu-BTC y su comparación con lo reportado en la bibliografía

La actividad catalítica del electrodo modificado Cu-BTC/CPE fue evaluada mediante voltamperometría cíclica en presencia de $\text{MeOH } 0.5 \text{ mmol L}^{-1}$ disuelto en $\text{NaOH } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$, utilizando una ventana de potencial de 0.6-2.0 V y una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Como se muestra en la Figura 3, en ausencia de metanol, el electrodo muestra un pico anódico a 1.43 V que es asignado al proceso de oxidación de Cu(II) a Cu(III) dentro del MOF. En presencia de metanol 0.5 mM , el pico incrementa considerablemente su intensidad de corriente y es ligeramente desplazado hacia valores más positivos, indicando que la electro-oxidación de

metanol ocurre en la superficie del electrodo. Este proceso electro-oxidativo puede explicarse basándose en lo propuesto en la literatura para reacciones de electro-oxidación de metanol con especies de Cu(II) [14], [25]; y es representado en las siguientes ecuaciones:



En la ecuación 1, un ion hidroxilo proveniente del medio alcalino es coordinado al centro metálico del MOF, después, en ecuación 2, el MOF se oxida en presencia de iones hidroxilo para formar la especie Cu(III)-BTC-OOH, posteriormente reacciona con el metanol, generando diversos productos de oxidación como formaldehído, formiato o dióxido de carbono en diferentes reacciones que involucran 2, 4 o 6 electrones correspondientemente. Finalmente, el MOF se reduce nuevamente a su estado de oxidación más bajo como Cu(II)-BTC.

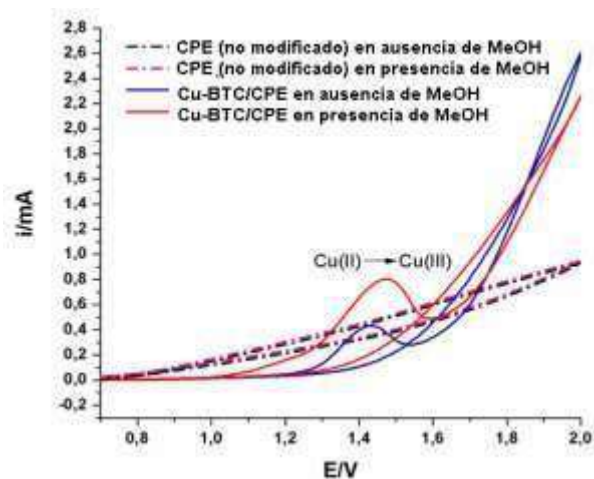


Figura 3: Comportamiento electroquímico del electrodo Cu-BTC/CPE en ausencia y presencia de MeOH, y su comparación con un electrodo sin modificar (CPE).

El área electroactiva del electrodo Cu-BTC/CPE se determinó de acuerdo a lo propuesto en la literatura [26] mediante el uso de voltamperometría cíclica a diversas velocidades de barrido ($0.1 - 2.0 \text{ Vs}^{-1}$) en presencia de una solución de $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 1 mmol L^{-1} conteniendo $\text{KCl } 0.1 \text{ mol L}^{-1}$. El cálculo del área electroactiva se efectuó con la pendiente obtenida a partir del análisis de la variación de intensidad de corriente catódica vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, y su sustitución en la ecuación de Randles-Sevcik (ecuación 4):

$$I_p = 2.69 \times 10^5 n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4)$$

En donde A es el área electroactiva (cm^2), D es el coeficiente de difusión para el $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, cuyo valor es $6.70 \pm 0.02 \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, n es el número de electrones involucrados en la reacción ($n=1$) y C es la concentración del $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ [26]. El área determinada para el electrodo presentó un valor de 0.01723 cm^2 , la cual es inferior al valor de área geométrica (0.196 cm^2) para el electrodo sin modificar. Esta disminución se debe al efecto no conductor ocasionado por la presencia de Cu-BTC en la superficie del electrodo [27]

Con base en la respuesta presentada por el electrodo Cu-BTC / CPE en presencia de MeOH, se propuso una metodología de cuantificación mediante voltamperometría diferencial de pulsos (DPV). La influencia de los parámetros DPV sobre el pico anódico de oxidación del metanol se evaluó en un diseño de Box-Benhken considerando 4 factores DPV, tres niveles y tres puntos centrales. El experimento se llevó a cabo en presencia de MeOH $0,1 \text{ mmol L}^{-1}$ en NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$. Según el diseño experimental, el efecto de las cuatro variables DPV en la respuesta de corriente obtenida se representa en la ecuación 5:

$$i \text{ (mA)} = -0,0702 - 0,197 A + 4,269 B + 0,105 C + 0,1582 D - 1,955 A * A - 112,3 B * B - 5,93 C * C - 0,1122 D * D - 7,30 A * B + 6,57 A * C + 0,327 A * D + 1,1 B * C + 0,420 B * D - 0,120 C * D \quad (5)$$

Donde A es el potencial de paso (V), B es la amplitud del pulso (V), C es el ancho de pulso (s) y D es el período del pulso (s). De acuerdo a los graficos de superficie (Figura 4) y la ecuación anterior, las variables A, B y D inducen un efecto positivo sobre la corriente pico anódica. Por otro lado, la desviación estándar presentada fue 0.0037822 y el modelo presentó un R^2 de 0.8187. Con los datos obtenidos del diseño de Box-Behnken, los parámetros optimizados para aumentar la respuesta analítica son: potencial de paso de 0.05 V, amplitud de pulso de 0.020 V, período de pulso de 0.015 s y ancho de pulso de 0.7435 s.

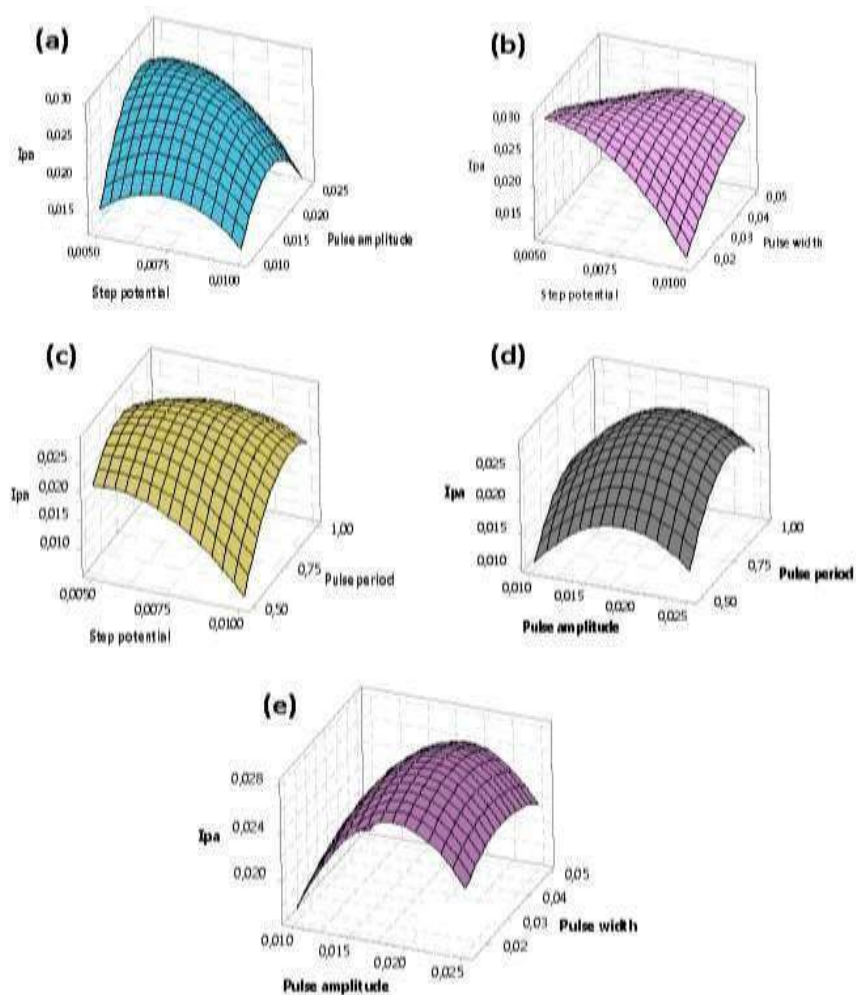


Figura 4: Superficies de respuesta obtenidas con el diseño Box-Behnken considerando las diversas variables DPV: corriente anódica máxima I_{pa} (mA) vs (a) potencial de paso (V) y período (s) de pulso, (b) potencial de paso (V) y ancho de pulso (s), (c) potencial de paso (V) y período (s) de pulso, (d) amplitud de pulso (V) y período (s) de pulso, (e) amplitud de pulso (V) y ancho de pulso (s). Software utilizado: Minitab 18.

Debido a que las bebidas alcohólicas destiladas presentan diferentes porcentajes de etanol, se evaluó la capacidad del electrodo para detectar metanol en presencia de etanol, la evaluación se efectuó empleando los parámetros optimizados para la voltamperometría diferencial de pulsos. Los resultados presentados en los voltamperogramas de la Figura 5 muestran el comportamiento del electrodo en ausencia (línea de puntos) y la presencia de MeOH 0.1 mmol L^{-1} (línea continua) en soluciones que contienen de 5 a 30% (v/v) de EtOH

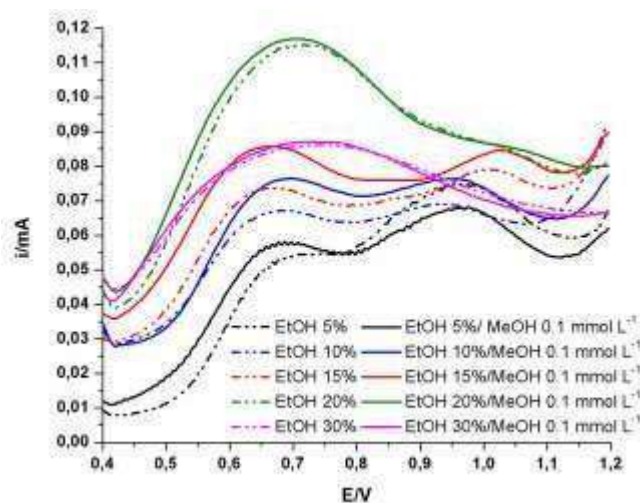


Figura 5: Comportamiento del Cu-BTC / CPE en presencia de diversas concentraciones de etanol con la ausencia y presencia de MeOH 1.0 mM en NaOH 0.1 M

En presencia de EtOH se obtienen dos picos anódicos; el primero a 0,65 V, relacionado al proceso de oxidación de metanol, y el segundo a aproximadamente 0,95 V, relacionado al proceso de oxidación de EtOH. A un porcentaje de EtOH al 5% (v/v) y en presencia de MeOH 0.1 mmol L^{-1} , el primer pico anódico aumenta mientras que el segundo pico disminuye; sin embargo, a valores de 10 y 15% (v/v) de EtOH, se observa un aumento en el pico de 0,65V, probablemente debido a la suma de los procesos de oxidación de ambos alcoholes. Finalmente, a valores superiores al 20 y 30%, ambos picos se fusionan y es imposible distinguir la presencia de metanol en el medio. Este comportamiento indica que no es posible realizar la determinación de MeOH en presencia de altas concentraciones de EtOH, por lo tanto, para la cuantificación de MeOH en muestras reales de alto porcentaje etanólico, es necesario diluir la muestra en un rango de concentración de EtOH menor al 15% (v / v). Basandose en estos resultados, se evaluó el efecto de la concentración de metanol en presencia de EtOH al 10% (v/v). En el análisis por voltamperometría diferencial de pulsos mostrado en la Figura 6 se observa que la intensidad de pico anódico en 0.65 V incrementa en presencia de una concentración de metanol 0.05 mmol L^{-1} y llega a su máximo a una concentración de 0.4 mmol L^{-1} , indicando una favorable respuesta del electrodo Cu-BTC/CPE para detección de metanol en matrices etanolicas. Así mismo, se observó que el rango lineal de detección de metanol se ve modificado por la presencia de etanol. En esta evaluación, el electrodo presentó un límite de detección, límite de cuantificación y una sensibilidad de $0,0511 \text{ mmol L}^{-1}$, $0,1549 \text{ mmol L}^{-1}$ y $63.25 \mu\text{A mmol L}^{-1}$.

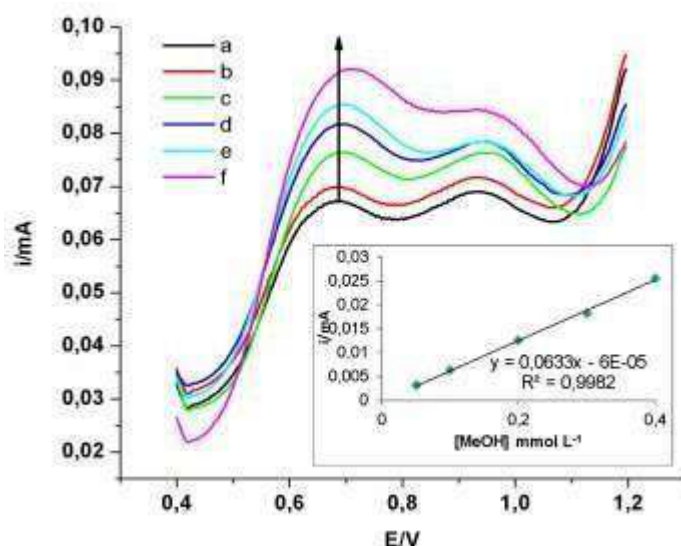


Figura 6: Efecto de la concentración de metanol en matriz de etanol al 10% v / v en NaOH 0.1 mol L⁻¹. (MeOH, a = 0, b = 0.5, c = 1.0, d = 2.0, e = 3.0, f = 4.0 mmol L⁻¹)

Para evaluar la viabilidad de electrodo Cu-BTC/CPE en aplicaciones prácticas, se efectuó la detección de metanol en una muestra de licor de caña, cuya concentración de etanol es de 24% v/v. La muestra se diluyó una concentración de etanol al 10% v/v con NaOH 0,1 mol L⁻¹. A partir de dicha solución, se prepararon diversos estándares adicionando metanol, en un rango de 0.1 a 0.4 mmol L⁻¹ con los cuales se realizó una curva de adición patrón mediante su análisis por voltamperometría diferencial de pulsos (**Figura 7a**). Los resultados obtenidos fueron comparados mediante el análisis por cromatografía de gases, el cual se realizó en un equipo Perkin Elmer AutoSystem XL, con una columna capilar PE-WAX (30 m), flujo de N₂ de 3 mL/min, temperatura de inyección 65 °C y temperatura de detector 200 °C, mediante el cual se construyó la curva de calibración presentada en la **Figura 7b**. Como se muestra en la **Tabla 1**, la concentración de metanol obtenida por DPV es de 0,03102 mg (0,097 mmol L⁻¹) por mililitro de etanol en la muestra, siendo similar a aquella obtenida por cromatografía de gases.

Tabla 1: Comparación de los resultados obtenidos con el análisis por DPV y cromatografía de gases

Técnica	(mg)
DPV	0,03102
Cromatografía de gases	0,03270

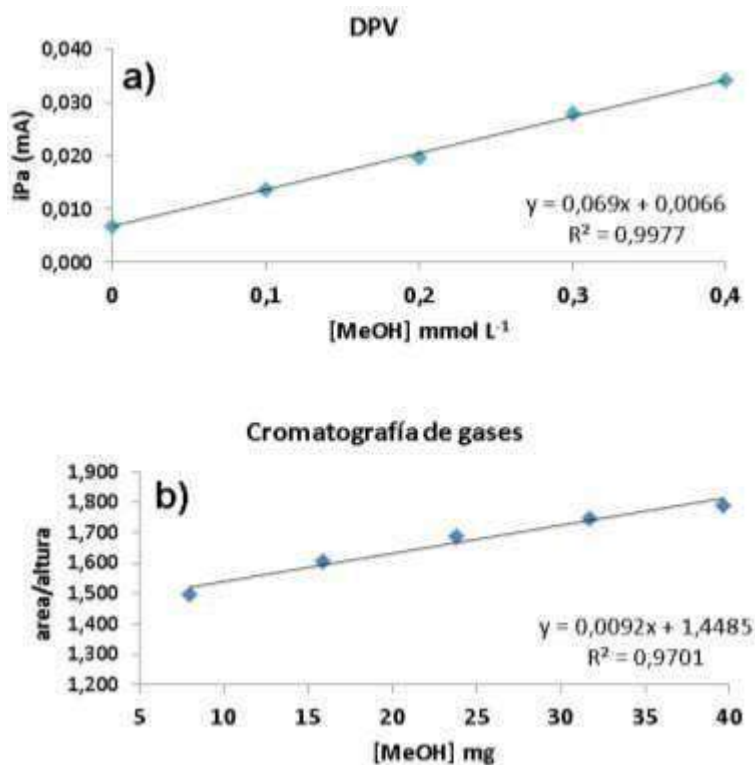


Figura 6: a) Curva de calibración de adición patrón utilizada para la cuantificación de MeOH en una muestra de bebida alcohólica. b) Curva de calibración obtenida por cromatografía de gases

De acuerdo con la normativa oficial mexicana para la elaboración de bebidas alcohólicas (NOM-142-SSA1 / SCFI-2014), las bebidas destiladas deben contener menos de 3 mg de metanol por cada mililitro de etanol. Con base en los resultados obtenidos, el contenido de metanol en la bebidas alcohólica analizada está en concordancia con la normativa establecida.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis del MOF Cu-BTC, el cual fue caracterizado mediante espectroscopía electrónica de barrido y difracción de rayos x para polvos. En NaOH $0.1 mmol L^{-1}$, el MOF en el electrodo mostró sensibilidad frente a MeOH mediante voltamperometría cíclica, observándose un pico anódico a 1.45 V correspondiente a la oxidación de Cu(II) a Cu(III) el cual incremento su corriente en presencia de diferentes concentraciones de MeOH incluso en presencia de EtOH, demostrando la selectividad del MeOH frente a EtOH. La adición de MOF a la mezcla composite

disminuye el área electroactiva de 0.196 a 0.01723 cm², lo cual indica la baja conductividad presentada por parte del MOF. Así mismo se observó que a partir de una concentración de 20% de EtOH, no es posible detectar MeOH, por lo que la metodología optimizada únicamente funciona en concentraciones por debajo de EtOH 15% v/v. Finalmente se comprobó la capacidad del electrodo para la cuantificación de MeOH en una muestra de licor de caña diluido, comparando los resultados obtenidos con el electrodo contra aquellos obtenidos por cromatografía de gases, demostrando el potencial uso de este electrodo en la fabricación de dispositivos portátiles para la fácil identificación de MeOH en bebidas. Se está trabajando en la identificación de metanol en otras bebidas de interés comercial empleando el electrodo presentando en este trabajo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación y la beca de doctorado otorgada a J.A.C.N. Así mismo, agradecemos a la Dra. Claudia Romo Gómez por su apoyo en el uso de cromatografía de gases.

6. REFERENCIAS

- [1] M.-C. Wu, C.-M. Jiang, Y.-Y. Ho, S.-C. Shen, and H.-M. Chang, *Food Chem.*, **100**, 1, 412, (2007).
- [2] M. Rodriguez and A. Gallego, *Tratado de nutrición*, 2nd ed. España: Días de Santos, Madrid, España. (1999).
- [3] B. Waters, *Forensic Sci. Int.*, **1**, 1, 9, (2018).
- [4] O. Barbosa-García, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **66**, 1, 129, (2007).
- [5] A. Paul, B. Bräuer, G. Nieuwenkamp, H. Ent, and W. Bremser, *Meas. Sci. Technol.*, **27**, 6 45, (2016).
- [6] H. Vaskova, *Int. J. Biol. Biomed. Eng.*, **8**, 8, (2014).
- [7] H. Heyman, "Instrumental analyses for alcoholic beverages," in *Sensory and Instrumental Evaluation of Alcoholic Beverages*, pp. 106–132, H. Academic Press, San Diego. (2017).
- [8] P. F. Pereira, R. M. F. Sousa, R. A. A. Munoz, and E. M. Richter, *Fuel*, **103**, 725, (2013).
- [9] M. Pingarrón and P. Batanero, *Química Electroanalítica*, Editorial síntesis, Madrid.

- (2006).
- [10] O. M. Yaghi, M. J. Kalmutzki, and C. S. Diercks, *Introduction to Reticular Chemistry*. Wiley, San Diego. (2019).
- [11] A. R. Millward and O. M. Yaghi, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 51, 17998, (2005).
- [12] C. H. Chuang and C. W. Kung, *Electroanalysis*, **32**, 19, 1885, (2020)
- [13] J. A. Cruz-Navarro, F. Hernandez-Garcia, and G. A. Alvarez Romero, *Coord. Chem. Rev.*, **412**, 213263, (2020).
- [14] J. A. Cruz-Navarro, L. H. Mendoza-Huizar, V. Salazar-Pereda, J. Á. Cobos-Murcia, R. Colorado-Peralta, and G. A. Álvarez-Romero, *Inorganica Chim. Acta*, **520**, 120293, (2021).
- [15] L. Liu, Y. Zhou, S. Liu, and M. Xu, *ChemElectroChem*, **5**, 1, 6, (2018).
- [16] Y. Xu, Q. Li, H. Xue, and H. Pang, *Coord. Chem. Rev.*, **376**, 292–318, (2018).
- [17] A. Nowacka, P. Briantais, C. Prestipino, and F. X. Llabrés I Xamena, *Cryst. Growth Des.*, **19**, 9, 4981, 2019.
- [18] R. Sule and A. K. Mishra, *Appl. Sci.*, **9**, 20, 4407, (2019).
- [19] R. Lin, L. Ge, H. Diao, V. Rudolph, and Z. Zhu, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 46, 32041, (2016).
- [20] Y. Liu, B. Liu, Q. Zhou, T. Zhang, and W. Wu, *Chem. Res. Chinese Univ.*, **33**, 971, (2017).
- [21] A. A. Yakovenko, J. H. Reibenspies, N. Bhuvanesh, and H. C. Zhou, *J. Appl. Crystallogr.*, **46**, 2, 346, (2013).
- [22] T. Noor, M. Ammad, N. Zaman, N. Iqbal, L. Yaqoob, and H. Nasir, *Catal. Letters*, **149**, 12, 3312, (2019).
- [23] J. Hromadka, B. Tokay, R. Correia, S. P. Morgan, and S. Korposh, *Sensors Actuators B Chem.*, **255**, 2483, (2018).
- [24] J. Cheng, X. Xuan, X. Yang, J. Zhou, and K. Cen, *RSC Adv.*, **8**, 56, 32296 (2018).
- [25] M. Fleischmann, K. Korinek, and D. Pletcher, *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* **2**, 10, 1396, (1972).
- [26] J. Chen, Q. Xu, Y. Shu, and X. Hu, *Talanta*, **184**, 136–142, (2018)
- [27] F. Jaouen and A. Morozan, “Metal-Organic Frameworks: Electrochemical Properties,” in *Encyclopedia of Inorganic and Bioinorganic Chemistry*, pp. 1–24, John Wiley & Sons Ltd, U.K. (2014).

ELECTRODEPÓSITO DE NANOPARTÍCULAS Pd-Cu SOBRE CARBONO VÍTREO UTILIZADO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (RELINÉ)

EM-O20

B. Maldonado Teodocio¹, M. G. Montes de Oca¹, M. Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, México, CDMX.

*E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudio la electrodeposición de nanopartículas (NPs) bimetálicas (Pd-Cu) usando el Disolvente Eutectico Profundo (DES) constituido por cloruro de colina (ChCl) y urea (reline) en una relación molar 1:2, para ello se emplearon técnicas electroquímicas potenciodinámicas y potenciostáticas. Se demostró que es posible electrodepositar estas NPs bimetálicas Pd-Cu empleando la metodología propuesta para NPs monometálicas y que las contribuciones al proceso general dependen del tiempo y potencial aplicado.

Palabras Clave: Paladio-Cobre, Electrodeposición, DES, Reline.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición de metales es un proceso de nucleación y crecimiento de una nueva fase (EPF), que consiste en la formación de un recubrimiento metálico sobre un material base, esto se produce por el paso de corriente eléctrica continua a través de un medio electrolítico que contiene primordialmente iones de un precursor metálico [1]. Este tipo de procesos son de gran importancia tanto para la Ciencia Básica como aplicada (tecnología), ya que se utilizan en una variedad de procesos que incluyen el desarrollo de dispositivos para generación y/o almacenamiento de energía, remediación ambiental, la electrosíntesis y protección contra la corrosión a través de la formación de películas delgadas.

Los procesos de deposición de metales y sus aleaciones se han estudiado de manera general en soluciones acuosas; sin embargo, algunos de los metales son prácticamente imposibles de depositar sin reducir el medio electrolítico al mismo tiempo, por ejemplo, la reducción de protones [2,3] que provoca baja eficiencia faradaica y fragilización por hidrógeno, principalmente cuando se tienen materiales de Pd. En algunos casos, esta reacción paralela se vuelve tan importante que inhibe completamente la electrodeposición del metal.

Recientemente, la electrodeposición de algunos metales se ha llevado a cabo utilizando disolventes no acuosos, llamados disolventes eutécticos profundos, DES. Los DES son sistemas formados a partir de una mezcla eutéctica de dos sales a composición fija (sales de amonio cuaternario y carboxílicos como donantes de protones) [4]. En este trabajo, se estudió, el mecanismo y cinética de la nucleación y crecimiento electroquímico de nanopartículas (NPs) de Pd-Cu sobre un electrodo de carbono vítreo (GCE, *Glassy Carbon Electrode*) utilizando un DES, formado por la mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea (reline), relación molar 2-1.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 50 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo Sigma-Aldrich. La temperatura de trabajo se controló a 70 °C. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizó como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo, GCE, con un área expuesta de 0.1963 cm^2 , contraelectrodo un alambre de Pt, y un alambre de plata como pseudo-electrodo de referencia (Ag QRE). La superficie de trabajo de los microelectrodos se pulió a espejo mecánicamente utilizando alúmina de tamaño $0.3 \mu\text{m}$.

Como soluciones de trabajo se preparó el DES, mezclando cloruro colina y urea en una relación molar 1: 2 a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ siguiendo los detalles experimentales descritos en el trabajo de Cheriguri *et. al.* [5]. Las sales precursoras de cloruro de paladio (PdCl_2) y sulfato de cobre hidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) se disolvieron en el DES bajo agitando durante 48 h, convirtiéndose así en la solución de electrolito.

2.1.3 Electrodeposición de nanopartículas de Pd, Cu y Pd-Cu

Como primer paso se estudió la nucleación y crecimiento de las especies metálicas por separado utilizando técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA), para determinar el intervalo de potencial de la reducción de Pd(II) o Cu(II), después se realizaron en una solución que contenía a los dos cationes. La electrodeposición de Cu utiliza la metodología de doble pulso descrita en el trabajo de P. Sebastián *et. al.*, [6] mientras que para electrodeposición de Pd se utilizó la metodología descrita en el trabajo de Juárez-Marmolejo L. *et. al.*, [7]. Como segundo paso se utilizó las mismas técnicas electroquímicas y una metodología híbrida de las dos anteriormente mencionadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Estudio electroquímico

3.1.1 Potenciodinámico

En la Figura 1 se muestra una comparación de los CV típicos registrado en el GCE sumergido en los diferentes medios electrolíticos. Para realizar el análisis de la respuesta electroquímica de Cu(II), Pd(II) y la combinación de los dos cationes. Los blancos correspondientes a relínea ya se restaron en cada una de las voltamperometrías cíclicas de la Figura 1.

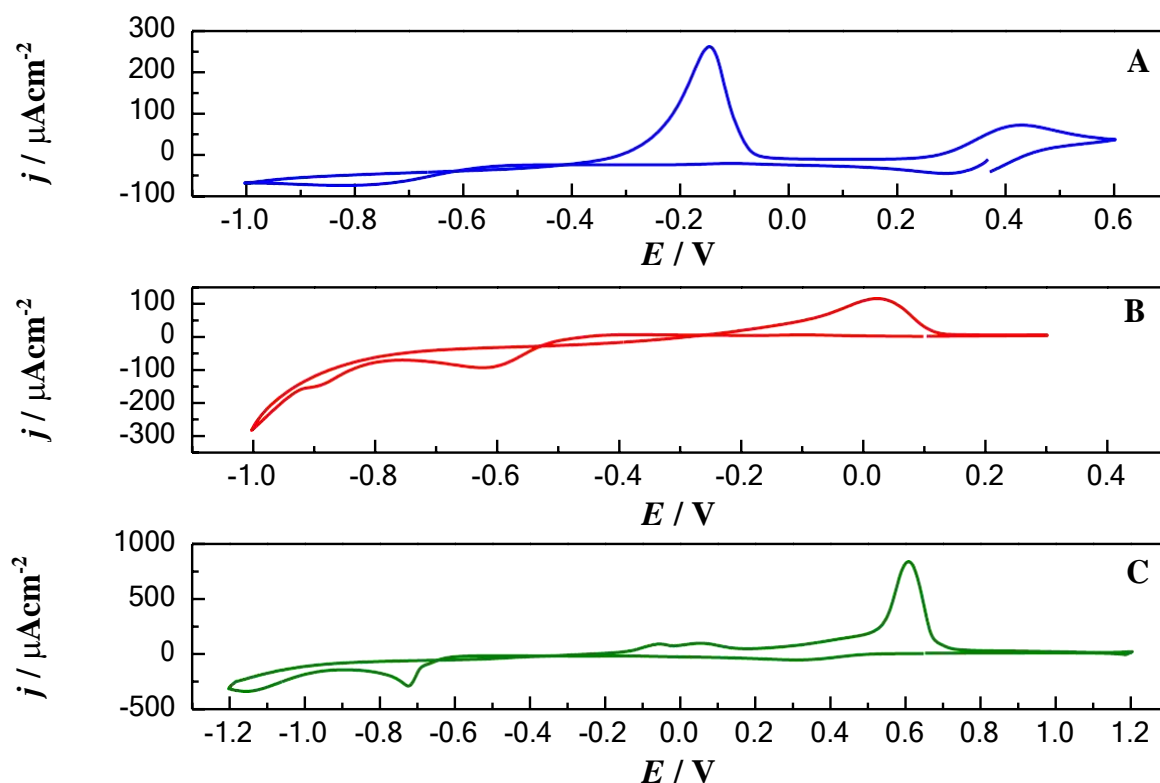


Figura 1. CV experimental típico registrado con el electrodo GCE sumergido en la mezcla eutéctica reline que contiene: A) 5mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B) 5mM PdCl_2 y C) 5mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 5mM PdCl_2 . Para todas las VC el escaneo comenzó en dirección catódica en sus respectivos potenciales de circuito abierto (OCP) y una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} , a 70°C .

Para todas las VC de la Figura 1, se observa un cruce entre los escaneos catódicos y anódicos, típico de un proceso de nucleación. La Figura 1A corresponde al voltamperograma de Cu donde se observa que existen 2 picos de oxidación y 2 de reducción, lo que demuestra lo dicho por la literatura [6]; no existe un proceso directo del paso de Cu(II) a Cu(0) en estos DES, sino que la nucleación del depósito de Cu se da bajo condiciones en las que el Cu(I) intermedio se estabiliza, debido a la presencia de exceso de cloruro en disolución. Para la Figura 1B durante la exploración catódica, se representa un pico bien resuelto, asociado con la reacción $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}} + 2\text{e}^- = \text{Pd(0)}$, y un pico asociado a la oxidación de la misma especie, Pd(0) . La Figura 1C describe la respuesta potencioestática para la especie bimetalica el primer pico catódico en un potencial aproximado de 0.3 V corresponde a la estabilización de la especie de Cu(I) , mientras que el

segundo pico ubicado a un potencial de -0.7 V sugiere la electrodeposición de una aleación de Pd-Cu, ya que se encuentra entre los potenciales del pico asociada a la reducción de la especie de Cu(I) a Cu(0) y al pico asociado con la reacción $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}} + 2e^- = \text{Pd(0)}$. En sentido anódico, se observan dos pequeños hombros, relacionados posiblemente con la oxidación del hidrógeno sorbido en el medio electrolítico o la disolución de especies de Pd y Cu que ya formaron una aleación, adicionalmente el pico de mayor magnitud es asociado a la oxidación de la aleación Pd-Cu.

3.1.2. Potenciostático.

La Figura 2 muestra una comparación de los transitorios potenciostáticos de Cu, Pd y el bimetálico Pd-Cu. En los tres transitorios potenciostáticos de densidad de corriente ya se restaron el blanco correspondiente a relíneo.

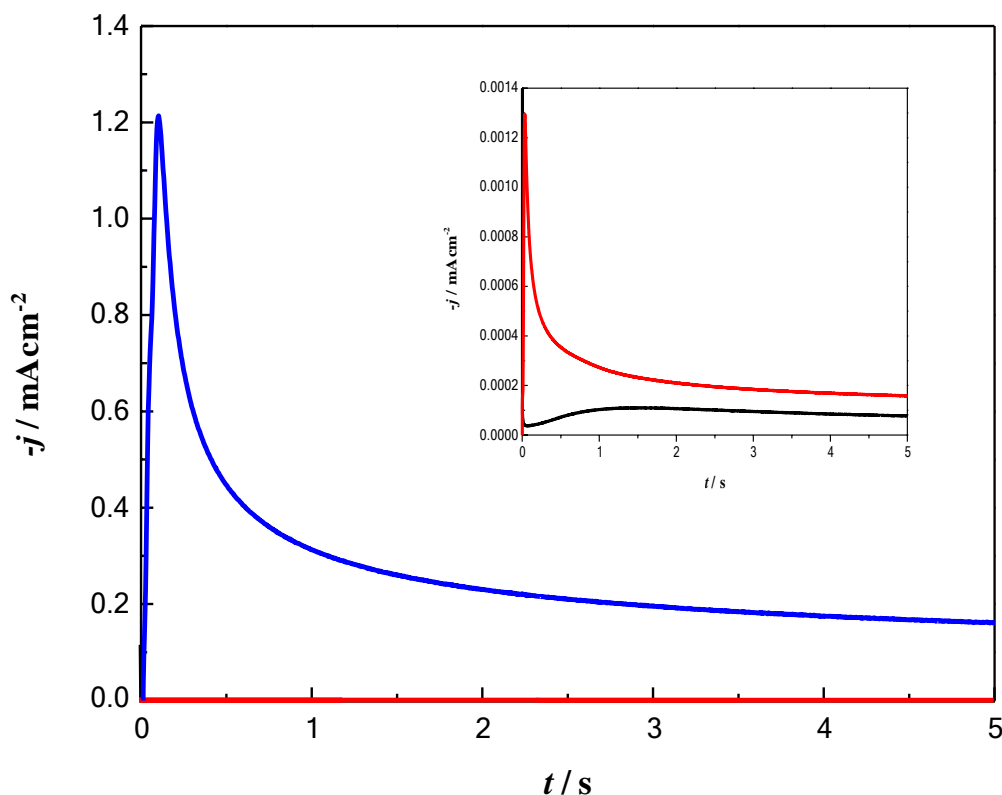


Figura 2. Transitorios potenciostáticos de corriente experimentales obtenidos para los sistemas: Cu (línea negra), Pd (línea roja) y Pd-Cu (línea azul), a un potencial de -0.86 V.

Al aplicar el potencial de -0.86 V para todos los casos, se observó un aumento de corriente que alcanza un pico claro, seguido por disminución de corriente. Se puede observar

además que la especie bimetalica alcanza una mayor densidad de corriente, en comparación a las especies monometalicas aunque a tiempos similares a la electrodeposición de Pd. El aplicar potenciales más negativos reduce el tiempo en el que ocurre la nucleación de los primeros cúmulos de Cu, Pd y Pd-Cu. Para el caso particular de las NPs de Pd-Cu y la aplicación de potenciales mas positivos en el intervalo de -0.64 a -0.80 es apreciable la presencia de dos picos máximos que sugieren la electrodeposición de Cu(II) y Pd(II) por separado como se muestra en la Figura 3. La evidencia de la VC no muestran dos picos como el caso de los transitorios potenciostáticos.

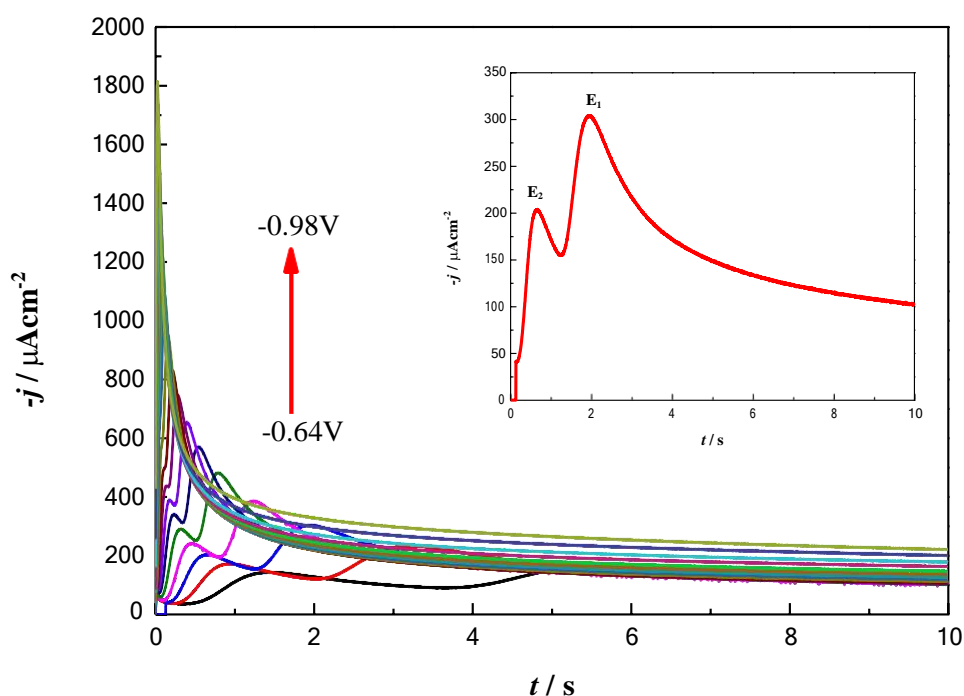


Figura 3. Familia de transitorios experimentales de densidad de corriente potenciostática registrados en el sistema 5mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 5mM PdCl_2 , disueltos en la mezcla eutéctica relina a 70 °C para diferentes potenciales aplicados, indicados en la figura (en V). El recuadro muestra el transitorio de densidad de corriente potenciostática registrado en las mismas condiciones para un potencial de -0.68 V.

Como un primer paso en el análisis para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento de las NPs de Pd-Cu, usando los resultados obtenidos: 1) de las voltamétricas cíclicas a diferentes velocidades; 2) curvas potenciostáticas a diferentes potenciales, para las especies monometalicas, fue posible determinar el coeficiente de difusion empleando la Ec. Berzins Delahay, el modelo de nucleación y crecimiento 3D controlado por difusion propuesto por

Heerman & Tarallo [8] y el modelo Palomar-Pardave *et al.* [7] característico de las reacciones electroquímicas concomitantes (reducción de agua contenida en el DES) que ocurren simultáneamente en las superficies de los núcleos en crecimiento de Pd. La Tabla 1 muestra la comparación entre los resultados obtenidos para el coeficiente de difusión empleando las diferentes ecuaciones y modelos empleados.

Tabla 1. Comparación del coeficiente de difusión de las especies monometálicas.

Electrodo	Metodología	Este trabajo			Referencia
		Ec. Berzins Delahay	Modelo Heerman y Tarallo	Modelo de Palomar Pardavé <i>et al.</i>	
GCE/CuNPs	Electrodeposición potenciosática en	$3.073 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.27 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$4.67 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 50 mM CuCl ₂ [6]
GCE/PdNPs	DES	$1.067 \times 10^{-8} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.23 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.26 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$	$1.65 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, 5 mM PdCl ₂ [7]

Del comportamiento de las curvas obtenidas en la Figura 3 para diferentes potenciales muestra que la corriente máxima para ambos picos catódicos a los E_1 y E_2 , aumenta a medida que aumenta el potencial, mientras que el tiempo en el que aparecen se hace menos, comportamiento predicho por el modelo de Scharifker y Hills [9]. Teniendo esto en cuenta los resultados cronopotométricos se compararon individualmente con los propuestos por el modelo de Scharifker e Hills (SH), que describe dos casos límite de nucleación y crecimiento electroquímico de cúmulos metálicos; instantáneo (todos los núcleos formados inmediatamente después del potencial aplicado con tamaños semejantes) y progresiva. La comparación entre los transitorios $j-t$ experimentales en la forma adimensional y los correspondientes casos límite del modelo SH se muestra en la Figura 4, para un potencial aplicado de -0.74 V.

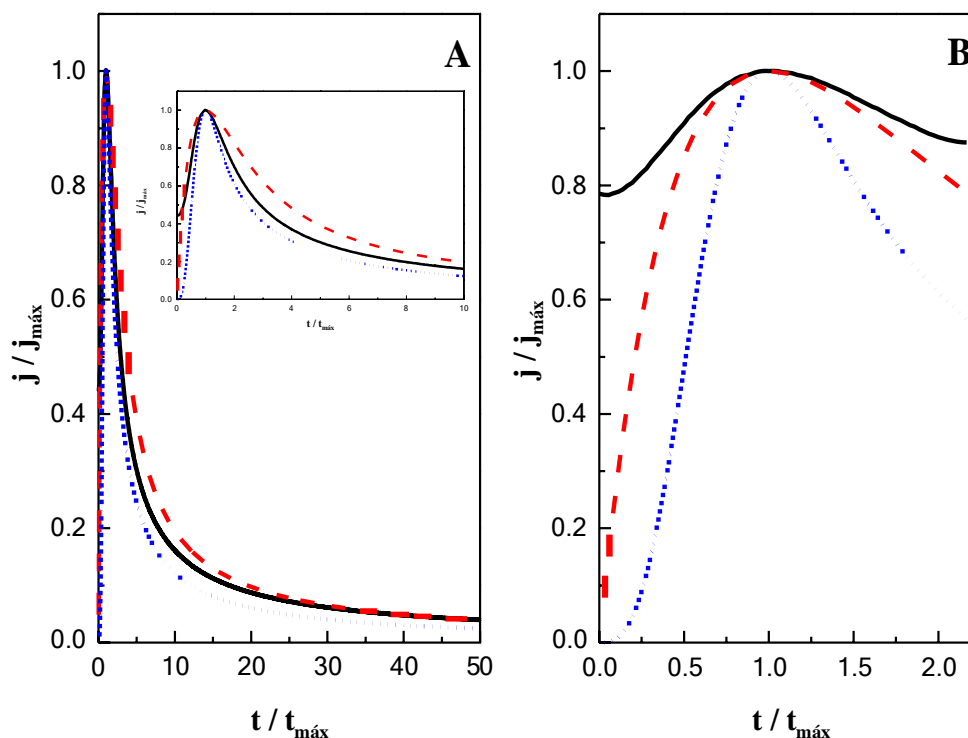


Figura 4. Tramas no dimensionales de $j/j_{\text{máx}}$ vs $t/t_{\text{máx}}$ para un potencial aplicado de -0.74 V; experimental (\circ), instantáneo (---) y progresiva (.....). A) describe lo que ocurre al pico catódico en el E_1 y B) describe lo que ocurre al pico catódico en el E_2 .

Para el caso del pico catódico en el E_1 en todos los potenciales evaluados mostró un comportamiento medio entre los casos límite del modelo SH, en el caso del pico catódico en el E_2

todos los potenciales evaluados tienen un comportamiento ligeramente superior al caso límite de nucleación instantánea.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado a partir del análisis de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente, es posible electrodepositar NPs de Pd-Cu sobre el GCE, empleando el medio electrolítico DES y la metodología propuesta para NPs monometálicas. Además, que las contribuciones al proceso general dependen del tiempo y potencial aplicado. Se determinó el coeficiente de difusión con los modelos teóricos, son valores semejantes entre los dos modelos empleados para realizar el ajuste no lineal. Adicionalmente la comparación de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente presentaron un comportamiento intermedio entre la nucleación instantánea y progresiva para el primer pico y ligeramente superior para el segundo pico como se muestra al ajuste con el modelo de Scharifker e Hills.

5. AGRADECIMIENTOS

BTM agradece al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Azcapotzalco. Este trabajo fue realizado en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), Área Ingeniería de Materiales del Departamento de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería (DCBI). MGYM, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] Gamburg, D. Y.; Zangari, G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*; Publishing Co. Springer Science Business Media: New York, 2011.
- [2] Palomar-Pardavé, M.; Scharifker, B. R.; Arce, E. M.; Romero-Romo, M. Nucleation and Diffusion-Controlled Growth of Electroactive Centres. Reduction of Protons During Cobalt Electrodeposition. *Electrochim. Acta* **2005**, 50, 4736-4745.
- [3] Gabe, D. The Role of Hydrogen in Metal Electrodeposition Processes. *J. Appl. Electrochem.* **1997**, 27, 908-915.

- [4] Abbott, A. P.; Boothby, D.; Capper, G.; Davies, D. L.; Rasheed, R. K. Deep eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile alternatives to Ionic Liquids. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 136, 9142-9147.
- [5] Mernissi, C. A.; Sentosun, K.; Bouckennooge, P.; Vanropay, H.; Blas, S.; Terryn, H.; Ustarroz, J. Comprehensive Study of the Electrodeposition of Nickel. Nanostructures from Deep Eutectic Solvents: Self-Limiting Growth by Electrolysis of Residual Water. *J. Phys. Chem. C* **2017**, 121, 17, 9337-9347.
- [6] Sebastián, P.; Vallés, E.; Gómez, E. Copper Electrodeposition in a Deep Eutectic Solvent. First Stages Analysis Considering Cu(I) Stabilization in Chloride Media. *Electrochim. Acta* **2014**, 123, 285-295.
- [7] Juárez, M. L.; Maldonado T. B.; Montes de Oca-Yemha, M. G.; Romero-Romo, M.; Ramírez, S. M. T.; Arce, E. M.; Morales, G. P.; Mostany, J.; Palomar-Pardavé, M. Mechanism and Kinetics of Palladium Nanoparticles Electrochemical Formation onto Glassy Carbon, from a Deep Eutectic Solvent (Reline). *J. Phys. Chem. B* **2020**, 124, 3973-3983.
- [8] Heerman L.; Tarallo A. Theory of the chronoamperometric transient for electrochemical nucleation with diffusion-controlled growth. *J. Electroanal. Chem.* **1999**, 470, 70-76.
- [9] Scharifker, B., & Hills, G. Theoretical and experimental studies of multiple nucleation. *Electrochim. Acta*, **1983**, 28(7), 879-889.

NANOHOJUELAS DE HEMATITA SINTETIZADAS MEDIANTE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

EM-O21

L.M.C Pérez Pérez¹, J. Hernández Torres¹, L. Zamora Peredo¹, L. García González¹, M. García Hipolito², P. E. Cardoso Ávila³, A. Báez Rodríguez¹.

¹Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz 94294, México.

²Instituto de Investigaciones en Materiales-UNAM, México.

³Centro de Investigaciones en Óptica, León Guanajuato, México.

*E-mail: adbaz@uv.mx

RESUMEN

El objetivo del desarrollo de los avances tecnológicos, radica en la optimización de los procesos, en este caso de síntesis de nanomateriales. El presente trabajo, presenta la obtención de nanohojuelas de hematita. La síntesis implementada consistió en anodización electroquímica en combinación con tratamiento térmico. Se utilizaron láminas de hierro 99.9 % de pureza como ánodo y una barra de grafito como cátodo en un medio electrolítico de fluoruro de amonio, agua y etilenglicol. La variable fue el tiempo de anodizado, 5 minutos, 10 minutos, 15 minutos y 20 minutos, en los cuales se obtuvo una superficie homogénea de partículas, nanobarras y combinación de nanobarras con partículas respectivamente. La morfología cambió a nanohojuelas cuando se sometieron a tratamiento térmico. Las dimensiones de los anchos de las nanohojuelas oscilaron de 150 nm a 390 nm y espesores de las hojuelas de 28 a 48 nm, en tiempos relativamente cortos de tratamiento térmico (2 horas). La composición química obtenida consistió en mezcla de fases de hematita y magnetita, verificadas por las técnicas de espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X y mediante reflectancia difusa se determinó que las nanohojuelas absorben en un rango espectral de 300 a 800 nm.

Palabras Clave: Nanopartículas, Nanohojuelas, Espectroscopía Raman, Hematita.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años ha habido un incremento en el estudio de las nanoestructuras debido a las propiedades que presentan en particular se han estudiado nanoestructuras de óxidos metálicos para diferentes aplicaciones, dentro de las que destacan las aplicaciones opoelectrónicas [1]. El gran interés existente para reducir materiales a escala nanométrica, radica en las propiedades únicas que se llegan a obtener, propiedades adquiridas debidas al control de tamaño y morfología [2].

El óxido de hierro, en específico, la fase hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), el cual es el óxido de hierro mas estable química y termodinámicamente, es considerado un material de importancia debido a sus propiedades como baja toxicidad, bajo costo de producción, estabilidad en un amplio rango de pH y acumulación de el 40 % de la energía solar [3], por lo tanto ha sido motivo de estudio para diversas aplicaciones destacando actividades fotocatalíticas, baterías, biosensores [4], detección y remoción de metales pesados [3] y sustratos SERS [5]. Distintas morfologías se han reportado en la literatura, nanobarras, nanopartículas, nanocables, nanotubos, nanoflores [6] y nanohojuelas [7], estas ultimas son de interés debido a su gran área de superficie y mayor absorción de luz [4].

Las técnicas para obtención de este tipo de morfologías de nanohojas, nanohojuelas y nanohilos de hematita, principalmente se da mediante la síntesis de oxidación térmica [8], con temperaturas de hasta 500 °C y tiempos largos, incluso de 10 horas [9], [8].

A pesar de que la síntesis de oxidación térmica es fácil de realizarse, es de importancia mencionar que la tasa de crecimiento es relativamente lenta, sin embargo la técnica de anodización electroquímica, gracias a que es una técnica de bajo costo, reproducible y escalable, es considerada una alternativa para disminuir los tiempos de crecimiento de las estructuras de óxidos metálicos [10], es por ello que en este trabajo se combinó la síntesis de anodización electroquímica con la oxidación térmica para obtener una superficie homogénea estructurada de nanohojuelas y disminuyendo el tiempo de crecimiento.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Anodización electroquímica

2.1.1. Preparación de la lámina de hierro

Se utilizaron láminas de hierro con una pureza de 99.9 % con dimensiones de 1 cm x 1 cm y 0.5 mm de espesor. Las láminas se limpiaron en un baño ultrasónico por 5 minutos con etanol, posteriormente por inmersión se limpiaron en una solución nital para eliminar residuos de óxidos presentes en la lámina, acción siguiente se limpiaron en un baño ultrasónico por 5 minutos con acetona y finalmente con agua desionizada.

2.1.2. Anodización electroquímica

La preparación de la solución electrolítica consistió en 1.2 molar de fluoruro de amonio (NH_4F) (Q. Meyer), 3 % volumen de agua y etilen glicol (Golden Bell). La preparación de la celda electrolítica se realizó con dos electrodos, un cilindro de grafito como cátodo y una lámina de hierro como ánodo, sumergidos en el electrolito preparado, conectados a una fuente de alimentación GOPHERT, modelo CPS-3205 II. El tiempo de anodización fue la variable principal y se trabajó con tiempos de 5, 10, 15 y 20 minutos a un potencial aplicado de 30 Volts.

2.1.3. Oxidación térmica

Las muestras se sometieron a tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C en un ambiente de aire durante un tiempo de 2 horas, con la finalidad de cristalizar el material y obtener la morfología de nanohojuelas.

2.2. Caracterización

Se realizaron caracterizaciones de morfología mediante microscopía electrónica de barrido, composición química, por las técnicas de espectroscopía Raman y difracción de rayos X y por último, se obtuvieron espectros de absorbancia, por la técnica de reflectancia difusa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el proceso de anodización electroquímica fue posible generar el crecimiento de una capa de óxido de hierro sobre la superficie de las láminas de hierro. Acción siguiente, las muestras anodizadas fueron sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C durante un periodo de 2 horas, con la finalidad de cristalizar el material a la fase deseada. La Figura 1, muestra un esquema de la metodología a seguir para el crecimiento de las nanohojuelas de hematita sobre la láminas de hierro.

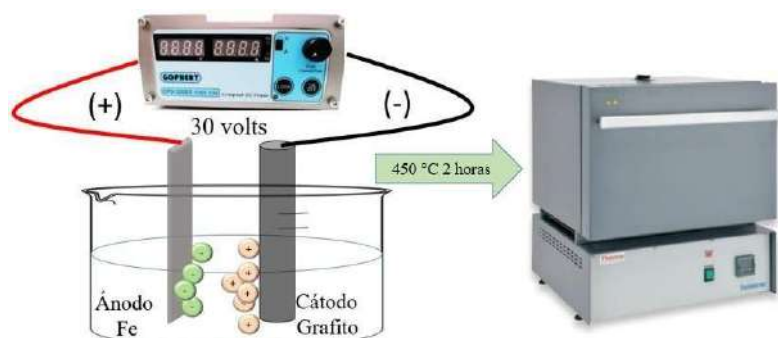


Figura 1. Esquema general de la síntesis para obtención de nanohojuelas de hematita.

La variable a estudiar fue el tiempo de anodizado, comenzando en 5 minutos hasta llegar a 20 minutos en intervalos de 5 minutos. De acuerdo con el análisis de morfología se observaron partículas sobre la superficie anodizada y al ser sometidas a tratamiento térmico la morfología cambió a nanohojuelas, en la siguiente Tabla I, se presenta el listado de las morfologías obtenidas en los diferentes tiempos de anodizado y tratamiento térmico con sus respectivas mediciones.

Tabla I. Morfología de óxido de hierro obtenida mediante anodización electroquímica

Tiempo de anodizado (minutos)	Morfología sin tratamiento térmico	Medición (diámetro nm)	Morfología con tratamiento térmico	Medición (nm)	
				Espesor	Ancho
5	Partículas esféricas	118	Hojuelas	28	150
10	Partículas esféricas	90	Hojuelas	31	308
15	Barras	98	Hojuelas	48	389
20	Partículas	170	Hojuelas	43	209

En la Figura 2 se presentan micrografías SEM de las nanoestructuras obtenidas mediante la síntesis de anodización electroquímica y tratamiento térmico. En la Figura 2 a), se observa el crecimiento de una superficie homogénea nanoestructurada con morfología de nanopartículas esféricas [11], dicho comportamiento corresponde a un tiempo de 10 minutos. Al aumentar el tiempo de anodizado al minuto 15, las esferas tienden a aglomerarse dando lugar a la formación de nanobarras [11], en un tiempo de 20 minutos, la aglomeración de nanopartículas tienden a destruirse, esto puede ser a que el tiempo de reacción rompe el equilibrio químico y el óxido se disuelve con el electrolito. Cuando se aplicó tratamiento térmico a los sustratos, la morfología cambió de nanopartículas a nanohojuelas, como se aprecia en la Figura 2 b).

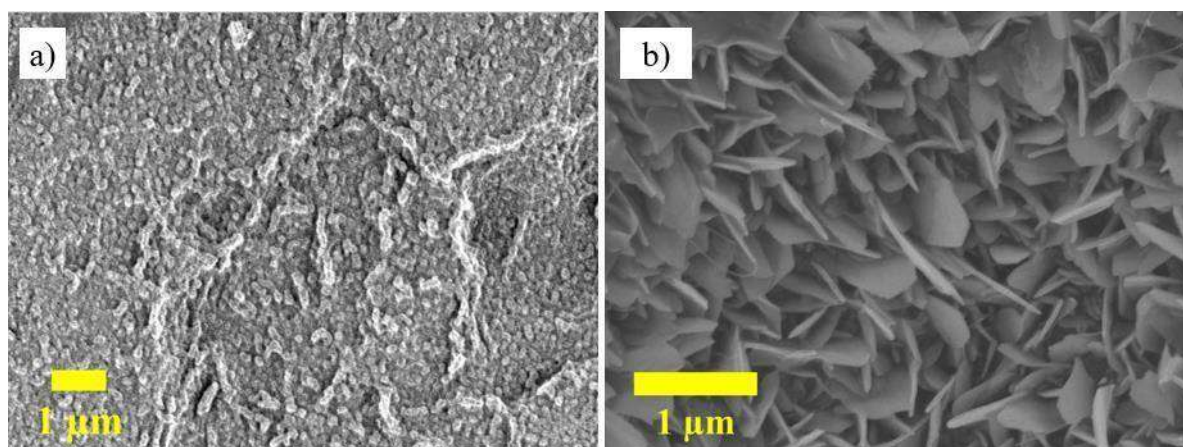


Figura 2. Micografías SEM de nanoestructuras de óxido de hierro. a) Partículas anodizadas a un tiempo de 10 minutos, b) Nanohojuelas de hematita.

La literatura menciona que los posibles fenómenos intervinientes para la presencia de nanohojuelas al realizar un tratamiento térmico en un ambiente de aire, puede deberse a la liberación de iones flúor durante el recocido y a su vez intervienen en la cristalización del hierro [12], eliminación de iones hidroxilo [2] y una quimisorción de los iones de oxígeno en la superficie gracias a los puntos de nucleación de los iones de hierro expuestos superficialmente. La morfología de nanohojuelas, nanohojas, nanovarillas, son propias de un tratamiento térmico en atmósfera de aire de este material, sin embargo, para la obtención de dichas morfologías, los tiempos llegan a ser extremadamente largos (de entre 5 a 10 horas) [13], [14], en este proyecto, el tiempo de obtención de nanohojuelas se reducen con un tratamiento térmico por un periodo de 2 horas, esta reducción puede ser influenciada por la capa de óxido generada con anterioridad por la técnica de anodización electroquímica, sirviendo como puntos de nucleación para una superficie homogénea nanoestructurada.

Las caracterizaciones correspondientes para determinar la fase obtenida, fueron espectroscopía Raman y Difracción de rayos X, en ambas técnicas se encontró una mezcla de fases de hematita con magnetita.

El óxido de hierro en fase hematita, presenta 7 modos de vibración activos Raman, dos modos A_{1g} (225 y 498 cm^{-1}) y 5 modos E_g (247, 290, 300, 412, y 613 cm^{-1}) [15], [16], sin embargo el espectro Raman presentado en la siguiente Figura 3 a), presenta dos modos vibracionales correspondientes a $Eu(Lo)$ y $2Eu(LO)$ atribuidos a desorden en la red cristalina [17], [18] y un tercer modo centrado a 820 cm^{-1} correspondiente a la fase magnetita de óxido de hierro, por lo tanto se obtuvo una mezcla de fases. La fase magnetita se justifica por el mecanismo de oxidación del hierro, el cual crece en capas, siendo la magnetita la fase que se encuentra al lado del metal, seguido por la capa de hematita. La magnetita se oxida por encima de los 400 °C para dar formación a la fase hematita [19]. Mediante difracción de rayos X, se corroboró la mezcla de fases obtenidas por espectroscopía Raman, como se puede apreciar en la Figura 3 b).

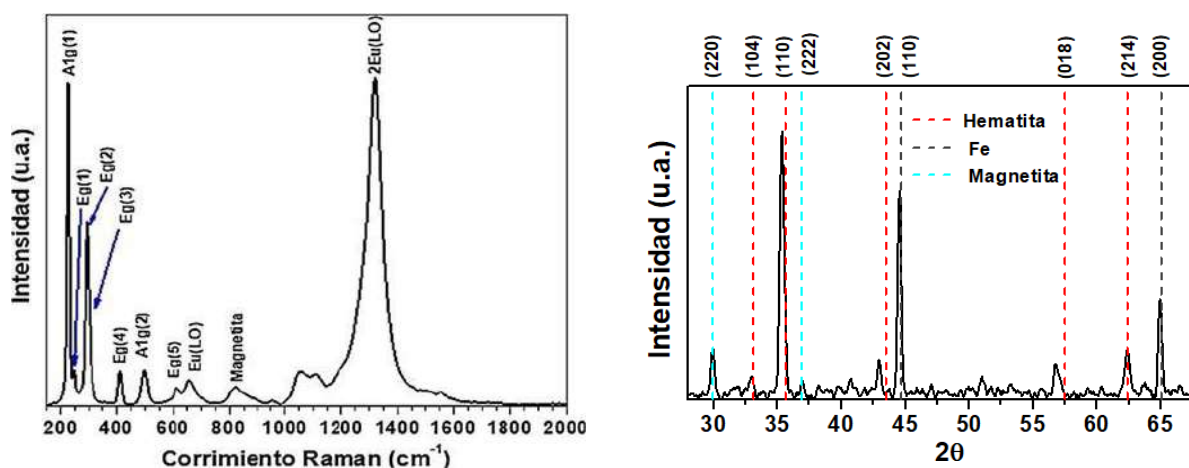


Figura 3. a) Espectro Raman de sustratos de óxido de hierro anodizado y con tratamiento térmico y b) Difractograma de sustrato de óxido de hierro anodizado y tratamiento térmico.

La técnica de reflectancia difusa fue utilizada para conocer el rango de absorbancia de las nanoestructuras de hematita, y como resultado se obtuvo que las nanoestructuras absorben en un rango de 300 a 800 nm como se muestra en la Figura 4, este comportamiento es consistente con la literatura [20]. Se observó la mayor absorción en la región UV. El espectro se dividió en tres zonas diferentes, correspondientes a las siguientes transiciones [20]:

1. Zona 1 de 250 a 400 nm:

- 290 a 310 nm: transiciones de campo de ligando ${}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4T_1({}^4P)$
- 360 a 380 nm: ${}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4E({}^4D)$ y ${}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4T_1({}^4D)$
- 2. Zona 2 de 400 a 600 nm:
 - 485 a 550 nm: ${}^6A_1({}^6S) + {}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$
 - 430 nm: contribuciones de: ${}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4E, {}^4A_1({}^4G)$
- 3. Zona 3 de 600 a 780 nm:
 - 640 nm: transición de campo de ligando ${}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4T_2({}^4G)$
 - 535 nm: transiciones entre bandas [${}^6A_1({}^6S) + {}^6A_1({}^6S)$ a ${}^4T_1({}^4G) + {}^4T_1({}^4G)$]

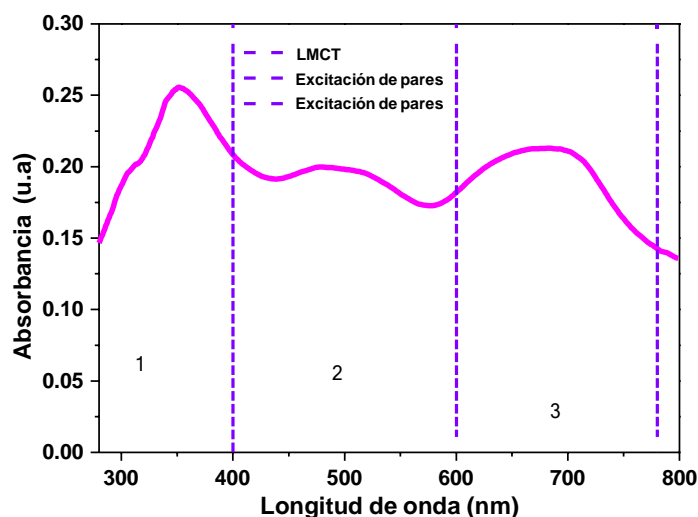


Figura 4. Espectro de absorción de nanohojuelas de hematita.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron resultados de las propiedades de nanohojuelas de hematita sintetizadas mediante anodización electroquímica en combinación con tratamiento térmico, esta combinación de técnicas fue de utilidad para disminuir el tiempo de síntesis para la obtención de las nanohojuelas. Se encontró que al utilizar un medio electrolítico de 1.2 molar de NH_4F , agua y etilen glicol, es posible obtener partículas de óxido de hierro, al incrementar el tiempo de anodizado estas partículas suelen incrementar en diámetro y al ser sometidos a tratamiento térmico, la morfología cambia a nanohojuelas. El tamaño de las nanohojuelas sintetizadas se encuentran en los rangos de 150 a 400 nm para el ancho y de espesor se encuentran en dimensiones de 28 a 50 nm. Se determinó mediante las técnicas de espectroscopía Raman y Difracción de rayos X una mezcla de fases de óxidos (hematita y magnetita) y la técnica de

reflectancia difusa se utilizó para conocer el rango de absorción del material, encontrado en 300 a 800 nm.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Doctorado en Materiales y Nanociencia del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana por el apoyo de establecimientos y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca con el número de cvu 764855.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Ben Ayed, M. Ajili, J. M. Garcia, A. Ziouche, J. L. C. Kramer, and N. K., *Optik (Stuttg.)*, **219**, (2020).
- [2] G. Ali, Y. J. Park, A. Hussain, and S. O. Cho, *Nanotechnology*, **30**, (2019)..
- [3] L. M. C. Pérez-Pérez, A. Báez-Rodríguez, L. García-González, J. Hernández-Torres, O. Velázquez-Camilo, and L. Zamora-Peredo, *MRS Adv.*, **4**, 53 (2019).
- [4] J. F. Mir, S. Rubab, and M. A. Shah, *Chem. Phys. Lett.*, **753**, (2020).
- [5] D. Bekana, R. Liu, S. Li, and J. F. Liu, *Sensors Actuators, B Chem.*, **286**, (2019).
- [6] M. Muhajir, P. Puspitasari, and J. A. Razak, *J. Mech. Eng. Sci. Technol.*, **3**, 2 (2019).
- [7] J. F. Mir, S. Rubab, and M. A. Shah, *Chem. Phys. Lett.*, **753**, (2020).
- [8] W. Junqing, D. Shaozhi, X. Ningsheng, and C. Jun, *Nanotechnology*, **2**, (2017),
- [9] M. Zhong, Z. Liu, H. Yu, X. Zhong, D. Zeng, and R. V. Ramanujan, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **13**, 2 (2013).
- [10] L. Zamora Peredo, A. Ceballos Valle, A. Baez, J. Hernández-Torres, L. García-González, and R. Orozco-Cruz, *ECS Trans.*, **94**, 1 (2019).
- [11] Z. Zhang, M. F. Hossain, and T. Takahashi, *Mater. Lett.*, **64**, 3 (2010).
- [12] J. Li, A. Balaji, and T. K. Sham, *J. Electron Spectros. Relat. Phenomena*, **220**, (2017).
- [13] D. Bekana, R. Liu, S. Li, Y. Lai, and J. F. Liu, *Anal. Chim. Acta*, **1006** (2018).
- [14] L. Yuan *et al.*, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.*, **177**, 3 (2012).
- [15] M. Testa-Anta, M. A. Ramos-Docampo, M. Comesaña-Hermo, B. Rivas-Murias, and V.

Salgueiriño, *Nanoscale Adv.*, **1**, 6 (2019).

- [16] L. Wang, T. Nakajima, and Y. Zhang, *J. Mater. Chem. A*, **7**, 10 (2019).
- [17] A. M. Jubb and H. C. Allen, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2**, 10 (2010).
- [18] C. Liu, Y. Xu, H. Luo, W. Wang, Q. Liang, and Z. Chen, *Chem. Eng. J.*, **363**, (2019).
- [19] N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *INTRODUCTION TO THE High Temperature Oxidation of Metals*, 2nd Ed., (2005).
- [20] T. Zhai and J. Yao, *One-Dimensional Nanostructures Principles and Applications*. New Jersey: Wiley, 2013.

Síntesis y evaluación de nanopartículas de Pt soportadas sobre estructuras de carbón para oxidación de carbohidratos

EM-O22

E. Castañeda-Morales¹, L.F. Chen, A. Manzo-Robledo

¹ Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas-IPN
UPALM, C. P. 07738, CDMX.

*E-mail: amanzor@ipn.mx

RESUMEN

Nanopartículas de platino sintetizadas fueron soportadas en alótopos de carbón tales como vulcan (CV) y negro de humo (NDH) con el fin de estudiar la actividad electrocatalítica entre ambos materiales durante la oxidación en medio ácido (H_2SO_4) de una variedad de carbohidratos tales como glucosa, fructosa y sacarosa en aplicaciones de generación de electricidad usando pilas de combustible. El efecto del soporte, la interacción interfacial de grupos funcionales (aldehídos, cetonas) y los procesos de transporte de carga y de masa a distintas concentraciones de molécula de prueba fueron estudiados usando técnicas electroquímicas.

Palabras Clave: nanopartículas, carbohidratos, electrooxidación, fenómenos de transferencia, efecto del soporte, celda de combustible

1. INTRODUCCIÓN

La demanda energética a nivel mundial ha tenido un incremento sustancial ya que el ser humano requiere más energía para procesos de extracción, fabricación, manufactura y uso cotidiano. Debido a esto, se ha generado interés por desarrollar nuevos sistemas de generación de energía renovables basados en fuentes alternas que sean amigables con el ambiente a un bajo costo [1]. Una alternativa es la producción de energía a partir de recursos biológicamente disponibles. En este tipo de sistemas el combustible más utilizado ha sido el hidrógeno. Sin embargo, la generación y el almacenamiento de este elemento químico presentan algunos inconvenientes que actualmente limitan su empleo.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que están proyectados a tener una gran aplicación como fuentes alternativas de energía con respecto a los combustibles fósiles [2]. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas está ligado a su versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias obtenidas en la transformación de energía química en energía eléctrica.

Bajo este contexto, para satisfacer las aplicaciones en celdas de combustible, se requieren electrocatalizadores activos para la electrooxidación de azúcares debido a su potencial en tecnologías de generación de energía. En este sentido, la glucosa es una alternativa para llevar a cabo esta función debido a su alta eficiencia de conversión de energía, bajo costo, baja toxicidad, además de ser el carbohidrato más abundante de la naturaleza [3].

Debido a esto ha surgido el interés de estudiar nanomateriales basados en carbono que sean electroactivo en la oxidación de compuestos orgánicos, facilitando la transferencia de carga y de masa durante los procesos redox [4]. En este trabajo, materiales basados en carbono tales como negro de humo y carbón vulcan fueron empleados como matriz de soporte para nanopartículas de platino selectivas hacia en las reacciones de electro-oxidación de azúcares.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional a tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 50 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un sistema de recirculación.

2.1.2. Preparación de Electroodos

El electrodo de trabajo utilizado en el sistema electroquímico tiene un area geométrica de 0.0706 cm². Como electrodo de referencia se utilizó RHE y como contraelectrodo una barra de grafito. La superficie del electrodo de trabajo fue pulida mecánicamente con alumina. Como solución electrolítica se utilizó H₂SO₄ 0.5M. La concentración de los azúcares (glucosa, fructosa y sacarosa) se varió a diversas cantidades para evaluar los fenómenos de transferencia de carga y masa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

La Figura 1 muestra la caracterización electroquímica de platino soportado en carbón vulcan XR-72 y negro de humo, con un 10% de carga metálica. Se empleó la técnica de voltametría cíclica (CV) en una solución de 0.5 M H₂SO₄ saturada con argón.

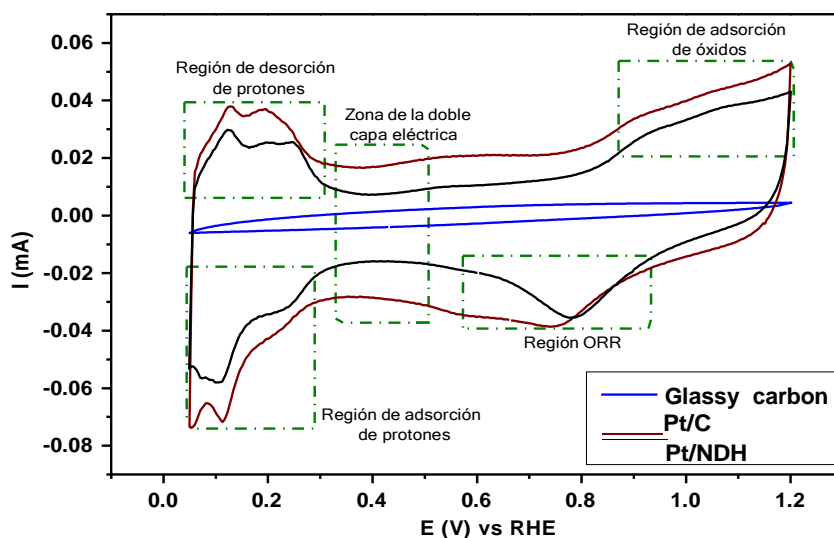


Figura 1. Perfil corriente-potencial de Pt/C y Pt/NDH en H_2SO_4 0.5 M. Solución saturada con argón. Velocidad de barrido 50 mV/s.

Previo a la evaluación con las moléculas de prueba, se realizó la activación de los catalizadores en una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V vs RHE fijando el potencial de inicio a circuito abierto por 20 ciclos hasta que el perfil corriente-potencial permaneció estable. En estos perfiles se observan las regiones características de platino policristalino: i) La región de adsorción/desorción de hidrógeno ii) la región de la doble capa eléctrica y iii) la zona de adsorción/desorción de óxidos.

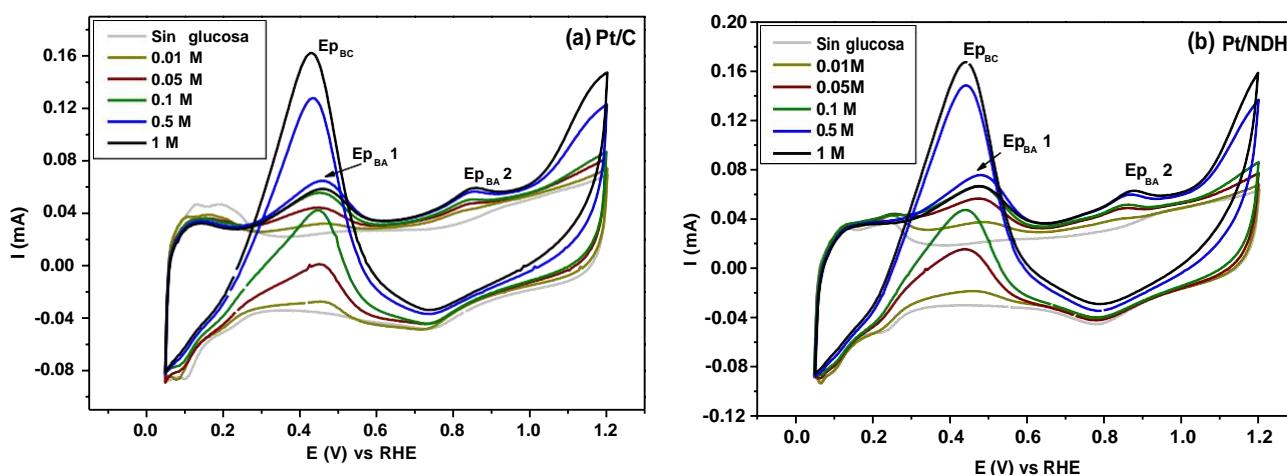


Figura 2. Perfil corriente-potencial de a) Pt/C y b) Pt/NDH en H_2SO_4 0.5 M variando la concentración de glucosa. Velocidad de barrido 50 mV/s Solución saturada con argón.

Por otro lado, en la Figura 2 se presentan los perfiles relacionados con la actividad y la influencia del transporte de masa en la reacción de electro-oxidación de glucosa a diferentes concentraciones en la interfaz de los catalizadores Pt/C y Pt/NDH en solución ácida. Los picos EpBA 1, EpBA 2 y EpBC están asociados a la interacción-electro-oxidación de glucosa en la superficie de los materiales en estudio.

Durante el barrido anódico se observan dos picos atribuidos a la oxidación de glucosa, (EpBA 1 y EpBA 2). Durante el barrido catódico, se observa un pico con una mayor magnitud de corriente (EpBC). Estos picos redox son característicos de la oxidación de glucosa; indicando, además, que una gran cantidad de especies permanecen adsorbidas en la superficie del electrodo; oxidadas

durante el barrido en dirección catódica. Los comportamientos redox en ambos materiales indican que el platino tiene una alta selectividad para oxidar glucosa en medio ácido. Cabe mencionar que los electrocatalizadores con la mejor actividad redox presentan corrientes de oxidación más altas en el barrido anódico, por lo que las propiedades catalíticas del material juegan un papel crucial en el proceso redox en turno.

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores basados en platino y soportados en carbono fueron sintetizados. La magnitud de corriente durante oxidación de diferentes tipos de azúcares está ligada a la naturaleza intrínseca del compuesto en turno (i.e. grupos funcionales). Por ejemplo, isómeros como la fructosa presentaron baja actividad durante polarización en la interfaz de los materiales estudiados.

Estos procesos redox también pueden ser afectados por el transporte de masa (i.e. peso molecular, concentración) hacia y desde el seno de la solución, dependiendo de la molécula de prueba en turno. Bajo este contexto, ha sido demostrado en este reporte que el electrocatalizador Pt/NDH presenta una actividad catalítica más alta para posibles aplicaciones en la electro-oxidación de azúcares debido a una mejor interacción entre el metal y el soporte.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su gratitud al laboratorio de electroquímica y corrosión ESIQIE-IPN, así como el apoyo otorgado por CONACyT y BEIFI a través del proyecto 20210066.

6. REFERENCIAS

- [1] O. Ellabban, H. Abu-Rub, F. Blaabjerg, *Renew. Sust. Energ. Rev.* **39** 748–764. (2014)
- [2] B.C.H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, **414** 345–352 (2001)
- [3] D. Basu, S. Basu, *Electrochim. Acta*, **55** 5775–5779 (2010)
- [4] D. Basu, S. Basu, *Electrochim. Acta*, **56** 6106–6113 (2011)

Influencia del Tratamiento Térmico en el Comportamiento Corrosivo de las Aleaciones Aluminio-Litio AA2099 Y AA2055

EM-O24

J.D Baena Úsuga¹, Gaona Tiburcio¹, J. A. Cabral Miramontes¹, F. Almeraya Calderón¹
¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*E-mail: falmeraya.uanl.ciiia@gmail.com

RESUMEN

Recientemente, las aleaciones de Al-Li han llamado la atención por su uso en estructuras críticas de peso y rigidez utilizadas en aplicaciones aeronáuticas, aeroespaciales y militares ya que presentan mejores propiedades, como baja densidad y alta resistencia específica en comparación con las aleaciones comerciales de Aluminio. Estos parámetros (densidad y resistencia específica) no solo son factores de medición de rendimiento de los materiales aeroespaciales, también permiten controlar las dimensiones de la aeronave y los componentes aeroespaciales por medio de las propiedades de la tolerancia al daño y durabilidad. La adición de litio (no mayor al 1.8%) es clave para la reducción de la densidad (por cada 1 % de litio existe una reducción del 3% equivalente a 0.079g/cm³) y un incremento en el módulo elástico (aprox. por cada 1% de litio incrementa un 6%). El objetivo de este estudio es determinar la susceptibilidad a la corrosión localizada de las aleaciones de Aluminio-Litio AA2099 y AA2055 con distintos tratamientos térmicos, T8, T6 y T0 en una solución ácida (H₂SO₄ 1%) y en una solución salina (NaCl 3.5%). Se caracterizó electroquímicamente con la técnica de Curva de Polarización Potenciodinámica.

Palabras Clave: Aluminio-Litio, Corrosión localizada, Curvas de Polarización Potenciodinámicas.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 30 años la industria aeronáutica ha buscado la mejora continua en los aluminios en términos de propiedades mecánicas, alta resistencia específica y alta rigidez específica para el amplio espectro de aplicaciones estructurales de los fuselajes de los aviones. De 1930 a 1980, se desarrolló una variación de las aleaciones de aluminio que fueron clave para la producción de aviones. Dentro de estas aleaciones la AA7075 y AA7050, se usan principalmente para aplicaciones de placas gruesas, como largueros y costillas de alas, y la aleación AA2024, que se usaba y se siguen usando para láminas de fuselaje, cubiertas de alas inferiores y varias extrusiones [1].

El principal ajuste en el que se centró la industria aeronáutica fue en mejorar la resistencia, la tenacidad, la tolerancia al daño y el rendimiento del material bajo tensión y corrosión, lo cual se logró para la serie 7xxx, sin embargo, no se obtuvo una mejora en la densidad y el módulo elástico. Por esto fue necesario la adición de litio (no mayor al 1.8%) que es fundamental para la reducción de la densidad (por cada 1 % de litio existe una reducción del 3% equivalente a 0.079g/cm³) y un incremento en el módulo elástico (aprox. por cada 1% de litio incrementa un 6%) [2, 3].

La tercera generación de aleaciones de Aluminio-Litio ha demostrado que puede superar los problemas identificados, incluida la anisotropía de propiedades, elongación bajo tensión, tenacidad deficiente a la fractura, baja resistencia a la corrosión y baja resistencia a la temperatura. Aleaciones de tercera generación como la AA2099 tiene un alto contenido de litio del 1,8% que mejora las propiedades específicas y el desarrollo y refinamiento de la composición, el temple y la microestructura de esta aleación han permitido que se use de manera comercial de acuerdo con AMS 4458 y ya se puede encontrar en el fuselaje, la estructura del piso, en vigas transversales, rieles de asientos, rieles falsos, cabina, revestimiento del fuselaje, estructuras de piso de bahía de emergencia y racks electrónicos del avión A380 de Airbus [1].

Sin embargo, debido al contenido de Litio y del proceso termo mecánico en el cual es sometido estas aleaciones van presentando un problema de anisotropía en las propiedades mecánicas, esta anisotropía se puede disminuir y aumentar el rendimiento de la aleación con un proceso de tratamiento térmico [3].

Como la mayoría de las aleaciones de aluminio de grado aeronáutico y aeroespacial, las propiedades mecánicas de las aleaciones de Aluminio-Litio de tercera generación son un resultado directo de la presencia de precipitados en su microestructura [4]. Entonces, para optimizar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión es importante optimizar el proceso de precipitación en estas aleaciones, que esto se puede llevar a cabo a través de la adición controlada de microaleaciones como son Mg, Zr, Ag y Zn, y en el control del procesamiento térmico [5].

La corrosión localizada puede ocurrir debido a las fases reactivas precipitadas dentro de la matriz y en las regiones del límite de grano [6]. En estudios previos se ha analizado la aleación Al-Li 2099 T83 inmersa en una solución de NaCl al 3.5%, en donde se presenta dos tipos de corrosión localizada, primero es debido a la distribución de partículas constituyentes de la aleación, y el segundo está relacionada directamente con la distribución de los granos [7]. En el proceso de precipitación de las aleaciones Al-Li, se reconoce que la fase T1-Al₂CuLi es la fase predominante y es considerada como el principal precipitado de endurecimiento, y estas se producen durante el envejecimiento artificial a temperaturas entre 120 y 200°C. Según los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones de Al-Li, van creando distintas precipitaciones con distintos potenciales electroquímicos con respecto a la matriz, entonces, el acoplamiento de estos dos conduce a un fenómeno conocido como acoplamiento galvánico, conduciendo así a una gran susceptibilidad a la corrosión intergranular o transgranular [8,9]. Otro factor que influye en la susceptibilidad a la corrosión en estas aleaciones, son las condiciones o medios de exposición, ya que algunas estructuras de aeronaves están expuestas cíclicamente a ambientes corrosivos y a altas temperaturas ya sea en condiciones estáticas o de vuelo [10].

El objetivo de este trabajo es estudiar el efecto de las condiciones del tratamiento térmico en el proceso de corrosión y la susceptibilidad de picado de las aleaciones AA2099 y AA2055. Ambas aleaciones se obtuvieron en una condición inicial de T8 y se les realizó un proceso de tratamiento térmico con el objetivo de obtener condiciones finales de T6 (envejecido artificial en dos etapas) y T0 (recocido). Otro factor que influye en la susceptibilidad a la corrosión en estas aleaciones, son las condiciones o medios de exposición por eso ambas aleaciones son expuestas a dos diferentes medios ácidos una solución de H₂SO₄ al 1%, esto es debido a la generación de sulfuros y nitruros en zonas industriales que conlleva finalmente a la generación de este ácido, y en una solución salina NaCl al 3.5% debido a las zonas marítimas.

Se caracterizan las aleaciones mediante la técnica electroquímica de Polarización potenciodinámica en presencia de ambientes ácidos (NaCl y H₂SO₄), esto permitirá ver el efecto de los tratamientos térmicos debido a la presencia de precipitados y a la distribución de los granos en el mecanismo de la corrosión.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Tratamientos Térmicos

Se tomaron las muestras de las aleaciones 2099-T83y 2055-T84 y se sometieron a un tratamiento térmico de envejecido artificial en dos etapas siguiendo las temperaturas y tiempos utilizados por M. Romios et.al. [11]. En la figura 1 se observa el diagrama de Tiempo-Temperatura de los diferentes procesos del tratamiento térmico de envejecido artificial de dos etapas que se aplicó en ambas aleaciones.

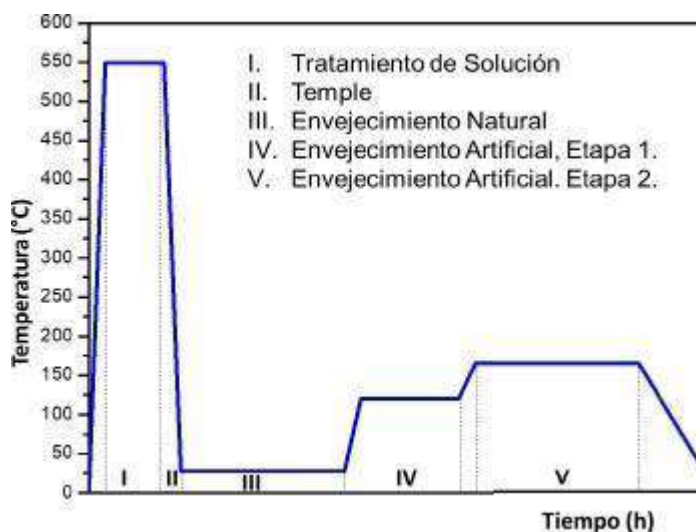


Figura 1. Diagrama de Tiempo-Temperatura para Tratamiento de envejecimiento artificial (T6).

Posteriormente se toman las muestras de las aleaciones 2099-T83y 2055-T84 del segundo grupo y se someten a un tratamiento térmico de recocido. Este tratamiento térmico consiste en

llevar el material a una temperatura de 530 °C durante 2 horas y posteriormente realizar un enfriamiento con una velocidad de enfriamiento de 28°C/hr hasta llegar a la temperatura ambiente [12, 16, 14, 15]. La velocidad de enfriamiento es sugerida para el recocido total de aleaciones de aluminio en general por el ASM Metals Handbook [16] para eliminar el endurecimiento generado por tratamientos térmicos previos. En la Tabla 1 se puede observar los parámetros de cada etapa de los procesos de los tratamientos térmicos que se aplicaron a las aleaciones.

Tabla 2. Temperatura y tiempo en cada etapa, aplicado a AA2099 y AA2055.

Muestra	C.I.	I	II	III	IV	V	Cond. Final
AA2099	T83	550°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48h)	120°C(24h)	165°C (48 h)	T6
AA2055	T84	520°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48°C)	150°C (24h)	180°C (12h).	T6
AA2099	T83	530°C (2h)	28°C/hr	-	-	-	T0
AA2055	T84	530°C (2h)	28°C/hr	-	-	-	T0

2.2. Preparación Metalografica

Se realizó la preparación metalográfica acorde a (ASTM E3-11) [62], de cada aleación en condición inicial (T83 y T84) y en condiciones finales (T6 y T0). En general todas las muestras pasaron por un proceso de corte, desbaste, pulido y ataque químico.

Para el proceso de desbaste se utilizaron lijas de carburo de silicio del grado 180 hasta llegar a el 4000. Posteriormente se realizó el acabado brillo espejo utilizando un paño y la pasta de diamante de ¼ µm. El ataque químico se realizó utilizando el reactivo de Keller (ver tabla 2) durante 25 segundos y dejando la muestra lista para realizar el análisis de microscopia óptica.

Tabla 2. Composición química de reactivo Keller

Reactivo	Cantidad [ml]
Agua destilada	190
Ácido Nítrico	5
Ácido Clorhídrico	3
Ácido Fluorhídrico	2

2.3. Microscopia Óptica

Finalizada la preparación metalográfica el paso a seguir es realizar el análisis por microscopia óptica para observar la microestructura de las aleaciones en las diferentes condiciones de tratamiento térmico T8, T6 y T0.

2.4. Microscopia Electrónica de Barrido

Como complemento a el análisis metalográfico realiza un análisis por microscopia electrónica de barrido. Se determinaron las diferentes composiciones químicas entre las diferentes fases que se presentan en las microestructuras que se analizaron mediante las técnicas de electrones retrodispersados y electrones secundarios para observar la morfología del material. Se tomaron micrografías a 2000X aumentos. Por último, se utiliza la técnica de EDS (Espectrometría de dispersión de energía dispersiva de rayos X) con el objetivo de observar la distribución de los elementos de la aleación a través de la microestructura.

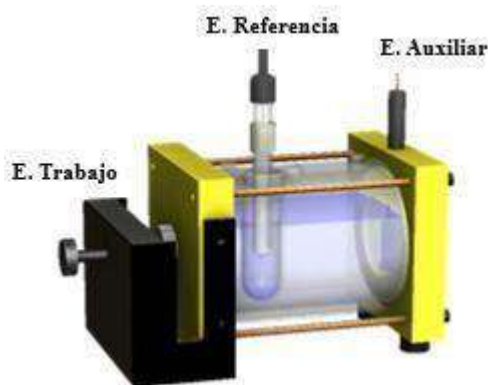
2.5. Curvas de polarización Potenciodinámica

Se realizó la prueba electroquímica de Curvas de polarización Potenciodinámica con los lineamientos de la norma ASTM-G5 para la determinación de la velocidad y mecanismo de corrosión. La prueba se realizó en 2 diferentes electrolitos para las 3 condiciones de tratamiento térmico T8, T6 y T0, ver tabla 3:

Tabla 3. Matriz experimental para curvas de polarización electroquímica.

Muestra	Tratamiento Térmico	Electrolito	
		NaCl	H ₂ SO ₄
2099	T83	X	X
2055	T84	X	X
2099	T6	X	X
2055	T6	X	X
2099	T0	X	X
2055	T0	X	X

Para realizar las pruebas se utilizó el equipo de corrosión Potenciostato/Galvanostato/ZRA marca ACM Instruments modelo Gill AC. Se utilizó un arreglo experimental de 3 electrodos. Se empleo como electrodo de trabajo las muestras a analizar de aluminio-litio de tercera generación AA2055 y AA2099, con los diferentes tratamientos térmicos de T0, T6, T83 y T84, el electrodo de referencia fue de calomel saturado y como electrodo auxiliar una rejilla de platino. En la figura 2 se muestra el arreglo experimental.

**Figura 2.** Arreglo experimental de tres electrodos para prueba electroquímica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia Óptica

En la Figura 3a y 3b, se observan las aleaciones AA2099 y AA2055 con un tratamiento térmico T8 (Tratamiento de solución, Temple, trabajo en frío y envejecimiento artificial) revelan que poseen una estructura de grano alargada, debido al trabajo en frío que se le realiza al material.

En las figuras a y b se observan microestructuras típicas no recrystalizadas de las aleaciones T8 Al-Cu-Li [17], con granos alargados. Además se observa que la aleación AA2055-T84 posee un tamaño de grano mayor y una mayor distribución de precipitados similar al esquema que se presenta en la referencia [18], esta mayor distribución de precipitados sobre las fases se le puede atribuir al elemento Plata y del Circonio que son promotores de precipitados de endurecimiento.

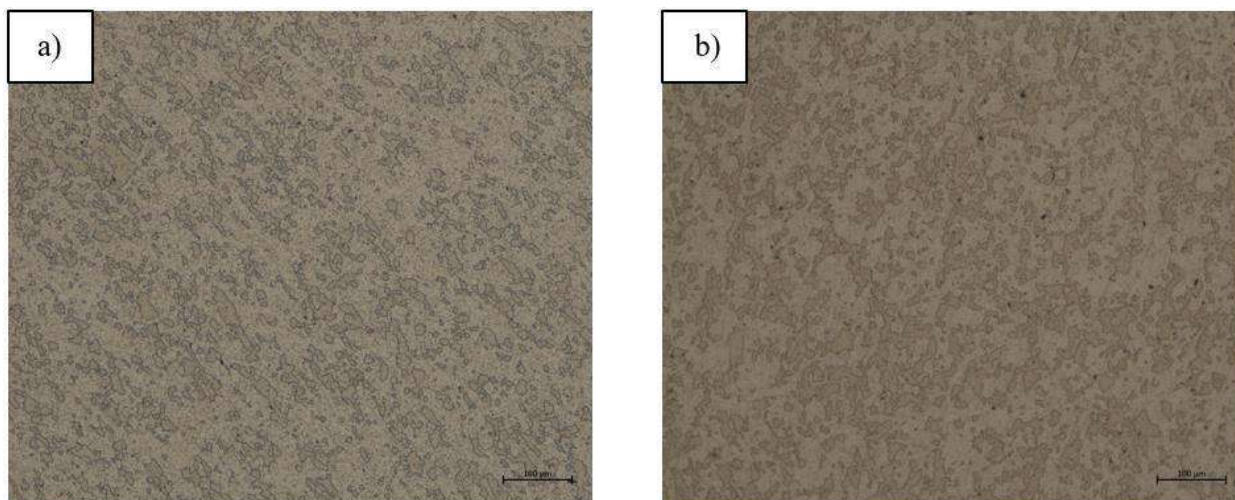


Figura 3. Microestructuras de las aleaciones de aluminio-litio: a) 2099-T83 y b) 2055-T84. 200X.

En la figura 4a y 4b, correspondiente a AA2099-T6 y AA2055-T6, respectivamente, se presentan las microestructuras obtenidas después del tratamiento de envejecimiento artificial por dos etapas

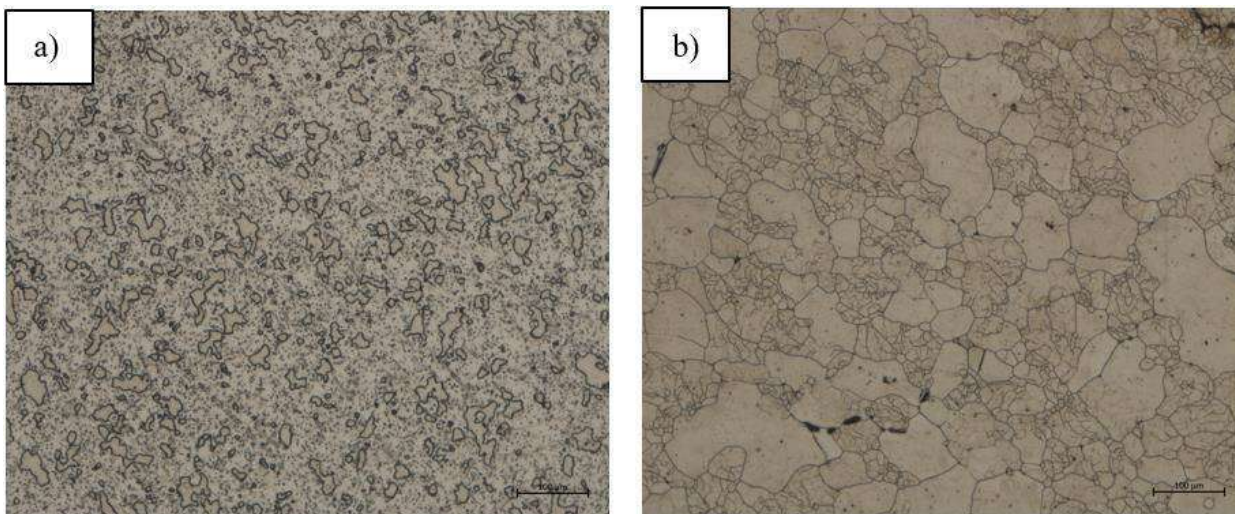


Figura 4. Microestructuras de las aleaciones de aluminio-litio: a) 2099-T6 y b) 2055-T6. 200X.

Se puede observar que los límites de grano poseen un grosor mayor con respecto a los presentes en la aleación 2099-T83, esto es debido a que las muestras en T6 no fueron sometidas a un trabajado en frío para generar dislocaciones, entonces la mayoría de los precipitados (entre ellas T1-Al₂CuLi) comienzan a formarse y concentrarse en los límites de grano. Para la aleación AA2055-T6, con los parámetros de tratamiento térmico establecido, se observa que existe una distribución de precipitados y los bordes de grano se mantienen relativamente delgados.

En la figura 4.3a y 4.3b que corresponden a las aleaciones AA2099-T0 y AA2055-T0 respectivamente, se observa la microestructura después de realizarse el tratamiento térmico de recocido.

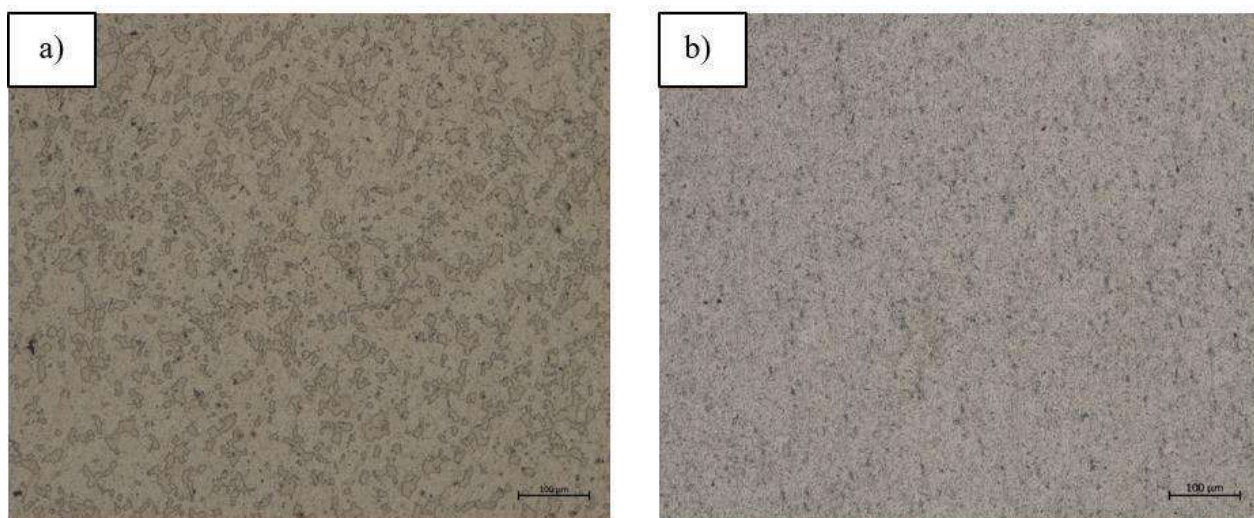


Figura 5. Microestructuras de las aleaciones de aluminio-litio: a)2099-T0 y b)2055-T0. 200X.

Se observa que la aleación 2055-T0 presenta un grano más fino y homogéneo respecto a la aleación 2099-T0. Ambas microestructuras de aleaciones presentan partículas grandes de Al₂CuMg (S') sin disolver.

3.2. Curvas de polarización Potenciodinámica

En la figura 6, se muestran las curvas de polarización potenciodinámicas (CCP) de las aleaciones Aluminio-Litio 2099 y 2055 en condiciones de T83 y T84 respectivamente para los electrolitos NaCl al 3.5% y H₂SO₄ al 1%. Se puede apreciar la presencia clara de una zona anódica y catódica. Donde ambas aleaciones presentan una mayor demanda de densidad de corriente en el cloruro de sodio al 3.5%, lo que sugiere un menor potencial y una mayor susceptibilidad a la corrosión para ambas aleaciones en dicho electrolito.

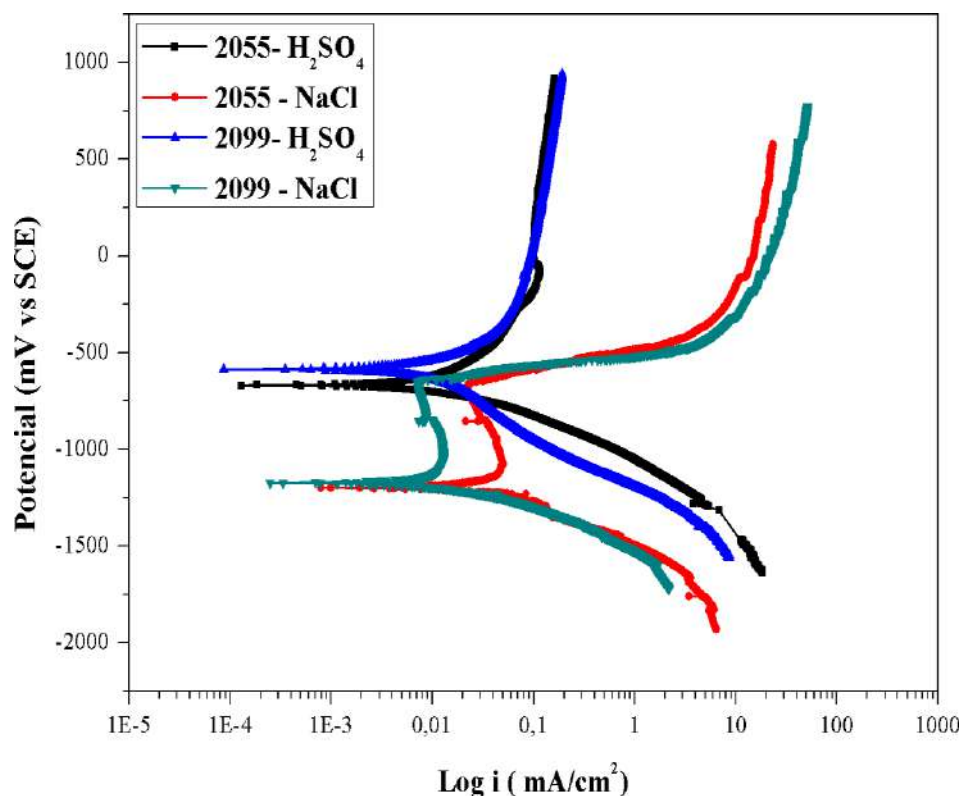


Figura 6. Curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones Al-Li 2099 y 2055 en condiciones de T83 y T84 respectivamente.

La figura 7 presenta las CPP para las aleaciones AA2055 y AA2099 en condiciones de T6, expuestas a dos diferentes electrolitos NaCl y H₂SO₄. Se puede observar que las aleaciones están en activación en la rama anódica para la solución de H₂SO₄, mientras que las que se expusieron en NaCl presentan una zona de pasivación seguida de una zona de trasnpasivación. Como se observa en la figura 7 y la tablas 4 y 5 las aleaciones AA2099 y AA2055 en ácido sulfúrico al 1% exhiben

los menores valores de potencial de corrosión (-1289,4 y -1248,9 mV respectivamente) y las velocidades de corrosión más alta (0.00500 y 0.00395 mm/año), lo que indica que la tendencia a la corrosión de ambas aleaciones aumento con el tratamiento térmico T6.

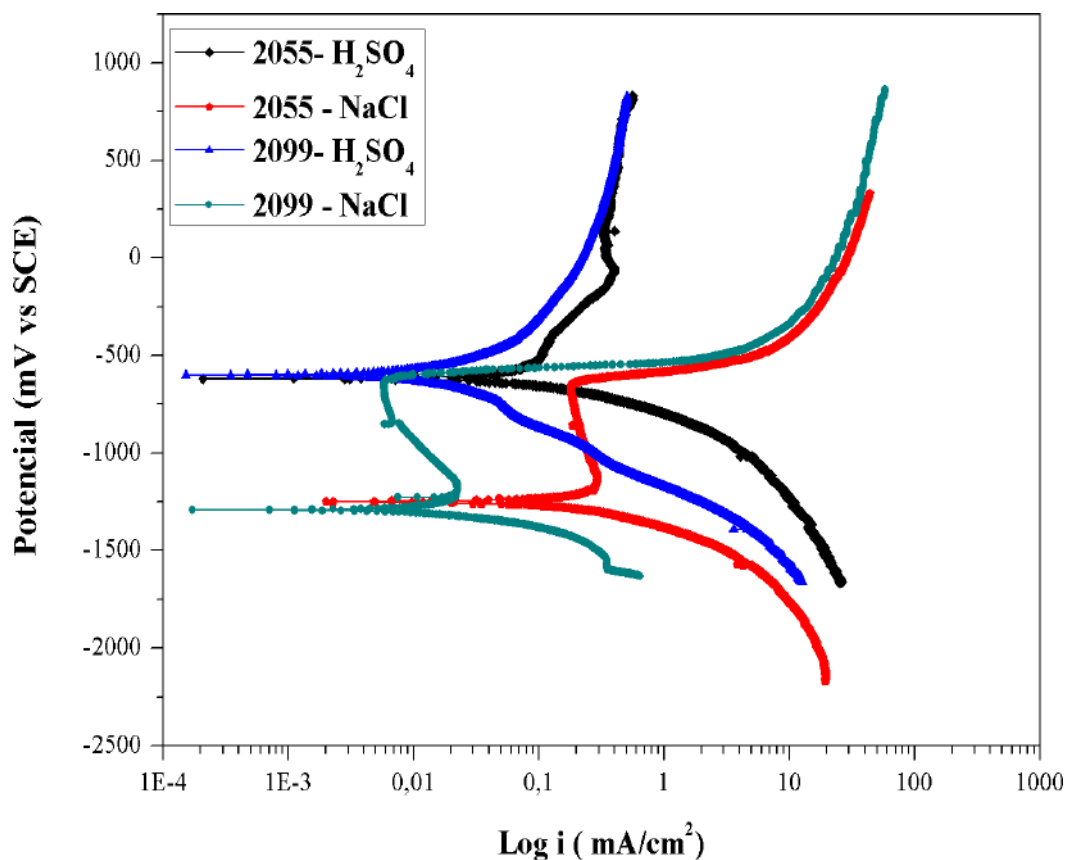


Figura 7. Curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones Al-Li 2099 y 2055 en condiciones de T6.

Las CPP para las aleaciones AA2055 y AA2099 en condiciones de T0, expuestas a dos diferentes electrolitos (NaCl y H₂SO₄), se presentan en la figura 8. En las curvas se puede observar las ramas anódica y catódica, las cuales tienen activación. En la rama anódica se observa la tendencia a la pasivación de las aleaciones. Además, las aleaciones presentan una mayor demanda de densidad de corriente cuando están expuestas en cloruro de sodio con valores de 0.237 y 0.278 mA/cm² respectivamente, un menor potencial de corrosión (-1151,2 y -1161,1 mV), y esto implica una mayor velocidad de corrosión en este electrolito respecto a el ácido sulfúrico.

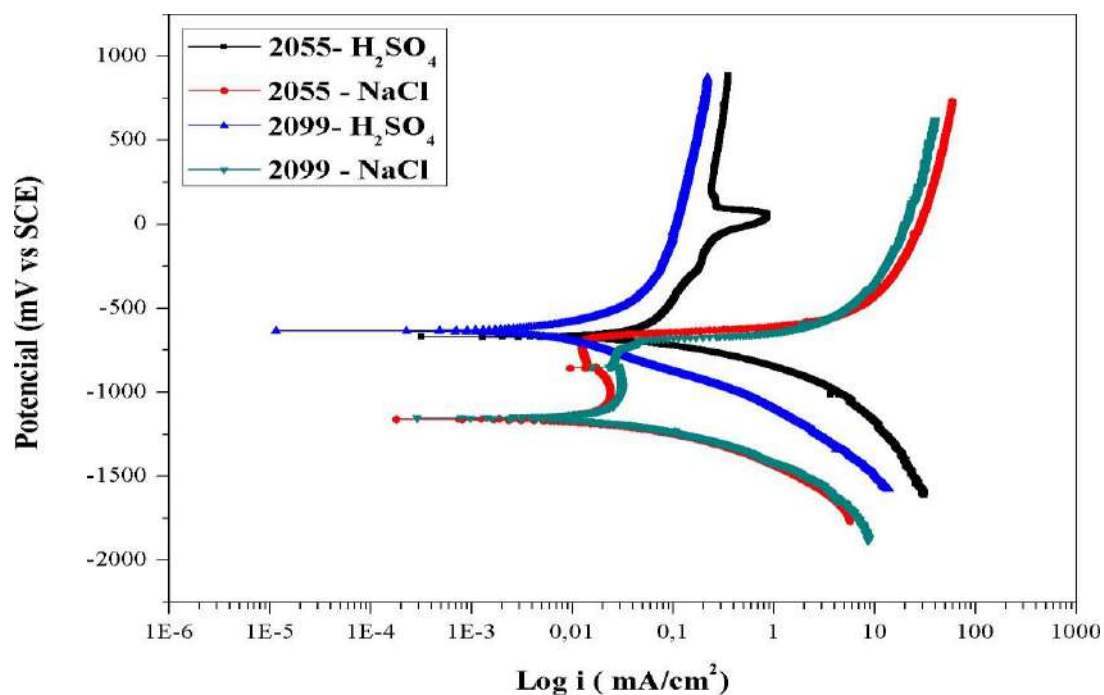


Figura 8. Curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones Al-Li 2099 y 2055 en condiciones de T0.

En las tablas 4 y 5 Se presentan los resultados obtenidos del análisis de las curvas de polarización potenciodinámicas. La velocidad de corrosión fue obtenida mediante la norma ASTM G102.

Tabla 4. Resultados electroquímicos de la AA 2099 en las diferentes condiciones de tratamiento térmico

Aleación	Tratamiento Térmico	Electrolito	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Vel_{corr} (mm/año)
2099	T83	NaCl	-1173.7	0.250	0.00286
		H ₂ SO ₄	-585.5	0.006	0.00007
	T6	NaCl	-1289.4	0.436	0.00500
		H ₂ SO ₄	-603.18	0.021	0.00024
	T0	NaCl	-1151.2	0.237	0.00272
		H ₂ SO ₄	-635.5	0.033	0.00037

Tabla 5. Resultados electroquímicos de la AA 2055 en las diferentes condiciones de tratamiento térmico

Aleación	Tratamiento térmico	Electrolito	E_{corr} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Vel_{corr} (mm/año)
2055	T84	NaCl	-1197.5	0.141	0.00159
		H ₂ SO ₄	-670.3	0.032	0.00036
	T6	NaCl	-1248.9	0.351	0.00395
		H ₂ SO ₄	-619.1	0.069	0.00077
	T0	NaCl	-1161.1	0.278	0.00313
		H ₂ SO ₄	-669.0	0.098	0.00111

3.3. Microscopia electrónica de barrido

Se realizó un análisis MEB a las morfologías superficiales de las muestras corroídas. Las fotomicrografías fueron tomadas a magnificaciones de 2000X, de igual manera se realizó un análisis de EDS para identificar los elementos presentes en las picaduras. La figura 9a presenta los defectos en la aleación de AA2055-T0, la figura 9b muestra los defectos presentes en la aleación AA2055-T6 y por último en la figura 9c se puede observar la aleación AA2055-T84, los tres muestras en una solución de NaCl al 3.5%.

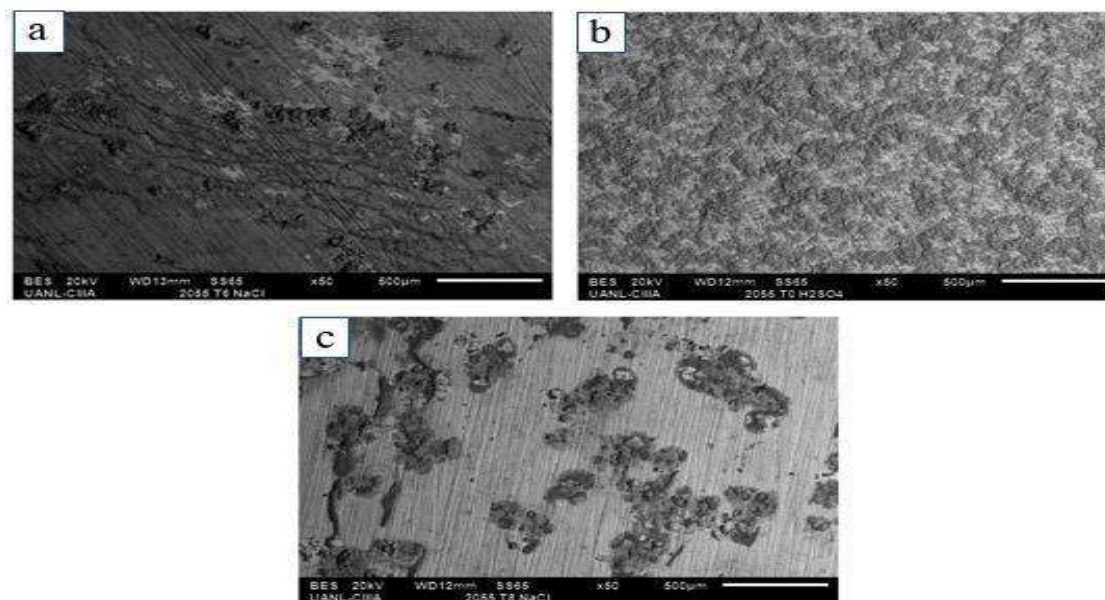


Figura 9. Morfologías superficiales por MEB de las aleaciones Aluminio-Litio: a) AA2055-T0 en NaCl, b) AA2055-T6 en NaCl, c) AA2055-T8 en NaCl.

Se realizó un análisis EDS en las áreas que presentaban picaduras. La figura 10 muestra la morfología de corrosión de la aleación AA2055-T0 después de ser sumergida en una solución de NaCl. Se observa en la imagen que hay películas de óxido con separación y agrietamiento. Las películas de óxido se blanquean debido a la acumulación de electrones que se relaciona con la mala conductividad eléctrica de las películas de óxido. El análisis de EDS se muestra en la figura 4.5, el porcentaje atómico de los elementos encontrados fueron 68,7 9% O, 30.09% Al, 1% Cl y 0.12% Cu. Esto sugiere que los compuestos formados en la zona son principalmente óxidos de aluminio y cloruros de aluminio.

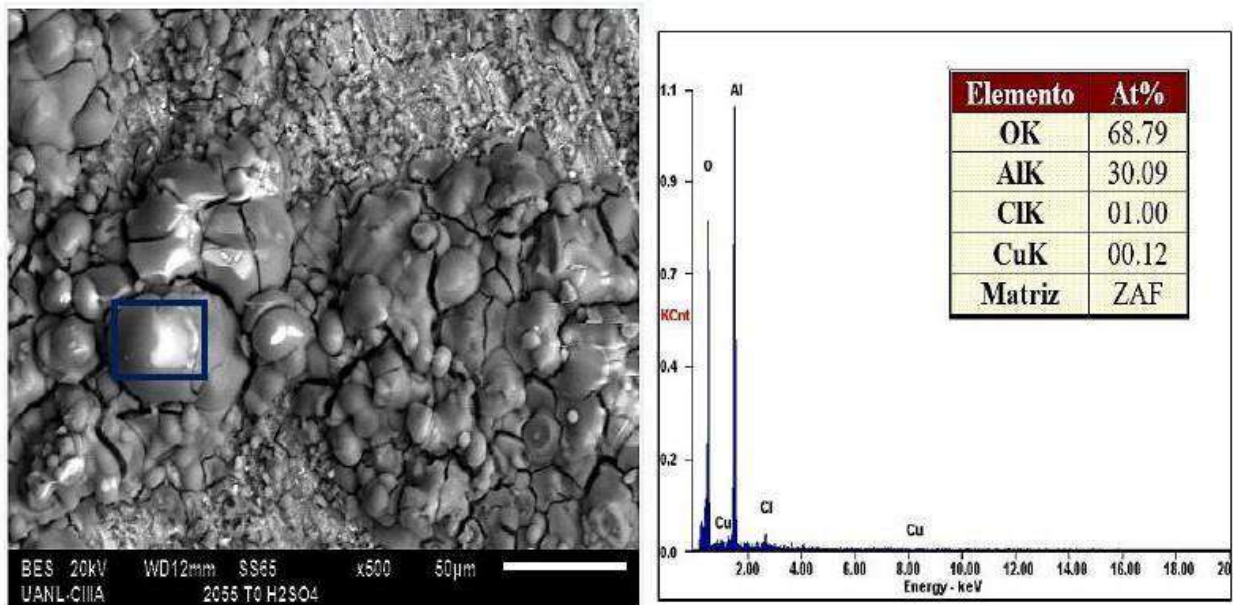


Figura10. Morfologías de corrosión y análisis EDS de la aleación AA2055-T0 después de sumergirla en el electrolito NaCl al 3,5%.

En la figura 11 se puede observar la morfología de corrosión de la aleación AA2055-T6 en una solución de NaCl al 3.5%. Al igual que con la muestra anterior se encuentran presentes películas de óxido que se blanquearon por la acumulación de electrones que se encuentran relacionados con la mala conductividad eléctrica de estas películas. El análisis de EDS enseña porcentajes atómicos de los elementos encontrados 70.29% O, 28.06% Al, 1.5% Cl y 0.15% Cu. Por lo tanto, los compuestos formados en la zona analizada son principalmente óxidos de aluminio y cloruros de aluminio.

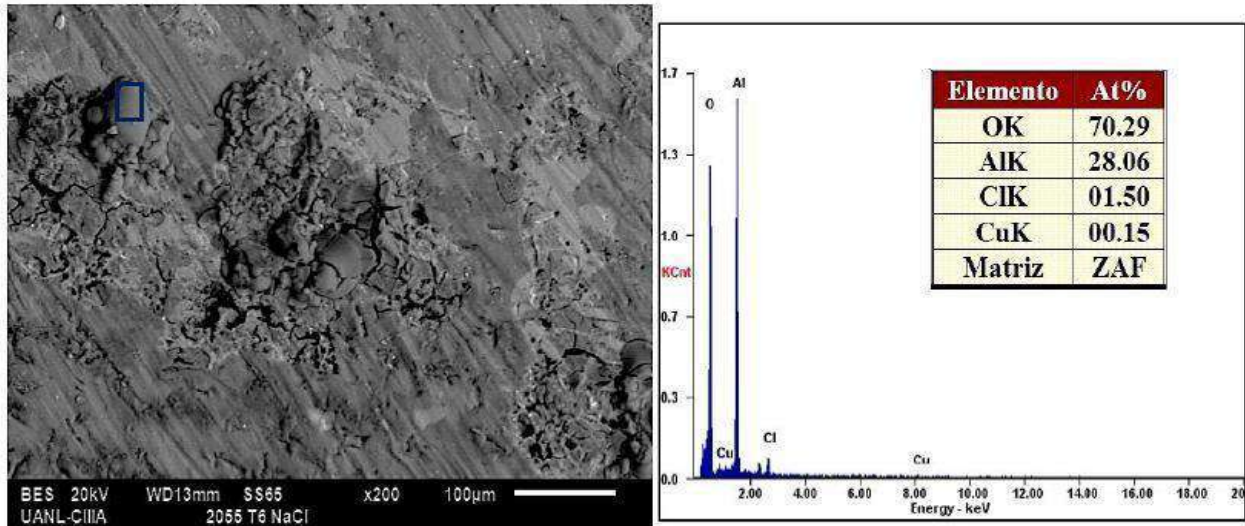


Figura11. Morfologías de corrosión y análisis EDS de la aleación AA2055-T6 después de sumergirla en el electrolito NaCl al 3,5%.

La morfología de la corrosión presente en la aleación AA2055-T84 sumergida en una solución de NaCl, se muestra en la figura 12. Se puede observar las zonas con películas de óxido blancas por la acumulación de electrones relacionados con la mala conductividad eléctrica. El análisis de EDS arrojó los siguientes porcentajes atómicos de los elementos encontrados 59.71% O, 38.05% Al, 0.61% Cl y 1.63% Cu. Al igual que con las dos muestras anteriores los compuestos predominantes formados en la zona analizada son óxidos de aluminio y cloruros de aluminio.

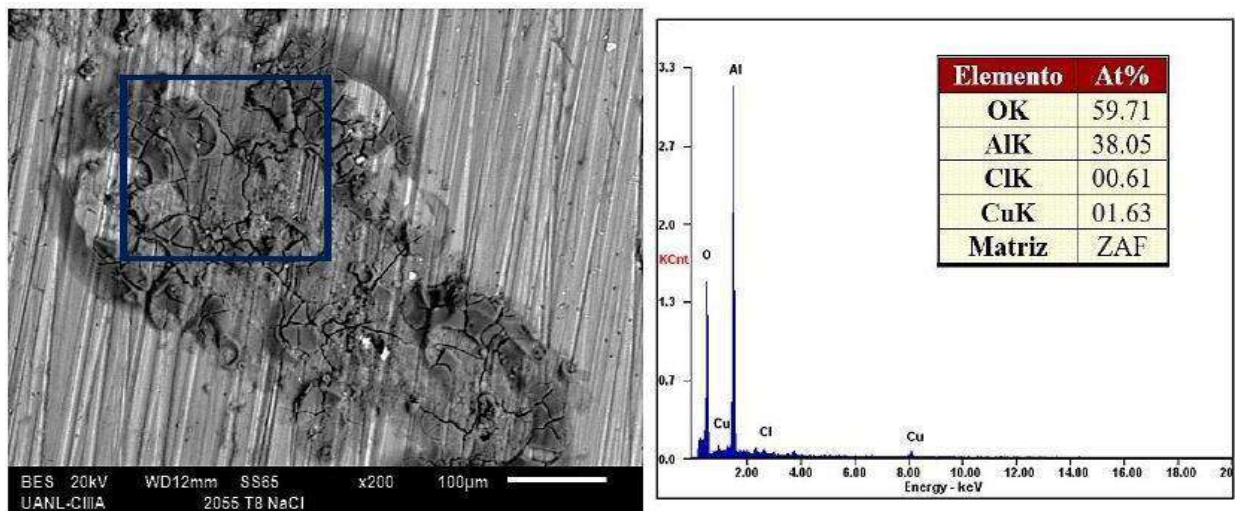


Figura12. Morfologías de corrosión y análisis EDS de la aleación AA2055-T84 después de sumergirla en el electrolito NaCl al 3,5%.

4. CONCLUSIONES

- Los resultados obtenidos de la composición química de ambas aleaciones corresponde como los valores presentados por diferentes autores.
- La aleación AA2099 en la condición inicial T83 muestra una disminución en el tamaño de grano de manera uniforme y refinamiento del grano, en donde los precipitados se concentran en los límites de granos.
- La aleación AA2055 en condición inicial T83 tiene una distribución sobresaturada de precipitados en toda la matriz y, presenta un mayor tamaño de grano y distribución de precipitados respecto a la aleación AA2099-T83
- Las curvas de polarización potenciodinámicas de las aleaciones AA2099 y AA2055 en los tratamientos térmicos T8, T6 y T0, muestra que las aleaciones presentan una mayor demanda de densidad de corriente en el cloruro de sodio al 3.5% por lo tanto ambas aleaciones son susceptibles a la corrosión en este medio.
- Los menores valores de velocidad de corrosión se presentaron en la aleación AA2099 y AA2055 en condiciones iniciales en presencia del ácido sulfúrico.
- Entre mayor sea el tiempo de envejecimiento al que se somete la aleación la aleación, mayor será el volumen de la fase T1 y la alta actividad electroquímica de esta fase promueve la corrosión localizada.
- Las técnica de MEB y EDS permitieron identificar los compuestos en las zonas analizadas de productos de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo a la UANL, CIIIA y al Cuerpo Académico UANL-316-CA.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Goebel, T. Ghidini, A.J. Graham, Stress-corrosion cracking characterisation of the advanced aerospace Al–Li 2099-T86 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, (Mater. Sci. Eng. A), vol 673, 2016, pp. 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.013>.
- [2] C. J. Peel, B. Evans, C. A. Baker, D. A. Bennet, P. J. Gregson, Flower, The development, and application of improved aluminium–lithium alloys. In *Aluminium–lithium alloys* (eds) T H Sander, E A Starke (Warrendale, PA: Metall. Soc. AIME) vol. 2, 1984, pp 363–392.
- [3] N.E. Prasad, A.A. Gokhale, R.J.H. Wanhil (Butterworth-Heinemann), *Aluminium-lithium alloys: processing, properties, and applications*, 2013, pp. 461-462, 1st Edition, B-H, UK. Arriaga-Hurtado, *Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p. 125, Puerto Vallarta, Jal, Mex, (2009).
- [4] B. Decreus, A. Deschamps, P. Donnadieu, J.C. Ehrström, On the role of microstructure in governing fracture behavior of an aluminum–copper–lithium alloy, *Materials Science and Engineering: A*, (Mater. Sci. Eng. A), vol 586, 2013, pp. 418-427. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.075>.
- [5] E. Hornbogen, Hundred years of precipitation hardening, *Journal of Light Metals*, (J. Light Met), vol 1, Issue 2, 2001, pp. 127-132. [https://doi.org/10.1016/S1471-5317\(01\)00006-2](https://doi.org/10.1016/S1471-5317(01)00006-2).
- [6] X. Zhang, Y. Chen, J. Hu, Recent advances in the development of aerospace materials, *Progress in Aerospace Sciences*, (Prog. Aerosp. Sci.) vol 97, 2018, pp. 22-34. <https://doi.org/10.1016/j.paerosci.2018.01.001>.
- [17] Y. Ma, X. Zhou, Y. Liao, Y. Yi, H. Wu, Z. Wang, W. Huang, Localised corrosion in AA 2099-T83 aluminium-lithium alloy: The role of grain orientation, *Corrosion Science*, (Corros. Sci.), vol 107, 2016, pp. 41-48. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.02.018>.
- [8] M. Guérin, E. Andrieu, G. Odemer, J. Alexis, C. Blanc, Effect of varying conditions of exposure to an aggressive medium on the corrosion behavior of the 2050 Al–Cu–Li alloy, *Corrosion Science*, (Corros. Sci.), vol 85, 2014, pp. 455-470. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.042>. [14]. X.Zhang, Z.Tang. *Corrosion Science*. 116, 14, (2017).

- [9] C. Larignon, J. Alexis, E. Andrieu, L. Lacroix, G. Odemer, C. Blanc, Combined Kelvin probe force microscopy and secondary ion mass spectrometry for hydrogen detection in corroded 2024 aluminium alloy, *Electrochimica Acta*, (Electrochim. Acta), vol 110, 2013, pp. 484-490. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.02.063>.
- [10] J. Goebel, T. Ghidini, A.J. Graham, Stress-corrosion cracking characterisation of the advanced aerospace Al–Li 2099-T86 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, (Mater. Sci. Eng. A), vol 673, 2016, pp. 16-23. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.07.013>
- [11] M. Romios, R. Tiraschi, J.R Ogren. et al. Design of multistep aging treatments of 2099 (C458) Al-Li alloy. *J. of Material Eng and Perform* 14, 2005, pp. 641–646.
- [12] R. R. Jow, C. C. Liang, Lithium - Aluminum Electrodes at Ambient Temperatures. *Journal of The Electrochemical Society*, 1982, vol 129, Number 7, pp. 1429.
- [13] A. Valencia, Las aleaciones aluminio – litio, *Revista Colombiana de Materiales*, No. 8, pp. 1-37.
- [14] S. G. Hussein, et al. Effect of Heat Treatment on Mechanical and Vibration Properties for 6061 and 2024 Aluminum Alloys. *Journal of Mechanical Engineering Research and Developments*, 2020, vol. 43, no 01, p. 48-66.
- [15] M.D. Salvador, V. Amigó, L. Reig, C. Bloem, M. Carsí, G. Caruana. Evolución microestructural y mecánica de una aleación de aluminio de la serie 3xxx obtenida por el proceso Hazelett, *Revista de Metalurgia*, vol 43, 2007, Pages 424-433. <http://dx.doi.org/10.3989/revmetalm.2007.v43.i6.85>
- [16] J. L. Dossett, H. E. Boyer, (2006). *Practical heat treating*. ASM International.
- [17] E. Balducci, L. Ceschini, S. Messieri, S. Wenner, R. Holmestad, Thermal stability of the lightweight 2099 Al-Cu-Li alloy: Tensile tests and microstructural investigations after overaging, *Materials & (Design Mater. Des.)*, vol. 119, 2017, pp. 54-64.
- [18] Y. Lin, Z. Zheng, S. Li, X. Kong, Y. Han, Microstructures and properties of 2099 Al-Li alloy, *Materials Characterization*, (Mater. Charact.), vol 84, 2013, pp. 88-99. <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2013.07.015>

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE PEROVSKITAS COMO CATALIZADORES DE LA REDUCCIÓN DE OXÍGENO PARA SU POSIBLE APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ZN-AIRE

EM-O27

J. E. Ruiz Rocha¹, S. Gutiérrez Granados^{1*}, J. S. Jaime Ferrer², P. Barboux³

¹Universidad de Guanajuato.

²Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas.

³Chimie-Paristech

*E-mail: gutigs@ugto.mx

RESUMEN

Se propone el estudio de materiales tipo perovskita como materiales electrocatalíticos en el cátodo de baterías secundarias del tipo Zn-aire, como una propuesta de sustitución del Pt. Se prepararon estructuras terciarias (AA'BO) a partir de La, Y y Gd, y como dopante Sr de una estructura del tipo LaA'MnO₃ (LMO). Cada una de las muestras se prepararon a dos diferentes temperaturas de calcinación, 700 y 1100 °C, con la finalidad de obtener la mejor respuesta electroquímica para la RRO. En la caracterización mediante DRX la muestra que obtuvo la fase cristalina más pura fue la La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ (LSMO) preparada a 700 °C. En las caracterizaciones electroquímicas por electrodo de disco rotatorio, se obtuvo una reacción de reducción de oxígeno(RRO) con 4e en todas las muestras, siendo la muestra de LSMO a 700 °C la que mostró un menor sobrepotencial de -0.1 V vs Ag/AgCl con una corriente de intercambio catódica de -3.39 mA/cm².

Palabras Clave: baterías Zn-aire, perovskitas, reducción de oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías de Zn- aire han atraído la atención de la industria del almacenamiento de energía debido a su gran densidad energética y condiciones de operación mucho más seguras que las baterías de Li-ion [1,2]. Actualmente las baterías de Zn-aire tienen una densidad energética de 1218 Wh/kg con un voltaje nominal de operación de 1.68 V, en comparación, las baterías de Li-ion tienen en promedio una densidad energética 10 veces menor con 150-190 Wh/kg y un voltaje nominal de 3.6 V, la principal limitante en las baterías Zn-aire se encuentra en el electrolito acuoso [3,4]. Una batería Zn-aire se compone principalmente de un ánodo de Zn, un separador y un cátodo (electrodo de aire). El cátodo a su vez se compone de dos capas importantes: la capa de difusión de gases, la cual por difusión permite la entrada de O₂ desde el exterior hasta la siguiente capa, la capa catalítica, que es donde se presenta RRO, esta capa requiere singular atención durante el desarrollo de una batería debido a las limitaciones cinéticas del electrocatalizador.

Las baterías recargables de Zn-aire (RZB) durante su descarga aprovechan las reacciones electroquímicas de oxidación del ánodo de Zn que al oxidarse en medio alcalino forma un cincato Zn(OH)₄⁻² y posteriormente ZnO. Mientras en el cátodo se presenta la reducción de oxígeno durante la descarga. Primero el O₂ permea por la capa de difusión y una vez en la capa catalítica se reduce a su forma OH⁻. Ambos procesos son reversibles, presentándose la reducción del ZnO del electrodo de Zn y la evolución de oxígeno en el electrodo de aire durante el proceso de carga [5].

En la figura 1 se muestran las reacciones de media celda junto con el comportamiento general individual de cada electrodo, en el cual durante la reducción de oxígeno se busca disminuir el sobrepotencial. A pesar de que el Pt es el elemento más utilizado como electrocatalizador para la reacción de RRO, su escasez y alto precio lo convierte en un material poco viable para su aplicación a gran escala en las baterías Zn-aire, por este motivo se busca reemplazarlo por otro tipo de materiales.

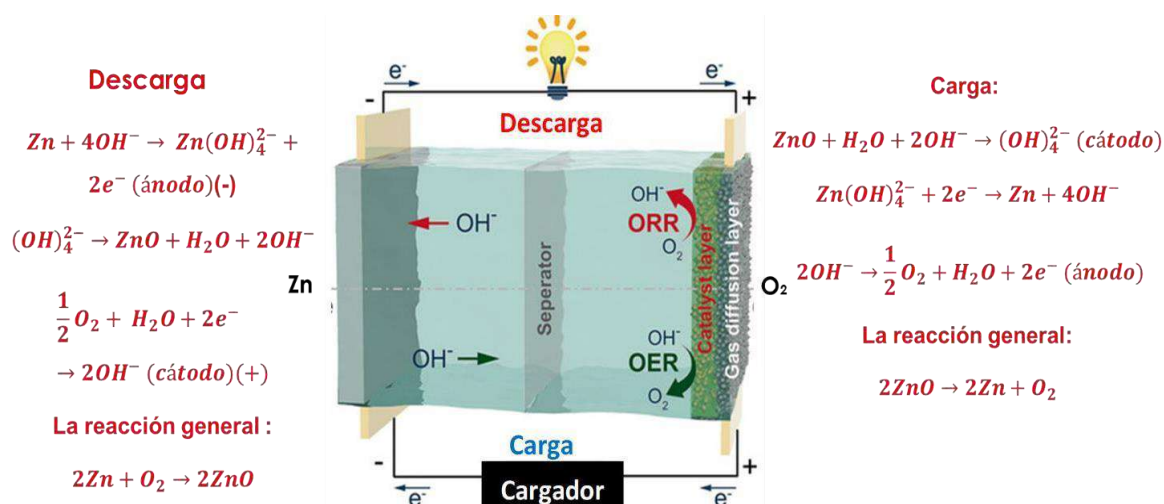


Figura 1. Esquema general de una batería Zn-aire y sus reacciones de media celda durante la carga y la descarga

Las Perovskitas son estructuras cristalinas cúbicas con fórmula ABO_3 , donde los sitios A son ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que los sitios B son ocupados por metales de transición. Este tipo de estructuras permiten formar diferentes tipos de materiales multicapa lo que permite manipular las propiedades eléctricas para mejorar su actividad electrocatalítica. En la actualidad, las estructuras más prometedoras han sido las perovskitas basadas en La-A, como lo es $\text{La}(\text{Co}_{0.71}\text{Ni}_{0.25})_{0.96}\text{O}_{3.8}$ [2, 4–6]. Estos materiales presentan una buena estabilidad en condiciones alcalinas y son electroquímicamente estables, por lo que presentan una solución ideal para sustituir al Pt como material electrocatalizador para la reacción de RRO [9].

En la aplicación de este tipo de materiales en baterías Zn-aire lo que se busca es aumentar los defectos en el sitio A lo cual disminuye el tamaño de red, provocando deficiencias de oxígeno en la estructura debido a un aumento en la valencia del catión B, este tipo de deficiencias de oxígeno permiten un mejor desempeño electrocatalítico, así como una transferencia electrónica más directa, promoviendo el mecanismo de reducción de cuatro electrones de oxígeno en lugar del mecanismo de dos, el cual es más lento [6, 8]. Se ha reportado la síntesis de perovskitas del tipo LSMO a diferentes temperaturas y se ha observado un efecto en el incremento de la electroactividad en perovskitas sintetizadas a menor temperatura, por lo que este trabajo se enfoca en analizar si este comportamiento se mantiene al sustituir el catión La por Gd e Y, considerando que el radio iónico de estos dos cationes es menor al del La^{3+} [11–13].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Formulación de los electrodos de aire

2.1.1. Preparación de los catalizadores

La preparación del catalizador se realiza mediante la técnica de la autocombustión del ácido cítrico, en tres etapas. Para formar la estructura cristalina tipo perovskita con la fórmula $A_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, siendo el ion $A = (La, Y, Gd)$. Se parte del acetato metálico de cada uno de los iones: $A(Ac)_3$, $Sr(Ac)_2$, $Mn(Ac)_2$. En la etapa 1, señalada con flechas verdes en la figura 2, se prepara una sola solución de 40 mL de agua desionizada con cantidades estequiométricas de los iones metálicos dependiendo de la relación (x) deseada con respecto al dopante de Sr en la estructura cristalina. En este caso se trabajó con una $x=0.3$, con la finalidad de formar estructuras del tipo $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO), $Y_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (YSMO) y $Gd_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (GSMO). Así mismo, se prepara una solución de ácido cítrico 3 M de 20 mL. La primera solución se mantiene en agitación durante un periodo de 5 hr a una temperatura de 60 °C, posteriormente se agrega la solución de ácido cítrico y se mantiene bajo las mismas condiciones de agitación y temperatura durante otras 5 hr.

Al terminar el proceso de agitación se procede al tratamiento térmico de la muestra, la cual consiste en mantener a 90 °C durante 12 hr, hasta alcanzar un punto de gelificación. Se aumenta la temperatura a 150 °C y se mantiene durante 12 hr, en la cual se percibe un cambio en la estructura, en la cual cambia a un sólido poroso.

Una vez que se tiene este sólido, se somete a un proceso de trituration en un molino planetario de bolas. El polvo resultante se somete al proceso de calcinación que consiste en dos pasos, el primero es a 500 °C durante 14hr, con la finalidad de propiciar la autocombustión del ácido cítrico. Al finalizar la calcinación se somete nuevamente al proceso de trituration, correspondiente a la etapa 2, en flechas amarillas en la figura 2, y nuevamente las muestras se someten a una calcinación a una temperatura mayor, en este estudio se comparó los efectos de la calcinación a dos diferentes temperaturas 700 y 1100 °C, durante 4 hr para ambos casos. Al finalizar, se tritura la muestra por última vez, con la finalidad de asegurar la obtención de nanopartículas, etapa 3, en flechas azules en la figura 2.

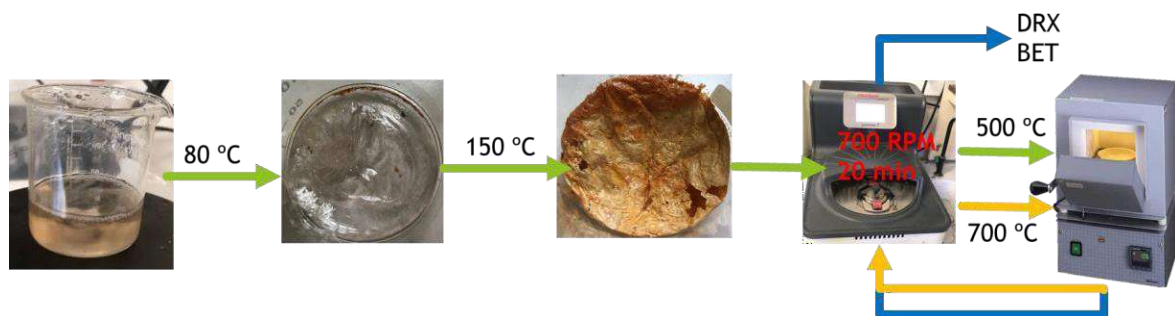


Figura 2. Proceso de preparación de los electrocatalizadores tipo perovskita

Los materiales preparados se caracterizan primeramente con DRX, con una fuente de Co con un ángulo 2θ de 8° a 120° . Se busca obtener información sobre la pureza de las fases que se obtienen a partir de las diferentes temperaturas de síntesis, así como información sobre los parámetros de red con la finalidad de conocer el efecto de la temperatura sobre el acomodo cristalino del material y así poder establecer una relación sobre la estructura cristalina y su actividad electrocatalítica.

2.1.2. Formulación de los electrodos para su estudio electroquímico

Para realizar el estudio electroquímico en disco rotatorio se preparó un electrodo compuesto del material catalizador; negro de carbón (C-45) como agente conductor y poli(vilideno fluoro-cohexafluoro propileno) PVDF-HFP como agente aglutinante. Para obtener esta película se necesita preparar una tinta, a base de una solución polimérica en NMP (N-méthyl-2-pyrrolidone) como solvente y PDF-HFP con una relación volumen/masa del 100 ml/1.25 g. A esta solución polimérica se añaden los otros dos componentes, de tal manera que se obtienen proporciones en peso de PVDF-HFP 10%, C-45 7%, catalizador 83%, esta formulación fue establecida para este sistema como parte de trabajos realizados con anterioridad en nuestro grupo de investigación. A la mezcla resultante se le somete a un proceso de ultrasonido durante 4min con un “sonotrod” para homogenizar y dispersar las partículas sólidas. Posteriormente se mezcla la solución con un rotomixer a 4000 RPM durante 5 min. Una vez obtenida la tinta se coloca una gota de $2 \mu\text{l}$ sobre un electrodo de carbón vítreo. El electrodo se coloca en un horno a 110°C para evaporar el solvente y así obtener una película, como se muestra en la figura 3.

2.2. Pruebas electroquímicas de los catalizadores

La configuración de la celda es un sistema de tres electrodos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo con una tinta previamente descrita. Como electrodo de referencia se utilizó un sistema de Ag/AgCl 3M protegido por membrana y como contraelectrodo se utilizó un electrodo de Pt (figura 3b). Se usó KOH 0.3 M como electrolito. La velocidad de barrido fue de 10 mV/s. Las velocidades angulares variaron de 400, 800, 1200, 1600, 2400 RPM. Para realizar los cálculos pertinentes a la pendiente de Tafel se tomaron los datos de la velocidad de 2400 RPM con la finalidad de evitar limitaciones en el transporte de masa hacia la superficie del electrodo.

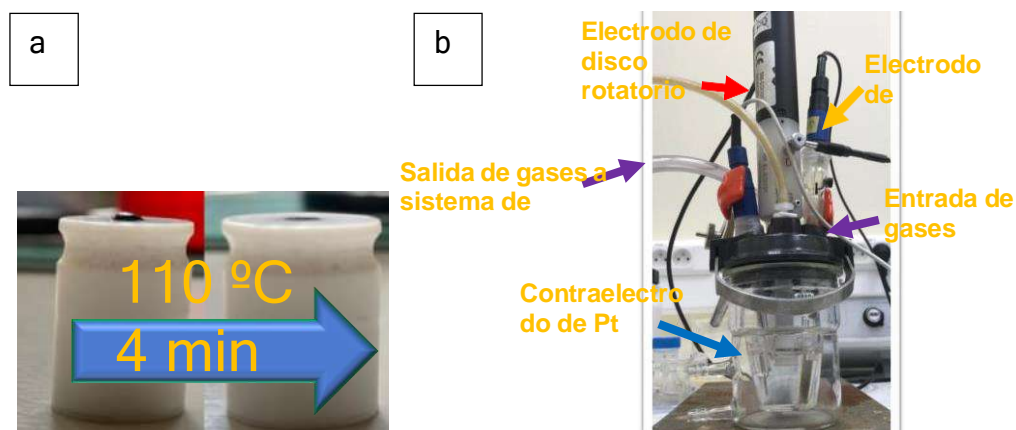


Figura 3. a) Proceso de preparación de la tinta sobre el electrodo de disco rotatorio b) Sistema electroquímico de pruebas de disco rotatorio

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 4 muestra los perfiles de DRX de los catalizadores preparados a 700 y a 1100 °C. Las fases cristalinas obtenidas a 700°C (Figura 4a) muestran en general picos más anchos que los observados a 1100 °C, lo que en conjunto a los resultados obtenidos de la ecuación de Debye-Sherrer, prueban que se obtuvieron tamaños de cristal más pequeños. Los patrones obtenidos en las muestras preparadas a 700 °C se ajustan a los picos característicos a una estructura tipo perovskita, que se muestran como punteros color rojo. De igual manera, no se observan señales

parásitas, provenientes de la presencia de la formación de alguna otra fase u óxido. Las muestras preparadas a 1100 °C (Figura 4 b), donde está señalada con punteros en rojo la fase característica de una estructura tipo perovskita. En la figura 4b se aprecia también la presencia de otros óxidos correspondientes para cada catión de la formación de la fase GdMnO_3 y YMnO_3 , cuyos picos característicos se indican con un círculo rojo. En el caso del LSMO, no se presenta en gran medida degradación del material, salvo pequeñas señales en $34.9\ 2\theta$ correspondientes a La_2O_3 , lo cual potencialmente puede suponer un aumento en la resistencia eléctrica del electrodo.

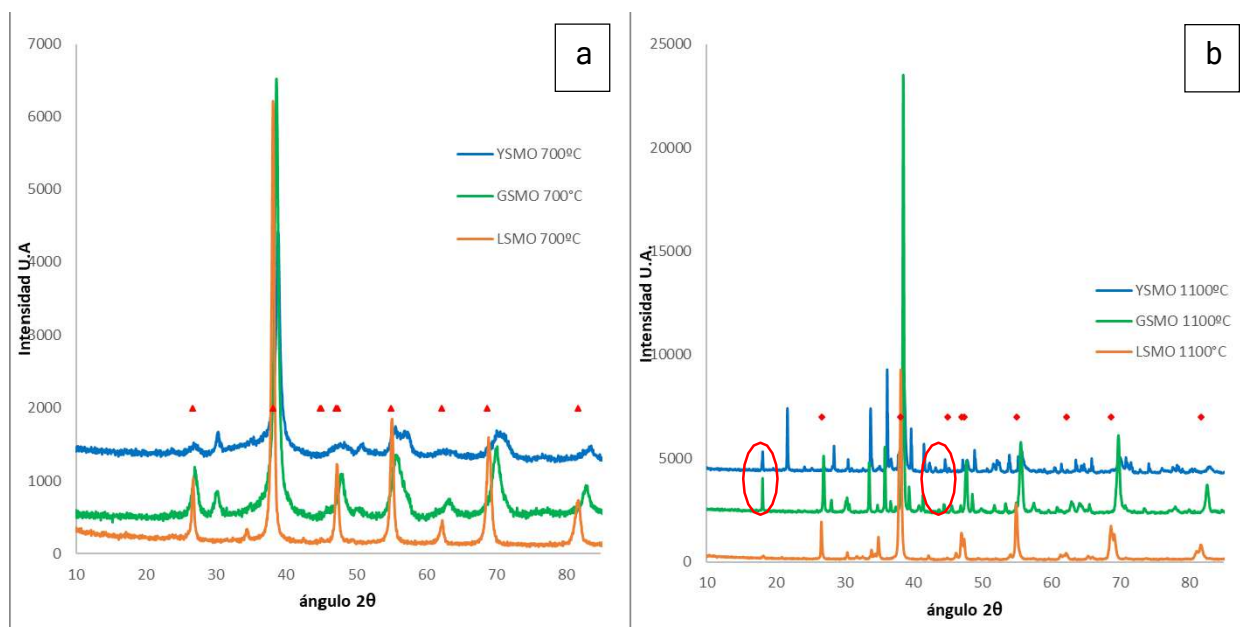


Figura 4. Perfiles de DRX de los catalizadores preparados a) 700 °C y b) 1100 °C

A partir del refinamiento de los perfiles, utilizando el software FullProf, se obtuvieron los parámetros de celda correspondientes para cada material, los cuales se muestran en la tabla 1. Con respecto a los parámetros a, b y c no se observa un cambio significativo en la estructura de los materiales con respecto al aumento en la temperatura de calcinación en los parámetros de red a y b, lo cual indica que no hay un cambio significativo en la estructura cristalina del material. El tamaño de partícula obtenido para los materiales preparados a 700 °C se encuentra entre los 200 y 300 nm, lo cual puede favorecer la electroactividad del electrodo gracias a que a menor tamaño de partícula se favorece la conducción eléctrica.

Tabla 1. *Parámetros de cristal obtenidos a partir de los resultados de DRX*

	<i>LSMO</i> 700 °C	<i>GSMO</i> 700 °C	<i>YSMO</i> 700 °C	<i>LSMO</i> 1100 °C	<i>GSMO</i> 1100 °C	<i>YSMO</i> 1100 °C
a = b (Å)	5.48	5.4	5.5	5.49	5.4	5.4
c (Å)	13.41	12.23	13.26	13.35	13.26	13.17
Tamaño de partícula D (nm)	310	226	311	536	207	356

La figura 5a muestra las imágenes de SEM tomadas a la muestra de LSMO preparada a 700 °C, en la cual se aprecia la dimensión de las partículas obtenidas después del proceso de preparación del material, con una distribución de partícula aleatoria, siendo las más grandes de aproximadamente 1 µm. La figura 5b muestra la morfología del electrodo a base de C-45, PVDF-HFP, LSMO, en la cual se aprecia una alta rugosidad en la superficie del electrodo, así como una buena dispersión de material en el mismo, lo cual puede propiciar una alta área electroactiva.

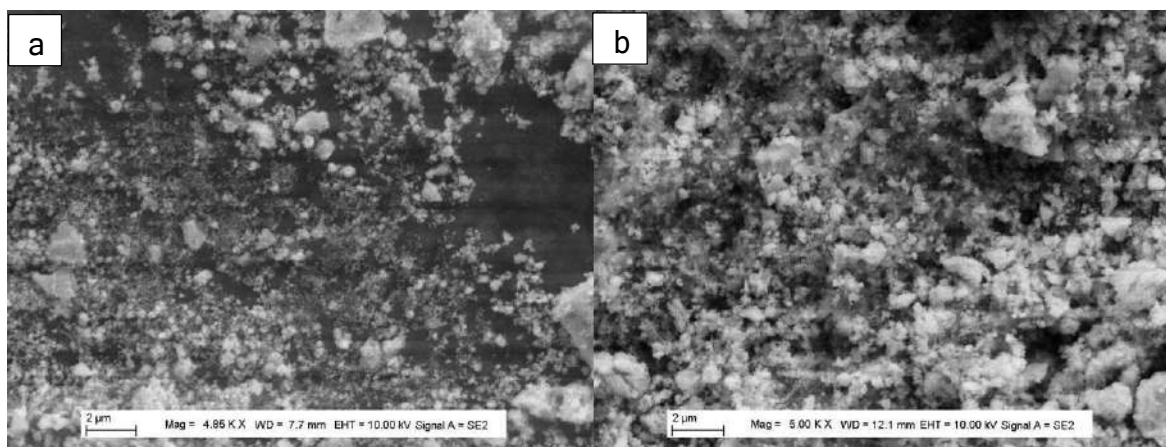


Figura 5. *Imágenes SEM obtenidas de a) catalizador LSMO preparado a 700 °C b) superficie del electrodo preparado con LSMO 700 °C a 83%, C-45 7% y PVDF-HFP 10%.*

A partir de las pruebas electroquímicas en disco rotatorio se obtuvieron los valores de los parámetros cinéticos, así como el número de electrones involucrados en la reacción de reducción

de O_2 . En la figura 6a se observan los voltamperogramas de la perovskita LSMO 700 °C, la cual muestra un cambio en los valores del sobrepotencial de la RRO, con respecto al aumento en la velocidad de rotación, efecto también observado en los otros materiales. Para obtener el número de electrones presentes en la reacción en función del potencial se utilizó la ecuación Kouteky-Levich, para la cual se tomaron tres diferentes puntos, -0.2, -0.4 y -0.8 V vs Ag/AgCl. En la figura 6b se observa que los catalizadores preparados a 700 °C muestran un mayor número de electrones involucrados a partir de potenciales bajos, manteniendo valores superiores de 2e, no así para el YSMO 700 °C, el cual obtuvo un valor máximo de 3e a -0.8 V. En el caso de los catalizadores preparados a 1100 °C se presenta una menor cantidad de electrones en el inicio de la reacción, con valores cercanos a 1e, mientras que a potenciales más bajos llega a 4e, tal como en el caso de los materiales preparados a 700 °C.

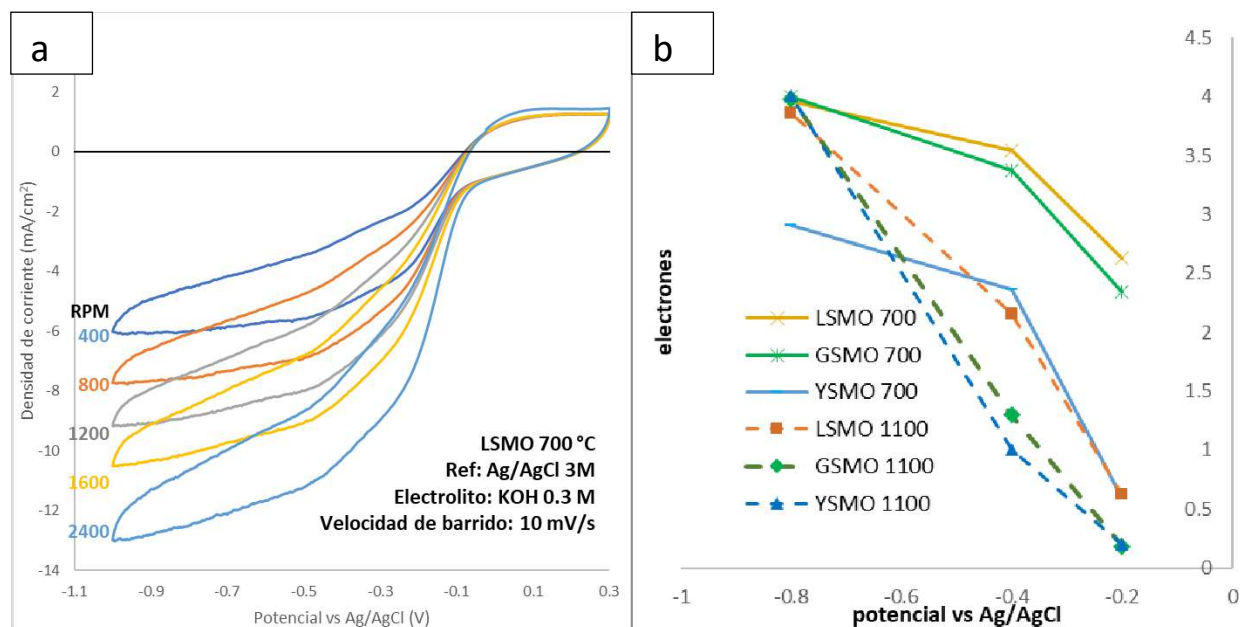


Figura 6. a) Estudio de electrodo de disco rotatorio b) resultados obtenidos de la ecuación de K-L de número de electrones participando en la reacción en función del potencial

La figura 6a muestra las voltametrías cíclicas del LSMO en el disco rotatorio en el cual se observa que, con el aumento en la velocidad angular aunado al aumento en la corriente en la zona de transporte de masa, existe un desplazamiento hacia un sobrepotencial de RRO menor, asumiendo que el transporte de masa por convección favorece la reacción debido a la morfología

rugosa del electrodo. Los catalizadores LSMO y GSMO preparados a 700 °C muestran un potencial de reducción de O₂ de -0.1 V, mientras que los valores de potencial del YSMO tienden a -0.2 V. Este resultado concuerda con las propiedades del cristal, mientras los dos primero mostraron una fase más pura, el YSMO preparado a 700 °C tiene una estructura menos cristalizada. En cuanto al comportamiento de los catalizadores preparados a 1100 °C, el LSMO es el único que se mantiene dentro de los valores de potencial obtenidos al ser preparado a 700 °C. Los otros catalizadores muestran un aumento considerable en el potencial de la RRO, lo cual muestra el efecto que tiene en su comportamiento electroquímico la descomposición del material al ser preparados a esta temperatura.

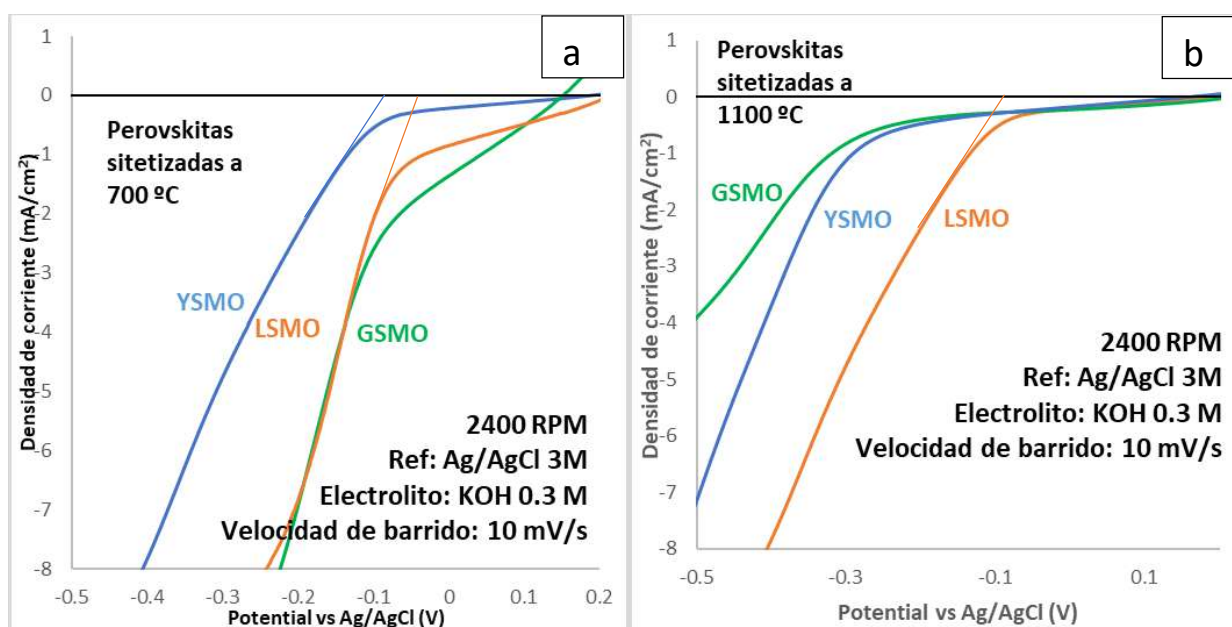


Figura 7. Voltametrías cíclicas obtenidas para RRO para las perovskita sintetizadas a a) 700 °C b) 1100 °C

Los resultados de la linearización de las curvas de polarización en la tabla 2 muestra los parámetros cinéticos de los diferentes catalizadores, las pendientes de reducción muestran que los catalizadores de LSMO tienen valores muy similares entre 22 y 24 mV/década. Caso contrario a lo esperado en el comportamiento del GSMO, a pesar de mostrar el mejor valor de potencial de reducción de la RRO, es el que mayor valor de pendiente muestra, así como valores muy bajos de corriente catódica.

Tabla 2. *Parámetros cinéticos obtenidos a partir de los resultados de la linearización de las curvas de polarización de la RRO.*

	<i>LSMO</i> <i>700°C</i>	<i>GSMO 700</i> <i>°C</i>	<i>YSMO 700</i> <i>°C</i>	<i>LSMO 1100</i> <i>°C</i>	<i>GSMO 1100</i> <i>°C</i>	<i>YSMO 1100</i> <i>°C</i>
i_c (mA/cm ² _{geom})	-3.39	-2.42	-2.938	-3.512	-2.619	-2.186
Pendiente catódica (mV/dec)	22	29	26	24	28	25
E_0 (V)	-0.035	-0.043	-0.063	-0.044	-0.282	-0.274

4. CONCLUSIONES

Las perovskitas preparadas con temperaturas de calcinación de 700 °C presentan una morfología más pura en cuanto a estructura cristalina, siendo las estructuras obtenidas a 1100 °C las que propiciaron la formación de otros óxidos, particularmente en los materiales de GSMO y YSMO. Al mismo tiempo, las perovskitas preparadas a 700 °C presentan el mejor desempeño electroquímico en cuanto a la reducción del sobrepotencial de la RRO y en el número de electrones que participan en la reacción a partir de potenciales cercanos al potencial de polarización. Esto demuestra que las impurezas debidas a la degradación del material a 1100 °C afectan considerablemente las características de estos materiales como electrocatalizadores. Con base a todo lo anterior el catalizador que cumplió con la mayoría de las características buscadas para ser aplicado como electrocatalizador en baterías tipo Zn-aire fue el LSMO preparado a 700 °C con un potencial de reducción de -0.1 V vs Ag/AgCl, mejorando los valores reportados en estructuras similares en [14].

5. AGRADECIMIENTOS

Al laboratorio de procesos del Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC) por facilitar el equipo para desarrollar la preparación de los materiales para el desarrollo de la estructura de carbón del electrodo.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Pan, Y. Y. Xu, H. Yang, Z. Dong, H. Liu, and B. Y. Xia, *Adv. Sci.*, 5, 4, 2018.
- [2] X. Cai, L. Lai, J. Lin, and Z. Shen, *Mater. Horizons*, 4, 6, 2017.
- [3] J. Fu *et al.*, *Advanced Materials*, 31, 31, 2019.
- [4] B. Diouf and R. Pode, *Renew. Energy*, 76, 2015.
- [5] E. Davari and D. G. Ivey, *Sustain. Energy Fuels*, 2, 1, 2018.
- [6] H. Miao *et al.*, *Electrochim. Acta*, 333, 2020.
- [7] A. R. Paulraj and Y. Kiros, *J. Solid State Electrochem.*, 22, 6, 2018,.
- [8] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, and H. Luo, *Appl. Mater. Today*, 16, 2019.
- [9] E. Tsuji, T. Motohashi, H. Noda, Y. Aoki, and H. Habazaki, *J. Phys. Chem. C*, 122, 13, 2018.
- [10] N. I. Kim *et al.*, *Sci. Adv.*, 4, 6, 2018.
- [11] T. Iwasaki and R. Takeda, *Curr. Appl. Phys.*, 25, 2021.
- [12] Y. Zhao *et al.*, *Electrochim. Acta*, 232, 2017.
- [13] C. Li, J. Cheng, Y. Jiang, W. Xiao, and X. Yan, *Appl. Surf. Sci.*, 538, 2021.
- [14] C. Jin, X. Cao, L. Zhang, C. Zhang, and R. Yang, *J. Power Sources*, 241, 2013.

DIVISIÓN 5

Electroquímica Ambiental (EAM)

CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS, COMO SISTEMAS BIOELECTROQUÍMICOS, UTILIZADAS PARA LA BIODEGRADACIÓN DE FÁRMACOS Y PRODUCCIÓN DE BIOENERGÍA

EAM-01

M. M. Aguilera Flores^{1,2}, N. A. Medellín Castillo¹, C. Carranza Álvarez¹, A. Cardona Benavides¹, V. Ávila Vázquez^{2*}.

¹Programa Multidisciplinario de Posgrado en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. Av. Manuel Nava 201, Col. Zona Universitaria Poniente 78210, San Luis Potosí, S.L.P., México.

²Instituto Politécnico Nacional. Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas. Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac., México. Tels. 01-492-92-42-419, 01-492-92-55-998.

*E-mail : vavila@ipn.mx

RESUMEN

Las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) son sistemas bioelectroquímicos que han ganado especial atención, en los últimos años, derivado de su doble funcionalidad para producir bioenergía al mismo tiempo que se biodegradan contaminantes en agua. El objetivo de este proyecto fue evaluar la biodegradación de ibuprofeno y carbamazepina, y la generación de bioenergía en CCM. Para ello, se operaron dos CCM de cámara simple anódica anaerobia de 150 mL, a condiciones ambientales y pH neutro; alimentadas con 50 mg/L de ibuprofeno y carbamazepina, respectivamente; siendo ambas inoculadas con 1.5 g de tierra para macetas activada. Los resultados mostraron ciclos de biodegradación de ibuprofeno y carbamazepina de 14 y 11 días, alcanzando una densidad de potencia máxima de 2.43 y 2.57 mW/m², respectivamente; siendo menos resistiva a la transferencia de carga la CCM operada con carbamazepina. Esto fue consistente con las eficiencias de biodegradación obtenidas para ibuprofeno (27 %) y carbamazepina (74 %), y con la eficiencia coulombica estimada de 7.6 y 12.4 %, respectivamente. Lo obtenido muestra que las CCM podrían ser factibles como tecnología alternativa para biodegradar fármacos y a su vez producir bioenergía.

Palabras Clave: Ciclo de biodegradación, densidad de potencia máxima, eficiencia coulombica.

1. INTRODUCCIÓN

Las Celdas de Combustible Microbianas (CCM) son sistemas bioelectroquímicos que ofrecen grandes ventajas asociadas a su doble función, ya que se genera bioenergía, mientras que bacterias electroquímicamente activas biodegradan diversos contaminantes (sustratos) en solución, a partir de la formación de una biopelícula electroactiva en la superficie del electrodo [1]. La transducción de energía se logra mediante la colonización microbiana de un ánodo o un cátodo, y la transferencia de electrones hacia o desde las superficies de los electrodos. Los microorganismos que median estas transferencias de electrones se denominan exoelectrógenos o bacterias electroquímicamente activas (EAB) [2].

Numerosos sustratos pueden ser utilizados en las CCM, pero su aplicación en la biodegradación de contaminantes emergentes persistentes en el ambiente son escasamente reportados. Los fármacos son el grupo más representativo de los contaminantes emergentes. Su presencia en el agua (tanto residual como tratada), obedece a que las tecnologías convencionales utilizadas en las plantas de tratamiento no logran eliminarlos y, en la mayoría de los casos, suelen ser de alto costo por el requerimiento del consumo energético que éstas implican [3], por lo que una alternativa podría ser el uso de CCM.

El ibuprofeno (como antiinflamatorio) y la carbamazepina (como anticonvulsivo) son fármacos que se encuentran listados como contaminantes de potencial importancia a nivel mundial, en función de sus altos volúmenes de uso médico y/o veterinario, interés toxicológico que representan para organismos acuático principalmente, mecanismos de acción y relevancia para la salud pública [4]. Por lo que el objetivo de este proyecto consistió en evaluar la biodegradación de ibuprofeno y carbamazepina, y la generación de bioenergía en CCM.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Construcción de las CCM

Se construyeron dos CCM de una sola cámara anódica anaerobia con un volumen total de celda de 150 ml, y se hicieron funcionar en modo discontinuo a temperatura ambiente. Se utilizaron 50 mg/L de ibuprofeno y de carbamazepina (grado reactivo) como sustrato para cada CCM,

respectivamente. Como inóculo se utilizó 1.5 g de tierra para macetas, la cual se activó a una temperatura entre 30 y 40 °C en aproximadamente 150 mL de una solución tampón de fosfato de potasio (pH 7). Se utilizó un electrodo de tela de carbono (con 0.5 mg/cm² de Platino al 60%) como cátodo, y Nafion® como membrana de intercambio protónica.

2.2. Caracterización electroquímica

La caracterización electroquímica se llevó a cabo mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría de barrido lineal (LSV) y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). El potencial a circuito abierto (OCP) se midió desde el día en que arrancaron las CCM (día 0) hasta el final del ciclo de degradación cuando disminuyó considerablemente el voltaje, siendo de 14 días para el ibuprofeno, y de 11 días para la carbamazepina. Las mediciones de LSV se realizaron con una velocidad de barrido de 0.001 V/s desde el OCP máximo hasta 0.05 V. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de frecuencia de 10 kHz a 0.1 Hz con una amplitud potencial de 10 mV, y al OCP máximo.

La eficiencia coulombica de ambas CCM se estimó a partir de la Ec. (1) [5].

$$CE = 100\% \frac{EM}{Fb\Delta SV} \quad (1)$$

Donde F es la constante de Faraday (96,485 C/mol de electrones), b es el número de moles de electrones producidos por mol de DQO (4 mol de electrones/mol de DQO), ΔS es la eliminación de la concentración de DQO (g/L), V es el volumen de líquido (L) y M es el peso molecular del oxígeno (32 g/mol) y E es el número coulombico.

2.3. Caracterización fisicoquímica

La caracterización fisicoquímica consistió en analizar las concentraciones de ibuprofeno y carbamazepina, inicial y final, mediante HPLC-UV, utilizando un equipo Waters e2695 con detector 2998 PDA. Se utilizó acetonitrilo (grado HPLC) como fase móvil al 1% p/p con ácido acético. Se prepararon soluciones estándar de trabajo equivalentes a 5, 10, 20, 30 y 40 mg/L mediante la dilución adecuada de la solución estándar madre (50 mg/L). Se inyectaron automáticamente 5 μ L de alícuotas de cada solución en la columna y se registraron los

cromatogramas. El gráfico de calibración se preparó trazando el área del pico medio frente a la concentración del fármaco, estimándose las concentraciones desconocidas a partir de la ecuación de regresión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1(a) muestra los potenciales obtenidos a circuito abierto durante 11 y 14 días para carbamazepina e ibuprofeno, respectivamente; estableciendo que fue el ciclo de biodegradación en la CCM para cada fármaco. Puede notarse que la CCM con ibuprofeno tuvo un incremento máximo de voltaje de 226 mV entre los días 6 y 7, mientras que la de carbamazepina solo mostró un incremento de 204 mV entre los días 5 y 6. Asimismo, la Figura 1b muestra la densidad de potencia máxima alcanzada para cada CCM, siendo de 2.43 mW/m² para ibuprofeno, y 2.57 mW/m² para carbamazepina.

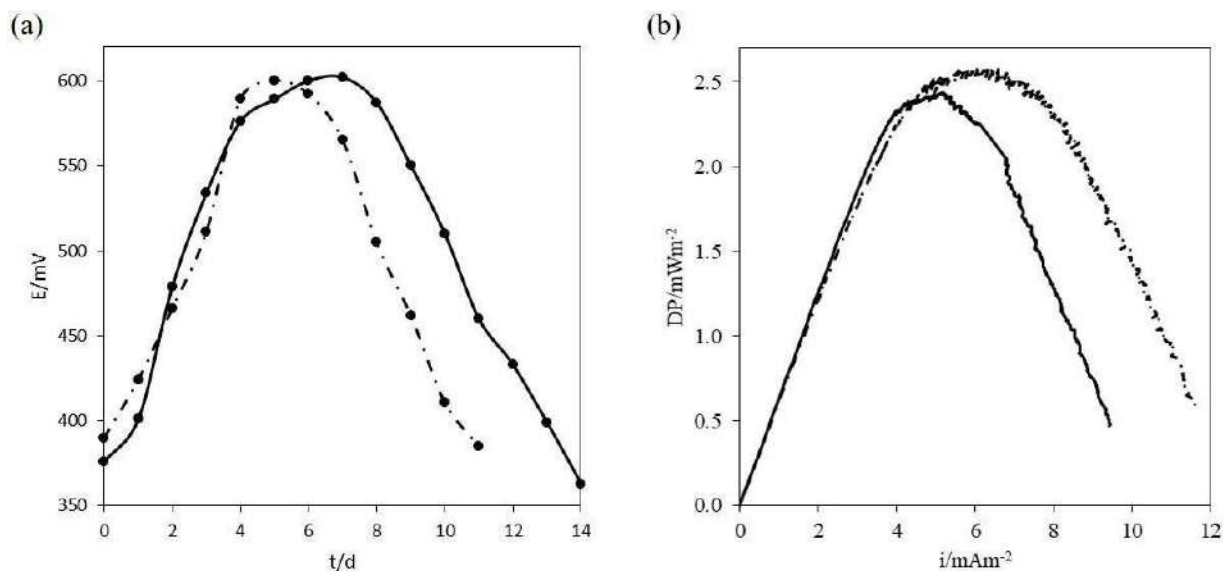


Figura 1. (a) Potenciales a circuito abierto en las CCM. (b) Curvas de densidad de potencia en las CCM. (Línea sólida: 50 mg/L de ibuprofeno; línea discontinua: 50 mg/L de carbamazepina).

En la Figura 2 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos para cada CCM. Puede notarse que las resistencias de la solución y de transferencia de carga son aproximadamente de 5 y 10 Ω/cm^2 para la CCM con carbamazepina, resultando ser dos veces menores a las de ibuprofeno.

Esto se refleja en la densidad de potencia máxima alcanzada en la CCM con carbamazepina, la cual fue mayor que la de ibuprofeno, debido a que hubo una menor resistencia tanto de la solución como de la transferencia de carga entre los electrodos.

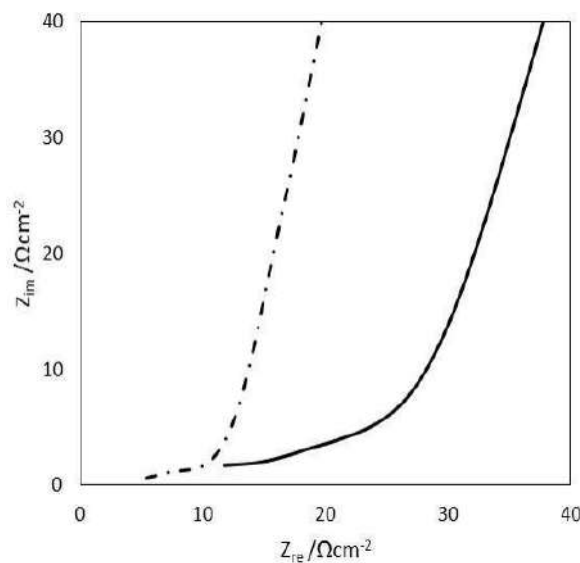


Figura 2. Diagrama de Nyquist de las CCM. (Línea sólida: 50 mg/L de ibuprofeno; línea discontinua: 50 mg/L de carbamazepina).

A partir del análisis obtenido por HPLC, se logró determinar que las eficiencias de biodegradación para ibuprofeno y carbamazepina fueron 27 y 74 %, respectivamente. Esto indica que las condiciones de operación de las CCM favorecieron mayormente a la biodegradación de carbamazepina que la de ibuprofeno. Autores estudiaron ánodos modificados con nanopartículas de MnO_2 , Pd y Fe_3O_4 utilizadas en CCM para la degradación de medicamentos, informando una eliminación del 18.8 al 20.1 % para ibuprofeno (1.35 veces menor que este estudio) y del 81.5 al 84.0 % para carbamazepina (1.13 veces más alto que el de este estudio) [6], lo que es consistente con lo obtenido en este trabajo, donde la biodegradación de carbamazepina se ve más favorecida respecto al ibuprofeno.

Asimismo, se obtuvo la eficiencia coulombica para cada celda empleando la Ec. (1), la cual fue de 7.6 y 12.4 %, respectivamente. Estas eficiencias se consideran bajas si se comparan con lo reportado por otros autores [7]. Ismail et al. evaluaron aguas residuales farmacéuticas para ser tratadas en CCM de doble cámara. Los resultados arrojaron un 83% de eficiencia máxima de

remoción de DQO con una densidad de potencia alcanzada de 204.9 mW/m^2 (31 veces más alta que la de este estudio). Sin embargo, solo obtuvieron un valor de eficiencia Coulombica de 1.6 % (7.75 veces más baja que la de este estudio). Los autores indican que cuando se obtienen mayores eficiencias de biodegradación con menores valores de eficiencia coulombica, podría ser causado potencialmente por la participación de bacterias no electroquímicamente activas en el consumo de sustratos orgánicos, desviando el flujo de electrones hacia otros procesos metabólicos [7], por lo que en este estudio pudieron participar significativamente las bacterias electroquímicamente activas, mayormente en la CCM con carbamazepina.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó tanto la biodegradación de 50 mg/L de ibuprofeno y de carbamazepina, como la producción de bioenergía, alcanzando una densidad de potencia máxima de 2.43 y 2.57 mW/m^2 , una eficiencia de biodegradación de 27 y 74 %, y una eficiencia coulombica de 7.6 y 12.4 %, respectivamente. Los resultados mostraron que las CCM podrían ser factibles como tecnología alternativa para biodegradar fármacos y a su vez producir bioenergía, especialmente para la biodegradación de carbamazepina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Dr. Raúl Ocampo Pérez de la UASLP, a la Dra. Gladis Judith Labrada Delgado del IPICYT, y al Dr. Sergio Miguel Durón Torres de la UAZ, por el soporte técnico para la realización de algunas pruebas experimentales del proyecto. Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CB-286990-2018 y PN-3947-2018.

6. REFERENCIAS

- [1] C. Santoro, C. Arbizzani, B. Erable, I. Ieropoulos. *Journal of Power Sources*, 356, 225, (2017).
- [2] X. Xie, C. Criddle, Y. Cui. *Energy & Environmental Science*, 12(8), 3418, (2015).
- [3] S. Chopra, D. Kumar, *Heliyon*, 6, e04087, (2020).

- [4] L.I. Castro-Pastrana, M.I. Baños-Medina, M.A. López Luna, B.L. Torres-García. *Revista Mexicana de Ciencias Farmacéuticas*, 46, 16, (2015).
- [5] Y. Luo, R. Zhang, G. Liu, J. Li, M. Li, C. Zhang. *Journal of Hazardous Materials*, 176, 759, (2010).
- [6] H. Hengduo, X. Quan, Z. Xiao, L. Chen. *Chemical Engineering Journal*, 335, 539, (2018).
- [7] Z.Z. Ismail, and A.A. Habeeb. *Renewable Energy*, 10, 1256, (2017).

Proceso de electrooxidación con electrodos de diamante dopado con boro de una formulación comercial de glifosato a escala prepiloto

EAM-O2

J.V Carrera Cevallos^{1,2}, D Prato Garcia³, P.J Espinoza Montero⁴, R Vásquez Medrano*².

¹Facultad de Ciencia e Ingeniería en los Alimentos y Biotecnología, Universidad Técnica de Ambato, Ambato, Ecuador.

²Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos, Universidad Iberoamericana Ciudad de México.

³ Facultad de Ingeniería y Administración, Universidad Nacional de Colombia-Sede Palmira, Colombia.

⁴Escuela de Ciencias Químicas, Pontificia Universidad Católica del Ecuador, Quito, Ecuador

*E-mail: ruben.vasquez@ibero.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la degradación del Glifosato comercial (Glifopac nombre comercial en Ecuador) mediante electrooxidación avanzada empleando una celda Diaclean® 106 dotada con electrodos de diamante dopado con boro. Se evaluó el efecto de la densidad de corriente (20, 40, 60, 80 y 100 mA cm⁻²), flujo del sistema (2.8 y 3.9 L min⁻¹) y concentración del analito (60, 120 y 360 mg L⁻¹), así como los aspectos cinéticos y ambientales correlacionados con la degradación del glifosato. El proceso de degradación se evaluó mediante HPLC, Carbono Orgánico Total (COT), Demanda Química de Oxígeno (DQO), concentración de fosfatos y amonio. Las mejores condiciones de mineralización del Glifopac de 120 mg L⁻¹ fueron: sulfato de sodio 0.15 mol L⁻¹ (usado como electrolito soporte); densidad de corriente de 100 mA cm⁻² y un flujo de 3.9 L min⁻¹; en estas condiciones se alcanzó el 94.5% de mineralización, con una cinética de primer orden. Adicionalmente, se obtuvieron como subproductos del proceso de mineralización: fosfatos 65.75 mg L⁻¹, amonio 27.7 mg L⁻¹ y ácido amino metil fosfónico (AMPA) 5.5 mg L⁻¹ para 8 horas de electrólisis en todos los casos.

Palabras Clave: Glifosato, Oxidación electroquímica con BDD, Demanda Química de Oxígeno (DQO), Carbono Organico Total (TOC)

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de cultivos con propiedades de resistencia al glifosato GF (1) ha permitido un crecimiento exponencial de empleo de este herbicida a nivel mundial, uno de los compuestos que se generan a raíz de la degradación de este compuesto es el ácido amino metil fosfónico (AMPA) (2) que al ser un compuesto muy soluble en agua es causante de riesgos en la salud (3). El GF es el herbicida más empleado en el mundo, con un aumento sustancial en el uso agrícola desde la introducción de cultivos resistentes al GF (3). La tecnología electroquímica surge como una alternativa limpia hacia la remoción de dicho herbicida (4). Neto et al., 2009 demostró la electrooxidación del GF (1000 mg L^{-1}) en ánodos dimensionalmente estables de RuO_2 e IrO_2 (DSA®), alcanzando una mineralización completa del contaminante. Lan et al., 2013 estudiaron la degradación del GF mediante la oxidación asistida por MnO_2 y reportaron un 80% de la degradación del contaminante. Rubí-Juárez et al. propusieron una oxidación conductiva con electrodos de diamante dopado con boro como una alternativa de degradación no sólo del GF, sino de la materia orgánica y los subproductos; reportaron que a una densidad de 100 mA cm^{-2} a nivel laboratorio es posible remover completamente al contaminante puro y alrededor del 90% del COT. Como se puede destacar a pesar de la evaluación de la degradación de tan importante herbicida, se requiere un estudio exhaustivo y profundo sobre este proceso en medios acuosos contaminados con este producto, además de su escalamiento a nivel industrial.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos fueron realizados a temperatura ambiente (ca. 25°C) en una celda Diaclean ® 106 de un solo compartimento, con electrodos de diamante dopado con boro BDDs, Adamant Technologies (área geométrica de 70 cm^2 ; $1\text{--}10 \text{ }\mu\text{m}$ de una lámina de diamante y 500--

8000-ppm de boro y $0.1 \Omega \text{ cm}$) como ánodo y de acero inoxidable T-340 como cátodo (área geométrica 70 cm^2) con una membrana de separación de 0.01 mm entre ellas (Figura 1).

Se aplicaron densidades de corriente de 20, 40, 60, 80 y 100 mA cm^{-2} empleando un galvanostato INSTED SP modelo 3610 (Good Will Instrument CO, Ltd., Taiwan) que está ubicado a 0.4 metros de distancia de la celda Diaclean, favoreciendo la producción de oxidantes para la degradación, así como el incremento de radicales $\cdot\text{OH}$ a altas densidades de corriente (5). Se trabajaron 2 flujos volumétricos de 2.6 L min^{-1} y 3.9 L min^{-1} debido a las condiciones óptimas de operación. Cuando el $\text{Re} > 100$ disminuye la resistencia a la transferencia de masa (6) razón por la cual se prefirió el flujo de 3.9 L min^{-1} , para lo que se empleó una bomba peristáltica Masterflex I/P, modelo 77600-52 (Masterflex, Canada) ubicada a 0.75 m de la celda Diaclean. El volumen de muestra empleado fue de 2000 mL con NaSO_4 como electrolito soporte a 0.15 mg L^{-1} y ajustando el pH a 2.1 ± 1 según se puede observar en la (Figura 1).

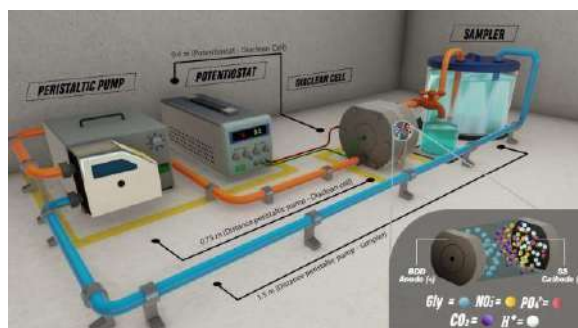
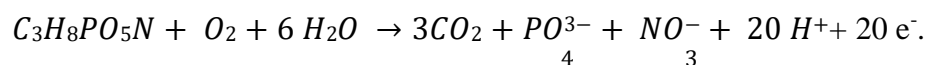


Figura 1 Diseño de reactor para la degradación de Glifopac en medio acuoso

Una vez iniciado el proceso de degradación se evaluó el mismo mediante HPLC, COT, DQO, y la concentración de fosfatos y amonio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El proceso de degradación de Glifopac a diversas densidades de corriente presentó una reducción del GF de $99.4 \pm 0.4 \%$ luego la primera hora de electrólisis; lo que permite concluir que existe un remanente del 0.7 ± 0.3 (mg L^{-1}) del contaminante original. Se demostró que la densidad de corriente no incide en la remoción del contaminante, ya que manifiesta un comportamiento de pseudo primer orden en el proceso ($K = 2.3. \text{mg L}^{-1}$). La formulación comercial no tratada en un inicio tiene los siguientes compuestos: AMPA (0.5 mg L^{-1}), NO_3^- (35 mg L^{-1}), PO_4^{3-} (2 mg L^{-1}) y TOC (59 mg L^{-1}), bajo las mismas condiciones el GF en estado puro llega a tener un TOC de 25 mg L^{-1} , esta diferencia se debe a las características del GF comercial que tiene presencia de aditivos. Se puede esperar que la mineralización del GF bajo estas condiciones responda a la siguiente expresión:



De acuerdo a lo mencionado se puede esperar que la degradación del GF llegue a un máximo de 67.5 ($\text{mg PO}_4^{3-} \text{ L}^{-1}$) y 79 ($\text{mg NO}_3^- \text{ L}^{-1}$). Sin embargo, como observa en la (Figura 2) del 95 al 98% del nitrógeno y del fósforo fue convertido y se obtuvo como subproducto el AMPA en 5.5 mg L^{-1} . Las principales rutas de degradación del GF se da con la formación del AMPA como subproducto, vía sarcosina o glicina (7) los análisis realizados en este estudio sugieren que el GF comercial sigue la degradación vía AMPA.

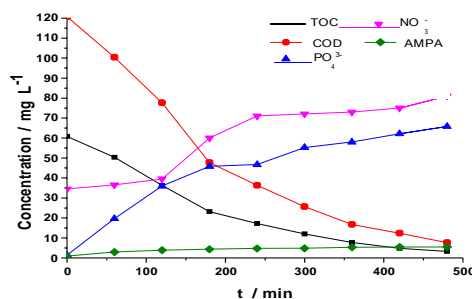


Figura 2 TOC, COD, $[\text{PO}_4^{3-}]$, $[\text{NO}_3^-]$, [AMPA] como función de $j=100 \text{ mA cm}^{-2}$, $[\text{GP}]_0 = 120 \text{ mg L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.15 \text{ mol L}^{-1}$, and flujo = 3.9 L min^{-1} ($\text{Re} \approx 720$).

4. CONCLUSIONES

El proceso de CDEO (Electrooxidación avanzada con diamante dopado con boro) en celdas DiaClean[®] para escala a nivel laboratorio toma 8 horas en alcanzar remociones COT mayores al 94% y 100% de GF dentro de la primera hora de electrólisis; estos resultados fueron alcanzados aplicando 3.9 L min^{-1} , 0.15 mol L^{-1} de sulfato de sodio, 100 mA cm^{-2} de densidad de corriente. La cinética de degradación del GF bajo las condiciones planteadas en este estudio es de pseudo primer orden. El cálculo de la biodegradabilidad del proceso $\text{BDO}_5/\text{DQO} = 0.2$ corrobora que no existe una mineralización total del GF con los aditivos de la formulación comercial debido a que se obtuvo otro tipo de compuestos recalcitrantes de mayor toxicidad como el AMPA. Además, se producen 27.7 mg L^{-1} de amonio, 71 mg L^{-1} de nitrato, 65.75 mg L^{-1} de fosfatos. Los ensayos evaluados a 120 y 240 mg L^{-1} revelaron que es posible mejorar la biodegradabilidad del agua contaminada luego de 300 min de tratamiento a altas densidades de corriente (80 y 100 mA cm^{-2}), en cambio a 360 mg L^{-1} la densidad de corriente tiene una incidencia sobre la biodegradabilidad del efluente. La huella de carbono para este tipo de efluente contaminado es de $1.3 \text{ Kg CO}_2 \text{ Eqv/Kg TOC}$ en lugares donde la matriz energética dependen de hidroeléctricas y se incrementa de 170 a 439% en países cuya generación de energía se da por uso de compuestos no renovables. Adicional a esto, el empleo de recursos renovables reduce la emisión de gases de efecto invernadero a $0.3 \text{ Kg CO}_2 \text{ Eqv/Kg TOC}$ y el costo esta alrededor de 0.7USD por cada 2.1 g TOC removido, costo que varía dependiendo de las condiciones de generación eléctrica de los diferentes países y los subsidios que pueden disponer de los recursos energéticos.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo de la Universidad Iberoamericana Ciudad de México, el Ministerio de Energías Renovables en Quito, Centro de Estudios Aplicados en Química (CESAQ-Pontificia Universidad Católica del Ecuador), Centro de Investigaciones y Control Ambiental (CICAM-Escuela Politécnica Nacional), Pontificia Universidad Católica del Ecuador por medio del proyecto QINV0105-IINV529020200 intitulado “Degradación de herbicidas de mayor uso y consumo en el

Ecuador por procesos de electro oxidación avanzada y la valoración socio económica y ambiental de dichos procesos en la provincia de Manabí”.

REFERENCIAS

1. Xue, W., G. Zhang, X. Xu, X. Yang, C. Liu and Y. Xu (2011). *Chem.Eng.Sci.* **167**(1): 397-402.
2. Casabé, N., L. Piola, J. Fuchs, M. L. Oneto, L. Pamparato, S. Basack, R. Giménez, R. Massaro, J. C. Papa and E. Kesten [1]. *J. Soils Sediments* **7**(4): 232-239.
3. Kolpin, D. W., E. M. Thurman, E. A. Lee, M. T. Meyer, E. T. Furlong and S. T. Glassmeyer (2006). *Sci Total Environ* **354**(2): 191-197.
4. Aquino Neto, S. and A. R. de Andrade (2009). *Electrochim. Acta* **54**[1]: 2039-2045.
5. Rubí-Juárez, H., S. Cotillas, C. Sáez, P. Cañizares, C. Barrera-Díaz and M. A. Rodrigo (2016). *Sep. Purif. Technol.* **167**: 127-135.
6. Santos, J. L. C., V. Geraldés, S. Velizarov and J. G. Crespo (2010). *Chem. Eng. J.* **157**(2): 379-392.
7. Oliveira, K. S. G. C., R. M. Farinos, A. B. Veroli and L. A. M. Ruotolo (2021). *Environ Technol.* **42**(2): 170-181.

Estudio de la eficiencia de la electrogeneración de ozono por electrolizadores PEM y degradación de plaguicidas mediante procesos integrados de oxidación avanzada

EAM-O5

Rodríguez-Peña M.^{1,3}, Barrera-Díaz C. E¹, Barrios J. A.², J. Llanos³, C. Sáez³, Rodrigo, M. A.³

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México, Paseo Colón intersección Paseo Tollocan S / N, C.P. Toluca, Estado de México 50120, México

² Instituto de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México Edificio 5, piso 3, Cubículo 421 Universidad Nacional Autónoma de México, C.P. 04510, Del. Coyoacán, D.F.

³ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ciencias y Tecnologías Químicas, Universidad de Castilla-La Mancha, Edificio Enrique Costa Novella, Campus Universitario s / n, Ciudad Real, 13005, España

*E-mail: mrodriguezp515@alumno.uaemex.mx

RESUMEN

Este trabajo se centra en el uso de electrolizadores PEM comerciales como electroozonadores y compara los resultados obtenidos por tres de ellos, de diferente tamaño, en la degradación de clopiralida. El concepto mecánico de las tres celdas es similar: una celda de un solocompartimento equipada con un MEA simple o dividido (formado por una membrana de intercambio polimérico y dos electrodos prensados (recubrimientos de diamante) y alimentado con conexión eléctrica monopolar y donde el agua fluye sobre la superficie de los electrodos. Sin embargo, su tamaño y las condiciones de funcionamiento recomendadas no son tan similares, y su comparación se convierte en un buen ejercicio de escalado. Se comparó el rendimiento en condiciones de funcionamiento suaves y extremas y los resultados demuestran que, a pesar de que el concepto de la celda es similar, los resultados obtenidos difieren de forma muy significativa. Los tres electrolizadores PEM probados pueden producir ozono de forma eficiente y mineralizar completamente la clopiralida. La celda CabECO® demuestra un rendimiento excepcional con eficiencias de corriente muy altas en la producción de ozono. Sin embargo, las mayores eficiencias en la mineralización las obtiene el MIKROZON®, que a pesar de ser el electrolizador PEM con menor área activa, es capaz de alcanzar altas concentraciones de ozono y lograr la mejor mineralización de clopiralida.

Palabras Clave: electrogeneración, ozono, electrolizadores, degradación, clopiralida

1. INTRODUCCIÓN

El ozono es un oxidante muy poderoso con muchas aplicaciones en el tratamiento de agua y aguas residuales. A pesar de que se produce típicamente por métodos no electroquímicos, su producción electroquímica se está convirtiendo en un tema de gran interés en la actualidad. El ozono puede electrogenerarse mediante la oxidación del oxígeno contenido en el agua a través de diferentes tipos de materiales de electrodos y diseños de celdas [1]–[3]. El uso de ánodos de diamante dopado con boro puede ser muy importante para alcanzar altas eficiencias en un proceso en el que la baja solubilidad del oxígeno en agua es uno de los principales inconvenientes. Para afrontar este importante problema, el diseño del reactor es clave y los electrolizadores PEM parecen ser opciones prometedoras que permiten la producción de ozono a bajos voltajes y, por tanto, con una alta rentabilidad [4], [5]. En los electrolizadores PEM, el electrodo está conectado a su contraelectrodo a través de una membrana de intercambio de polímeros, donde los protones y/u otros iones pueden circular compensando la carga de los electrones que fluyen por el circuito eléctrico del dispositivo electroquímico [6]–[8].

Dentro de la generación electroquímica de ozono, un punto importante es que la concentración de ozono en la fase líquida parece estar limitada por la solubilidad o la descomposición de este gas durante el proceso electrolítico relacionado con diferentes condiciones operativas como la temperatura y el pH [9]–[13]. Esto ha sido una verdadera limitación para el desarrollo de la tecnología, siendo muy importante entender los diferentes fenómenos involucrados en la generación de este oxidante, para poder optimizar el rendimiento del electro-ozonizador.

Recientemente, se ha probado una celda comercial, llamada CabECO®, para la desinfección de aguas fuertemente contaminadas por heces, que ha dado resultados extraordinarios [14], [15]. El proveedor (la empresa alemana CONDIAS GmbH) fabrica tres celdas diferentes basadas en el mismo principio pero con diferentes tamaños: la ya mencionada CabECO®, la MIKROZON® y la CONDIAPURE®. Estas celdas comparten entre sí el mismo diseño y concepto mecánico, cuentan con dos electrodos de diamante dopado con boro y una membrana de intercambio polimérico de Nafion. Sin embargo sus diferencias en tamaño hacen que las condiciones de

operación sean diferentes y atractivas para la evaluación de eficiencia y viabilidad en la aplicación real.

Este trabajo se centra en la comparación del rendimiento de las tres celdas en sus condiciones máximas y recomendadas de operación prestando atención a la producción de ozono y otros oxidantes y a la degradación de orgánicos contenidos en un residuo sintético utilizado como electrolito. Esto ayudará a comprender los puntos fuertes y débiles de la tecnología.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Reactivos

Se utilizó agua doblemente desionizada (sistema Millipore Milli-Q, resistividad: $18,2\mu\Omega\text{ cm}^{-1}$ a 25 C) para preparar soluciones de ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ácido perclórico (HClO_4) que se utilizaron como electrolito. Se utilizó clopiralid (ácido 3,6-dicloro-piridina-2-carboxílico) como modelo de orgánicos. Se utilizó metanol y ácido fórmico (grado HPLC) para preparar la fase móvil en el análisis de HPCL (Sigma-Aldrich, España).

2.2 Instalación del sistema

La generación electroquímica de ozono se realizó en tres electrolizadores PEM diferentes equipados con electrodos BDD y membranas de intercambio de protones Nafion®. Las tres celdas se basan en el mismo principio, pero tienen diferentes tamaños: CabECO®, MIKROZON® y CONDIAPURE®. La célula CabECO® consta de 2 MEAs de diamante-nafión-diamante conectadas en paralelo y con una superficie total de 24 cm^2 una densidad de corriente máxima de funcionamiento de 2,0A. La célula MIKROZON® está formada por un único MEA de diamante-nafión-diamante con una superficie electrodrómica neta de 112 mm^2 y una densidad de corriente máxima de funcionamiento de 1A. Por último, la célula CONDIAPURE® consta de un solo diamante MEA-nafión-diamante con una superficie total de 146 cm^2 y una densidad de corriente máxima de funcionamiento de 10A. Las tres celdas se instalaron en la misma configuración pero se operaron por separado (Figura 1). La solución se alimenta continuamente a la célula

electroquímica desde el tanque de reserva mediante una microbomba (cabezal GB-P25 J F5 S A acoplado a un motor DB 380 A 24 V) (con control de velocidad 0-5V DC) suministrada por TechmaGPM s.l.r. (Milán, Italia). Los electrolizadores PEM fueron alimentados por una fuente de alimentación Delta Elektronika ES030-10, con un rango de tensión de 0-30 V e intensidades de 0-10A (Delta Elektronika, Países Bajos). La temperatura se controló a 18°C mediante un intercambiador de calor de placas.

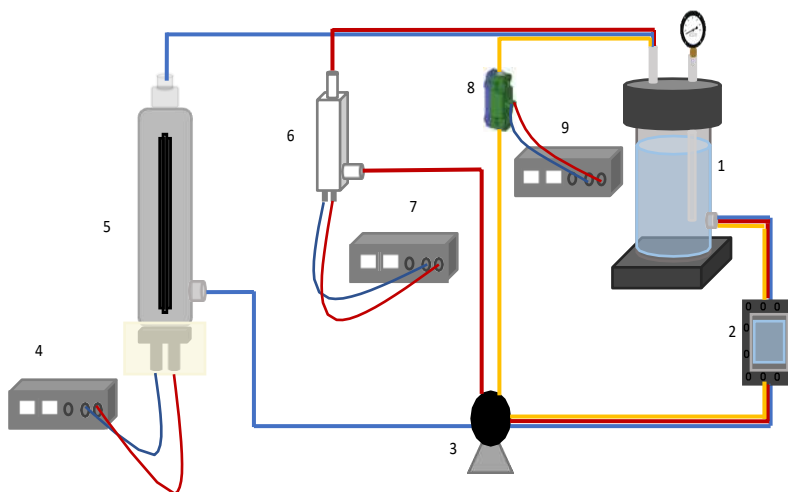


Figura 1. Montaje experimental en modo discontinuo: 1) depósito, 2) intercambiador de calor, 3) microbomba, 4) alimentación, 5)CONDIAPURE®, 6) CabECO®, 7) alimentación, 8) MIKROZON®, 9) alimentación. Montaje CONDIAPURE® (línea azul), CabECO® (línea roja) y MIKROZON® (línea amarilla).

2.3 Técnicas Analíticas

La concentración de ozono disuelto se midió a lo largo del experimento con un método colorimétrico con N,N-dietil-p-fenilendiamina (DPD), utilizando los kits de ensayo Spectroquant Merck (Hach, Modelo: DR2000). La degradación del plaguicida fue seguida por Cromatografía Líquida de Alta Eficacia (HPLC) y Carbono Orgánico Total (COT).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Producción de ozono.

Para comparar el rendimiento de los tres electroozonizadores PEM comerciales evaluados en este trabajo, se realizaron cuatro pruebas a dos densidades de corriente: la densidad de corriente recomendada por el fabricante y la densidad de corriente máxima permitida para el funcionamiento seguro de la célula. Esta última densidad de corriente se puede alcanzar durante un periodo de tiempo limitado, pero no es conveniente para un uso prolongado.

Dado que la aplicación que se busca es la eliminación de sustancias orgánicas, en estas pruebas no se tiene en cuenta la formación de ozono por stripping. Esto es importante porque la producción real de ozono de las tres células es mucho mayor. Sin embargo, el excedente de ozono transferido a la fase gaseosa no está disponible para la oxidación de los orgánicos contenidos en las aguas residuales y no debe ser contabilizado para un tratamiento real de aguas residuales. Además, se puede extraer otra información importante, ya que se evaluaron dos electrolitos de soporte diferentes teniendo en cuenta el papel tan importante de los potenciales carroñeros que se forman en el electrolito: percloratos y sulfatos.

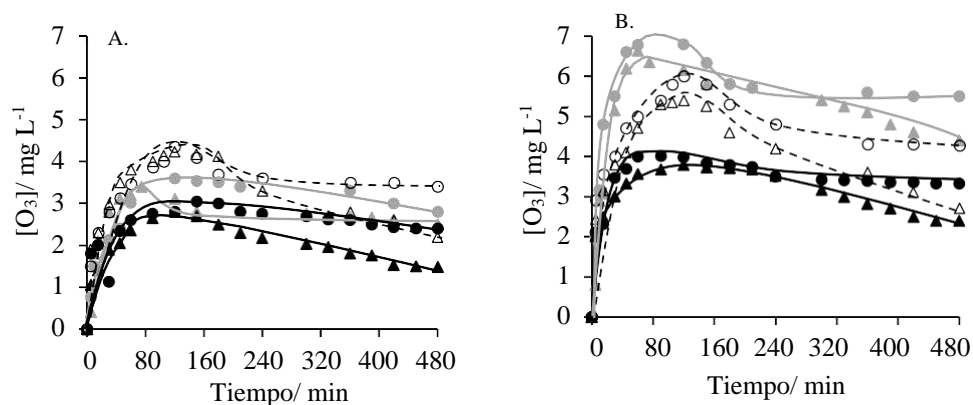


Figura 2. Influencia del electrolizador PEM en la electrogeneración de ozono en modo discontinuo. Parte A: célula MIKROZON® (0,5A, línea discontinua), célula CabECO® (1A, línea gris) y célula CONDIAPURE® (7A, línea negra). Parte B: célula MIKROZON® (1A, línea discontinua), célula CabECO® (2A, línea gris) y célula CONDIAPURE® (10 A, línea negra. Electrolito: (●) $HClO_4$, (▲) H_2SO_4 .

Los cambios en la concentración de ozono en el electrolito durante cada experimento siguen una tendencia creciente durante una primera etapa, hasta un máximo a partir del cual se observa un descenso continuo (Figura 2). Esta tendencia se ha relacionado previamente con la formación de carroñeros, entre los cuales el peróxido de hidrógeno parece ser muy importante. Además, durante la electrólisis pueden formarse otros carroñeros a partir de las especies contenidas en el electrolito. Así, en el electrolito con H_2SO_4 , la concentración de ozono disminuye más rápidamente que en el electrolito con HClO_4 , porque el H_2SO_4 conduce a la formación de especies de peroxosulfato que luego reaccionan con el ozono [9], [16]. En función de la intensidad aplicada, la concentración de ozono alcanzada mejora a mayores intensidades de corriente. El electrolizador PEM, CabECO® muestra el mejor rendimiento sobre CONDIAPURE® y MIKROZON®, a pesar de que las tres celdas utilizan la misma tecnología incluyendo los mismos materiales para la membrana y los electrodos del conjunto de electrodos de membrana.

Degradación de orgánicos.

A pesar de que la formación de ozono durante la electrólisis de aguas residuales ha sido ampliamente discutida en la literatura, muy pocos trabajos se han centrado en arrojar luz sobre la influencia real de la producción de ozono en la eliminación de orgánicos. De hecho, debido a las importantísimas interacciones del ozono con otras especies formadas durante el proceso de oxidación electroquímica, que dan lugar a muchas especies diferentes, como los radicales hidroxilo o sulfato, o el mucho menos efectivo oxígeno, se ha descuidado su papel real y se han omitido conclusiones muy importantes, que pueden tener relevancia en la aplicabilidad de la tecnología. La Figura 3 muestra el curso temporal de la concentración de ozono producida en el electrolito acuoso cuando las tres celdas funcionan a su máxima capacidad en presencia y ausencia de un orgánico (clopivalida) en el electrolito.

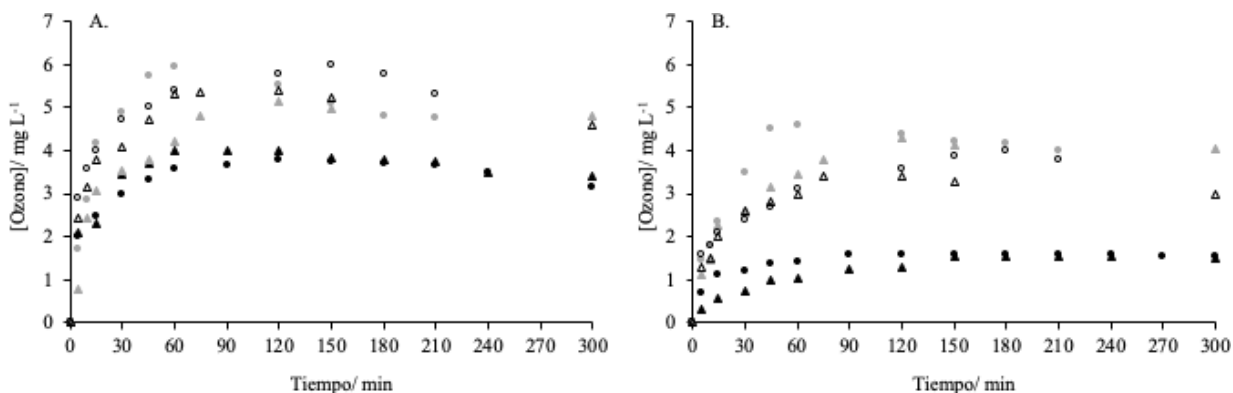


Figura 3. Concentración de ozono en modo discontinuo en ausencia (Parte A) y en presencia (Parte B) de Clopyralid. CONDIAPURE® (negro), CabECO® (gris), MIKROZON® (símbolo vacío).

Electrolito: (●) HClO₄, (▲) H₂SO₄

Todos los ensayos sin clopiralida se representan en la parte a, y los que tienen clopiralida en la parte b, y se puede observar que la concentración de ozono disminuye de forma muy importante en todos los casos con la presencia de orgánicos, lo que se puede explicar en términos de consumo de ozono por la oxidación de los orgánicos con el ozono. También, por el uso de la corriente para la oxidación directa de los orgánicos, lo que conlleva una menor carga para la producción de ozono.

Para entender mejor el proceso, es necesario evaluar también los cambios en las concentraciones de orgánicos. La Figura 4 muestra los cambios en la concentración de clopiralida y los de la concentración de carbono orgánico total. Al comparar la presencia de sulfatos o percloratos en la solución electrolítica líquida, se puede observar que la degradación es más eficiente con aniones sulfato que con perclorato. Esto parece más claro en la celda CONDIAPURE® pero es una tendencia general también observada en las celdas MIKROZON® y CabECO®. Esto puede explicarse por la producción de intermedios con persulfatos, que parece ser más relevante en el caso de la CONDIAPURE®. El electrolizador PEM que muestra la mejor eficiencia es la celda MIKROZON®, ya que logró la degradación completa del clopiralida y la mineralización sólo después de aplicar 2,5 Ah dm⁻³ y 5,5 Ah dm⁻³ respectivamente, mientras que en CabECO®, es necesario pasar 5,3 Ah dm⁻³ para la degradación de clopiralida y 11,6 Ah dm⁻³ para la

mineralización y en CONDIAPURE® la degradación de clopiralida y la mineralización se logra después de pasar 10 Ah dm⁻³ y 32 Ah dm⁻³ respectivamente.

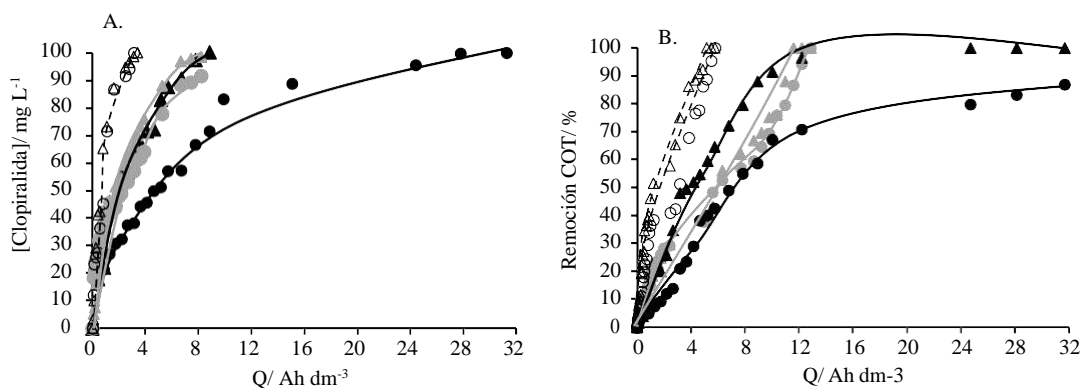


Figura 4. Degradación de clopiralida (parte A) y mineralización (parte B) obtenidas por tres electrolizadores PEM diferentes. CONDIAPURE® (línea negra), CabECO® (línea gris), MIKROZON® (línea discontinua). Electrolito: (●) HClO₄, (▲) H₂SO₄.

Los índices de degradación de sustancias orgánicas no están directamente relacionados con la producción de ozono. Así, las diferencias observadas en la tasa de degradación de orgánicos son mucho mayores que las diferencias observadas en la producción de ozono. Esto significa que la ozonización es uno de los mecanismos durante el tratamiento electroquímico de orgánicos con electrolizadores PEM, pero claramente no es el mecanismo principal.

En cuanto a la evaluación de la eficiencia de cada celda (Figura 5), las eficiencias más elevadas se obtienen con el MIKROZON® (0,47 mg /Wh). Las eficiencias son mayores en el caso del electrolito de soporte de sulfato, lo que señala el papel de la oxidación mediada por otras especies. Existe una diferencia importante entre las eficiencias obtenidas en las celdas CabECO® y las CONDIAPURE® a pesar de que se aplica una densidad de corriente muy similar en ambos casos, lo que deja ver las dificultades de escalado de este tipo de electrolizadores PEM y desaconseja el aumento del tamaño de los electrodos para aplicaciones mayores y la conveniencia de la estrategia de apilamiento para el escalado.

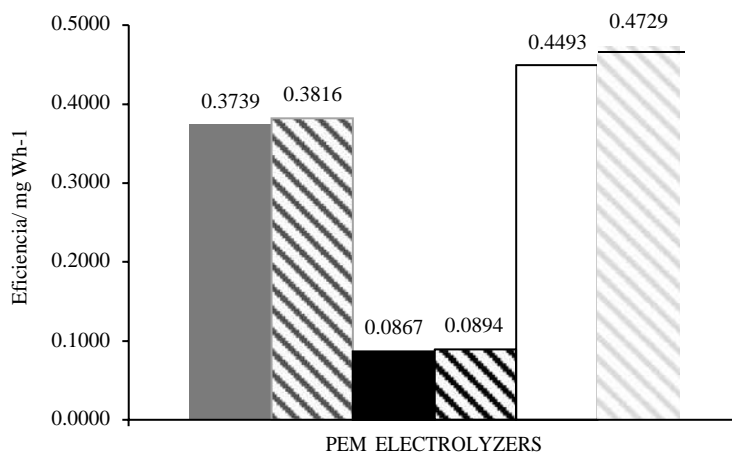


Figura 5. Eficiencias de los electrolizadores PEM. CONDIAPURE® (negro), CabECO® (gris), MIKROZON® (vacío). Electrolito: HClO₄ (columna discontinua), H₂SO₄ (columna completa).

4. CONCLUSIONES

De este trabajo se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- La corriente aplicada tiene un papel importante en la electrogeneración de ozono. La concentración de ozono aumenta a medida que se incrementa la corriente, ya que se alcanzan potenciales más altos que favorecen la producción de ozono frente a la evolución del oxígeno.
- Una mayor superficie activa no aumenta necesariamente la concentración de ozono electrogenerado. El aumento de escala mediante la ampliación de la superficie del electrodo no parece ser una buena estrategia desde el punto de vista de la eficiencia y parece promover reacciones secundarias que compiten con la producción de ozono y con la degradación de orgánicos
- Los tres electrolizadores PEM probados pueden degradar y mineralizar completamente la clopiralida. Los únicos intermedios medidos proceden de la hidrodechloración catódica de la clopiralida y los intermedios oxidativos sólo se detectaron en concentraciones mínimas.

- Las eficiencias más altas se obtienen con el MIKROZON®, que, a pesar de ser el electrolizador PEM con menor área activa, es capaz de alcanzar las mayores concentraciones de ozono y lograr la mejor mineralización de clopiralida. Con esta célula se pueden obtener eficiencias de hasta $0,47 \text{ mg O}_3 \text{ Wh}^{-1}$. La célula CabECO® alcanza valores ligeramente inferiores ($0,38 \text{ mg O}_3 \text{ Wh}^{-1}$).

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo financiero de la Agencia Estatal de Investigación de España a través del proyecto PID2019-107271RB-I00. Mayra Rodríguez también agradece al CONACYT 722138

6. REFERENCIAS

- [1] S. R. Nabavi and M. Abbasi, “Black box modeling and multiobjective optimization of electrochemical ozone production process,” *Neural Comput. Appl.*, vol. 31, pp. 957–968, 2019.
- [2] A. R. Rahmani, D. Nematollahi, M. T. Samadi, M. R. Samarghandi, and Ghasemazarian, “Electrochemical preparation of the Ti/Ni-Sb-SnO₂ for removal of phenol, in situ generated ozone,” *Orient. J. Chem.*, vol. 34, no. 2, pp. 757–763, 2018.
- [3] M. Hayashi, T. Ochiai, S. Tago, H. Saito, T. Yahagi, and A. Fujishima, “Electrolytic ozone generation at Pt/Ti electrode prepared by multiple electrostrike method,” *Chem. Lett.*, vol. 48, no. 6, pp. 574–577, 2019.
- [4] Y.-H. Wang and Q.-Y. Chen, “Anodic Materials for Electrocatalytic Ozone Generation,” *Int. J. Electrochem.*, vol. 2013, no. 4, pp. 1–7, 2013.
- [5] M. Rodríguez-Peña, J. A. Barrios Pérez, J. Llanos, C. Sáez, M. A. Rodrigo, and C. E. Barrera-Díaz, “New insights about the electrochemical production of ozone,” *Curr. Opin. Electrochem.*, no. February, p. 100697, 2021.
- [6] Á. Hernández-Gómez, V. Ramirez, and D. Guilbert, “Investigation of PEM electrolyzer modeling: Electrical domain, efficiency, and specific energy consumption,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 45, no. 29, pp. 14625–14639, 2020.

- [7] D. S. Falcão and A. M. F. R. Pinto, "A review on PEM electrolyzer modelling: Guidelines for beginners," *J. Clean. Prod.*, vol. 261, 2020.
- [8] J. Isidro *et al.*, "Electro-disinfection with BDD-electrodes featuring PEM technology," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 248, no. May, p. 117081, 2020.
- [9] M. Rodríguez-Peña, J. A. Barrios Pérez, J. Llanos, C. Saez, C. E. Barrera-Díaz, and M. A. Rodrigo, "Understanding ozone generation in electrochemical cells at mild pHs," *Electrochim. Acta*, 2021.
- [10] M. Rodríguez-Peña, J. A. Barrios Pérez, J. Llanos, C. Saez, C. E. Barrera-Díaz, and M. A. Rodrigo, "Electrochemical generation of ozone using a PEM electrolyzer at acidic pHs," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 267, no. February, 2021.
- [11] D. Amado-Piña *et al.*, "Synergic effect of ozonation and electrochemical methods on oxidation and toxicity reduction: Phenol degradation," *Fuel*, vol. 198, pp. 82–90, 2017.
- [12] H. Chen and J. Wang, "Degradation and mineralization of ofloxacin by ozonation and peroxone (O₃/H₂O₂) process," *Chemosphere*, vol. 269, p. 128775, 2021.
- [13] J. Wang and H. Chen, "Catalytic ozonation for water and wastewater treatment: Recent advances and perspective," *Sci. Total Environ.*, vol. 704, p. 135249, 2020.
- [14] J. Isidro *et al.*, "Testing the use of cells equipped with solid polymer electrolytes for electro-disinfection," *Sci. Total Environ.*, vol. 725, p. 138379, 2020.
- [15] J. Isidro *et al.*, "Operating the CabECO® membrane electrolytic technology in continuous mode for the direct disinfection of highly fecal-polluted water," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 208, no. April, pp. 110–115, 2019.
- [16] Y. Yang, J. Jiang, X. Lu, J. Ma, and Y. Liu, "Production of Sulfate Radical and Hydroxyl Radical by Reaction of Ozone with Peroxymonosulfate: A Novel Advanced Oxidation Process," *Environ. Sci. Technol.*, vol. 49, no. 12, p. 73307339, 2015.

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AMOXICILINA USANDO ELECTRODOS MODIFICADOS CON METALES DE TRANSICION EAM-06

J. Sh Barroso¹, A Sandoval¹, M. Cerro², F Espejel¹, J Manríquez¹, E Bustos^{1*}.

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. S. Parque Tecnológico Querétaro, 76703, Sanfandila, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

²Universidad de las Américas de Puebla, Exhacienda Santa Catarina Mártir, 72810, San Andrés Cholula, Puebla, México.

*E-mail: ebustos@cideteq.mx

RESUMEN

A lo largo del tiempo, se ha incrementado el uso de productos farmacéuticos debido a su alto consumo en la prevención y atención de enfermedades. La amoxicilina (AMX) es uno de los antibióticos más consumidos que presenta una estructura a base de un anillo lactámico responsable de su alta resistencia bacteriana y amplio espectro [1]. Los contaminantes de esta naturaleza generalmente solo son degradados parcialmente con los tratamientos convencionales, por lo que es importante buscar tratamientos que permitan alcanzar una remoción completa. En el presente trabajo se evalúa el uso de electrodos modificados con óxidos de metales de transición sobre nanotubos de dióxido de titanio (MOX|TiO₂,nt, donde M= IrO₂, RuO₂, PbO₂ y sus combinaciones con Ta₂O₅ 100:0, 70:30, 50:50 y 30:70) para llevar a cabo la remoción de AMX en medio ácido mediante procesos de oxidación avanzada (POA).

Palabras Clave: Amoxicilina, Nanotubos de TiO₂, Modificación electroforética, Metales de transición, Compuestos orgánicos emergentes.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, la contaminación de los sistemas acuáticos, y el daño causado a la salud debido al alto contenido de sustancias tóxicas en aguas residuales, ha sido un tema de preocupación mundial, especialmente, cuando se habla de contaminantes emergentes, ya que este tipo de compuestos, al no estar suficientemente investigados y regulados, resultan difíciles de degradar mediante los procesos convencionales [2].

Tanto en México y en otras partes del mundo, los métodos de tratamiento de aguas residuales reguladas por normas para el sector industrial o municipal, se han centrado en la eliminación de patógenos, carbono orgánico, nitrógeno y otros nutrientes [3]. Sin embargo, algunos informes han revelado que pequeñas cantidades de productos farmacéuticos quedan presentes incluso después del tratamiento [4]. Consecuentemente, resulta importante introducir tecnologías de tratamiento avanzadas adicionales para mejorar el tratamiento de remoción de contaminantes emergentes, tales como los productos farmacéuticos.

Para tal propósito, han sido evaluados como tratamientos alternos los procesos electroquímicos de oxidación avanzada (POA) con el empleo de electrodos modificados, ya que son un tipo de tecnología prometedora, capaz de alcanzar buenos porcentajes en remoción de varios contaminantes farmacéuticos, como paracetamol [5], omeprazol [6], amoxicilina [7], ranitidina [8] etc. El poder oxidante de este tratamiento está determinado por el exceso de potencial del ánodo hacia la reacción de evolución de oxígeno y la entalpía de adsorción de los radicales hidroxilos electro generados [9].

La amoxicilina es un antibiótico β -lactámico comúnmente encontrado en la descarga de aguas residuales en un nivel de $\mu\text{g L}^{-1}$ (debido a su indigestibilidad) y por su alto consumo tanto en humanos como en animales. Su acumulación en los ecosistemas acuáticos es de importancia porque de ingresar a la ruta metabólica de la biota microbiana, éste podría conducir a la propagación de bacterias resistentes a los betalactámicos y a la propagación de genes resistentes a antibacterianos, lo que plantea riesgos potenciales tanto para el ecosistema, como a la salud humana [10].

En esta investigación, superficies desnudas y modificadas con nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}$) modificados electroforéticamente con PbO_2 , IrO_2 , RuO_2 y Ta_2O_5 se utilizaron para evaluar su eficiencia en la degradación electroquímica de AMX en medios acuosos mediante procesos de oxidación avazada.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los electrodos modificados.

2.1.1. Formación de los nanotubos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$

Dos tipos de piezas metálicas fueron empleadas para ser modificadas superficialmente con nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}$); placas de Ti de 3 cm x 1 cm y cilindros de Ti de 0.7 cm x 5 cm, de manera que, las superficies planas fueran empleadas para analizar la morfología superficial y las superficies cilíndricas para evaluar la degradación de la AMX. Para proceder a la formación de los nanotubos, estas piezas fueron conectadas a una fuente de poder marca DC-POWER SUPPLY modelo GP-4303DU durante 1 h aplicando 30 V [11]. Como contraelectrodo, se empleó una placa de Ti si el electrodo de trabajo era una superficie plana o una malla de Ti si tenía geometría cilíndrica, asegurando siempre una distancia de separación entre electrodos de un 1 cm (Figura 1). La solución electrolítica para el anodizado consistió de 20 mL de una solución 50 mM de NH_4F (Alfa Aesar, 96%) en glicerol (Meyer, 99.5%) agua 9:1 [12]. Después de realizar el anodizado, los electrodos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ fueron sometidos a un tratamiento térmico en una mufla marca Wise Therm con incrementos de temperatura de 250 y 600 °C por 10 y 120 minutos, respectivamente.

2.1.2. Depósito electroforético

El electrodeposición de PbO_2 y sus combinaciones con Ta_2O_5 sobre los nanotubos se prepararon mediante un depósito electroforético aplicando una densidad de corriente de $50 \text{ mA}\cdot\text{s}^{-1}$ durante 5 s en una celda de dos electrodos, usando como electrodo de trabajo la placa o cilíndrico $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ previamente preparado y como contraelectrodo una placa o malla de Ti de acuerdo con la geometría

del electrodo de trabajo [11]. Como electrolito soporte se emplearon 20 mL de solución con las combinaciones Pb-Ta 100:0, 30:70, 50:50 y 70:30 (vol/vol), las cuales se prepararon a partir de soluciones madre de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 0.5 M (Meyer, 99.0%) en HNO_3 0.1 M (J.T.Baker, 70%) y TaCl_5 1 M (Strem Chemicals, 99.9%) en isopropanol (Karal, 99.5%) [11-12].

Por otra parte, la construcción de los electrodos modificados con Ir, Ru, y sus combinaciones con Ta se llevó a cabo de manera similar, pero aplicando una densidad de corriente de $20 \text{ mA}\cdot\text{s}^{-2}$ durante 20 min con agitación constante y empleando como soluciones madre para el depósito de iridio H_2IrCl_6 0.1 M (Strem Chemicals, 99.9%) en HCl al 50 % (J.T.Baker, 38.0%) e isopropanol (Karal, 99.5%) o para el depósito de rutenio RuCl_3 (Strem Chemicals, 99.9%) 0.1 M en HCl al 50% (Strem Chemicals, 99.9%) e isopropanol (Karal, 99.5%) y sus combinaciones 30:70, 50:50, 70:30 y 100:0 (vol/vol) con TaCl_5 1 M en isopropanol. Una vez finalizado el depósito electroforético de Ir, Ru y Ta, estas superficies fueron sinterizadas a 250°C durante 10 min y 450°C durante 1h, a fin de promover la formación de los óxidos sobre la superficie de los electrodos [7].

2.1.3. Caracterización morfológica y electroquímica.

La morfología de los electrodos desnudos y modificados se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (SEM-EDX) utilizando un equipo Jeol JSM-6500LV con 15 eV y EDS Bruker XFlash6I10 como detector. Por otro lado, los experimentos asociados a la caracterización electroquímica se llevaron a cabo empleando un potenciostato-galvanostato Epsilon marca BAS.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Imágenes SEM obtenidas sobre las superficies de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ a diferentes tiempos de anodizado muestran que bajo las condiciones descritas, se forma una película de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ compacta y desordenada con un diámetro promedio de 50 nm [13]. Sin embargo, a 4 h de anodizado también se observan regiones con ausencia de crecimiento de nanotubos resultando en una capa mucho más dispersa y desordenada. Los agregados observados en la Figura 2D pueden estar relacionada directamente con el tiempo de anodizado, pues, uno de los problemas asociados con el uso de tiempos de anodizado prolongados en electrolitos orgánicos, es la disolución excesiva de los nanotubos en algunas áreas. Por esta razón, existen regiones donde no hay un crecimiento homogéneo de los nanotubos con respecto a tiempos de anodizado menores [13].

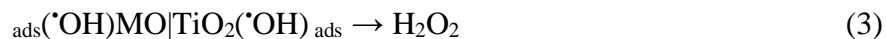
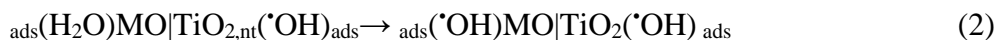
Al comparar los espectros Raman de las matrices nanotubulares preparadas a diferente tiempo de anodizado, es posible distinguir la presencia de cinco vibraciones (negro) a las frecuencias de 142 cm^{-1} , 204 cm^{-1} , 394 cm^{-1} , 514 cm^{-1} y 632 cm^{-1} que corresponden a los modos vibracionales E_{1g} , E_{2g} , B_{1g} , A_{1g} y E_{3g} respectivamente, característicos de la fase anatasa, mientras que otros picos localizados a 448 cm^{-1} y 621 cm^{-1} son característicos de la fase rutilo (rojo). [13-14]. Haciendo una comparativa entre las señales de los espectros de la Figura 3 se puede corroborar que el método de anodizado electroquímico permite obtener estructuras nanotubulares con una composición mayoritariamente de fase anatasa y una porción mínima de la fase rutilo. Sin embargo, también es notorio observar que al incrementar el tiempo de anodizado, también incrementa a la misma proporción las señales de anatasa y rutilo, lo cuál implica que para la preparación de los nanotubos bajo las condiciones descritas anteriormente, es indiferente la elección de un tiempo de anodizado, ya que no favorece la formación de más anatasa con respecto a rutilo. Por lo tanto se eligió emplear 1 h para preparar las siguientes matrices nanotubulares que serán utilizadas como plantillas para los depósitos electroforéticos [13].

La caracterización de los electrodos se realizó por el método de capacitancia [15] para definir el área electroactiva (A_e) y factor de rugosidad (R_f), donde se observó que al comparar los electrodos modificados sólo con nanotubos y los depósitos electroforéticos, los electrodos con mayor área son los que contienen Ta únicamente ($Ta_2O_5|TiO_{2,nt}|Ti$) con un A_e de 11.1542 cm^2 y R_f de 1.5975, así como las combinaciones 70:30 de Ir-Pb con un A_e de 10.8833 cm^2 y R_f de 0.0007, Ru-Ta con un A_e de 13.4458 cm^2 y R_f de 0.0008, y Pb con un A_e de 12.9688 cm^2 y R_f de 0.0008, mientras que el A_e y R_f de los nanotubos desnudos es de 3.1208 cm^2 y 0.0002 respectivamente. Lo anterior indica que el depósito de los óxidos metálicos sobre los nanotubos de $TiO_{2,nt}$ a las proporciones ya mencionadas, incrementa el A_e y R_f en casi 4 veces más su valor [13].

Curvas de polarización de AMX en H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} mostraron dos zonas características relacionadas con el control cinético (de 0 a 1 V vs Ag|AgCl), y control mixto (de 1 a 3 V vs Ag|AgCl), la zona de transporte de masa no se definió por el posible efecto de la estructura nanotubular de $TiO_{2,nt}$, la cual tiene diferentes sitios activos sin estabilizar una densidad de corriente límite. Después de 2 V vs. Ag|AgCl, hay un incremento importante en la densidad de corriente por la electrólisis del agua, y al mismo tiempo, hay agentes oxidantes que están involucrados en la electrooxidación de AMX en medios ácidos, como la generación de radicales hidroxilo. Con estos resultados, se seleccionó $100 \mu\text{Acm}^{-2}$ para asegurar que se desarrolla la electrooxidación de AMX, donde se favorece la generación de radicales hidroxilo [16].

La eficiencia de remoción de AMX ($\eta\%$) en H_2SO_4 0.1 mol L^{-1} se obtuvo cada 10 min durante 120 min de electrólisis. En esta comparación, después de 10 min, la mayor eficiencia de remoción de AMX se mostró con $TiO_{2,nt}|Ti$ (25.57%) modificado por la proporción Pb-Ta 50:50 (44.71%) que mostró la mayor densidad de corriente en la curva de polarización, seguido de Pb-Ta 30:70 (38,67%) > Ir-Ta 50:50 (34,81%) > Ru-Ta 50:50 (30,59%) > Ir-Ta 100: 0 (30%) > Pb -Ta 70:30 (28,68%) > Ta (22,91%) > Ru-Ta 70:30 (22,50%) > Ir-Ta 70:30 (20,81%) > Ru-Ta 30:70 (17,59%) > Ru -Ta 100: 0 (14,60%) > Ir-Ta 30:70 (10,94%) > Pb-Ta 100: 0 (0%). En el caso del Ti desnudo, se observa una eficiencia de remoción del 19,23% [13].

Por tanto, en este tipo de superficies, la inclusión de Ta juega un papel importante ya que actúa como conductor protónico [17] para promover la electrooxidación de AMX por la mayor generación de radicales $\cdot\text{OH}$ cuando los protones se retienen sobre la superficie modificada ya que, sin Ta, el Pb-Ta 100:0 no mostró ninguna eficacia de eliminación. A pesar de que los sistemas de electrodos Pb-Ta 50:50 y Pb-Ta 30:70 mostraron eliminación de AMX, sus eficiencias de eliminación permanecen por debajo de las logradas por electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ y $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ en medio acuoso ácido (es decir, H_2SO_4 0.1 mol L^{-1}) [13]. Dicho comportamiento podría deberse a que la electroactivación de H_2O en la fase anatasa $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ debería ocurrir a un potencial más catódico que para el otro óxido metálico (MO). Esta diferencia en la generación del radical $\cdot\text{OH}$ (Ec. 1 y Ec. 2) parece conducir a la desactivación del radical $\cdot\text{OH}$ a través de la Ec.3, que se asemeja a la desactivación del radical $\cdot\text{OH}$ que se observa típicamente en los sistemas fotocatalíticos anatasa TiO_2 que generan H_2O_2 (Ec. 4) [13,17].



4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en este estudio indicaron que los nanotubos de titania se construyeron eficazmente después de 1 h de anodizado. Estas estructuras nanotubulares mostraron un diámetro de $50,10 \pm 7,11 \text{ nm}$. A partir de los análisis Raman se sugirió la formación de fases de anatasa y rutilo durante la anodización.

Estas superficies nanotubulares se modificaron con una película heterogénea electrodepositada con diferentes concentraciones de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, $\text{RuO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$ y $\text{PbO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5$, lo que incrementó el área electroactiva y la rugosidad respecto a las mostradas por el $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ desnudo.

En los estudios de remoción, la mayor eficiencia de remoción de AMX se mostró con Pb-Ta 50:50 (44.71%), que logró las densidades de corriente más altas en la curva de polarización. Aunque tanto Pb-Ta 50:50, como Pb-Ta 30:70, mostraron eficiencias de eliminación efectivas, son las más bajas que se informaron antes de usar IrO₂-Ta₂O₅ y RuO₂- Ta₂O₅ en ácido (0.1 mol L⁻¹ H₂SO₄) por la desactivación del radical \cdot OH que se observa típicamente en los sistemas anatasa TiO₂ que generan H₂O₂. Aún así, este tipo de materiales son otra alternativa a utilizar en la electrooxidación de AMX en condiciones ácidas que han sido poco exploradas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación mediante el proyecto PN 2016-3620 y FOINS 3838. J. Sh. Barroso agradece al CONACYT por la beca otorgada para sus estudios de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] PubChem Search. Bethesda (MD): National Center for Biotechnology Information.
- [2] De la Cruz N, Dantas RF, Giménez J, Esplugas S (2013). *Appl Catal B Environ* **130** Pg. 249–256 (2013).
- [3] Consulta del catálogo de Normas Ociales Mexicanas. <http://www.economianoms.gob.mx/noms/consultasAction.do>. Fecha de acceso: 06-06-2021.
- [4] Hasan Bagheri, Afkhami Abbas, and Noroozi Amin. A review. *Analytical and Bioanalytical Chemistry Research*, **3(1)** Pg. 1-18, (2016).
- [5] Enric Brillas, Ignasi Sirés, Conchita Arias, Pere Lluís Cabot, Francesc Centellas, Rosa María Rodríguez, and José Antonio Garrido. *Chemosphere*, **58(4)** Pg. 399-406 (2005).
- [6] Eliane Bezerra Cavalcanti, Sergi Garcia-Segura, Francesc Centellas, and Enric Brillas. Degradation kinetics and oxidation products. *Water Research*, **47(5)** Pg. 1803-1815 (2013).
- [7] H. Gomes, S. Sepúlveda – Guzmán, J. Cárdenas, F. Rivera, J. Maríquez, E. Bustos. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **96.3** Pg. 622-629 (2021).

- [8] Hugo Olvera-Vargas, Nihal Oturan, Enric Brillas, Didier Buisson, Giovanni Esposito, and Mehmet A. Oturan. *Chemosphere*, **117(1)** Pg. 644-651 (2014).
- [9] Mariam Haidar, Ahmad Dirany, Ignasi Siries, Nihal Oturan, and Mehmet A. Oturan. *Chemosphere*, **91(9)** Pg. 1304-1309 (2013).
- [10] PubChem. PubChem Search. Bethesda (MD): National Center for Biotechnology Information. <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/>. Fecha de acceso: 09-08-2021.
- [11] M. Cerro-Lopez, Y. Meas-Vong, M.A. Méndez-Rojas, C.A. Martínez-Huitle, M.A. Quiroz, *Appl. Catal. B Environ.* **144** Pg. 174–181 (2014).
- [12] A.S. González, J.C. Solis-Cortazar, C.A. Pineda-Arellano, E. Ramírez-Morales, A.E. de los Monteros, S. Silva-Martínez. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **19** Pg. 5211–5219 (2019).
- [13] Martínez, J. S. B., González, A. S., López, M. C., Ayala, F. E., Mijangos, J. C., Reséndez, J. D. J. T., ... & Bustos, E. B. *Environ Sci Pollut Res Int.* (2021).
- [14] M. A. Boda, M. A. Shah. *Mater. Res. Express* **4(7)** Pg. 0.75908 (2017).
- [15] S. Trasatti, O. Petrii. *Pure Appl. Chem.* **63** Pg. 711–734 (1991).
- [16] León, I., Gomes, H., Sepúlveda-Guzmán, S., Cárdenas, J., Rivera, F., Manríquez, J., & Bustos. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology.* **96.3** Pg. 622-629 (2021).
- [17] Zhang, Jie, and Yoshio Nosaka. *The Journal of Physical Chemistry C* **118.20** Pg. 10824-10832 (2014).

SIMULACIÓN NUMÉRICA DE LOS FENÓMENOS DE TRANSPORTE EN EL COMPARTIMIENTO ANÓDICO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE CON MEMBRANA DE INTERCAMBIO ANIÓNICO

EAM-O8

D.K. Partida Joya^{1*}, M.I. León Sotelo¹, T. Romero Castañón², J.L. Nava Montes de Oca¹.

¹ Departamento de Ingeniería Geomática e Hidráulica, División de ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato. Av. Juárez 77. Guanajuato, Guanajuato, México. 36000

² Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, Reforma 133, Cuernavaca, Morelos, México. 62490

*E-mail: dk.partidajoya@ugto.mx

RESUMEN

Se planteó y resolvió el modelo matemático para describir el compartimiento anódico de una celda de combustible con membrana de intercambio aniónico (AEMFC) evaluado por dinámica de fluidos computacional (CFD) para la AEMFC, en donde se incluye el balance de momento, de masa y de carga durante el consumo de H₂. El balance de momento se resolvió con las ecuaciones de Navier – Stokes y Brinkman en los campos de flujo que se encuentran en el plato bipolar (BPP) y en los medios porosos. La distribución de especies se realizó por la aplicación del modelo de mezcla media a las ecuaciones de conservación de masa, y la cinética de reacción es determinada por la ecuación Butler – Volmer que se consideró en las ecuaciones de conservación de carga. Se obtuvieron resultados favorables, como el comportamiento del fluido, que tiene un patrón de flujo uniforme de H₂, con efectos de aceleración del fluido a la entrada y a la salida de la AEMFC causado por cambios en el área transversal del BPP. También se obtuvieron los campos de concentración de especies, (H₂ y vapor de agua) y la distribución de la densidad de corriente.

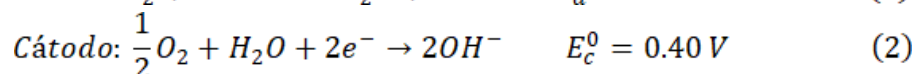
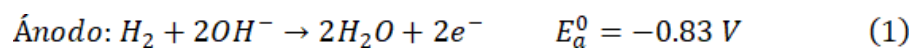
Palabras Clave: Simulación numérica, CFD, AEMFC.

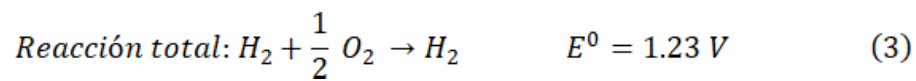
INTRODUCCIÓN

La energía es uno de los grandes soportes para el desarrollo de la humanidad y el mejoramiento de la calidad de vida. Sin embargo, la quema de combustibles fósiles genera gases de combustión que contribuyen al calentamiento global. Debido a la necesidad de preservar el medio ambiente y reducir el consumo de combustibles fósiles, se ha multiplicado la búsqueda de soluciones y el desarrollo de métodos de producción de energía más limpios, entre los cuales se encuentran las celdas de combustible, el cual es un dispositivo que convierte energía química en energía eléctrica directamente [1, 2].

En la operación básica de una celda de combustible, el combustible es oxidado en la interfase anódica, aceptando iones y donando electrones a una interfase catódica y a un oxidante, que se reduce por la aceptación de electrones. Ambas interfaces están unidas por un electrolito conductor de iones. Los electrodos tienen que estar conectados eléctricamente por un circuito externo y unidos al dispositivo que se quiere operar [3]. Existen diversos tipos de celdas de combustible y se clasifican según su material electrolítico (ácido o alcalino), el combustible empleado (hidrógeno, metanol, etanol, metano, monóxido de carbono, dióxido de carbono, entre otros) o la temperatura de operación (60 – 1000 °C). Sin embargo, gran parte de estas celdas, (tales como la celda de combustible con membrana de intercambio protónico (PEMFC), las celdas de combustible de alcohol directo (DAFC), las celdas de combustible de ácido fosfórico (PAFC) y las celdas de combustible alcalinas (AEF)) emplean electrodos basados en platino, por lo que son una tecnología con costos bastante elevados.

Entre estas, las AEMFC son una tecnología prometedora ya que pueden utilizar catalizadores diferentes del platino y trabajar a bajas temperaturas. El otro beneficio de la AEMFC es que la atmósfera alcalina da la posibilidad de adoptar una amplia categoría de materiales para el BPP [3]. Aunado a esto, se ha demostrado que las celdas de combustible alcalinas tienen el mejor rendimiento cuando funcionan con hidrógeno y oxígeno puros. En las ecuaciones 1-3 se muestran las reacciones llevadas a cabo en el sistema AEMFC.





De acuerdo con las ecuaciones 1-3 se puede observar a detalle que el agua es generada y consumida electroquímicamente durante la reacción de oxidación del hidrógeno (HOR) en el ánodo y la ORR en el cátodo, por lo que intrínsecamente se tiene un gradiente de agua significativo, que se refleja por medio de la inundación de sus componentes o la deshidratación de la membrana, dando como resultado un bajo rendimiento del sistema. De hecho, la gestión de agua y su balance es un tema de interés para la comunidad científica [4].

Este trabajo versa sobre el diseño y caracterización teórica de un compartimiento anódico en una AEMFC, mediante el balance de momento, de masa y de carga durante el consumo de H_2 empleando CFD. Para obtener resultados, tales como el comportamiento del fluido, los campos de concentración de especies (H_2 y vapor de agua), y la distribución de la densidad de corriente.

1. METODOLOGÍA

2.1 Dominio de simulación

En la Fig. 1 se muestra un esquema general del compartimiento anódico de la AEMFC, la cual tiene un área total de 50 cm^2 . El plato bipolar tiene un diseño interdigitado tipo hoja con longitud de 1 mm de ancho, 1 mm de altura y un espesor entre canales de 1 mm, que difunde los reactivos sobre una capa de difusión de gases (GDL) adyacente a un electrodo.

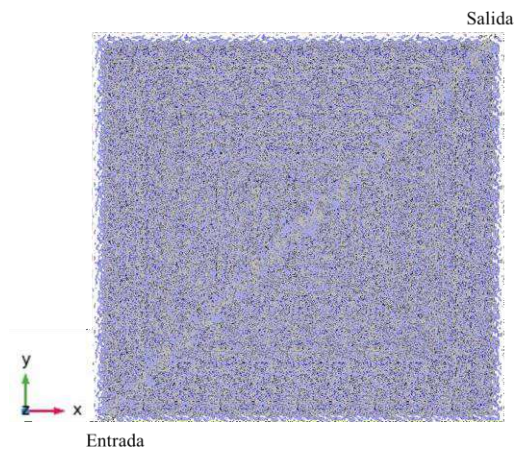


Figura 1. Configuración de la AEMFC.

2.1.1 Modelo matemático para el transporte de momento.

Para el transporte de momento se resolvió la ecuación de Navier – Stokes, Ec. 4, en el plato bipolar y se aplicó la ecuación de Brinkman, Ec. 5, al medio poroso. Ambas ecuaciones acopladas a la ecuación de continuidad, Ec. 6.

$$\rho(\mathbf{u} \cdot \nabla)\mathbf{u} = \nabla \cdot \left[-P + \mu(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right] \quad (4)$$

$$\rho \frac{\rho}{\varepsilon_p} (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} = \nabla \cdot \left(-P + \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \frac{\mu}{\varepsilon_p} (\nabla \cdot \mathbf{u}) \right) - \left(\frac{\mu}{\kappa} \right) \mathbf{u} \quad (5)$$

$$\nabla \cdot (\rho\mathbf{u}) = 0 \quad (6)$$

Donde \mathbf{u} es el vector velocidad (m s^{-1}), ρ es la densidad del fluido (kg m^{-3}), P es la presión (Pa) y μ es la viscosidad dinámica del fluido ($\text{kg m}^{-1} \text{s}^{-1}$), κ es la permeabilidad del medio poroso (m^2) y ε_p es la porosidad de la GDL.

Para la solución de las Ec. 4-6 se plantearon las siguientes condiciones de frontera:

- El fluido entra con una velocidad lineal (U_0) normal a la superficie: $\mathbf{u} = -U_0\mathbf{n}$
- El flujo de salida es igual a la presión y los esfuerzos viscosos en el sistema igualados a la

presión atmosférica (P_0): $\left[-P + \mu \left(\nabla\mathbf{u} + (\nabla\mathbf{u})^T - \frac{2}{3}\mu(\nabla \cdot \mathbf{u}) \right) \right] \mathbf{n} = -P_0\mathbf{n}$

- Continuidad en las interfases BPP/GDL: $\mathbf{u}_{(BPP|GDL)} = \mathbf{u}$
- No deslizamiento en las paredes: $\mathbf{u}_{pared} = 0$

2.1.2 Modelo matemático del transporte de masa

Los procesos de transporte de masa se describen con el modelo de mezcla media, Ec. 7, este modelo incluye las difusividades de Maxwell – Stefan, Ec. 8, y se aplica la corrección de Bruggeman al medio poroso, Ec. 9.

$$\nabla \cdot \left(\rho D_i^m \nabla \omega_i + \rho \omega_i D_i^m \frac{\nabla m_{f,i}}{m_{f,i}} \right) + \rho (\mathbf{u} \cdot \nabla) \omega_i = r_i \quad (7)$$

$$\text{En BPP: } D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ik}}}; \quad \text{En GDL: } D_i^m = \frac{1 - \omega_i}{\sum_{k \neq i}^N \frac{x_k}{D_{ek}}} \quad (8)$$

$$D_{e,jk} = \frac{\varepsilon_p}{\tau_F} D_{ik}; \quad \tau_F = \varepsilon_p^{-1/2} \quad (9)$$

Donde i es el H_2 , D_i^m , son las difusividades multicomponentes de Maxwell – Stefan ($m^2 s^{-1}$), ω_i es la fracción masa y $m_{f,i}$ ($kg mol^{-1}$) el peso molecular de cada componente en el fluido, x_k es la fracción molar de los componentes y $D_{e,jk}$ es la difusividad corregida de Bruggeman ($m^2 s^{-1}$), y τ_F es la tortuosidad del medio.

Se plantearon las siguientes condiciones de frontera para la solución de las Ec. 7-9:

- En la entrada, la fracción de la especie i es igual a la concentración inicial: $\omega_i = \omega_{0,j}$
- A la salida, el gradiente de concentración es igual a cero: $-\mathbf{n} \cdot \rho D_i^m \nabla \omega_i = 0$
- En la interfase de BPP/GDL las fracciones másicas de las especies es la misma:
 $\omega_i(BPP|GDL) = \omega_i$
- No hay flujo en las paredes: $-\mathbf{n} \cdot N_i = 0$
- Se define una interfaz electrodo – electrolito en la capa catalítica (CL) para acoplar los procesos de transporte de carga y masa $-\mathbf{n} \cdot N_i = \sum r_i$

2.1.3 Modelo matemático para el transporte de carga

El proceso de transporte de carga en el ánodo se describe con la ecuación de Butler – Volmer, Ec.10:

$$J_a = J_0 \left(\frac{C_{H_2}^S}{C_{H_2,0}} \right) \left[e^{\frac{\alpha_a F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha_a)F}{RT} \eta} \right] \quad (10)$$

donde J_0 es la densidad de corriente de intercambio ($A m^{-2}$), C_i^S y $C_{i,0}$ son las concentraciones molares en la superficie del electrodo y de entrada a la celda de las especies electroactivas, i , respectivamente. α_a es el coeficiente de transferencia de carga anódico, R es la constante universal de los gases ($8314 J kmol^{-1} K^{-1}$), F es la constante de Faraday ($96485 C mol^{-1}$) y η es el sobrepotencial (V).

Donde el sobrepotencial es calculado de la siguiente forma: $\eta = E_{cell} - OCP$. Para acoplar las reacciones electroquímicas a los procesos de transporte de masa se utiliza la tasa de reacción r_i

$$(\text{mol m}^{-2} \text{ s}^{-1}): r_i = \frac{J_a}{nF}. \text{ Las paredes de la celda tienen una condición de aislamiento } \frac{\partial \varphi_{ele}}{\partial n} = 0.$$

Las soluciones de las Ec. 4-10 se obtuvieron mediante el empleo del software comercial COMSOL Multiphysics® utilizando una estación de trabajo de 96 Gb en RAM y dos procesadores IntelXeon TM 2.3 GHz.

El tiempo medio de solución para cada uno de los casos fue de 13 min para las Ec. 4-6, 170 min para las Ec. 7-10. Empleando una malla semiestructurada con 3,701,297 elementos cuadráticos, triangulares y tetraédricos con una calidad media de elemento de 0.67.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados mostrados a continuación consideran la alimentación de H_2 al compartimiento anódico de la celda. La concentración del gas se calculó con la suposición de gas ideal, las condiciones de operación de la celda se muestran a continuación en la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de operación e inputs de celda

Velocidad lineal de entrada	U_0	1 m s^{-1}
Presión de entrada	P	1 atm
Temperatura de entrada y operación	T	$60 \text{ }^\circ\text{C}$
Humedad relativa	HR	0.9
$C_{H_2,0}$	$C_{H_2,0}$	$30.116 \text{ mol m}^{-3}$
Coefficiente de transferencia	α_a	0.7
Densidad de corriente de intercambio	J_0	0.5 A m^{-2}
Potencial de celda	E_{cell}	1.9 V
Potencial de circuito abierto	OCP	1.0 V

2.1. Transporte de momento

La Fig. 2 muestra el campo de velocidad del fluido, obtenido mediante la solución de las Ec. 4-6. La Fig 2 a) muestra una distribución uniforme de H_2 al centro, aunque cabe destacar que se observa un efecto de aceleración del fluido a la entrada y salida de la AEMFC, causado por

cambios en el área transversal de los canales en el plato bipolar, de entrada y salida. Sin embargo, en la GDL el fluido se dispersa de forma uniforme mientras se acerca a la zona central, lo cual favorece el funcionamiento de la celda y promueve el transporte de masa a la superficie del electrodo.

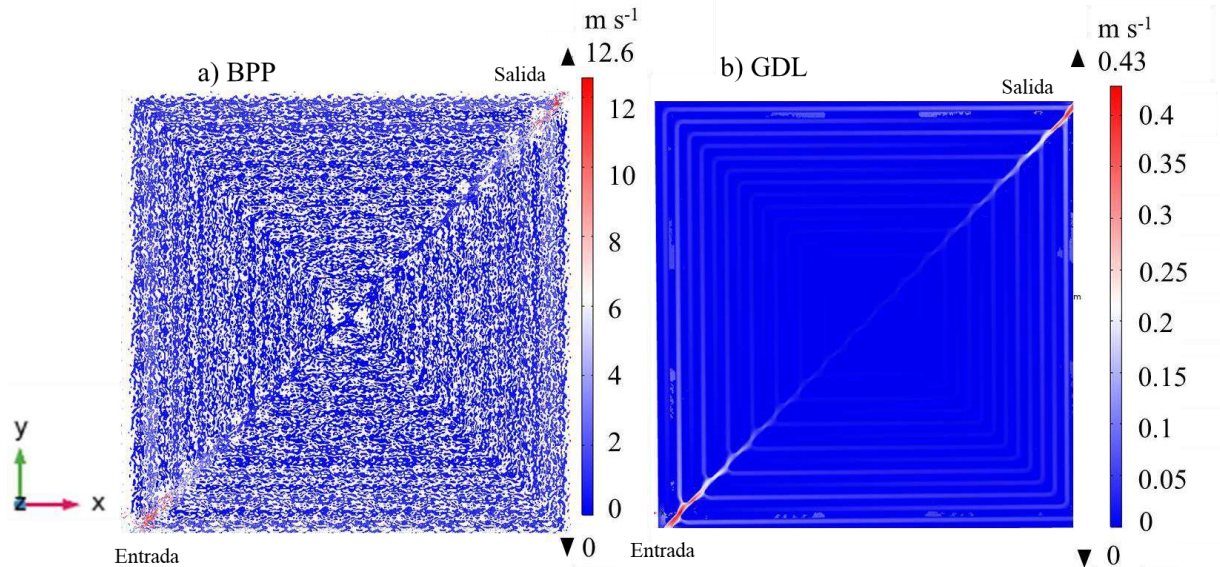


Figura 2. Campo de velocidad en el compartimiento anódico de la AEMFC. a) BPP, b) GDL.

2.2. Transporte de masa y carga

Los procesos de transferencia de masa se resolvieron de manera paralela al proceso de transferencia de carga, y se acoplaron a la solución del campo de velocidades obtenida anteriormente.

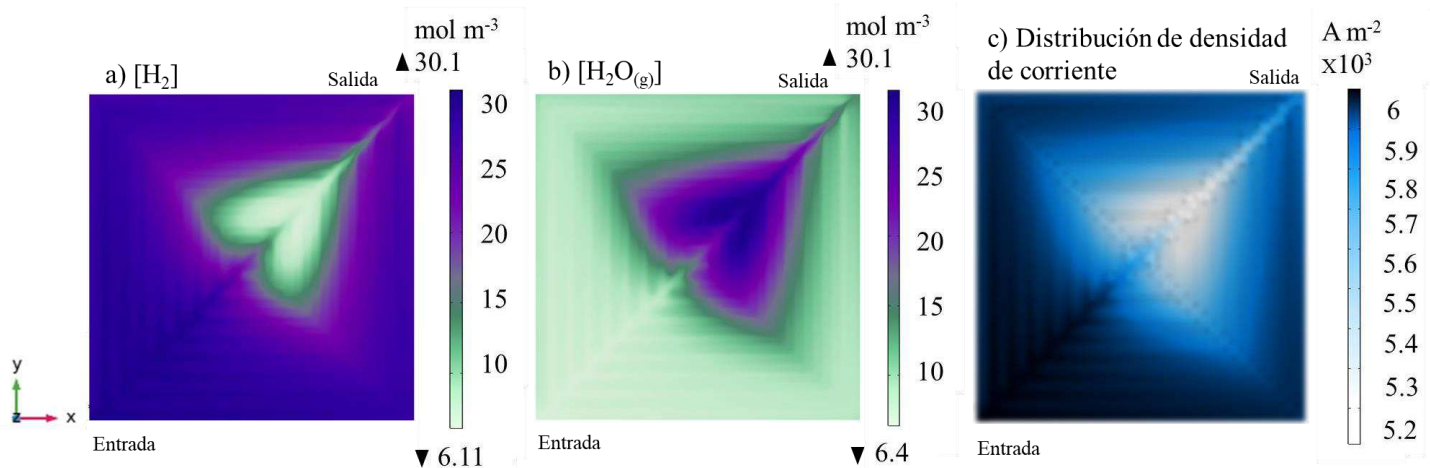


Figura 3. Campos de concentración de especies en el compartimiento anódico a $T=60\text{ }^{\circ}\text{C}$, $E_{\text{cell}}=1.9\text{ V}$. a) Concentración de H_2 , b) Concentración de vapor de agua, c) Distribución de densidad de corriente.

Se puede observar en la Fig. 3 a), que el H_2 presenta una reducción de concentración conforme el fluido avanza a la salida de la celda, en cambio, en la Fig. 3 b) la concentración de vapor de agua aumenta en la misma zona, esto ocurre debido al principio de conservación de masa y a la ley de los gases ideales, en donde la reducción de la presión parcial del H_2 (y su concentración) da lugar al aumento en la presión parcial de vapor, dado que el sistema se mantiene a una presión total constante. En la Fig. 3c) se muestra un comportamiento similar a lo que ocurre en la Fig. 3 a) y esto ocurre por la estrecha relación que existe entre la concentración y la densidad de corriente expresada por la ecuación de Butler – Volmer (Ec. 10), ya que la densidad de corriente decrece en la misma región que decrece el hidrógeno.

3. CONCLUSIONES

El modelo propuesto para la transferencia de momento, muestra soluciones con tendencias esperadas, como la distribución uniforme del fluido en el centro de la celda y la aceleración a la entrada y a la salida por el cambio de área transversal en los canales del plato bipolar. Al acoplar los modelos de transferencia de masa y carga en el compartimiento anódico, se obtuvo una distribución preliminar de concentraciones y de densidad de corriente.

El alcance del presente trabajo no incluye el compartimiento catódico de la AEMFC; sin embargo, el acoplamiento de los compartimientos anódicos y catódicos está contemplado en futuras investigaciones, así como las comparaciones entre los resultados de simulación contra los resultados experimentales.

La modelación numérica de las celdas de combustible con membrana de intercambio aniónico es una opción viable para diseñar y optimizar el sistema, ya que con esto se planea conocer a fondo cada uno de los fenómenos que ocurren cuando la AEMFC se encuentra en funcionamiento.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Fondo de Sustentabilidad Energética (CONACyT – SENER) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto N° 292862. DKP y MIL agradecen a CONACyT por las becas otorgadas N°1081835 y

624647, respectivamente. JLN agradece a la Universidad de Guanajuato por el apoyo financiero del proyecto N° CIIC 167/2021.

5. REFERENCIAS

- [1] D. R. Dekel *et al.*, *J. Power Sources*, **375**, 351–360 (2018).
- [2] K. Jiao, P. He, Q. Du, and Y. Yin, *Int. J. Hydrogen Energy*, **39**, 5981–5995 (2014).
- [3] R. Gutru, Z. Turtayeva, F. Xu, G. Maranzana, B. Vigolo, and A. Desforges, *Int. J. Hydrogen Energy*, **45**, 19642–19663 (2020).
- [4] C. E. Diesendruck and D. R. Dekel, *Curr. Opin. Electrochem.*, **9**, 173–178 (2018).

PRIMERA CARACTERIZACIÓN POR MEDIO DEL PROCESO ELECTROQUIMICO FOTO-FENTON, DE CASCARÓN DE HUEVO (GALLUS GALLUS DOMESTICUS) PARA RETIRO DE COLORANTES TEXTILES EN EFLUENTES CONTAMINADOS

EAM-O10

A. Trujillo Estrada^{1,2*}, V. E. Reyes Cruz², J.A. Cobos Murcia², V. García Hernández², G. Urbano Reyes², Q.L. Reyes Morales².

¹ Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

² Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Instituto de Ciencias Básicas, Academia de Ciencia de la Tierra y Materiales.

*E-mail: ariadnat@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se muestra la primera caracterización por medio del Foto-Fenton, de cascarón de huevo (*gallus gallus domesticus*) para retirar los contaminantes de colorantes de la industria textil en efluentes contaminados, siendo caracterizadas las soluciones resultantes con espectroscopia de absorción, en 2 rangos de longitud de onda, estos análisis indicaron que debe hacerse un tratamiento de filtrado posterior para retener la posible lixiviación del calcio proveniente de la materia prima.

Palabras Clave: *Gallus gallus domesticus*, aguas residuales textiles, espectros de absorción.

1. INTRODUCCIÓN

Anteriormente los desechos de cascarones de huevo (*Gallus gallus domesticus*) iban a parar a los vertederos de basura, y formaban parte de la contaminación de desechos sólidos que se producen en las concentraciones urbanas.

Sin embargo, en estos últimos tiempos se busca el reciclado de todos los residuos urbanos, comenzando con los naturales, como es el cascarón de huevo (*Gallus gallus domesticus*) que puede ser usado desde abono para las plantas hasta ser utilizado en los procesos electroquímicos Fenton y Foto-Fenton [1-3], por su alto contenido de minerales y, al ser un cerámico poroso, puede llevar a cabo el proceso de adsorción como el carbón [1].

En este trabajo se muestra la primera caracterización por medio del Foto-Fenton, de cascarón de huevo (*Gallus gallus domesticus*) para retirar los contaminantes de colorantes de la industria textil en efluentes contaminados, siendo caracterizadas las soluciones resultantes con espectroscopia de absorción.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Una vez recolectados los cascarones de huevo (*Gallus gallus domesticus*). Se trituran en un mortero, hasta obtener partículas de entre 0.5 y 1.5 mm, preferentemente 1 mm.

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Se pesan entre 18 y 22 gramos preferentemente 20 gramos de cascarón de huevo (*Gallus gallus domesticus*) triturado; se mide 250 ml de solución y se agrega el cascarón.

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para dos electrodos de grafito.

La solución de trabajo fue preparada con agua de la llave, en un litro se agregan 0.2 gramos de color azul indigo y se agita hasta obtener un color uniforme en la solución, utilizando productos químicos grado comercial.

La temperatura de trabajo no se controló, debido a que se el proceso se llevo a cabo a intemperie bajo luz solar, el cual elevaba la temperatura de la celda hasta los 32°C aproximadamente. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de grafito de 5X15cm con un espesor de 1 cm. La superficie de trabajo de los electrodos se envolvió con papel filtro de café comercial, para evitar que la superficie de los mismos se impregnara con el calcio lixiviado por el sistema electroquímico.

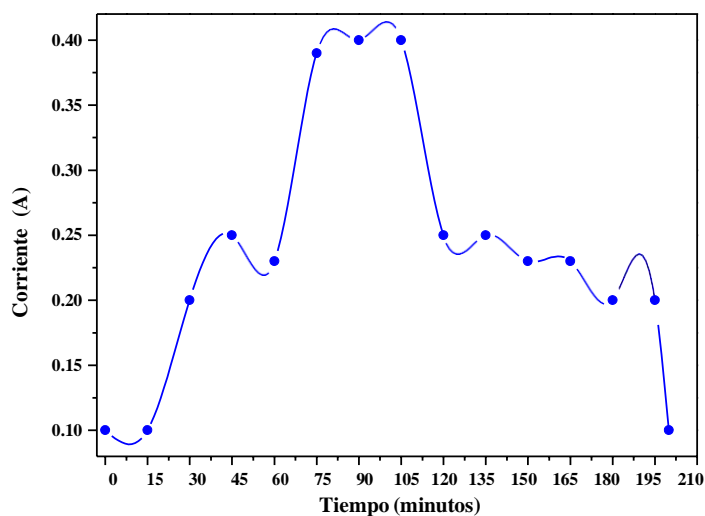
Como solución de trabajo se preparó solo un tipo, la concentración en un litro de agua se agregan 0.2 gramos de color azul indigo y se agita hasta obtener un color uniforme en la solución, utilizando productos químicos grado comercial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el cambio de corriente en el sistema, el cual comienza en 0.1 A con el sistema en un azul completo a un potencial de 9V como lo muestra la tabla 1, la corriente comienza a aumentar a los 30 minutos de expuesto el sistema con una corriente de 0.2 A, hasta llegar a una corriente máxima de 0.4 A en un tiempo de 90 minutos y hasta los 105 minutos se mantiene esta corriente lo que indica que el proceso electroquímico de retirar el colorante contaminante se está llevando a cabo, a partir de los 120 minutos la corriente empieza a descender paulatinamente hasta un tiempo de 200 minutos en el cual la corriente regresa a 0.1 A, esto es debido a que cuando el cascarón de huevo ya está saturado no puede adsorber más contaminante, el proceso vuelve como al inicio.

Tabla I. Cambio de corrientes en el tiempo con un potencial de 9V, para la degradación del color azul comercial.

Tiempo (minutos)	Corriente (A)
0	0.1
15	0.1
30	0.2
45	0.25
60	0.23
75	0.39
90	0.4
105	0.4
120	0.25
135	0.25
150	0.23
165	0.23
180	0.2
195	0.2
200	0.1

**Figura 1.** Cambio de corrientes en el tiempo con un potencial de 9V, para la degradación del color azul comercial.

Se analizan las soluciones por medio de espectroscopía de absorción en un intervalo de 320 a 750 nm, solamente se presento una absorción de la señal en dos rangos de longitud de onda 320 a 360 nm que se muestra en la figura 2, y, de 530 a 650 nm como lo muestra la figura 3.

En la figura 2 el espectro inicial aparece por arriba de todas las señales a partir de la longitud de onda 332.5 nm, y la mínima absorción la presenta la señal de los 60 minutos con 0.06 u.a. de absorción, disminuyendo de un 0.17 u.a. esto es un 64.70 % menos de absorción, es decir disminuye la contaminación del agua analizada, sin embargo los espectros de absorción despues de 60 minutos de tratamiento aparecen por arriba de este último, podria deberse a la redisolución de los materiales contaminantes en el agua.

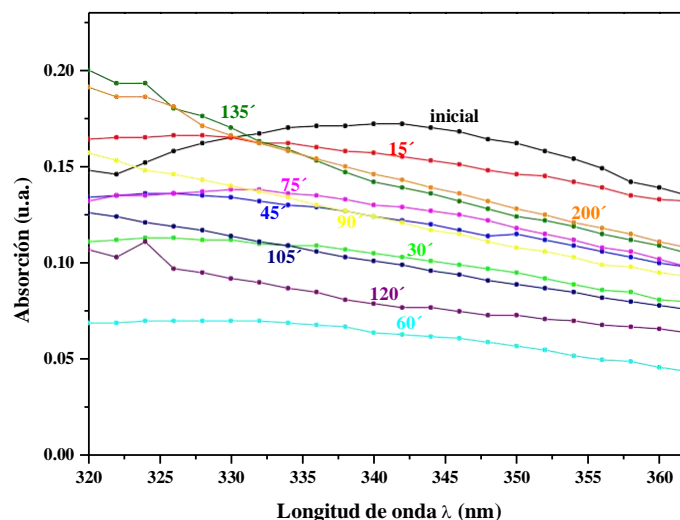


Figura 2. Espectro de Absorción de la solución azul en un rango de 320 a 360 nm, a diferentes tiempos.

En la figura 3 el espectro inicial aparece por arriba de todas las señales, y la mínima absorción la presenta la señal de los 60 , 90 y 105 minutos con 0.021 u.a. de absorción, disminuyendo de un 0.21 u.a. esto es un 90 % menos de absorción, es decir disminuye la contaminación del agua tratada, sin embargo los demás espectros de absorción despues de estos tiempos de tratamiento aparecen por arriba de este ultimo, podria deberse a la redisolución de los materiales contaminantes en el agua.

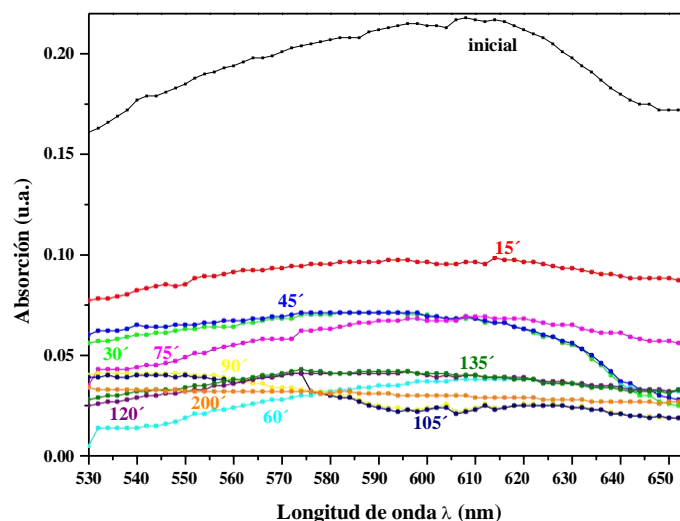


Figura 3. Espectro de Absorción de la solución azul en un rango de 530 a 650 nm, a diferentes tiempos. En la figura 4 se presenta el espectro de absorción a diferentes tiempos, a una longitud de onda de 342 nm, en ella podemos apreciar que la absorción inicia en un valor de 0.17, a los 15 minutos es de 0.15 u.a., 30 minutos baja a 0.10 u.a., la máxima la presenta la señal de los 60 minutos con 0.06 u.a. de absorción, en los 75 minutos se presenta 0.129 u.a., a los 90 minutos 0.120 u.a., a 105 minutos 0.099 disminuyendo, a 120 minutos 0.077 u.a., a 135 minutos 0.138 u.a., y finalmente a los 200 minutos la absorción fue de 0.14 u.a. A 342 nm el mejor comportamiento lo presenta los 60 minutos ya que disminuye hasta un 0.06 u.a. de absorción, siendo así que, si dejamos más tiempo el sistema podrá darse una redisolución de los contaminantes en el agua.

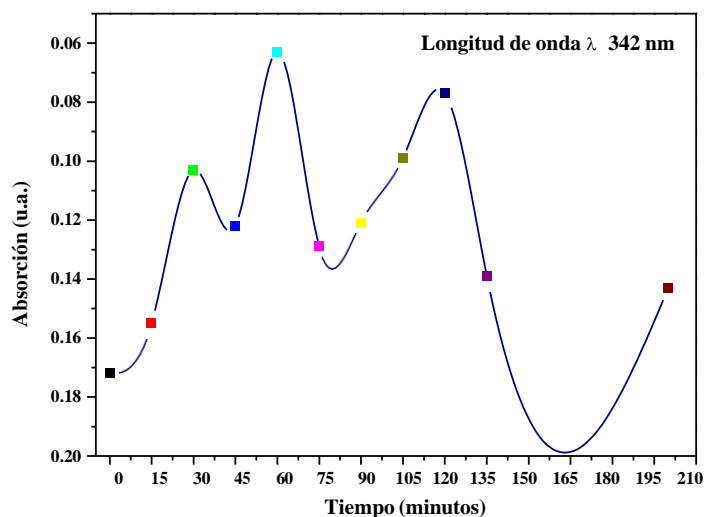


Figura 4. Espectro de Absorción de la solución azul en 342 nm, a diferentes tiempos.

En la figura 5 se presenta el espectro de absorción a diferentes tiempos, a una longitud de onda de 610 nm, en ella podemos apreciar que la absorción inicia en un valor de 0.21, a los 15 minutos es de 0.09 u.a., 30 minutos baja a 0.06 u.a., a 45 minutos 0.06 u.a., a 60 minutos con 0.037 u.a. de absorción, en los 75 minutos se presenta 0.068 u.a., a los 90 minutos 0.022 u.a., a 105 minutos 0.023 disminuyendo, a 120 minutos 0.040 u.a., a 135 minutos 0.039 u.a., y finalmente a los 200 minutos la absorción fue de 0.39 u.a.

A 610 nm el mejor comportamiento lo presenta los 90 minutos ya que disminuye hasta un 0.02 u.a. de absorción, siendo así que, si dejamos más tiempo el sistema, podrá darse una redisolución de los contaminantes en el agua.

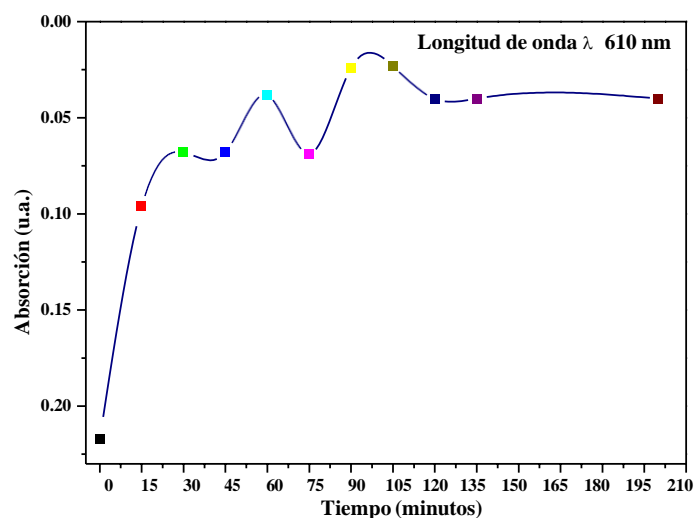


Figura 5. Espectro de Absorción de la solución azul en 610 nm, a diferentes tiempos.

Ambas figuras 4 y 5, nos muestran que a 60 minutos en 342 nm y a 90 minutos en 610 nm la absorción de la señal es mas baja, es decir que el agua contiene menos contaminantes que absorban la luz que entra en la muestra, sin embargo la longitud del hidroxido de calcio que se disuelve en el sistema por la materia prima (cascaron de huevo) esta muy cerca de ambas señales [4], asi que se debera extender la caracterización para afinar los sistemas.

4. CONCLUSIONES

El cascarón de huevo (*Gallus Gallus domesticus*) representa una alternativa ecológica y con un costo razonable ya que el proceso electroquímico Fenton o Foto-Fenton no representa una inversión cuantiosa, para poder retirar los contaminantes que la industria textil desecha.

En este trabajo se ha presentado la primera caracterización del proceso fotofenton con residuos de cascarón de huevo, para limpieza de agua residual proveniente de la industria textilera la determinación simultánea de absorción en 2 rangos de longitud de onda nos indican que debe hacerse un tratamiento de filtrado posterior al proceso fotofenton para retener la posible lixiviación del calcio proveniente de la materia prima.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo al programa de Catedras.

6. REFERENCIAS

[1] A. Trujillo Estrada, V. Reyes Cruz, V. García Hernández, J. A. Cobos Murcia, G. Urbano, J. C. Juárez-Tapia. *Electroquímica: sustentabilidad para el siglo XXI, XXXV Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, Cd. Juárez, Chihuahua, (2020).

[2] G. Vanthana Sree, P. Nagaraaj, K. Kalanidhi, C.A. Aswathy, P. Rajasekaran, *Journal of Cleaner Production*, Volume 270, 122294, ISSN 0959-6526, <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.122294>, (2020).

[3] Krishna Kumar Jaiswal, Swapnamoy Dutta, Cheryl Bernice Pohrmen, Ravikant Verma, Arvind Kumar & Arun Prasath Ramaswamy, *Inorganic and Nano-Metal Chemistry*, 51:7, 995-1004, DOI: 10.1080/24701556.2020.1813769, (2021).

[4] I. M. Algaba Joaquín, *Protección ultravioleta proporcionada por los textiles: estudio de la influencia de las variables más significativas y aplicación de productos específicos para su mejora*. Tesis doctoral, UPC, Departament d'Enginyeria Tèxtil i Paperera. ISBN 9788469056257. Disponible en: <http://hdl.handle.net/2117/93804>, (2005).

FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN Mn-Zn A PARTIR DE LICORES DE LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS ALCALINAS GASTADAS UTILIZANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO EAM-O12

A. Sampayo-Garrido¹, J. Aldana-González¹, M. G. Montes de Oca-Yemha¹, E. M. Arce-Estrada², M. Romero-Romo¹, M. T. Ramírez-Silva³, M. Palomar-Pardavé^{1*}.

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

² Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESQIE-IPN, UPALM Ed. / C.P. 07638 CDMX, México.

³ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, C.P. 09340, México, D.F.

*E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo, la lixiviación del material activo del electrodo catódico de las baterías alcalinas gastadas se llevó a cabo utilizando un Disolvente Eutéctico Profundo (DES) formado por cloruro de acetilcolina: urea. A partir de los licores de lixiviación del cátodo, se llevó a cabo la formación electroquímica de la aleación Mn-Zn sobre una superficie de electrodo de carbon vítreo, utilizando Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría. El análisis de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente obtenidos se realizó mediante modelos que involucran la nucleación 3D y el crecimiento controlado por difusión de fases bimetálicas mediante el modelo *Díaz-Morales* et al. en la aleación Mn-Zn. A partir de lo anterior fue posible obtener información respecto del proceso de formación de los núcleos bimetálicos, dicha información consistió básicamente en el calcular el coeficiente de difusión, D_0 , la frecuencia de nucleación, A , y la densidad de saturación de sitios activos de nucleación, N_0 . Empleando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX), se verificó que los núcleos formados estaban compuestos por Mn-Zn.

Palabras Clave: DES, Electrodeposición, Baterías de desecho, Recuperación electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

El manganeso (Mn) y zinc (Zn) tienen múltiples aplicaciones, destacándose el papel importante en la prevención y construcción de materiales resistentes a la corrosión, aleaciones y recubrimientos, además de ser elementos fundamentales para la elaboración de pilas alcalinas. En los últimos años la cantidad de residuos domésticos e industriales a causa de las pilas alcalinas ha aumentado continuamente, el crecimiento del mundo y la demanda de un mayor nivel de vida aumentan, el consumo de materias primas y la gran cantidad de residuos es un verdadero problema en todo el mundo [1]. Una alternativa para el reciclaje de metales son las baterías gastadas las cuales son mediante procesos hidrometalúrgicos o pirometalúrgicos que han presentado varias propuestas para la recuperación de metales de las baterías usadas, los métodos hidrometalúrgicos incluyen lixiviaciones ácidas o alcalinas [2], las cuales no son amigables con el medio ambiente debido principalmente a sus desechos, mientras que los métodos pirometalúrgicos se utilizan grandes cantidades de energía [3-4].

Existen otras alternativas más eficaces y sin limitaciones llamadas disolventes eutécticos profundos (DES) los cuales son más económicos, renovables, su síntesis se pueden emplear precursores económicos y con mayor disponibilidad, por lo que se les da una aplicación en gran escala. Los DES tienen propiedades químicas diferentes, tienen propiedades físicas similares, en particular el potencial como disolventes sintonizables que se adaptan a un tipo particular de química; también exhiben una baja presión de vapor, un intervalo de líquido relativamente amplio y no inflamabilidad. La producción de los DES implica la simple mezcla de los dos componentes, generalmente con calentamiento moderado [5].

Hay varias aplicaciones en las cuales los DES se han desarrollado exitosamente, por ejemplo, en el campo de la síntesis, electrodeposición, catálisis, entre otros [6]. Una cualidad de los DES es la capacidad de disolución de óxidos metálicos [7], lo cual los vuelve un medio atractivo para llevar a cabo la disolución, o bien, la lixiviación de especies oxidadas, como las que se encuentran en las baterías. El uso de los DES como medio lixivante y electrolítico, se ha usado en el grupo de trabajo de Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, Mejía-Caballero *et al.* (2018) estudiaron el mecanismo y cinética de la nucleación electroquímica del cromo y su crecimiento a partir de un DES formado por Cloruro de Colina/Etilenglicol [8], T. Le Manh *et al.* (2018) realizaron electrodeposición iones de Fe

disueltos un DES formado por Cloruro de Colina/Urea para el estudio de los mecanismos de nucleación y crecimiento sobre un electrodo de carbono vítreo [9] y Palomar-Pardavé *et al.* (2019) realizaron un estudio electroquímico y caracterización fisicoquímica del hierro en nanopartículas electrodepositadas sobre HOPG a partir de iones Fe (III) disueltos Cloruro de Colina/Urea (DES) [10].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del disolvente eutéctico profundo (DES)

A partir de reactivos grado analítico de Sigma-Aldrich, se llevó a cabo la preparación del disolvente eutéctico profundo a la relación molar 1:2 conformado por cloruro de acetilcolina y urea mezclándolos a una temperatura de 100 °C en un parrilla con agitación por 2 horas o hasta que la mezcla quede homogénea.

2.2 Obtención de los polvos catodicos y liviacion del licor lixivante

Se desarmó una pila alcalina mecánicamente con ayuda de pinzas, arco de segueta y guantes de látex para obtener los polvos del cátodo. Dichos polvos se secan en un horno y se muelen con un mortero de agata. Posteriormente en una celda se agregan 30 ml del DES, 3 g. de los polvos catódicos y una constante agitación por 24 hrs. a una temperatura de 90 °C bajo un recirculador a 10 °C para evitar la evaporación del DES.

2.3 Sistema electroquímico

Todos los experimentos electroquímicos se realizaron mediante una celda convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo de carbón vítreo con un área de contacto de 0.070686 cm², como contraelectrodo grafito y un como electrodo de referencia un alambre de Ag de alta pureza. La temperatura a la cual se llevaron los experimentos fue de 70 °C en un Potenciostato-Galvanostato VersaSTAT 4.

2.4 Caracterización de los polvos catodicos y los electrodepósitos formados

La caracterización de los electrodeósitos de Mn y Zn se realizó mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD) para la observación de los compuestos de las especies presentes en

los polvos catódicos, y por microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva rayos X (EDX) con un equipo SEM JEOL 7000 para realizar las imágenes de estos electrodepósitos además de un análisis elemental con el EDX acoplada al equipo.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestra el difractograma de rayos X de los polvos del cátodo de una pila alcalina Mn-Zn. Se pueden observar los picos de difracción correspondientes a diversas especies, que contienen los metales de interés. Por mencionar algunas se encuentra: Mn_3O_4 , MnO_2 y Mn_2O_3 y ZnO .

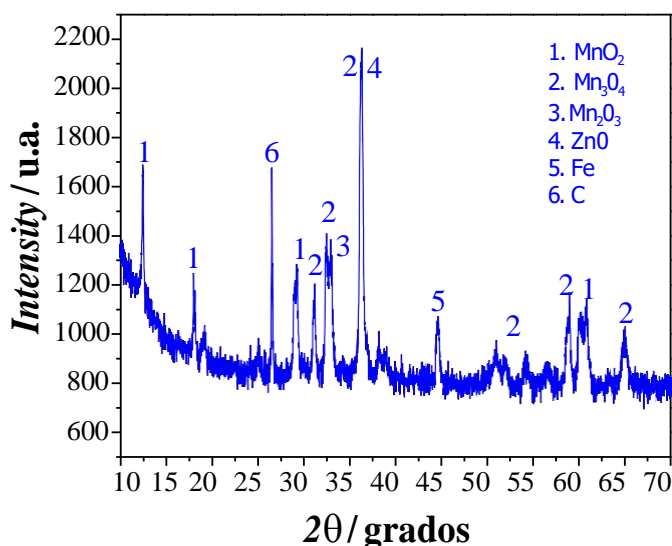


Figura 1. Espectro de difracción de rayos X (XRD) para los polvos catódicos de la pila alcalina.

En la figura 2, se muestra el estudio por voltamperometría cíclica en un intervalo de -1.9 a 0 V a una velocidad de barrido de 0.02 Vs^{-1} en el DES formado por cloruro de acetilcolina: urea en una relación molar 1:2 del lixiviado del cátodo. Se muestra un pico de reducción que corresponde a la formación de la aleación de Mn-Zn sobre la superficie del carbón vítreo aproximadamente a -1.3 V en donde ocurre en proceso de nucleación y crecimiento la cual se estudiará,

posteriormente al invertir el potencial se observa en valores de corriente positivos la oxidación correspondiente, manifestada por varios picos en los cuales corresponde a la oxidación de esta aleación previamente electrodepositado en la superficie del carbón vítreo. En el inserto, se observa la variación del pico correspondiente a la densidad de corriente del pico catódico a diferentes tiempos de lixiviación.

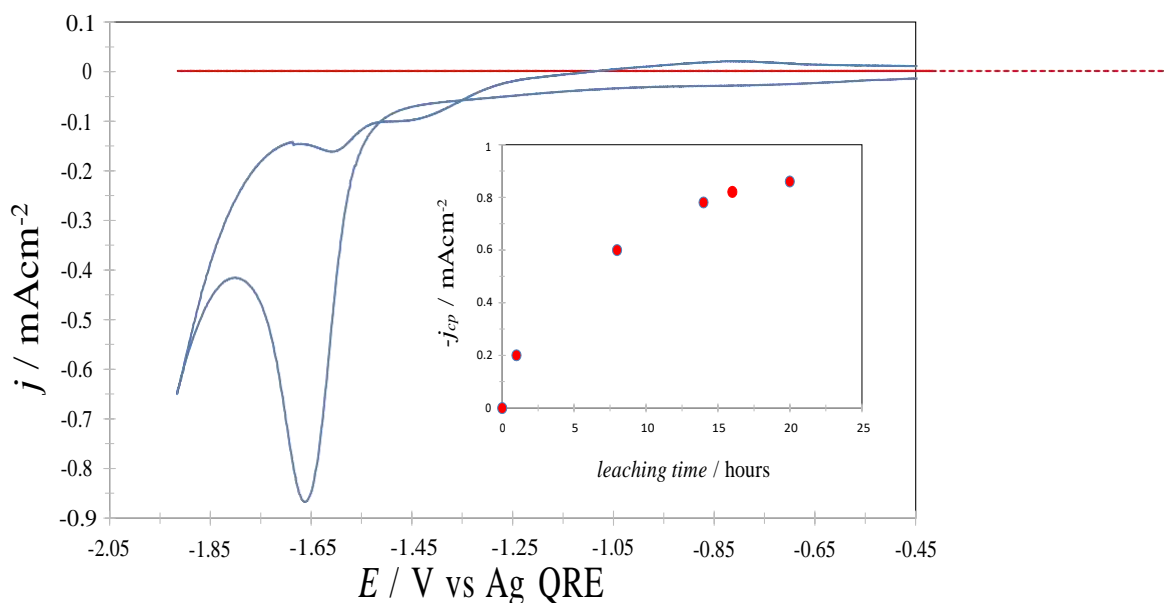


Figura 2. Voltamperometría cíclica en el lixiviado del polvo catódico de la pila alcalina durante 24 hrs. en el DES (cloruro de acetilcolina: urea) a una velocidad de barrido de 0.02 Vs^{-1} y temperatura de 70°C .

A partir de los estudios potenciodinámicos se determinó la región de potencial en donde se llevan a cabo los procesos de electroreducción de los metales sobre el carbón vítreo. La Figura 3 corresponde al estudio potencioestático de la formación de Mn-Zn sobre carbón vítreo en el DES estudiado a diferentes potenciales en la región de reducción, se observa que al imponer un valor de potencial más negativo se obtiene una mayor corriente la cual está asociada a una mayor carga destinada a la formación de la nueva fase.

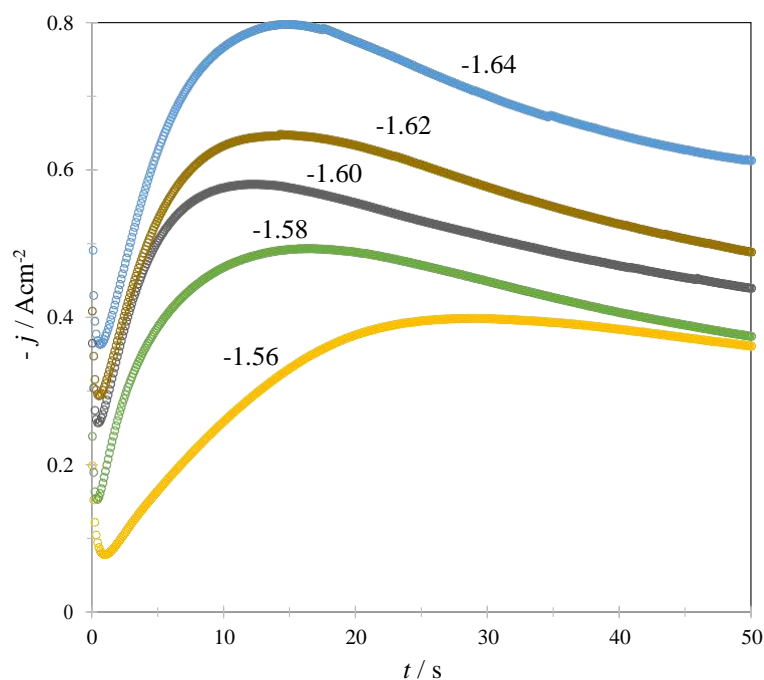


Figura 3. Estudio cronoamperométricos en el lixiviado del polvo catódico de la pila alcalina y DES (cloruro de acetilcolina: urea) a 70°C.

Díaz-Morales [11] han desarrollado un modelo para describir la cinética de la nucleación y el crecimiento controlado por difusión de las fases bimetálicas, derivando la expresión analítica (Ecuación 1) para el transitorio actual que permite obtener información cinética como el número densidad de los sitios activos (N_0) y la velocidad de nucleación (A) del análisis de los transitorios de corriente experimentales obtenidos bajo control potencioestático. Para la descripción del crecimiento de un núcleo de aleación binaria, Díaz-Morales [11] consideraron la difusión radial de las dos especies componentes utilizando la Segunda Ley de Fick para cada una con C_1 y C_2 que denotan las concentraciones D_1 y D_2 que son los coeficientes de difusión de los iones de electrodeposición en solución respectivamente. Ambas contribuciones se suman para el crecimiento de la aleación binaria para tener en cuenta la composición química del baño electrolítico; consideraron la relación $\gamma = C_1^* / C_2^*$, donde C_1^* y C_2^* son las concentraciones en masa de las dos especies componentes en solución y por lo tanto la suma de la segunda ley de Fick. Las ecuaciones se pueden expresar en términos de la concentración de un solo componente ya que $C_1^* = \gamma C_2^*$, por lo tanto describe el perfil de difusión de un pseudo-ion con una concentración en masa $C^* = C_1^* = \gamma C_2^*$ y un coeficiente de difusión aparente, $Da = \gamma D_1 + D_2 / (\gamma + 1)$, variando con las concentraciones en masa de los iones depositantes en el baño. Después de

considerar las reacciones electroquímicas ($M_1z_1 + z_1e^- = M_1$ y $M_2z_2 + z_2e^- = M_2$) involucradas durante la electrodeposición del grupo bimetálico, formando una solución ideal o segregándose en distintas fases o formando una intermetálica sobre electrodeposición, con el volumen molar siendo el conjunto una combinación lineal de los volúmenes molares $v_{m,i}$ de cada uno de los componentes i , el coeficiente de transporte de masa y carga, $D_w = (z_1D_1\gamma + z_2D_2) / (\gamma (z_1x_1 + z_2x_2))$ como una suma ponderada de los flujos respectivos de los dos componentes, con $x_1 = C_1^* / (C_1^* + C_2^*)$ y $x_2 = C_2^* / (C_1^* + C_2^*)$, la densidad de corriente durante la electrodeposición del grupo binario se dará por la Ecuación 1, como el flujo de difusión planar a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión:

$$j_{3D}(t) = P_1 t^{-1/2} \theta(t) \quad (1)$$

donde

$$\theta(t) = \left(1 - \exp(-P_2(1 - \frac{1 - \exp(-At)}{A})) \right) \quad (2)$$

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (3)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (4)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (5)$$

Donde F es la constante de Faraday y en este caso A es la velocidad de nucleación del depósito de aleación Mn-Zn y N_0 es la densidad numérica de los sitios activos para la nucleación de aleación Mn -Zn en la superficie del electrodo.

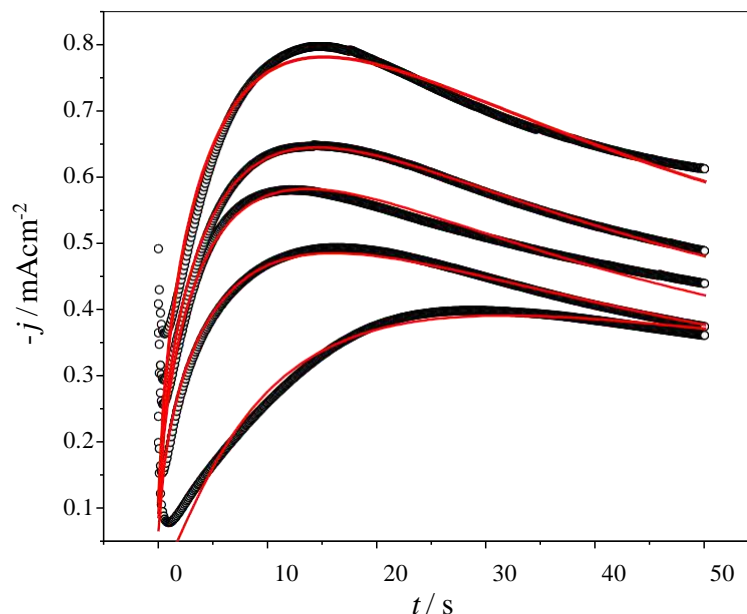


Figura 4. Estudio cronoamperométricos en el lixiviado del polvo catódico de la pila alcalina y DES (cloruro de acetilcolina: urea) con sus ajustes mediante el modelo de Díaz-Morales [11].

Como se puede apreciar, el estudio cronoamperométricos muestran una buena correlación con el comportamiento predicho con sus ajustes mediante el modelo de Díaz-Morales; En la Tabla 1, se muestran los datos correspondientes a los ajustes a los datos experimentales empleando la Ecuación 1. Se puede notar claramente una variación importante de los parámetros con respecto a valores de potencial más negativos.

Tabla I. Muestra los parámetros obtenidos a partir de los ajustes a los datos experimentales mediante el modelo Díaz-Morales et al.

E / V	P₁ / mAcm⁻²s^{-1/2}	A / s⁻¹	P₂ /s⁻¹
1.56	2.91 ± 0.03	0.36 ± 0.04	0.048 ± 0.001
1.58	2.72 ± 0.01	160 ± 5	0.078 ± 0.001
1.60	3.01 ± 0.01	274 ± 6	0.092 ± 0.001
1.62	3.44 ± 0.01	391 ± 6	0.086 ± 0.001
1.64	4.26 ± 0.02	525 ± 8	0.082 ± 0.001

Se muestra en la figura 5 la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) de los electrodepósitos aplicando un potencial de -1.7 V a una temperatura de 70°C en un sistema de cloruro de acetilcolina:urea lixiviado por un cátodo por 24 horas a 90°C , los depósitos presentan una morfología cuasi esférica y la distribución de los núcleos metálicos es uniforme sobre el electrodo.

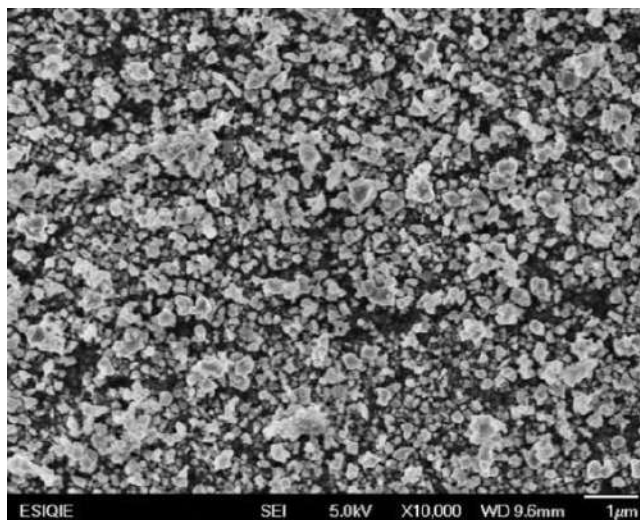


Figura 5. Imágenes SEM obtenidas a -1.7 V en el sistema GC/Cloruro de acetilcolina:urea lixiviado del cátodo por 24 horas a 90°C a 10,000X.

Mediante la técnica de espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), se observa la presencia del Mn y Zn al llevar a cabo un análisis puntual y se corrobora que el depósito metálico corresponde a partículas bimetálicas (Figura 6).

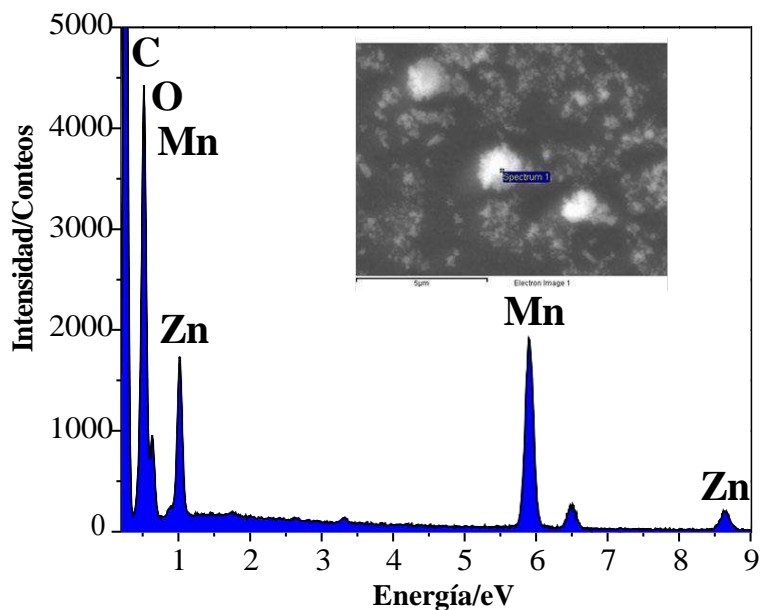


Figura 6. EDX de la muestra puntual a -1.7 V, en el sistema GC/Cloruro de acetilcolina:urea lixiviado del cátodo por 24 horas, a 90 °C.

4. CONCLUSIONES

Se ha demostrado que la mezcla eutéctica formada por cloruro acetilcolina:urea se puede utilizar adecuadamente para la lixiviación del material activo de baterías alcalinas gastadas y llevar a cabo la electrodeposición la aleación Mn-Zn. Además de estudiar por primera vez, el mecanismo involucrado durante la nucleación y evaluar el crecimiento de ambos depósitos en la GCE desde el DES.

5. AGRADECIMIENTOS

AESG agradece al PRODEP por la beca recibida a través del proyecto “Apoyo a la Incorporación de NPTC”. Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 258487. JAG, MGY, MTRS, EMAE, MRR y MPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] T-H. Kim a, G. Senanayake d, J-G. Kang a,b, J-S. Sohn a, K-I. Rhee a, S-W. Lee c, S-M. Shin a, Reductive acid leaching of spent zinc–carbon batteries and oxidative precipitation of Mn–Zn ferrite nanoparticles, *Hydrometallurgy* 96 (2009) 154–158.
- [2] B. Ebin , M. Petranikova, B. Steenari, C. Ekberg, Production of zinc and manganese oxide particles by pyrolysis of alkaline and Zn–C battery waste, *Waste Management*, 51 (2016) 157–167.
- [3] Rácz, R., Ilea, P., 2013. Electrolytic recovery of Mn₃O₄ and Zn from sulphuric acid leach liquors of spent zinc–carbon–MnO₂ battery powder. *Hydrometallurgy* 139, 116–123.
- [4] Linden, D. and T. Reddy, *Handbook of Batteries*. McGraw-Hill handbooks. 2001: McGraw-Hill Education.
- [5] L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chemical Reviews*, 114 (2014) 11060-11082.
- [6] Y. Cui, C. Li, J. Yin, S. Li, Y. Jia, and M. Bao, “Design, synthesis and properties of acidic deep eutectic solvents based on choline chloride,” *J. Mol. Liq.*, vol. 236, pp. 338–343, 2017, doi: 10.1016/j.molliq.2017.04.052.
- [7] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, K. J. McKenzie, and S. U. Obi, “Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 51, no. 4, pp. 1280–1282, 2006, doi: 10.1021/je060038c.
- [8] I. Mejía-Caballero et al., “Mechanism and Kinetics of Chromium Electrochemical Nucleation and Growth from a Choline Chloride/Ethylene Glycol Deep Eutectic Solvent,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 9, pp. D393–D401, 2018, doi: 10.1149/2.0851809jes.
- [9] T. Le Manh et al., “Iron Electrodeposition from Fe(II) Ions Dissolved in a Choline Chloride: Urea Eutectic Mixture,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 16, pp. D808–D812, 2018, doi: 10.1149/2.0561816jes.
- [10] M. Palomar-Pardavé et al., “Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent,” *J. Electroanal. Chem.*, vol. 851, p. 113453, 2019, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113453.

[11] Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases. *J. Solid. State Electrochem.* 17 (2013) 345–351.

CONVERSIÓN FOTOCATALÍTICA DE CO₂ A ETANOL EN MEDIO ACUOSO ÁCIDO EMPLEANDO ELECTRODOS DE ACERO INOXIDABLE MODIFICADOS CON TiO₂ Y C NANOPARTICULADOS.

EAM-O13

J. Manríquez^{1*}, J.I. Valdez Nava¹, G. Orozco¹, E. Bustos¹, S. Sepúlveda²

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, 76703, Pedro Escobedo, Qro., México.

² Universidad Autónoma de Nuevo León, CIIDIT-FIME, México.

*E-mail: jmanriquez@cideteq.mx

RESUMEN

Películas de TiO₂ y C nanoparticulados fueron depositadas electroforéticamente sobre electrodos de malla de acero inoxidable (ss) para preparar electrodos modificados que contengan compositos nanoestructurados de TiO₂/C (ss||TiO₂/C), capaces de efectuar la fotoconversión de CO₂ a etanol en medio acuoso ácido. Electrodos sin C (ss||TiO₂) fueron preparados con fines de comparación. Experimentos de fotoconversión de CO₂ (en equilibrio con iones HCO₃⁻) a etanol fueron realizados en buffer de sulfatos pH 2 saturados con CO₂ a 25°C, utilizando electrodos de ss||TiO₂/C y ss//TiO₂ sumergidos en este medio electrolítico bajo iluminación UV (365 nm, 0.2 mW cm⁻²) durante 10 minutos. Complementariamente, se empleó TiO₂ en polvo suspendido en la misma disolución para estudiar sus capacidades fotocatalíticas de conversión de CO₂ a etanol. Nuestros resultados demostraron que los rendimientos cuánticos para la fotoconversión de iones HCO₃⁻ a etanol en electrodos de ss||TiO₂/C (5.65%) y ss||TiO₂ (2.84%) fueron 47 y 23 veces superiores al rendimiento cuántico de fotoconversión del polvo de TiO₂ (0.12%), respectivamente.

Palabras Clave: Reducción fotocatalítica de CO₂, TiO₂ nanoparticulado, C nanométrico, etanol.

1. INTRODUCCIÓN

La reducción electrocatalítica de dióxido de carbono (CO_2) a alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular puede realizarse en medio acuoso utilizando cátodos de cobre (Cu) y sus materiales nanométricos. No obstante, la producción de alcoholes en este tipo de electrodos es difícil de lograr, ya que la reacción de evolución de hidrógeno (REH) compite con la reducción de CO_2 provocando bajas eficiencias faradaicas al mismo tiempo [1].

En contraste, la conversión fotocatalítica de CO_2 a alcoholes primarios (como metanol y etanol) permite controlar la selectividad en los productos si se seleccionan adecuadamente el material fotocatalítico y el pH del electrolito. En este sentido, la conversión fotocatalítica de CO_2 a metanol (CH_3OH) en TiO_2 nanoestructurado es favorable cuando se utiliza un medio acuoso neutro o alcalino. Alternativamente, el TiO_2 convierte predominantemente al CO_2 en etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) cuando se utiliza un medio acuoso ácido [2-4].

En este trabajo, películas nanoparticuladas de compositos TiO_2/C fueron depositados electroforéticamente en mallas de acero inoxidable (ss) tipo AISI-304 con la finalidad de preparar electrodos modificados de tipo ss| TiO_2/C , capaces de efectuar la conversión fotocatalítica de CO_2 a etanol en medio acuoso ácido. De esta manera se espera que la presencia de ss y C nanométrico en la heterounión ss| TiO_2/C , permita inhibir la REH fotoasistida en la banda de conducción (b.c.) del TiO_2 para incrementar así la eficiencia de fotoconversión de CO_2 a etanol [5-7].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación y caracterización de electrodos

Trozos de malla de acero inoxidable (ss) AISI-304 (2cm×1cm, previamente pulidos y desengrasados) fueron sumergidos en una celda electroquímica conteniendo una suspensión acuosa (10 mL de 2-propanol al 5% v/v en agua deionizada) de TiO_2 nanoparticulado (P25 Degussa, 80%-anatasa y 20%-rutilo) y C vulcan nanoparticulado (XR-72C Cabot) en una proporción C/ TiO_2 = 0.01 m/m. Acto seguido, un campo eléctrico constante de 2 V cm^{-1} fue aplicado a la celda por 40 s utilizando un ánodo de acero inoxidable, con la finalidad de promover el depósito electroforético de compositos nanoestructurados de TiO_2/C en la superficie de la malla de ss (1 cm^2 de área

geométrica). Finalmente, los recubrimientos electroforéticos de TiO_2/C (ss|| TiO_2/C) fueron sinterizados en aire a 450 °C por 1h (Figura 1). Con fines de comparación, películas de TiO_2 nanoparticulado (sin C) fueron electroforéticamente depositadas sobre acero inoxidable (ss|| TiO_2) utilizando una suspensión coloidal exenta de C vulcan [8,9]. Factores de rugosidad ($f_r = \text{área electroactiva} / \text{área geométrica}$) de 416 ± 35 y 171 ± 10 fueron determinados para los electrodos de ss|| TiO_2/C y ss|| TiO_2 , respectivamente, usando voltamperometría cíclica en NaOH 0.1M acuoso (datos no mostrados) [10]. Este resultado reveló que la formación de la heterounión TiO_2/C vía sinterizado (C 1.44 % masa, Figura 2), provocó el incremento de sitios aceptores de electrones ($\text{Ti}^{4+/3+}$) en los bordes de grano del TiO_2 contenido en el sistema ss|| TiO_2/C [11,12].

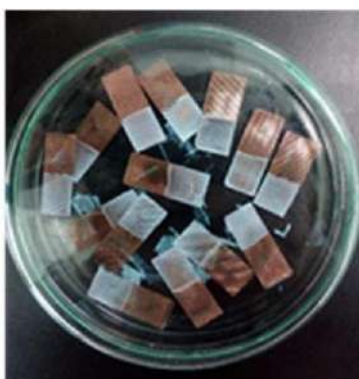


Figura 1. Electrodos de ss|| TiO_2/C base TiO_2 P25 recién sinterizados en atmósfera de aire.

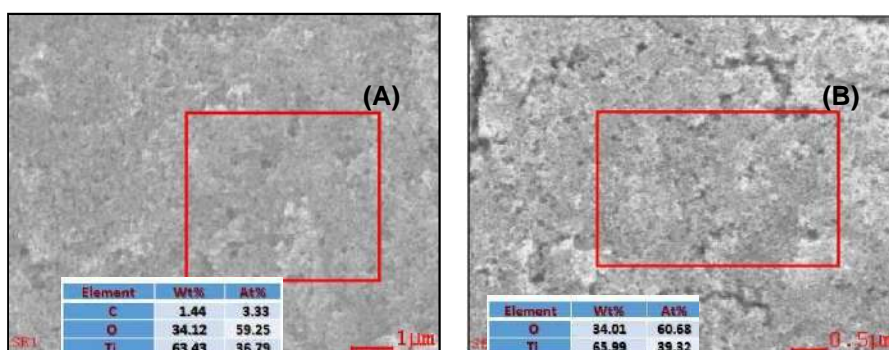


Figura 2. Análisis elemental (recuadros rojos) para electrodos de (A) ss|| TiO_2/C y (B) ss|| TiO_2 base TiO_2 P25 utilizando detector de energía dispersiva de rayos X (Energy Dispersive X-Ray, EDX) acoplado a microscopia de barrido electrónico (Scanning Electron Microscopy, SEM).

Una comparación entre los espectros UV-Vis obtenidos en modalidad de reflectancia difusa para los electrodos de $ss||TiO_2/C$ (Figura 3A) y $ss||TiO_2$ (Figuras 3B) confirmó el incremento de sitios aceptores de electrones tipo $anatasa Ti^{4+/3+}$ (Figura 3, intervalo 475-575 nm) localizados en la fase anatasa del TiO_2 P25 en el sistema $ss||TiO_2/C$ [13]. Asimismo, la misma comparación reveló un decremento de sitios aceptores de electrones tipo $rutilo Ti^{4+/3+}$ (Figura 3, intervalo 675-875 nm) localizados en la fase rutilo del TiO_2 P25 en el sistema $ss||TiO_2/C$ [14]. Estas observaciones sugieren fuertemente que durante la fotoexcitación del sistema $ss||TiO_2/C$ el consumo fotoasistido de iones HCO_3^- en la b.c. del TiO_2 P25 mejorará, debido a la disminución de sitios $rutilo Ti^{4+/3+}$ (donde la fotogeneración de H_2 y O_2 son muy favorecidas) y al incremento simultáneo de sitios $anatasa Ti^{4+/3+}$ (donde la fotogeneración de H_2 es poco favorecida) [15].

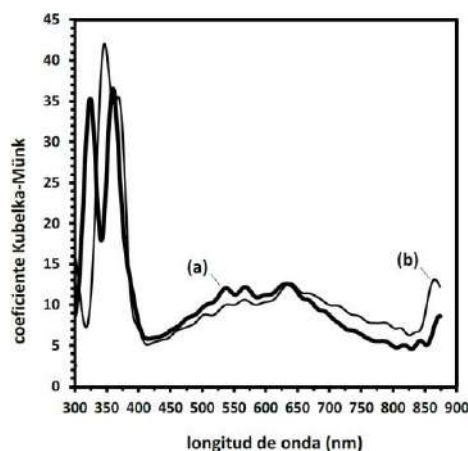


Figura 3. Espectros UV-Vis obtenidos en modalidad de reflectancia difusa para los electrodos de $ss||TiO_2/C$ (a) y $ss||TiO_2$ (b) base TiO_2 P25 Degussa.

Una revisión comparativa entre las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para los sistemas $ss||TiO_2/C$ (Figura 4A), $ss||TiO_2$ (Figura 4B) y ss desnudo (Figura 4C), mostraron un desplazamiento en sentido anódico de los potencial de corrosión (E_{corr}) para los sistemas $ss||TiO_2$ (+298 mV vs. Ag|AgCl 3M NaCl) y $ss||TiO_2/C$ (+142 mV vs. Ag|AgCl 3M NaCl) con respecto al del acero desnudo (-164 mV vs. Ag|AgCl 3M NaCl). Estos resultados demuestran que la corrosión del ss es termodinámicamente desfavorecida en contacto con películas de TiO_2 y TiO_2/C , indicando que los electrodos $ss||TiO_2$ y $ss||TiO_2/C$ son electroquímicamente estables en el medio acuoso ácido. Complementariamente, la comparación revela que la pendiente de Tafel catódica (β_c) para el sistema $ss||TiO_2/C$ (-43 mV década⁻¹) es menor que para los sistemas $ss||TiO_2$ (-65 mV década⁻¹) y ss desnudo (-182 mV década⁻¹), confirmando claramente que el sistema $ss||TiO_2/C$ requiere el menor sobrepotencial para activar la REH en el acero inoxidable [7,16]. En consecuencia, se espera que este comportamiento cinético debería ayudar a mejorar la reducción fotoasistida de CO_2 en la b.c. del TiO_2 P25 presente en el sistema $ss||TiO_2/C$.

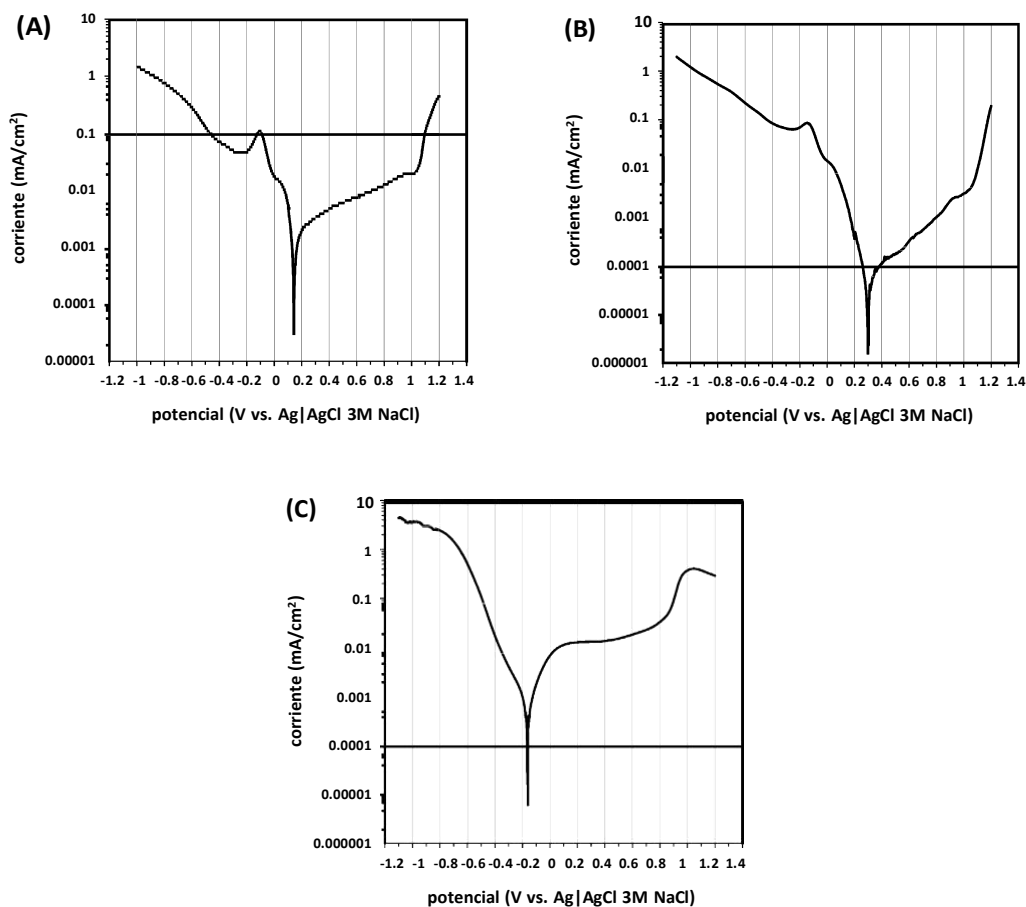
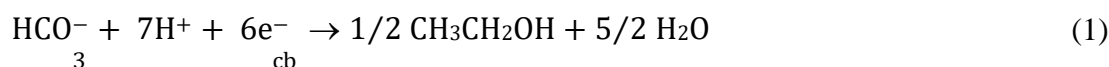


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas para los electrodos ss||TiO₂/C (A), ss||TiO₂ (B), y ss desnudo (C) en buffer se sulfatos pH 2.

2.2. Conversión fotocatalítica de CO₂ a etanol

Experimentos de conversión fotocatalítica de CO₂ a etanol en medio acuoso fueron realizados sumergiendo electrodos ss||TiO₂/C y ss||TiO₂ en buffer de sulfatos pH 2 saturado con CO₂ puro (99.9%), para promover la formación de iones bicarbonato (HCO₃⁻) en equilibrio con el CO₂ disuelto [17]. Ambos tipos de electrodo fueron iluminados con luz UV (365 nm, 0.2 mW cm⁻²) durante 10 minutos y posteriormente, el etanol generado fue cuantificado mediante cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución (datos no mostrados). Comparativamente, la conversión fotocatalítica de CO₂ a etanol también se estudió utilizando polvo de TiO₂ nanoparticulado

suspendido en el mismo medio electrolítico. De esta manera, el efecto de la malla de ss y del C nanométrico sobre el proceso de fotoconversión de iones HCO_3^- a etanol en el TiO_2 P25 (Reacción 1) fue analizado comparando las eficiencias de fotoconversión de iones HCO_3^- a etanol ($\Phi_{\text{HCO}_3^-}$, Ecuación 2) y las tasas de producción fotocatalítica de etanol (r_{etanol} , en $\text{mmol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) obtenidos para los sistemas: ss|| TiO_2/C , ss|| TiO_2 y polvo- TiO_2 [18,19].



$$\Phi_{\text{HCO}_3^-} = \frac{\text{iones } \text{HCO}_3^- \text{ convertidos a etanol}}{\text{fotones adsorbidos}} \times 100\% \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una revisión de los datos compilados en la Tabla I reveló que la eficiencia de fotoconversión de iones HCO_3^- a etanol (Reacción 2) en el sistema ss|| TiO_2 (2.84 %) fue 23 veces mayor que para el sistema polvo- TiO_2 (0.12 %), confirmando que en contacto con el soporte de acero inoxidable (ss), el fotoconsumo de iones HCO_3^- mejora significativamente; debido a que la REH ocurre preferencialmente sobre el soporte de ss y no en la b.c. de las nanopartículas de TiO_2 P25. En concordancia con esta tendencia, la tasa de producción de etanol en el sistema ss|| TiO_2 ($26.6 \text{ mmol m}^{-2} \text{min}^{-1}$) fue 8 veces mayor que en el sistema polvo- TiO_2 ($3.3 \text{ mmol m}^{-2} \text{min}^{-1}$).

Tabla I. Eficiencias de fotoconversión de iones HCO_3^- a etanol ($\Phi_{\text{HCO}_3^-}$) y tasas de producción fotocatalítica de etanol (r_{etanol}) obtenidos para los sistemas: ss|| TiO_2/C , ss|| TiO_2 y polvo TiO_2 .

Sistema	$\Phi_{\text{HCO}_3^-}$ (%)	r_{etanol} ($\text{mmol m}^{-2} \text{min}^{-1}$)
ss TiO_2/C	5.65	11.3
ss TiO_2	2.84	26.6
polvo- TiO_2	0.12	3.3

Una nueva revisión de los datos compilados en la Tabla I reveló que la eficiencia de fotoconversión de iones HCO_3^- a etanol (Reacción 1) en el sistema ss|| TiO_2/C (5.65 %) fue 47 veces

mayor que para el sistema polvo-TiO₂ (0.12 %). Esta nueva observación demostró que el fotoconsumo de iones HCO₃⁻ en la b.c. del TiO₂ P25 mejora en presencia de C nanométrico, confirmando que el sinterizado de la heterounión TiO₂|C (Figura 3) provoca que aumente el número de sitios aceptores de electrones tipo anatasa Ti^{4+/3+} (donde la fotogeneración de H₂ es poco favorecida), y que disminuya el número de sitios aceptores de electrones tipo rutilo Ti^{4+/3+} (donde la fotogeneración de H₂ y O₂ son muy favorecidas) [15].

Asimismo, es interesante notar que la r_{etanol} en el sistema ss||TiO₂/C (11.3 mmol m⁻² min⁻¹) fue 2 veces menor que en el sistema ss||TiO₂ (26.4 mmol m⁻² min⁻¹). Este sorprendente resultado indica claramente que en la heterounión TiO₂|C, el C nanométrico se encarga de remover el exceso de electrones atrapados en los sitios tipo anatasa Ti^{4+/3+} del TiO₂ fotoexcitado [20]. De esta forma, los electrones atrapados en estos sitios están disponibles para ser transferidos de forma más eficiente hacia los iones HCO₃⁻ porque ahora la REH se encuentra inhibida en la b.c. del TiO₂ P25.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la preparación de electrodos de malla de acero inoxidable (ss) modificados electroforéticamente con TiO₂ y/o C nanométricos (electrodos ss||TiO₂ y ss||TiO₂/C) para la fotoconversión de CO₂ en etanol en medio acuoso pH 2. Las eficiencias de fotoconversión de iones HCO₃⁻ a etanol en electrodos de ss||TiO₂/C (5.6%) y ss||TiO₂ (2.84%) fueron 47 y 23 veces superiores a la eficiencia de fotoconversión en el polvo de TiO₂ (0.12%), respectivamente. Estos resultados demostraron que las propiedades fotocatalíticas del TiO₂ P25 mejoran significativamente en la heterounión ss|TiO₂|C, debido a que las propiedades electroquímicas del ss y el C nanométrico permiten inhibir la generación fotoasistida de H₂ en la b.c. del fotocatalizador.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos de Ciencia Básica No. 258789 y FOINS No. 3838. Asimismo, J.I.V.N. agradece al CONACyT el otorgamiento de becas de maestría No. 704202 y de doctorado No. 893260.

6. REFERENCIAS

- [1] K.D. Yang, C.W. Lee, K. Jin, S.W. Im y K.T. Nam, *J. Phys. Chem. Lett.*, **8**, 538 (2017).
- [2] K. Hashimoto, H. Irie y A. Fujishima, *Japanese J. Appl. Phys.*, **44**, 8269 (2005).
- [3] M. Subrahmanyam, S. Kaneco y N. Alonso-Vante, *Appl. Catal. B*, **23**, 169 (1999).
- [4] G. K. Ramesha, J. F. Brennecke y P. V. Kamat, *ACS Catal.*, **4**, 3249 (2014).
- [5] K. Mori, H. Yamashita y M. Anpo, *RSC Adv.*, **2**, 3165 (2012).
- [6] L. Liu, H. Zhao, J.M. Andino y Y. Li, *ACS Catal.*, **2**, 1817 (2012).
- [7] Y. Ohko, S. Saitoh, T. Tatsuma y A. Fujishima, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, B24 (2001).
- [8] J. Manríquez y L.A. Godínez, *Thin Solid Films*, **515**, 3402 (2007).
- [9] J.M. Peralta-Hernández, J. Manríquez, Y. Meas-Vong, F.J. Rodríguez, T.W. Chapman, M.I. Maldonado y L.A. Godínez, *J. Hazard. Mater.*, **147**, 588 (2007).
- [10] S. Murcio-Hernández, A.V. Rueda-Solorio, J.A. Banda-Alemán, C. González-Nava, F.J. Rodríguez, E. Bustos, F. Espejel-Ayala, A. Rodríguez, S. Sepúlveda y J. Manríquez, *Arabian J. Chem.*, **13**, 1641 (2020).
- [11] M. Jankulovska, T. Berger, S.S. Wong, R. Gómez y T. Lana-Villareal, *Chem. Phys. Chem.*, **13**, 3008 (2012).
- [12] M. Jankulovska, T. Berger, T. Lana-Villareal y R. Gómez, *Electrochim. Acta*, **62**, 172 (2012).
- [13] F.J. Knorr y J.L. McHale, *J. Phys. Chem. C*, **117**, 13654 (2013).
- [14] F.J. Knorr, C.C. Mercado y J.L. McHale, *J. Phys. Chem. C*, **112**, 12786 (2008).
- [15] K. Maeda, *Chem. Commun.*, **49**, 8404 (2013).
- [16] N. Pérez, *Electrochemistry and Corrosion Science*, Ch.3, Kluwer Academic Publishers, Boston (2004).
- [17] H.S. Harned y R. Davis Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **65**, 2030 (1943).
- [18] Y. Song, R. Peng, D.K. Hensley, P.V. Bonnesen, L. Liang, Z. Wu, H.M. Meyer III, M. Chi, C. Ma, B.G. Sumpter y A.J. Rondinone, *Chemistry Select*, **1**, 6055 (2016).
- [19] V. Loddo, M. Addamo, V. Augugliaro, L. Palmisano y M. Schiavello, *AIChE J.*, **52**, 2565 (2006).
- [20] A. Vuorema, J.J. Walsh, M. Sillanpää, W. Thielemans, R.J. Forster y F. Marken, *Electrochim. Acta*, **73**, 31 (2012).

EFICIENCIA DE UN ELECTROCOAGULADOR COMO ALTERNATIVA PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES DE UNA INDUSTRIA ALIMENTARIA

EAM-O15

J. D Poveda Ávila^{1*}; O, G Vela Camacho¹; J, E Burgos Contento².

¹ Investigador semillero de investigación SEEIA. Facultad de Ingeniería Ambiental.
Universidad Santo Tomás.

² Ingeniero Ambiental. Director semillero de investigación SEEIA. Docente de la Facultad
de Ingeniería Ambiental. Universidad Santo Tomás.

*E-mail: juanpovedaa@usantotomas.edu.co

RESUMEN

Se evaluó el tratamiento de los efluentes provenientes de la industria del pan de arroz mediante electrocoagulación. En la pruebas de laboratorio se manipularon los factores de corriente, separación entre electrodos y tiempo, para determinar los efectos sobre las variables de respuesta DQO y SST. Las condiciones operativas de la configuración óptima fueron, corriente de 2 Amperios, separación entre electrodos 15 mm, tiempo de tratamiento de 40 min, obteniendo remociones de 84,8%, 82,1% y 82,2% para DQO, SST y DBO₅, respectivamente. Finalmente, se discutieron aspectos económicos determinando consumos teóricos de energía y electrodos de 1,145kWh/m³ y de 89,46gAl/m³ a 40 min, respectivamente. De la misma manera, se calculó el costo operativo teórico del tratamiento, obteniendo un valor de \$2.229,8/m³.

Palabras Clave: Electrocoagulación, densidad de corriente, ánodo aluminio, efluentes pan de arroz, costos operativos.

1. INTRODUCCIÓN

La industria alimentaria genera gran demanda del recurso hídrico, con usos variados, como la limpieza y desinfección de equipos y personal, procesos de esterilización, de calentamiento, de mezclado, entre otros [1], [2]. Sin embargo, esta industria debe satisfacer las necesidades de consumo de la sociedad contemporánea. haciendo de sus efluentes uno de los de mayor carga contaminante por materia orgánica, demanda biológica de oxígeno (DBO_5), demanda química de oxígeno (DQO), sólidos en suspensión, grasas y algunos nutrientes [3]–[5]. Dichas características de efluentes líquidos de la industria alimentaria varían según los procesos realizados. El sector abarca industrias como beneficio de ganado, pesquero, láctea, azucarera, cervecera y destilerías [6], [7]; entre otras, de allí la importancia de su tratamiento.

De acuerdo con lo anterior, la generación de aguas residuales es cada vez mayor y aumenta a su vez la contaminación de los cuerpos hídricos receptores. Por otra parte, el tratamiento de las aguas residuales de esta industria suele enfrentar complicaciones debido a que las características de dichas aguas varían y están condicionadas a la actividad principal del sector alimentario donde se generen, de este modo las tecnologías de tratamiento convencionales no siempre logran obtener los mejores resultados, debido a la sensibilidad a contaminantes y fluctuaciones en los efluentes [8].

Por lo anterior, es necesario buscar y adaptar alternativas tecnológicas, que favorezcan el tratamiento de efluentes líquidos [9]. La electroquímica es una ciencia que ha tenido aplicaciones en el tratamiento de efluentes líquidos, principalmente las técnicas que se han implementado son la electrodiálisis, la electroflotación, la electrocoagulación y la oxidación directa e indirecta, debido a que estos métodos implican bajos costos y ventajas técnicas significativas [10], [11]. La electrocoagulación (EC) es un proceso que utiliza la energía eléctrica para eliminar los contaminantes que se encuentran presentes en un medio acuoso. Su fundamento es por medio de reacciones redox formar coagulante insitu, con capacidad de desestabilizar partículas suspendidas, emulsionadas o disueltas presentes en el agua [3], [12], [13]. La aplicación de energía eléctrica, suministra los iones Al^{3+} o Fe^{2+} , que actúan como coagulantes presentando un comportamiento similar a los coagulantes químicos [12]–[14].

De acuerdo a lo anterior, las reacciones que se presentan en la celda electrolítica cuando se

ha elegido el aluminio como ánodo, es la hidrolización de estos iones formando largas cadenas Al-O-Al-OH, así como especies monoméricas y poliméricas [13], [15], [16]. Contrario que, en el cátodo se da la reducción del agua [15], [16]. Las reacciones redox varían, según los materiales elegidos para ánodo y cátodo.

Por otra parte, así como el material del electrodo, hay otros factores que tienen influencia sobre el proceso de electrocoagulación. El pH puede afectar la eficiencia de la corriente y remoción de un contaminante en un rango específico de pH [13]. En cuanto a la densidad de corriente, esta determina la cantidad de iones que se liberan de los electrodos, pero una alta corriente es un gasto de energía aumentado la temperatura del agua [12], La separación entre electrodos, es determinante para aspectos como la duración, sedimentación y eficiencia del tratamiento, siendo sugeridas distancias mayores a 1 cm [3].

La elaboración de pan de arroz, es una práctica culinaria tradicional típica del departamento del Meta. Que ha crecido hasta la consolidación del clúster pan de arroz del Meta con unos 25 productores, que responden a una demanda de alrededor de 15.000 paquetes diarios [17]. En su fabricación se requiere un alto consumo de agua y que a su vez generan aguas residuales con altas cargas contaminantes, sólidos y grasas. Esta investigación se realizó durante el segundo semestre del año 2020, para evaluar la eficiencia en la remoción de contaminantes en aguas residuales de una fábrica de pan de arroz, mediante la tecnología de electrocoagulación de flujo discontinuo, con el propósito proponer esta tecnología como una alternativa de tratamiento. Se estudiaron distintas configuraciones de tiempo, tensión, separación de electrodos y densidad de corriente. Una vez determinada la configuración óptima se evaluó la eficiencia en términos de DQO, DBO₅, sólidos suspendidos totales, conductividad eléctrica, pH y temperatura, así como la estimación de costos operativos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Descripción del Efluente

Para la realización de este trabajo se utilizaron muestras compuestas de aguas residuales de una industria del pan de arroz ubicada en el municipio de Restrepo Meta. El muestreo constó de

un periodo de 2,5 horas cada 30 minutos y se tomaron antes de la trampa de grasas. Las muestras de aguas residuales eran de color blanco y contenían una gran cantidad de sólidos en suspensión. Las muestras utilizadas en los estudios de laboratorio tenían diferente composición ya que fueron tomadas en diferentes días.

2.2. Electrocoagulación

Los procesos de EC se realizaron en modo discontinuo. La celda de EC del laboratorio consistió en un tanque paralelepípedo de vidrio con dimensiones de largo, ancho y alto en 25 cm, 15 cm, 20 cm y una capacidad de 5 L. Las dimensiones de los electrodos fueron 120 mm x 140 mm x 1,5 mm, más una pestaña superior de 35 mm x 35 mm. El número de electrodos de cálculo con la Ecuación 1 Arango & Garcés [3]. Se usaron ánodos de aluminio y cátodos de hierro. Los experimentos se realizaron a temperatura ambiente.

$$\text{Número de electrodos} = \frac{(\text{largo de la celda}) - (\text{dis. electrodos a cara lateral} * 2)}{(\text{separación entre electrodos} + \text{espesor de placa})} \quad (1)$$

Se utilizó un diseño factorial 3*2 para un total de ocho tratamientos como se observa en la Tabla I, las variables independientes corresponden a los aspectos de configuración de la celda electrolítica evaluados en dos niveles, que son corriente, separación entre electrodos y tiempo de retención; la variable dependiente, será el comportamiento de la DQO y SST del agua residual, también se midieron el pH, la conductividad y la temperatura.

Para evaluar el comportamiento de las configuraciones de celda, se realizó un análisis multivariado de varianza MANOVA mediante el software IBM SPSS Statistics. Los datos ingresados para la prueba multivariante fueron los resultados obtenidos a partir del diseño experimental. Las variables independientes DQO y SST, se expresaron en términos de porcentaje de remoción. El análisis MANOVA permite elegir uno de los ocho tratamientos, designado como configuración óptima, que fue aplicado nuevamente y agregando el análisis de DBO₅.

Tabla I. Descripción de las condiciones operativas para los tratamientos

Tratamiento	Variables		
	Corriente (A)	Separación de electrodos (mm)	Tiempo (min)
A	2	15	20
B	2	15	40
C	3	15	20
D	3	15	40
E	2	25	20
F	2	25	40
G	3	25	20
H	3	25	40

2.3. Eficiencia del Tratamiento

La evaluación de la eficiencia del reactor y configuración óptima; contemplo el porcentaje de remoción de dicho tratamiento, análisis comparativo basados en la normatividad vigente de aguas residuales en cuanto valores límites máximos permisibles (VLMP), para el sector de elaboración de productos alimenticios, dictado por la Resolución 631 de 2015 en su artículo 12, consumo del electrodo y consumo de energía de la celda electroquímica.

El principal costo de un tratamiento de electrocoagulación, se relaciona con el consumo de energía eléctrica, que este demande. Este consumo de energía se calcula por medio de la Ecuación 2, para hallar el consumo de energía ($C_{energía}$), se considera el voltaje (U), la corriente (i), tiempo de tratamiento (t) y el volumen tratado (v) [16]. Junto con el consumo de energía, otra característica de eficiencia es el desgaste de los electrodos. Puesto que estos actúan como reactivo en el tratamiento [15]. Este consumo del electrodo ($C_{electrodo}$), se determina con la Ecuación 3, y las variables son la corriente (i), tiempo de tratamiento en segundos (t), peso molecular del electrodo (M), número de electrones (z), número de Faraday (F) y el volumen tratado (v) [16]. Una vez determinados los consumos operativos, la cuantificación de los costos operativos (CO) se basa en el precio de mercado para la energía eléctrica (α) y el material de electrodo (β), ver Ecuación 4 [16].

$$C_{energía} = \frac{U * i * t}{v} \quad (2)$$

$$C_{electrodo} = \frac{i * t * M}{z * F * v} \quad (3)$$

$$CO = \alpha * C_{energía} + \beta * C_{electrodo} \quad (4)$$

2.4. Métodos Analíticos

La DQO se midió con un espectrofotómetro Prove 600 Spectroquant utilizando método reflujó cerrado con una digestión en ácido sulfúrico a 150°C e incluye Ag_2SO_4 . El método utilizado para determinar SST fue sólidos totales en suspensión secados a 103 – 105°C. Para la DBO_5 se usó el SM 5210 B. Para la determinación de temperatura, pH, y conductividad, se usó el método electrométrico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Aplicación del Diseño Experimental

La cantidad de electrodos a utilizar se determinó con base en el factor de separación entre electrodos y la Ecuación 1. De esta manera, teniendo en cuenta que según [3], para separaciones entre electrodos inferiores a 10 mm el proceso se hace prolongado. Se determinó que para una separación entre electrodos de 15 mm, se necesitan 12 electrodos y para una separación de 25 mm los electrodos necesarios son 8, en la celda.

En la ejecución del diseño 3*2 plantado, se obtuvieron los resultados que se aprecian en la Tabla II, la cual contiene los valores de cada parámetro analizado en relación con el tratamiento implementado. Además, es preciso mencionar que con la muestra Compuesta 1 se ejecutaron los tratamientos A, B, C, D y con la muestra Compuesta 2 se llevaron a cabo los tratamientos E, F, G y H, respectivamente.

Tabla II. Datos promedio obtenidos de la aplicación del diseño factorial 3*2.

Muestra	Temperatura	pH	Conductividad	SST	DQO
	°C	Unidades pH	μS/cm	mg/L	mgO ₂ /L
Compuesta 1	19,2	4,4	1.776	1.792,5	8.887,3
Tr A	26,7	5,4	319	320	2.005,1
Tr B	27,3	6,9	257,5	227,5	1.118
Tr C	27,4	5,2	307,5	337,5	1.806,6
Tr D	26,9	5,1	293	290	1.486,6
Compuesta 2	18,3	4,2	2.089,5	2.082,5	6.505,5
Tr E	23,4	6,7	385,5	505	1.620,3
Tr F	25,4	7,8	233	327,5	1.911,9
Tr G	25,4	6,9	377,5	422,5	2.009,2
Tr H	25,95	7,4	288	322,5	1.685
Compuesta Final	20,5	4,8	1133,6	1540	7167
Tr B*	21,5	7,4	993,3	275	1085,6

La Figura 1 muestra una tendencia general de incremento del porcentaje de remoción de DQO a través del tiempo, donde el mejor resultado de remoción obtenido fue de 87,42% en el Tr B, y el menor porcentaje de remoción fue de 69,12% en el Tr G. El aumento en los porcentajes de remoción se debe según López & Harnisth [18] al aumento de las cargas positivas que son liberadas en el medio acuoso como producto de la oxidación del Al, las cuales son iones metálicos que tienden a formar óxidos metálicos que atraen eléctricamente a los contaminantes que se han desestabilizados durante el proceso. Además, al aumentar la distancia entre los electrodos y el voltaje aplicado a la celda, se presentó una disminución en los porcentajes de remoción de DQO. Por otra parte, el Tr F, presentó un comportamiento disímil, se evidencia una disminución en el porcentaje de remoción. Según Gilpavas *et al.*, [10], la disminución de la eficiencia en los procesos de electrocoagulación puede deberse a la formación de una placa de óxido en el cátodo. Sin embargo, este valor atípico puede deberse a discrepancias u errores

presentados en la adición de reactivos o en el proceso de análisis de DQO.

El aumento de los porcentajes de remoción se traduce en una reducción de la cantidad de SST; según López & Harnisth [18] esto se debe a que los sólidos que se encuentran suspendidos en el agua alcanzan la densidad adecuada para su floculación, pudiendo precipitarse en la celda y sedimentarse en la zona inferior o a través de la flotación almacenarse en la zona superior.

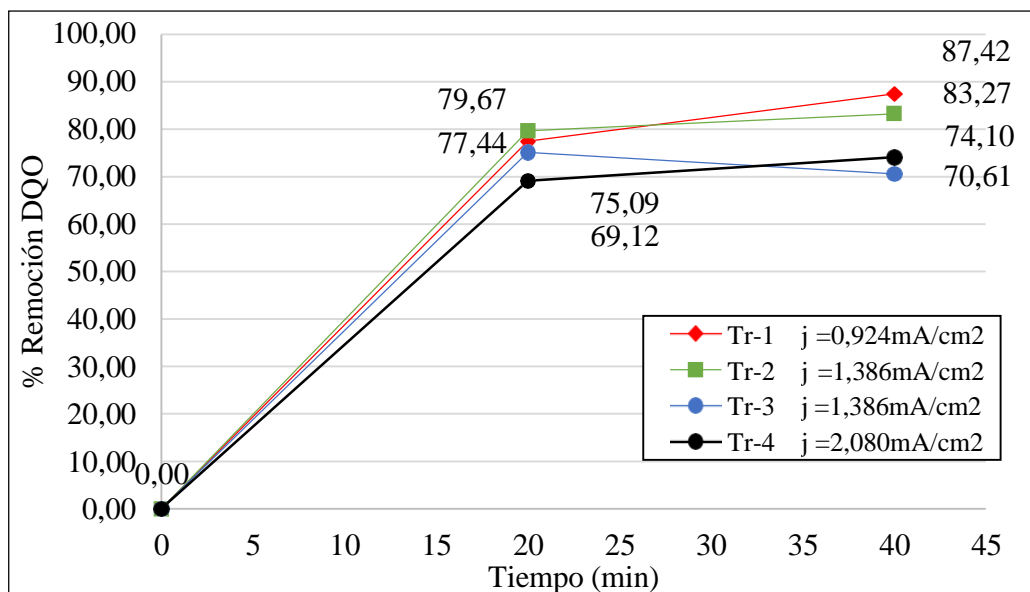


Figura 1. Porcentajes de remoción de DQO de acuerdo a las muestras compuestas

Este proceso de floculación se da luego de la formación de hidróxidos de hierro en el ánodo, generando la aglomeración de los coloides, especialmente los cargados negativamente, además de otras partículas contaminantes que interactúan con dichos aglomerados, las cuales son removidas a través de atracciones electrostáticas [13].

Además, se evidenció que el pH aumenta con el paso del tiempo durante el tratamiento, se presentó un pH de 5,35 en el Tr A y un pH de 6,9 en el Tr B. Según Arango [9], el incremento del pH en el proceso de electrocoagulación a condiciones ácidos, se genera durante la electrolisis y ha sido atribuido a la reacción del hidrógeno en el cátodo, es decir que, el pH incrementa cuando el hidrógeno es liberado en el cátodo, aumentando de esta manera los puentes de hidrógeno en el agua residual. Por otra parte, la conductividad eléctrica tuvo un comportamiento diferente, presentando valores decrecientes respecto a las muestras, como se evidencia en la Compuesta 1,

cuyo valor inicial fue 1,77 mS/cm y posteriormente fue de 0,319 mS/cm y 0,258 mS/cm en los Tr A y Tr B respectivamente. Gilpavas *et al.*, [10], reportó una disminución de la conductividad, argumentando que es debido a la proximidad entre iones que se genera cuando una solución está concentrada o contaminada, lo que ocasiona la inhibición de su capacidad de transmitir corriente.

3.2. Análisis Estadístico

La prueba multivariante resultante del análisis MANOVA, permitió evaluar el efecto individual y la interacción entre los factores corriente, separación entre electrodos y tiempo, sobre las variables de respuesta DQO y SST. Como se puede observar en la Tabla III, la corriente no presentó diferencias significativas ($p > 0,05$) en la remoción de DQO y SST. Sin embargo, la separación entre electrodos y tiempo presentaron efectos individuales significativos ($p < 0,05$) en cuanto a la remoción de DQO y SST. El efecto de la corriente de manera individual no resultó significativo, esto pudo ser causa de la poca variación de la misma, es decir de 2 A a 3 A. Sin embargo, al combinarse con la separación entre electrodos sí hay diferencias, posiblemente se debe a que las dos variables influyen en la densidad de corriente j .

Tabla III. Prueba multivariante MANOVA del diseño factorial

Efecto	Estadístico	Valor	F	gl de hipótesis	gl de error	Sig.
Intersección	Lambda de Wilks	0	37927,780 ^b	2	7	0
Corriente	Lambda de Wilks	0,982	,064 ^b	2	7	0,939
SepElectrodos	Lambda de Wilks	0,177	16,295 ^b	2	7	0,002
Tiempo	Lambda de Wilks	0,087	36,621 ^b	2	7	0
Corriente * SepElectrodos	Lambda de Wilks	0,4	5,255 ^b	2	7	0,04
Corriente * Tiempo	Lambda de Wilks	0,587	2,466 ^b	2	7	0,155
SepElectrodos * Tiempo	Lambda de Wilks	0,735	1,264 ^b	2	7	0,34
Corriente * SepElectrodos * Tiempo	Lambda de Wilks	0,932	,255 ^b	2	7	0,782

3.3. Eficiencia del Tratamiento Óptimo

El tratamiento elegido como configuración óptima, opero bajo las siguientes condiciones; amperios, separación entre electrodos y tiempo de retención con los valores 2 A, 15 mm y 40 min respectivamente. Además, el sistema trabajo a densidad de corriente y tensión de $9,24 \text{ A/m}^2$ ($0,924 \text{ mA/cm}^2$) y 4,3V respectivamente. En la Figura 2, se aprecia la puesta en marcha de dicho tratamiento.

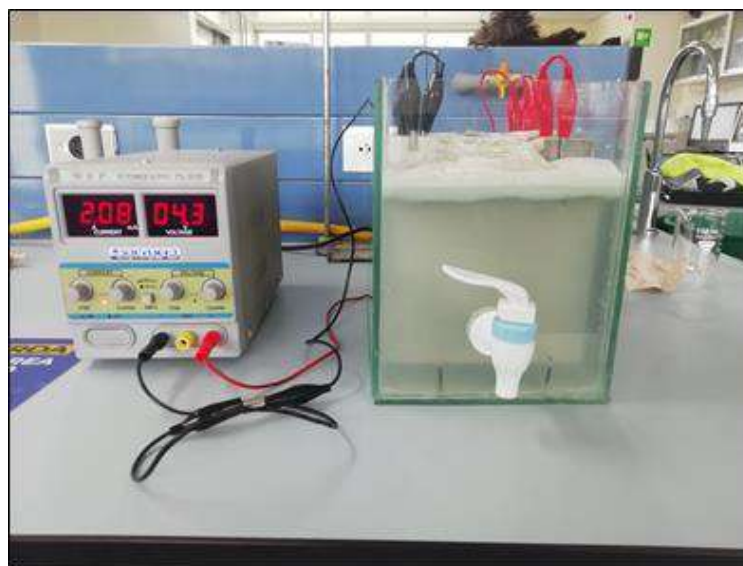


Figura 2. Ejecución de la configuración de tratamiento elegido

La densidad de corriente repercute sobre aspectos como porcentaje de remoción del contaminante, consumo de energía, consumo de electrodo, temperatura y permite escalar a un prototipo de mayor capacidad. Valero et al., [14], trabajaron con densidades de 2,5, 5, 10 y 20 mA/cm^2 experimentalmente, sin embargo, al escalarlo a tamaño preindustrial redujeron la densidad a $j = 4,1 \text{ mA/cm}^2$. Esto indica la importancia de procesos experimentales, en donde se hace un primer acercamiento y a partir de estos, por qué no, mejorar los resultados obtenidos. Por otro lado, a mayor separación mayor densidad, sin embargo, una alta densidad no se traduce en mayor porcentaje de remoción. Robles & López [19], reportan una mejora significativa al disminuir la separación de 50mm a 25mm, mejorando también variables como temperatura y

densidad, además mencionan que la resistividad del agua en el reactor es directamente proporcional a la separación de electrodos. Cuando los electrodos están más distantes, la velocidad de reacciones electroquímicas es más lenta, por lo tanto, menos efectiva la coagulación.

La DBO₅ fue analizada para la muestra compuesta final con un valor de 2.788 mgO₂/L y después del tratamiento Tr B* tuvo un valor de 496 mgO₂/L. Aplicando la Ecuación 1, se obtuvieron los porcentajes de remoción 84,8%, 82,1% y 82,2% para DQO, SST y DBO₅ respectivamente. A partir de la DBO₅ y DQO, se calculó la relación de biodegradabilidad DBO₅/DQO donde se observa un aumento de 0,389 a 0,456 para la muestra compuesta y el Tr B* respectivamente. De acuerdo con [20], [21], estas relaciones de biodegradabilidad se encuentran catalogados como poco biodegradable con una relación DBO₅/DQO entre (0,3-0,5). Esto indica que los efluentes de la fábrica de pan de arroz presentan una alta contaminación por compuestos inorgánicos, por lo tanto, estos efluentes pueden ser refractarios a los tratamientos biológicos convencionales.

Sin embargo, no deben ser descartados por completo. En el presente trabajo el pH varió de 4,8 de inicio a 7,4 al final del tratamiento respectivamente. En aguas residuales ácidas el pH suele aumentar debido a la generación de hidrógeno molecular por la reducción del cátodo [22]. Las ventajas de no requerir ajuste de pH son ahorro de productos químicos, la conductividad no aumenta en gran medida y se simplifica el proceso de EC [14].

En el proceso de elaboración de pan de arroz hay pérdidas de materias primas, que consecuentemente terminan en el efluente del mismo, y que aportan a la DBO₅, así como las aguas provenientes de las baterías sanitarias en las instalaciones de la empresa, para los que se obtuvo una remoción del 82,2%.

La pérdida de leche o subproductos en la industria láctea, aportan entre 90% y 95% de DBO₅ [18]. En la Figura 3 se aprecian en el vaso de precipitado del lado izquierdo el efluente producto de la fabricación de pan arroz y del lado derecho el efluente resultante del proceso de EC. Visualmente hay un cambio entre las dos muestras, reflejado en el 82,1% de reducción de SST. Esto debido a la acción coagulante del hidróxido de aluminio formado por la oxidación del ánodo. Los iones de aluminio de carga positiva desestabilizan las cargas negativas de los coloidales, de esta forma los sólidos en suspensión se aglomeran y se mejora la turbidez del agua

tratada [18]. El aumento en el tiempo de residencia, genera más hidróxidos y gas, favoreciendo la floculación o precipitación de las partículas formadas.



Figura 3. Efluente industrial antes y después del tratamiento

3.4. Cumplimiento de Normatividad

Se realizó un contraste de los resultados obtenidos con la configuración elegida; frente a los VLMP que trata la Resolución 631 de 2015, de los parámetros fisicoquímicos estudiados en esta investigación. Como se aprecia en la Tabla IV, la temperatura y el potencial de Hidrogeno se encuentran dentro del rango de VLMP. El parámetro de pH, representa un criterio importante para la elección de configuración del tratamiento, pues logro un pH superior tendiente a neutro sin ajuste inicial del mismo.

Tabla IV. Comparación del efluente tratado respecto a la normatividad

Valores	Temperatura	pH	SST	DQO	DBO ₅	Conductividad
	°C	Unidades pH	mg/L	mgO ₂ /L	mgO ₂ /L	μS/cm
Res 631/15	<40	6,00 a 9,00	200	600	400	N/A
Tr B*	21,5	7,4	275	1.085,6	496	993,3

3.5. Cuantificación de Costos Operativos

Los costos operativos principales en un tratamiento de electrocoagulación, están dictados por el consumo de energía y desgaste del electrodo de sacrificio. Como mencionan Deniz &

Akarsu [16], los análisis económicos son importantes cuando se considera la aplicación práctica de un método de tratamiento. Se determinaron teóricamente consumos de energía y electrodo de 1,145 kWh/m³ y de 89,46 gAl/m³ a 40 min, respectivamente, para una densidad de corriente de 0,924mA/cm². De acuerdo a las tarifas de energía para servicio no residencial en el departamento del Meta [23], se halló un promedio de \$622,33/kWh para el primer trimestre del año 2021. En cuanto al material del electrodo Al, se estimó un precio del mercado aproximado de \$16,96/gAl [24]. Considerando estos dos aspectos en costos operativos, y utilizando la ecuación (4) se determinó teóricamente un costo operativo del tratamiento de \$2.229,8/m³.

Con el uso de ánodos de Al se han reportado mejores remociones [15], [25]; su desventaja es un costo de material más elevado. Una configuración con electrodos más económicos (Fe/Fe) disminuye el costo operativo del tratamiento. Por lo que, se debe evaluar su eficiencia, Arango & Garcés (2007a), obtuvieron remociones de 95,1% y 85,58% para ánodos de Fe y Al, respectivamente. De igual manera Deniz & Akarsu [16], reportan una eficiencia del 95,6% en la eliminación de boro, con una configuración de electrodos Fe/Al y costo operativo de \$2,35USD/m³. El cálculo de costos operativos en la literatura es escaso, aún más, para el tipo de efluente tratado en esta investigación. Por esto, y a modo de ejemplo, Deniz & Akarsu [16], determinaron un consumo de energía de 17,33kWh/m³ y desgaste de electrodo de 1,2kg/m³ a 70 min de tratamiento, para la eliminación de boro en agua. En el caso de Hernández [26], obtuvo un consumo de 1,425kWh/m³ en el tratamiento de efluentes de una planta de beneficio. La importancia de los análisis económicos, radica en que ayudan en la toma de decisiones para la elección de un sistema de tratamiento, en comparación a otras alternativas.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de forma experimental operando la celda de electrocoagulación propuesta, demuestra su potencial aplicativo en la industria alimentaria. Presentado medias de remoción de 77,09% y 82,33% para DQO y SST, respectivamente.

El análisis estadístico indicó que las variables separación entre electrodos y tiempo de tratamiento, tienen mayor incidencia en el proceso. Por su parte la corriente, no tuvo un efecto significativo debido a la poca variación de la misma, siendo esta de 2A hasta 3A.

La configuración óptima elegida alcanzo porcentajes de remoción de 84,8%, 82,1% y 82,2% para DQO, SST y DBO5 respectivamente. El sistema trabajo a una corriente de 2A, separación entre electrodos de 15mm, tiempo de tratamiento de 40 minutos, densidad de corriente de 0,924mA/cm² y tensión de 4,3v.

Se obtuvo una densidad de $j=0,924$ mA/cm² para la configuración óptima y un consumo de energía relativamente bajo de 1,145kWh/m³, lo que implica un menor costo. Sin embargo, el costo del material de electrodo ánodo aumenta significativamente el parámetro de costos operativos.

5. REFERENCIAS

[1] S. Muñoz and R. Sánchez, El agua en la industria alimentaria, Boletín la Soc. española Hidrol. médica, vol. 33, no. 2, pp. 157–171, (2018).

[2] J. Picazo, Aguas residuales en las industrias agroalimentarias: caracterización y sistemas de tratamiento y depuración, Real Acad. Ciencias Vet. Andalucía Orient., vol. 8, pp. 39–58, (1995).

[3] Á. Arango and L. F. Garcés, Diseño de una celda de electrocoagulación para el tratamiento de aguas residuales de la industria láctea, Rev. Univ. EAFIT, vol. 43, no. 147, pp. 56–67, (2007).

[4] A. Duek, El agua en las industrias alimenticias de Mendoza (Argentina): estimación de los requerimientos hídricos y la potencialidad de reuso agrícola, Rev. Ambient. e Agua, vol. 11, no. 2, pp. 279–290, (2016).

[5] J. Iannacone and J. Molano, Tratamiento de efluentes de la industria alimentaria por coagulación-floculación utilizando almidón de *Solanum Tuberosum* L. ‘Papa’ como alternativa al manejo convencional, Biotempo, vol. 15, no. 1, pp. 83–112, (2018).

[6] N. A. Noukeu et al., Characterization of effluent from food processing industries and stillage treatment trial with *Eichhornia crassipes* (Mart.) and *Panicum maximum* (Jacq.), Water Resour. Ind., vol. 16, pp. 1–18, (2016).

[7] M. Restrepo, Producción más limpia en la industria alimentaria, Prod. + Limpia, vol. 1, no. 1, pp. 87–101, (2006).

- [8] L. Nava, R. Gasperín, and A. Durán, Comparación de un reactor de biomasa suspendida y un reactor de biomasa adherida para la biodegradación de compuestos tóxicos presentes en aguas residuales de refinerías de petróleo, *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. 30, no. 1, pp. 101–112, (2014).
- [9] Á. Arango, La electrocoagulación: una alternativa para el tratamiento de aguas residuales, *Rev. Lasallista Investig.*, vol. 2, no. 1, pp. 49–56, (2005).
- [10] E. Gilpavas, E. Arbeláez, L. Sierra, C. White, C. Oviedo, and P. Restrepo, Aplicación de la electroquímica en el tratamiento de aguas residuales, *Cuadernos de Investigación, Universidad EAFIT*, (2008).
- [11] M. Rodrigo et al., Fundamentos de electroquímica ambiental, in *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, México D.F: Reverté Ediciones, (2014), pp. 1–44.
- [12] G. Roa, I. Linares, A. Amaya, and C. Barrera, Electrocoagulación, in *Aplicaciones electroquímicas al tratamiento de aguas residuales*, México D.F: Reverté Ediciones, (2014), pp. 165–180.
- [13] A. Restrepo, A. Arango, and L. Garcés, La electrocoagulación: retos y oportunidades en el tratamiento de aguas, *Producción+Limpia*, vol. 1, no. 2, pp. 58–77, (2006).
- [14] D. Valero, J. M. Ortiz, V. García, E. Expósito, V. Montiel, and A. Aldaz, Electrocoagulation of wastewater from almond industry, *Chemosphere*, vol. 84, no. 9, pp. 1290–1295, (2011).
- [15] E. Aguilar, Evaluación de la eficiencia de una celda de electrocoagulación a escala laboratorio para el tratamiento de agua, Tesis de Maestría, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, (2015).
- [16] F. Deniz and C. Akarsu, Operating Cost and Treatment of Boron from Aqueous Solutions by Electrocoagulation in Low Concentration, *Glob. Challenges*, vol. 2, no. 1800011, pp. 1–7, (2018).
- [17] M. Otero, W. Giraldo, and J. Vega, Comunicación y mercadeo. Estudio cualitativo para el desarrollo de la marca de Pan de arroz, *Luciérnaga-Comunicación*, vol. 9, no. 18, pp. 72–84, (2017).
- [18] P. López and A. Harnisth, Electrocoagulación de aguas residuales de la industria

láctea, Enfoque UTE, vol. 7, no. 1, pp. 13–21, (2016).

[19] L. Robles and A. Lopez, Diseño de un prototipo para el tratamiento de aguas residuales domésticas, basado en electrocoagulación, Tesis Pregrado, Universidad de la Salle, (2017).

[20] M. Pire et al., Biodegradabilidad de las diferentes fracciones de agua residual producidas en una tenería, Cienc. E Ing. Neogranadina, vol. 21, no. 2, pp. 5–19, (2011).

[21] L. Posada and S. Mosquera, Biodegradación de la materia orgánica presente en las aguas residuales de una empresa de pinturas, Tesis Pregrado, Universidad EAFIT, (2007).

[22] L. Mendes, Tratamiento de aguas residuales mediante electrocoagulación acoplada a un MBR para minimizar el ensuciamiento de la membrana y obtener efluentes de alta calidad, Tesis Doctoral, Universidad de Alicante, (2019).

[23] EMSA, “Electrificadora del Meta,” Tarifas energía, 2021. [Online]. Available: <https://www.electrificadoradelmeta.com.co/newweb/tarifas-energia-2-2/#1615827204617-291e40f8-c264>.

[24] ALUAZ, “aluaz somos aluminio,” Lámina lisa, 2021. [Online]. Available: <https://aluaz.com/producto/lamina-lisa/>. [Accessed: 07-Jun-2021].

[25] J. Davila, F. Machuca, and N. Marrianga, Treatment of vinasses by electrocoagulation-electroflotation using the Taguchi method, Electrochim. Acta, vol. 56, no. 22, pp. 7433–7436, (2011).

[26] D. Hernández, Tratamiento acoplado fisicoquímico-electrocoagulación para incrementar la remoción de la materia orgánica de un agua residual de rastro municipal, Tesis de Maestría Universidad Autónoma del Estado de México, (2016).

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CEFALEXINA EN UN REACTOR BATCH

EAM-016

G. Nava Solís, E. Peralta Reyes, J. Salinas Luna, J. Mentado Morales, A. Regalado Méndez.

Universidad del Mar, Campús Puerto Ángel, Puerto Ángel, C.P. 70902, Oaxaca, México.

*E-mail: e_pere70@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió la degradación de cefalexina (CPX) en agua por medio de un proceso electroquímico en un reactor tipo Batch. El objetivo fue obtener las mejores condiciones de degradación como: i , pH_0 , velocidad de agitación y combinación de electrodos. Se estudió los efectos de las variables operacionales corriente ($i = 3.0, 3.5$ y 4.0 A), pH_0 (3.5, 5.7 y 8), velocidad de agitación ($VA = 300, 400$ y 500 rpm), sistemas electródicos DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe, donde Na_2SO_4 0.1 M fue usado como electrolito soporte. Se encontró que con el sistema DDB-Cu se obtuvo mayor eficiencia de degradación con 97.96% en comparación con los otros sistemas utilizados DDB-DDB con 94.72% y DDB-Fe con 95.03%.

Palabras Clave: electroquímica, cefalexina, radicales $\bullet\text{OH}$, electrodos.

1. INTRODUCCIÓN

Los contaminantes orgánicos persistentes (COP) son sustancias de alta peligrosidad que, por sus características de resistencia a la degradación y bioacumulación, son reconocidos como una amenaza para la salud humana y los ecosistemas a nivel mundial [1]. Incluyen compuestos químicos, productos farmacéuticos y de cuidado personal, agentes tensoactivos, plastificantes y aditivos industriales [2]. Los antibióticos ocupan un lugar fundamental en la contaminación ambiental debido al alto consumo, tanto en medicina veterinaria como humana [3].

La CPX pertenece al grupo de las cefalosporinas de primera generación, es de origen semisintético, se usa para tratar algunas infecciones provocadas por bacterias gram positivas y negativas [4, 5]. La existencia de productos farmacéuticos en el medio ambiente son una preocupación, debido a que se han detectado en aguas superficiales y subterráneas, porque no son eliminados correctamente en los procesos de tratamiento de agua [6, 7]. Para tratar la problemática de los contaminantes persistentes en el medio acuoso existen varios procesos que hacen uso de tecnologías respetuosas con el medio ambiente, conocidos como procesos de oxidación avanzada (POA)[8]. Estos métodos se basan en la producción de radicales $\bullet\text{OH}$ en cantidades suficientes para lograr la mineralización y/o transformación de compuestos orgánicos e inorgánicos hasta hacer más corta la molécula del compuesto llegando a CO_2 y H_2O o hasta obtener diferentes subproductos (CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , SO_3^{2-} , NO_3^- , NO_2^- , etc.) que pueden ser de mayor o menor toxicidad en comparación con el compuesto original [9, 10].

Con respecto a la degradación de CPX, tenemos que en [11] emplearon un método electroquímico utilizando un electrodo de DDB (cátodo y ánodo), con las siguientes condiciones: 100 mg/L de CPX, 1000 mL de solución, densidad de $i = 5, 10$ y 20 A/m^2 , pH 3, 7, 10, Na_2SO_4 0.033M como electrolito, en una celda de flujo de filtro prensa de un solo compartimento con una placa de acero inoxidable AISI 304 a 25°C con un tiempo de reacción de 360 min, obteniendo 65% de degradación.

En [12] realizaron un estudio comparativo de cuatro procesos electroquímicos avanzados de oxidación (oxidación anódica, Fenton, oxidación anódica fotoasistida y Fenton fotoasistida), utilizando una concentración inicial de 180 mg/L, volumen de 1L, pH 3, $i = 10 \text{ mA/cm}^2$, 0.278 g/L $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 50 mg/L H_2O_2 , longitud de onda de la lámpara UVA 360 nm, 8 h de tratamiento, la degradación fue lograda a los 8 minutos con los procesos Fenton y Fenton fotoasistida, con los procesos oxidación anódica y fotoasistida fue de 4 h y 2.5 h,

respectivamente. En cuanto a la mineralización se alcanzaron resultados para Fenton y oxidación anódica 60%, foto-Fenton 92% y oxidación anódica fotoasistida 77%.

En [13] realizaron una degradación simultanea de CPX, ciprofloxacino y claritromicina, con un volúmen de agua tratada 10 m³, obteniendo 99.12%, 98.65% y 99.38% respectivamente por el proceso electro-Fenton con agitación de 200 rpm, pH 2.99, $i = 3.93$ A en un tiempo de 35.3 min con cuatro electrodos de hierro con medidas de 170 x 90 x 3 mm.

El objetivo de este trabajo, fue determinar las mejores condiciones de degradación de CPX en un reactor Batch, utilizando diferentes configuraciones de electrodos (DDB-DDB, DDB-Fe y DDB-Cu), para lo cual se evaluó el efecto de i , pH₀ y VA, en cada una de las configuraciones en un tiempo de reacción de 240 min.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Proceso Electroquímica

2.1.1. Degradación CPX

Soluciones sintéticas de CPX se prepararon con concentración de 50 mg/L y Na₂SO₄ 0.1 M para cada experimento en un reactor tipo Batch de 1 L. En este proceso de degradación se evaluó el efecto de i (3, 3.5 y 4 A), pH₀ (3.5, 5.7 y 8), VA (300, 400 y 500 rpm) y la configuración de electrodos DDB, Cu y Fe, con una área geométrica de 20 cm² y entre ambos hubo una separación de 2 cm, la i fue suministrada con una fuente de poder de GPR-1810HD y el pH₀ se midió con un potenciómetro HI 2210 HANNA, se ajustó el pH adicionando H₂SO₄ o NaOH hasta obtener el requerido (3.5 y 8).

Para evaluar la eficiencia de degradación del método las muestras se tomaron cada determinado tiempo durante el tiempo de reacción, fueron leídas en el espectrofotómetro PerkinElmer UV-Vis a 262 nm. El porcentaje de degradación se calculó utilizando la ecuación 1.

$$\frac{A_0 - A_f}{A_0} \times 100\% = \% \text{ degradación} \quad 1$$

Donde:

A_0 = Absorbancia inicial

A_f = Absorbancia final

2.1.2. Bioensayos de toxicidad

Se prepararon soluciones de cefalexina monohidratada (50, 5 y 0.1 mg) con Na_2SO_4 0.1 M en agua destilada y se utilizaron los residuos finales de las soluciones tratadas del el proceso electroquímico, para el desarrollo de los bioensayos con *Daucus carota* (zanahoria) para evaluar el efecto fitotóxico en el desarrollo de la plántula durante los primeros días de crecimiento. Se colocaron 10 semillas de *Daucus carota* en cajas Petri de 9 cm de diámetro sobre papel filtro de 8 cm de diámetro. A cada caja se le administro 2 mL de las soluciones antes mencionadas. Las cajas fueron selladas con papel Parafilm para evitar la desecación durante 5 días a 22 ± 2 °C. La caja germinada e inoculada con Na_2SO_4 0.1 M se consideró como muestra testigo.

Del periodo de incubación de las semillas, se midió y registro la longitud promedio de las raíces de las semillas para cada una de las soluciones. Cuando finalizó el periodo de exposición se cuantificó el efecto sobre germinación de la semilla y el alargamiento de la radícula. Para realizar las comparaciones adecuadas, los resultados obtenidos se expresaron como el porcentaje de la germinación relativa de semillas (GRS) ecuación 2, el crecimiento relativo de la radícula (CRR) ecuación 3 y el índice de germinación (IG) ecuación 4.

$$\% \text{ GRS} = \frac{\text{Número de semillas germinadas con las distintas soluciones}}{\text{Número de semillas germinadas con } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0.1 M (testigo)}} \times 100 \quad 2$$

$$\% \text{ CRR} = \frac{\text{Longitud promedio de la radícula con la muestra de agua potable}}{\text{Longitud promedio de la radícula en } \text{Na}_2\text{SO}_4 \text{ 0.1 M (testigo)}} \times 100 \quad 3$$

$$\% \text{ IG} = \frac{\text{GRS} \times \text{CRR}}{100} \quad 4$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Comparación de eficiencia de electrodos DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe en el proceso electroquímico.

Efecto de la corriente

Se investigó el efecto de $i = 3, 3.5$ y 4 A para la degradación de CPX con pH_0 5.7 a 400 rpm para las configuraciones de electrodos DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe como se muestra en la **tabla 1**. Cuando hay un aumento en la intensidad de corriente [14] la oxidación disminuye y posiblemente se está induciendo la formación de reacciones indeseables como la generación de O_2 (reacción 1). Al final del tratamiento no hay una diferencia significativa entre los tres sistemas de electrodos utilizados, la que alcanzo mayor eficiencia es DDB-Cu con $i = 3.0$ A con un **97.05%** de degradación, seguido por DDB-Fe con **95.03%** y por último DDB-DDB $i = 3.5$ A obteniendo **92.23%**. a una corriente mayor (4 A) hay menor degradacion del fármaco esto podria deberse a las reacciones indeseables que se forman durante el tratameinto para el los sistemas DDB-DDB y DDB-Fe. Los electrodos de Cu y Fe tienen mayores porcentajes de degradación en las tres diferentes i utilizadas, esto se debe a que se produce una baja concentración de Fe^{+3} y Cu^{+2} incorporando por corrosión catódica en el medio acuoso, este tipo de metales de transicion fungen como catalizador, esto se debe a su capacidad de reaccionar con diferentes estados de oxidación, actuando como donadores y aceptores de electrones, lo que ocasiona la formacion de nuevos compuestos que proveen una ruta de reación alternativa con una energía de activación más baja, aumentando la velocidad de reacción y por consiguiente ocurre un pequeño aumento en el porcentaje de degradación de ambos sistemas DDB-Cu y DDB-Fe [15]. En la tabla tambien se muestra el gasto del consumo energetico de tratamiento con 1 L de solucion para los tres sistemas, es un factor importante que se debe tener cuenta para determinar la aplicación de un tratamiento en la degradación y mineralización de un compuesto. Para evaluar el efecto del pH se utilizó $i = 3.5$ A para los tres sistemas y realizar la comparación del sistema DDB-DDB que es el mas utilizado para la degradación de un compuesto con la combinación de los electrodos DDB-Cu y DDB-Fe.

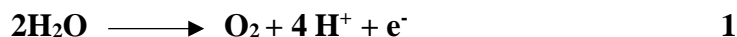


Tabla 1. Comparación de las tres configuraciones electródicas DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe para la degradación de CPX, evaluando i , con pH= 5.7 a 400 rpm.

<i>PH=5.7</i> 400 RPM	DDB-DDB		DDB-Cu		DDB-Fe	
<i>i = 3 A</i>	89.52%	\$0.489	97.05%	\$0.498	95.03%	\$0.471
<i>i = 3.5 A</i>	92.23%	\$0.646	96.10%	\$0.591	94.17%	\$0.598
<i>i = 4 A</i>	89.16%	\$0.740	96.05%	\$0.715	89.25%	\$0.718

Efecto del pH₀

Se investigó el efecto del pH₀ = 3.5, 5.7 y 8 manteniendo constantes $i = 3.5$ A y agitación de 400 rpm, como se muestra en la **tabla 2** para los tres sistemas con los pH₀ utilizados se lograron eficiencias de degradación arriba del 90%. Utilizar $i = 3.5$ A para los tres sistemas es para realizar la comparación de DDB-DDB que es uno de los electrodos más utilizados para la degradación de un compuesto, con respecto a DDB-Cu y DDB-Fe.

Con los sistemas DDB-DDB, DDB-Cu se obtuvieron mayores porcentajes de degradación en pH ácido **94.72%** y **97.73%** respectivamente, esto se puede atribuir a la generación de H₂S₂O₈ (reacción 2) [16] siendo este un poderoso oxidante que aumenta el porcentaje de degradación de los sistemas en medio ácido, para el sistema DDB-Fe se obtuvo 91.02% mientras que el mayor porcentaje de degradación para este sistema se obtuvo en el pH₀ normal de la solución con un valor de 94.17%, observando en la tabla en el medio normal de la solución también se obtuvieron porcentajes de degradación del fármaco con DDB **92.23%** y DDB-Cu **96.10%**, mientras que con los electrodos DDB-Fe se obtiene **94.17%** siendo este el mejor porcentaje para este sistema.

Con el pH₀ 8 de la solución también se obtuvieron buenos porcentajes de degradación DDB-DDB **92.46%**, DDB-Cu **95.46%** y DDB-Fe **91.06%**. Al final del tratamiento el pH llegaba a 11.2 ± 0.2 para los tres sistemas y esto podría deberse a que existen oxidaciones mínimas de otras especies que podrían estar sobre la superficie del electrodo DDB donde no hay liberación de H⁺, ocasionando la acumulación de •OH en exceso en el medio aumentando el pH [15]. El sistema DDB-Cu es el mejor sistema ya que tiene los 3 mejores porcentajes de

degradación en comparación con los otros dos sistemas como se puede observar en la tabla 2 esto no quiere decir que sea significativo los resultados o el gasto del consumo energético en el caso de DDB-DDB (66.36 Watts) y DDB-Cu (46.97 Watts) es mas barato a pH 8 y DDB-Fe (52.43 Watts) a pH 5.7 pero se debe a la potencia calculada al final del tratamiento. En la tabla también se muestra el gasto del consumo energético de tratamiento con 1 L de solución para los tres sistemas. De acuerdo a los resultados obtenidos, el pH que se utilizó para la evaluación de velocidad de agitación fue el pH₀ natural de la solución ya que se haría una gasto al adicionar el reactivo para tener pH inicial de 3.5 y 8, ya que con el pH normal de la solución los resultados de degradación son muy cercanos, se puede decir que el pH no tiene una influencia apreciable en la degradación.

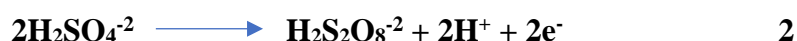


Tabla 2. Comparación de los tres sistemas DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe para la degradación de CPX con pH 3.5, 5.7 y 8 con $i = 3.5$ A y 400 rpm.

$i = 3.5$ A 400 RPM	DDB-DDB		DDB-Cu		DDB-Fe	
pH 3.5	94.72%	\$0.617	97.73%	\$0.584	91.02%	\$0.603
pH 5.7	92.23%	\$0.646	96.10%	\$0.591	94.17%	\$0.598
pH 8	92.46%	\$0.602	95.46%	\$0.576	91.06%	\$0.641

Efecto de la velocidad de agitación (VA)

Se estudio el efecto de la velocidad de agitación con las condiciones de operación para los tres sistemas de 300, 400 y 500 rpm, pH₀ = 5.7 y $i = 3.5$ A . Como se muestra en la **tabla 3**, los porcentajes de degradación se deben a la velocidad a l cual la molécula de CPX llega a la superficie del electrodo para reaccionar de forma constante con los radicales •OH, cuando un electrón está situado en un orbital enlazante lleno y este es excitado a su enlazante continuo, los radicales •OH son capaces de romper los enlaces químicos y hacer más pequeña la molécula [17], En el caso de la configuración electródico DDB-DDB se obtuvo **92.23%** y un gasto de consumo

energético de **\$0.646** con 400 rpm, para DDB-Cu se obtuvo **97.96%** a 300 rpm con un consumo energético de **\$0.583** y DDB-Fe fue **94.66%** con 500 rpm y con un consumo energético **\$0.644**.

En la tabla también se muestra el gasto del consumo energético de tratamiento con 1 L de solución para los tres sistemas. Demostrando nuevamente que con el sistema DDB-Cu se obtienen los mejores porcentajes de degradación. [18] La velocidad de agitación parece tener una influencia importante para la degradación, en el sistema DDB-Cu con respecto al porcentaje más alto (97.96%) con la agitación menor (300 rpm) y la agitación 500 (3.20%) y 400 rpm (1.86%) hay una diferencia no es muy grande pero se puede observar que a velocidad baja hay mayor degradación del fármaco, con el sistema DDB-DDB $\pm 4\%$ de diferencia con respecto a la degradación más alta obtenida con 400 rpm en comparación con las otras dos velocidades, con el sistema DDB-Fe entre la velocidad 400 y 500 rpm hay una diferencia de 0.49% se puede observar que a estas velocidades hay una mayor degradación del fármaco en comparación al utilizar una velocidad menor (300 rpm).

Los sistemas DDB-DDB y DDB-Fe también dieron resultados buenos de degradación la diferencia es $\pm 2\%$ de diferencia y en cuanto al gasto del consumo energético no es significativo. La combinación de electrodos DDB-Cu es el mejor sistema para la degradación de cefalexina y el más económico en comparación con los otros dos sistemas pero esto no quiere decir que no sean buenos los otros dos sistemas para la degradación del fármaco ya que también demostraron buenas eficiencias.

Tabla 3. Comparación de los sistemas DDB-DDB, DDB-Cu y DDB-Fe, para la degradación de CPX con velocidad de agitación 300, 400 y 500 rpm con $i = 3.5$ A y pH 5.7.

$i = 3.5$ A pH 5.7	DDB-DDB	DDB-Cu	DDB-Fe
300 rpm	88.38% \$0.611	97.96% \$0.583	91.92% \$0.593
400 rpm	92.23% \$0.646	96.10% \$0.591	94.17% \$0.598
500 rpm	88.06% \$0.735	94.76% \$0.573	94.66% \$0.644

Bioensayos de toxicidad

En la **tabla 4** se muestran el resultado de la germinación de los bioensayos con las semillas de zanahoria, de las 10 semillas utilizadas, con la testigo (H_2O) crecieron 3 semillas de 7 mm, con la 2 testigo (Na_2SO_4) crecieron 6 pero el crecimiento es de 1 mm, los residuos finales de tratamiento hubo crecimiento pero solo de 6 semillas de zanahoria de 10 que se colocaron en la caja Petrí, para la solución sintética de CPX 50 mg/L solo crecieron 2 semillas esto podría ser que el agua es viable para la germinación de las semillas de zanahoria, sin embargo, esto no descarta la posibilidad de que el agua tratada y las soluciones sintéticas no son tóxicas, tal vez se debieron dejar más tiempo para observar el crecimiento.



Imagen 1.- Crecimiento de las semillas *Daucus carota* a los 6 días de la inoculación

Tabla 4.- Número de semillas germinadas con las soluciones y residuos de la degradación de CPX.

<i>Concentración de cefalexina</i>	<i>Semillas de Zanahoria (Daucus carota)</i>
H_2O	3 (7 mm)
Testigo Na_2SO_4	6 (1 mm)
Residuo electroquímico 1	0
Residuo electroquímico 2	5 (1 mm)
Residuo electroquímico 3	1 (2 mm)
0.1 mg	1 (2 mm); 3 (1 mm)
5 mg	5 (2 mm)
50 mg	1 (4 mm)

1 (2 mm)

En la tabla 5 se presenta el porcentaje calculado de germinación relativa de las semillas en las diferentes soluciones, para las semillas de zanahoria, con la ecuación 2 anteriormente descrita, donde se mostró mayor porcentaje de germinación relativa fue con los residuos electroquímicos 2 y la solución sintética de CPX de 5 mg (83.33%) con respecto a las semillas germinadas en la testigo con Na_2SO_4 . Donde hay menor porcentaje de germinación es con los residuos electroquímicos 3 (16,66%), con la solución de 50 mg/L de cefalexina se pensaba que no habría crecimiento, pero solo una semilla tuvo el mayor crecimiento más grande (4mm) (33.33%) en comparación con las otras soluciones sintéticas, tal vez se deba a que estaba en las condiciones correctas (temperatura, solución adecuada) la semilla que germinó, pero esto no descarta que no sea tóxico el fármaco.

Tabla 5.- Porcentaje de germinación relativa de las semillas *Daucus carota*

	%GRS
Residuo electroquímico 1	0
Residuo electroquímico 2	83.33%
Residuo electroquímico 3	16.66%
0.1 mg	66.66%
5 mg	83.33%
50 mg	33.33%

Para calcular el crecimiento relativo de la radícula (CRR) solo se utilizaron las semillas en agua y la testigo (Na_2SO_4 0.1 M). Las semillas con sal (Na_2SO_4) germinaron más que con el agua, pero la radícula de las semillas de agua es más grande (7 mm) y las del electrolito es de (1 mm).

50% CRR

En la **tabla 6** se presenta el porcentaje calculado de las semillas germinadas como el crecimiento de la radícula, con la ecuación 4 para el índice de germinación de las semillas de zanahoria.

Los resultados obtenidos muestran que con los residuos del proceso electroquímico 2 y la solución sintética de CPX de 5 mg presenta el IG más alto (41.66), mientras que las demás soluciones se obtuvieron valores inferiores al 34%.

Tabla 6.- Índice de germinación (IG) solo para las semillas *Daucus carota*.

	% IG
Residuo electroquímico 1	0
Residuo electroquímico 2	41.66%
Residuo electroquímico 3	8.33%
0.1 mg	33.33%
5 mg	41.66%
50 mg	16.66%

4. CONCLUSIONES

Utilizar una combinación de electrodos activos con inactivos aumenta los porcentajes de degradación en el método electroquímico, como el caso del sistema DDB-Cu que el % mínimo fue de 94.76% y el más alto 97.05%, esto se debe a que sufre una corrosión catódica y puede actuar como catalizador acelerando la reacción, también con los sistemas DDB-DDB y DDB-Fe se obtuvieron buenos resultados de degradación 92.23 y 95.03%.

Los residuos finales se pueden utilizar para riego por lo que se pudo observar con la germinación de las semillas de zanahoria pero este ensayo no descarta la posibilidad que la solución no sea tóxica.

5. AGRADECIMIENTOS

G. Nava Solís agradece a CONACYT por la beca otorgada 766339 para estudios de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Weiberg, Guía para la ONG sobre los contaminantes orgánicos persistentes, (2009)
- [2] M. J. Gil, A.M Soto, J.L. Usma, O. D. Gutiérrez, Contaminantes emergentes en aguas efectos y posibles tratamientos, 7 (2), 57-73, (2012).
- [3] E. S Elmolla, M. Chaudhuri, Photocatalytic degradation of amoxicilin, ampicilin and cloxacilin antibiotics in aqueous solution using UV/TiO₂ and UV/H₂O₂/TiO₂ photocatalysis, 253 (1-3), 46-52, (2010)
- [4] J. R. Andraca, E. Rodríguez, A. Fundora, Cefalosporinas, Revista Farmacología de Cuba, 35(3), 219-224 (2001).
- [5] K. B. Rivas, M. Rivas, E. L. Dávila, M. Rodríguez, Cefalosporinas de la primera a la cuarta generación, 25(2), (2002).
- [6] L. Nuñez, C. Tornello, N. Puentes, J. Moretton, Bacterias resistentes a acntibióticos en aguas grises como agentes de riesgo sanitario, Reivista Ambiental y Agua, 7(1), 235-243, (2012).
- [7] J. B. Carbajo, A. L. Petre, R. Rosal, S. Herrera, P. Letón, E. García, Continuous ozonation treatment of ofloxacin: Transformation products, water matrix effect and aquatic toxicity, 292, 34-43, (2015).
- [8] A. Gutierrez, Tesis: Degradacion electroquímica de un colorante artificial en un reactor tipo Batch, UAEMéx, (2013).
- [9] S. A Santos, A. Gustavo, I. Rossi, R. Fernández, Degradação de fármacos residuais por processos oxidativos avançados, 32 (1), (2009).
- [10] A. Rubio, E. Chica, G. Peñuela, Aplicación del proceso Fenton en el tratamiento de aguas residuales de origen petroquímico, 16 (2), 211-223, (2014).
- [11] Coledam D, Pupo M, Silva B, Aquino J, Salazar G. Electrochemical mineralization of cephalixin using a conductive diamond anode: A mechanistic and toxicity investigation. Quimiosfera, 168, 638-647, (2017).

- [12] V. Antonin, J. Aquino, B. Silva, A. Silva, R. Rocha, Comparative study on the degradation of cephalexin by four electrochemical advance oxidation process: Evolution of oxidation intermediates and antimicrobial activity, 372; 1104-1112; (2019).
- [13] I. Basturk , G. Varank, S. Murat, S. Yazici, E. Can, E. Oktem, Simultaneous degradation of cephalexin, ciprofloxacin and clarithromycin from medical laboratory wastewater by electro-Fenton process. *Environmental Chemical Engineer*, 1-40, (2020)
- [14] A. Anglada , A. Urriaga, I. Ortiz, Contributions of electrochemical oxidation to waste-water treatment: fundamentals and review of applications. *Journal Chemical Technology Biotechno*; 84 (12), 1747-1755, (2009)
- [15] A. G. Sierra Sanchez. Tesis: Tratamiento del N-(4-hidroxifenil) acetamida en solución acuosa mediante fotoelectrooxidación con una configuración DDB-Fe Y DDB-Cu. UAMéx; (2018)
- [16] M. Panizza, G. Cerisola, Removal of colour and COD from wastewater containing acid blue 22 by electrochemical oxidation, *Journal Hazard. Mater*, 153(1-2), 83-88,(2008)
- [17] Cordeiro SG, Ziem R, Schweizer YA, Costa B, Kuhn D, Haas P, et al. Degradation of micropollutant cephalexin by ultraviolet (UV) and assessment of residual antimicrobial activity of transformation products, *Journal Water Sci. Technology*, 84(2), 374-383, (2021).
- [18] J. L. Nava, I. Sirés, E. Brillas; Electrochemical incineration of indigo. A comparative study between 2D (plate) and 3D (mesh) BDD anodes fitted into a filter-press reactor, 21, 8485-8492(2014)

APLICACIÓN DEL MODELO DE GOMPERTZ A UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE ARU

EAM-019

L.A. Estévez-Sánchez¹, E. Hernandez-Aguilar^{2*}, N. Gutiérrez- Casiano², M.A. Hernández-Reyes², J.A Cobos-Murcia³, D.A. Rodríguez-Lagunes¹

¹Universidad Veracruzana, Maestría en Manejo y Explotación de los Agrosistemas de la Caña de Azúcar, Carretera Peñuela-Amatlán Km 177, 94500, Córdoba, Ver.

²Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas Orizaba, Ote. 6 núm. 1009, Rafael Alvarado, 94340, Orizaba, Ver.

³Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales ICBI-UAEH Carr. Pachuca-Tulancingo km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hgo.

*E-mail: eduhernandez@uv.mx

RESUMEN

El proceso de electrocoagulación hoy en día es uno de los procesos electroquímicos de mayor estudio en el área de la electroquímica, especialmente para el tratamiento de diversos tipos de aguas residuales debido a sus buenos resultados y a su simplicidad de operación, mantenimiento y su bajo costo. Debido a esto, la presente investigación evaluó un proceso de electrocoagulación en un reactor Imhoff en modo de operación continuo con electrodos de aluminio, evaluando factores como la intensidad de corriente y el tiempo de retención hidráulico (TRH), con el fin de someter los datos obtenidos a la ecuación de crecimiento de Gompertz y de este modo, determinar cuales serían los posibles resultados que podrían esperarse cuando se operan reactores tipo continuos con este proceso, con el fin de determinar la combinación factorial entre el tiempo de residencia hidráulico y la intensidad de corriente que maximizan la tasa de remoción de contaminantes, medidos por variables como la demanda química de oxígeno (DQO), la turbidez y los sólidos suspendidos (SS). Los resultados obtenidos a partir de la ecuación de crecimiento de Gompertz respecto a los valores experimentales mostraron un buen ajuste estadístico obteniendo valores de R^2 superiores al 0.9, presentando al modelo de Gompertz como una herramienta para el análisis del desempeño de reactores electroquímicos en modo continuo.

Palabras Clave: Modelación, Gompertz, Electrocoagulación, Aguas residuales.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las aguas residuales urbanas son un tema de interés debido a la problemática que estas generan, ya que casi el 80% de las aguas residuales generadas son vertidas sin recibir ningún tratamiento, lo que las convierte en un foco de contaminación para el recurso hídrico, debido a que la composición de estos efluentes contiene grandes cantidades de materia orgánica, lo que provoca la eutrofización de los cuerpos de agua en los que son descargadas, provocando la reducción de la disponibilidad de este recurso vital e incluso, durante la pandemia de COVID-19 se ha denotado aún más la importancia de contar con la accesibilidad, disponibilidad y sobre todo la calidad del recurso hídrico [1].

En este sentido, se han investigado ampliamente diversos procesos de tratamiento para remover los contaminantes presentes en las aguas residuales urbanas con el fin de mejorar su calidad antes de que sean descargadas, utilizando principalmente procesos químicos como la coagulación/floculación, o biológicos como lo son los biodigestores y en algunos casos incluso solo filtraciones de tipo mecánico. Sin embargo muchos de estos tratamientos requieren grandes cantidades de espacio además de un costo de operación alto, aunado a que estos equipos requieren de técnicos especializados para operar dichos equipos y llevar a cabo los tratamientos de las aguas residuales [2].

Por ello, el campo de la electroquímica ha sido foco de atención durante la última década debido a las grandes ventajas que sus procesos de purificación de agua ofrecen, donde el más sobresaliente es el proceso de electrocoagulación, cuyos resultados demuestran altas tasas de remoción de los contaminantes presentes en aguas residuales de diversos tipos y por ende de diferentes composiciones, con lo que su aplicación es amplia y prometedora [3].

La electrocoagulación es el proceso más estudiado, sin embargo ha tenido sus limitantes en el volumen de agua que es capaz de tratar, ya que el 90% de las investigaciones relacionadas con este proceso se realizan con volúmenes pequeños en reactores de tipo lote, mientras que el restante se hacen por lote alimentado o en continuo. Aún con estas limitantes ha sido altamente eficiente y mucho mejor que la mayoría de procesos de tipo convencional como los químicos, físicos o biológicos, por lo que el siguiente paso es proponer el estudio de volúmenes cada vez mayores a fin de poder transferir esta tecnología a escalas de nivel planta piloto y posteriormente a tipo industriales [4].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Sistema electroquímico

Se utilizó un reactor electroquímico con dimensiones de 65 cm x 25 cm x 20 cm tipo Imhoff sobre el cual se montaron los electrodos de aluminio, y cuyas dimensiones de seis de ellos fueron de las medidas 10 cm x 15 cm x 0.1 cm, mientras que otros seis tuvieron dimensiones de 10 cm x 7 cm x 0.1 cm. El reactor se utilizó bajo condiciones operación en modo continuo con un volumen de agua residual de 20L controlando la intensidad de corriente durante diferentes tiempos utilizando una fuente de corriente continua marca DC Power Supply modelo QW-MS305D.

2.2. Diseño experimental

El diseño experimental fue un diseño bifactorial 3^2 , donde los factores estudiados fueron 1); el tiempo de retención hidráulico (TRH) y 2); la intensidad de corriente en amperes (A), y evaluando cada factor bajo 3 niveles de operación. Para el caso del TRH se evaluaron tiempos de 1.5, 2 y 2.5 h, mientras que para el caso de la intensidad de corriente se evaluaron intensidades de 1.5, 2 y 2.5 A.

Las variables de respuesta estudiadas son los parámetros de calidad del agua tales como: la demanda química de oxígeno (DQO), turbidez y sólidos suspendidos (SS). Todos los tratamientos fueron realizados por duplicado de manera aleatoria y los datos fueron procesados mediante la ecuación de crecimiento de Gompertz mostrada en la ecuación 1.

$$f(t) = a e^{(-be)^{-c t}} \quad (1)$$

Donde; $f(t)$ es la función de crecimiento respecto al tiempo, a representa el valor de la asíntota, mientras que b se refiere al desplazamiento y c establece la tasa de crecimiento. Además e representa el número de Euler y t los tiempos de operación. Los datos fueron procesados mediante el software NCSS 2021.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1, muestra los tratamientos realizados con los 3 niveles de intensidad de corriente y los 3 niveles de TRH teniendo como variable de respuesta DQO. El experimento con TRH de 2.5 h y 1.5A mostrado en la Figura 1A. obtuvo un valor máximo de remoción de 90% punto de inflexión en el minuto 30, mientras que las asíntotas se observaron a los 90 min. Para los experimentos desarrollados con una intensidad de corriente de 2A, mostrados en la Figura 1B. la remoción máxima fue de 89% con un TRH de 2.5 h, mientras que los puntos de inflexión se encontraron a los 30 min y las asíntotas a los 90 min. Y los experimentos con intensidades de corriente de 2.5A mostrados en la Figura 1C. lograron una remoción máxima de 82% con un TRH de 1.5 h, los puntos de inflexión se observaron a los 60 min en este caso y las asíntotas a los 120 min.

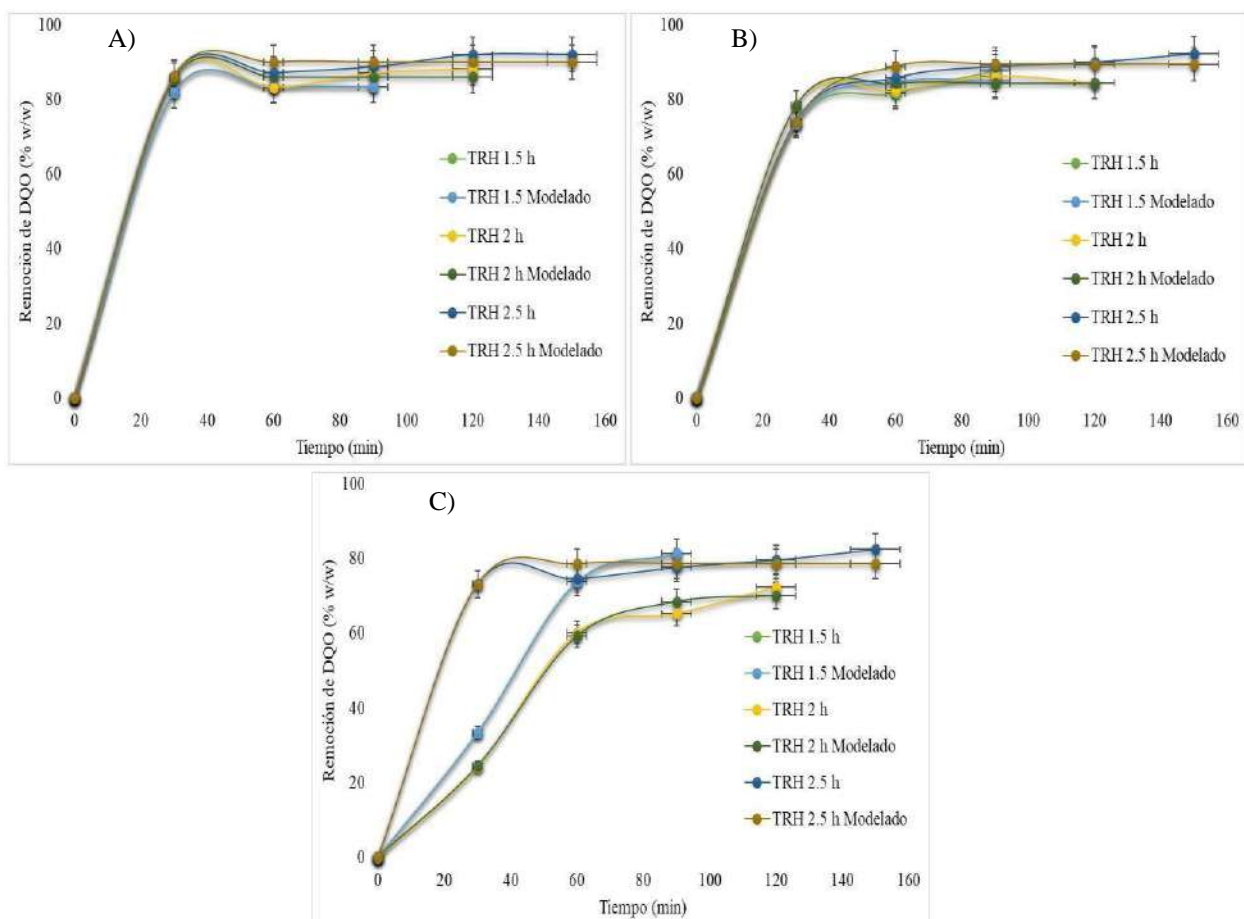


Figura 1. Resultados y modelados de DQO para los factores TRH e intensidad de corriente, A) 1.5A, B) 2A, y C) 2.5A.

Los datos experimentales fueron ajustados al modelo de Gompertz mostrando un ajuste que supera un factor de correlación (R^2) superior a 0.99, lo cual nos indica que las constantes del modelo nos pueden explicar el comportamiento del reactor bajo las condiciones de operación del diseño experimental.

En la Tabla I, muestras las constantes obtenidas en los 9 experimentos, la constante “a” esta relacionada con la remoción máxima, esta constante nos muestra que el experimento con mayor remoción se logra con las condiciones de operación con una intensidad de corriente de 1.5 A y TRH de 2.5 h, la constante “b” mostró desplazamiento de 6.77 y una tasa de incremento (c) en la remoción de 0.16, sin embargo estas condiciones ofrecen la remoción máxima de DQO.

Tabla I. Parámetros de la ecuación de Gompertz determinados por el modelo al aplicar los factores TRH e intensidad de corriente para DQO

Intensidad de corriente (A)	TRH (h)	<i>a</i> Remoción máxima (%)	<i>b</i> Desplazamiento	<i>c</i> Tasa de remoción	R^2
	1.5	83.34	10.04	0.21	0.9999
A): 1.5	2	86.09	8.94	0.24	0.9977
	2.5	90.05	6.77	0.16	0.9972
	1.5	84.95	5.30	0.11	0.9967
B): 2	2	84.46	6.33	0.14	0.9986
	2.5	89.44	4.94	0.10	0.9971
	1.5	82.38	7.44	0.07	0.9999
C): 2.5	2	70.37	6.48	0.01	0.9957
	2.5	78.66	5.87	0.14	0.9935

Si bien el modelo de Gompertz es una ecuación de crecimiento debido a sus propiedades las cuales menciona Gloria [5] en su investigación, al ser aplicados estos modelos a procesos como la electrocoagulación, podemos obtener una idea de cuales son los estimados de remoción que pueden ser esperados para de esta manera tener referencias futuras de los posibles rendimientos del proceso al aplicar diferentes TRH así como diferentes intensidades de corriente.

En la Figura 2, se muestran las gráficas de los tratamientos realizados para turbidez de los 9 experimentos, para la Figura 2A, el máximo de remoción encontrado fue de 73.77% con un TRH de 2h y 1.5A, mientras que los puntos de inflexión se observaron a los 30min y las asíntotas a los 90min. Para esta variable de respuesta se obtuvieron resultados similares con 2A como muestra la Figura 2B mostrando un máximo de remoción de 73.77% y de igual forma fue con un TRH de 2 h, mostrando los mismos tiempos para los puntos de inflexión y las asíntotas. Los experimentos realizados con 2.5A se muestran en la Figura 2C. estas condiciones mostraron la máxima remoción de turbidez logrando un valor de 75.37% , los puntos de inflexión se observaron también a los 30min y las asíntotas a los 90min.

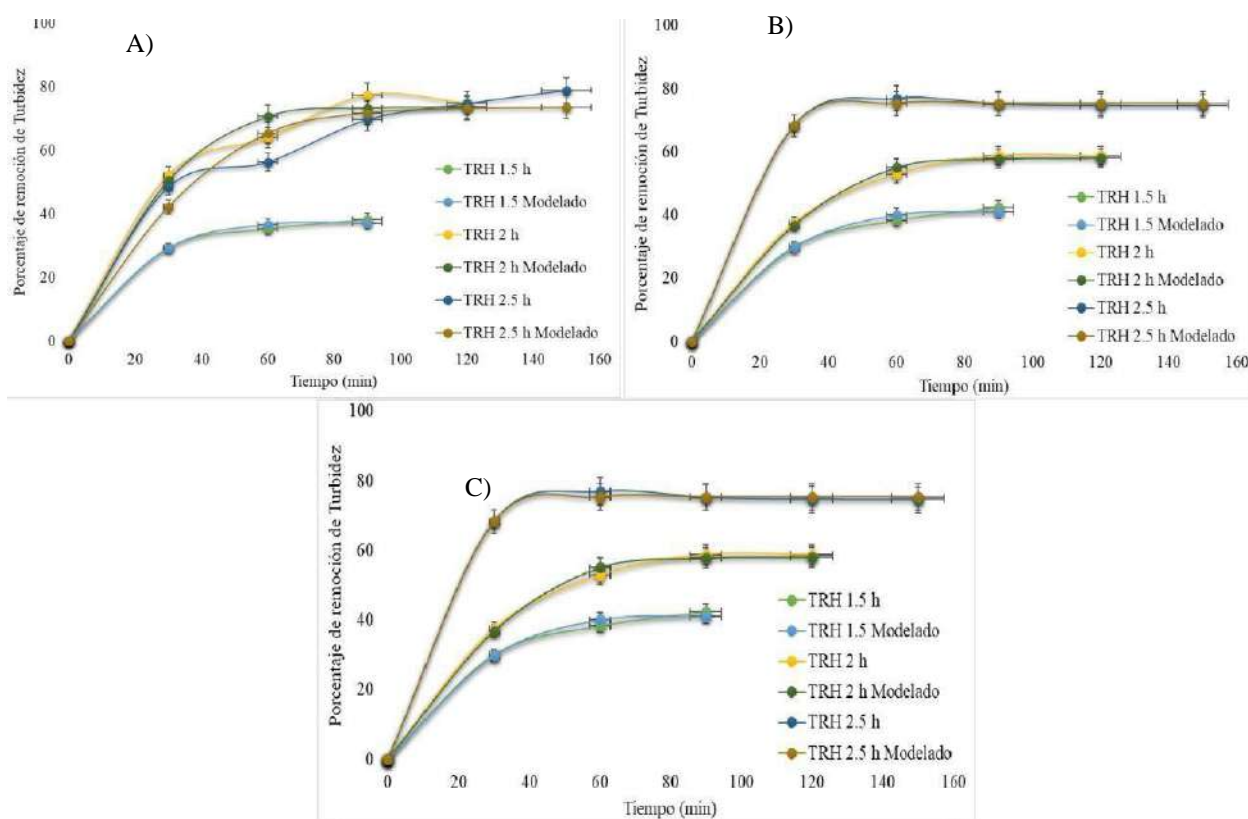


Figura 2. Resultados y modelados de turbidez para los factores TRH e intensidad de corriente, A) 1.5A, B) 2A, y C) 2.5A.

Como se muestra en la Tabla II, el mejor de los tratamientos se obtuvo con una combinación de 2.5 A y un TRH de 2.5 h, el cual muestra una remoción máxima de 75.73% y un desplazamiento de 4.56 con una tasa de incremento de remoción de 0.13, que también es la más

alta. Como se observa los valores de R^2 muestran el correcto ajuste de los datos al modelo de Gompertz aplicado.

Tabla II. Parámetros de la ecuación de Gompertz determinados por el modelo al aplicar los factores TRH e intensidad de corriente para turbidez

Intensidad de corriente (A)	TRH (h)	<i>a</i> Remoción máxima (%)	<i>b</i> Desplazamiento	<i>c</i> Tasa de remoción	R^2
A): 1.5	1.5	37.17	4.67	0.09	0.9962
	2	73.77	3.52	0.07	0.9822
	2.5	73.69	2.63	0.05	0.9562
B): 2	1.5	69.88	3.59	0.03	0.9969
	2	73.77	3.52	0.07	0.9822
	2.5	73.69	2.63	0.05	0.9562
C): 2.5	1.5	41.10	4.24	0.08	0.9949
	2	58.18	3.86	0.07	0.9966
	2.5	75.37	4.56	0.13	0.9991

Si bien los valores presentados de turbidez son inferidos, sirven de referencia para saber que es lo que puede esperarse cuando se aplica el proceso de electrocoagulación en reactores de tipo continuo siendo que la mayoría de las investigaciones en este tema se hacen en reactores por lote. Hablando en terminos de turbidez, las remociones estimadas son las esperadas y pueden observarse de manera similar en el trabajo de Tchamago [6], cuyos valores de remoción coinciden con las asíntotas obtenidas mediante la ecuación de Gompertz. Por otra parte, el conocer los valores esperados pueden servir de referencia para investigaciones futuras como base tanto en tiempos e intensidades de corriente necesarias para alcanzar dichos valores.

La Figura 3, nos muestra los comportamientos de los 9 tratamientos para sólidos suspendidos, en donde encontramos la máxima remoción de sólidos suspendidos con una remoción del 85% con las condiciones de operación de 2h de TRH y una intensidad de 2A. mostrando de igual forma un tiempo de inflexión de 30min y un tiempo de asíntota de 90min.

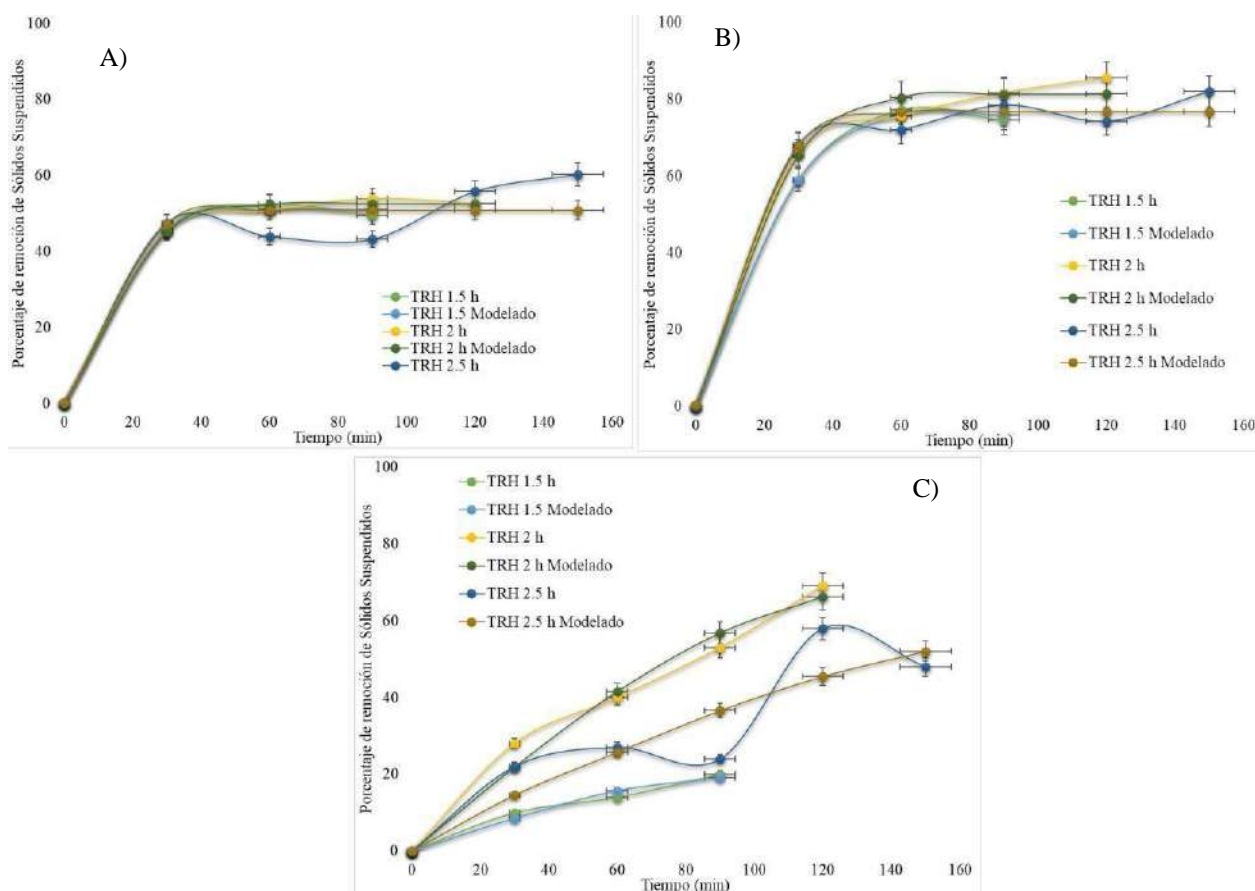


Figura 3. Resultados y modelados de sólidos suspendidos para los factores TRH e intensidad de corriente, A) 1.5A, B) 2A, y C) 2.5A.

La variable de respuesta sólidos suspendidos presentó una menor correlación con el modelo de Gompertz como muestra la Tabla III, sin embargo solo uno de los experimentos presentó una R^2 de 0.8, el resto de las correlaciones presentaron un valor de R^2 superior a 0.9. Los datos obtenidos a partir de las estimaciones con la ecuación de Gompertz determinaron una tasa de remoción máxima de 81% de SS, en las condiciones de operación de 2A y 2 h de TRH, lo cual concuerda con los valores de remoción obtenidos por Elazzouzi [7], quien también utilizó electrodos de aluminio y que obtuvo remociones similares a las inferidas con la ecuación de Gompertz, aunque cabe resaltar que sus TRH fueron menores debido a que su reactor se operó por lotes mientras que este trabajo lo hizo en continuo.

Tabla III. Parámetros de la ecuación de Gompertz determinados por el modelo al aplicar los factores TRH e intensidad de corriente para sólidos suspendidos

Intensidad de corriente (A)	TRH (h)	<i>a</i> Remoción máxima (%)	<i>b</i> Desplazamiento	<i>c</i> Tasa de remoción	R²
	1.5	50.9	5.96	0.17	0.9978
1.5	2	52.57	5.36	0.11	0.9979
	2.5	50.86	5.26	0.14	0.9053
2	1.5	75.85	6.73	0.31	0.9990
	2	81.34	4.42	0.10	0.9912
	2.5	76.76	5.14	0.12	0.9880
2.5	1.5	21.03	2.77	0.03	0.9646
	2	76.60	2.56	0.02	0.9645
	2.5	64.83	2.41	0.01	0.8006

4. CONCLUSIONES

Sabiendo que los en la actualidad existen pocos trabajos que estudien el proceso de electrocoagulación con reactores en continuo, se puede apreciar con los datos obtenidos que es posible su aplicación con volúmenes considerables de aguas residuales, con lo que se pueden ampliar las investigaciones a este tipo de reactores con operación continua.

Con base en los datos obtenidos, se puede definir que para reactores tipo continuo bajo las condiciones de operación estudiadas, la mejor combinación factorial es TRH de 2 h y 2 A, debido a que en la mayoría de los casos bajo estas condiciones se alcanzan los máximos de remoción posibles, esto fue confirmado con la aplicación del modelo de Gompertz, coincidiendo en las combinaciones factoriales que maximizan la remoción de las variables estudiadas: DQO, turbidez y sólidos suspendidos.

Finalmente al utilizar el reactor Imhoff, se puede apreciar la aplicación de este proceso al combinarlo con reactores ya existentes, lo cual demuestra la flexibilidad y eficiencia del proceso de electrocoagulación, con lo que puede servir también de referencia para transferir esta tecnología a reactores ya existentes en el mercado a fin de combinar tecnologías reduciendo costos de construcción de nuevos reactores.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecemos el apoyo del cuerpo académico UV-CA-226 “Estudio integral de ingeniería aplicada” perteneciente a la Facultad de Ciencias Químicas Campus Orizaba, así como a los involucrados en el desarrollo, revisión y aportaciones al enriquecimiento de la presente investigación.

Además agradecemos al Conacyt, por el apoyo brindado mediante la beca de maestría asignada al CVU: 1079036, otorgada mediante el programa de estudios de la Maestría en manejo y explotación de los agrosistemas de la caña de azúcar con número de registro: 000983.

6. REFERENCIAS

- [1] ONU, «Objetivos de Desarrollo Sostenible,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>. [Último acceso: 14 Agosto 2021].
- [2] D. T. Mousa, M. H. El-Naas, M. Nasser y M. J. Al-Marri, «A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges,» *Journal of Environmental Management*, vol. 186, pp. 24-41, 2017.
- [3] H. Kh. , E. M.S. y M. Elazzouzi, «Electrocoagulation flocculation as a low-cost process for pollutants removal from urban wastewater,» *Chemical Engineering Research Design*, vol. 117, pp. 614-626, 2017.
- [4] M. Sillanpää y M. Shestakova, «Introduction,» de *Electrochemical water treatment methods: Fundamentals, Methods and full scale applications*, J. Pierce, Ed., Oxford, Butterworth-Heinemann, 2017, pp. 3 - 4.
- [5] G. Casas, D. Rodríguez y G. Afanador, «Propiedades matemáticas del modelo de Gompertz y su aplicación al crecimiento de los cerdos,» *Revista Colombiana de Ciencias Pecuarias*, vol. 23, n° 3, pp. 349-358, 2010.
- [6] S. Tchamango, C. P. Nansou-Njiki, E. Ngameni, D. Hadjiev y A. Darchen , «Treatment of dairy effluents by electrocoagulation using aluminium electrodes,» *Science of Total Environment*, vol. 408, pp. 947-952, 2010.

- [7] M. Elazzouzi , A. El Kasmi, . K. Haboubi y M. Elyoubi, «A novel electrocoagulation processing insulated edges of Al electrodes for enhancement of urban wastewater treatment: Techno-economic study,» *Procees Safety and Enviromental Protection*, vol. 116, pp. 506 - 515, 2018.
- [8] Y. Feng, L. Yang, J. Liu y B. Logan E., «Electrochemical technologies for wastewater treatment and resource reclamation,» *Enviromental Science Water Research & Technology*, vol. 2, pp. 800-831, 2016.
- [9] P. Rajasulochana y V. Preethy, «Comparison on efficiency of various techniques in treatment of waste and sewage water - A comprehensive review,» *Resource-Eficient Technologies*, vol. 2, pp. 175 - 184, 2016.

EFICIENCIA DE LA ELECTRO-OXIDACIÓN MEDIANTE PULSO DE Fe EN LA DEGRADACIÓN DEL 4-CLOROFENOL

EAM-O22

D. Amado Piña¹, G. Roa Morales^{2*}, R., Natividad², P. Balderas Hernández¹

¹ Universidad Autónoma del Estado de México, UAEMex, Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CIQS, UAEM-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200, Toluca, México.

² Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Departamento de Ingeniería Química, Paseo colon Esq. Paseo Tollocan, Toluca, Edo. De México, CP 50120.

*E-mail: groam@uaemex.mx

RESUMEN

En este trabajo, se evaluó la generación *in situ* de H₂O₂ y su catalizador de disociación se llevaron a cabo en un reactor de burbujeo de flujo ascendente con dos juegos de electrodos (grafito para el primero y Fe para el segundo) cada uno con su fuente de energía. Esto con el objetivo de realizar procesos similares a Electro-Fenton con menos adición de productos químicos que el proceso químico convencional. Se utilizó el 4-clorofenol como molécula modelo. Las variables estudiadas fueron tipo de proceso electro-oxidación, ozonación, tasa de flujo del gas y pulsos de corriente del catalizador. Se concluyó que el Fe como catalizador para la disociación de H₂O₂ usando grafito como ánodo y cátodo logra disminuir la concentración inicial del 4-CPh de 100 mg/L alcanzando un máximo de 40% de remoción de la concentración inicial después de 120 minutos de tratamiento bajo las condiciones estudiadas de electro-oxidación/ozono a 50 mL/min con dos pulsos de Fe de 5 minutos cada uno.

Palabras Clave: Electro-oxidación, Péroxido de hidrógeno, Pulsos de hierro.

1. INTRODUCCIÓN

Los procesos de oxidación avanzada (POA's), incluyen una serie de potentes tecnologías para tratar el agua y pueden implementar radiación ultravioleta (UV), ozono (O_3), peróxido de hidrógeno (H_2O_2) y oxígeno (O_2), entre otros. Algunos de los POA's más típicos son el proceso Fenton, la ozonización, la oxidación catalítica con peróxido húmedo, la fotocatalisis heterogénea, la oxidación catalítica con aire húmedo, la oxidación electroquímica o incluso la combinación de algunos de ellos (por ejemplo, los procesos foto-Fenton y electro-Fenton). La oxidación de agua supercrítica, la sonólisis, la irradiación de rayos γ , las microondas y el haz de electrones pulsados también son POA's alternativos [1].

Los POA's aunque hacen uso de diferentes sistemas reactivos, poseen la misma característica química, la producción del radical hidroxilo (HO^\bullet). Estos radicales HO^\bullet son especies extraordinariamente reactivas, atacan la mayor parte de las moléculas orgánicas [2].

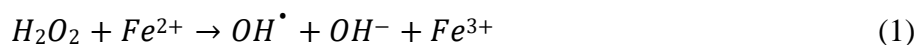
La versatilidad de los POA's también se ve reforzada por el hecho de que ofrecen diferentes formas posibles para la producción de radicales HO^\bullet permitiendo así un mejor cumplimiento de los requisitos de tratamiento específicos [3].

La electro-oxidación (EO) es una técnica muy robusta para el tratamiento de efluentes de agua residuales debido a que asegura la completa mineralización de los compuestos contaminantes presentes [4]. La oxidación electroquímica se produce por medio de reacciones anódicas indirectas y/o directas en las que el oxígeno se transfiere desde el disolvente (agua) al producto a oxidar. La principal característica de este tratamiento es que utiliza energía eléctrica (por medio de una fuente de poder) como vector para la descontaminación ambiental. En este tipo de oxidación, el compuesto a degradar reacciona a los oxidantes (por ejemplo HO^\bullet), que se han generado electroquímicamente e *in situ* [5].

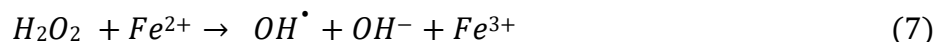
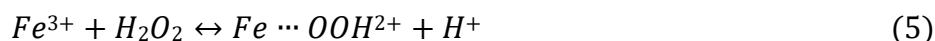
Durante la ozonización, los contaminantes pueden ser degradados por dos Vías: reacciones directas con O_3 y reacciones indirectas con radicales hidroxilo. A valores de pH altos, hay una mayor concentración de iones hidroxilo que mejora la descomposición del O_3 por un mecanismo de cadena compleja en radicales hidroxilo que pueden reaccionar más rápido y menos selectivamente que el O_3 [6]. De tal manera que los radicales hidroxilo pueden reaccionar entre 106 y 1012 veces más rápido que el ozono, debido a que este último es un oxidante selectivo que ataca preferentemente a las fracciones orgánicas ricas en electrones [7]. Por lo tanto, la oxidación de compuestos orgánicos por radicales hidroxilo a pH alto suele ser más eficiente que a pH bajo,

donde la cantidad de radicales hidroxilo es menor y no es suficiente para provocar la descomposición del ozono disuelto [1].

La oxidación con reactivo de Fenton es un tratamiento atractivo para la decoloración y degradación efectivas de colorantes debido a su bajo costo, la falta de toxicidad de los reactivos (es decir, Fe^{2+} y H_2O_2), la ausencia de limitación de transferencia de masa debido a su carácter catalítico homogéneo y la sencillez de la tecnología. El sistema Fenton utiliza iones ferrosos para reaccionar con el peróxido de hidrógeno, produciendo radicales hidroxilo con una poderosa capacidad oxidante para degradar contaminantes orgánicos como se muestra en las Ecs. (1-4) [8]



Durante la reacción, se forman iones férricos que pueden actuar para producir iones ferrosos. La reacción del peróxido de hidrógeno con iones férricos se conoce como reacción tipo Fenton-like, Ecs. (5-8)



El principal inconveniente de esta técnica son los costo de los reactivos, H_2O_2 y Fe^{2+} . Por esta razón, se han introducido varios métodos para utilizar las sales de Fe^{3+} de menor costo en lugar de las sales de Fe^{2+} , lo que ha dado lugar a las técnicas de foto-Fenton y Fenton-like (Electro-Fenton) [9]. Varios estudios han demostrado que la velocidad de descomposición del H_2O_2 y la velocidad de oxidación de los solutos orgánicos son mucho más lentas con Fe^{3+} / H_2O_2 que con Fe^{2+} / H_2O_2 , y son óptimas a pH 3 [8].

Electro-Fenton (EF) a diferencia del proceso típico de Fenton donde se agrega el peróxido de hidrógeno externamente, en el proceso EF el peróxido de hidrógeno se electrogenera *in situ* mediante la reducción de oxígeno en el cátodo (reacción (9)) [10].



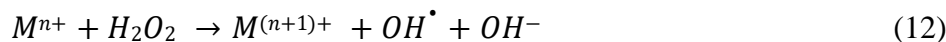
Luego, las especies oxidantes (radicales hidroxilo) son producidas por la conocida reacción de Fenton donde la descomposición de H_2O_2 es catalizada por iones Fe^{2+} (reacción (10)) [10].



En el proceso EF, se espera que la regeneración de las especies catalíticas (iones Fe^{2+}) ocurra a través de la reacción (11) [10].



Este proceso se ha aplicado con éxito para mineralizar contaminantes orgánicos persistentes. La descomposición de H_2O_2 a través de la reacción (10) también puede ser catalizada por otros metales de transición en lugar de solo con el par redox Fe^{3+} / Fe^{2+} ($E^\circ = 0.77$ V / SHE) [10]. Si se utiliza un metal de transición distinto al Fe para catalizar la reacción (10), esto se denomina reacción tipo Fenton y se puede representar de la siguiente manera (12) [10]:



De manera similar, si el H_2O_2 se electrogenera *in situ*, el proceso se conoce como Electro-Fenton-Like. En este sentido, se han ensayado diferentes metales: Ag^+ , Co^{2+} , Fe^{3+} y Cu^{2+} y los dos últimos son los más investigados en los sistemas de reacción Fenton-Like por su eficiencia de remoción [11].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

La experimentación se realizó en un reactor de burbujeo de flujo ascendente con un volumen de 1 L. La configuración experimental se muestra en la figura 1. En este reactor electroquímico se colocaron dos juegos de electrodos en cada experimento. Se utilizó un juego de

electrodos (grafito G-G) para electrogenerar *in situ* el H_2O_2 y el otro juego de electrodos de hierro (Fe) para dosificar el catalizador en el sistema. Por lo tanto, se utilizó una fuente de alimentación para cada juego de electrodos. Esta disposición permitió aplicar diferentes densidades de corriente a cada juego de electrodos y controlar el tiempo de electrólisis con cada juego de electrodos, la densidad de corriente en los electrodos de grafito fue de 4 mA/cm^2 y 40 mA/cm^2 para los pulsos de hierro.. Se evaluaron dos procesos, ozonación, electrólisis con G-G y electro-Fenton. Para el proceso Electro-Fenton, la celda electroquímica estuvo constituida por un par de electrodos de grafito y el otro de hierro. Los pares de electrodos tenían un área de 25 y 50 cm^2 para grafito y hierro respectivamente. Vale la pena notar que la corriente se aplicó continuamente solo a los electrodos de grafito mientras que la corriente se aplicó solo durante 5 minutos a los electrodos metálicos (Fe) en los tiempos específicos para cada experimento.

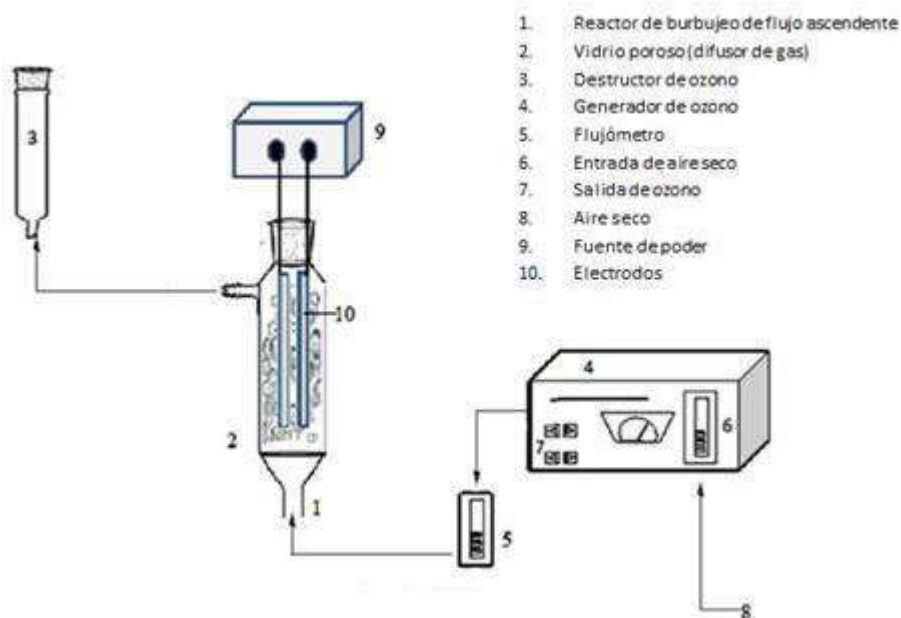


Figura 1. Esquema general del sistema combinado electro-oxidación y ozonación para la degradación del 4-CPh

[12]

En todos los experimentos, el volumen de reacción fue 1.0 L de Na₂SO₄ 0,05 M y 100 mg/L de solución de 4-Clorofenol. La temperatura de reacción se mantuvo constante (20 ° C ± 2). Para mejorar la producción de radicales hidroxilo, antes del tratamiento se ajustó el pH inicial de la solución a 3,0 añadiendo H₂SO₄ [1M]. Este valor de pH se ha informado en otras publicaciones como valor óptimo para producir H₂O₂ *in situ* [13].

Las variables estudiadas fueron el tipo de flujo de ozono y concentración de H₂O₂. La variable de respuesta fue principalmente la concentración de 4-clorofenol se determinó por Espectroscopia UV-Vis marca PerkinElmer Model Lambda 25. Se evaluaron dos pulsos del ion de hierro, como catalizadores de disociación de peróxido de hidrógeno. Estos iones se generaron *in situ* aplicando pulsos de corriente a un par de electrodos del metal correspondiente. La densidad de corriente se mantuvo constante a 4 mA/cm² en los electrodos de grafito G-G y para los pulsos de hierro se aplicó una densidad de corriente de 40 mA/cm².

2.1.2. Métodos Analíticos

2.1.2.1 Curva de calibración para determinar 4-CPh en medio acuoso [14]

Se prepararon 3 soluciones *estándares de trabajo* pesando 100 mg de 4-CPh en 100 mL de agua desionizada para obtener una concentración de 1000 mg L⁻¹. Posteriormente se realizaron diluciones para obtener las siguientes concentraciones 100, 80, 60, 40, 20 mg L⁻¹ (**Tabla 1**). Posteriormente, se obtienen los espectros de absorción UV-Vis, la máxima absorbancia del 4-CPh se presentó a la longitud de onda de 282 nm.

Tabla 1. Concentraciones y volúmenes de los *estándares de trabajo* para la curva de calibración del 4-CPh.

Concentración 4-CPh (mg L ⁻¹)	Volumen del Std trabajo 4-CPh (μL)	Aforo a volumen con agua (mL)
0	0	10
20	200	10
40	400	10
60	600	10

80	800	10
100	1000	10

2.1.2.2 Curva Determinación de Peróxido de Hidrógeno (H_2O_2) *in situ* por espectrofotometría UV-Vis [15]

Algunos autores han demostrado que el fundamento de esta técnica es la formación de un complejo entre el peróxido de hidrógeno y el reactivo de sulfato de titanio (Ti^{4+}) dando lugar a la formación del ácido pertitánico observando un color amarillento en la solución que contiene H_2O_2 (reacción (13)).



Para obtener el **reactivo de sulfato de Ti^{4+}** fue necesario colocar a digestión 1 g de dióxido de titanio anhidro con 100 mL de ácido sulfúrico grado reactivo (H_2SO_4) durante 15-16 horas sobre un baño a temperatura de 150 °C. Posteriormente se deja enfriar la solución, se diluye con 4 partes (por volumen) de agua destilada y se filtra con un material de asbesto antes de usarse.

Solución estándar de H_2O_2 . Se realizó diluyendo 20 mL de H_2O_2 (proveedor Fermont lote 147551) al 30 % en 1 litro de agua (Solución std de trabajo) destilada y se estandarizó por titulación con permanganato de potasio.

Se utilizó un equipo de Espectroscopia UV-Vis para la estandarización de la solución estándar y la cuantificación del peróxido de hidrógeno *in situ* en cada muestra.

Después de haber concluido la preparación de las soluciones, se leyeron sus absorbancias a la longitud de onda de 408 nm y se realizó por triplicado.

Nota: Para un desarrollo máximo del color se requieren 3 volúmenes del reactivo Ti^{4+} por 7 de la solución muestra, mezclar perfectamente y leer en el equipo de Espectroscopia UV-Vis, si existe presencia de H_2O_2 la solución final se tornará a un color amarillo.

Con los resultados obtenidos de Absorbancia, se utilizó la curva de calibración y se obtuvieron las concentraciones de peróxido de hidrógeno en cada muestra.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra la degradación del 4-CPh (concentración inicial de 100 mg/L) con respecto al tiempo para dos tratamientos a) electro-oxidación con electrodos de grafito-grafito

(G-G) con densidad de corriente de 4 mA/cm^2 y corriente de 0.1 A y b) electro-oxidación G-G con ozono a flujo de 0.050 L/min sin pulso de Hierro. La gráfica muestra la degradación del 4CPh cuando se aplica corriente de 0.1 A disminuye de la concentración de 100 mg/L a 86 mg/L en 120 min , mientras que cuando se aplica ozono a una tasa de 50 mL/min la concentración finaliza en 77 mg/L . Como se puede observar el perfil de la electro-oxidación/ozono tiende a seguir disminuyendo, mientras que para la electro-oxidación por sí solo, el perfil de degradación del 4-CPh disminuye en los primeros 15 min de tratamiento y posteriormente se vuelve lineal. Lo anterior tiene que ver con las especies generadas durante cada tratamiento en el primero presencia de $\text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O}_2$ y en el segundo $\text{HO}^\bullet / \text{H}_2\text{O}_2 / \text{ozono}$.

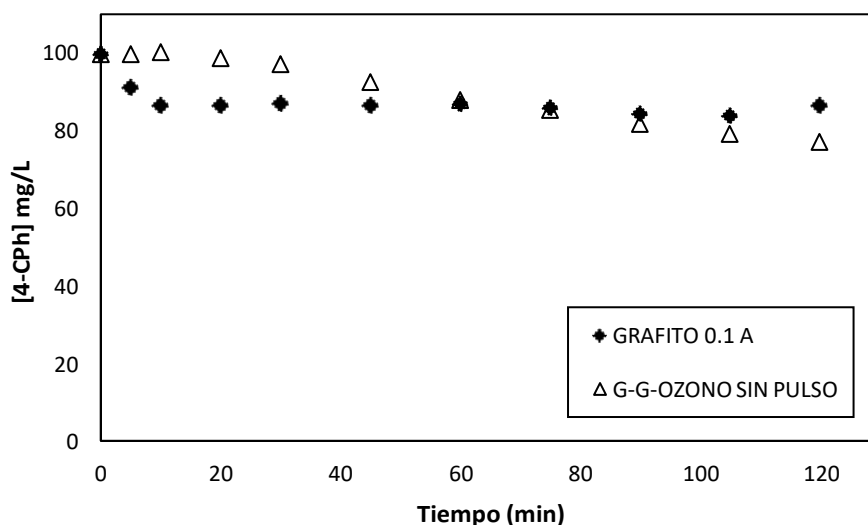


Fig. 2 Degradación del 4-CPh con respecto al tiempo (a) G-G 0.1A (b) electro-oxidación G-G con ozono sin pulso de Hierro. Condiciones experimentales: Na_2SO_4 como electrolito de soporte ($0,05 \text{ M}$), $[4\text{-CPh}]_0 = 100 \text{ mg/L}$, $V = 1 \text{ L}$, $[\text{O}_3] = 6.5 \pm 0.3 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $Q_{\text{gas}} = 0.050 \text{ L/min}$, $T = 20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}_0 = 3.0 \pm 0.05$.

En la Figura 3 se presentan los resultados de la electro-oxidación G-G en combinación con ozono a tres diferentes tasa de flujo del gas $50, 100$ y 150 mL/min durante 120 minutos de tratamiento para 4-CPh para obtener las mejores condiciones, se observa que a mayor flujo de ozono la degradación del 4-CPh (concentración inicial es de 100 mg/L) es mayor, los resultados para flujos de ozono de $50, 100$ y 150 mL/min muestran una reducción de la concentración inicial de $83, 77$ y 67 mg/L con respecto a la concentración inicial. Logrando establecer como tasa de flujo el de 150 mL/min para el ozono.

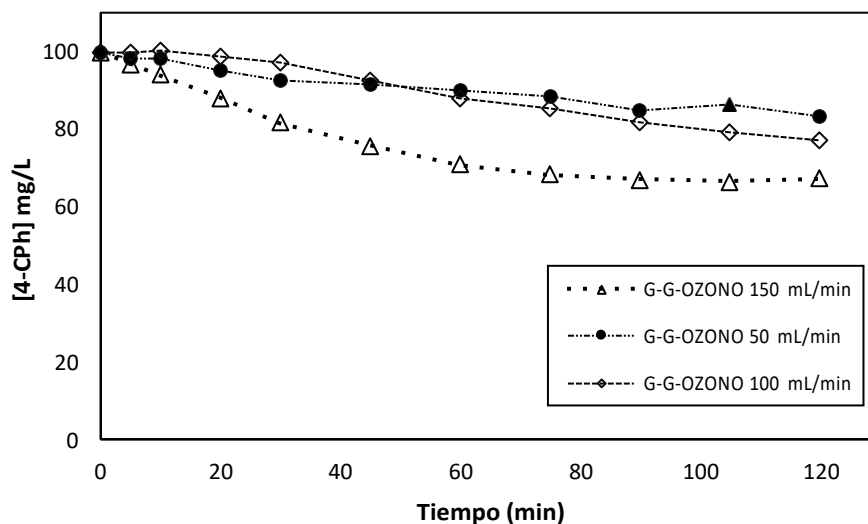


Fig. 3 Degradación del 4-CPh con respecto al tiempo a diferentes tasas de flujo del ozono $Q_{gas} = 50, 100$ y 150 mL/min. Condiciones experimentales: Na_2SO_4 como electrolito de soporte (0,05 M), $[\text{4-CPh}]_o = 100$ mg/L, $V = 1$ L, $[\text{O}_3] = 6.5 \pm 0.3$ mg·L⁻¹, $T = 20 \pm 2$ °C, $\text{pH}_o = 3.0 \pm 0.05$.

La Figura 4 muestran de manera más explícita la manera en el que el pulso de hierro aplicados en los tiempos de 20, 30 y 60 minutos en cada experimento logran disminuir aproximadamente 11mg/L después por cada pulso de aplicar 5 minutos, de tal manera que el proceso se vuelve más eficiente logrando tasas de eliminación de 32 y 40 % para 1 y 2 pulsos de Fe respectivamente.

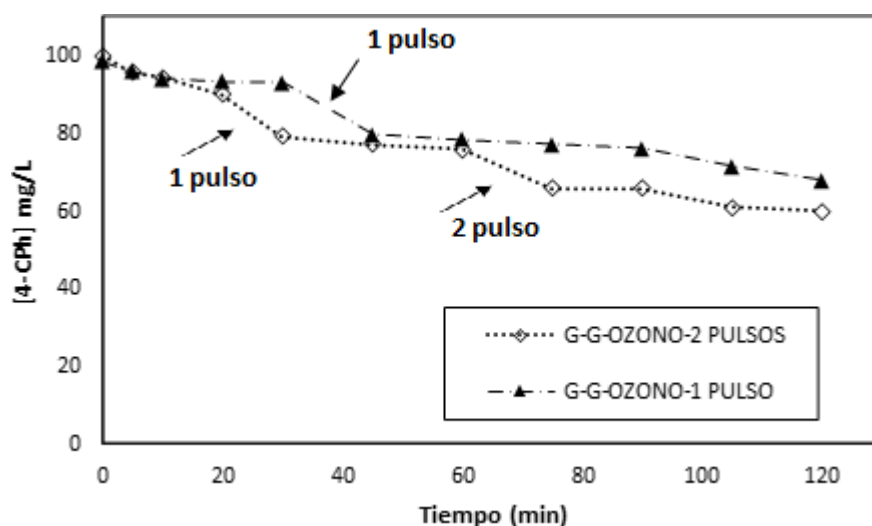


Fig. 4 Degradación del 4-CPh con respecto al tiempo (a) G-G 0.1A (b) electro-oxidación G-G con ozono sin pulso de Hierro. Condiciones experimentales: Na_2SO_4 como electrolito de soporte (0,05 M), $[\text{4-CPh}]_o = 100$ mg/L, $V = 1$ L, $[\text{O}_3] = 6.5 \pm 0.3$ mg·L⁻¹, $Q_{gas} = 50$ mL/min, $T = 20 \pm 2$ °C, $\text{pH}_o = 3.0 \pm 0.05$.

En la Figura 5 se muestran los resultados de las concentraciones de Peróxido de Hidrógeno producidos durante los procesos de electro-oxidación con electrodos de grafito a corriente de 0.1 A y de ozonación a tasa de flujo de 50, 100 y 150 mL/min, los valores máximos de H_2O_2 fueron de 5.9 mg/L alcanzados en los 30 minutos de tratamiento para la electro-oxidación solo, mientras para la ozonación las concentraciones de H_2O_2 fueron bajas 0.2, 1.2 y 1,4 mg/L para las tasa de flujo de 50, 100 y 150 mL/min respectivamente.

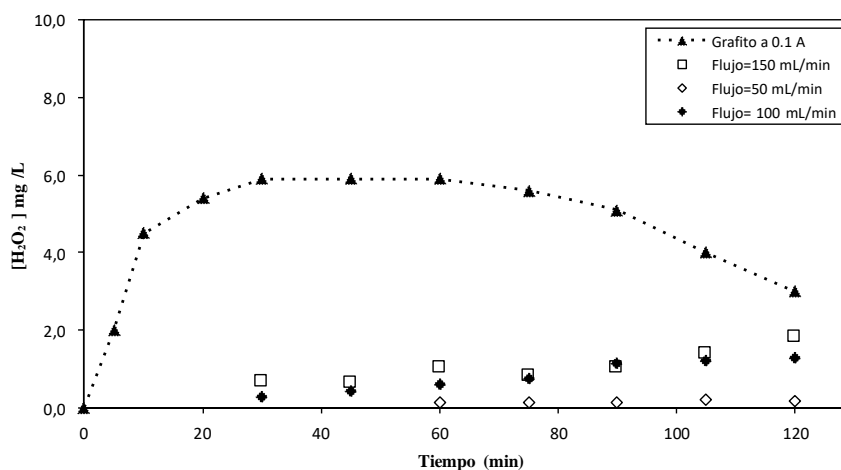


Fig. 5 Concentración de Peróxido de Hidrógeno producido durante la electro-oxidación con electrodos de G-G y durante la ozonación a diferentes tasas de flujo 50, 100 y 150 mL/min.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación del proceso de electro-oxidación acoplado a ozono usando electrodos de grafito-grafito y tasa del gas de 50 mL/min aplicando 1 y 2 pulsos, se concluye que el Fe como catalizador para la disociación de H_2O_2 logra disminuir la concentración inicial del 4-CPh de 100 mg/L alcanzando un máximo de 40% de remoción de la concentración inicial después de 120 minutos de tratamiento y dicha disminución de concentración de 4-CPh después de aplicar un pulso de Fe al sistema es de aproximadamente 11 mg/L haciendo por lo tanto el proceso más eficiente en comparación con los resultados de la electro-oxidación/ozono a flujo de 50 mL/min sin la aplicación de pulsos de Fe.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por la beca para realizar estudios de doctorado con número 407062, al proyecto CONACYT de Ciencia Básica 168305 y al proyecto CONACYT de fortalecimiento a la infraestructura 269093.

6. REFERENCIAS

- [1] A.R. Ribeiro, O.C. Nunes, M.F.R. Pereira, A.M.T. Silva, *Environ. Int.* **75** (2015) 33–51.
- [2] R. Andreati, *Catal. Today.* **53** (1999) 51–59.
- [3] Brillas Enric and Martínez-Huitle Carlos Alberto, *Synthetic Diamond Films Preparation, Electrochemistry, Characterization, and Applications*, New Jersey, 2011.
- [4] R. Daghrir, P. Drogui, J. Tshibangu, *Sep. Purif. Technol.* **131** (2014) 79–83.
- [5] J.M. Poyatos, M.M. Muñoz, M.C. Almecija, J.C. Torres, E. Hontoria, F. Osorio, *Water. Air. Soil Pollut.* **205** (2009) 187–204.
- [6] K. Ikehata, M.G. El-Din, *Sci. Eng.* **26** (2004) 327–343.
- [7] M. Trapido, Y. Veressinina, R. Munter, J. Kallas, *Sci. Eng.* **27** (2005) 359–363.
- [8] S. Wang, *Dye. Pigment.* **76** (2016) 714–720.
- [9] C. Minero, M. Lucchiari, D. Vione, V. Maurino, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 8936–8942.
- [10] N. Oturan, M. Zhou, M.A. Oturan, *J. Phys. Chem. A.* **114** (2010) 10605–10611.
- [11] G. Santana-martínez, G. Roa-morales, E. Martín, R. Romero, B.A. Frontana-uribe, R. Natividad, *Electrochim. Acta.* **195** (2016) 246–256.
- [12] D. Amado-Piña, G. Roa-Morales, C. Barrera-Díaz, P. Balderas-Hernandez, R. Romero, E. Martín del Campo, R. Natividad, *Fuel.* **198** (2017) 82-90.
- [13] L. Zhou, Z. Hu, C. Zhang, Z. Bi, T. Jin, M. Zhou, *Sep. Purif. Technol.* **111** (2013) 131–136.
- [14] NMX-AA-050-SCFI-2001. Análisis de agua - determinación de fenoles totales en aguas naturales, potables, residuales y residuales tratadas - método de prueba, México, 2001.
- [15] G. Eisenberg, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* **15** (1943) 327–328.

Caracterización por Voltamperometría cíclica de biomasa modificada para la reducción de Cromo en solución con electrodos de pasta de carbono

EAM-O24

Bryan Jiménez Pineda¹, Patricia Balderas Hernández^{1*}, Gabriela Roa Morales, Carlos E Barrera Díaz¹, Julián Cruz Olivares¹

¹ Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable (CCIQS) UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atlacomulco, Km 14.5. C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

* Email: patbh2003@yahoo.com.mx; gabyroam@gmail.com

RESUMEN

El cromo es uno de los elementos que pueden encontrarse en las aguas residuales procedentes de una gran variedad de procesos industriales. Su toxicidad depende del estado de oxidación y concentración en que se encuentra, siendo de especial importancia la eliminación de cromo hexavalente presente en los sistemas acuosos como por ejemplo en aguas residuales de la industria de la curtiduría, cromado etc., por su reconocido carácter cancerígeno. La población está expuesta al cromo (en general al Cromo III) por el consumo de alimentos, agua potable y el aire que contiene la inhalación de contaminantes químicos.[1]

La propuesta de este trabajo constó en poder caracterizar la materia prima (Pimienta Dioica L. Merrill), en sus diferentes etapas de adsorción del metal Cromo, es decir, se realizaron pruebas antes y después de estar en contacto con solución de este metal. Todo esto con el fin de poder reconocer como un buen método de remoción de Cr(VI) la técnica de contacto tipo Batch. Se pudo lograr la caracterización por medio de Voltamperometrías cíclicas, obteniendo de esta manera señales muy particulares, a lo que suponemos se encuentra la señal de Cr(VI), aunque se sigue trabajando para poder determinar de mejor manera la señal analítica.

Palabras Clave: Cr(VI), Pimienta, Voltamperometría cíclica, Electroodos.

1. INTRODUCCIÓN

En el entorno social en el que vivimos y como resultado de diversos procesos industriales, los seres vivos se ven expuestos a diferentes compuestos que contienen metales pesados, como el cromo, por ejemplo, los cuales ocasionan alto riesgo de enfermedades crónicas e impacto en el ecosistema.

El cromo es un elemento que se encuentra normalmente en rocas, animales, plantas y el suelo. El cromo(0), también denominado cromo metálico, se usa en la fabricación de acero y el cromo (III) y (VI) se utilizan en el cromado, en colorantes y pigmentos, en curtido del cuero y en la preservación de la madera y, en cantidades pequeñas, en barrenas para la extracción de petróleo, inhibidores de corrosión, en la industria textil y en el tóner para copiadoras.

El aire y el agua se contaminan con cromo (III y VI) a partir de las actividades humanas. La contaminación de las aguas ocurre por la descarga de desechos derivados de la manufactura de colorantes y pigmentos para el curtido de cueros; la mayor parte de las veces, el cromo se va al fondo y sólo una pequeña parte se diluye en el agua. [2]

Hoy en día existen diversos métodos evaluados por la industria que tienen muy buenos recobros de remoción hacia este tipo de metales pesado, la problemática aquí es las materias primas que se necesitan así mismo los residuos generados, es por esto por lo que este trabajo se basa en alternativas amigables con el ambiente. El proceso de adsorción consiste en la captación de diversas especies químicas por una biomasa, a través de mecanismos fisicoquímicos como la adsorción o el intercambio iónico [3].

Es por esto por lo que la electroquímica desempeña un papel clave en una amplia gama de áreas de investigación y aplicación, incluida la caracterización de nuevos compuestos orgánicos e inorgánicos, sistemas bioquímicos y biológicos. Las técnicas electroquímicas como la voltamperometría y el uso de los electrodos de pasta de carbono constituyen una herramienta útil para obtener resultados de caracterización reproducibles.[4]. Es por esta razón que en este trabajo se deseó la conjunción de ambos procesos para caracterizar un biomaterial, para comprender que proceso de adsorción del Cr(VI) con el biomaterial.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Todos los experimentos se utilizó agua desionizada(18.2 MΩ.cm). Los reactivos utilizados fueron grado analítico H₂SO₄ (FERMONT), FeSO₄ (FERMONT), NaOH (FERMONT), Pimienta natural.

Para el caso de la pimienta se cuenta con diferentes modificaciones, Pimienta natural (PN), pimienta modificada por Xantación (PX), Pimienta modificada por Xantación y partículas de Fe (PXFe) y Pimienta modificada con partículas de Fe (PFe)

2.1. Sistema tipo Batch

Se prepararon 50 mL de una solución de Cr(VI) con una concentración de 1 mg/L, llevar a pH=2. Posteriormente se agregaron 10 mg del material bioadsorbente (según sea la prueba para realizar), a un tubo de ensayo, y 10 mL de la solución de Cr(VI), mantener dicho tubo en agitación de 200 rpm durante diferentes intervalos de tiempo. Los materiales utilizados como Biosorbentes fueron: Pimienta Natural (PN), Pimienta modificada por Xantación (PX), pimienta modificada por Xantación y partículas de Fe (PXFe) y por último Pimienta modificada con partículas de Fe (PFe).

2.2. Sistema de adiciones

Se realizaron EPC modificados con los diferentes materiales de pimienta anteriormente establecidos (PN, PX, PXFe, PFe) los cuales se sometieron a pruebas de adición de Cr(VI), con una concentración de 0,5ppm hasta llegar a 11ppm, manteniéndose en lectura constante tras cada adición de la solución de Cr.

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos (electrodo de referencia Ag/AgCl, electrodo de pasta de carbono, y el contraelectrodo una barra de grafito) con capacidad de 10 mL. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y temperatura ambiente.

2.3.2. Preparación de Electroodos y Voltamperometría cíclica

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de pasta de carbono (EPC) donde se les colocó en la superficie pimienta antes y después de la absorción

Como soluciones de trabajo se prepararon diversas soluciones de H_2SO_4 con concentración de 0.1 M manteniéndose esta fija. Se utilizó un potenciostato marca Épsilon (BAS) para los experimentos voltamperometría cíclica (VC).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 y 2 muestra el voltamperograma cíclico para las pruebas realizadas en sistema tipo Batch, se muestra para antes y después del contacto con solución de Cr(VI) con concentración de 1ppm, para los casos de EPC utilizando como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.1 M. Se puede observar que tiene una amplia ventana electroactiva, ya que los límites de potencial de oxidación y reducción se presentan en 1.5 y -1 V respectivamente.

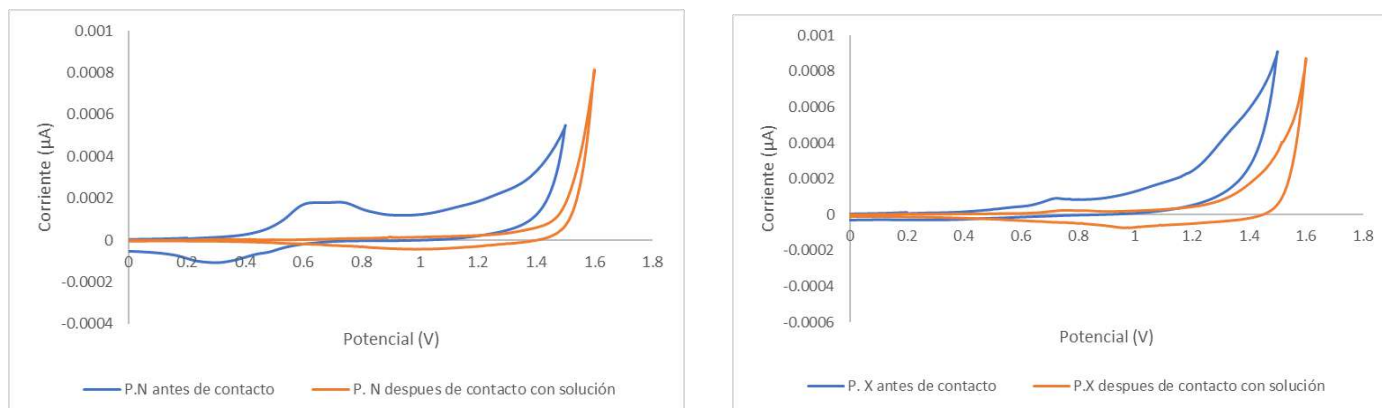


Figura 1.2. Voltamperogramas cíclico del EPC con P. N y P.X en el sistema H_2SO_4 0.1 M, antes y después del contacto con la solución de Cr(VI), respectivamente. Barrido iniciando a potenciales positivo de 0V hacia oxidación. $E_i=0$

La figura 1 muestra considerablemente la señal ubicada para oxidación para antes de entrar en contacto con la solución presente en el $E_p = 0.7\text{V}$ y uno de reducción en $E_{pc} = 0.4$ asociado a los grupos funcionales de la pimienta, tal como OH de la cadena de celulosa y hemicelulosa o algunos residuos de aceite esencial propios de la pimienta, la cual desaparece al entrar en contacto con la solución de Cr, lo cual de igual forma sucede en la Pimienta modificada por Xantación (Figura 2), lo que se puede inferir que los grupos funcionales reaccionaron con el Cr(VI) logrando la reducción a Cr(III) durante el contacto.

La Figura 3 y 4 muestra el voltamperograma cíclico para las pruebas realizadas en sistema tipo Batch con los EPC-PXFe y EPC-PFe se muestra para antes y después del contacto con solución de Cr(VI) con concentración de 1ppm, para los casos de EPC utilizando como electrolito soporte una solución de H_2SO_4 0.1 M. Se puede observar que tiene una amplia ventana electroactiva, ya que los límites de potencial de oxidación y reducción se presentan en 1.5 y -1 V respectivamente.

La figura 3 muestra los voltamperogramas realizados a la pimienta natural modificada por Xantación sobre el EPC, iniciando el barrido en $E_i=0$, se observa la presencia de una onda ensanchada que inicia en $E_p = 0.6$ a 0.8 V, mientras que la de reducción se encuentra una en $E_p = 0.4$, estas ambas señales en oxidación y reducción se intensifican más con la presencia del Cr(VI) (después de estar en contacto con la solución), lo que refleja que puede estar ocurriendo un proceso de adsorción y a la misma vez uno de oxidación reducción entre el Cr(VI) y el Fe. Esto último se puede apreciar de mejor manera en la figura 4, donde se muestra los voltamperogramas realizados a la pimienta modificada con partículas de Fe sobre el EPC, iniciando el barrido en $E_i=0$, se observa la presencia de una onda que inicia en $E_p = 0.6$ V, mientras que la de reducción se encuentra una en $E_p = 0.4$. la cual después de estar en contacto con la solución de Cr(VI) se ensancha pudiendo describir de esta manera las reacciones de oxidación reducción mencionadas con anterioridad.

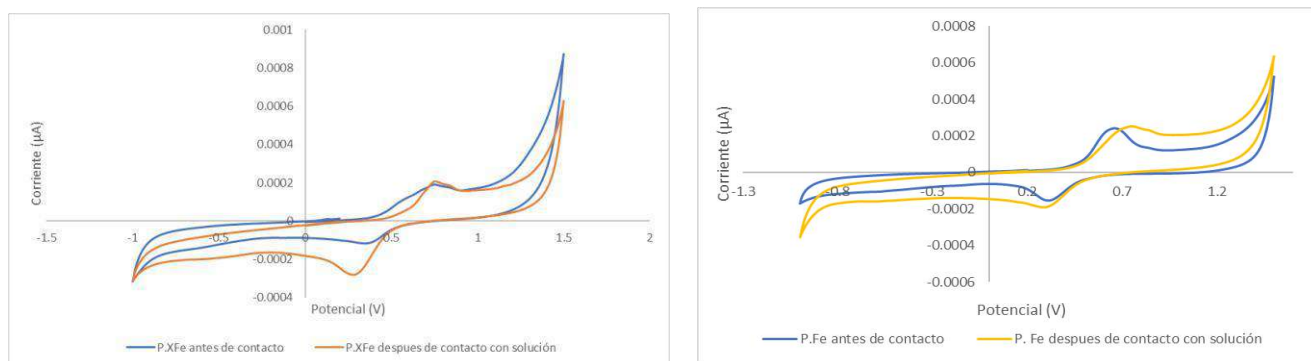


Figura 3.4. Voltamperogramas cíclico del EPC con PXFe y PFe en el sistema H_2SO_4 0.1 M, antes y después del contacto con la solución de Cr(VI), respectivamente. Barrido iniciando a potenciales positivo de 0V hacia oxidación. $E_i=0$

3.1 Resultados adiciones.

La figura 5 muestra el EPC-PN con las adiciones de la solución de cromo.

Dicha figura muestra un pico en oxidación en $E_p = 0.6$, que conforme se van haciendo las adiciones va disminuyendo dicha señal hasta prácticamente no tener la señal cuando se realiza la adición de 11ppm de la solución de Cr. De igual forma la onda ensanchada que se puede apreciar a partir de $E_p = 1$ hasta 1.4 aproximadamente, también se ve disminuida con las adiciones.

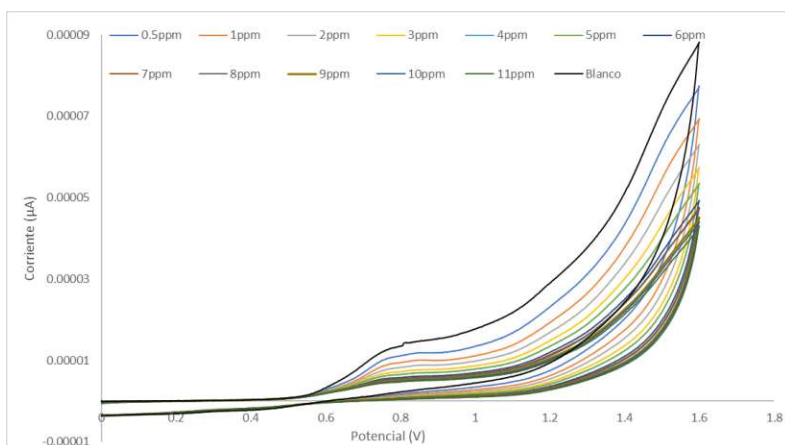


Figura 5. Voltamperogramas cíclico del EPC PN en el sistema H₂SO₄ 0.1 M, antes y después de las adiciones de Cr(VI). Barrido iniciando a potenciales positivo de 0V hacia oxidación. $E_i=0$

La figura 6 muestra el EPC-PX con las adiciones de la solución de cromo.

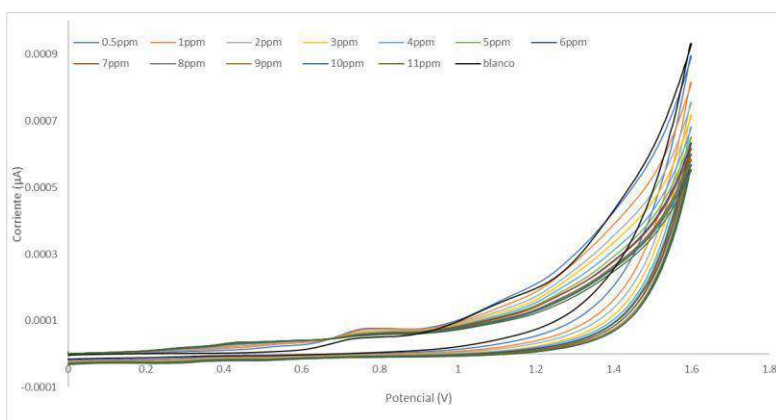


Figura 6. Voltamperogramas cíclico del EPC PX en el sistema H₂SO₄ 0.1 M, antes y después de las adiciones de Cr(VI). Barrido iniciando a potenciales positivo de 0V hacia oxidación. $E_i=0$

La figura 6 muestra un pico en oxidación en $E_p = 0.7$ y $1V$, como se puede apreciar en el blanco y que conforme se van haciendo las adiciones la señal máxima se encuentra en 0.5ppm y al llegar a 11ppm se acerca demasiado a la señal registrada por el blanco, es decir, las señales van disminuyendo su intensidad conforme se aumenta la concentración de Cr(VI) .

La figura 7 muestra el EPC-PXFe con las adiciones de la solución de cromo.

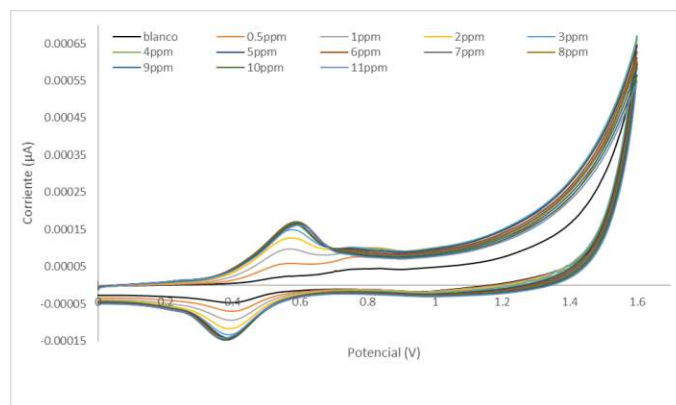


Figura 7. Voltamperogramas cíclico del EPC-PXFe en el sistema H_2SO_4 0.1 M , antes y después de las adiciones de Cr(VI) . Barrido iniciando a potenciales positivo de $0V$ hacia oxidación. $E_i=0$

La figura 7 muestra un pico en oxidación en $E_p = 0.7$, y hacia reducción en $E_p = 0.4$ como se puede apreciar en el blanco la señal es casi inapreciable, pero mientras se realizan las adiciones de la solución de Cr(VI) estas señales se van intensificando, alcanzando un máximo mostrado en la figura para la concentración de 11ppm , lo que hace suponer el favorecimiento de la reacción de oxido reducción entre las partículas de Fe y el Cr . lo que se puede inferir que los grupos funcionales reaccionaron con el Cr(VI) logrando la reducción a Cr(III) durante el contacto.

La figura 8 muestra la EPC-PFe con las adiciones de la solución de cromo.

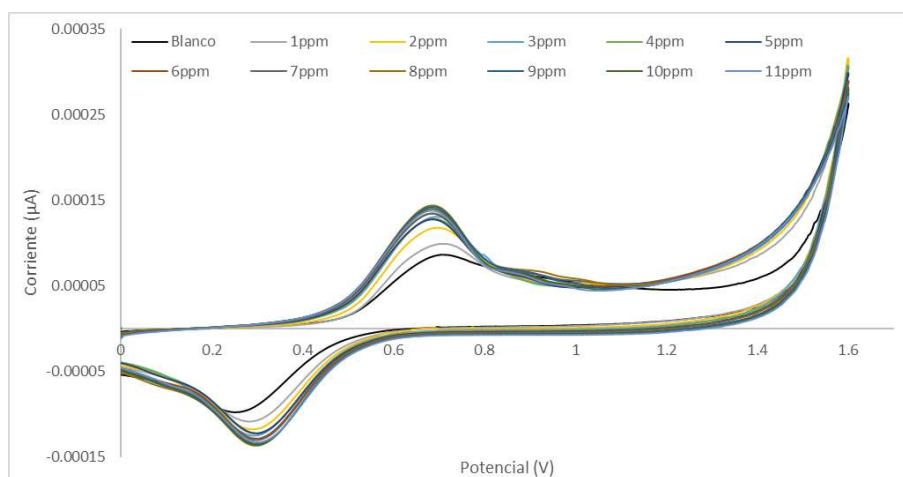


Figura 8. Voltamperogramas cíclico del EPC-PFe en el sistema H_2SO_4 0.1 M, antes y después de las adiciones de Cr(VI). Barrido iniciando a potenciales positivo de 0V hacia oxidación. $E_i=0$

La figura 8 muestra un pico en oxidación en $E_p = 0.7$, y hacia reducción en $E_p = 0.3$ como se puede apreciar en el blanco, pero mientras se realizan las adiciones de la solución de Cr(VI) estas señales se van intensificando, alcanzando un máximo mostrado en la figura para la concentración de 11ppm, de igual manera sucede en el proceso de reducción, aunque las señales en las adiciones son desplazadas un poco hacia $E_p = 0.4$ lo que hace suponer el favorecimiento de la reacción de oxido reducción aún mejor, que en la experimentación anterior de P_XFe, entre las partículas de Fe y el Cr. lo que se puede inferir que los grupos funcionales reaccionaron con el Cr(VI) logrando la reducción a Cr(III) durante el contacto.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado los voltamperogramas correspondientes para la caracterización de diferentes electrodos de pasta de carbono modificados en su superficie por diferentes tipos de materiales de pimienta natural y modificada, además de también la modificación de los electrodos en combinación con el material lignocelulósico, presentando de esta manera diversas señales que comprueba que Cr(VI) reacciona con la superficie de la pimienta y/o al Fe.

Siendo esta la incógnita principal del trabajo en donde se está trabajando para poder definir de mejor manera la caracterización correspondiente.

El proceso es eficiente para poder determinar la absorción de metales en algún material Biosorbente, esto se puede comprobar observando la figura número 4 y 8, donde de manera muy amplia se observan cambios para la pimienta inicial y la terminal después del proceso de absorción, donde las señales se reducen considerablemente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado dentro de sus instalaciones. De igual manera a Conacyt por la beca otorgada para estudios avanzados.

6. REFERENCIAS

- [1] ATSDR (2012). ToxFAQs for Chromium. Agency for toxic substances and disease registry [en línea]. <http://www.atsdr.cdc.gov/toxfaqs/tfacts7.pdf> 20/12/2018.
- [2] Molina Montoya, N. P., Aguilar Casas, P., & Cordovez Wandurraga, C. *Plomo, cromo III y cromo VI y sus efectos sobre la salud humana*. Ciencia y Tecnología para la salud visual y ocular, 8(1), 77-88. (2010).
- [3] Pinzón-bedoya M. y Vera-Villamizar L. *Modelamiento de la cinética de bioadsorción de Cr (III) usando cáscara de naranja*. Dyna, vol. 76, núm. 160, diciembre, pp. 95-106 (2009).
- [4] Zoski, C. (2006). *Handbook of Electrochemistry*. Texas: Elsevier Science.

DIVISIÓN 6

Corrosión y Tratamientos de Superficies (CTS)

ANÁLISIS DEL MECANISMO DE CORROSIÓN PARA UN VIDRIO METÁLICO BINARIO Ni-Nb A DIFERENTES pH

CTS-O1

A.G. Soriano Carranza¹, A. Espinoza-Vázquez^{1,3}, I.A Figueroa Vargas^{1*}, F.J. Rodríguez Gómez².

¹Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04360, México.

²Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

³Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México.

*E-mail: iafigueroa@unam.mx

RESUMEN

Se sintetizaron vidrios metálicos binarios Ni-Nb mediante la técnica de melt spinning con una velocidad de giro de rueda tangencial durante el enfriamiento de 6 m/s obteniendo una matriz vítrea la cual fue caracterizada por difracción de Rayos X (DRX). Se determinaron las propiedades electroquímicas mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados demuestran que los vidrios metálicos obtenidos, de manera general, son muy resistentes a la corrosión, siendo mejores cuando están expuestos en medios corrosivos con pH= 0 y 7. Sin embargo, en pH = 14 la película pasiva no es estable y la velocidad de corrosión aumenta con respecto a los otros sistemas.

Palabras Clave: Resistencia a la corrosión, Vidrios metálicos, Aleación de Ni-Nb.

1. INTRODUCCIÓN

Los vidrios metálicos son materiales fabricados a base de elementos metálicos con una estructura atómica de corto alcance (vítrea) y por lo tanto poseen excelentes propiedades mecánicas (resistentes al desgaste), magnéticas y químicas (resistentes a la corrosión) [1]. También tienen una superficie lisa y son altamente biocompatibles [2]. Se ha encontrado que la resistencia a la corrosión de los vidrios metálicos es muy sensible a su composición química. Por ejemplo, algunos vidrios metálicos base hierro y níquel (Fe-Ni) exhiben una alta resistencia a la corrosión y están protegidos contra la corrosión por picaduras incluso en soluciones concentradas de HCl [3,4], mientras que la mayoría de los vidrios metálicos a base de magnesio y cobre (Mg-Cu) no pueden pasivarse en soluciones con altas concentraciones de iones cloruro (Cl^-) [5]. Además, la adición de cantidades mínimas de los elementos de aleación puede producir influencias significativas en su comportamiento frente a la corrosión [5,6]. Estas aleaciones tienen gran aplicación en la industria aeroespacial, discos de turbinas terrestres, centrales eléctricas e ingeniería petroquímica [7]. Por lo que el objetivo de este trabajo es caracterizar el comportamiento electroquímico de los vidrios metálicos binarios de níquel-niobio (Ni-Nb) al ser expuestos a diferentes pHs (neutro, con presencia de cloruros, y alcalino) para identificar el tipo de corrosión que más afecta a los materiales vítreos.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Fundición y obtención de las cintas de Ni-Nb (59.5/40.5) mediante la técnica de melt spinning

Se pesaron 2.40 g de Níquel en pellets con 99.99% de pureza, marca Sigma Aldrich y 2.59 g de Niobio 99.95% de pureza, marca American Elements; los cuales fueron colocados en un vaso de precipitados con acetona para desengrasarlos y se secaron con aire. Posteriormente, se agregó alcohol isopropílico en el vaso con los metales y se colocaron en tina ultrasónica de la marca Cole-Palmer por 300s para eliminar la grasa y otras impurezas.

Una vez listos los metales se llevó a cabo la Fundición por Arco Eléctrico (FAE), utilizando un horno eléctrico de arco Arc Melter AM marca Edmund Bühler GmbH con un pre-vacío impuesto

(0.0213 torr) con una bomba mecánica. Se empleó una bomba difusora para conseguir un vacío de 0.0866 mtorr en la cámara del horno eléctrico. Posteriormente, se inyectó argón y se procedió a realizar el proceso de fundición, iniciando el arco eléctrico entre el electrodo y un lingote de titanio que evita que las aleaciones se oxiden en caso de haber presencia de oxígeno.

Una vez obtenidos los lingotes de Ni-Nb se fabricaron cintas metálicas por medio de la técnica de melt spinning en un Melt Spinner SC, marca Edmund Bühler GmbH. Para ello, se usó una velocidad tangencial del disco de cobre de 6 m/s. En la cámara del melt spinner se realizó vacío de 0.0018 torr con una bomba mecánica y se llenó con gas helio para tener una atmósfera inerte. Para la técnica de melt spinning, las aleaciones se funden por inducción dentro de un crisol que tiene una abertura de 0.7 mm de diámetro. Se inyecta el metal fundido junto con el helio a una presión de 0.3 Bar. El metal cae por gravedad en el disco de cobre que gira a la velocidad mencionada y es enfriado con agua para evitar que se funda el cobre.

2.2 Caracterización de la cinta de Ni-Nb obtenidas mediante DRX

La cinta metálica se caracterizó por difracción de Rayos X utilizando un equipo Siemens D5000. Para analizar la cinta, se cortaron pequeños pedazos y se montaron en un portaobjetos con el fin de obtener una superficie totalmente plana garantizando la ley de Bragg. Se realizó un barrido de 30 a 80 grados y se utilizó una lámpara de cobalto como fuente de radiación. Se graficaron los resultados con una intensidad de cuentas normalizada.

2.3 Evaluación electroquímica

El arreglo electroquímico convencional fue el uso de la cinta de Ni-Nb como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado y una barra de grafito como electrodo auxiliar. El área expuesta fue de 10 mm de largo x 2.5 mm de ancho, expuesta por las 2 caras (0.5 cm^2) y fueron inmersas en 3 medios corrosivos distintos: HCl 1M, NaCl 0.5 M y NaOH 1M (pH 0, 7 y 14, respectivamente).

La secuencia de pruebas que se realizaron en un potenciostato/galvanostato Gill AC son: (a) medición de potencial a circuito abierto (OCP) durante 1800 segundos, (b) espectroscopia de

impedancia electroquímica (EIS) utilizando un rango de 10^{-2} - 10^4 Hz con una amplitud de ± 10 mV. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización mediante DRX

En el patrón de difracción de rayos X que se muestra en la figura 1 para el sistema de Ni-Nb para 6 m/s (velocidad de giro tangencial de rueda estudiada), se observa la forma característica de las aleaciones vítreas (un pico difuso muy ancho). El pico difuso está asociado a un acomodo de corto alcance usualmente descrito como cúmulos de átomos.

El DRX muestra la presencia de pequeños picos sobresalientes y más nítidos entre 48 y 50 grados, se puede asociar a la presencia de partículas cristalinas muy pequeñas en la matriz vítrea, un fenómeno que se presenta con mayor frecuencia en aleaciones binarias fuera del equilibrio en comparación con sistemas de 3 o más elementos [8], por lo que se tendría un patrón pseudo-vítreo para ese caso, con un tamaño de cristales muy cercano al límite de detección del equipo.

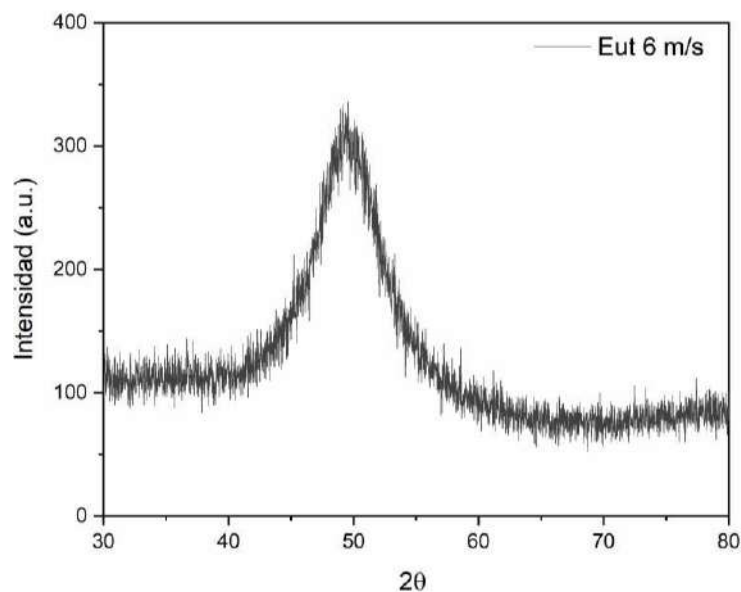


Figura 1. Difractograma para los vidrios metálicos Ni-Nb de composición eutéctica, a diferentes velocidades de giro de rueda

3.2 Potencial a circuito abierto (OCP)

El tiempo de inmersión de las aleaciones es crítico en las propiedades de pasividad, por lo que se debe observar el tiempo suficiente para estabilizar el OCP. El objetivo de la medida de OCP es trabajar en condiciones de estado estacionario, y no al estudio del propio OCP. Los registros efectuados durante los 1800 segundos permiten una comparación cualitativa del OCP en función de cada medio empleado.

En la figura 2 se observa que los valores de OCP obtenidos son similares en los medios que continene cloruros, y que su valor aumenta en todos los casos conforme avanza al tiempo de inmersión. La estabilidad en todos los casos se alcanzó a los 1000 segundos. Los medios con cloruros presentaron el mismo comportamiento bajo estas condiciones.

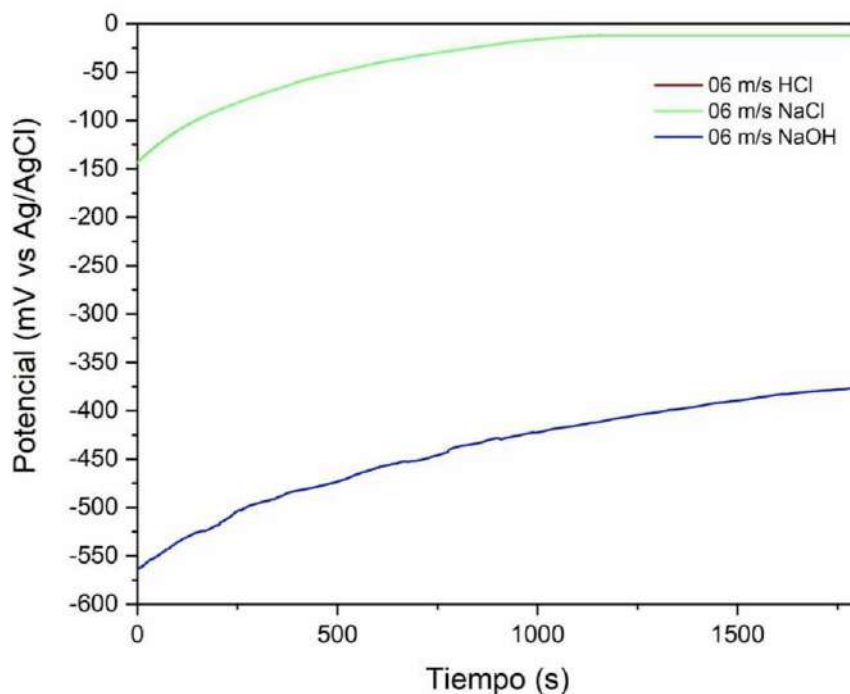


Figura 2. Potencial a circuito abierto de la cintas Ni-Nb inmersa en diferentes medios corrosivos a 6 m/s.

3.3 Efecto del pH mediante EIS

Los diagramas de Nyquist de las cintas de los vidrios metálicos obtenidos a diferentes medios corrosivos se muestran en la Figura 3. De manera general, para los medios corrosivos de HCl y NaCl, se observan semicírculos no bien definidos y que pueden asociarse a procesos capacitivos y muy resistivos. Estas características se asocian a un estado pasivo del sistema: alto valor de impedancia con carácter capacitivo [9].

Para NaOH se observa que el comportamiento es menos capacitivo (disminuyendo en 2 órdenes de magnitud) y resistivo (disminuyendo un orden de magnitud) que los medios que contienen cloruros y alcanzó un valor de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de $2 \times 10^5 \Omega \text{cm}^2$.

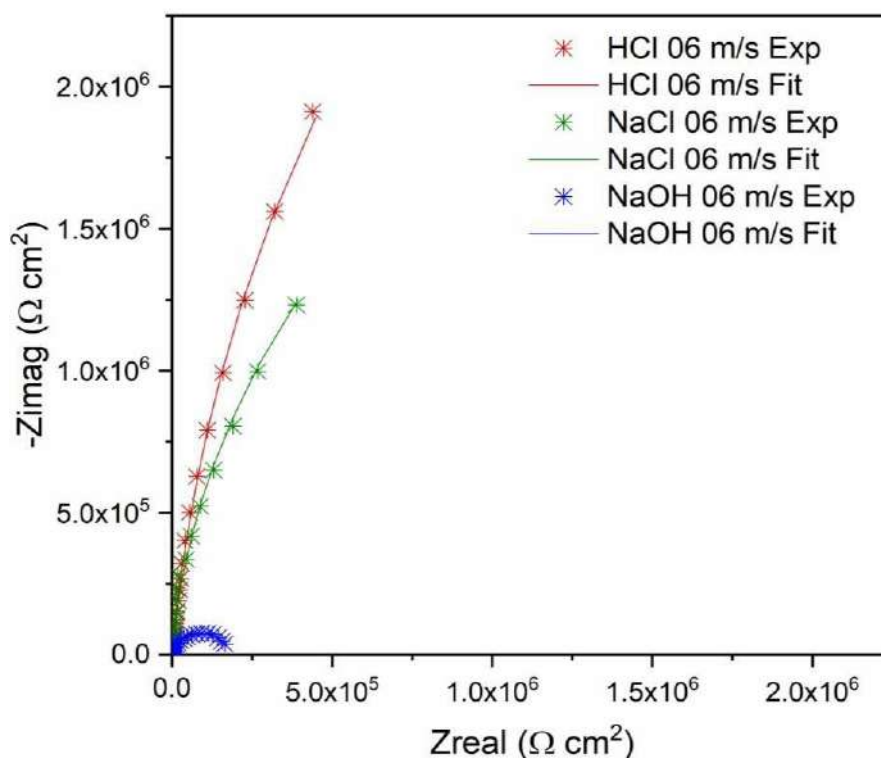


Figura 3. Diagrama de Nyquist del vidrio metálico de Ni-Nb solidificado a 6m/s de velocidad de giro de rueda.

El circuito eléctrico equivalente empleado para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 4. El circuito típicamente utilizado para sistemas de un metal con recubrimiento consta de un circuito en paralelo con dos elementos de fase constante y 3 resistencias.

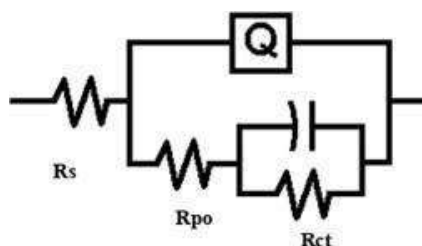


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente empleados en la simulación de los datos experimentales.

Donde: R_s es la Resistencia de la solución, R_{ct} es la Resistencia a la transferencia de carga, C es la capacitancia asociada a la transferencia de carga, Q ($CPE_{R_{po}}$): Elemento de fase constante asociado a la película pasiva y R_{po} es la resistencia de la película pasiva. Después del ajuste con el circuito eléctrico equivalente para las diferentes condiciones, en la tabla 1 se enlistan los resultados obtenidos.

Por otro lado, se muestra que la estructura predominantemente vítrea sí tiene influencia en las propiedades electroquímicas de este material, ya que es claro observar que los valores de R_{ct} son muy altos. Esto se puede atribuir a que el acomodo atómico en los clusters es distinto debido a la rápida extracción de calor, de igual forma, los productos de corrosión modifican la estructura de la superficie que está en contacto con la solución, creando una barrera física que no permite la difusión de los iones corrosivos (cloruros u oxígeno) tan rápidamente que haría que se corroa el material con mayor facilidad [10].

De acuerdo a las simulaciones obtenidas para NaOH, la R_{po} es mayor que la R_{ct} , y C_{po} mayor que C_{dl} lo que implica una mayor actividad en la parte de los poros de recubrimiento,

pudiendo dar origen a un depósito de una tercer especie al reaccionar la capa pasiva con el medio. Y por lo tanto, al cambiar la especie pasivante la R_{ct} disminuiría al perder la capa protectora.

Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos del ajuste con el circuito eléctrico para los diferentes medios corrosivos y 6 m/s.

Medio	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{po} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	n	R_{po} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	SD (\pm)
HCl	3.0	2.4	0.97	2.69×10^6	1.39	4.15×10^6	2.41
NaCl	15.1	3.5	0.95	2.75×10^6	3.44	5.20×10^6	0.58
NaOH	6.5	0.4	0.97	8.00×10^4	5.85	5.31×10^4	0.42

4. CONCLUSIONES

El vidrio metálico binario Ni-Nb de composición eutéctica posee una estructura de corto alcance presentando un patrón de difracción pseudo-vítreo y presenta una resistencia a la corrosión muy alta.

Mediante EIS se encontró que el producto de corrosión es más protector a una velocidad de enfriamiento de 6 m/s a pH=7. Por otro lado, se corroboró que a pH =14 la película pasiva reacciona con el medio originando una interfaz defectuosa que incrementa la velocidad de corrosión en comparación con los medios que contienen cloruros.

5. AGRADECIMIENTOS

AGSC agradece a CONACyT por la beca de maestría con CVU 1040941 proporcionada, AEV y FJRG expresan su agradecimiento a la Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Finalmente, AEV, FJRG, IAF agradece al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] W. H. Wang, C. Dong, C. H. Shek, *Material Science and Engineering*, **44**, 45 (2004).
- [2] S. T. Kassa, C. C. Hu, J P. Chu, *Applied Surface Science*, **529**, 147131 (2020).
- [3] Y. Waseda, K. T. Aust, *Journal of Materials Science*, **16**, 2337 (1981).
- [4] S. Malkowski, R. Adhikari, B. Hona, *Review of Scientific Instruments*, **82**, 5696 (2011).
- [5] M. L. Green, I. Takeuchi, J. R. Hattrick-Simpers, *Journal of Applied Physics*, **113**, 23 (2013).
- [6] P. Duwez, W. Klement, R. H. Willens, *Nature*, **187**, 869 (1960).
- [7] R.M. Conrado Afonso, K. Martinez-Orozco, V. Amigo, *Journal of Alloys and Compounds*, **829** 154529 (2020).
- [8] A. Inoue, C. Suryanarayana, *Bulk metallic Glasses*, 2nd Ed, CRC Press, USA. (2017).
- [9] A. Igual, S. Mischler, *Journal of the Electrochemical Society*, **154**, C562 (2007).
- [10] M. L. Escudero, J. A. González, J. Albéniz, E. Ascasíbar, *Rev. Metal*, Madrid, **23**, 413 (1987).

Inhibición de la corrosión del 1-Benzyl-4-((benzyloxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazole (BBT) con Paraloid-B72 para el bronce C844 en un medio salino CTS-O2

G. Sosa von Putlitz¹, A. Espinoza-Vázquez^{2,3*}, F.J. Rodríguez Gómez¹, Ignacio A. Figueroa³, R. Orozco², G. E. Negrón-Silva⁴

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México. ²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México ³Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04360, México. ⁴Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de México, 02200, México.

*E-mail: arasv_21@yahoo.com.mx

RESUMEN

La eficiencia del inhibidor de corrosión 1-Benzyl-4-((benzyloxy)methyl)-1*H*-1,2,3-triazole (BBT) mezclado con Paraloid B72 a diferentes concentraciones aplicado en bronce C844 en NaCl 3% fue investigada a través de la técnica electroquímica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) obteniendo los mejores resultados en 10 mg/m². Las superficies de las muestras fueron caracterizadas usando Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia por Dipersión de Energía de Rayos X (EDS). Se corrobora que la mezcla del inhibidor BBT y el recubrimiento polimérico Paraloid B72 tiene un efecto sinérgico en la protección contra la corrosión del bronce C844.

Palabras Clave: Inhibidor, BBT, recubrimiento, Paraloid B72,

1. INTRODUCCIÓN

El patrimonio histórico ha sido y será parte de la identidad cultural de una nación, ya que, deja una huella a través del tiempo que no sólo revela cómo era la vida en épocas pasadas, también genera sentimientos de patriotismo y orgullo que motivan a trabajar por un mejor mañana. Sin embargo, una buena parte del patrimonio histórico de México se basa en objetos en bronce, es decir, aleaciones de cobre que se utilizan para la elaboración de diversos objetos como esculturas y éstas tienden a presentar procesos de corrosión

Este problema se presenta cuando existe la exposición a un ambiente con alta humedad lo cual fomenta la generación de óxidos de cobre que conllevará a una pasivación y eventualmente a una transpasivación, es decir, un proceso de picadura [1]. Se ha reportado que estas aleaciones sufren corrosión generada por las reacciones de oxígeno, por lo que, se han propuesto diversos métodos de protección como son los recubrimientos orgánicos e inorgánicos [2], inhibidores de corrosión [3] y la mezcla de ambos.

Dentro de los recubrimientos que se han empleado para la conservación de patrimonio histórico está el Paraloid B72. Es una resina acrílica a base de etil-metalacrilato con óptimas características de dureza, brillo y adhesión, y es muy utilizado en restauración, ya que, es muy eficiente para proteger y además al ser incoloro no modifica ni altera la estética original [4,5]. Sin embargo, los inhibidores de corrosión muestran una protección de las superficies metálicas empleando pequeñas concentraciones de ellos (<100 ppm) [6,7].

Por lo que el objetivo de este trabajo es evaluar el Paraloid B72 con diferentes concentraciones del BBT (Figura 1) en un medio salino.

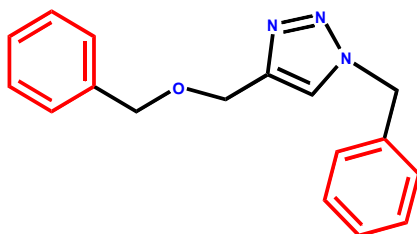


Figura 1. Estructura química del inhibidor utilizado

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación de Electroodos

Se utilizaron muestras de bronce C844 con un área expuesta de 0.78 cm^2 y en la tabla 1 se muestra su composición química nominal [9]. Las muestras del bronce C844 fueron previamente desbastadas con lijas de 400, 600, 1000 y 1500, posteriormente fueron enjuagadas con agua destilada y se pulieron a espejo con alúmina de $3 \mu\text{m}$.

Tabla 1. Composición química del Bronce C844 nominal

Composición Química del Bronce C844				
Elemento	Cu	Sn	Pb	Zn
%	79-82	2.3-3.5	6-8	7-10

Se prepararon diferentes concentraciones del compuesto orgánico de la figura 1, partiendo de una solución madre a una concentración 0.01 M el cual fue disuelto en etanol, para hacer concentraciones de 0, 10, 20, 50, 100 y 200 mg/m^2 . El inhibidor se aplicó a cada una de las superficies metálicas con un pincel, dejándolas secar por 12 horas y posteriormente se adicionó 0.6 mL de recubrimiento polimérico Paraloid B72 disuelto en acetona a las placas con inhibidor con un tiempo de secado de 24 horas.

2.1.2 Sistema Electroquímico

Se empleó un arreglo electroquímico convencional donde el electrodo de trabajo fue la moneda de bronce, el electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl y el auxiliar una barra de grafito. La secuencia de pruebas que se realizaron en un equipo Gill AC son: A) Potencial contra tiempo (OCP) durante 1800 segundos y B) Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) con un rango de 10^{-2} - 10^4 Hz con una amplitud de ± 20 mV.

2.1.3 Caracterización superficial mediante SEM-EDS

Finalmente, para la caracterización superficial del bronce C844 con y sin recubrimiento e inhibidor se realizó en inmersión continua en una solución de 3% NaCl, con el inhibidor a una concentración de 10 mg/m² durante 24 horas. Después del experimento, el bronce se lavó con agua destilada, se secó al vacío y luego la superficie se analizó mediante microscopia electrónica de barrido (SEM) usando un microscopio Jeol-JBM-7600F a 10 kV junto con un detector de electrones secundarios 300X.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se estudió el comportamiento de la mezcla de diferentes concentraciones de BBT con el Paraloid B72 como se muestra en el diagrama de Nyquist de la Figura 2. Se observa que los semicírculos se ven alargados, y además, se proponen dos procesos involucrados, uno atribuido a la resistencia a la transferencia de carga y el otro a la mezcla del BBT y Paraloid B72 [10].

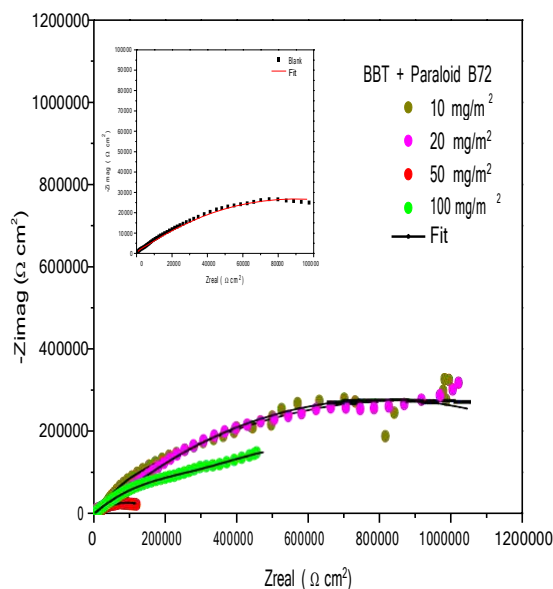


Figura 2. Diagrama de Nyquist de mezcla de BBT + Paraloid B72 inmerso en NaCl 3% p/v.

En este caso, la presencia del recubrimiento muestra un efecto sinérgico con el inhibidor, ya que, aumenta notablemente el valor de Z_{real} . Se observó que el recubrimiento con 10 y 20 mg/m² es el que mejor funciona para proteger la superficie del bronce C844. Sin embargo, para 50 mg/m² presentó un mismo comportamiento que el sistema que sólo tiene Paraloid B72, esto puede atribuirse al hecho de que el inhibidor se desorbe de las superficie metálica y en este caso el Paraloid B72 es el que está protegiendo como barrera de protección en este sistema corrosivo.

Los circuitos eléctricos equivalentes empleados para el ajuste de los datos experimentales de los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 3. Un circuito con dos elementos de fase constante tanto para la muestra que sólo tiene Paraloid B72 como para la que tiene la mezcla BBT + Paraloid B72.

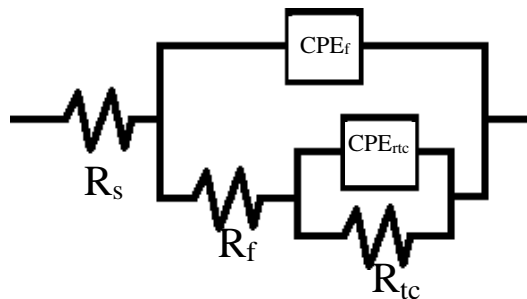


Figura 3. Circuito eléctrico equivalente empleado en la simulación

Dónde R_s es la resistencia a la solución, R_{tc} resistencia a la transferencia de carga, CPE_f el elemento de fase constante de la película de Paraloid B72 y la mezcla de BBT + Paraloid B72 y finalmente CPE_{rtc} el elemento de fase constante atribuido a la resistencia a la transferencia de carga. Para calcular la eficiencia del inhibidor mediante EIS se utilizó la siguiente ecuación [11].

$$EI (\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tcblanco}} - \frac{1}{R_{tcinh}}}{\frac{1}{R_{tcblanco}}} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde $\frac{1}{R_{tcblanco}}$: es la resistencia a la transferencia de carga de la muestra blanco $\frac{1}{R_{tcf}}$: es la resistencia a la transferencia de carga de la muestra con Paraloid B72 y la mezcla BBT + Paraloid B72, por otro lado, también calculó la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) la cual se calculó de la siguiente manera[23].

$$C_{dl} = Y_0^{\frac{1}{n}} * \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{tc}} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

Como se puede apreciar, Y_0 es el elemento de fase constante, R_s resistencia a la solución y R_{tc} resistencia a la transferencia de carga.

En la tabla 2 se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos después del ajuste con el circuito eléctrico de la figura 3, cabe destacar que en los parámetros electroquímicos para el sistema BBT + Paraloid B72 se observa que el valor de la R_{tc} es bastante alto siendo la concentración de 10 mg/m² la que presenta el valor más alto de eficiencia, mostrando la mejor condición para proteger la superficie del bronce en presencia de la mezcla inhibidor y recubrimiento. Por otro lado, la C_{dl} y C_f disminuyeron como resultado de que está siendo protegida la superficie por el recubrimiento.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de las diferentes concentraciones del BBT + Paraloid B72 en bronce C844 inmerso en NaCl 3% p-v.

C (mg/m ²)	R_s (Ωcm^2)	n	C_{dl} (nF/cm ²)	R_{tc} (Ωcm^2)	n	C_F ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_F (Ωcm^2)	EI (%)
Blanco	351.3	1.0	11.1	1.76×10^6	0.3	31.7	658.80	0
10	355.2	0.9	5.8	1.73×10^6	0.3	0.5	8.17×10^4	89.8
20	663.0	0.8	0.1	1.57×10^6	0.4	3.1	2.34×10^4	88.7
50	568.5	0.8	14.1	2.28×10^5	0.3	42.3	4196	22.8
100	665.2	0.5	6.9	5.09×10^5	0.4	17.1	4.85×10^5	65.4

Finalmente, se muestra la caracterización de SEM y EDS de las muestras con Paraloid B72 y la mezcla de BBT + Paraloid B72 (figura 4a y 4b). Acorde a las micrografías se observa que el Paraloid B72 por sí solo muestra daños. Sin embargo, los resultados cuantitativos indican que con la presencia de BBT disminuye el proceso de corrosión (Tabla 3), esto se sabe porque la cantidad de oxígeno disminuye a comparación con la muestra que está inmersa en cloruro de sodio sin ninguna protección.

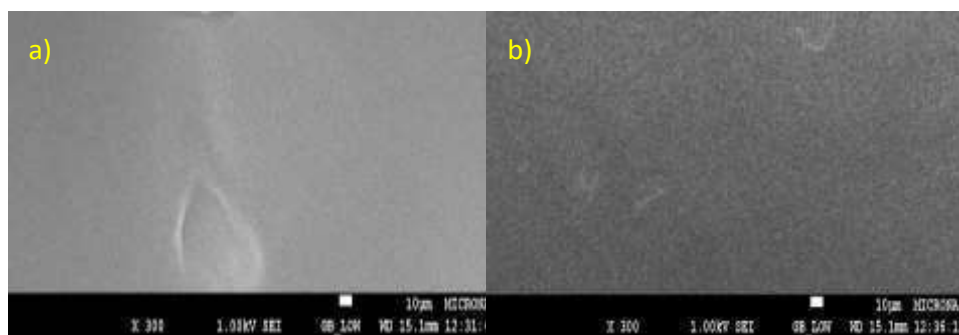


Figura 4. Micrografía MEB de a) Paraloid B72 y b) BBT + Paraloid B72

Tabla 3. Composición superficial del EDS (p-v%) del bronce C844 con y sin inhibidor, Paraloid B72 y BBT + Paraloid B72 después de 24 horas de inmersión en NaCl 3% p-v

Elemento	Bronce pulido	Paraloid B72	Paraloid B72 + 10 mg/m ²
C	24.05	66.43	68.74
O	-	33.52	30.44
Na	-	-	-
Cl	-	-	-
Cu	64.04	-	0.81
Pb	-	-	-
Ni	1.28	-	-
Zn	9.44	-	-
Sn	1.19	-	-

4 CONCLUSIONES

Acorde a los resultados mostrados, se ha determinado que efectivamente la mezcla del inhibidor y paraloid ha probado ser un método eficiente de protección contra la corrosión en el bronce C844, ya que, aunque el Paraloid B72 es eficiente por sí mismo, la adición del BBT mejora considerablemente las propiedades protectoras hacia el material permitiéndole así no sólo ser más eficiente sino más duradero.

5 AGRADECIMIENTOS

Agradezco al Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez y a la Dra. Araceli Espinoza Vázquez de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, al Dr. Guillermo Enrique Negrón Silva de la Universidad Autónoma Metropolitana, al Dr. Ricardo Orozco Cruz de la Universidad Veracruzana y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) con número de becario 1004055 por todo el apoyo brindado para la elaboración de este proyecto.

6 REFERENCIAS

- [1] H. Otmačić, T. Kosec, K. Marušić, A. Legat, *Electrochimica Acta*, **83**, 28 (2012).
- [2] T. Kosec, H.H. Otmačić Čurkovic, A. Legat, *Electrochimica Acta*, **56**, 722 (2010).
- [3] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A.R. Rezvani, *Arabian Journal of Chemistry*, **13**, 481(2020).
- [4] G. Grundmeier, W. Schmidt, M. Stratmann, *Electrochimica Acta*, **45**, 2515(2000).
- [5] C. Milanesi, F. Baldi, S. Borin, L. Brusetti, F. Ciampolini, F. Iacopini, M. Cresti, *International Biodeterioration & Biodegradation*, **63**, 844 (2009).
- [6] A. Balbo, C. Chiviari, C. Martini, C. Monticelli, *Corrosion Science*, **59**, 204 (2009).
- [7] R. Bostan, S. Varvara, L. Găină, T. Petrisor Jr, L. Maria Mureșan, *Progress in Organic Coatings*, **111**, 416 (2017).
- [8]] K.W. Shinato, A.A. Zewde, Y. Jin, *Corrosion Review*, **38(2)**, 101 (2020).
- [9] La paloma, 2020 https://www.lapaloma.com.mx/lapaloma_metalos/bronce_z1.pdf, (2020).
- [10] A. Espinoza Vázquez, I.A. Figueroa, F.J. Rodríguez Gómez, A. Pérez Vásquez, R. Mata, D. Angeles Beltrán, A. Miralrio, M. Castro, *Journal of Molecular Structure*, **1227**, 1 (2021).
- [11] I. Rotaru, S. Varvara, L.Gaina, L.M. Muresan, *Applied Surface Science*, **321**, 188 (2014).
- [12] A.S.I. Ahmedi, W.A. Ghanem, W.A. Hussein, G.A. Gaber, *Archives of Metallurgy and Materials*, **65**, 639 (2020).
- [13] Y. Li, S. Zhang, Q. Ding, D. Feng, B. Qin, L. Hu, *Tribology International*, **114**, 121 (2017).

ÁCIDO HELVÓLICO EN LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X70 INMERSO EN UNA SOLUCIÓN SALINO ACÉTICO CTS-O4

A. Espinoza Vázquez^{1,4*}, G. Espinosa Casillas², F. J. Rodríguez-Gómez², R. Orozco¹,
M. Figueroa³, I.A. Figueroa⁴

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, 94292, Veracruz, México. ²Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México. ³Departamento de Farmacia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México. ⁴Instituto de Investigaciones en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior S/N, Cd. Universitaria, Coyoacán, Ciudad de México, 04360, México.

*E-mail: arasv_21@yahoo.com.mx

RESUMEN

El rendimiento anticorrosivo de ácido helvólico (AH) para acero API 5L X70 en medio salino-acético se evaluó mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados indican que AH como inhibidor de corrosión presenta una excelente eficiencia de inhibición a 100 rpm. El modelo de adsorción de AH se conformó con la isoterma de adsorción de Langmuir que involucra tanto fisisorción como quimisorción en condiciones estáticas y quimisorción para 100 rpm.

Palabras clave: Inhibidor, acero, EIS

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión de metales y sus aleaciones ocurren por reacciones químicas con el medio ambiente. De acuerdo a Petróleos Mexicanos (PEMEX) la extracción de los crudos suele estar contaminados hasta con 26 mil ppm de cloruros provenientes de agua de mar (en caso de la extracción en plataforma marina). Una alternativa para disminuir este proceso de corrosión es el uso de compuestos orgánicos extraídos principalmente de plantas [1], mejor conocidos como inhibidores de corrosión. El uso de estos inhibidores tiene la ventaja que su método de extracción es barato y se puede disponer con mayor facilidad de la flora [2]. Por otro lado, el proceso de corrosión interior (la que se presenta en los ductos) suele controlarse con el uso de inhibidores, los cuales, con base en la norma NRF-005-PEMEX-2009, deben presentar una eficiencia mayor al 90% de inhibición para ser aceptables.

Sin embargo, para evaluar condiciones ácidas en presencia de sustancias orgánicas en los ductos, la norma NACE Standard TM0177-86 [3] recomienda emplear ácido acético en presencia de cloruros; pues las salmueras que se emplean en extracción lixivian este ácido a la parte acuosa del flujo. En la búsqueda constante de compuestos orgánicos que sean de fácil acceso se encuentra el ácido helvólico (AH) (Figura 1), que es extraído del hongo *saprophytic fungus Neosartorya*.

Por lo que, el objetivo de este trabajo es determinar las propiedades de inhibición de la corrosión bajo diferentes condiciones hidrodinámicas en el acero API 5L X70 y un medio salino-acético.

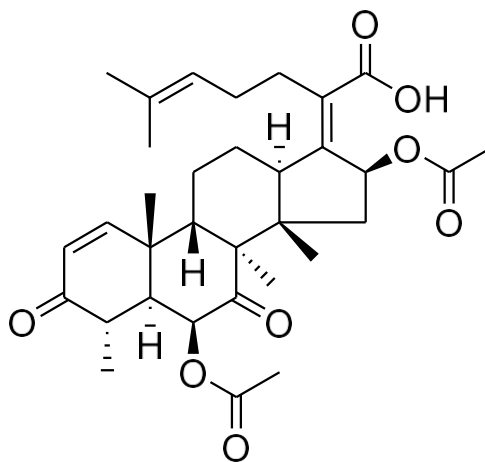


Figura 1. Estructura química del ácido Helvólico

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

La celda electroquímica consta de tres electrodos: el acero API 5L X70 se usó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata cloruro de plata y un contra electrodo de grafito; agregando el ácido helvólico (0, 5, 10, 20 y 50 ppm) a 0 y 100 rpm. La secuencia de las pruebas se realizó con un equipo Gill AC, utilizando el programa adquisidor de datos "Parallel 4 sequencer". Para los experimentos se utilizó Potencial vs tiempo [duración de 1800 segundos con una lectura por segundo]; Impedancia Electroquímica [amplitud de ± 10 mV e intervalos de frecuencia de 10^4 a 10^{-2} Hz].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Potencial a circuito abierto (OCP)

En la figura 2 se muestra la variación del potencial a circuito abierto (OCP) con y sin inhibidor, se puede observar que el potencial en medio salino se hace más negativo cuando se incrementa la concentración del inhibidor. Por otro lado, el sistema alcanzó el estado estacionario en un tiempo de 1800 segundos.

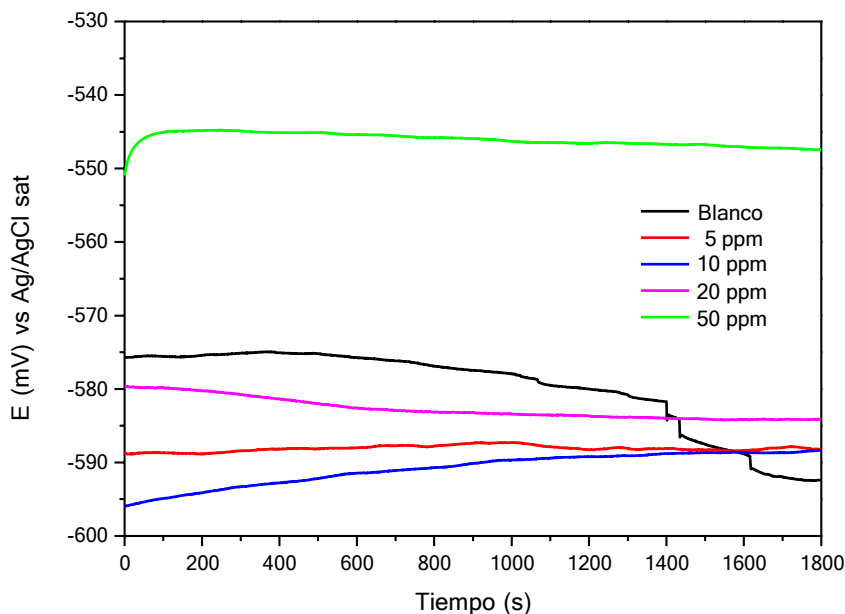


Figura 2. Variación del potencial a circuito abierto del ácido helvólico en condiciones estáticas. 532

Los diagramas de Nyquist de la figura 3 corresponden al sistema del metal inmerso en la solución corrosiva a diferentes velocidades de rotación. Se observó una sola constante de tiempo asociada a la resistencia a la transferencia de carga [4]. Cuando se incrementó la velocidad a 100 rpm el diámetro del semicírculo disminuyó como resultado que con esta velocidad el metal sufre un proceso de oxidación más rápido.

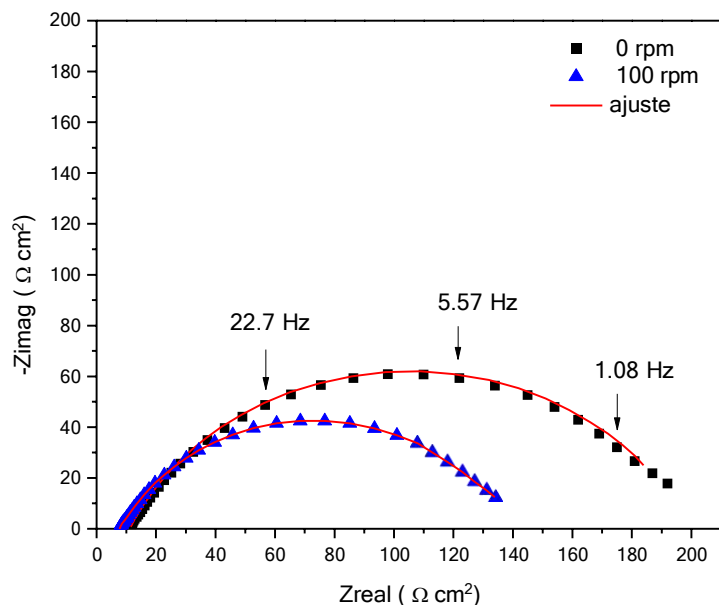


Figura 3. Diagrama de Nyquist del acero API 5L X70 inmerso en medio salino-acético para a) 0 rpm, b) 100 rpm

El diagrama de Nyquist de la figura 4 se muestra a diferentes concentraciones del ácido helvólico. El sistema del acero en la solución corrosiva alcanzó un valor de $Z_{real} \sim 170 \Omega \text{cm}^2$. Mientras que con el AH se observa que los semicírculos están alargados alcanzando un valor máximo de $\sim 649.7 \Omega \text{cm}^2$ a 50 ppm en condiciones estáticas (Figura 4a). Se proponen dos constantes de tiempo y uno se puede atribuir a la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la otra a las moléculas adsorbidas del inhibidor (R_{mol}) [5]. Cuando se evaluaron 100 rpm se observó un aumento gradual en el valor de Z_{real} siendo mejor el de 50 ppm (figura 4b). Cabe mencionar que el diámetro del semicírculo, es mucho mayor que en condiciones estáticas, esto se puede atribuir a que la dinámica del movimiento del electrodo hace que alla una solución más homogénea y favorece su adsorción.

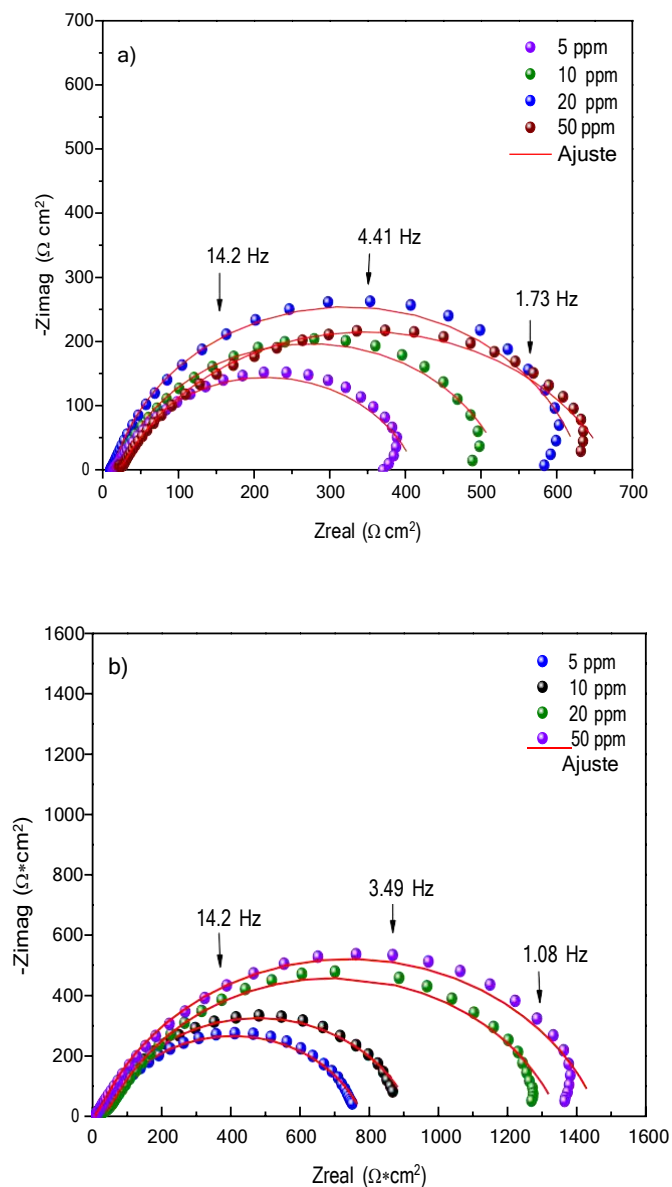


Figura 4. Diagrama de Nyquist del ácido helvólico en el acero API 5L X70 a a) 0 rpm, b) 100 rpm

La eficiencia de inhibición (η) es calculada con la ecuación 1:

$$\eta (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{inhibidor}}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}}} \times 100 \quad (1)$$

R_{tc} blanco = Resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor

R_{tc} inhibidor = Resistencia a la transferencia de carga con inhibidor

La ecuación correcta para convertir Y_0 en C_{dl} está dada por:

$$C_{dl} = Y_0(\omega')^{n-1} \quad (2)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y ω' es la frecuencia angular en donde Z' es el máximo.

Se observa que los valores en la resistencia a la transferencia de carga obtenidos muestran un incremento en presencia del ácido helvólico en todo el barrido de concentraciones y condiciones hidrodinámicas (Tabla I). Finalmente, el valor de C_{dl} disminuye a mayor concentración, esto se puede atribuir a un aumento en el espesor de la doble capa eléctrica, ya que, las moléculas de ácido helvólico actúan adsorbiendo en la interfaz metal / solución [6].

Tabla I. Parámetros electroquímicos del ácido helvólico como inhibidor de la corrosión en el acero API 5L X70 inmerso en una solución salino-acético.

Velocidad de Rotación (rpm)	C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{mol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	η (%)
0	0	11.1	0.7	905.5	188.5	-	-
	5	15.0	0.8	94.5	380.3	18.8	50.4
	10	11.5	0.8	50.1	594.3	27.4	68.3
	20	18.1	0.8	70.4	506.7	4.1	62.8
	50	15.6	0.7	48.4	649.7	8.1	71.0
100	0	3.4	0.5	-	134.4	-	-
	5	9.7	0.8	72.5	715.8	6.1	81.2
	10	8.2	0.8	72.9	889.6	29.5	84.9
	20	1.0	0.8	35.2	1293.0	47.6	89.6
	50	8.8	0.8	15.6	1379.0	77.8	90.3

3.2 Proceso de adsorción

A fin de obtener más información sobre el modo de adsorción del inhibidor estudiado sobre la superficie del acero API 5L X70 para las diferentes condiciones evaluadas. Los valores de grado de cobertura (θ) a diferentes concentraciones del inhibidor se puede estimar usando de la eficiencia del inhibidor (η) como se muestra en la ecuación 3:

$$\theta = \frac{\eta}{100} \quad (3)$$

Por otro lado, los datos experimentales han sido probados con la isoterma de adsorción de la ecuación 4 (Figura 5):

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{k_{ads}} + C \quad \text{Modelo de Langmuir} \quad (4)$$

Después de obtener la constante de adsorción (k_{ads}) del ajuste lineal de la ecuación 3 es importante determinar la energía estándar de adsorción de Gibbs (ΔG°_{ads}), ecuación 5, para establecer el mecanismo de adsorción que sigue el ácido helvólico como inhibidor de la corrosión mediante la ecuación:

$$\Delta G^{\circ}_{ads} = -RT \ln k_{ads} \quad (5)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y K_{ads} es la constante de equilibrio.

Varios autores han reportado que si la ΔG°_{ads} es menor de -20 KJ / mol está llevando a cabo un proceso de fisorción, caso contrario, ocurre cuando el valor de ΔG°_{ads} alrededor de -40 KJ mol⁻¹ o más negativo es consistente con el intercambio de carga entre el metal y la molécula inhibidora (quimisorción).

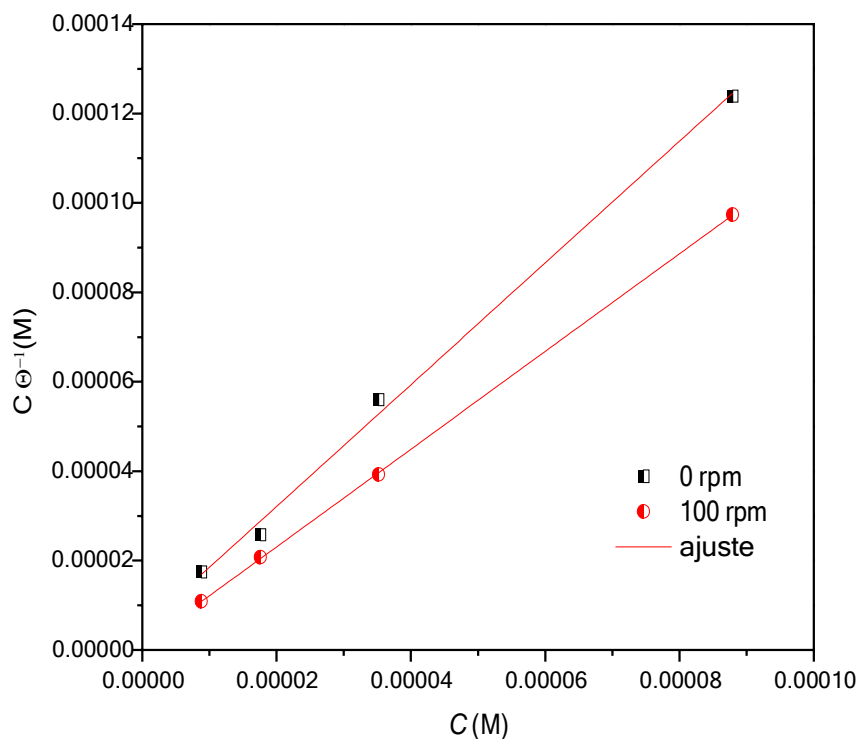


Figura 5. Análisis termodinámico mediante la isoterma de Langmuir

De acuerdo a la tabla II, se puede observar que solamente el ácido helvólico sigue un proceso de quimisorción en el acero API 5L X70 en todas las condiciones evaluadas de acuerdo a la energía libre de Gibbs.

Tabla II. Parámetros de ajuste obtenidos con la ecuación de Langmuir.

Velocidad de Rotación (rpm)	Ecuación de la regresión Lineal	ΔG° (KJ/mol)
0	$C/\theta = 1.3612 C + 5 \times 10^{-6}$	-39.5
100	$C/\theta = 1.0925 C + 1 \times 10^{-6}$	-43.4

4. CONCLUSIONES

El ácido helvólico presenta protección contra la corrosión tanto en condiciones estáticas como hidrodinámicas alcanzando un 90% de eficiencia de inhibición a 50 ppm y 100 rpm. El análisis termodinámico demostró que a 0 rpm prácticamente el proceso de adsorción es quimisorción e igual que a 100 rpm.

5. AGRADECIMIENTOS

GEC agradece a CONACyT por la beca de maestría proporcionada. AEV y FJRG expresan su agradecimiento a la Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Finalmente, AEV, FJRG, IAF, ROC, MF agradece al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] C. K. Anyiam, O. Ogbobe, E. E. Oguzie, I. C. Madufor, S. C. Nwanonyeni, G. C. Onuegbu, H. C. Obasi, M. A. Chidiebere, *SN Appl. Sci.*, **2**, 520 (2020).
- [2] S. Banerjee, V. Srivastava, M.M. Singh, *Corros. Sci.*, **59**, 35 (2012).
- [3] Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments, ANSI/NACE Standard TM0177-96 Item No. 21212, NACE INTERNATIONAL
- [4] A. Espinoza Vázquez, L. A. López Reséndiz, I. A. Figueroa, F.J. Rodríguez Gómez, M. Figueroa, D. Ángeles Beltrán, M. Castro & A. Miralrio, *J. Adhes. Sci. Techn.*, **35:8**, 873 (2021).
- [5] S. Erami, M. Amirasr, S. Meghdadi, M. Talebian, H. Farrokhpour, K. Raeissi, *Corros. Sci.*, **151**, 190 (2019).
- [6] C.M. Fernandes, T. da S. Ferreira Fagundes, N. Escarpini dos Santos, T. Shewry de M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Electrochim. Acta.*, **312**, 137 (2019).
- [7] E. Kamali, E. Kowsari, A. Ehsan, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **586**, 124195 (2020).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SISTEMAS ACERO-CONCRETOS TERNARIOS TRATADOS SUPERFICIALMENTE CON NANOPARTÍCULAS BASE SILICIO CTS-O5

A.E. Landa-Gómez^{1*}, G. Fajardo-San Miguel², R. Orozco-Cruz³, R. Galván-Martínez³.

¹Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

²Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

³Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

*Email: aldolanda12@gmail.com

RESUMEN

La presente investigación muestra que los materiales cementantes suplementarios (MCS) y las nanopartículas base silicio (NS) aplicadas superficialmente en concretos en estado endurecido, contribuyen al desarrollo de una microestructura más compacta, lo que provoca el mejoramiento de la pasividad inicial de los sistemas acero-concreto mejorando el comportamiento electroquímico. La resistencia de la película (R_{pel}) y la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dc}) fueron algunos de los indicadores para valorar la contribución de los MCS y las NS. Se elaboraron sistemas acero-concretos, constituidos por acero AISI 1018 embebidos en concretos ternarios con sustituciones al cemento portland ordinario (CPO) por ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y ceniza volante (CV). Se aplicó un tratamiento superficial por 48 h con una dispersión de 0.1% de NS con respecto al volumen de agua. Los resultados indicaron que el sistema AC-20SFNS presentó un mejoramiento electroquímico al aumentar la R_{pel} en 10%, lo que provocó la disminución de oxígeno en la superficie metálica sustentado con el aumento de σ_w en 14% y a su vez confirmado con el decremento de C_{dc} en 31%, lo anterior con respecto a AC-20SF.

Palabras Clave: Corrosión, Técnicas Electroquímicas, Impedancia, Concretos Ternarios.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión del acero de refuerzo afecta la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado (ECR) [1]. Sohail et al., reportan que este fenómeno es la principal causa del deterioro de la infraestructura civil en todo el mundo y que los costos de reparación son del 3% del producto interno bruto (PIB) de cada país desarrollado [2]. Inicialmente el acero de refuerzo embebido en concreto hidráulico está protegido por una película pasiva que se genera por una reacción espontánea en la superficie del acero [3] debido a la alta alcalinidad de la solución de poro. Sin embargo, este estado pasivo puede ser alterado por el ingreso de iones agresivos como los Cl^- . La alta permeabilidad y la baja calidad del concreto pueden contribuir al rápido deterioro de las ECR, ya que depende directamente de la porosidad presente en el concreto [4].

De acuerdo con lo anterior, la comunidad científica estudia el fenómeno de corrosión con la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas, estas proporcionan parámetros necesarios para predecir la vida útil de las ECR. Por ejemplo, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que se obtiene de la técnica de resistencia a la polarización (R_p), de acuerdo con Castro Borges et al. brinda información sobre la pasividad y el proceso de corrosión del acero [5]. Sin embargo, existen técnicas electroquímicas como espectroscopia impedancia electroquímica (EIE) que permiten realizar un análisis más detallado, Hu et al., reportan que es posible caracterizar la microestructura del concreto, las propiedades interfaciales de los materiales base cemento, así como los parámetros de corrosión [6].

Por otra parte, se implementan métodos de prevención indirectos contra la corrosión en ECR, tales como: materiales cementantes suplementarios (MCS) porque ofrece una solución satisfactoria al aumentar la durabilidad [7]. Por otra parte, contribuyen a reducir problemas medioambientales como los relacionados con la generación y disposición final de los materiales industriales o agroindustriales [8], disminuyen la alta demanda energética y las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) que se producen durante el proceso de fabricación del cemento [9]. Recientemente se estudia la ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y ceniza volante (CV) como concretos compuestos, es decir, concretos elaborados por cemento portland y dos MCS, obteniendo así, concretos ternarios. Franco Lujan et al., evaluó la corrosión de concretos ternarios reforzados que contenían FA y UtSCBA con el seguimiento de potenciales de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p). Los resultados indican que la combinación de FA + UtSCBA es una opción adecuada contra la corrosión del acero inducida por el cloruro [7].

Finalmente, otra alternativa es la utilización de nanomateriales [10]. Se ha estudiado ampliamente el uso de las nanopartículas de sílice (nano-SiO₂), sin embargo, Khaloo et al., reportan la disminución de las propiedades mecánicas y de durabilidad, atribuido a las aglomeraciones de nano-SiO₂ en sustituciones de 1.5% con respecto al peso del cemento [11].

De acuerdo con las limitaciones mencionadas, los tratamientos superficiales con bloqueo de poro ha implementado el uso de nano-SiO₂ demostrando que los poros capilares se bloquean en la superficie del concreto lo que produce efectos en sus propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad [12]. Por otra parte, se ha efectuado el uso de NS, que son producidas por el método de sol-gel y que su secado implica únicamente la evaporación del solvente y del agua contenida a una temperatura no mayor a 110°C, lo que provoca una morfología típica de este material [4]. En investigaciones recientes han aplicado las NS mediante campos eléctricos [4] y por el transporte de humedad durante proceso de curado, los cuales demuestran que este tipo de tratamientos superficial disminuye la penetración de los iones cloruro y de la permeabilidad [13].

De acuerdo con lo anterior, esta investigación muestra la contribución de los MCS (CBCA-CV) y del tratamiento superficial con NS en la densificación de la microestructura del concreto lo que contribuye al mejoramiento de la pasividad inicial del acero AISI 1018 lo que contribuye al comportamiento electroquímico con la disminución de la C_{dc}. Para ello se aplican las técnicas electroquímicas de R_p y EIE en un periodo de evaluación de 360 días en agua potable.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

2.1.1. Nanopartículas

Las NS amorfas se obtuvieron mediante el proceso sol-gel a 70°C de acuerdo con los parámetros establecidos en previas investigaciones [4,13]. En resumen, se utilizaron los siguientes reactivos: como precursor de silicio: ortosilicato de tetraetilo [Si (OC₂H₅)₄, Sigma-Aldrich, 99%], como catalizador: hidróxido de amonio (NH₄OH), el dispersante se utilizó alcohol etílico (C₂H₅OH) y agua desionizada (H₂O). Las relaciones molares fueron: H₂O/C₂H₆O = 0.7816, NH₄OH/C₂H₆O = 0.0301, Si (OC₂H₅)₄/C₂H₆O = 0.1051.

2.1.2. *Concretos ternarios*

Los concretos fueron diseñados con una relación agua-cemento de 0.45. Se empleó CPO con clase resistente 40, su composición química cumplió con las especificaciones de la norma ASTM C150. Se utilizaron agregados de caliza triturados, el tamaño máximo nominal del agregado grueso y fino fue de 12 mm y 4.75 mm, respectivamente, los cuales cumplieron las especificaciones de la norma ASTM C33/C33M. Se llevó a cabo la sustitución parcial del CPO en 10, 20 y 30% de MCS, estos porcentajes corresponden al 50% de CBCA y 50% de CV. Así mismo, se utilizó agua potable como agua de mezclado y un aditivo líquido reductor de agua de alto rango, los cuales cumplieron con las normas ASTM C1602/C1602M y C494/C494M. Posteriormente, el concreto elaborado se caracterizó y evaluó de acuerdo con las especificaciones de la designación ASTM C94/C94M. Finalmente se elaboraron los especímenes con dimensiones de 150 x 70 x 150 mm de acuerdo con los procedimientos de la designación ASTM C192/192M.

2.1.3. *Sistema acero-concreto*

Los sistemas acero-concretos estuvieron constituidos por un electrodo de trabajo (ET) embebido en concreto. Los ET evaluados fueron barras de acero de refuerzo corrugadas grado 42 de acero AISI 1018 (AC). Las barras cumplieron las especificaciones de la designación ASTM A615/615M. Por otra parte, los ET se embebieron a 100 mm de profundidad. Se realizó un recubrimiento libre de refuerzo de 30 mm, de acuerdo con ACI 318.

2.1.4. *Aplicación del tratamiento superficial*

La aplicación del tratamiento se llevó a cabo después de las 24 h de la elaboración, los especímenes estuvieron inmersos totalmente en una dispersión de 0.1% de NS con respecto al volumen de agua por 48 h. Posteriormente del tiempo de tratamiento, fueron curados 365 días en agua potable con 3.5% de Ca (OH)₂ con respecto al volumen de agua a 23°C ± 2, este tiempo fue considerado como el tiempo de evaluación. En la tabla 2, se presenta la identificación de los concretos con y sin tratamiento, y a su vez una descripción de su composición.

Tabla I. Identificación de los concretos.

ID Concretos sin tratamiento, CR.		ID Concretos con tratamiento, CNS.		Descripción
REF		REFNS		Concretos referencia (100% CPO)
Concretos ternarios, CTR.	10SF	Concretos ternarios, CTNS.	10SFNS	(90% CPO-05% CBCA-05% CV)
	20SF		20SFNS	(80% CPO-10% CBCA-10% CV)
	30SF		30SFNS	(70% CPO-15% CBCA-15% CV)

2.1.5. Evaluación electroquímica

Las técnicas de Rp y EIE, se realizaron en un potenciostato-galvanostato ACM Instruments modelo Gill AC, para lo cual se utilizó un arreglo de tres electrodos: un ET (barra de acero), un electrodo de referencia (ER - electrodo de calomel saturado) y un electrodo auxiliar (EA - barra de grafito sinterizado). La técnica de Rp fue ejecutada de acuerdo con el método de prueba de la norma ASTM G59, el ET fue polarizado a ± 20 mV con respecto al E_{corr} y la velocidad de barrido fue de 0.16 mV/s. Los resultados obtenidos se analizaron en el software ACM Analysis V4. Así mismo, se calculó la i_{corr} empleando la ecuación propuesta por Stern y Geary [14]. Los valores para la constante B en los AC fueron los siguientes: estado activo de 26 mV y para el estado pasivo de 52 mV [1]. Así mismo, la compensación de caída óhmica (IR) fue considerada, con la resistencia del concreto obtenida por EIE. Las mediciones de EIE fueron de acuerdo con el procedimiento de la designación ASTM G106. Se aplicó un voltaje con una amplitud de 20 mV, en un rango de frecuencia de 0.01 Hz a 100 kHz tomando 10 puntos por década. Los espectros de EIE se analizaron cuantitativamente mediante el ajuste de circuitos eléctricos equivalentes (CEE), realizados en el software ZSimp Win Versión 3.22. En dicho ajuste se utilizaron elementos de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) [15]. La C_{dc} real se obtuvo con la ecuación de G.J. Brug *et al.* [15]. El coeficiente de impedancia de Warburg (σ_w) se determinó con la ecuación propuesta por Vedalakshmi *et al.*, el cual se utilizó como indicador para cuantificar la resistencia de la difusión [16].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se presentan los resultados de i_{corr} de los AC embebidos en los CR y CNS, para la interpretación de la i_{corr} se delimitaron cuatro zonas con líneas horizontales discontinuas de acuerdo

con lo propuesto por Andrade & Alonso [17]. En esta figura se observa que los AC embebidos en los concretos CR y CNS presentaron valores de i_{corr} menores a $0.3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indicó baja y despreciable nivel de corrosión, Castro Borges *et al.*, atribuyeron este comportamiento electroquímico a la pasivación inicial del acero, a causa de la formación de la película pasiva, lo que indicó que la pasivación es estable por que los valores obtenidos se encontraron por debajo en un rango de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ a $0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ [5]. Se observó que con la sustitución de la CBCA y la CV la evolución de la i_{corr} de los AC embebidos en los CTR y CTNS decreció conforme al contenido de los MCS presentes en la matriz cementante. Franco Lujan *et al.*, asociaron a este comportamiento con la baja difusión de oxígeno en el concreto, debido a que la matriz cementante es más compleja por el efecto de relleno de poros que producen los MCS [7]. De la misma manera, se apreció la contribución del tratamiento superficial, al disminuir los valores de i_{corr} de los AC embebidos en los CNS con respecto a los obtenidos de los AC en CR. Los resultados obtenidos de i_{corr} son similares a lo reportado en la literatura [7,18].

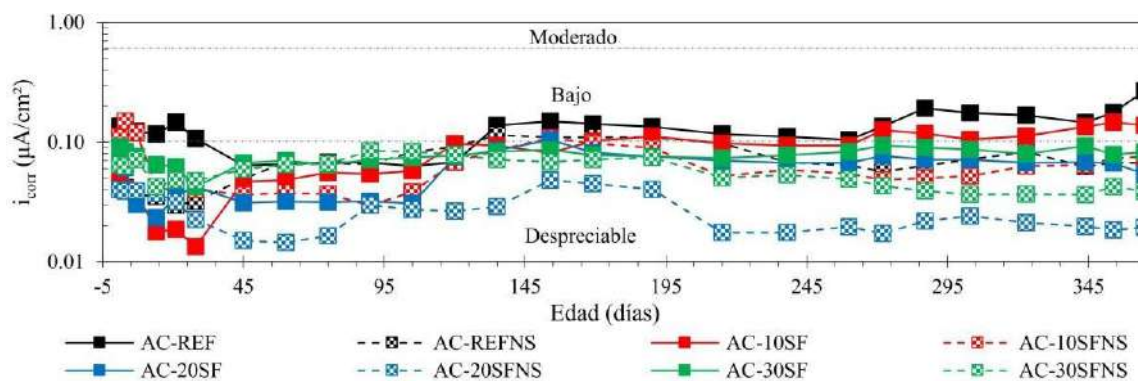


Figura 1. i_{corr} de los sistemas AC-concreto.

En la figura 2, se muestran los resultados de EIE presentados en diagramas de Nyquist de los AC inmersos en los CR y CNS a la edad de 360 días. Los valores de la impedancia Z en altas frecuencias (10 kHz a 100 kHz) se relacionaron con la constante de tiempo (τ_1), atribuida a la resistencia del concreto. Los valores a frecuencia intermedias (10 Hz a 10kHz) fueron representados por la segunda constante de tiempo (τ_2), y se asociaron con la microestructura del concreto y a la interfaz acero-concreto, además, de atribuirse a las capas de productos de corrosión con la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la superficie metálica. Finalmente, los valores de Z en bajas frecuencias (0.01 Hz a 0.1 Hz) se relacionaron con la tercer constante de tiempo (τ_3), y se

atribuyeron a la resistencia del ET, es decir, a la resistencia de transferencia de carga en el proceso de corrosión. Así mismo, se observó la impedancia de Warburg que se asoció con el proceso de difusión [2,19].

En la misma figura se aprecia que los AC desarrollaron espectros de EIE controlados por un proceso de transferencia de masa (difusión) con un comportamiento típico de Warburg, es decir, el espectro a bajas frecuencias presentó un ascenso a 45°, Oliveira & Cascudo atribuyeron este comportamiento a la difusión de oxígeno que controla el proceso electroquímico [20].

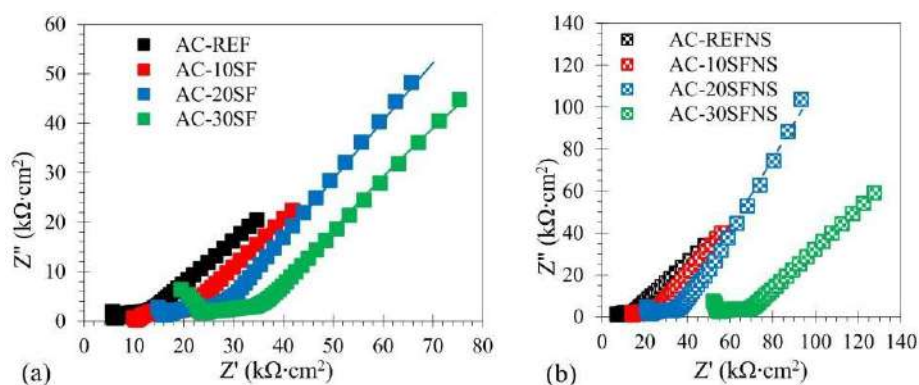


Figura 2. Diagrama de Nyquist de los sistemas AC-concretos a la edad de 360 días, a) CR y b) CNS.

A sí mismo, se puede observar que los espectros de EIE de los AC embebidos en los concretos CTR y CTNS desarrollaron semicírculos de mayor magnitud en bajas, medias y altas frecuencias con respecto a REF y REFNS, respectivamente, lo que se asoció con la disminución de los valores obtenidos de i_{corr} mencionados previamente. Así mismo se observó que los espectros de los AC embebidos en los concretos CNS aumentaron significativamente las magnitudes de los tres semicírculos con respecto a los AC en CR.

El ajuste de los espectros de EIE de los AC se realizó con la propuesta del CEE que se muestra en la figura 3, este modelo es similar a lo reportado en previas investigaciones [2].

El CEE está constituido por la resistencia a la solución (R_s), posteriormente por los elementos eléctricos de la τ_1 que están representadas por el CPE_c que simuló la capacitancia del concreto (C_c) en paralelo con la resistencia (R_c), luego la τ_2 , que está integrada por un CPE_{pel} que representó de la misma manera la capacitancia de la interface acero-concreto (C_{pel}), en paralelo con la resistencia de la misma interface (R_{pel}) y finalmente la τ_3 , constituida por un CPE_{dc} el cual simuló a la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dc}) en paralelo con la resistencia a la transferencia

de carga (R_{tc}) y un elemento Warburg (W). Las constantes de tiempo τ_2 y τ_3 están en serie y estas dos constantes a su vez están en paralelo con la τ_1 .

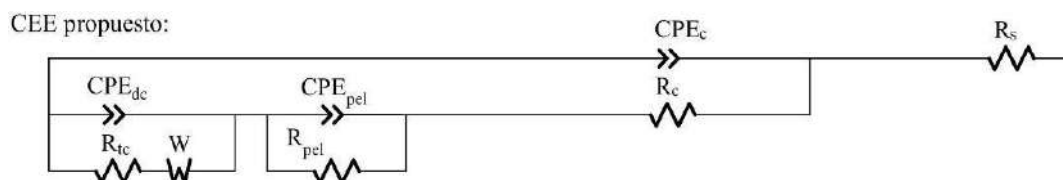


Figura 3. Esquema del CEE propuesto para el ajuste de los espectros de EIE de los sistemas AC-concreto.

En la figura 4 se exhiben los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes de los espectros de EIE mediante el uso de los CEE a la edad de 360 días.

En la figura 4a se presentan los resultados de la evolución de la R_c a través del tiempo, se observó que los CTR y CTNS a la edad de 28 días presentaron una disminución de magnitud con respecto a REF y REFNS, sin embargo, a partir de la edad de 90 la resistencia aumentó significativamente, Ríos Parada *et al.*, atribuyeron a este comportamiento a las reacciones puzolánica entre las moléculas de SiO_2 de los MCS y Ca(OH)_2 , lo que generó la producción gel de silicato de calcio hidratado terciario (C-S-H)_T, y al mismo tiempo, rellenó los poros existentes en la zona ITZ en el interior de la matriz cementante, lo que contribuyó directamente a la densificación de la microestructura interna de los concretos [21]. Por otra parte, a la edad de 360 días se apreció la contribución del tratamiento superficial al aumentar la R_c de los CNS con respecto a CR. Ji *et al.*, atribuyeron a este incremento a la reacción puzolánica que inició cuando las moléculas de SiO_2 absorbieron el cristal Ca(OH)_2 presente en la superficie del concreto y generó un gel de silicato de calcio hidratado secundario (C-S-H)_s. El C-S-H_s es el responsable de la nucleación de poros existentes en la microestructura superficial del concreto [22]. Cruz Moreno *et al.*, atribuyeron que el efecto que generó la demanda de agua en la etapa de curado promovió el ingreso de las NS al interior de la matriz cementante para aumentar la actividad puzolánica [13]. Por otra parte, J. Sobhani & M. Najimi lo asociaron con la disminución de la conductividad de la solución de poro, debido al consumo de Ca(OH)_2 por los MCS y las NS lo que provocó también el aumento de la R_c [23]. De acuerdo con lo anterior, los resultados promedio de la R_c en los sistemas de los CR a la edad de 360 días fueron los siguientes: el concreto REF desarrolló una R_c de $6.1 \text{ k}\Omega\text{-cm}^2$, mientras que los concretos 10SF, 20SF y 30SF presentaron un incremento del 57, 145 y 168% respectivamente. Para el caso de los CNS, se observó que el concreto REFNS presentó una

resistencia de $7.5 \text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$, mientras que los concretos 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS aumentaron el 77, 150 y 435% respectivamente. Finalmente, se apreció la contribución del tratamiento de las NS con el aumento de la resistencia de los concretos REFNS, 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS en un 23, 38, 25 y 45% respectivamente.

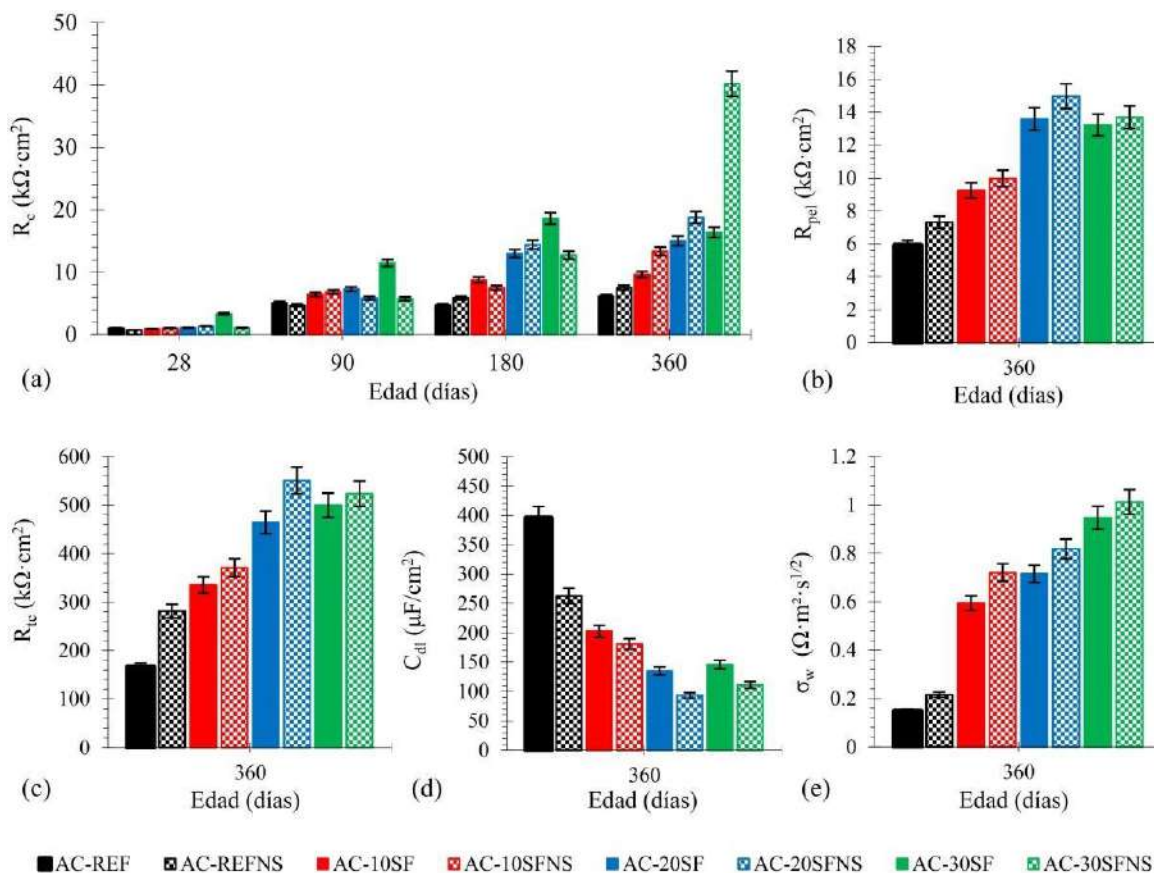


Figura 4. Parámetros obtenidos de los espectros de EIE de los sistemas AC-concreto de la figura 2 ajustados con el CEE propuesto en la figura 3, a) R_c , b) R_{pel} , c) R_{ct} , d) C_{dl} y e) σ_w .

En la figura 4b, se exhibe la R_{pel} de los AC embebidos en los CR y CNS, donde se observó que la R_c contribuyó directamente a la R_{pel} . Sohail *et al.*, atribuyeron que el aumento de la R_{pel} se debe a la precipitación del $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la superficie del acero durante el proceso de corrosión [2]. Elsenser & Rossi lo asociaron con la formación de la película pasiva debido a que, en el proceso de hidratación del cemento, se generó una solución de poros altamente alcalina ($\text{pH}=12.5$). Y que, en la fase acuosa del cemento, existen compuestos termodinámicamente estables del hierro como son óxidos e oxihidróxidos de hierro lo que generó espontáneamente una capa protectora fina de óxidos [3]. De acuerdo con lo anterior, la R_{pel} de los AC embebidos en los concretos CTR y CTNS aumentaron significativamente con respecto a la R_{pel} de los AC en REF y REFNS. Así mismo, se

apreció que la R_{pel} de los AC embebidos en CNS fue de mayor magnitud con respecto a la R_{pel} de los AC en CR. El incremento de la R_{pel} de los AC en CNS fue de 24, 8, 10 y 4% para REFNS, 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS con respecto a REF, 10SF, 20SF y 30SF respectivamente.

La R_{tc} (Figura 4c) aumentó de magnitud atribuido al mejoramiento de la R_{pel} y de la R_c , por lo que la R_{tc} de los AC embebidos en REFNS, 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS, presentaron un incremento del 70, 11, 19 y 5% con respecto a la R_{tc} de los AC en REF, 10SF, 20SF y 30SF. Oliveira & Cascudo atribuyeron el aumento de la R_{tc} a las propiedades físicas de la microestructura del concreto, así como también a las propiedades químicas de la solución de poro [20]. Con el aumento de la R_{tc} se contribuyó a que la C_{dc} de los AC (Figura 4d) embebidos en REFNS, 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS disminuyeran en 34, 11, 31 y 24% con respecto a la C_{dc} de los AC en REF, 10SF, 20SF Y 30SF, respectivamente, lo que indicó la disminución de energía en el capacitor. Vedalakshmi & Palaniswamy consideraron que la capacitancia depende de la adsorción de especies como cloruro, el oxígeno y los hidróxidos en la superficie metálica, además propusieron que los valores de la C_{dc} menores a los $500 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ se consideran como un estado pasivo del acero de refuerzo y por arriba de los $1,000 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ un estado activo [24]. De acuerdo con lo anterior se sustentó que los AC se encuentran en un estado pasivo lo que se relacionó con los resultados obtenidos de i_{corr} . Lo anterior se atribuyó a que σ_w (Figura 4e) de los AC en CNS presentaran un aumento del 45, 21, 14 y 7% para REFNS, 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS, respectivamente, lo anterior con respecto a σ_w de los AC en REF, 10SF, 20SF y 30SF, lo que reveló la disminución de las especies electroactivas y así mismo la escases en la superficie metálica. Los resultados de σ_w son similares a los obtenidos en previas investigaciones [16].

Con los resultados de las técnicas electroquímicas empleadas, se identificó mediante EIE que los sistemas AC-concreto están controlados por un proceso de transferencia de masa, por lo que se presenta la figura 6, que muestran el esquema de los elementos que se encuentran presentes en el sistema para ilustrar la explicación física. En esta figura se aprecia de derecha a izquierda la solución, la cual contiene las especies electroactivas a reducir como el oxígeno, debido a que la reacción catódica es aireada en medio básico (característico de la solución de poro del concreto). Posteriormente la microestructura de los concretos, que dependió del método indirecto utilizado, el concreto REF estuvo constituido por gel C-S-H_P y Ca(OH)₂. Los concretos CTR estuvieron conformados por C-S-H_P, C-S-H_T y Ca(OH)₂. El concreto REFNS estuvo constituido por C-S-H_P, C-S-H_S y Ca(OH)₂ y los concretos CTNS por C-S-H_P, C-S-H_S, C-S-H_T y Ca(OH)₂ de acuerdo con

la disminución de la difusión de oxígeno a la superficie metálica, que se observó con el aumento de la σ_w en 14%.

Así mismo, los valores de R_{ct} también se asociaron con la formación de la película pasiva, que se sustentó con la disminución de la C_{dl} en un 31%, lo que confirmó el mejoramiento de la pasividad inicial en los sistemas. El decremento de oxígeno permitió que el sistema estuviera controlado por la reacción de catódica lo que provocó que la corriente del sistema disminuyera, lo que se relacionó con el desplazamiento de los valores de i_{corr} a zona de pasivación.

Finalmente, es posible decir que los métodos de prevención propuestos en este trabajo de investigación promovieron el mejoramiento de la microestructura y la pasividad inicial del acero AISI 1018, por lo que se puede considerar como una alternativa para aumentar la vida útil de las ECR.

5. AGRADECIMIENTOS

A. E. Landa-Gómez expresa su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Laboratorio de Investigación e Innovación en Materiales de Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Programa de Doctorado en Materiales y Nanociencia del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana por el apoyo financiero y técnico para la realización de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Hu, P. Deng, X. Li, J. Zhang, G. Wang, *Constr. Build. Mater.*, **183**, 180 (2018).
- [2] M.G. Sohail, R. Kahraman, N.A. Alnuaimi, B. Gencturk, W. Alnahhal, M. Dawood, A. Belarbi, , *Constr. Build. Mater.*, **232** 117205, (2020).
- [3] B. Elsener, A. Rossi, Elsevier, (2018).
- [4] G. Fajardo, A. Cruz-López, D. Cruz-Moreno, P. Valdez, G. Torres, R. Zanella, *Constr. Build. Mater.*, **76**, 158 (2015).
- [5] P. Castro-Borges, M. Balancán-Zapata, A. Zozaya-Ortiz, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2017).
- [6] X. Hu, C. Shi, X. Liu, J. Zhang, G. de Schutter, *Cem. Concr. Compos.*, **100**, 1 (2019).
- [7] V.A. Franco-Luján, M.A. Maldonado-García, J.M. Mendoza-Rangel, P. Montes-García,

- Constr. Build. Mater., **198**, 608 (2019).
- [8] A. Sales, S.A. Lima, Waste Manag., **30**, 1114 (2010).
- [9] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, Cem. Concr. Res., **114**, 2 (2018).
- [10] M.S.M. Norhasri, M.S. Hamidah, A.M. Fadzil, Constr. Build. Mater., **133**, 91 (2017).
- [11] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, I, Constr. Build. Mater., **113**, 188 (2016).
- [12] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.C. Ling, N. Li, , Constr. Build. Mater., **132**, 578 (2017).
- [13] D. Cruz-Moreno, G. Fajardo, I. Flores-Vivian, R. Orozco-Cruz, C. Ramos-Rivera, Appl. Surf. Sci., **531**, 147355 (2020).
- [14] M. Stern, A.L. Geary, J. Electrochem. Soc., **104**, 56 (1957).
- [15] G.J. Brug, A.L.G. van den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, J. Electroanal. Chem., **176**, 275 (1984).
- [16] R. Vedalakshmi, V. Saraswathy, H.W. Song, N. Palaniswamy, Corros. Sci., **51** (2009)
- [17] C. Andrade, C. Alonso, Constr. Build. Mater., **10**, 315 (1996).
- [18] J.O. Rivera-Corral, G. Fajardo, G. Arliguie, R. Orozco-Cruz, F. Deby, P. Valdez, C, Constr. Build. Mater., **147**, 815 (2017).
- [19] H. Zheng, J.G. Dai, W. Li, C.S. Poon, Constr. Build. Mater., **166**, 572 (2018).
- [20] A.M. de Oliveira, O. Cascudo, Constr. Build. Mater., **192**, 467 (2018).
- [21] V. Ríos-Parada, V.G. Jiménez-Quero, P.L. Valdez-Tamez, P. Montes-García, Constr. Build. Mater., **157**, 83 (2017).
- [22] T. Ji, Cem. Concr. Res., **35**, 1943 (2005).
- [23] J. Sobhani, M. Najimi, Constr. Build. Mater., **47**, 910 (2013).
- [24] R. Vedalakshmi, N. Palaniswamy, Mag. Concr. Res., **62**, 177 (2010).
- [25] J. Williamson, O.B. Isgor, Corros. Sci., **106**, 82 (2016).
- [26] M. Sánchez-Moreno, H. Takenouti, J.J. García-Jareño, F. Vicente, C. Alonso, Electrochim. Acta., **54**, 7222 (2009).
- [27] C. Andrade, S. Feliu, Manual de inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras., ICCT, Madrid, España., 1989.

Desarrollo de un material absorbente solar de Ni-P con depósito de Ag y Al y evaluación de la corrosión

CTS-O6

V.O. Martínez Hernández¹, J. J. Pérez Bueno², J. Santos Cruz¹, F. De Moure Flores¹, S. A. Mayén Hernández¹, A. Sosa Domínguez^{1*}.

¹Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Química, Querétaro, México.

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), México.

*E-mail: adrian.sosa@uaq.mx

RESUMEN

Actualmente el desarrollo de materiales absorbentes capaces de aprovechar la energía solar, específicamente la conversión a energía térmica han sido de gran interés por su amplia gama de aplicación, esto mediante la superficie del material absorbente, no obstante estas superficies al estar expuestas a las condiciones del medio ambiente sufren inconvenientes, como lo es la corrosión. En este trabajo se evaluó la velocidad de corrosión en la superficie de un material absorbente solar negro níquel-fósforo (Ni-P), con recubrimientos nanométricos de plata y aluminio. El presente trabajo se dividió en tres etapas para la preparación de la superficie: 1) El Ni-P se depositó mediante electroless con sulfato de níquel como precursor, 2) Se ennegreció la superficie a través de un ataque ácido con ácido nítrico 9 M y 3) Se utilizó la técnica de depósito físico de vapor (PVD) para depositar la capa nanométrica de Ag y Al. Para determinar la velocidad de corrosión se empleó la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas.

Palabras Clave: Electroless, Ni-P negro, Corrosión, Capa selectiva, Absorbente solar.

1. INTRODUCCIÓN

La eficiencia de conversión en energía térmica se puede caracterizar por la capacidad del dispositivo solar para absorber la radiación solar y minimizar la contrarradiación térmica. Por lo tanto, se requiere el alto valor de absorción solar y el valor más bajo de emisividad térmica [1]. El proceso común de recubrimiento de níquel fósforo (Ni-P) se puede dividir en dos categorías: galvanoplastia y electroless. La galvanoplastia es un proceso de recubrimiento que requiere corriente eléctrica, mientras que la electroless es un recubrimiento sin corriente eléctrica. Ambas técnicas tienen el mismo propósito en términos de decoración y beneficio de rendimiento del revestimiento metálico.

Asimismo la técnica de depósito electroless implica colocar un sustrato, comúnmente conocido como electrodo de trabajo, en un baño ácido para obtener el depósito deseado mediante una reducción química de iones metálicos logrando uniformidad del depósito, ésta es una propiedad física importante y una ventaja significativa del proceso de níquel sin paso de corriente. Mediante la técnica de depósito electroless se pueden producir espesores uniformes sobre partes con geometrías y formas complejas [2]. La aplicación más destacada de depósito de níquel sin paso de corriente es proporcionar protección contra la corrosión en una gran variedad de ambientes corrosivos [3]. El recubrimiento de níquel sin corriente es noble como el acero y el aluminio. Este protege el sustrato proporcionando un recubrimiento de barrera libre de poros. Debido a su naturaleza amorfa y pasividad en alto fósforo, la resistencia a la corrosión del recubrimiento es excelente en muchos ambientes, superior a la del níquel puro o aleaciones de cromo. Aleaciones amorfas tienen una mejor resistencia a la corrosión que la correspondiente a la presentada por materiales policristalinos. Las aleaciones que contienen alto fósforo son más resistentes al ataque que aquellos con bajos contenidos de fósforo en ambientes ácidos o neutros [4]. La lluvia ácida, la niebla salina, la humedad alta, la sequía, el suelo salino, el polvo, contaminantes del aire, el smog, etc. Las condiciones anteriores deben tenerse en cuenta como otros mecanismos de degradación[5].

En aplicaciones térmicas solares, un recubrimiento debe tener una alta capacidad de absorción pero una baja emisividad, de modo que retenga la energía térmica atrapada. Esto limita la aplicabilidad de recubrimientos no selectivos para la tecnología de conversión solar térmica [6]. Una manera eficaz de maximizar el aprovechamiento de la radiación solar es aplicar recubrimientos de algunos materiales específicos sobre la superficie del absorbente. Los

recubrimientos se clasifican ampliamente como recubrimientos no selectivos y recubrimientos solares selectivos. Los recubrimientos no selectivos son capaces de absorber la energía solar sin la capacidad de retener la misma como pinturas negras. Los recubrimientos selectivos solares, por otra parte, tienen absorción y emisión diferentes en diferentes regiones espectrales. Para resolver lo anterior surgen materiales antirreflectivos (AR) que permiten la selectividad de absorción. El papel básico del recubrimiento AR es la interferencia destructiva de la luz reflejada de las interfaces aire/recubrimiento y recubrimiento/sustrato. La película AR porosa con menos de unos pocos cientos de nanómetros de espesor puede evitar eficazmente la dispersión de la luz porque el tamaño de los nanoporos es mucho más pequeño que la luz visible [8]. Se ha reportado 95.7% de transmitancia usando plata y sílice [8,9]. Razón por la que en este trabajo se plantea la plata como material selectivo que será depositado a través de la técnica de depósito físico de vapor.

La enorme mejora en el comportamiento de desgaste de los componentes recubiertos de PVD es indiscutible [9]. Sin embargo, los recubrimientos de PVD rara vez se utilizan hoy en día para sustratos de acero, que son propensos a la corrosión, es decir, aceros de temple y revenido sin o de baja aleación. Por lo tanto, deben usarse sustratos resistentes a la corrosión, que son costosos, lo que reduce significativamente su eficiencia económica en comparación con los aceros estándar de baja aleación para temple y revenido [10-11], en este trabajo se analizó la velocidad a la corrosión con la técnica electroquímica de curvas de polarización potenciodinámicas. Para realizar la determinación de la velocidad de corrosión se utiliza el método de extrapolación de Tafel de una curva de polarización potenciodinámica [12].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de sustrato

2.1.1. Elección de sustrato

Se seleccionó un acero al carbón 1018, que fue cortado con las medidas 2.5 cm x 5 cm. El sustrato se preparó a través de un desbaste mecánico, se utilizó papel abrasivo con tamaño de partícula de 80 a 320. Desbastando de manera vertical y posteriormente horizontal con el papel abrasivo.

2.1.2. Preparación de recubrimiento de aleación Ni-P

Se empleó la técnica de depósito electroless utilizando un baño ácido controlando condiciones de pH de entre 4.5 y 5, asimismo controlando la temperatura entre 88°C - 90°C. Los recubrimientos de Ni-P se realizaron por inmersión del sustrato por espacio de tres horas, una vez finalizado este tiempo la placa se retiró del baño y se enjuagó con abundante agua destilada.

2.1.3 Preparación de recubrimiento absorbente solar Ni-P negro

Se realizó una oxidación de la superficie del recubrimiento de Ni-P con ácido nítrico 9 M durante aproximadamente 40 segundos. Lo anterior se llevó a cabo por inmersión del recubrimiento Ni-P en el ácido nítrico a temperatura ambiente sin agitación y pasado el tiempo mencionado anteriormente, se procedió a enjuagar con agua destilada en abundancia.

2.2. Depósito de capas nanométricas de Ag y Al por PVD

La preparación de los recubrimientos de plata y aluminio por medios físicos como lo es la técnica de PVD se realizó bajo los siguientes parámetros de operación: presión inicial 2×10^{-3} mbar, presión de trabajo 8×10^{-5} mbar, corriente eléctrica 120 A comenzando en 10 A y aumentando gradualmente cada 10 A, durante un tiempo de 200 segundos.

2.3. Evaluación de la velocidad de corrosión

Las pruebas de corrosión se realizaron mediante un potencióstato/galvanostato marca Biologic modelo VSP-300, se utilizó un electrodo de grafito y de Ag/AgCl (sat. KCl) como contraelectrodo y electrodo de referencia respectivamente. El electrodo de trabajo fue el material absorbente solar Ni-P negro con capa nanométrica de Ag y Al con un área de exposición de la misma de 1 cm^2 . El electrolito de prueba para la medición de las velocidades de corrosión fue NaCl al 5% w/v. Las curvas de polarización se registraron entre $\pm 150 \text{ mV}$ usando una velocidad de barrido de 0.166 mV/s .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La morfología de la superficie de la película de Ni-P fue estudiada por SEM porque afecta en gran medida el área de la superficie, la energía de la superficie y las propiedades de adhesión. La Figura 1a muestra un depósito uniforme sobre la superficie del sustrato, asimismo en la Figura 1b muchas partículas globulares ubicadas en la superficie del sustrato, que es ópticamente liso, de baja porosidad, ausencia de daño superficial y alta densidad [13]. El diámetro de la partícula globular aumenta y el número disminuye al aumentar el contenido de P del 5% al 10. Los resultados pueden explicarse debido al grado de concentración en la solución con bajo contenido de P que determina la tasa de captura de átomos de Ni a P [14]; mientras que la tasa de difusión de átomos de P en la solución con alto contenido de P implica el movimiento de más átomos de P de un área determinada por unidad de tiempo durante el depósito para lograr la segregación de Ni y P [15]. En la Figura 1c se observan pequeñas estructuras rectangulares de color blanco, correspondientes a la presencia de plata en el material. En la Figura 1d se observan esferas superficiales generadas por el depósito de aluminio. Después del ennegrecimiento de la capa de Ni-P, en las Figuras 1b, 1c y 1d se aprecian nanoporos en el material desde 5 nm.

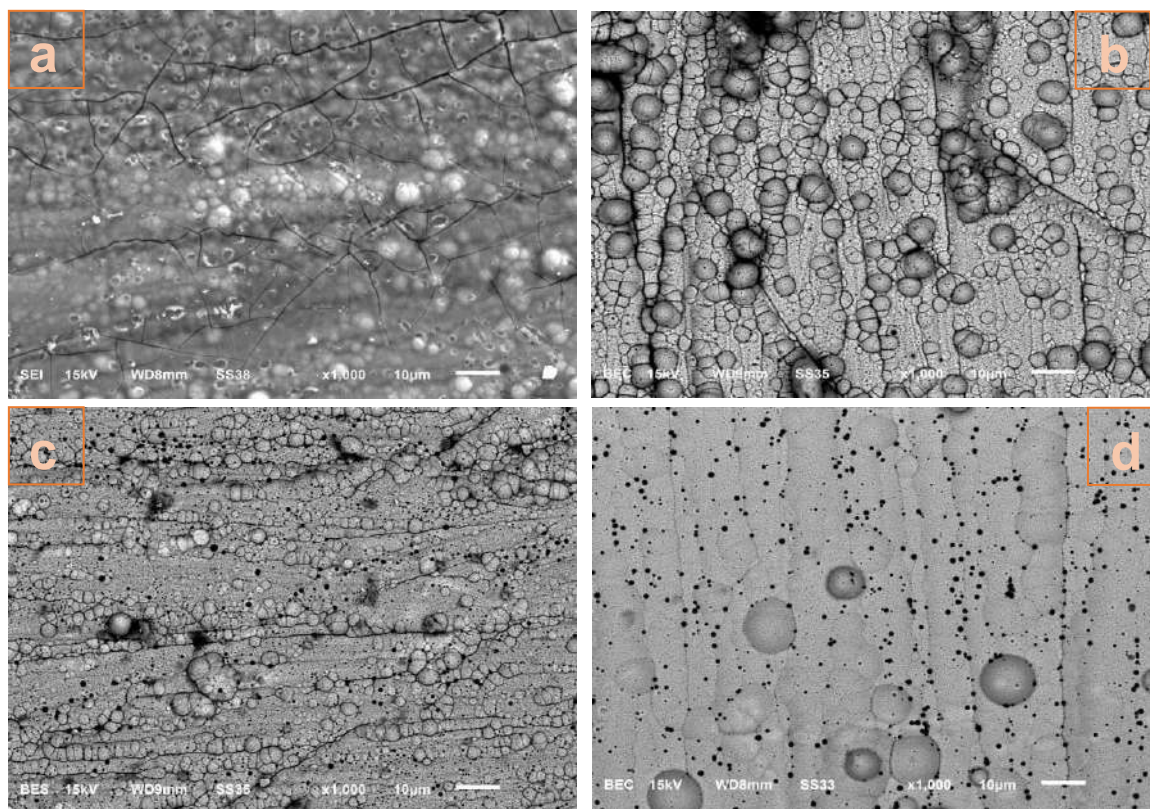


Figura 1. Micrograffías obtenidas por SEM para las capas de: a) Ni-P, b) Ni-P negro, c) Ni-P negro +Ag, d) Ni-P negro, c) Ni-P negro + Ag + Al.

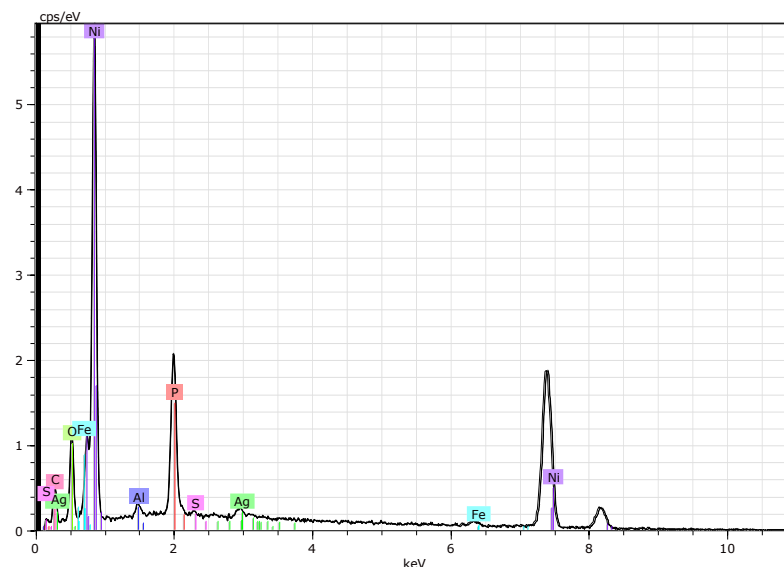


Figura 2. Espectro EDX para el material Ni-P negro con capas nanométricas de Ag y Al.

En la Figura 2, se observa a través de un espectro EDX la presencia de los elementos previamente mencionados: Ni, P, Ag y Al.

La Figura 3 muestra las curvas de polarización potenciodinámicas para las muestras de acero 1018, Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro + Ag y Ni-P negro + Ag + Al.

Los parámetros electroquímicos derivados de la extrapolación de Tafel [12], pendiente catódica (β_c) y pendiente anódica (β_a), potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y velocidad de corrosión (CR) se obtuvieron y se muestran en la Tabla I. Los datos muestran que el acero tiene el valor más alto de velocidad de corrosión, seguido de las muestras de Ni-P negro + Ag + Al y Ni-P negro + Ag y las muestras de Ni-P y Ni-P negro con los valores de CR más bajos. La formación de una capa de óxido sobre el Ni-P negro influye en la protección contra la corrosión lo que provoca una diferencia entre el acero por sí solo y las otras muestras. Sin embargo, el material con capa de aluminio mostró el segundo valor de velocidad de corrosión más alto, esto debido a la adición de la capa metálica al material, sin embargo, ésta cumplirá con su función de proteger la capa nanométrica de plata y el Ni-P negro. Las muestras de Ni-P negro muestran el valor de velocidad de corrosión más bajo, que está relacionado con la morfología semiamorfa del mismo.

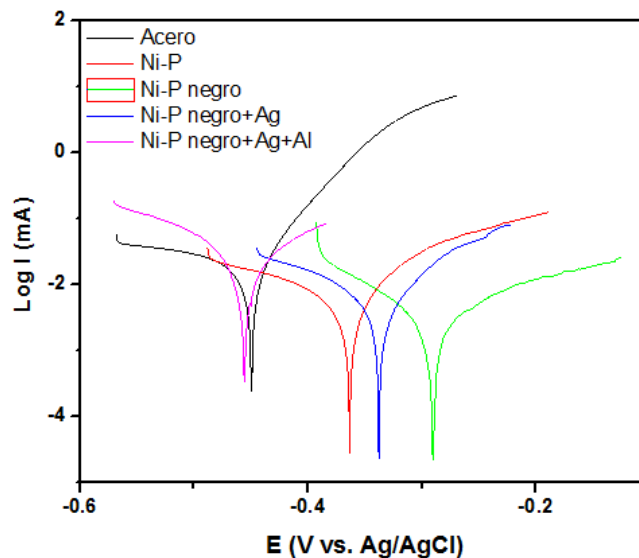


Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos de las curvas de polarización potenciodinámicas de acero, Ni-P, Ni-P negro, Ni-P negro + Ag y Ni-P negro + Ag + Al.

Muestra	$-E_{\text{corr}}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{ A/cm}^2$)	β_a (mV/dec)	β_c (mV/dec)	CR (mmpy)
Acero	448.88	23.91	61.4	480.7	0.28
Ni-P	362.64	5.80	103.9	192.3	0.07
Ni-P negro	292.05	2.46	142.9	91.6	0.03
Ni-P negro + Ag	337.88	6.76	107.3	165.9	0.08
Ni-P negro + Ag + Al	455.89	16.53	130.9	87.4	0.19

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un proceso para el depósito de las capas de Ag y Al, utilizando la técnica PVD, en el que de manera efectiva se depositaron dichos materiales en capas de 7 nm y 5 nm.

La técnica de caracterización de microscopía electrónica de barrido mostró que la morfología del material absorbente solar Ni-P negro presenta significativamente áreas elevadas

desde 20 nm hasta 500 nm y grietas desde 5 nm hasta 100 nm, con 12.8 % wt. de fósforo clasificando este recubrimiento como medio-alto fósforo. De igual manera se observaron poros nanométricos desde 0.1 nm hasta 1 nm aproximadamente, en la superficie de las capas de Ni-P negro, Ni-P negro + Ag y Ni-P negro + Ag +Al. La formación de poros, áreas elevadas y grietas son responsables directamente del aprovechamiento de la radiación electromagnética.

La técnica electroquímica empleada permitió conocer la resistencia a la corrosión generalizada de los sistemas de recubrimientos de la presente investigación, indicando con ella la capacidad de cada capa para resistir al avance del proceso corrosivo al estar expuesto a un medio como el NaCl. La capa nanométrica de aluminio, a comparación del acero, exhibió una elevada resistencia a la corrosión para el material absorbente solar con valores de 0.28 milímetros por año para el acero y de 0.17 milímetros por año para el material Ni-P negro con capas de plata y aluminio mostrando capacidad de protección a la corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo expresan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación mediante el otorgamiento de la beca de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Ebrahimi, S.S. Yazdi, M.H. Najafabadi, F. Ashrafizadeh, *Thin Solid Films*, **592**, 88 (2015).
- [2] M. Heshmati, D. Seifzadeh, P. Shoghi, M. Gholizadeh-Gheshlaghi, *Surf. Coat. Technol.*, **328**, 20 (2017).
- [3] S. Kundu, S. K. Das, P. Sahoo, *Materials Today: Proceedings*, **4**, 379 (2017).
- [4] A.J. Gould, P.J. Boden, S.J. Harris, *Surf. Technol.*, **12**, 93 (1981).
- [5] K. Zhang, L. Hao, M. Du, J. Mi, J. Wang, J. Meng, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **67**, 1282 (2017).
- [6] S. Suman, M. K. Khan, M. Pathak, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **49**, 192 (2015).
- [7] W. Joo, M.S. Park, J.K. Kim, *Langmuir*, **22**, 7960 (2006).

- [8] S.Pillai, K.R.Catchpole, T.Trupke, M.A.Green, *J. Appl. Phys.*, **101**, 93 (2007).
- [9] S.J. Park, S.W. Lee, K.J. Lee, J.H. Lee, K.D. Kim, J.H. Jeong, J.H. Choi, *Nanoscale Res. Lett.*, **5**, 1570 (2010).
- [10] S. Kim, J. Cho, K. Char, *Langmuir*, **23**, 6737 (2007).
- [11] G.M. Brown, G.A. Hope, *J. Electroanal. Chem.*, **405**, 211 (1996).
- [12] G. Bolat, J. Izquierdo, *Corrosion Science*, **98**, 170 (2019).
- [13] J. T. Winowlin Jappes, B. Ramamoorthy, and P. Kesavan Nair, *Journal of Materials Processing Technology*, **169**, 308 (2005).
- [14] J.W. Yoon, J.H. Park, C.C. Shur, S.B. Jung, *Microelectronic Engineering*, **84**, 2552 (2007).
- [15] R.M. Allen, J.B.V. Sande, *Scripta Metallurgica*, **16**, 1161 (1982).

COMPARACIÓN DE LA PÁTINA FORMADA ARTIFICIALMENTE EN ALEACIONES BASE CU

CTS-07

R. González-Parra¹, M. Hernández-Gallegos*, A. Covelo- Villar.

¹División de Ingeniería Mecánica e Industrial, CENISA, Facultad de Ingeniería, UNAM Cd. Universitaria, Av. Universidad 3000, Coyoacán, CDMX, 04510.

*E-mail: mahdz2010@comunidad.unam.mx

RESUMEN

Las aleaciones base Cu generan una capa de productos de corrosión estables denominada como pátina, esta capa protege el sustrato metálico ralentizando los fenómenos de corrosión. En este trabajo se realizó el patinado de Cu, Cu-30Zn y 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn usando métodos electroquímicos. Posteriormente las muestras fueron caracterizadas usando microscopia electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Los resultados obtenidos muestran que la pátina se encuentra formada por una capa de productos de corrosión porosos, de morfología variada. Además, las fases presentes son generadas por la interacción de los componentes de las aleaciones con los iones agresivos del medio circundante, llevando de forma general a la presencia de CuCl, Cu₂Cl(OH)₃, SnO, ZnO, y PbCl₂, las fases identificadas dependen de la composición del sustrato metálico. Por otra parte, la caracterización electroquímica mostró la respuesta de dos constantes de tiempo, siendo la de alta frecuencia asociada a la capa porosa de los productos de corrosión y la observada a media frecuencia con los fenómenos de transferencia de carga. El módulo de impedancia mostró que la probeta 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn presenta la mayor protección a la corrosión seguido del Cu-30Zn y el Cu. Además, los resultados obtenidos fueron ajustados a un circuito eléctrico equivalente compuesto por dos pares de elementos RC en paralelo. El espesor de la pátina fue calculado determinando que el espesor de la pátina obtenido varía de la siguiente forma 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn < Cu < Cu-30Zn.

Palabras Clave: corrosión, bronce, espectroscopia de impedancia electroquímica, pátina.

1. INTRODUCCIÓN

El Cobre y sus aleaciones han sido empleados por la humanidad desde hace 10 000 años por lo cual es un material comúnmente encontrado en yacimientos arqueológicos y es un material fundamental dentro del estudio del Patrimonio Cultural [1]. El estudio científico de las aleaciones base Cu comenzó hace al menos 200 años [2].

De manera general, se ha determinado que el crecimiento de la pátina formada en aleaciones base Cu se da de forma estratigráfica generando una capa de cuprita recubierta por productos de corrosión complejos de cobre formados por la interacción con los iones del entorno [3]. Por otra parte Souissi et al. [4] ha mostrado que la respuesta electroquímica de una aleación base Cu se ve modificada por su composición. De manera similar Zohdy et al. [5] ha indicado para una aleación cuaternaria que la composición de la aleación modifica la resistencia a la corrosión del material mostrando mayor capacidad de protección mientras mayor sea el contenido de cobre. Por otra parte, Muller et al. [6] ha estudiado la influencia del contenido de estaño en la aleación indicando que este incrementa las propiedades protectoras de la pátina. Además, estudios comparativos en diversas aleaciones base Cu empleadas en la realización de esculturas han sido efectuados por Robbiola et al. [7] indicando que la pátina formada muestra diversas propiedades protectoras siendo modificadas por la composición de la pátina.

Los diversos estudios realizados han mostrado que la composición de la aleación es un factor fundamental para la determinación del comportamiento a la corrosión y protección ofrecida por la pátina. Por lo que, a pesar del amplio trabajo realizado por diversos autores para estudiar el comportamiento a la corrosión de las aleaciones base Cu, aún existen pocos reportes enfocados en el estudio comparativo de las propiedades protectoras de las pátinas formadas en diversos grupos de aleaciones. El objetivo de este trabajo consiste en la determinación de las capacidades protectoras de la pátina formada de manera artificial en una serie de probetas base Cu, siendo empleadas 99% Cu, Cu-30Zn y 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Obtención de las probetas

2.1.1. Preparación de las muestras

Se obtuvieron probetas de una barra de aleación comercial de bronce conocida como bronce 555 de composición 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn, y de una barra de latón de composición Cu-30Zn, con las dimensiones 10 mm de alto por 12.7 mm de diámetro. Además de las obtenidas para una lámina de Cu puro con dimensiones de 20 mmx20 mm x 1 mm. Las probetas fueron incrustadas en resina epóxica para controlar el área expuesta y para asegurar el contacto eléctrico, un alambre de Cu fue anclado mecánicamente al material. Posteriormente, las muestras fueron lijadas hasta grado 1000 por medio de papel abrasivo, enjuagadas en agua destilada, desengrasadas con etanol y secadas bajo un chorro de aire caliente.

2.1.2. *Patinado artificial*

Las muestras fueron patinadas artificialmente por medio de la polarización constante a 200 mV durante 30 minutos, por medio de un potenciostato Autolab PGSTAT 204 empleándose una celda de tres electrodo. Brevemente, la probeta fue usada como electrodo de trabajo (WE), una lámina de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de calomel (SCE) como referencia. El electrolito empleado fue una solución 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ con un pH 8 a presión y temperatura ambiente.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. *Técnicas de Caracterización Superficial*

Las pátinas fueron caracterizadas por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) empleando un equipo JEOL JSM 5900 con un voltaje de aceleración de 20 kV acoplado a una sonda EDS. Además, las fases presentes fueron identificadas usando difracción de rayos X (XRD) empleando un equipo Rigaku Ultima IV empleando radiación de Cu ($\lambda\alpha=0.1540$ nm) con un barrido de $2\theta=25^\circ$ hasta $2\theta=80^\circ$.

2.2.2. *Espectroscopia de Impedancia Electroquímica*

El comportamiento a la corrosión fue evaluado por medio de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), empleándose las condiciones descritas en la sección anterior. Además, para EIS se realizó un barrido en frecuencia desde 100 kHz hasta 0.01 Hz, aplicando una perturbación

sinusoidal de 10 mV y adquiriendo 10 puntos por década. Por otra parte, dicha técnica electroquímica fue realizada en una jaula de Faraday para evitar las perturbaciones electromagnéticas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la morfología obtenida para las diversas probetas base Cu. La pátina formada en el Cu puro (Fig. 1a-b) muestra la existencia de diversos productos de corrosión de morfología variada, observándose la presencia de cristales de tipo acicular entre productos de corrosión de mayor tamaño. Además, se observa que los cristales aciculares forman una red porosa sobre la superficie de la muestra. Para la pátina formada sobre latón (Fig. 1c-d) se observa la presencia de cristales aciculares que forma una estructura tridimensional porosa, además de exhibir la presencia de diversas capas, indicando un crecimiento estratigráfico de los diversos productos de corrosión. También se observa la presencia de productos de corrosión tetragonales los cuales son cubiertos por la red formada por los cristales de morfología acicular. La pátina formada en el bronce Fig. 1e-f, muestra productos de corrosión de apariencia porosa y morfología similar a la de la coliflor. Por otra parte, se identificaron zonas donde la pátina muestra la existencia de cristales de apariencia triangular.

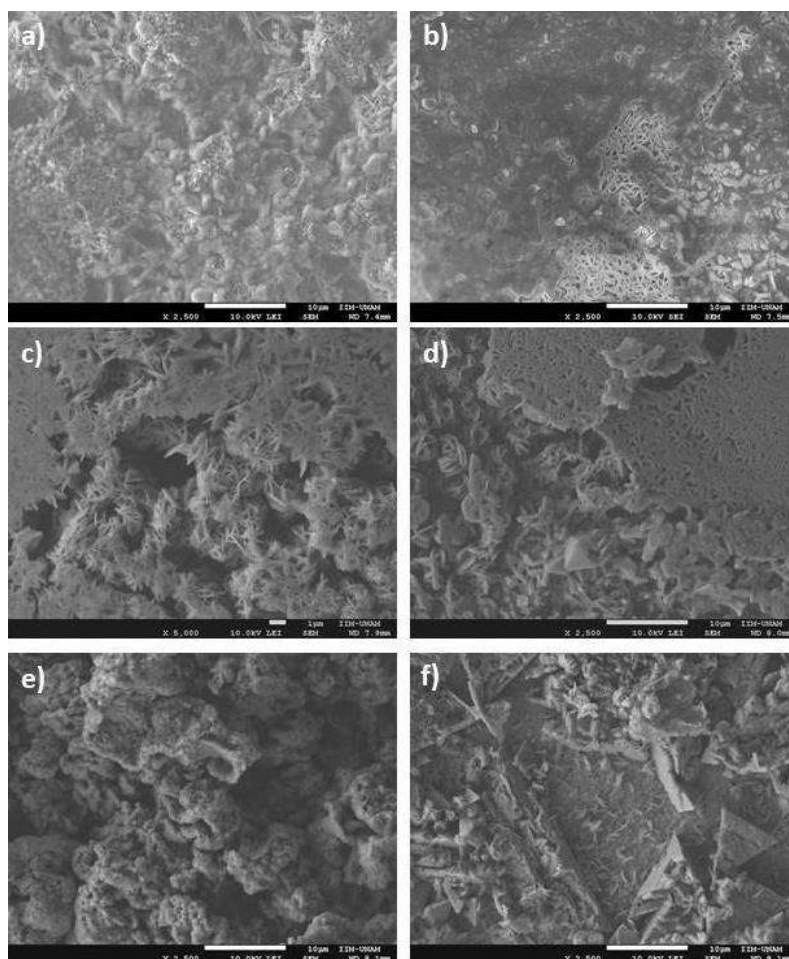


Figura 1. Patina formada a 200 mV en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃ en una probeta de Cu puro (a-b), latón (c-d) y bronce (e-f).

También, la composición elemental de los productos de corrosión fue obtenida por medio de EDS, determinándose de forma general la presencia de Cl, Cu, O, Sn y Pb. El análisis puntual realizado en los diversos productos de corrosión indica que los cristales de morfología acicular (Fig. 1b-c) se encuentran compuestos por Cu y Cl, mientras que los productos de corrosión de la Fig. 1e se componen de Cu, Cl, Sn y Pb. Con el objetivo de determinar las fases que componen la pátina, las probetas fueron caracterizadas por XRD. La Figura 2 exhibe las fases determinadas indicando la presencia de nantokita y paratacamita, además de cloruro de plomo y óxido de zinc dichas fases concuerdan con la composición elemental determinada por EDS, excepto por la presencia de Zn la cual no fue detectada por EDS. En resumen, se observa que las fases cristalinas formadas y su morfología se relacionan completamente con los componentes de la aleación base. Sin embargo, en su mayoría los productos de corrosión formados corresponden a

la interacción del Cu con los iones agresivos contenidos en la disolución, los cuales conllevan a la formación de una pátina porosa sobre la superficie de la aleación.

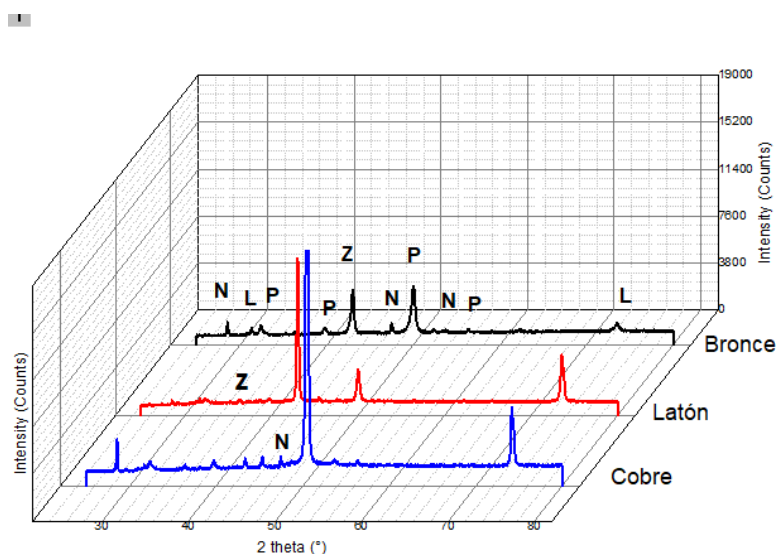


Figura 2. Patrón de difracción de las probetas base Cu patinadas artificialmente, N: CuCl , P: $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, L: PbCl_2 , Z: ZnO , S: SnO .

La Figura 3 muestra el diagrama de módulo de impedancia y ángulo de fase obtenido para las pátinas formadas artificialmente. El módulo de impedancia exhibe que la composición de la aleación modifica la impedancia total de la pátina formada, a lo largo de todo el barrido de frecuencia efectuado, indicando una mayor capacidad de protección para la pátina de las probetas Cu-30Zn y 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn. Por otra parte, el ángulo de fase muestra la presencia aparente de al menos dos constantes de tiempo, siendo la primera de ellas medianamente evidenciada en la región de alta frecuencia (10^5 Hz) y la segunda en la región de media-baja frecuencia (10^1 Hz) las cuales se encuentran claramente definidas en la curva obtenida para la probeta Cu-Pb-Sn-Zn. La protección ofrecida por la pátina conlleva al aumento de la resistencia a la corrosión del material, la cual se asocia con el límite del módulo de impedancia a baja frecuencia [8], indicando que las probetas con elementos aleantes presentan mayor resistencia que el Cu puro. Cabe destacar, que la constante de tiempo a alta frecuencia se asocia con la presencia de una capa de productos de corrosión del tipo poroso [9], lo cual se ha evidenciado con la morfología exhibida en la Figura 1. Por otra parte, la protección ofrecida por la pátina se encuentra relacionada con el efecto barrera que esta ejerce hacia el sustrato, ya que el incremento del espesor de la pátina disminuye el acceso de los iones a la superficie metálica ralentizando las

reacciones asociadas a la corrosión del sistema, lo cual concuerda con lo observado en las Figura 1a, 1c y 1e, las cuales muestran que la presencia de los elementos aleantes modifica la morfología y los productos de corrosión formados.

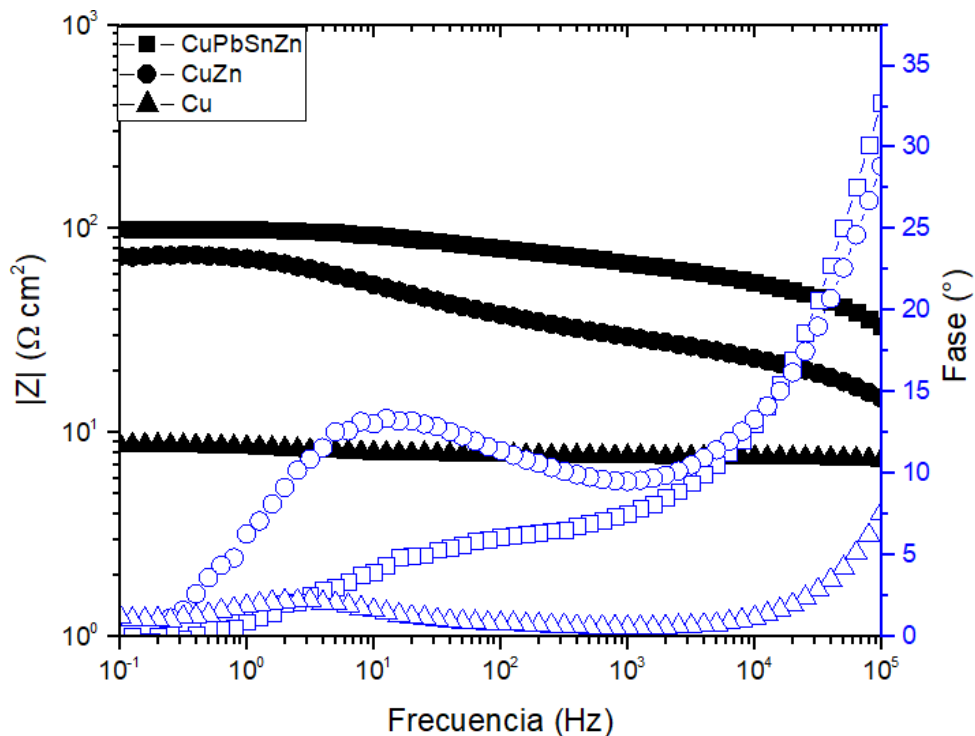


Figura 3. Módulo de impedancia y ángulo de fase obtenido para las aleaciones base Cu patinadas artificialmente en 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃.

Los resultados de EIS fueron ajustados al circuito eléctrico equivalente de la Figura 3b y se muestran en la Tabla I.

Tabla I. Parámetros obtenidos del ajuste al circuito eléctrico equivalente.

Probeta	Rox Ωcm ²	CPEox S*s ⁿ	n1	Rct Ωcm ²	CPEdl S*s ⁿ	n2
Cu	17.5	13.6x10 ⁻⁶	0.48	32	0.159	0.36
Cu-30Zn	28.8	1.9x10 ⁻⁶	0.49	97	0.00131	0.51
85.5Cu- 4.2Pb-4.5Sn- 5.7Zn	35.29	8.46x10 ⁻⁶	0.51	112	0.00379	0.47

Los parámetros mostrados en la Tabla I indican que las propiedades protectoras de los productos de corrosión, asociados a los parámetros R_{ox} y CPE_{ox} , varían respecto a la composición de la aleación, siendo menores para el Cu puro. Además, este comportamiento se ve reflejado en la resistencia a la transferencia de carga del material, manteniéndose la misma tendencia. Cabe destacar que el valor cercano a 0.5 del parámetro n_1 indica que la formación de la capa de productos de corrosión ha sido por difusión [9].

Por otra parte, la Figura 2, muestra el espesor de la pátina y la resistencia a la polarización (R_{pol}). El espesor fue calculado por medio de la capacitancia obtenida empleando la ecuación:

$$C = \frac{\epsilon \epsilon_0}{\delta} \quad (1)$$

De donde ϵ representa la constante dieléctrica de la pátina con un valor de 80 para una pátina hidratada, ϵ_0 se asocia a la permitividad del vacío con un valor de $8.85 \times 10^{-14} \text{ Fcm}^{-1}$ y δ es el espesor de la capa del dieléctrico y A es el área expuesta al electrolito [9]. Mientras que la resistencia a la polarización, fue obtenida por medio del límite del módulo de impedancia a baja frecuencia [8]. Los resultados obtenidos muestran que el espesor de la pátina formada en la aleación Cu-30Zn es superior al formado en la muestra de Cu y la 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn. Además, se observa que la adición de elementos aleantes modifica la R_{pol} de las aleaciones base Cu, siendo mayor en la aleación 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn, este fenómeno puede atribuirse al efecto protector de los productos de corrosión de los componentes de la aleación tales como SnO y ZnO [6,10], los cuales, aunado a la formación de la pátina, proporcionan una mayor protección a la corrosión de la aleación base.

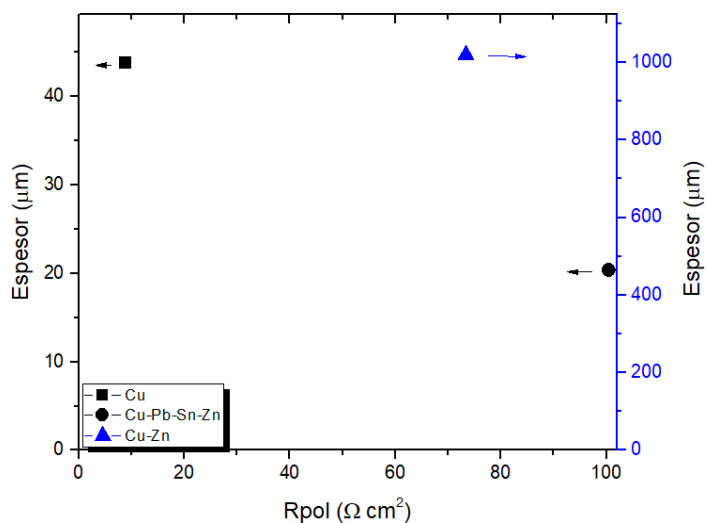


Figura 4. Espesor vs. Resistencia a la polarización obtenida para las aleaciones base Cu.

En resumen, las pátinas formadas en las aleaciones base Cu consisten en una capa porosa de productos de corrosión formada por difusión, la cual incrementa la resistencia a la corrosión del material disminuyendo la disolución del metal base. Los componentes de la aleación propician la formación de pátinas con mejores capacidades protectoras en comparación con el Cu puro.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización morfológica, composicional y electroquímica de una serie de aleaciones base Cu patinadas artificialmente por medio de polarización constante en una disolución de 0.1 M NaCl + 0.01 M NaHCO₃. Los resultados obtenidos indican que la pátina formada presenta diversos productos de corrosión de morfología variada siendo identificadas estructuras de tipo acicular, triangular y tipo coliflor que conllevan a la formación de una red porosa de productos de corrosión. Además, se observa que los productos de corrosión están formados por la interacción del electrolito agresivo con los componentes de la aleación, determinándose la existencia de fases como nantokita (CuCl), paratacamita (Cu₂Cl(OH)₃), óxido de zinc (ZnO), cloruro de plomo (PbCl₂) y óxido de estaño (SnO), lo cual concuerda con la composición elemental determinada usando EDS. Por otra parte, la pátina formada en las diversas muestras presenta la respuesta de un electrodo de tipo poroso y se encuentra formada por

difusión. Las capacidades protectoras de la pátina y la resistencia a la corrosión de las probetas varían con la composición de la aleación, siendo mayores para las aleaciones 85.5Cu-4.2Pb-4.5Sn-5.7Zn y Cu-30Zn. Por otra parte, el espesor de la pátina formada varía para cada una de las composiciones de la siguiente manera $85.5\text{Cu}-4.2\text{Pb}-4.5\text{Sn}-5.7\text{Zn} < \text{Cu} < \text{Cu}-30\text{Zn}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto PAPIIT, DGAPA-UNAM (2020-2022) IN100920 “Investigación y caracterización morfológica de material metálico arqueológico – Desarrollo de una propuesta de datación” por los recursos para realizar esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Çukur, S. Kuş, *J. Archaeol. Sci.*, **16**, 225 (1989).
- [2] D. Dungworth, *J. Archaeol. Sci.*, **24**, 901 (1997).
- [3] L. Robbiola, JM. Blengino, C. Fiaud, *Corros. Sci.*, **40**, 2083 (1998).
- [4] N. Souissi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki, *Mater. Corros.*, **55**, 284 (2004).
- [5] K. Zohdy, M. Sadawy, M. Ghanem, *Mater. Chem Phys.*, **147**, 878 (2014).
- [6] J. Muller, G. Lorang, E. Leroy, B. Laik, I. Guillot, *Corr. Eng. Sci. Tech.*, **45**, 322 (2010).
- [7] L. Robbiola, K. Rahmouni, C. Chiavari, *Appl. Phys.*, **92**, 161 (2008).
- [8] M. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, 2nd Ed., John Wiley & Sons, Inc., N.J. USA, (2008).
- [9] R. Hernández, I. Aoki, B. Tribollet, H. de Melo, *Electrochim. Acta*, **56**, 2801 (2011).
- [10] E. Berretti, N. Calisi, A. Capaccioli, L. Capozzoli, A. Hamouda, A. Giaccherini, A. Lavacchi, *Corros. Sci.*, **175**, 108898 (2020).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE PALADIO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE PLATINO CTS-O8

A.S. Bravo Rodriguez¹, L.H. Mendoza-Huizar^{1*}, G.A. Álvarez Romero,
S. González Montiel, M. Rivera²

¹Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hgo. México.

²Instituto de Física. Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, México.

*E-mail: adrian.said.chem.br@gmail.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio electroquímico con el fin de determinar el comportamiento del proceso de electrodeposición de Pd sobre un ultramicroelectrodo (UME) de Platino a partir del sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl. Del estudio estudio voltamperométrico se identificaron picos de corriente en el barrido catódico que se asociaron al Pd electrodepositado y los picos observados en el barrido anódico se asociaron a la disolución de Pd. Una vez determinados los valores del potencial de cristalización, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico, en el cual los transitorios reflejaron la carga de la doble capa así como un crecimiento y nucleación del tipo 3D sobre la superficie del UME. Como conclusiones se tiene que el proceso de electrodeposición de Pd en este sistema se encuentra controlado por difusión. Mediante ajustes no lineales de los transitorios experimentales, utilizando el modelo de nucleación y crecimiento propuesto por Hölze et al, fue posible calcular el valor del coeficiente de difusión.

Palabras Clave: Ultramicroelectrodo, Difusión, Nucleación, Difusión.

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento de datos en medios magnéticos ha experimentado un crecimiento impresionante, con un aumento de varios órdenes de magnitud en los últimos 50 años [1]. Es por ello que el desarrollo tecnológico a promovido nuevos desafíos, con el fin de obtener materiales con nuevas características que permitan la miniaturización, por ejemplo el caso de memorias, discos duros, dispositivos de menor tamaño, las cuales permiten un mayor almacenamiento y procesamiento de datos. Particularmente los materiales nanoestructurados ferromagnéticos (MN), hablando desde un punto de vista científico, tecnológico y comercial poseen un gran valor, debido a sus propiedades magnéticas [2-6].

En la actualidad, se tiene un gran interés por los materiales construidos a base de Pd, esto debido a sus potenciales aplicaciones tales como en la fabricación de celdas de combustible [7], reacciones redox [8], catálisis [9]. Adicionalmente, el Pd a temperatura ambiente presenta la habilidad de absorber hasta 900 veces su volumen de hidrógeno. Es interesante mencionar que el Pd en estado macroscópico no es magnético. Sin embargo, cuando se encuentra en forma de nanopartículas o películas delgadas puede presentar ferromagnetismo [10]. Dada la importancia de lo antes mencionado, se han investigado una gran variedad de métodos de síntesis del mismo. Sin embargo, la electrodeposición de las nanopartículas de Pd [11], es un método viable para la obtención de películas delgadas metálicas, cuyas propiedades son de gran importancia en la industria electrónica. Esta técnica presenta ventajas importantes con respecto a las demás técnicas tales como su bajo costo, es sencilla de implementar y solo se requiere modificar variables macroscópicas tales como concentración, corriente eléctrica, voltaje y temperatura. Adicionalmente, la electrodeposición permite la posibilidad de investigar el mecanismo de crecimiento de la nucleación al estado de formación de películas delgadas [12].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

Por medio de estudios termodinámicos (Diagramas de Zonas de Predominio y de Pourbaix), se llevó a cabo el diseño del baño electrolítico para establecer las concentraciones de aniones y cationes, y así identificar las especies químicas presentes en las condiciones de trabajo establecidas. Esto debido a que el tipo y concentración de las especies químicas, puede inducir cambios en la cinética de electrocristalización. La temperatura de trabajo fue 25°C, el electrodo de trabajo utilizado fue un Ultramicroelectrodo de Platino Comercial marca BASI® modelo MF-2151 con un diámetro de 25 μm .,. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl (KCl sat). El equipo utilizado fue un bipotenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370, versión 4.44.44.08. Antes de llevar a cabo cada experimento el electrodo fue lavado con agua desionizada; posteriormente la solución fue desoxigenada mediante burbujeo con N_2 por 15 minutos antes de cada experimento. El baño está conformada por 0.001 $\text{PdCl}_2 + 0.1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH de 5. El estudio voltamperométrico se llevó a cabo en el rango de potencial que va de los 600 a los -300 mV, con velocidades de 10 hasta los 300 mVs^{-1} . Se registraron los transitorios corriente-tiempo en el rango de potencial -0.85 V a -0.10 V para así poder determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica. Una vez obtenidos los transitorios experimentales se ajustaron al modelo de nucleación y crecimiento de Hölze et al reportado en la literatura [13].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis Termodinámico de la Solución

En la figura 1 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema derivado para el baño electrolítico empleado en el presente trabajo. Las especies químicas predominantes, bajo las condiciones experimentales de trabajo son: $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ y $[\text{Pd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ para un pH de 5 y 8 respectivamente.

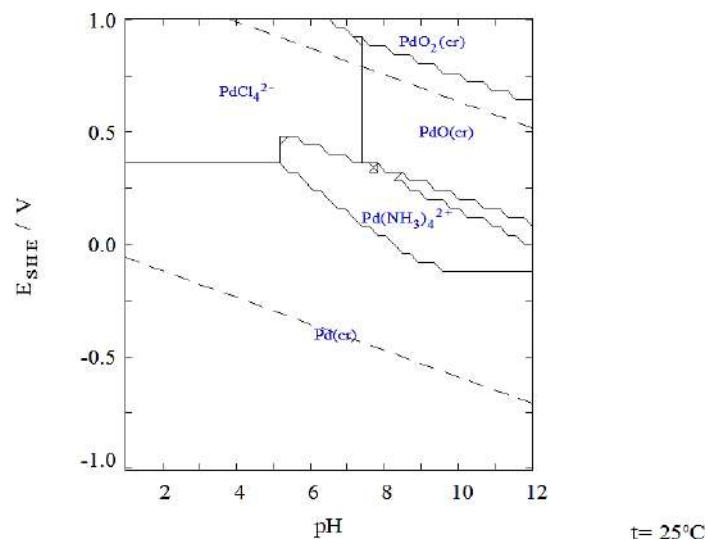


Figura 1. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II). $[Cl^- = 1.00 M]$ $[Pd^{2+} = 0.001 M]$ $[NH_3 = 1 M]$

3.2. Estudio Voltamperométrico

En la Figura 2, se muestra una familia de voltamperogramas, registrados a distintas velocidades de barrido a partir del sistema UME Pt 25 μm /0.001 M $PdCl_2$ + 1 M NH_4Cl pH=5, el barrido se inició en el potencial de corriente nula, alrededor de 0.7 V culminando en -0.3 V. Se puede apreciar que hay un incremento en el valor de la densidad corriente conforme disminuye la velocidad de barrido, esto sugiere que se tiene una reacción lenta, lo que probablemente causa que se favorezca la transferencia electrónica a bajas velocidades de barrido, ver Figura 2 y Figura 3a y 3b.

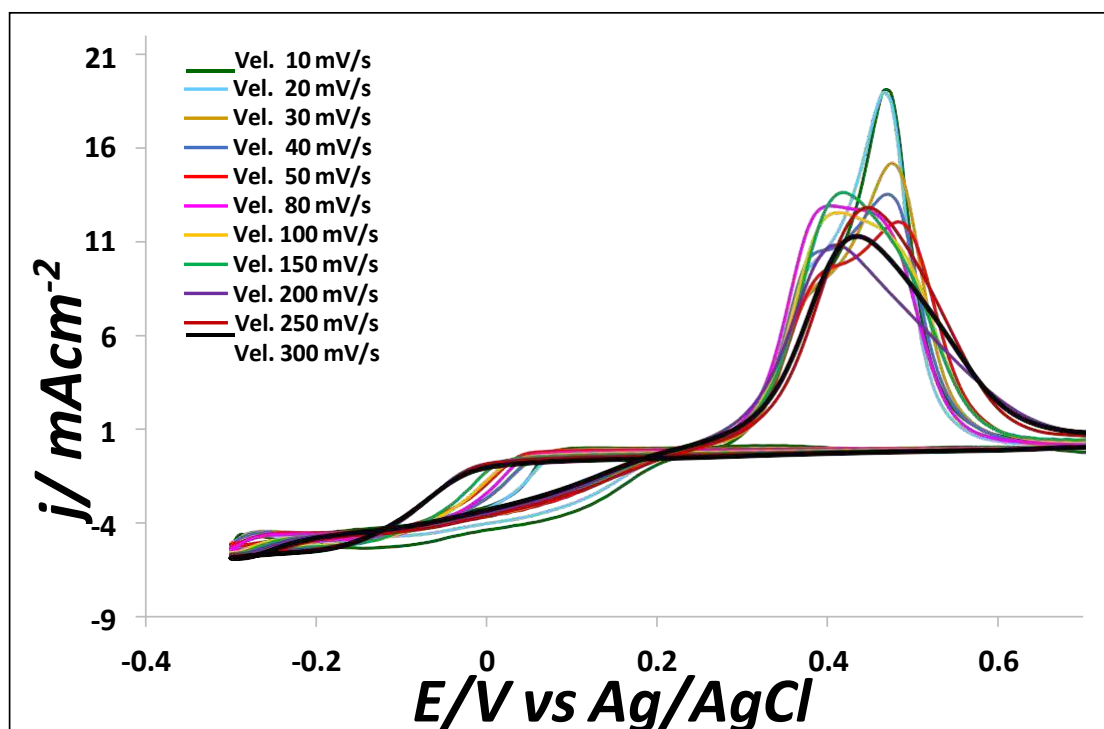


Figura 2. Conjunto de Voltamperogramas obtenidos a una temperatura de 25°C, a distintas velocidades de barrido. Sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

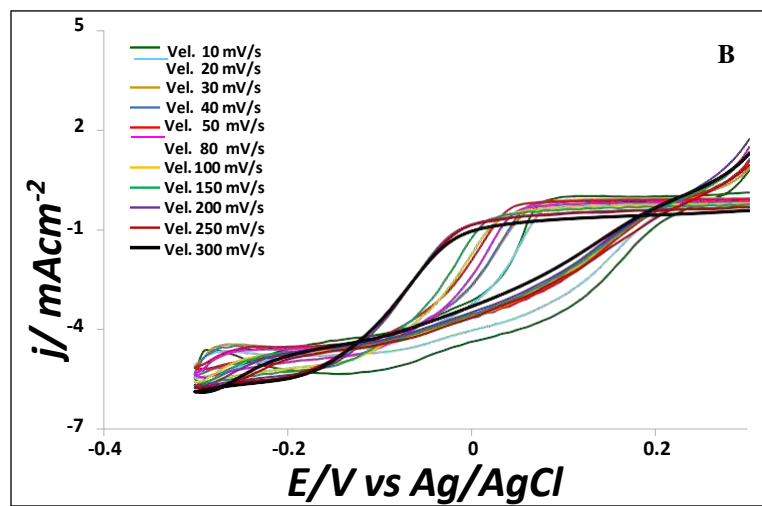
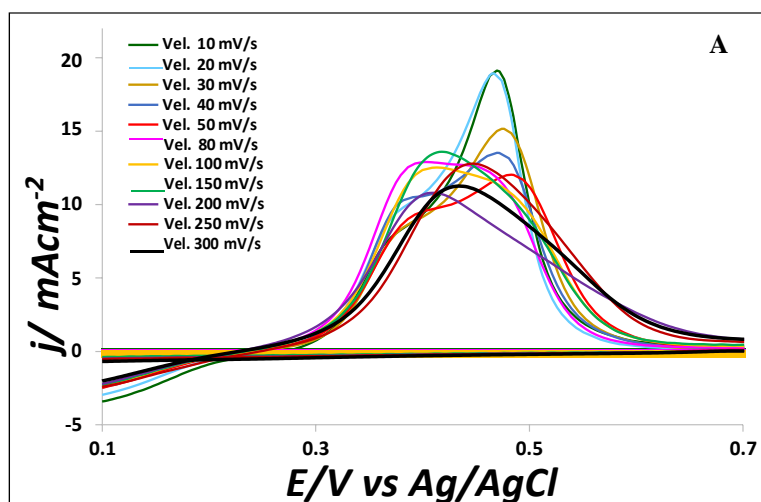


Figura 3. Ampliaciones a regiones seleccionadas de los voltamperogramas replotados en la Figura 2. Sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl pH=5.

La Figura 4, muestra un voltamperograma registrado a una velocidad de barrido de 200 mV s^{-1} . El barrido de potencial se inició en la corriente nula donde no se observan procesos electroquímicos en la superficie del electrodo (0.6 V). Durante el barrido directo hacia la región catódica se puede apreciar el inicio de disminución de la corriente (E_{cris}), lo cual se debe al proceso de electrocristalización, continuando el barrido se visualiza la formación de un pico A en -0.15 V el cual esta asociado al inicio del proceso de reducción de Pd^{2+} a Pd^0 . En -0.3 V ($E_{\text{c}}, J_{\text{c}}$), se invierte el sentido del barrido hacia la región anódica y se detecta un potencial de cruce (-0.1 V E_{cruce}), mismo que se ha relacionado con un efecto autocatalítico del sistema [14]. El proceso continúa hacia la región anódica, donde se determina un segundo potencial de cruce en 0.1 V (E_{equia}), que puede atribuirse al potencial de equilibrio aparente del sistema Pd/Pd^{2+} . Continuando en esa dirección fue posible observar un hombro B y un pico C en 0.2 V y 0.45 V respectivamente, que se puede asociar con la disolución del paladio electrodepositado durante el barrido directo. Ver Figura 4.

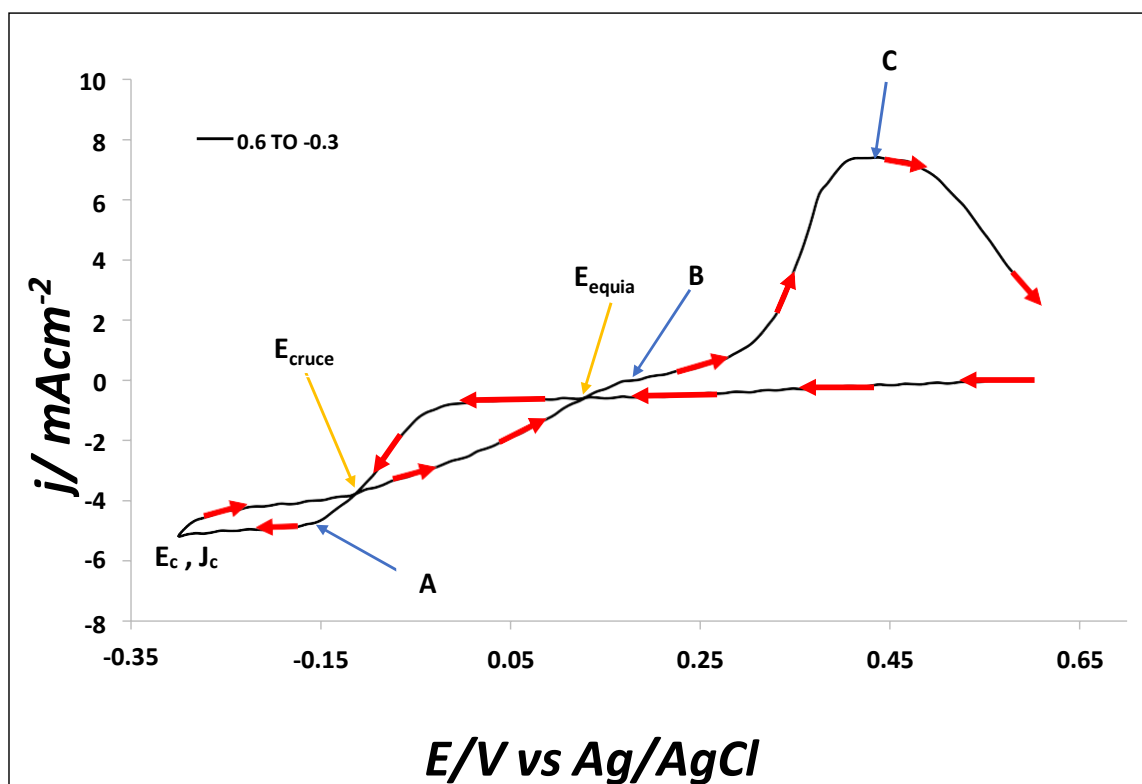


Figura 4. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema UME Pt $25 \mu\text{m}$ / $0.001 \text{ M PdCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a una velocidad de barrido de 200 mV/s . A una temperatura de 25°C . $\text{pH}=5$.

3.3. Estudio Cronoamperométrico

Con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl_2 + 1M NH_4Cl , se aplicó un pulso de potencial durante 30 segundos, al sistema suficiente como para causar la reacción electroquímica, es por ello que se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permite estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. En la Figura 5 se muestra la familia de transitorios obtenidos a distintos potenciales aplicados en el que se aprecia un decaimiento exponencial. Es interesante notar que estos transitorios no exhiben las características típicas de un proceso de nucleación y crecimiento 3D [15], tales como la formación de un máximo de corriente y un decaimiento exponencial hasta alcanzar un valor constante. Con la intención de verificar si efectivamente se estaba teniendo el proceso de reducción en los potenciales aplicados al sistema, se compararon los transitorios con aquellos obtenidos en el electrolito soporte. En la Figura 6, se muestra una de estas comparaciones, la diferencia de corriente sugiere que la misma se debe al proceso de reducción de Pd^{2+} en el medio.

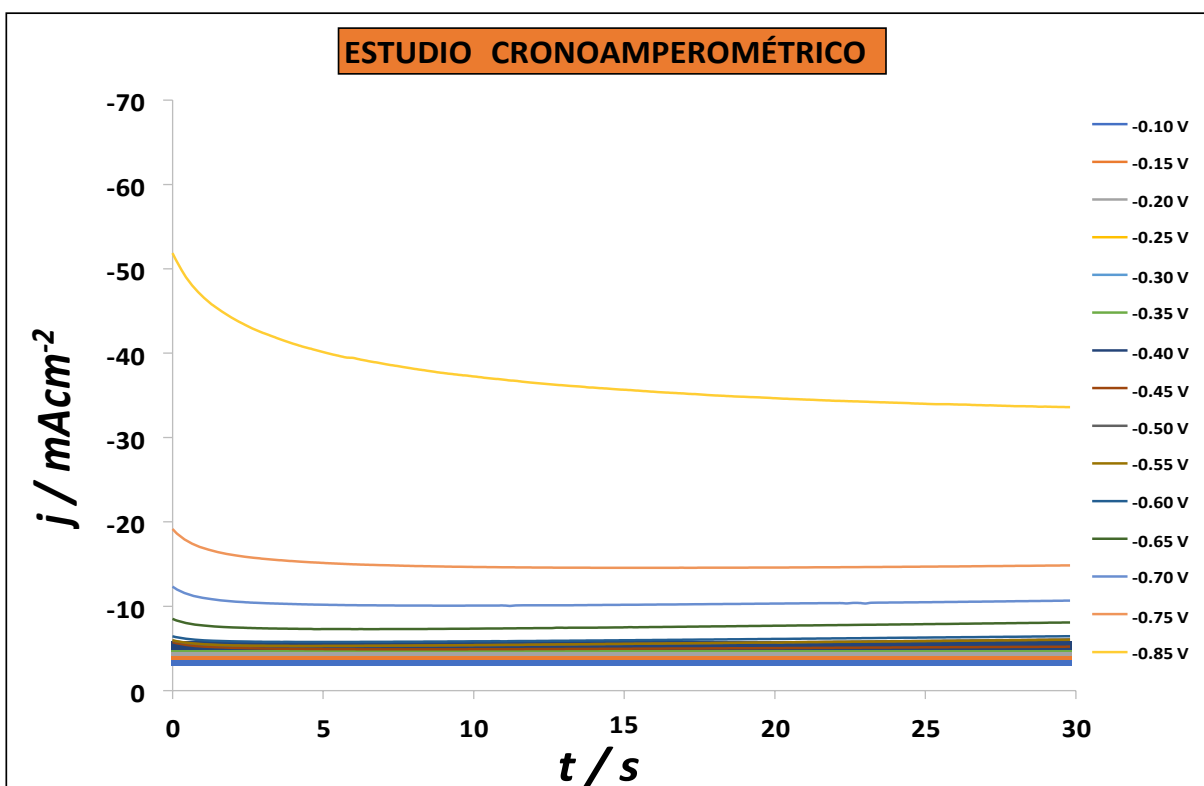


Figura 5. Cronoamperograma que muestra el trazado de la corriente contra tiempo, obtenido a diferentes pulsos de potencial del sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl pH=5.

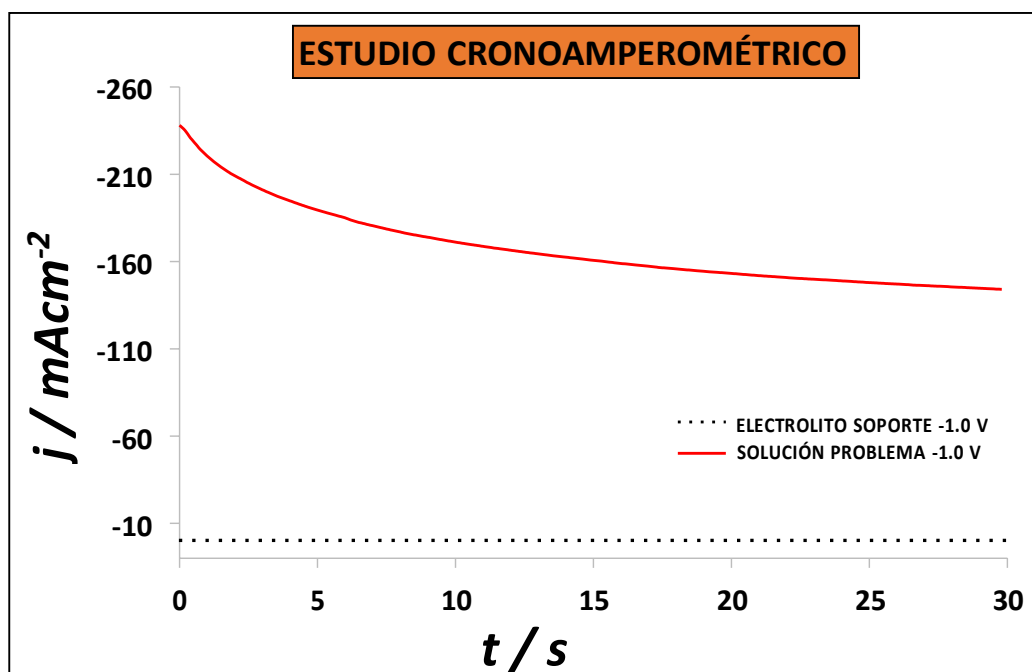


Figura 6. Comparativa electrolito soporte vs Solución con Paladio del Sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl_2 +1 M NH_4Cl . pH=5.

3.3.1.1. Determinación de los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento.

El análisis de los transitorios experimentales reportados en la Figura 5, se analizaron utilizando la ecuación de Cottrell [16]. Sin embargo, esta fue incapaz de predecir el comportamiento global de los transitorios reportados en la Figura 5. Probablemente debido a la existencia de un proceso adicional al debido a la corriente faradaica [13]. Dado lo anterior se propone que la densidad de corriente total de los transitorios consiste en dos partes: la densidad de corriente capacitiva, j_{dl} (corresponde a la carga de la doble capa), y una densidad de corriente Faradaica, j_F (que corresponde a la tasa de deposición del metal). Es por ello que el modelo de Hölze et al, propone que la corriente asociada a la carga de la doble capa viene dada por $j_{dl} = k_1 \exp(-k_2 t)$ [17], donde $k_1 = k_2 Q_{ads}$ que es la densidad de carga debida al proceso de adsorción, mientras que, según la forma del transitorio, j_F debe predecirse mediante la ecuación de Cottrell. Por lo tanto, se propone que la corriente total (j_T) del transitorio puede predecirse mediante la ecuación 1.

$$j_T = j_i + j_f = k_1 \exp\left(-k_2 \frac{t}{\sqrt{\pi t}}\right) \frac{C\sqrt{D}}{\sqrt{\pi t}} \quad (1)$$

En las ecuaciones anteriores n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), C la concentración del metal en mol/cm^3 , D (cm^2s^{-1}) es el coeficiente de difusión, t es el tiempo transcurrido en el transitorio. La Figura 7, muestra una comparación de un transitorio experimental obtenido con uno teórico generado a través de la ecuación (1), note que el transitorio teórico compara favorablemente con el experimental, lo que sugiere que el modelo propuesto es aplicable. En la Tabla 1 se presenta el valor del coeficiente de difusión obtenido a través de los ajustes no lineales de los transitorios experimentales a los teóricos generados a través de la ecuación (1).

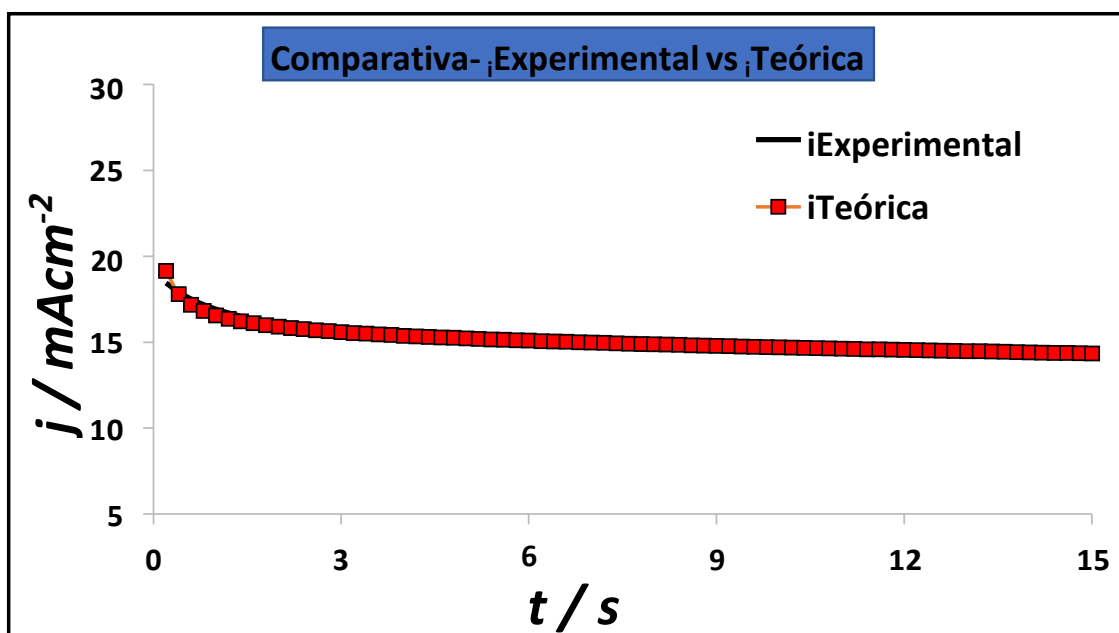


Figura 7. Ajuste no lineal a partir de un transitorio a -0.75 V utilizando el modelo de Hölze et al.

Tabla I. Parámetros cinéticos obtenidos a partir del modelo de Hólze et al. Sistema UME Pt 25 μm /0.001 M PdCl₂ +1 M NH₄Cl. pH=5.

Potencial Aplicado V	Coefficiente de Difusión /cm ² s ⁻¹
-0.85	4.97X10 ⁻⁰⁴
-0.80	1.80 X10 ⁻⁰⁴
-0.75	7.20 X10 ⁻⁰⁵
-0.70	1.99 X10 ⁻⁰⁵
-0.65	3.44 X10 ⁻⁰⁶
-0.60	6.31 X10 ⁻⁰⁷
-0.55	6.36 X10 ⁻⁰⁷
-0.50	6.40 X10 ⁻⁰⁷
-0.45	7.79 X10 ⁻⁰⁷
-0.40	7.00 X10 ⁻⁰⁷
-0.35	7.15 X10 ⁻⁰⁷
-0.30	7.25 X10 ⁻⁰⁷
-0.25	7.28 X10 ⁻⁰⁷
-0.20	7.45 X10 ⁻⁰⁷
-0.15	7.45 X10 ⁻⁰⁷
-0.10	1.95 X10 ⁻⁰⁸

4. CONCLUSIONES

A partir del estudio voltamperométrico se pudo determinar que los picos observados en el barrido directo se pueden asociar al Pd electrodepositado en la superficie del UME y los picos observados al momento de invertir el barrido hacia la zona anódica se asociaron a la disolución del Pd electrodepositado previamente. La forma de los cronoamperogramas obtenidos mediante la aplicación de un pulso de potencial, sugieren que el transitorio total está formado de una parte capacitiva y una faradaica.

5. AGRADECIMIENTOS

Al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopia Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por los apoyos otorgados para la realización del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, pp. 1-18, Vol. 25., Wiley, Publishers, N.Y. (2016).
- [2] J. A. Rodriguez, *Physical and chemical properties of bimetallic surfaces*, p. 223, Vol. 24, Surf Science (2016).
- [3] G. Woiciech, P and P. Edwards, *Jump Chemical Reviews.*, **104**, 1283 (2004).
- [4] M. Yamauchi, H. Kobayashi, and Kitagawa, *Chem Physics Chemistry.*, **256** (2016).
- [5] P. Lira Gómez, U. Ramírez García Corea, E. García Sánchez, *Minerales, materiales y medio ambiente*, Pg. 25, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Zacatecas, (2014).
- [6] M. Rivera, C.H. Rios-Reyes, L.H. Mendoza-Huizar, *Applied surface science.*, **1754** (2016).
- [7] C. Bianchini and P.K. Shen, *Chem Rev.*, **109** (2009).
- [8] S. A. Miscoria, G. D. Barrera, and G.A. Rivas, *Electroanalysis.*, **981** (2002).
- [9] G. A. Somorjai, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis.*, **25** (1994).
- [10] C. K. Lai, Y. Y. Wang and C. C. Wan, *Electroanalytic Chemistry*, **267** (2016).
- [11] S. Granjeaud, K. Yckache, M. Davez, A. Humbert and C. R. Henry, *Microstructures*, **409** (2016).
- [12] M. Rezaei, S. H. Tabaian, and D.F. Haghshenas, *Electrochem. Acta*, **381** (2013).
- [13] M. Hernández, L.H. Huizar, C.H. Ríos, G. Álvarez, M. Rivera and S. González, *Croatia Chemica*, **94** (2021).

- [14] N. Ramos, L.H. Huizar, C.H. Ríos, E. García, P. de Lira, *Minerales, materiales y medio ambiente*, **74** (2014).
- [15] B. R. Sharifker, G. Hills, *Electrochim*, **879** (1983).
- [16] A. Bard y L. Faulkner, *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*, p. 263, Vol. 1, 2nd Ed., John Wiley and Sons, Phoenix (2001).
- [17] M. H. Hözle, V. Zwing, D. M Kolb, *Electrochim Acta*, **40** (1995).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE JUNTAS SOLAPADAS DE ALEACIÓN DE ALUMINIO 7075-T6 CON ACERO MICROALEADO DE DOBLE FASE PARA LA INDUSTRIA AUTOMOTRIZ

CTS-O9

V. Torres Mendoza^{1*}, J. Genescá Llongueras², R. Mayen Mondragón²

¹Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química

²Polo Universitario de Tecnología Avanzada de la UNAM, Facultad de Química

*E-mail: vianeytm@unam.mx

RESUMEN

Este estudio tiene como propósito evaluar el efecto galvánico de juntas solapadas de una aleación de aluminio 7075-T6 (AA7075-T6) con un acero microaleado de doble fase (AMDF) utilizando la técnica de curvas de polarización potenciodinámicas. Se simularon condiciones de corrosión atmosférica. Se considero una película delgada de una solución de cloruro de sodio al 3% en p/v como electrolito. Para realizar las mediciones electroquímicas se empleo una EC Pen Minicell de tres electrodos. El estudio se amplio considerando concentraciones mínimas de oxígeno. Los resultados mostraron que la reacción de reducción del oxígeno tiene mayor preferencia por el AMDF. Así mismo se encontró que en condiciones de aireación ambas aleaciones siguen la tendencia de un diagrama Evans-Tafel y que bajo condiciones mínimas de oxígeno, el sistema galvánico se mantiene protegido. Tales resultados mostraron que el sistema galvánico se encontró bajo un control mixto acrecentado por la corrosión por concentración diferencial. Esta metodología pudiera considerarse crucial en la selección de materiales para la industria en especial para la automotriz.

Palabras Clave: corrosión galvánica, corrosión por concentración diferencial, AA7075-T6, acero microaleado doble fase, curvas de polarización potenciodinámicas.

1. INTRODUCCIÓN

Los acoplamientos de materiales más comunes empleados en la industria automotriz son las juntas solapadas[1]. Dichas juntas son susceptibles a la corrosión debido a una posible interacción galvánica que puede ocasionar fallas críticas para las aplicaciones automotrices. Si bien son conocidos los peligros de la corrosión galvánica, existen muy pocos trabajos donde se aborde su estudio en juntas solapadas formadas por aleaciones de aluminio endurecidas por precipitación y por nuevas aleaciones de acero tal como los aceros avanzados de alta resistencia [2].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se emplearon juntas solapadas de la AA7075-T6 con el AMDF bajo una película delgada de electrolito, simulando condiciones de corrosión atmosférica. Adicionalmente, se estudió dicho acoplamiento a concentraciones mínimas de oxígeno que el sistema pueda permitir. Se utilizó la técnica de las curvas de polarización potenciodinámicas para realizar la evaluación electroquímica del sistema en estudio, estimándose el efecto galvánico de la unión sobre la superficie adyacente a ésta. Para este análisis localizado se usó una mini celda EC Pen Minicell con un arreglo de tres electrodos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan el arreglo galvánico y los resultados más relevantes del acoplamiento AMDF/AA7075-T6 en una solución de NaCl al 3%. La figura del inciso b) corresponde a condiciones de un electrolito aireado y el inciso c) a condiciones mínimas de concentración de oxígeno que el diseño experimental pudo permitir. Ambos gráficos describen las tendencias de los valores del potencial y la densidad de corriente a tres diferentes distancias de la unión galvánica. El lado izquierdo de cada gráfico corresponde a las mediciones realizadas sobre la superficie del AMDF y las del lado derecho corresponden a las mediciones hechas en el AA7075-T6. Todos los puntos se presentan con su respectiva desviación estándar. En primera instancia se observa en ambas aleaciones valores de potencial más negativos cuando la concentración de oxígeno disminuye. Es evidente que tal efecto se deba a la acción determinante del oxígeno sobre

el sistema galvánico. Por otro lado, se distinguen desviaciones estándares mucho más pequeñas en la AA7075-T6 que en el AMDF. Esto indicaría que la reacción controlante del sistema, la reacción de reducción del oxígeno (RRO) tiene mayor preferencia por la superficie del AMDF que la AA7075-T6. Aunque no hay diferencia de ordenes de magnitud de las densidades de corriente, se observa que los valores más pequeños corresponden al AA7075-T6. Esto indicaría que la capa de óxido natural de AA7075-T6 pudiera dificultar el transporte de electrones y por lo tanto dificultar o alentar la RRO.

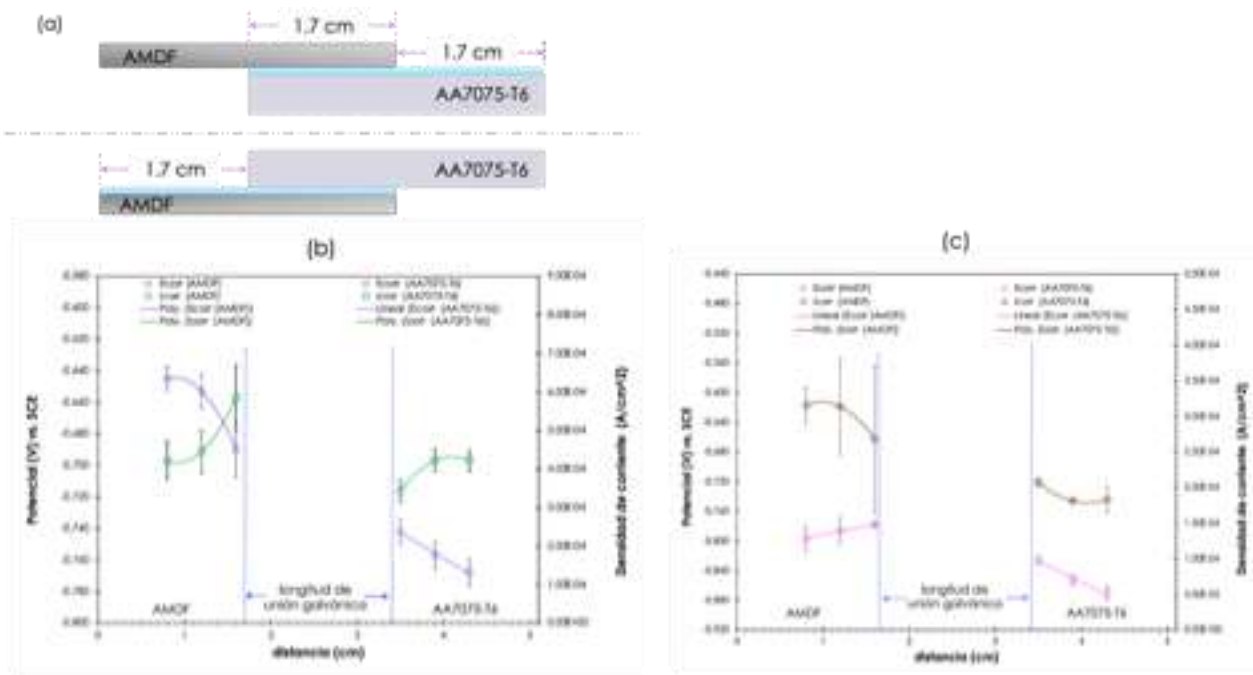


Figura 1. Valores del potencial y densidad de corriente de corrosión del par galvánico cubierto con una película de electrolito de NaCl al 3 % en p/v en diferentes puntos. Inciso a) arreglo experimental, b) en una solución aireada, c) concentración mínima de oxígeno alcanzada, según el diseño experimental.

Respecto a la estimación del efecto galvánico de la unión sobre la superficie adyacente a ésta, las tendencias del potencial y de la densidad de corriente para el AMDF en presencia de oxígeno siguen correctamente el diagrama Evans-Tafel [3,4]. En donde el potencial se muestra ligeramente más noble, mismo que la densidad de corriente lo va haciendo al alejarse de la unión. Aún cuando los valores se pudieran encontrar en los extremos de sus desviaciones estándares de potencial y de densidad de corriente. Cuando la concentración de oxígeno disminuye al máximo, tal tendencia

desaparece. Los potenciales y densidades de corriente del AMDF se mantiene prácticamente constantes, es decir el AMDF se mantiene estable con la distancia.

En presencia de oxígeno, la AA7075-T6 presenta también una tendencia, aunque la diferencia de valores de potencial y de densidad de corriente de una distancia a otra no son tan grandes como lo son para el AMDF. Por ejemplo la diferencia de potencial del primer punto al segundo punto a partir de la unión para el AMDF es de 50 mV, mientras que para la AA7075-T6 es de 20mV. Aún así, los potenciales se van haciendo ligeramente nobles cuando se alejan de la unión y las densidades de corriente también lo hacen. Cuando la concentración de oxígeno es mínima, los valores de potencial y densidad corriente de la AA7075-T6 prácticamente permanece constante. Pudiera decirse que la AA7075-T6 se mantiene estable con la distancia.

Por otro lado, cuando la concentración de oxígeno cambia y disminuye, es decir, la concentración de oxígeno se empata con la superficie expuesta y con la unión en ambos materiales, la RRO ya no tiene efecto controlante. Por lo tanto, al tenerminarse este reacción con el poco oxígeno disponible en el medio, la reacción de reducción del agua se vuelve relevante. Lo que confirma que el sistema galvánico bajo estudio se encuentra adicionalmente acrecentado por la corrosión por aireación diferencial.

4. CONCLUSIONES

El sistema bajo estudio se puede considerar como controlado por un mecanismo mixto de corrosión galvánica y corrosión por aireación diferencial, conocida como “differential concentration corrosion”.

5. AGRADECIMIENTOS

La autora responsable de esta investigación externa con suma gratitud el permiso de la Facultad de Química y beca de DEGAPA-UNAM para realizar sus estudios de doctorado.

6. REFERENCIAS

- [1] K. Martinsen, S. Hu och and B. Carlson, *CIRP Annals, Manufacturing Technology*, **64**(2), 679, (2015).
- [2] S. Keeler, M. Kimchi, and P. Mooney, *Advanced High-Strength Steels Application, Guidelines Version 6.0*, 314 pp, WorldAutoSteel, (2017).
- [3] D.L. Piron, *The Electrochemistry of Corrosion*, p. 105, NACE, Houston, TX. (1991).
- [4] J. Ávila y J. Genescá, *Más allá de la herrumbre II. La Lucha Contra la Corrosión*, p. 31, Ed. Fondo de Cultura Económica, D.F. México, (1995).

ESTUDIO TEÓRICO Y EXPERIMENTAL SOBRE LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN MEDIO ÁCIDO MEDIANTE UN NUEVO DERIVADO DE QUINAZOLINA

CTS-O10

J. Aldana-González¹, M. G. Montes de Oca¹, M. Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 Ciudad de México.

*E-mail: mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

Se presenta la evaluación electroquímica como inhibidor de la corrosión del acero API 5L X52 sumergido en HCl 0.5M de la molécula 2-bromo-6 (2',6'-diclorofenil) dihidrobenzo [4, 5] imidazo [1,2c] quinazolina, 2Br2 '6'diCIDHBIQz. Se evaluó: la eficiencia de inhibición de la corrosión, IE, la concentración de inhibidor, temperatura, condiciones hidrodinámicas y tiempo de exposición del acero al medio corrosivo 25 °C. Mediante EIS se determinó una eficiencia de inhibición de la corrosión de 92.7% con 15 ppm (0.03 mM) de concentración, permaneciendo prácticamente constante (91.9 ± 0.78)% aun en condiciones hidrodinámicas. Se alcanzaron valores de IE superiores al 85% incluso después de 280 h de exposición al medio ácido en condiciones estacionarias. Las imágenes por SEM revelaron la capacidad protectora de acero de 2Br2 '6'diCIDHBIQz mientras que el análisis XPS demostró su presencia en las superficies de acero. Los resultados teóricos están en total concordancia con los análisis XPS experimentales.

Palabras Clave: acero API 5LX52, Inhibidor, Corrosión, Imidazoquinazolina

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros al carbono son de los materiales más utilizados para el transporte de agua, productos químicos y derivados del petróleo, incluyendo su transporte y producción[1]. Uno de los factores que incrementan la probabilidad de que los sistemas de materiales fallen, es la corrosión. Aunque la resistencia de los aceros al carbono es limitada, se prefieren estos materiales con respecto a otros debido a sus propiedades mecánicas, consideraciones económicas y el hecho de que generalmente su corrosión es uniforme [2]. Muchos de los problemas de corrosión asociados a este tipo de materiales es debido a la agresividad de los líquidos que transportan, por mencionar algunos, petróleo con alto contenido de agua, azufre, agua con altas concentraciones de iones disueltos, como cloruros y/o sulfatos [3]. Las consecuencias del fallo de una tubería que transporta fluidos peligrosos podrían ser directas e indirectas en una amplia gama de industrias, y pueden incluir la costosa pérdida de la producción, la contaminación del medio ambiente, reparaciones costosas y difíciles, suspensión de los servicios críticos, tales como el suministro de agua y los serios peligros de seguridad, incluidos los riesgos a la salud pública debido a explosiones, incendios y la contaminación de agua, que pueden ocurrir durante un evento de fallo [4]. Uno de los materiales más utilizados para la construcción de oleoductos y diversos tipos de tuberías es el acero en la industria del gas y el transporte de hidrocarburos es el acero API 5L X52 cuya composición química es la siguiente: (wt.%) of C: 0.22, Mn: 1.22, Si: 0.24, Ti: 0.04, Cr: 0.16, Nb: <0.05, Cu: 0.19, S: 0.036, Al: 0.032, Ni: 0.14, Mo: 0.06, Fe: balance [5]. Debido a los diferentes ambientes agresivos a los que se encuentran expuestos estos materiales, por ejemplo medios ácidos propios de la industria del petróleo, es necesario protegerlos de los ataques de la corrosión, para ello existen varios métodos para su prevención como son: aplicación de recubrimientos metálicos, de recubrimientos poliméricos o asfálticos, protección catódica, formación de películas pasivas, y el uso de inhibidores de la corrosión, por mencionar algunos [6]. Los inhibidores de corrosión son compuestos generalmente orgánicos o inorgánicos que pueden actuar en zonas anódicas y catódicas [7]. Los inhibidores anódicos forman una capa de pasivación sobre la superficie metálica, evitando de esta manera la oxidación; por otra parte los inhibidores catódicos retardan la corrosión mediante la inhibición de la reducción del agua a hidrógeno gaseoso o bien del oxígeno disuelto [8]. La idoneidad de cada inhibidor depende del material al cual se quiera proteger, es decir, de los materiales que lo componen, así como de las condiciones de operación, dentro de las cuales se

encuentran la temperatura, presión, pH, concentración del inhibidor y las condiciones hidrodinámicas, [9]. Existe una gran variedad de compuestos orgánicos utilizados como inhibidores de la corrosión para la protección de aceros al carbono tales como: alcoholes acetilénicos, aldehídos aromáticos [10, 11], aminas [12, 13], amidas, heterociclos que contengan nitrógeno (por ejemplo imidazolina) [14, 15], nitrilos, triazoles y compuestos derivados de la piridina [16, 17]. En general, los inhibidores más eficaces y eficientes son los compuestos orgánicos que tienen enlaces π , heteroátomos de P, S, N, y O, y compuestos inorgánicos, tales como cromato, dicromato, nitrito [18, 19]. Dada la importancia de los inhibidores de la corrosión, se siguen buscando nuevas moléculas que presenten actividad inhibitoria de la corrosión que alcancen eficiencias altas de inhibición de la corrosión a bajas concentraciones [20-22]. Las 5,6-dihidrobenzo[4,5]imidazo[1,2a]quinazolininas (DHBzImQz) son compuestos tetracíclicos relacionadas a los bencimidazoles y quinazolininas, heterociclos ampliamente estudiados ya que muestran propiedades farmacológicas variadas como antifúngicas [23], antibacterianas [24] y aplicaciones tales como sondas fluorescentes [25]. Los heterociclos bromoaromáticos tienen particular importancia como intermediarios o productos finales en medicamentos, agroquímicos y especialidades químicas, por ejemplo varios bencimidazoles bromados muestran eficiencia en electroquímica como inhibidores de la corrosión en aceros [26, 27]. Nuestro interés en estudiar las DHBzImQz bromadas nos condujo a elegir el método y condiciones óptimas de bromación del anillo D, Figura 1. Entre las reacciones de bromación de compuestos aromáticos reportadas y conocidas se mencionan, entre otras el uso del agente bromante NBS en H_2SO_4 y CF_3COOH [28], el uso de HBr con diversos oxidantes como *tert*-BuOOH, H_2O_2 , y DMSO [29]. La reacción de bromación de bencenos sustituidos es posible utilizando NaBr y otros bromuros metálicos con Oxono como oxidante [30]. El Oxono[®] es una sal triple ($2\text{KHSO}_5 \times \text{KHSO}_4 \times \text{K}_2\text{SO}_4$) conteniendo el oxidante peroximonosulfato de potasio KHSO_5 . En el presente trabajo se propone llevar a cabo la síntesis, caracterización y evaluación electroquímica de la DHBzImQz bromada, en la inhibición de la corrosión del acero API 5L X52 en medio ácido en 0.5 M de HCl, así como determinar el efecto de modificar las condiciones hidrodinámicas del sistema y de la variación de la temperatura.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Estudios Electroquímicos

Para la preparación de las disoluciones acuosas, se utilizó agua desionizada ultra pura tipo 1 (resistividad de $18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a $25 \text{ }^\circ\text{C}$), obtenida de un equipo Milli-Q ultrapure water system. Para la preparación del medio corrosivo se emplearon reactivos grado analítico Sigma-Aldrich. Se cortaron piezas rectangulares de acero API 5L X52, las cuales fueron encapsuladas en resina epóxica, dejando expuesta una superficie de contacto de 1 cm^2 , y a través de un alambre de cobre se estableció el contacto eléctrico con el acero. Posteriormente la superficie fue desbastada con lijas de 400, 600 y 1000 grit, pulida con polvos de alúmina de $0.1 \text{ }\mu\text{m}$ y enjuagada en agua, etanol y acetona, 10 minutos en cada uno en un baño ultrasonico. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, teniendo como referencia un electrodo de Ag/AgCl 3M KCl, como contraelectrodo, una barra de grafito de área superior a la del electrodo de trabajo, y como electrodo de trabajo, el acero API 5L X52. El medio corrosivo consistió en 0.5 M de HCl. Se llevaron a cabo mediciones de la resistencia a la transferencia de carga del electrodo de trabajo, empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), a través de un potenciostato-galvanostato Zahner Zennium electrochemical workstation, con una perturbación en la señal del potencial de $\pm 10 \text{ mV}$ con respecto al potencial de corrosión en el intervalo de frecuencias de $10^5\text{--}3 \times 10^{-2} \text{ Hz}$, considerando 10 puntos por década. Antes de llevar a cabo las mediciones se llevó a cabo la medición del potencial de circuito abierto (OCP) por 20 minutos. Se realizaron las mediciones a diferentes concentraciones del inhibidor, de 5-200 ppm. Los resultados de EIS se presentan en el formato de diagrama de Nyquist. Para determinar la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) se ajustaron los datos experimentales a través de circuitos eléctricos equivalentes (EEC), utilizando el software Z_{view} . Los valores de eficiencia de inhibición se calcularon con respecto a tres o más determinaciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2, se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a la respuesta obtenida del acero API 5L X52 inmerso en 0.5 M de HCl, con y sin la adición de diferentes concentraciones del inhibidor. Se puede observar, la formación de un semicírculo, a altas frecuencias, en el caso del

acero sin ninguna protección, cuyo diámetro es de $\sim 30 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ver inserto de la figura 2, el cual es significativamente menor con respecto a la respuesta que se tiene al llevar a cabo adiciones de 5 – 200 ppm del inhibidor. Se puede observar que al incrementar la concentración del inhibidor se tiene un aumento en el diámetro de los semicírculos, que se relaciona con el incremento en la resistencia a la transferencia de carga del acero debido a la adición del inhibidor, así mismo es notable su deformación, lo que indica que se están llevando a cabo al menos dos procesos de manera simultánea, el primero se atribuye a la resistencia a la transferencia de carga del material, y el segundo con la formación de una película del inhibidor sobre la superficie metálica [31].

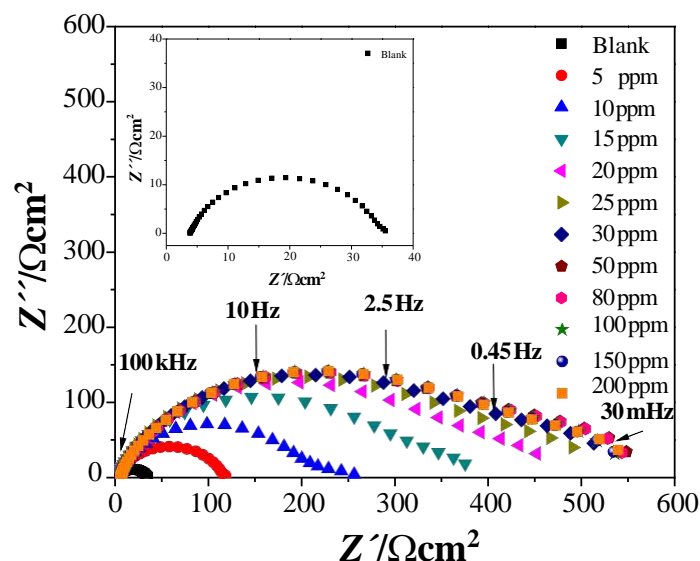


Figura 2. Diagramas de Nyquist experimentales obtenidos en el sistema API 5L X52 / 0.5 M HCl con diferentes concentraciones de la molécula DHBzImQz indicadas en la figura a 25 °C. El inserto muestra las graficas de impedancia del sistema API 5L X52 / 0.5 M HCl (blank)

Para tener una idea del mecanismo de interacción de las moléculas del inhibidor con la superficie metálica, es necesario determinar el grado de cobertura de la superficie metálica con las moléculas del inhibidor [32]. En este caso, el modelo que mejor describe la interacción metal-inhibidor es el de la isoterma de Langmuir, expresado por la ecuación (1) [33].

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (1)$$

donde K_{ads} es la constante de equilibrio para el proceso de adsorción-desorción. Los valores de θ , se obtuvieron a las diferentes concentraciones del inhibidor adicionadas. La energía libre de Gibbs estándar de la adsorción del inhibidor se calcula mediante la ecuación (2) [31-34].

$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln K_{ads} \quad (2)$$

En la Tabla 1, se muestran los parámetros termodinámicos calculados, puede observarse que el valor de ΔG_{ads}° es menor que $-20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, por lo que el proceso que se lleva a cabo es fisorción. De tal forma que es posible afirmar que la interacción que se lleva a cabo es del tipo electrostática, del tipo puente de hidrógeno [34].

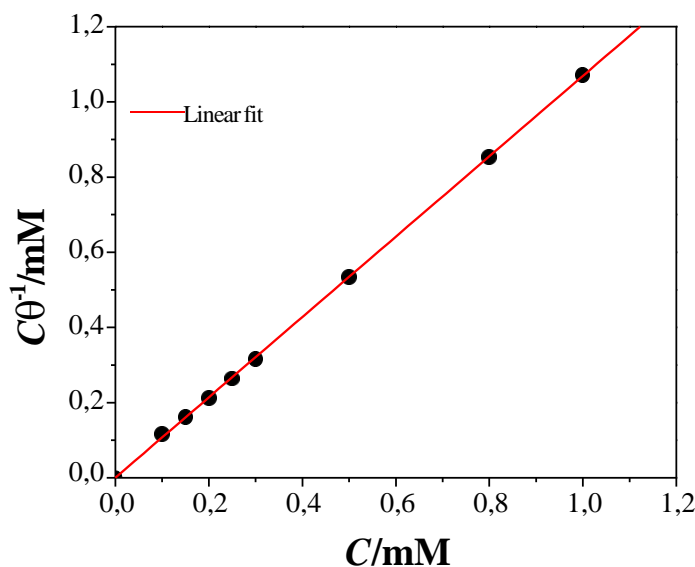


Figura 7. Comparación entre la isoterma de adsorción experimental (marcadores) para DHBzImQz sobre acero API 5L X52 en HCl 1M a 25 °C, con el modelo teórico (líneas) siguiendo el modelo de Langmuir, ecuación (1).

Tabla 1. Estimación de la constante de adsorción (K_{ads}) y la energía libre estándar de adsorción (ΔG_{ads}°) para diferentes concentraciones en el sistema API 5L Acero X52 en HCl 1 M a 25 ° C: se ajustó el modelo de Langmuir a la isoterma experimental.

$\ln K_{ads}$	$\Delta G^{\circ}_{ads} / \text{kJ mol}^{-1}$	Linear Fit	R^2
8.54	-19.39	$C/\Theta [\text{mM}] = 1.08 C [\text{mM}] + 0.000195 [\text{mM}]$	0.9999

Para llevar a cabo la obtención de los datos relevantes asociados a los procesos de corrosión del acero con y sin la presencia del inhibidor, se llevó a cabo el ajuste de los datos experimentales mediante la simulación de los mismos con EEC [35]. En la Figura 3 a) y b), se muestra la respuesta experimental del blanco, diagrama de Nyquist y Bode, y el ajuste teórico correspondiente con respecto al EEC utilizado. Este incluye: la resistencia de la solución, R_s , la resistencia a la transferencia de carga, R_{ct} , y un elemento de fase constante, CPE. A partir de los ajustes se puede confirmar, en el caso del blanco, la presencia de una sola constante de tiempo, relacionada con el proceso de transferencia de carga del acero, lo cual se puede corroborar con el diagrama de Bode, en el cual se muestra una sola pendiente en el diagrama del módulo de impedancia en función de la frecuencia, y un solo máximo en diagrama del ángulo de fase en función de la frecuencia, lo cual concuerda con lo reportado en la literatura en el mismo medio [32]. Al adicionar una concentración de 20 ppm del inhibidor, como se muestra en la Figura 3 c), el semicírculo que se muestra en el diagrama de Nyquist se deforma con respecto a la respuesta del blanco, lo que indica que se tienen dos procesos, por lo que el EEC que se utilizó para llevar a cabo los ajustes a los datos experimentales, incluye dos resistencias en paralelo, que se relacionan con los procesos que se llevan a cabo en la interfase metal-solución y con la formación de la película del inhibidor. El primer proceso que se observa a altas frecuencias se encuentra relacionado con el proceso faradaico, en el cual se incluyen la resistencia a la transferencia de carga y la resistencia de la capa difusa, así como el elemento de fase constante. El segundo proceso, observado a bajas frecuencias, se puede atribuir a la resistencia generada por la formación de una película sobre la superficie del metal debida a la adsorción de las moléculas del inhibidor [36].

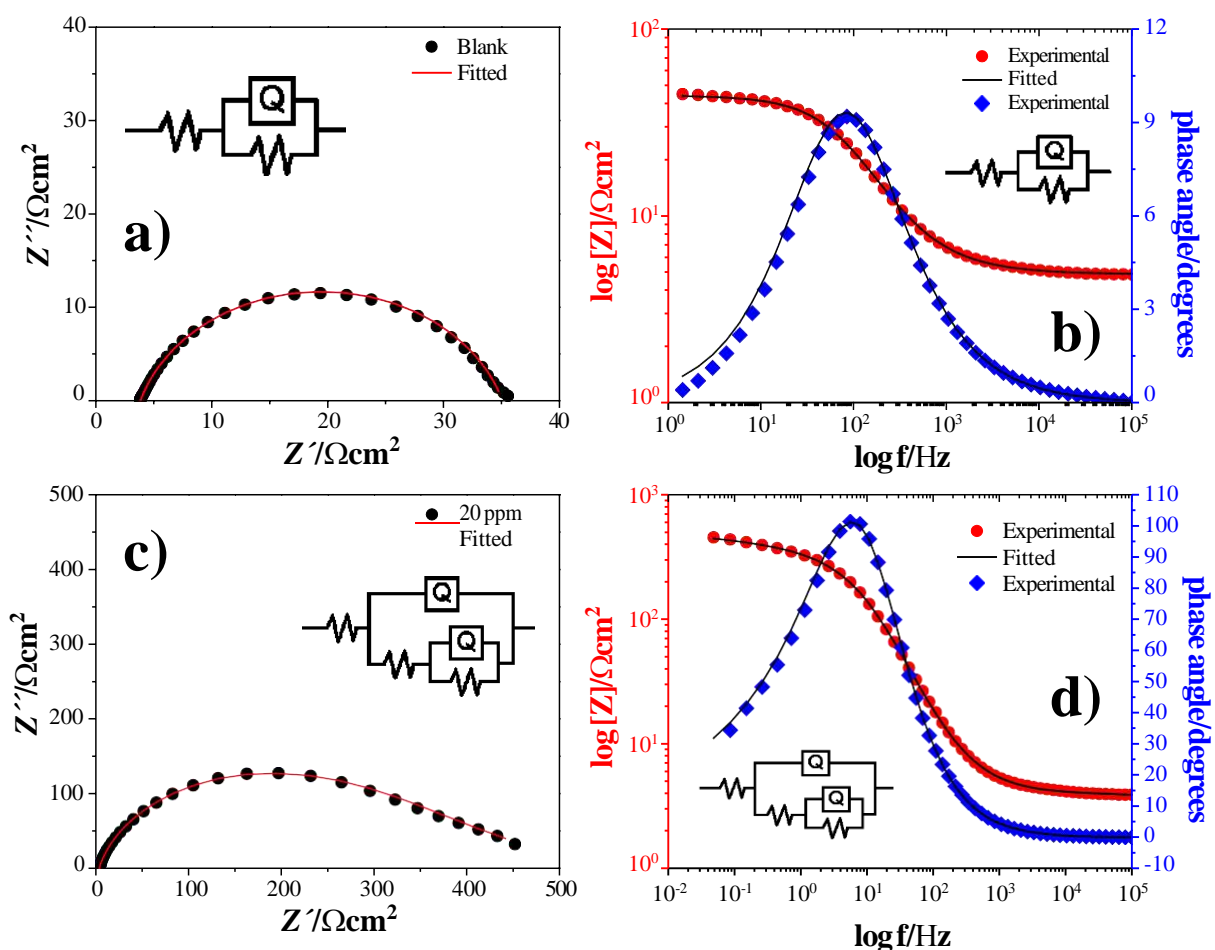


Figura 3. Comparación de los datos experimentales, círculos negros, con respecto a los ajustes teóricos, línea roja. a) API 5L X52/0.5 M HCl. b) API 5L X52/0.5 M HCl + 20 ppm inhibidor. Se muestra, en cada figura, el EEC empleado para simular los espectros de impedancia.

Como se puede notar, Figura 4, tanto a 10 como a 50 ppm, la respuesta electroquímica presenta el mismo comportamiento con respecto al que se tuvo a 20 ppm, que corresponde a dos procesos que se llevan a cabo de manera simultánea, por lo que se emplea el EEC descrito en la Figura 3 c), para llevar a cabo los ajustes a los datos experimentales, del resto de las concentraciones adicionadas. Cabe señalar que se llevaron a cabo los experimentos conteniendo concentraciones mayores de inhibidor, hasta 200 ppm, teniendo el mismo comportamiento que el mostrado a concentraciones menores.

Para llevar a cabo el cálculo de la capacitancia de la doble capa, C_{dl} , considerando que los semicírculos mostrados en los diagramas de Nyquist no tienen un comportamiento ideal, se emplea la ecuación (3), para representar a un elemento de fase constante. Este comportamiento, generalmente se atribuye a la no homogeneidad de la superficie del electrodo [37, 38]. Para llevar a cabo el cálculo, es necesario determinar el valor máximo de la frecuencia a partir de los espectros de impedancia (ω'') a partir de la amplitud máxima del semicírculo en los diagramas de Nyquist.

$$C_{dl} = Y_0 (\omega'')^{-n} \quad (3)$$

Dónde: n es el desplazamiento de la fase, asociado con el grado de heterogeneidad de la superficie.

$$Z_{CPE} = Y_0^{-1} (j\omega)^{-n} \quad (4)$$

Donde Y_0^{-1} es la constante de CPE, n es el exponente de CPE que se puede utilizar como un indicador de la heterogeneidad o rugosidad de la superficie, $j^2 = -1$ es un número imaginario y ω es la frecuencia angular en rad s^{-1} . Dependiendo de n , CPE puede representar una resistencia ($Z_{CPE} = R$, $n = 0$); capacitancia ($Z_{CPE} = C$, $n = 1$), una impedancia de Warburg ($Z_{CPE} = W$, $n = 0,5$) o inductancia ($Z_{CPE} = L$, $n = -1$).

En la Tabla 2, se incluyen los valores calculados a partir de los ajustes a los datos experimentales mediante el EEC propuesto. Se puede notar un incremento considerable en el valor de la resistencia a la transferencia de carga, de igual forma que el valor de la resistencia de la solución, atribuido este comportamiento a una mayor cantidad de moléculas del inhibidor adsorbidas sobre la superficie del metal impidiendo, hasta cierto punto, los procesos faradaicos, o bien, bloqueando los sitios anódicos y catódicos del material [39]. Por otra parte, la capacitancia de la doble capa varía inversamente con el incremento en la concentración del inhibidor, debido a que al incrementar la concentración de éste, se llevan a cabo procesos de reemplazo de moléculas de agua adsorbidas por moléculas del inhibidor sobre la superficie del material, al mismo tiempo que a concentraciones mayores se tiene una mayor homogeneidad superficial debido a la presencia de un mayor número de moléculas del inhibidor adsorbidas sobre la superficie del material [40]. Para llevar a cabo el cálculo de la eficiencia de inhibición se utilizó la ecuación (5).

$$IE (\%) = \frac{\frac{1}{R_{ctB}} - \frac{1}{R_{ctI}}}{\frac{1}{R_{ctB}}} \times 100 \quad (5)$$

Donde R_{ctB} , corresponde a la resistencia a la transferencia de carga del blanco y R_{ctI} , corresponde a la resistencia a la transferencia de carga del metal con cierta concentración del inhibidor.

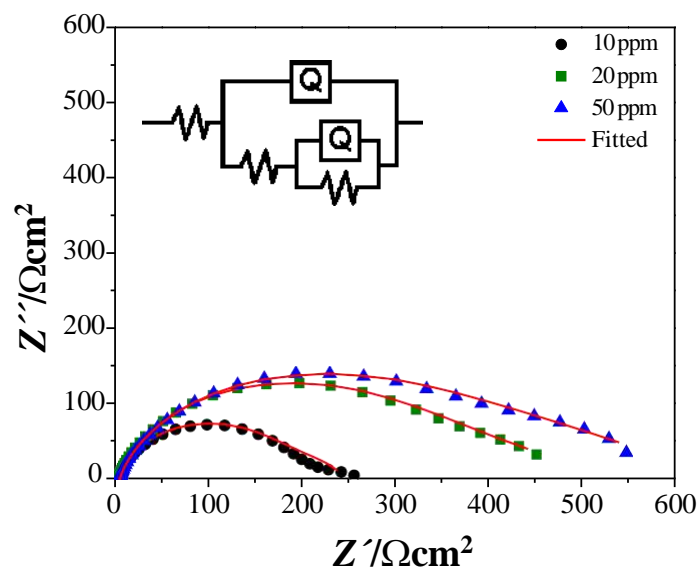


Figura 4. Diagramas de Nyquist comparando los datos experimentales, con respecto a los ajustes teóricos, línea roja, en el sistema API 5L X52/0.5 M HCl con, 10, 20 y 50 ppm del inhibidor. Se muestra el EEC empleado para simular los espectros de impedancia.

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos durante el procedimiento de ajuste a los datos mostrados en la Figura 3) con el EEC mostrado en la Figura 3; para el blanco se utilizó el CEE mostrado en la Figura 3.

$C /$ ppm	$R_s /$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	n	$C_{dl} /$ $\mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ct} /$ $\Omega \cdot \text{cm}^2$	$IE /$ %
0	3.1	0.8	15.2	31	-
5	3.3	0.9	10.7	111	71.9
10	3.9	0.9	6.2	231	86.5
15	3.0	0.9	3.3	429	92.7
20	3.8	0.9	2.1	538	94.2
25	3.6	0.9	1.9	591	94.8
30	3.1	0.9	1.8	638	95.1
50	4.2	0.8	2.0	485	93.6
80	4.2	0.8	1.9	508	93.8
100	4.3	0.8	2.1	475	93.4

150	4.3	0.9	2.1	480	93.5
200	4.3	0.9	2.5	487	93.6

En la Figura 5, se muestra la variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión como función de la concentración del inhibidor. Es notable que a partir de valores de 15 ppm del inhibidor se tengan eficiencias de inhibición por encima del 90 %, manteniendo ese comportamiento al incrementar la concentración del inhibidor. El valor más alto de eficiencia de inhibición corresponde a 30 ppm con un rendimiento de 95.1 %.

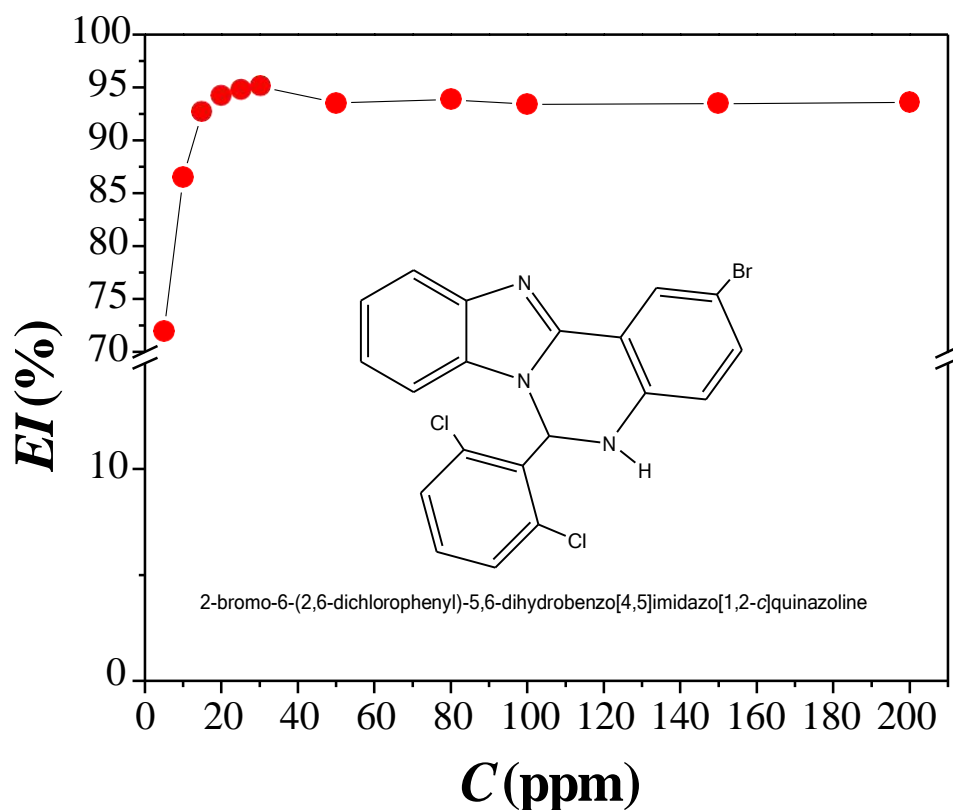


Figura 5. Variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor evaluado en el sistema API 5L X52 / 0.5 M HCl, x ppm del inhibidor a 25 ° C como una función de [inhibidor].

De acuerdo a los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de inhibidor, se considero someter a un ambiente mas agresivo el sistema, modificando la temperatura (incremento) y realizar

pruebas de espectroscopia de impedancia electroquímica a 30, 40 y 50°C, en la Figura 6 se muestran los diagramas de Nyquist correspondientes a la respuesta obtenida del acero API 5L X52 inmerso en 0.5 M de HCl con 50 ppm del inhibidor, donde se puede observar la formación de semicírculos deprimidos que indican la presencia de un proceso controlado por transferencia de carga del metal al electrolito a través de la doble capa electroquímica a altas frecuencias, en el caso del acero sin ninguna protección, cuyo diámetro es de $\sim 30 \Omega \cdot \text{cm}^2$, el cual es significativamente menor con respecto a la respuesta que se tiene al variar la temperatura de 25-50°C. Se puede observar que al incrementar la temperatura el diámetro del semicírculo disminuye considerablemente que se relaciona con la disminución en la resistencia a la transferencia de carga del acero debido a que las moléculas posiblemente se evaporen dejando así el metal interactuar con el medio agresivo. Se observa que el mayor diámetro de semicírculo es para la temperatura de 25°C con 507.6Ω y el menor diámetro es para la temperatura de 50°C con 90.3Ω [41].

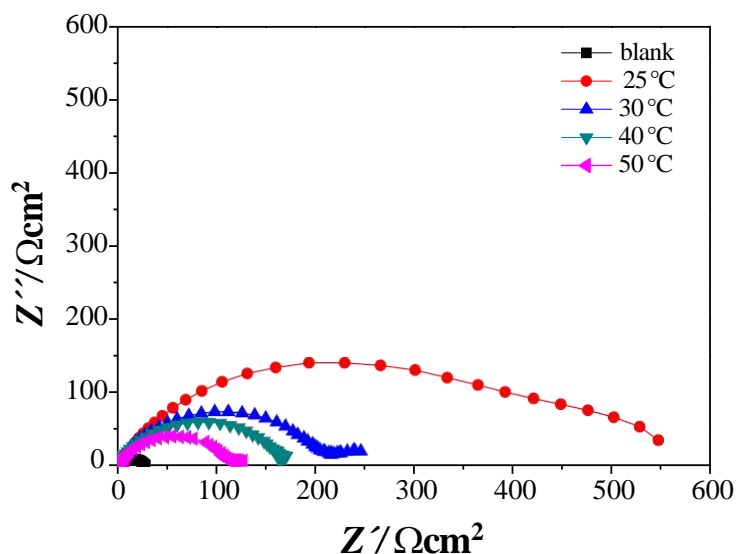


Figura 6. Diagramas de Nyquist experimentales obtenidos en el sistema API 5L X52 / 0.5 M HCl, 50 ppm a diferentes temperaturas indicadas en la figura

En la Tabla 3, se muestran los resultados obtenidos a partir de los ajustes a los datos experimentales a las diferentes temperaturas. Se puede notar que al incrementar la temperatura, se tiene una disminución de la R_{ct} , y por consiguiente una disminución de la eficiencia de inhibición de la corrosión hasta 65.4% a una temperatura de 50 °C. A las dos temperaturas intermedias evaluadas

se tienen eficiencias por encima del 75 %. La disminución en la R_{ct} con respecto al incremento de la temperatura ya ha sido reportado, siendo en general que con el incremento de esta, la interacción de las moléculas del inhibidor y la superficie metálica se debilita, o bien se llevan a cabo procesos de pasivación que obstaculizan la adsorción de las moléculas del inhibidor [42-44].

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos durante el procedimiento de ajuste a los datos mostrados en la Figura 6.

$T(^{\circ}\text{C})$	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	n	$C_{dl} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	$EI / \%$
25	4.2	0.8	9.8	507.6	93.6
30	1.1	0.8	15	167.1	81.3
40	0.1	0.9	14.8	135.2	76.9
50	0.9	0.8	16.4	90.3	65.4

En la Figura 7, se muestra el comparativo de la eficiencia de inhibición de la corrosión a dos diferentes concentraciones constantes del inhibidor (50 y 100 ppm), llevando a cabo la variación de la temperatura. Se puede notar que a 25 °C presentan una eficiencia superior al 90 %, la cual disminuye al incrementar la temperatura, sin importar la concentración, aunque es evidente que a mayor concentración, la eficiencia de inhibición de la corrosión se mantiene por encima del 80 % aún después de 40 °C, mientras que a 50 ppm la eficiencia decae hasta 65 %, esto debido a que existe una mayor concentración de moléculas del inhibidor, por lo que se tiene una mayor cobertura de la superficie metálica con respecto al aumento de la concentración.

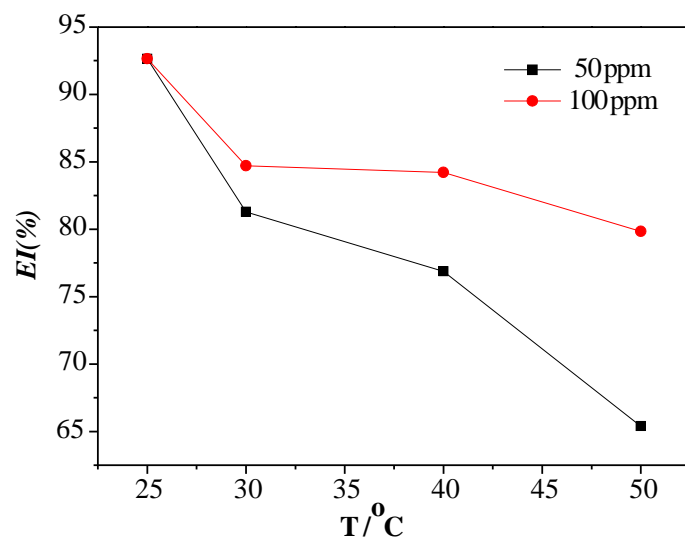


Figura 7. Variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor con respecto a la temperatura del sistema API 5L X52/ 0.5 M HCl.

Con la finalidad de determinar el tiempo en el que el inhibidor sigue siendo eficiente, se llevó a cabo un estudio en el cual se dejó el metal inmerso en 0.5 M HCl conteniendo 50 ppm por un periodo de 300 horas, Figura 8. Se puede observar que después de 150 horas el inhibidor mantiene una eficiencia de inhibición por encima del 90 %. A tiempos mayores de inmersión, la eficiencia se mantiene por encima del 85 % hasta las 300 horas.

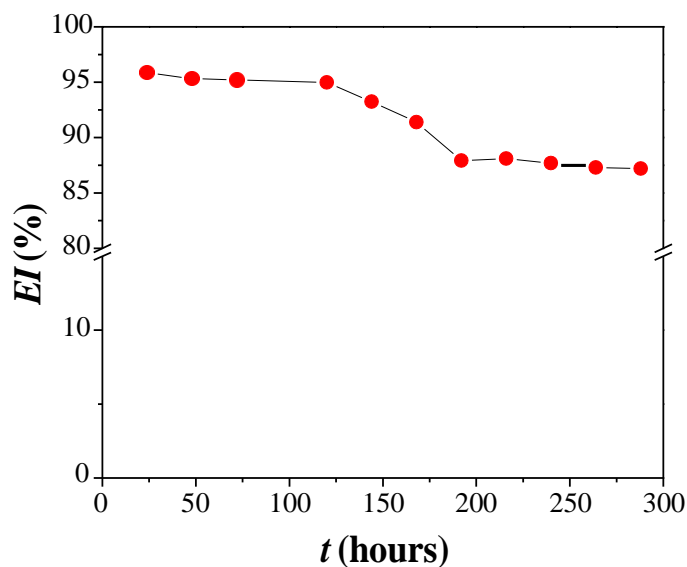


Figure 8. Variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor con respecto al tiempo de inmersión en el sistema API 5L X52/ 0.5 M HCl + 50 ppm del inhibidor.

Se llevó a cabo la evaluación de la variación de las condiciones hidrodinámicas, empleando un electrodo de disco rotatorio (RDE) de acero API 5L X52. En la Figura 9 se muestran los diagramas de Nyquist evaluados a una concentración constante de 50 ppm, variando la velocidad angular del electrodo (0-2000 rpm). Puede observarse un incremento en el diámetro del semicírculo hasta 50 rpm, lo que sugiere que la velocidad de corrosión del sistema disminuye al aumentar la velocidad de rotación, debido a un mayor transporte de oxígeno hacia la superficie del metal [45, 46]. Posteriormente, al incrementar la velocidad de rotación es evidente una disminución del diámetro del semicírculo, y por consiguiente una disminución de la resistencia a la transferencia de carga.

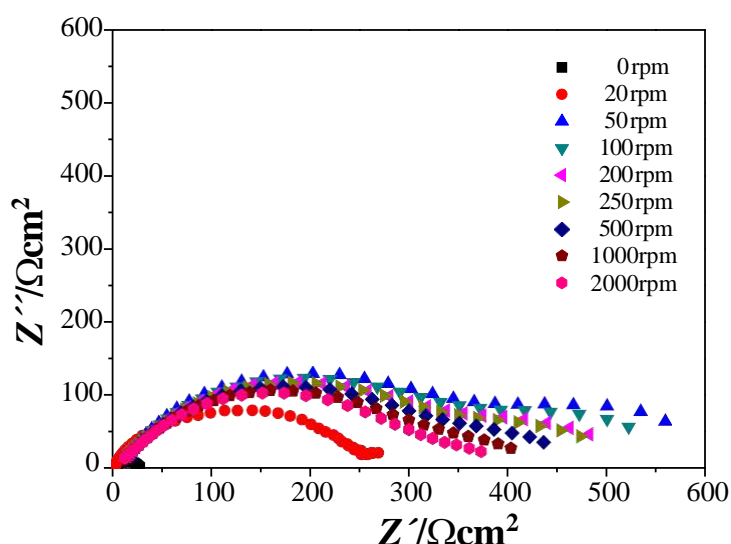


Figura 9. Diagramas de Nyquist experimentales a diferentes velocidades de rotación para la concentración más óptima de inhibidor (50 ppm) con respecto al blanco, en el Sistema API 5L X52/0.5 M HCl.

En la Tabla 3 se presentan los parámetros calculados a partir de los diagramas de Nyquist en los experimentos con inhibidor (50 ppm) a 25°C. Se puede observar que para las diferentes velocidades de rotación, se tiene una variación importante en la de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), la capacitancia de la doble capa (C_{dl}). La eficiencia de inhibición se mantiene por encima del 90 % incluso al incrementar la velocidad de rotación del electrodo hasta 2000 rpm.

Tabla 3. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de los ajustes a los datos experimentales mostrados en la Figura 9, en el Sistema API 5L X52/0.5 M HCl.

Vel. Rotación /rpm	$R_s / \Omega \cdot \text{cm}^2$	n	$C_{dl} / \mu\text{F} \cdot \text{cm}^{-2}$	$R_{ct} / \Omega \cdot \text{cm}^2$	IE / %
0	3.1	0.8	15.2	31.3	-
20	8.55	0.8	4.1	287.4	90.1
50	8.76	0.8	4.4	376.2	92.5
100	7.78	0.7	5.6	376.6	92.5
200	7.45	0.8	6.2	362	92.1
250	7.45	0.8	6.2	362	92.1
500	6.42	0.7	7.5	357.1	92.0
1000	5.84	0.7	8.4	343.4	91.7

2000	5.81	0.7	9.1	330.6	91.4
------	------	-----	-----	-------	------

Cabe señalar que se realizaron los experimentos de manera conjunta a 100 ppm, bajo las mismas condiciones hidrodinámicas. En la Figura 10 se muestra un comparativo de las eficiencias de inhibición de la corrosión a 50 y 100 ppm de concentración del inhibidor con respecto a la variación de la velocidad de rotación del electrodo. Se puede observar que la eficiencia de inhibición con respecto a la variación de la velocidad de rotación, es mayor a 100 ppm, aunque en ambos casos, la eficiencia se mantiene por encima del 90 %. Se puede notar un incremento en la eficiencia a velocidades de rotación bajas, debido a un mayor transporte del inhibidor hacia la superficie del metal, incrementándose la R_{ct} , posteriormente esta baja conforme la velocidad se incrementa, debido a que el número de Reynolds (Re) aumenta, de tal forma que se tienen un mayor acercamiento a condiciones turbulentas, generando un proceso parcial de desorción de las moléculas del inhibidor, o bien, las condiciones hidrodinámicas pueden aumentar el transporte de masa de iones Fe^{2+} hacia la disolución favoreciendo que la superficie metálica quede desprotegida [47, 48].

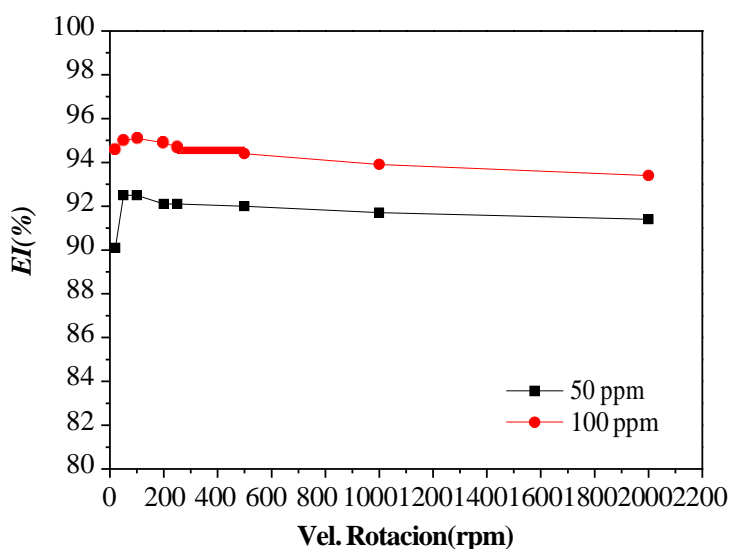


Figura 10. Variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor con respecto a la velocidad de rotación para el sistema API 5L X52/ 0.5 M HCl.

3.1 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

La Figura 11 muestra los resultados obtenidos con ayuda de un SEM de la muestra de acero API 5L X52 expuesta a HCl 0.5 M, sin inhibidor, Figura 11 (A), y la que contiene 50 ppm de inhibidor, Figura 11 (B), luego de 300 horas de inmersión; el blanco se incluye para fines de comparación, Figura 11 (C). Se puede apreciar que con respecto a este último, la muestra directamente expuesta presenta un daño superficial significativo, mientras que la expuesta a la presencia del inhibidor aparece notablemente con un deterioro superficial poco significativo, incluso después de 300 horas de inmersión en el medio HCl 0.5 M.

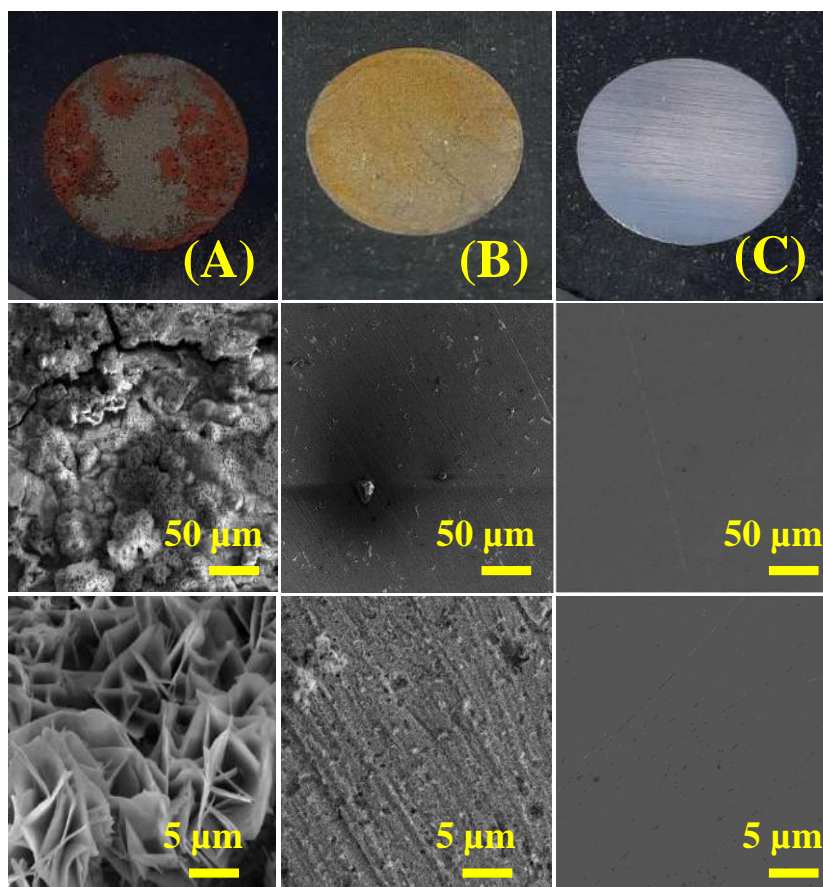


Figura 11. Imágenes SEM de la superficie del acero API 5L X52 expuesto a: (A) HCl 0.5 M y (B) HCl 0.5 M + inhibidor de 50 ppm, después de 300 horas de exposición a HCl 0.5 M. (C) El blanco.

4. CONCLUSIONES

Se llevó a cabo por primera vez la síntesis de la 2-bromo-6(2',6'-diclorofenil) dihidrobenzo [4,5] imidazo [1,2c] quinazolina. Se determinó la capacidad de esta sustancia se inhibir la corrosión del acero API 5L X52 en 0.5 M de HCl, alcanzando una eficiencia de inhibición del 92.7% a 15 ppm. Al incrementar la concentración del inhibidor la eficiencia se mantiene por encima del 90 % hasta las 200 ppm. Al llevar a cabo la evaluación de la variación de la eficiencia de inhibición de la corrosión con respecto al tiempo de inmersión, se pudo determinar que el inhibidor mantiene una eficiencia por encima del 85% hasta por 300 horas de inmersión en el medio corrosivo conteniendo 50 ppm. Por otra parte, el aumento de la temperatura, provoca una disminución de la eficiencia de

inhibición, siendo este efecto menos notable al aumentar la concentración. Al llevar a cabo la variación de las condiciones hidrodinámicas, se puede concluir, que la eficiencia se mantiene por encima del 90 % aún a 2000 rpm a 50 y 100 ppm del inhibidor. Por lo que el uso de la 2-bromo-6(2',6'-diclorofenil) dihidrobenzo [4,5] imidazo [1,2c] quinazolina, resulta ser una excelente alternativa para inhibir la corrosión del acero API 5L X52 en medio ácido.

5. AGRADECIMIENTOS

JIAG agradece al Programa para el Desarrollo Profesional Docente en Educación Superior de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, por el apoyo para realizar estancia posdoctoral. JIAG, MGYM, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada, MEPP y MARR desean agradecer al departamento de materiales UAM-A por el soporte financiero de los proyectos.

6. REFERENCIAS

- [1] Baboian, R., *Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation*. 2005: ASTM International.
- [2] Heydari, M. and M. Javidi, *Corrosion inhibition and adsorption behaviour of an amido imidazoline derivative on API 5L X52 steel in CO₂-saturated solution and synergistic effect of iodide ions*. *Corrosion Science*, 2012. **61**(0): p. 148-155.
- [3] El-Etre, A.Y. and M. Abdallah, *Natural honey as corrosion inhibitor for metals and alloys. II. C-steel in high saline water*. *Corrosion Science*, 2000. **42**(4): p. 731-738.
- [4] Usher, K.M., et al., *Critical review: Microbially influenced corrosion of buried carbon steel pipes*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014. **93**(0): p. 84-106.
- [5] Muthukumar, N., et al., *Surface analysis of inhibitor films formed by 1-aminoanthraquinones on API 5L-X60 steel in diesel-water mixtures*. *Electrochimica Acta*, 2007. **52**(25): p. 7183-7192.
- [6] Philip A. Schweitzer, P.E., *Fundamentals of Corrosion: Mechanisms, Causes, and Preventative Methods*. 2009: Taylor & Francis.

- [7] Aljourani, J., K. Raeissi, and M.A. Golozar, *Benzimidazole and its derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in 1M HCl solution*. Corrosion Science, 2009. **51**(8): p. 1836-1843.
- [8] Obanijesu, E.O., et al., *The influence of corrosion inhibitors on hydrate formation temperature along the subsea natural gas pipelines*. Journal of Petroleum Science and Engineering, (0).
- [9] Abdel-Gaber, A.M. and M. Saadawy, *The inhibitive effect of a (1,3-dioxolan-2-ylmethyl) - triphenyl phosphonium bromide on the corrosion of steel in 0.5 m phosphoric acid solution*. International Journal of Electrochemical Science, 2013. **8**(2): p. 2080-2094.
- [10] Migahed, M.A. and I.F. Nassar, *Corrosion inhibition of Tubing steel during acidization of oil and gas wells*. Electrochimica Acta, 2008. **53**(6): p. 2877-2882.
- [11] Growcock, F.B., *Corrosion Kinetics of J55 Steel in Hydrochloric Acid Inhibited with Benzoyl Allyl Alcohol*. Corrosion, 1989. **45**(5): p. 393-401.
- [12] Srinivasan, S., A. Veawab, and A. Aroonwilas, *Low Toxic Corrosion Inhibitors for Amine-based CO₂ Capture Process*. Energy Procedia, 2013. **37**(0): p. 890-895.
- [13] Choi, H., K.Y. Kim, and J.M. Park, *Encapsulation of aliphatic amines into nanoparticles for self-healing corrosion protection of steel sheets*. Progress in Organic Coatings, 2013. **76**(10): p. 1316-1324.
- [14] Okafor, P.C., X. Liu, and Y.G. Zheng, *Corrosion inhibition of mild steel by ethylamino imidazoline derivative in CO₂-saturated solution*. Corrosion Science, 2009. **51**(4): p. 761-768.
- [15] Quraishi, M.A. and R. Sardar, *Dithiazolidines—A New Class of Heterocyclic Inhibitors for Prevention of Mild Steel Corrosion in Hydrochloric Acid Solution*. Corrosion, 2002. **58**(2): p. 103-107.
- [16] Bentiss, F., et al., *A new triazole derivative as inhibitor of the acid corrosion of mild steel: electrochemical studies, weight loss determination, SEM and XPS*. Applied surface science, 1999. **152**(3): p. 237-249.
- [17] Kosari, A., et al., *Electrochemical and quantum chemical assessment of two organic compounds from pyridine derivatives as corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution under stagnant condition and hydrodynamic flow*. Corrosion Science, 2014. **78**(0): p. 138-150.

- [18] Samiento-Bustos, E., et al., *Effect of inorganic inhibitors on the corrosion behavior of 1018 carbon steel in the LiBr+ethylene glycol+H₂O mixture*. Corrosion Science, 2008. **50**(8): p. 2296-2303.
- [19] Şahin, M., et al., *Experimental and theoretical study of the effect of some heterocyclic compounds on the corrosion of low carbon steel in 3.5% NaCl medium*. Journal of Applied Electrochemistry, 2008. **38**(6): p. 809-815.
- [20] Hu, K., et al., *Effect of novel cytosine-l-alanine derivative based corrosion inhibitor on steel surface in acidic solution*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **222**: p. 109-117.
- [21] Bedair, M.A., S.A. Soliman, and M.S. Metwally, *Synthesis and characterization of some nonionic surfactants as corrosion inhibitors for steel in 1.0 M HCl (Experimental and computational study)*. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 2016. **41**: p. 10-22.
- [22] Verma, C., M.A. Quraishi, and N.K. Gupta, *2-(4-[[4-Methyl-6-(1-methyl-1H-1,3-benzodiazol-2-yl)-2-propyl-1H-1,3-benzodiazol-1-yl] methyl} phenyl) benzoic acid as green corrosion inhibitor for mild steel in 1 M hydrochloric acid*. Ain Shams Engineering Journal.
- [23] Insuasty, B.A., et al., *Synthesis, characterization and in vitro antifungal evaluation of novel benzimidazo 1,2-c quinazolines*. Journal of the Chilean Chemical Society, 2006. **51**(2): p. 927-932.
- [24] Bubbly, S.G., et al., *Synthesis, Characterization and Biological Activity Studies on 6-p-Dimethylaminophenyl-5,6-dihydrobenzoimidazo[1,2-c]quinazoline: Crystal Structure of the Title Compound and Comparative Study with Related Derivatives*. Journal of Chemical Crystallography, 2011. **42**(4): p. 305-312.
- [25] Tang, L., et al., *A new benzimidazole-based quinazoline derivative for highly selective sequential recognition of Cu²⁺ and CN⁻*. Tetrahedron Letters, 2013. **54**(6): p. 536-540.
- [26] Gutiérrez, E., et al., *Development of a predictive model for corrosion inhibition of carbon steel by imidazole and benzimidazole derivatives*. Corrosion Science.
- [27] Aljourani, J., M.A. Golozar, and K. Raeissi, *The inhibition of carbon steel corrosion in hydrochloric and sulfuric acid media using some benzimidazole derivatives*. Materials Chemistry and Physics, 2010. **121**(1-2): p. 320-325.
- [28] Duan, J.X., L.H. Zhang, and W.R. Dolbier, *A convenient new method for the bromination of deactivated aromatic compounds*. Synlett, 1999(8): p. 1245-1246.

- [29] Barhate, N.B., et al., *Simple and efficient chlorination and bromination of aromatic compounds with aqueous TBHP (or H₂O₂) and a hydrohalic acid*. Tetrahedron Letters, 1998. **39**(35): p. 6349-6350.
- [30] Schmidt, R., A. Stolle, and B. Ondruschka, *Aromatic substitution in ball mills: formation of aryl chlorides and bromides using potassium peroxomonosulfate and NaX*. Green Chemistry, 2012. **14**(6): p. 1673-1679.
- [31] Aldana-González, J., et al., *Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium*. Arabian Journal of Chemistry.
- [32] Espinoza-Vázquez, A., et al., *Mild steel corrosion inhibition in HCl by di-alkyl and di-1,2,3-triazole derivatives of uracil and thymine*. Materials Chemistry and Physics, 2014. **145**(3): p. 407-417.
- [33] Zheng, X.W., et al., *Investigation of 1-butyl-3-methyl-1H-benzimidazolium iodide as inhibitor for mild steel in sulfuric acid solution*. Corrosion Science, 2014. **80**: p. 383-392.
- [34] Tang, Y., et al., *Novel benzimidazole derivatives as corrosion inhibitors of mild steel in the acidic media. Part I: Gravimetric, electrochemical, SEM and XPS studies*. Corrosion Science, 2013. **74**(0): p. 271-282.
- [35] Beaunier, L., et al., *Etude electrochimique, et par microscopie electronique a balayage, du fer recouvert de peinture*. Surface Technology, 1976. **4**(3): p. 237-254.
- [36] Keleş, H., D.M. Emir, and M. Keleş, *A comparative study of the corrosion inhibition of low carbon steel in HCl solution by an imine compound and its cobalt complex*. Corrosion Science, 2015. **101**: p. 19-31.
- [37] Amand, S., et al., *Constant-phase-element behavior caused by inhomogeneous water uptake in anti-corrosion coatings*. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 693-700.
- [38] Córdoba-Torres, P., T.J. Mesquita, and R.P. Nogueira, *Influence of geometry-induced current and potential distributions on the characterization of constant-phase element behavior*. Electrochimica Acta, 2013. **87**: p. 676-685.
- [39] Odewunmi, N.A., S.A. Umoren, and Z.M. Gasem, *Watermelon waste products as green corrosion inhibitors for mild steel in HCl solution*. Journal of Environmental Chemical Engineering, 2015. **3**(1): p. 286-296.

- [40] Jokar, M., T.S. Farahani, and B. Ramezanzadeh, *Electrochemical and surface characterizations of morus alba pendula leaves extract (MAPLE) as a green corrosion inhibitor for steel in 1 M HCl*. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.
- [41] Rodriguez-Clemente, E., J. Gonzalez-Rodriguez, and M. Valladares-Cisneros, *Allium sativum as Corrosion Inhibitor for Carbon Steel in Sulfuric Acid*. Int. J. Electrochem. Sci, 2014. **9**: p. 5924-5936.
- [42] Chen, X., et al., *Effect of temperature on corrosion behavior of 3003 aluminum alloy in ethylene glycol–water solution*. Chinese Journal of Aeronautics, 2016. **29**(4): p. 1142-1150.
- [43] Zarrouk, A., et al., *Inhibitive properties, adsorption and theoretical study of 3,7-dimethyl-1-(prop-2-yn-1-yl)quinoxalin-2(1H)-one as efficient corrosion inhibitor for carbon steel in hydrochloric acid solution*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **222**: p. 239-252.
- [44] Kannan, P., et al., *Corrosion inhibition effect of novel methyl benzimidazolium ionic liquid for carbon steel in HCl medium*. Journal of Molecular Liquids, 2016. **221**: p. 368-380.
- [45] Bommersbach, P., et al., *Hydrodynamic effect on the behaviour of a corrosion inhibitor film: Characterization by electrochemical impedance spectroscopy*. Electrochimica Acta, 2006. **51**(19): p. 4011-4018.
- [46] Rodriguez-Clemente, E., et al., *Evaluation of Allium sativum as corrosion inhibitor for carbon steel in sulphuric acid under hydrodynamic conditions*. Green Chemistry Letters and Reviews, 2015. **8**(2): p. 49-58.
- [47] Ghareba, S. and S. Omanovic, *The effect of electrolyte flow on the performance of 12-aminododecanoic acid as a carbon steel corrosion inhibitor in CO₂-saturated hydrochloric acid*. Corrosion Science, 2011. **53**(11): p. 3805-3812.
- [48] Ashassi-Sorkhabi, H. and E. Asghari, *Effect of hydrodynamic conditions on the inhibition performance of l-methionine as a “green” inhibitor*. Electrochimica Acta, 2008. **54**(2): p. 162-167.

PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN DE ALUMINIO 6061 MEDIANTE ELECTRODÉPÓSITO DE CERIO EMPLEANDO DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

CTS-O11

D. Hernández-Pérez¹, J. Aldana-González¹, M. Romero-Romo¹, E. M. Arce-Estrada²,
M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales,
Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 Ciudad de México.

²Instituto Politécnico Nacional. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales. UPALM Ed. /,
C.P. 07738 México, D.F.

*E-mail mepp@correo.azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente proyecto se llevó a cabo un estudio del electropósito de Ce sobre carbón vítreo con la finalidad de establecer las condiciones electroquímicas, potencial y corriente, a las cuales se realiza la electrorreducción de Ce a partir de su disolución en un disolvente eutéctico profundo, formado por cloruro de colina y urea a 70 °C. Con la finalidad de corroborar que el depósito está formado por Ce metálico, se llevó a cabo la caracterización de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Posteriormente, de acuerdo a la información anterior, se llevó a cabo la formación de un electrodeósito de Ce sobre Al 6061 con la finalidad de incrementar la protección a la corrosión en medio salino (3.5% NaCl). Se determinó, mediante SEM y EDX, que aplicando un potencial de -1.45 V por 3000 segundos se logró electrodepositar hasta un 41.33% de Ce sobre la aleación de Al. Al llevar a cabo la determinación de la resistencia a la corrosión del material modificado, mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se calculó que la eficiencia de inhibición de la corrosión es de 92% con respecto al blanco en 3.5% NaCl.

Palabras Clave: Al 6061, Cerio, Corrosión, DES

1. INTRODUCCIÓN

Una de las características principales del aluminio es la buena resistencia a la corrosión, debido a que este material genera una capa pasiva que lo autoprotege. Sin embargo, en aplicaciones en ambientes marinos es susceptible a diferentes tipos de corrosión debido a la cantidad de sales presentes en el medio, las cuales generalmente incluyen cantidades importantes de iones cloruro, los cuales pueden generar corrosión localizada. Industrialmente, para evitar este tipo de problemas, se emplean recubrimientos a base de algunos metales como el cromo, aunque, debido a que generalmente se hacen a través de procesos electrolíticos que incluyen el uso de iones Cr (VI), se genera una cantidad importante de residuos considerados como tóxicos y dañinos para los operadores y el ambiente [1].

Algunas investigaciones recientes, han propuesto algunos métodos alternativos, dentro de los cuales se encuentran recubrimientos metálicos de cerio como una alternativa más amigable y eficiente para solucionar este problema. Esto se debe a que el cerio presenta valores de potencial más negativo, lo que quiere decir que se oxida más rápido que el aluminio y, de este modo, el óxido de cerio (CeO_2) formado se deposita en la aleación de aluminio, mismo que puede proteger de la corrosión marina [2-5]. Es importante mencionar que el dióxido de cerio (CeO_2) ha sido considerado como uno de los óxidos más fundamentales de la industria, debido a su alta adhesión y su gran estabilidad contra la abrasión y las altas temperaturas. Lo anterior lo vuelve una elección considerable contra la corrosión del aluminio y sus aleaciones en la aplicación marina [6-9].

Una excelente alternativa para realizar el depósito de cerio, y en la cual podría potencialmente llevarse a cabo la formación simultánea de la película de CeO_2 , son los disolventes eutécticos profundos (DES), que son una mezcla especial que forman un eutéctico con un punto de fusión mucho más bajo que el de los componentes individuales [14]. Su composición simple, los hace ser más versátiles en comparación con los métodos de preparación de los ILs convencionales, además de ser más baratos, son amigables con el medio ambiente [16], y en su síntesis se pueden emplear precursores más baratos y de mayor disponibilidad, por lo que se les puede dar una aplicación en gran escala [14].

La producción de los DES implica la simple mezcla de los dos componentes, generalmente con calentamiento moderado. Esto mantiene un costo de producción comparativamente bajo con respecto a ILs convencionales (tales como líquidos a base de imidazolio) y permite aplicaciones a gran escala [15].

Los DES han sido utilizados como reemplazo de los disolventes orgánicos, gracias a que estos se obtienen por medio de compuestos naturales, por lo que no afectan el medio ambiente y su costo de fabricación es relativamente bajo [17, 18]. La característica principal de este tipo de medios contiene iones grandes, no simétricos, que tienen bajos puntos de fusión [15, 19].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. *Elaboración del disolvente eutéctico profundo y electrolito.*

El DES se elaboró mediante la mezcla de: cloruro de colina y urea, en relación molar 1:2, en agitación constante (aproximadamente 24 hrs.) a 70 °C.

Se preparó la disolución de $CeCl_3$, empleando al DES como disolvente, manteniendo la disolución en una agitación constante (aproximadamente 24 hrs.) y a 70°C, utilizando una parrilla eléctrica y agitador magnético.

2.1.2. *Electrodeposición de cerio*

El DES de cloruro de colina: urea será utilizado como disolvente de la sal precursora del metal ($CeCl_3$). Se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos conectados a un potencióstato-galvanostato con el objetivo de realizar voltamperometría cíclica y cronoamperometría, conectados a una computadora para ser operados con el software. Con la finalidad de contar con un sistema de control, se estudió el electrodeposición de Ce sobre carbón vítreo, para contar con un estimado de los parámetros electroquímicos, potencial y corriente, necesarios para realizar dicho procedimiento sobre la aleación de Al 6061.

El electrodepósito de Ce sobre la aleación de Al 6061, se realizó a través de los estudios electroquímicos por voltamperometría cíclica y cronoamperometría. La voltamperometría cíclica se realizó desde -1.5 a 0.5 V con el fin de realizar la electrodeposición de cerio a 70 °C, con diferentes velocidades de barrido (100 a 5 mVs⁻¹), disminuyendo de 100 a 20 mVs⁻¹ en cambios de 20 mVs⁻¹ y posteriormente de 20 a 5 mVs⁻¹ con variaciones de 5 mVs⁻¹, para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), también se encontró el potencial en donde el cerio se reduce para posteriormente realizar los estudios potencioestáticos.

Las cronoamperometrías se realizaron en GC con el fin de analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y realizar el ajuste no lineal con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N₀) y el coeficiente de difusión (D). Tanto las voltamperometrías cíclicas como las cronoamperometrías se repetirán con un mínimo de tres veces para garantizar la reproducibilidad y obtener una desviación estándar.

2.1.3. Caracterización de la superficie.

Las muestras de cerio electrodepositado en el Al 6061 fueron caracterizadas por medio de un microscopio electrónico de barrido (SEM) y espectroscopía de energía dispersiva de rayos X (EDX). Posteriormente las muestras de Al 6061 serán nuevamente caracterizadas, por la técnica XPS con el fin de saber si se forma Al (OH)₃, la formación del Al (OH)₃ es muy importante debido a que este compuesto protegerá el Al de la corrosión. La técnica EIS se empleará para realizar las mediciones de corrosión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de determinar la ventana de potencial en la cual se lleva a cabo la electroreducción del Ce sobre el carbón vítreo, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica. En figura 3, se muestra un voltamperograma cíclico en la ventana de potencial de 0.5 a -1.5 V, el cual se llevó a cabo partiendo de un potencial de corriente nula (OCP) en la dirección catódica a 20 y 50 mVs⁻¹. Se puede observar una disminución de la corriente, la cual alcanza un máximo en

aproximadamente -1.3 V. Dicha disminución de la corriente se atribuye a la reducción del Ce (III) sobre la superficie del carbón vítreo.

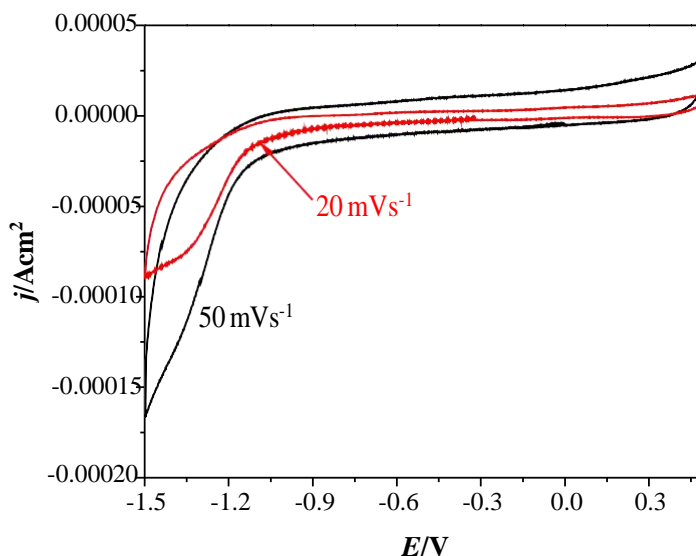


Figura 1. Voltamperometría cíclica para 30% en peso Pt/V en el sistema $\text{CH}_3\text{OH-H}_2\text{SO}_4$. Concentración de metanol 0 M. $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, último ciclo.

Una vez determinada la región de potencial del electrodeposición de Ce, a partir de los estudios voltamperométricos, se realizaron estudios potenciostáticos a diferentes potenciales en la región de reducción. En la Figura 4, se muestra una familia de transitorios potenciostáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema, GC/ChCl: urea, como se puede observar, en la curva correspondiente al potencial de -1.26 V, comienza a presentar un comportamiento que corresponde a un proceso de nucleación y crecimiento. En el transitorio potenciostático de corriente que corresponde a -1.34 V, presenta la forma típica de los procesos de nucleación y crecimiento, observándose a tiempos cortos, un aumento en la corriente debido a la aplicación del sobrepotencial que genera la formación de los núcleos de Ce sobre la superficie del electrodo, hasta que se alcanza un valor máximo de corriente que corresponde al tiempo del traslape de las zonas difusionales,

dejan de formarse nuevos núcleos, y continua el crecimiento de los que ya se habían formado; posteriormente, la corriente disminuye debido a que se agota la especie electroactiva en las cercanías del electrodo, comenzando el control debido a la transferencia de masa de la especie electroactiva desde el seno de la disolución hasta la superficie del mismo, lo que se traduce como una caída de la corriente de acuerdo a la ecuación de Cottrell [20].

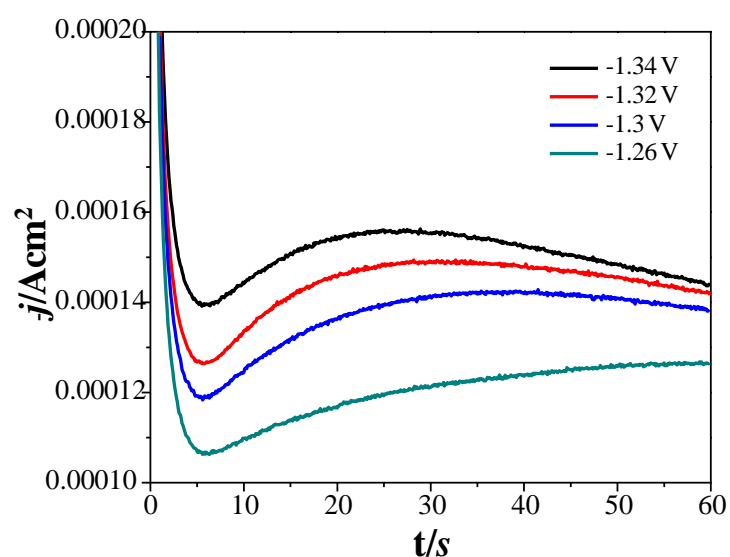


Figura 2. Familia de transitorios potencioestáticos de corriente en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C.

Para llevar a cabo una descripción completa del mecanismo de nucleación y crecimiento de Ce, es importante obtener información adicional, la cual es posible obtenerla, si se considera la metodología propuesta por Scharifker-Mostany [21], a partir de la cual es posible realizar ajustes a los transitorios potencioestáticos de corriente experimentales, y determinar los valores correspondientes de la frecuencia de nucleación, A , y la densidad numérica de sitios activos de nucleación, N_0 . Los ajustes de los transitorios potencioestáticos de corriente fueron realizados usando los parámetros del máximo de densidad de corriente para cada potencial con respecto a la ecuación (1).

$$j = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} - \exp(-N_0\pi kD) - \frac{(1 - e^{-At})}{A}$$

Ecuación 1. Scharifker-Mostany.

Ecuación 1. Scharifker-Mostany. Considerando: $k = (8\pi MC/\rho)^{1/2}$, ρ , la densidad del depósito, M , la masa molar, y C , la concentración de la especie electroactiva. En la Figura 5, se muestra el ajuste correspondiente al potencial de -1.34 V, en el sistema GC/ChCl: urea. Se puede observar un buen ajuste a los datos experimentales con respecto a la ecuación (1).

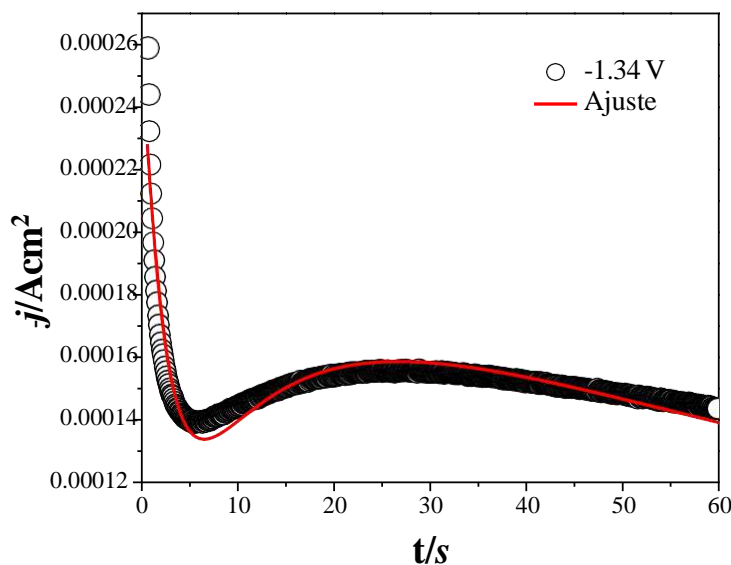


Figura 3. Transitorio potenciostático de corriente a un potencial de -1.34 V, en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C, con su respectivo ajuste teórico de acuerdo a la ecuación (1).

A partir del ajuste a los datos experimentales con el modelo antes mencionado, se calcularon los parámetros cinéticos y termodinámicos mostrados en la Tabla 3.

Tabla 3. Parámetros cinéticos y termodinámicos obtenidos a partir del análisis mediante los datos experimentales en el sistema GC/Ce (III) en el DES a 70 °C.

$A \times 10^{-24}$	P1	P2	$A \text{ (s}^{-1}\text{)} \times 10^{-24}$	$D \text{ (cm}^{-2}\text{ s}^{-1}\text{)} \times 10^9$	$N_0 \text{ (cm}^{-2}\text{)} \times 10^{-7}$
9.90	0.00115	0.04697	9.8984	1.23	5.78

3.1 Caracterización por SEM.

A continuación, se muestra la caracterización mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) correspondiente a los electrodepósitos realizados aplicando un potencial de -1.34 V durante 60s, en el sistema GC/ChCl: urea, a 70 °C. Los depósitos metálicos presentan una morfología cuasi esférica, y la disposición de los núcleos metálicos es uniforme sobre la superficie del electrodo, el tamaño promedio de las partículas, Figura 6. En la Figura 6 c) y d) se muestra el electrodo de carbón vítreo sin modificación.

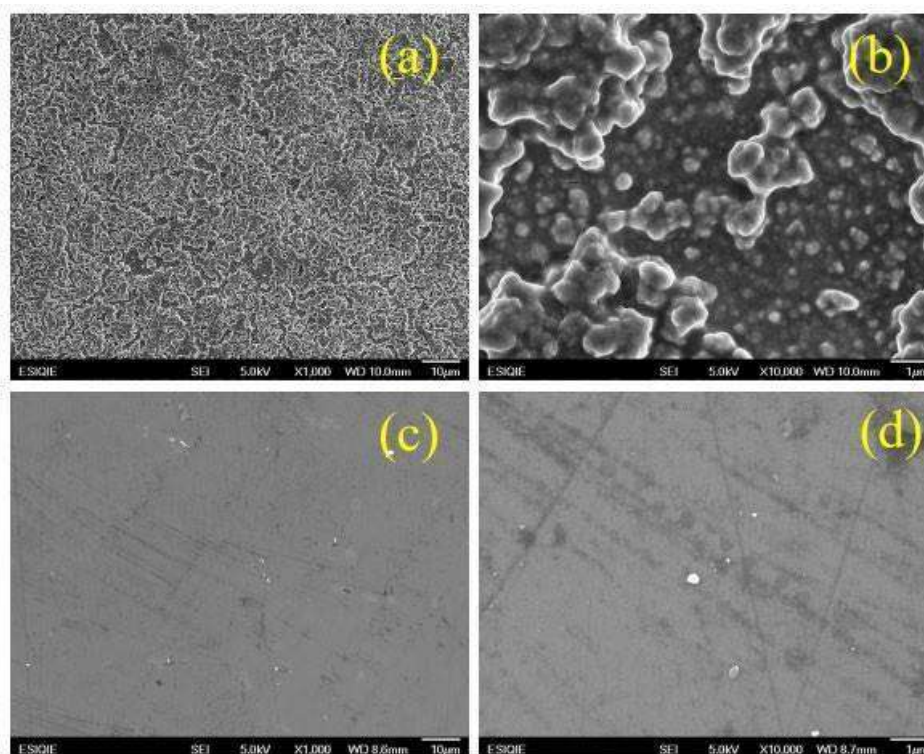


Figura 4. Imágenes por SEM obtenidas a -1.34 V en el sistema GC/ChCl: urea a 70 °C a diferentes tiempos: A), B) a un tiempo de 600 s, y C), D) Carbón vítreo testig

Con la finalidad de corroborar que el electrodepósito del Ce se llevó a cabo se utilizó espectroscopia de energía dispersiva de rayos X. En la Figura 7, se muestra dicha respuesta con respecto al GC y al GC con el electrodepósito del Ce.

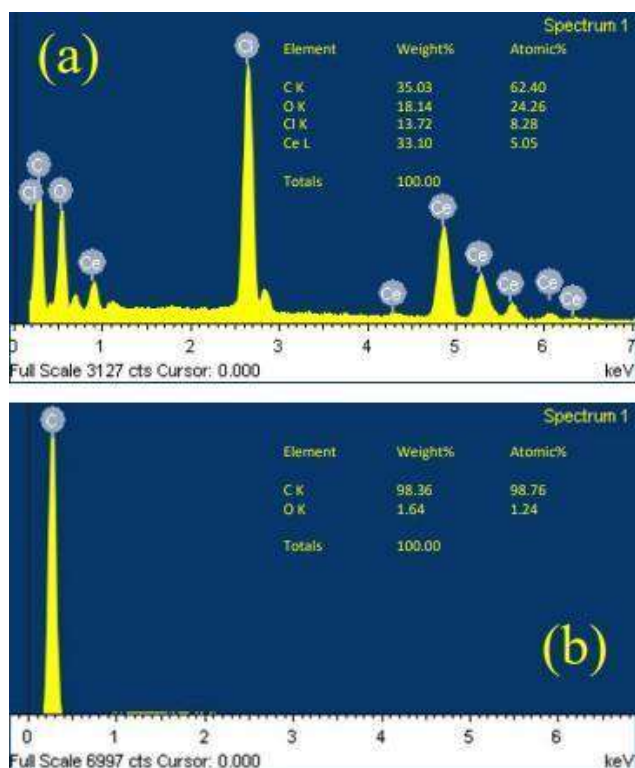


Figura 5. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) -1.34 V b) blanco

3.2 Estudios electroquímicos.

En figura 8, se muestra un voltamperograma cíclico en la ventana de potencial de -0.8 a -1.3 V, el cual se llevó a cabo partiendo de un potencial de corriente nula (OCP) en la dirección catódica a 200 mVs^{-1} . Se puede observar una disminución de la corriente, la cual alcanza un máximo en -1.17 V. Dicha disminución de la corriente se atribuye a la reducción del Ce (III) sobre la superficie del Al 6061. Al invertir el potencial, en la dirección anódica, se puede observar un sobre-cruce en -1.07 V, el cual es una evidencia de la formación de la nueva fase metálica sobre la superficie del sustrato.

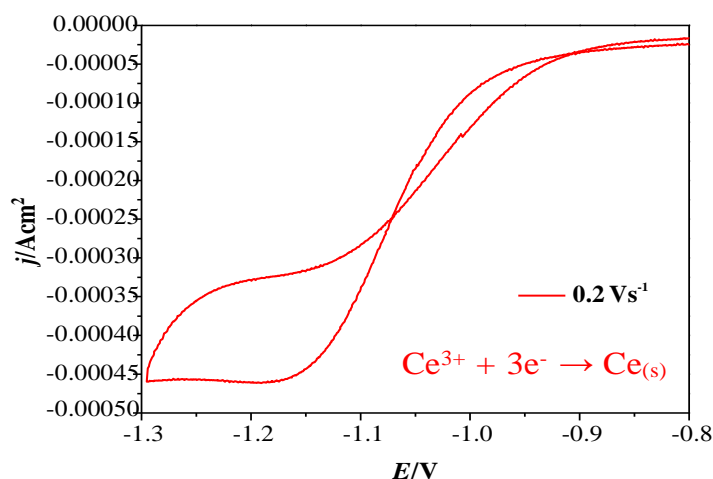


Figura 6. Voltamperograma cíclico a $200 mVs^{-1}$ en el sistema Al/Ce (III) en el DES a $70\text{ }^{\circ}C$.

Con la finalidad de determinar el efecto de la variación de la velocidad de barrido, se llevó a cabo un estudio de velocidad a partir de 0.02 hasta $0.1 Vs^{-1}$. Se puede observar, Figura 9, que, al incrementar la velocidad de barrido, es notable el incremento de la corriente de pico catódico, manteniéndose el máximo de la misma prácticamente en torno a $-1.15 V$, lo cual nos indica que no existe un efecto tan notable al llevar a cabo los estudios voltamperométricos a distintas velocidades de barrido.

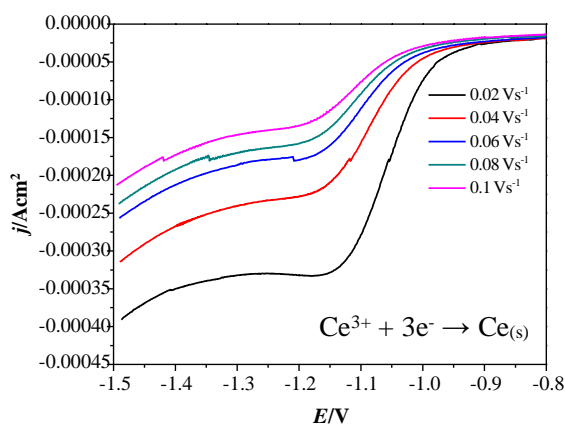


Figura 7. Familia de Voltamperogramas cíclicos a diferentes velocidades de barrido en el sistema Al/Ce (III) en el DES a $70\text{ }^{\circ}C$.

Una vez determinada la región de potencial en la cual se lleva a cabo preferentemente la reducción del Ce (III), se llevó a cabo un estudio potencioisotático en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C. En la Figura 10, se muestran 3 transitorios potencioisotáticos de densidad de corriente realizados a -1.43 y -1.45 V a 2400 y 3000 s. Se puede notar que al inicio del cronoamperograma se da una caída de corriente debida a la doble capa electroquímica, para posteriormente alcanzar un estado estacionario en el cual la corriente se mantiene prácticamente invariable.

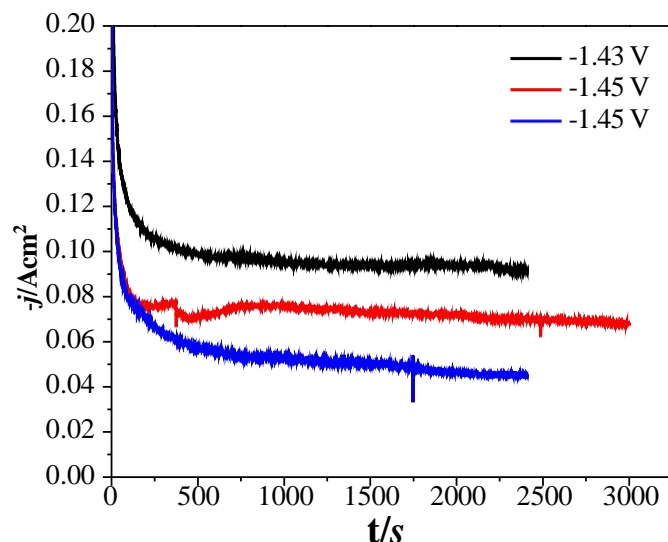


Figura 8. Familia de transitorios potencioisotáticos de corriente a diferentes potenciales en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C.

Posterior a la electrodeposición del Ce (III) se llevó a cabo la caracterización de la superficie mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX). Como se puede notar, en la Tabla 4, el potencial de -1.45V aplicado al sistema es el que resultó ser el que mayor porcentaje de Ce sobre la superficie de Al, siendo el correspondiente a 3000s el que alcanzó un 41.33%.

Tabla 4. Porcentaje de Ce electro depositado sobre Al en el sistema Al/Ce (III) en el DES a 70 °C

Sustrato	E_{ap} (V)	T (s)	%Ce
Al	---	---	0.0
Al	-1.43	2400	29.56
Al	-1.45	3000	41.33
Al	-1.45	2400	33.43

En la Figura 11, se muestra un comparativo entre la respuesta mediante espectroscopia de energía dispersiva (EDX) correspondiente a las diferentes probetas previamente modificadas con electrodeposición de Ce. Se puede observar, la presencia de Al y Ce, pero, al mismo tiempo es evidente la presencia de oxígeno, el cual probablemente se deba a la reacción con el Al, aunque también puede ser debido a la formación de CeO_2 , lo cual se tendría que comprobar mediante espectroscopia de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS).

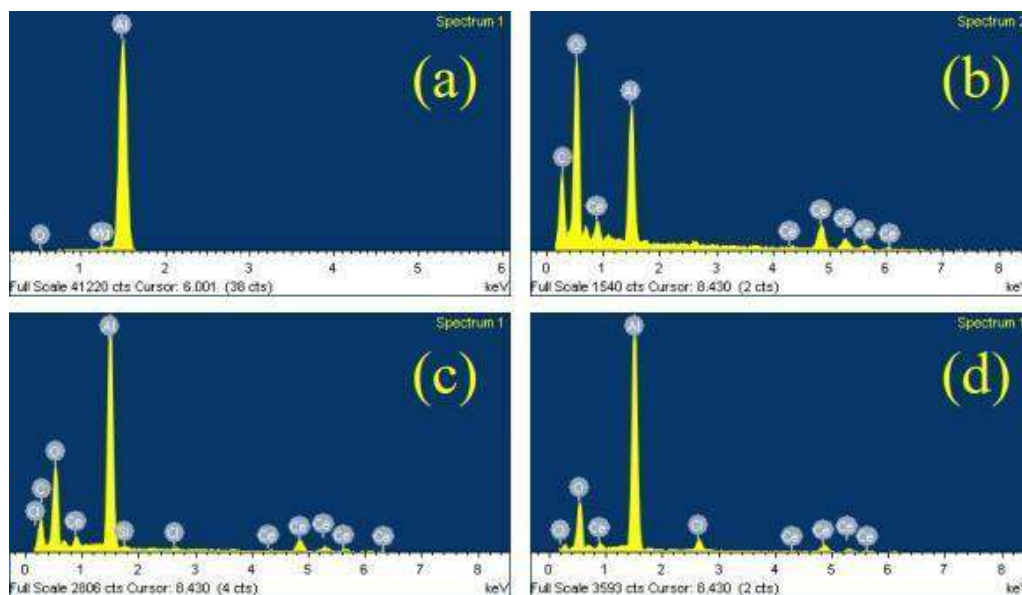


Figura 9. Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a: a) blanco b) -1.45 V (2400s) c) -1.45 V (3000s) y d) -1.43 V (2400s).

Con la finalidad de corroborar que las partículas electrodepositadas sobre el sustrato corresponden a Ce metálico, se llevó a cabo un análisis cuantitativo puntual, el cual se muestra en la Figura 12, corroborándose que corresponde a Ce metálico hasta en un 69%.

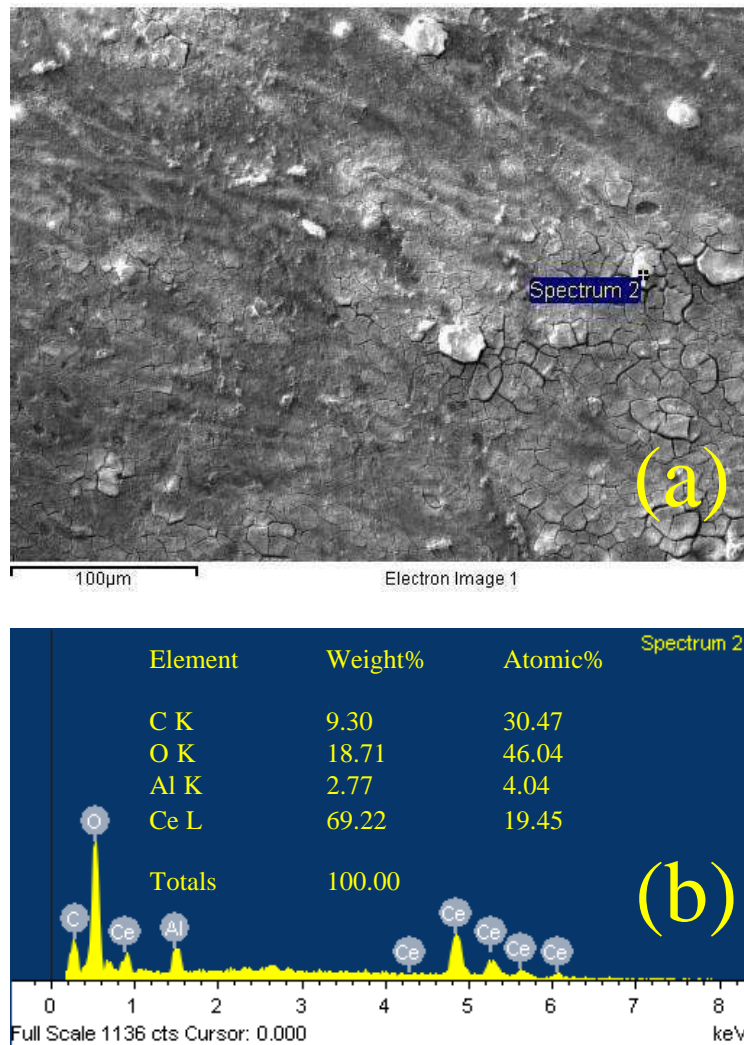


Figura 10. Microscopia electrónica de barrido puntual y b) Caracterización mediante espectroscopia de energía dispersiva de rayos X correspondiente a un análisis puntual a -1.45 V (3000s).

3.3 Evaluación del desempeño de los materiales frente a la corrosión en 3.5% NaCl.

Para determinar el efecto de la inhibición de la corrosión del Al 6061 y del Al 6061 modificado con el Ce, se llevó a cabo un estudio empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un medio corrosivo de 3.5 % NaCl, para las tres probetas caracterizadas previamente, cabe señalar que cada determinación se llevó a cabo por triplicado y se muestra únicamente una respuesta de cada una de ellas. En la Figura 13, se muestran los diagramas de

Nyquist, correspondientes a las 3 probetas de estudio con respecto al blanco, es decir al Al 6061 sin ninguna modificación. Se puede observar, que el diámetro de los semicírculos es mayor al mostrado por el blanco, lo cual indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga, siendo evidencia de un incremento en la protección de la corrosión del Al 6061 en el medio corrosivo de 3.5 % NaCl.

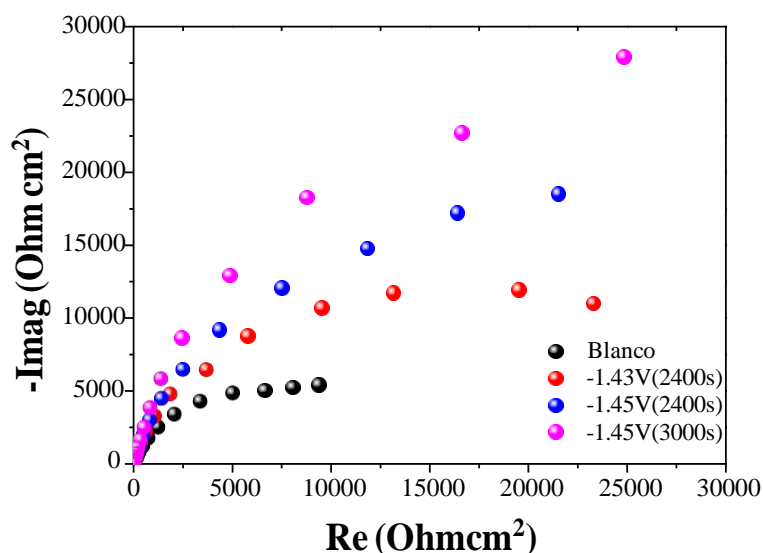


Figura 11. Diagramas de Nyquist obtenidos en el sistema Al 6061 (con y sin Ce) /3.5% NaCl. Los potenciales y el tiempo de aplicación del potencial se muestran en la Figura.

Para llevar a cabo una descripción adecuada de los diagramas de Nyquist y obtener la información de una manera más precisa, es necesario llevar a cabo un ajuste a los datos experimentales mediante circuitos eléctricos equivalentes (CEE). En la Figura 14, se muestran los datos experimentales correspondientes al blanco y su ajuste correspondiente. Se muestra el circuito eléctrico equivalente representativo del comportamiento de las probetas de Al 6061, en el cual se consideró la película de óxido (Alúmina Al_2O_3), que se forma naturalmente. En el circuito equivalente propuesto se pueden observar un arreglo en paralelo que muestran el comportamiento de las distintos procesos superficiales: el primero la resistencia de la solución (R_{sol}), posteriormente un elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, estos representan la formación de la doble capa electroquímica (CPE_{dl}) y la transferencia de carga (R_{tc}), y la contribución de la película de alúmina

que se representó con el elemento de fase constante con una resistencia en paralelo (CPE-R, óxidos).

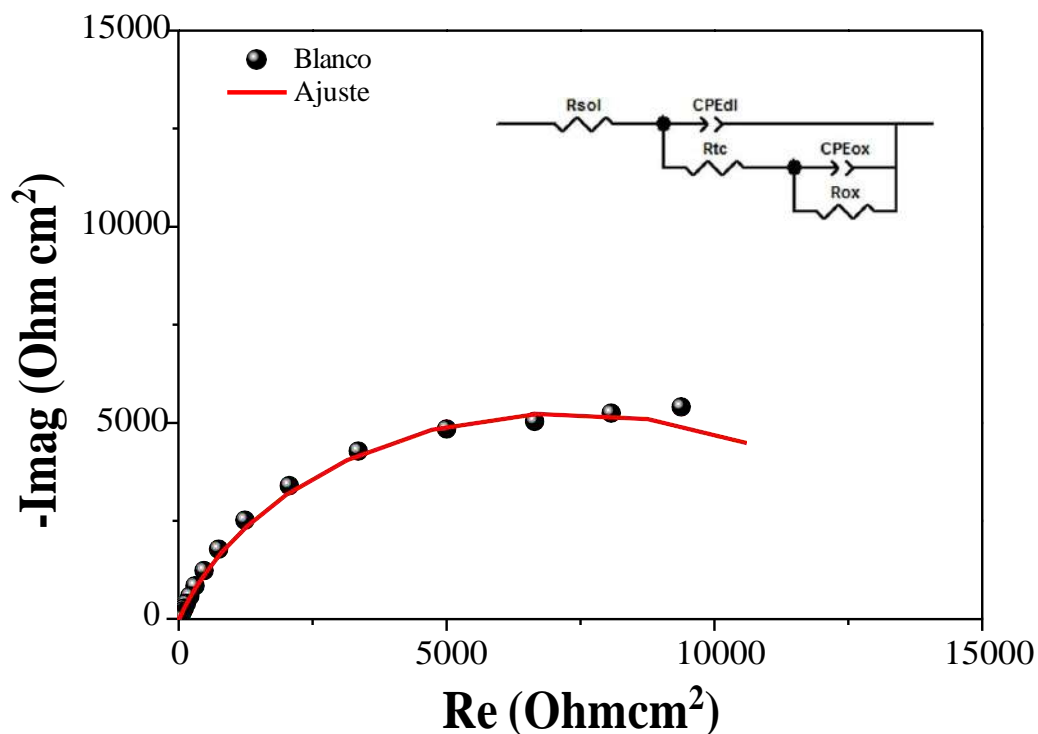


Figura 12. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061/3.5% NaCl. En la Figura se muestra el ajuste a los datos experimentales correspondiente al circuito mostrado.

En la Figura 15, se muestran los datos experimentales correspondientes las tres probetas de estudio y su ajuste correspondiente. Se muestra el circuito eléctrico equivalente, Figura 15 d), representativo del comportamiento de las probetas de Al 6061 modificado con Ce, en el cual se consideró la película de óxido (Alúmina Al_2O_3), que se forma naturalmente. En el circuito equivalente propuesto se pueden observar un arreglo en paralelo que muestran el comportamiento de las distintos procesos superficiales: el primero la resistencia de la solución (R_{sol}), posteriormente una elemento de fase constante en paralelo con una resistencia, estos representan la formación de la doble capa electroquímica (CPE_{dl}) y la transferencia de carga (R_{tc}), que incluye el efecto del Ce y del CeO_2 , así como la contribución de la película de alúmina que se representó con elemento de

fase constante con una resistencia en paralelo (CPE-R, óxidos). En la Figura 15 a), b) y c), se muestran los ajustes correspondientes a los datos experimentales de las probetas de estudio.

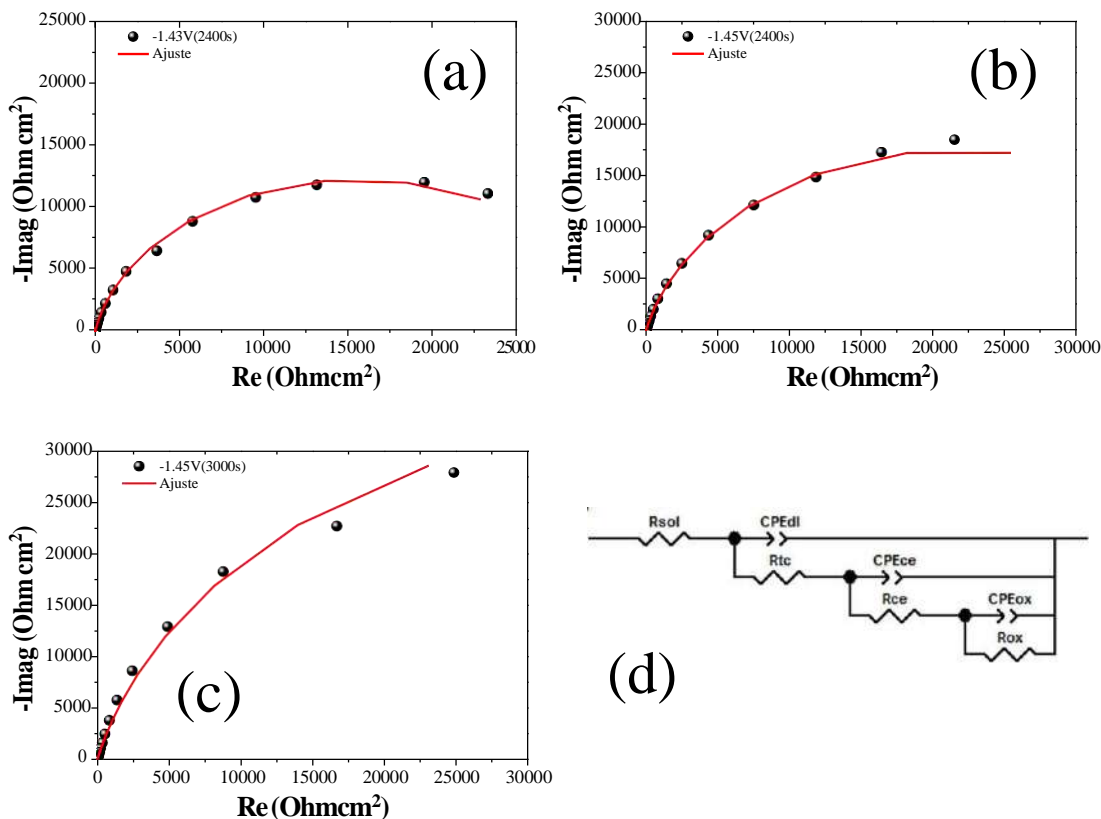


Figura 13. Diagrama de Nyquist obtenido en el sistema Al 6061-Ce/3.5% NaCl. a) -1.43V (2400s), b) -1.45V (2400s) y c) -1.45V (3000s). c) circuito eléctrico utilizado para modelar los datos experimentales.

Los datos correspondientes a los ajustes a los datos experimentales se muestran en la Tabla 5, el cálculo de la eficiencia se realizó a partir de la R_{tc} . Los datos correspondientes a la eficiencia se muestran en la última columna. Se puede notar que al aplicar un potencial de -1.43 V por 2400s al electrodo de Al, se alcanzó una eficiencia de inhibición de 77.40% con respecto al blanco. Al aplicar un potencial constante de -1.45V por 2400 y 3000 s, se alcanzaron eficiencias 85.86 y 92.63%, respectivamente. Para calcular la eficiencia se utilizó la ecuación (2) [22].

Los datos correspondientes a los ajustes a los datos experimentales se muestran en la Tabla 5, el cálculo de la eficiencia se realizó a partir de la R_{tc} . Los datos correspondientes a la eficiencia

se muestran en la última columna. Se puede notar que al aplicar un potencial de -1.43 V por 2400s al electrodo de Al, se alcanzó una eficiencia de inhibición de 77.40% con respecto al blanco. Al aplicar un potencial constante de -1.45V por 2400 y 3000 s, se alcanzaron eficiencias 85.86 y 92.63%, respectivamente. Para calcular la eficiencia se utilizó la ecuación (2) [22].

$$EI \% = \frac{(R_{tc})_{blanco} \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{inhibido} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{blanco}}{\left(\frac{1}{R_{blanco}}\right)} \times 100$$

Ecuación 2.

Tabla 5. Datos experimentales calculados a partir de los ajustes a los datos experimentales mediante el CEE.

Probeta	R_{sol} [Ωcm^2]	CPE_{dl} $\times 10^5$	n	R_{tc} [Ωcm^2]	n	R_{ce} [Ωcm^2]	n	R_{ox} [Ωcm^2]	% Eficiencia
Blanco	22.02	5.12	0.8	5975	---	---	0.4	8561	---
-1.43 (2400s)	20.85	2.30	0.9	26440	0.7	3392	0.1	2243	77.40
-1.45 (2400s)	10.49	2.80	0.9	42254	0.9	1342	0.6	29.14	85.86
-1.43 (3000s)	10.78	3.25	0.9	81037	0.2	4412	0.9	3.06E-06	92.63

4. CONCLUSIONES

Se determinaron las condiciones electroquímicas, potencial y corriente, a las cuales se realiza la electrorreducción de Ce sobre carbón vítreo, a partir de su disolución en un disolvente eutéctico profundo, formado por cloruro de colina y urea a 70 °C. Empleando microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX), se determinó que el depósito metálico está formado por Ce metálico y que la superficie del sustrato se cubrió uniformemente. Fue posible, en un DES, llevar a cabo la formación de un electrodeposito de Ce sobre Al 6061, lo cual se corroboró por SEM y EDX. Adicionalmente, se determinó la presencia de una cantidad importante de oxígeno, lo cual probablemente indica que se forma adicionalmente CeO₂. Las condiciones óptimas para llevar a cabo la formación de este fueron -1.45 V por 3000 segundos logrando electrodepositar hasta un 41.33% de Ce sobre la aleación de Al. Al llevar a cabo

la determinación de la resistencia a la corrosión del material modificado, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se calculó que la eficiencia de inhibición de la corrosión es de 92% con respecto al blanco en 3.5% NaCl. Con todo lo anterior se puede concluir que, al llevar a cabo la formación de una nueva fase de Ce metálico sobre la aleación de Al 6061, ha resultado ser una excelente alternativa para llevar a cabo una mejora considerable de la resistencia a la corrosión de este tipo de aleaciones en medio salino.

5. AGRADECIMIENTOS

JIAG, MGYM, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada, MEPP y MARR desean agradecer al departamento de materiales UAM-A por el soporte financiero de los proyectos.

6. REFERENCIAS

- [1] A.I.H. Committee, *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special- Purpose Materials*, ASM International, 1990.
- [2] K.-b. Zhang, M.-m. Zhang, J.-f. Qiao, S.-l. Zhang, *Enhancement of the corrosion resistance of zinc-aluminum-chromium coating with cerium nitrate*, *Journal of Alloys and Compounds*, 692 (2017) 460-464.
- [3] J.K. Pancrecius, J.P. Deepa, V. Jayan, U.S. Bill, T.P.D. Rajan, B.C. Pai, *Nanoceria induced grain refinement in electroless Ni-B-CeO₂ composite coating for enhanced wear and corrosion resistance of Aluminium alloy*, *Surface and Coatings Technology*, 356 (2018) 29- 37.
- [4] A. Uhart, J.B. Ledeuil, D. Gonbeau, J.C. Dupin, J.P. Bonino, F. Ansart, J. Esteban, *An Auger and XPS survey of cerium active corrosion protection for AA2024-T3 aluminum alloy*, *Applied Surface Science*, 390 (2016) 751-759.
- [5] K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, M. Magrini, *Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys*, *Corrosion Science*, 47 (2005) 989-1000.
- [6] W.G. Fahrenholtz, M.J. O'Keefe, H. Zhou, J.T. Grant, *Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys*, *Surface and Coatings Technology*, 155 (2002) 208-213.

- [7] B.F. Rivera, B.Y. Johnson, M.J. O'Keefe, W.G. Fahrenholtz, Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6, *Surface and Coatings Technology*, 176 (2004) 349-356.
- [8] P.M. Ashraf, S.M.A. Shibli, Reinforcing aluminium with cerium oxide: A new and effective technique to prevent corrosion in marine environments, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 443-448.
- [9] T. Ishizaki, Y. Masuda, M. Sakamoto, Corrosion Resistance and Durability of Superhydrophobic Surface Formed on Magnesium Alloy Coated with Nanostructured Cerium Oxide Film and Fluoroalkylsilane Molecules in Corrosive NaCl Aqueous Solution, *Langmuir*, 27 (2011) 4780-4788.
- [10] A.J. Davenport, H.S. Isaacs, M.W. Kendig, XANES investigation of the role of cerium compounds as corrosion inhibitors for aluminum, *Corrosion Science*, 32 (1991) 653-663.
- [11] A.J. Aldykewicz, H.S. Isaacs, A.J. Davenport, The Investigation of Cerium as a Cathodic Inhibitor for Aluminum-Copper Alloys, *Journal of The Electrochemical Society*, 142 (1995) 3342-3350.
- [12] H. Allachi, F. Chaouket, K. Draoui, Protection against corrosion in marine environments of AA6060 aluminium alloy by cerium chlorides, *Journal of Alloys and Compounds*, 491 (2010) 223-229.
- [13] W. Guixiang, G. Gang, H. Xinchun, Y. Lixia, M. Fuqiu, Effect of Benzotriazole on Corrosion Resistance of Al₂O₃/Cerium Oxide Composite Films on the Al Surface, *Rare Metal Materials and Engineering*, 47 (2018) 3597-3603.
- [14] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, K.J. McKenzie, S.U. Obi, Solubility of Metal Oxides in Deep Eutectic Solvents Based on Choline Chloride, *Journal of Chemical & Engineering Data*, 51 (2006) 1280-1282.
- [15] E.L. Smith, A.P. Abbott, K.S. Ryder, Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications, *Chem. Rev.*, 114 (2014) 11060-11082.
- [16] D. Lloyd, T. Vainikka, L. Murtomäki, K. Kontturi, E. Ahlberg, The kinetics of the Cu²⁺/Cu⁺ redox couple in deep eutectic solvents, *Electrochimica Acta*, 56 (2011) 4942-4948.

- [17] A.P. Abbott, D. Boothby, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, Deep Eutectic Solvents Formed between Choline Chloride and Carboxylic Acids: Versatile Alternatives to Ionic Liquids, *Journal of the American Chemical Society*, 126 (2004) 9142-9147.
- [18] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, V. Tambyrajah, Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures, *Chemical Communications*, (2003) 70-71.
- [19] A.P. Abbott, A.A. Al-Barzinjy, P.D. Abbott, G. Frisch, R.C. Harris, J. Hartley, K.S. Ryder, Speciation, physical and electrolytic properties of eutectic mixtures based on $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and urea, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 16 (2014) 9047-9055.
- [20] Bard, A.J. and L.R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 2000: Wiley.
- [21] Scharifker, B.R. and J. Mostany, Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth: Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 1984. 177(1-2): p. 13-23.
- [22] A. Espinoza-Vazquez, G.E. Negron-Silva, D. Angeles-Beltran, H. Herrera-Hernandez, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave, EIS Evaluation of Pantoprazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel Immersed In HCl 1 M. Effect of Pantoprazole, Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Times, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 493-509

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO FOSFATADO

CTS-O12

J. A. Ocaña Badillo¹, G. Lugo Islas^{1*}, E. Gallardo Castán¹, G. Galicia Aguilar², N. García Navarro¹, A. Galicia Badillo¹, R. Chávez Rosales³

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, Poza Rica Veracruz, México C.P. 93390

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Campus Mocambo SS. Juan Pablo II,

³Metalyzinc, Ciudad Industrial, Bruno Pagliai, C. P. 91697 Veracruz, Ver.
S/N Col. Costa Verde, Boca del Río Veracruz, México. C. P. 94294

*E-mail: galy_2510@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se evalúa el comportamiento de la corrosión en placas de acero galvanizado fosfatado sin defecto y con defecto de superficie, también se utilizaron soluciones acuosas para poder simular el ambiente marino con presencia de cloruros, y sulfatos para el ambiente industrial. En la metodología experimental se utilizan muestras de acero galvanizado fosfatado cada una de las muestras fueron expuestas en electrolito de cloruro de sodio a una concentración de 3% y sulfato de sodio 0.1 M. El acero galvanizado se evaluó con las técnicas electroquímicas Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en periodos de 0, 7, 14, 21, 35, 42 días por ser técnicas no destructivas y Curvas Potenciodinámicas realizada en el día 42, para así poder estudiar y predecir el comportamiento de la corrosión que se puede obtener de acuerdo al tipo de electrolito. En cuanto al resultado final en ambos casos tanto para la placa con defecto y sin defecto se observó mayor efecto de la corrosión en el acero galvanizado expuesto en Na₂SO₄ comparada con NaCl. La protección de fosfatos influyó en los procesos corrosivos producidos por las soluciones, debido a que los Fosfatos retardan el proceso de corrosión. Cuando transcurre el tiempo de exposición se genera una capa más gruesa de posibles productos corrosivos retardando los efectos de la corrosión.

Palabras Clave: Corrosión, acero galvanizado fosfatado, impedancia electroquímica

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad los países europeos y Estados Unidos, utilizan una gran cantidad de Zinc para recubrimientos, así como el uso de los Fosfatos en los metales, en comparación con México, se sabe que uno de los grandes problemas que presenta la humanidad ya sea en las industrias, en el hogar, centros de trabajo etc., es el deterioro de los metales conocido como “corrosión”, ya que estos están presentes día con día en nuestra vida cotidiana. Son muy pocos los países y entidades gubernamentales o privadas que dedican tiempo y recursos al control del fenómeno de la corrosión. En un complejo industrial más del 70% de los materiales construidos son metales y dependiendo de las características y uso son equipados en diferentes áreas, la mayoría de los metales utilizados son aceros al carbono, es decir, se trata de materiales ferrosos de baja aleación y muy susceptibles al ataque por corrosión [1].

El uso y aplicación de materiales metálicos en sectores económicos, como el industrial implica costos directos e indirectos asociados al tema de la corrosión, suele pasar que, si no se le aplica un mantenimiento preventivo a las estructuras metálicas, éstas presentarán corrosión en forma de picaduras, ya sea por agentes contaminantes como son los cloruros, sulfatos, monóxido de carbono o partículas suspendidas; estos parámetros agresivos son resultado de las actividades humanas, por ello, es de vital importancia realizar estudios de investigación para tratar de darle una solución certera a este problema y no dejar que se sigan deteriorando los materiales de estructuras o equipos industriales.

El acero Galvanizado es un acero recubierto con diversas capas de Zinc, el cual se ocupa para proteger al acero de la oxidación y lo convierte en un material mucho más resistente y duradero. El Zinc protege de la corrosión al acero y es muy importante su función para el sector industrial, además de aportar un gran nivel de brillo y embellecer la apariencia del acero. El Zinc ofrece una gran protección contra la corrosión catódica y el efecto de blindaje.

El acero galvanizado y otras aleaciones se ven claramente afectados por los efectos destructivos a consecuencia de la corrosión atmosférica. La corrosión atmosférica de metales transcurre por un mecanismo de naturaleza electroquímica. Se encuentra una película de humedad constituida por un electrolito, la cual es extremadamente delgada o simplemente una película acuosa, cuando el metal aparece perceptiblemente mojado. El tiempo de duración del proceso de corrosión está vinculado con la permanencia que hay entre la capa húmeda sobre la superficie metálica. Los procesos electrolíticos pueden ser muy complejos en dependencia de la

naturaleza del metal y del electrolito, pero en general corresponden a una reacción de oxidación-reducción, en la que el metal sufre un proceso de oxidación y se destruye (se disuelve).

Podemos encontrar varias formas de evitar o retardar los fenómenos causados por la corrosión, llegando así aun criterio técnico-económico el cual es el factor determinante y por esta razón se escogen generalmente materiales menos resistentes, pero más económicos, hay otros factores que hay que tomar en cuenta: propiedades mecánicas y físicas, costos de materiales, tiempo de fabricación, vida deseada del equipo o estructura, etc. Como sabemos la protección de hierro es uno de los principales problemas que se presenta desde un punto de vista de la ingeniería, donde se trata de proteger ya se estructuras, palcas o tuberías. Una de estas formas es usando el fofado, donde la superficie del metal es tratada con una solución de ácido fosfórico, se forman las capas de Fosfato. Las películas de Fosfato son aplicadas a Hierro, acero, Zinc, Aluminio y otras aleaciones. Estas películas se forman por la disolución del metal base y la precipitación de las películas de Fosfato [2].

Para saber que tan bueno es un material con respecto a la corrosión se utilizan técnicas electroquímicas, la aplicación ha sido muy exitosa en la evaluación de la velocidad de corrosión y también en el estudio de los fenómenos involucrados en la reacción de corrosión. Se ha vuelto rutinario el uso de estas técnicas, sobre todo con la ayuda de las computadoras y los programas que permiten llevar a cabo de manera automática los experimentos y también el análisis de los resultados obtenidos. El uso de estos programas simplifica enormemente el trabajo de obtención de las curvas experimentales y se puede considerar que estas pruebas, de tipo estándar, pueden aplicarse a todos los sistemas con éxito [3].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Muestras de acero galvanizado fosfatado

Las muestras de acero galvanizado fosfatado en forma rectangular tienen dimensiones de 8 cm de largo y 4.5 cm de ancho con un espesor de 0.3 cm. El tratamiento superficial de fosfatado para mejorar la resistencia a la corrosión lo realiza la empresa galvanizadora de donde se proporcionaron las muestras para el presente trabajo de investigación. El acero galvanizado también se evaluó con defecto de superficie en forma de cruz.

2.2. *Construcción de la celda electroquímica*

Se necesitan materiales y elementos específicos para llevar a cabo el arreglo del sistema experimental (figura 1). El Potenciostato Modelo Sp-150 de la Marca Biologic Science Instruments vinculado a una computadora personal con software EC-LAB. Para la celda electroquímica fue necesario acondicionar un tubo de acrílico de 6 cm de altura y 1 pulg de diámetro interior, como electrodo de referencia (ER), se empleó un electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), mientras que el electrodo auxiliar (EA) consistió en una barra de grafito de 7 cm de longitud. Finalmente, el electrodo de trabajo (ET), corresponde al acero galvanizado fosfatado, sin y con defectos de superficie en cruz.

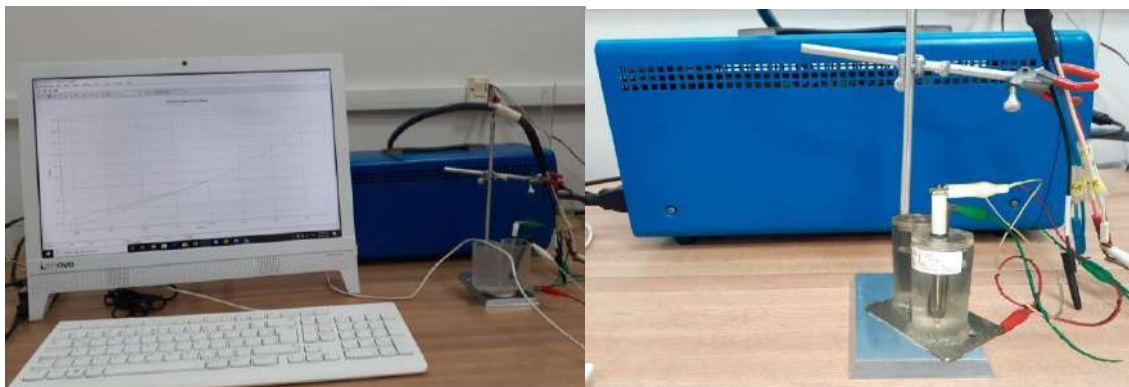


Figura 1. Arreglo experimental; potenciostato y celda electroquímica de 3 electrodos.

Se prepararon dos electrolitos para la evaluación electroquímica; solución de NaCl al 3% y solución de Na₂SO₄ 0.1M, estas simulan los medios agresivos marino e industrial que se presentan comúnmente y son de los más agresivos para los materiales.

2.3. *Aplicación de las técnicas electroquímicas*

Para la evaluación del acero galvanizado fosfatado se emplearon las técnicas de Resistencia a la Polarización, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica y Curvas de Polarización Potenciodinámicas. Es importante aplicar o ejecutar las técnicas electroquímicas a partir del potencial de equilibrio, para evaluarlas satisfactoriamente a cada periodo de exposición.

Para realizar la técnica de Resistencia a la polarización se utilizaron los sigues valores de acuerdo con la NOM ASTM G59-97; utilizar una señal de amplitud de ± 30 mV debido a que es una señal ideal de perturbación, y una velocidad de barrido de 0.1667 mV/seg [4]. La segunda técnica aplicada corresponde a Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando; señal de amplitud de ± 10 mV, e intervalo de frecuencia de 0.01-10 000 Hz.

Las Curvas de Polarización Potenciodinámicas se ejecutaron con una señal de amplitud de ± 250 mV, y una velocidad de barrido de barrido de 0.1667 mV/seg.

3. RESULTADOS

La figura 2 muestra el comportamiento de la placa de acero galvanizado fosfatado sin defecto, en contacto con el electrolito de NaCl al 3 %, en los primeros días se observa una diferencia en el sistema de estudios de acuerdo con que aumento negativamente el potencial y la densidad de corriente tendió a disminuir. En los días finales se observa un incremento en la corrosión debido al control de activación en la transferencia de carga. Para la placa con con defecto en forma de cruz, en la misma solución se observa un incremento del potencial más negativo y al igual que la densidad de corriente disminuye, dando como resultado un estado de reacción más rápido entre el electrodo y la solución.

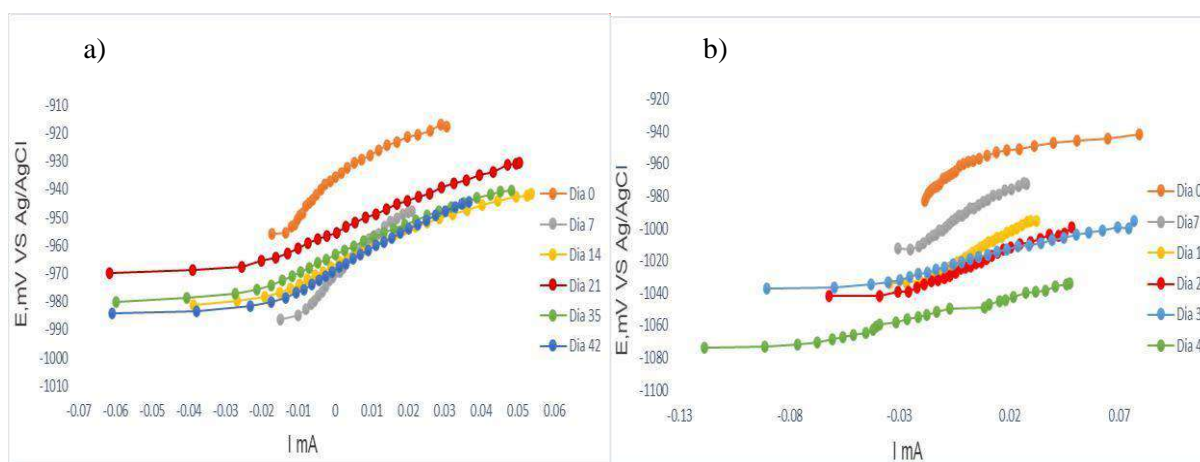


Figura 2. Rp a diferentes tiempos de inmersión del acero galvanizado a) sin y b) con defecto y con defecto en NaCl al 3%

En la figura 3 se muestra el acero galvanizado fosfatado en contacto con el electrolito de Na_2SO_4 al 0.1 M. Cuando se encuentra sin defecto en los días del 0 al 14 se presenta cambios

significativos en la densidad de corriente, así mismo una disminución en el potencial de corrosión. Sin embargo, conforme transcurre el tiempo de exposición se presenta un efecto considerable en la corrosión por activación. Cuando el acero galvanizado presenta defectos de superficie se nota una tendencia hacia valores más negativos respecto al potencial y menores respecto de la densidad de corriente de corrosión, pero a partir de los días 14-21-35 se aprecia un incremento en la densidad de corriente de corrosión.

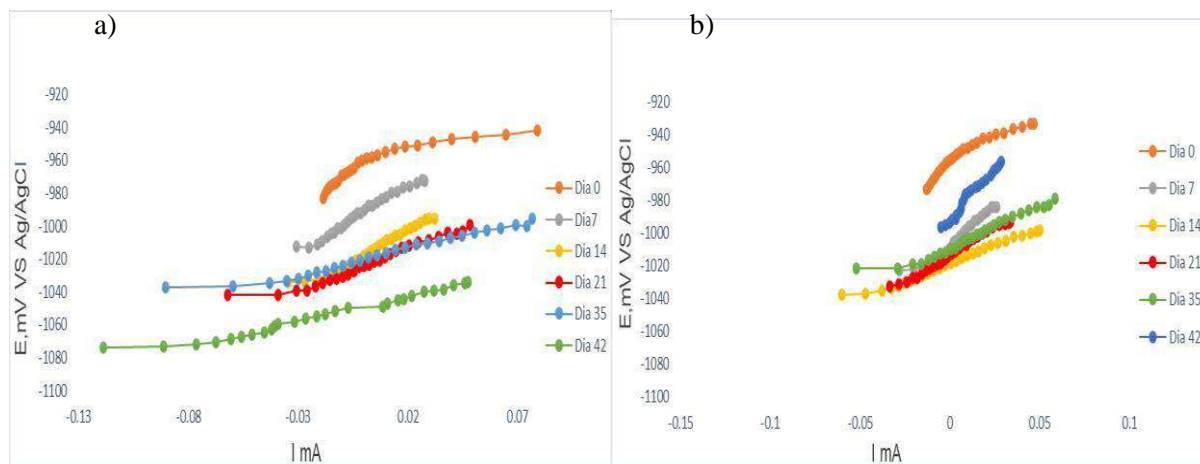


Figura 3. Rp para el acero galvanizado fosfatado a) sin y b) con defecto a diferentes tiempos de inmersión en Na_2SO_4 al 0.1 M.

La figura 4 muestra los resultados obtenidos con la técnica de impedancia electroquímica, interactuando con las soluciones de NaCl al 3%. Cuando el acero galvanizado fosfatado se encuentra sin defecto se observa un control por difusión en el que hay una combinación de un semicírculo y una recta de 45 grados. El acero galvanizado con defecto de superficie tiene un desenso en los valores de impedancia consecuencia de un deterioro acelerado en el electrolito, el control es por difusión o transferencia de masa en la baja frecuencia o bien impedancia tipo Warburg. Después de la exposición los valores de impedancia real e imaginaria disminuyen debido al contacto del material con el electrolito, siendo muy agresivo por la presencia de la corrosión [3].

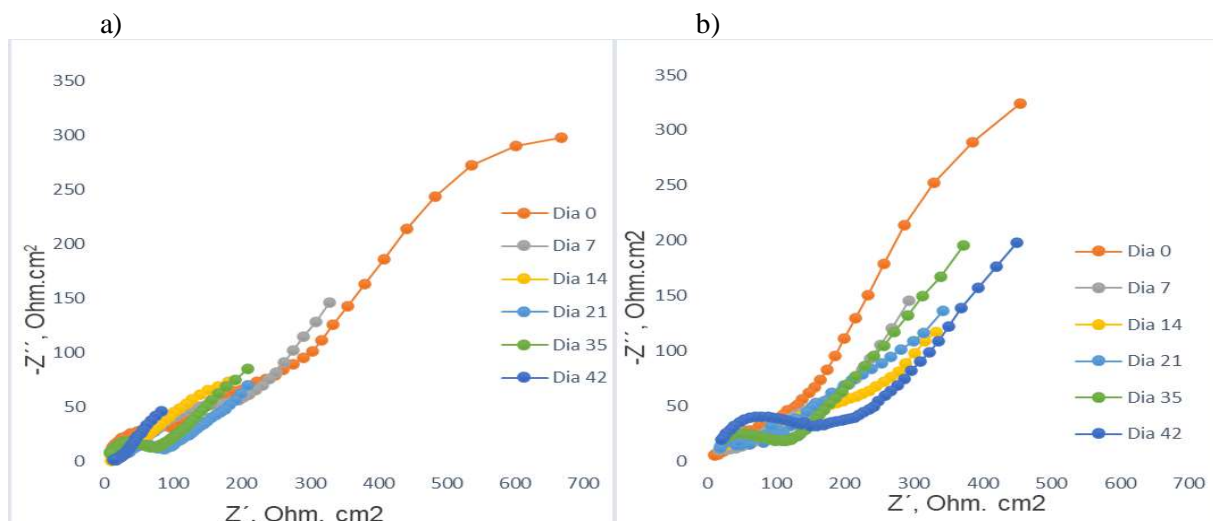


Figura 4. EIE en para el acero galvanizado fosfatado a) sin y b) con defecto de superficie a diferentes tiempos de inmersión en NaCl al 3%.

La Figura 5 muestra los resultados de la técnica de impedancia electroquímica para el acero galvanizado fosfatado inmerso en sulfato de sodio al 0.1 M, cuando el galvanizado no presenta defecto superficial (en los primeros días), se observa una disminución en sus valores de impedancia y a partir de los días siguientes presenta corrosión por activación o transferencia de carga y control por difusión en la baja frecuencia, lo que significa la dificultad de las especies electroactivas para ingresar a la interfase. Cuando el acero galvanizado fosfatado se expone al sulfato de sodio con defecto en la superficie se observa la disminución en la impedancia, por la formación de productos corrosivos, para los días finales se observó una transferencia de carga en conjunto con una impedancia tipo Warburg [1-2].

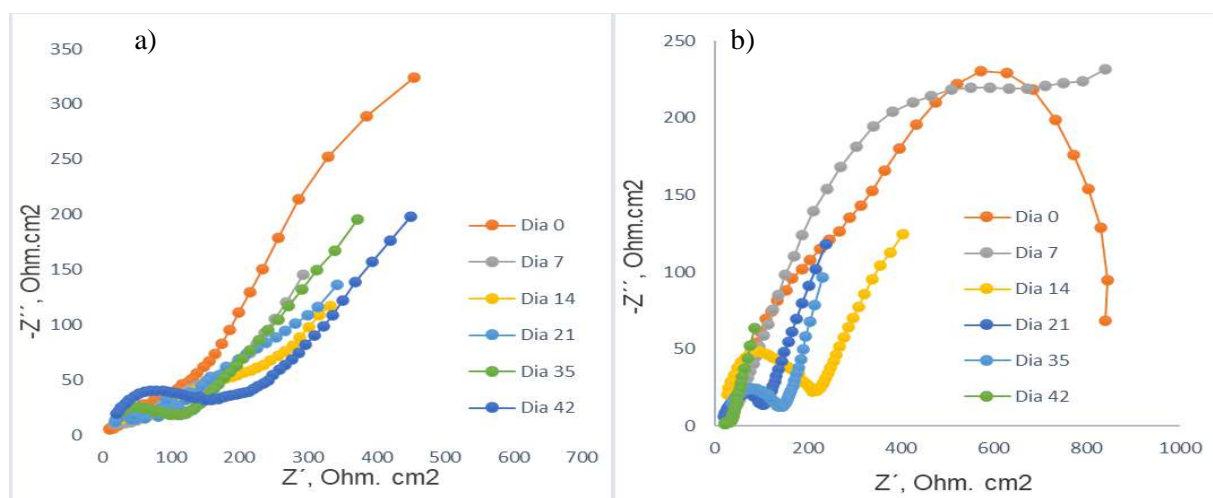


Figura 5. EIE en Nyquist para el acero galvanizado a) sin y b) con defecto de superficie a diferentes tiempos de inmersión en Na₂SO₄ al 0.1 M.

En la Figura 6 se muestra el acero galvanizado fosfatado utilizando la técnica de EIE en Bode. Cuando el acero no tiene defecto se tiene presencia de corrosión por activación, en la baja frecuencia la difusión es limitada y los procesos que se efectúan en esas zonas son más lentos esto indica que la placa no se ve tan afectada por el electrolito posiblemente debido al tratamiento superficial de fosfatado. En la mayoría de los días se puede observar comportamientos tanto resistivos como capacitivos. En la placa con defecto en forma de cruz se presentan ángulos mayores de 45° , esto indica la presencia de impedancia tipo Warburg. En lo restante de días se observan ángulos menores a 45° indicativo de la difusión limitada de especies. En la zona de altas frecuencias se observan la formación de productos de corrosión [3].

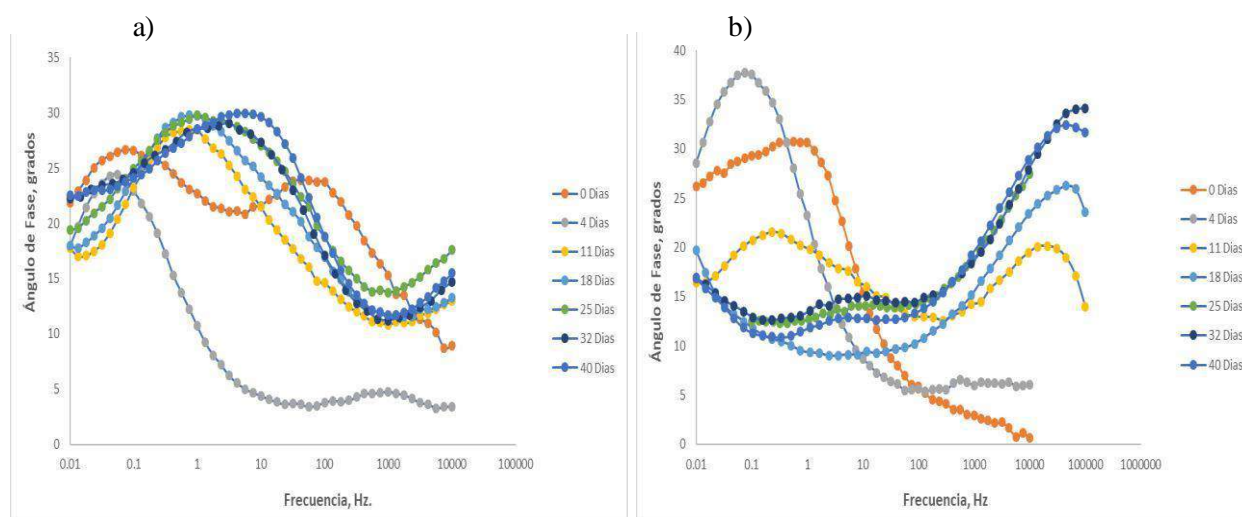


Figura 6. EIE en Bode – Ángulo de fase para el acero galvanizado fosfatado a) sin y b) con defecto a diferentes tiempos de inmersión en NaCl al 3%.

La Figura 7 muestra el comportamiento de la placa de acero galvanizado fosfatado sin defecto en contacto con el electrolito de Na_2SO_4 al 0.1 M; este sistema electroquímico forma ángulos menores de 45° , esto indica la presencia de un sistema resistivo en bajas frecuencias, en altas frecuencias se comienzan a formar ángulo con tendencia a los 45° y pasar a ser impedancia tipo Warburg.

Cuando se realiza defecto a la superficie del acero galvanizado fosfatado en la zona de baja frecuencia se tiene el dominio de los procesos más lentos o de difusión limitada, así mismo tiende a hacer ángulos menores de 45° , en altas frecuencias existe presencia de productos de corrosión a nivel interfase metal–solución [1-3].

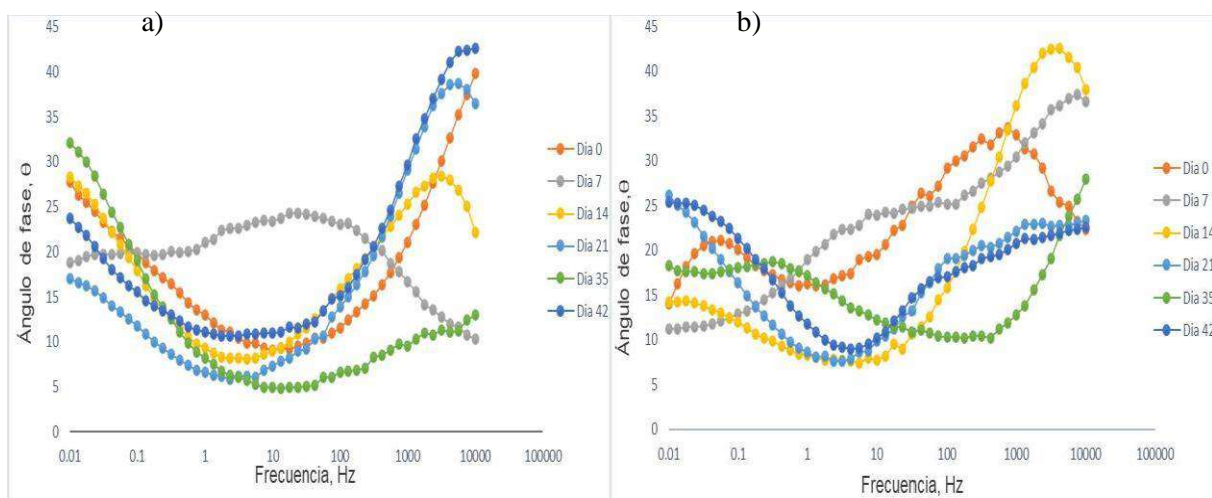


Figura 7. EIE en Bode – Ángulo de fase para el acero galvanizado fosfatado, a) sin y b) con defecto a diferentes tiempos de inmersión en Na_2SO_4 al 0.1 M.

La Figura 8 muestra las curvas de polarización del acero galvanizado fosfatado inmersa en cloruro de sodio. Cuando el acero galvanizado tiene defecto de superficie se aprecia una densidad de corrosión mayor con una cinética de corrosión más rápida. En ambos casos se tiene control de la por activación [1].

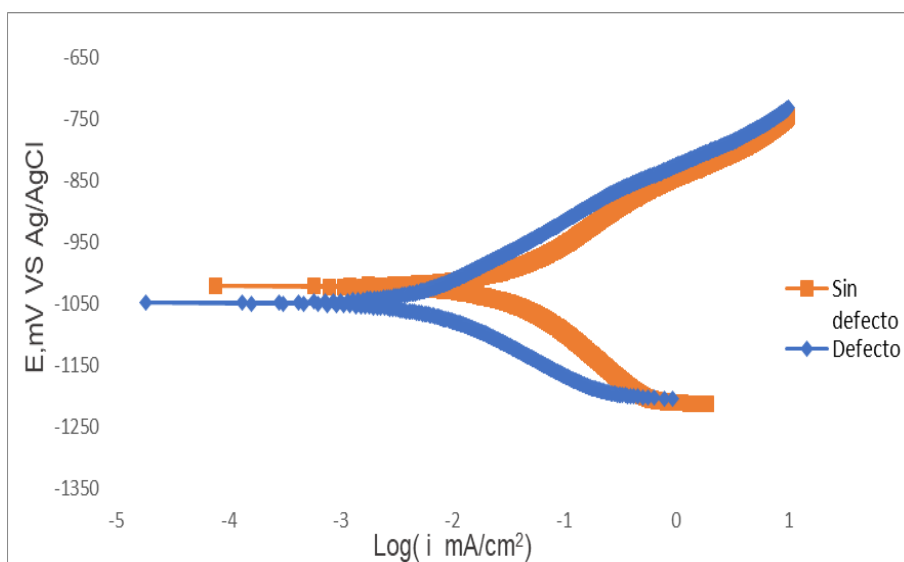


Figura 8. Diagrama de Curvas de Polarización al final del tiempo de estudio de las placas sin defecto y con defecto en NaCl al 3%

El acero galvanizado fosfatado en presencia de un electrolito que contiene sulfatos muestra una cinética de disolución muy rápida para la reacción anódica que tiene que ver con la corrosión rápida del zinc (figura 9). El control es mixto para ambos casos cuando el acero presenta defectos de superficie y en ausencia de estos. Cuando se tiene el defeto de superficie se aprecia un pequeño desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores mas electropositivos lo que indica mayor efecto de la corrosión en el sustrato metálico por la presencia de especies agresivas.

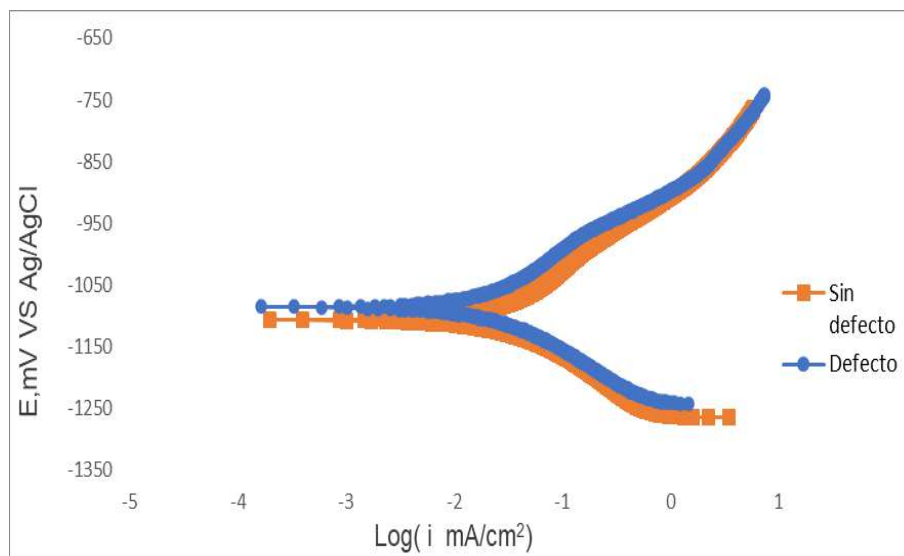


Figura 9. Diagrama de Curvas de Polarización al final del tiempo de estudio de las placas sin defecto y con defecto en Na_2SO_4 al 0.1 M

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó la evaluación del acero galvanizado fosfatado en los electrolitos NaCl al 3% y Na_2SO_4 al 0.1 M para evaluar el comportamiento electroquímico cuando se otorga un fosfatado a fin de mejorar su desempeño frente a la corrosión. Las técnicas electroquímicas permiten identificar fenómenos como la difusión, la transferencia de carga, la resistencia al electrolito, entre otros. La protección debido al tratamiento de fosfatado sobre la superficie del acero galvanizado influyó en el comportamiento corrosivo producido por las soluciones, debido a que la película de fosfatos retardó el proceso de corrosión, cuando transcurre el tiempo de exposición se generan películas de productos de corrosión.

En ambos casos, para el acero galvanizado fosfatado con defecto y sin defecto, se observó mayor efecto por la corrosión cuando se expone en ambiente rico en sulfatos, propio de los ambientes industriales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo tienen a bien en agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas de la Región Poza Rica – Tuxpan, dependiente de la Universidad Veracruzana, por el apoyo otorgado en la realización de las diferentes actividades de la investigación llevada a cabo en sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] W.F. Smith. *Fundamentals of Materials Science and Engineering*. McGraw-Hill Interamerican, México (2006).
- [2] F. C. Porter. *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys*, p.24-26, Marcel Decker Inc, New York, (1994).
- [3] X. G. Zhang. *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. Springer, New York (1996).
- [4] ASMT, G59-97; *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, ASTM, (2010).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO EXPUESTO EN AGUA CONGENITA

CTS-O13

J. C. García Vazquez¹, G. Lugo Islas^{1*}, E. Gallardo Castan¹, G. Galicia Aguilar², N. García Navarro¹, A. Galicia Badillo¹, R. Chávez Rosales³

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolución, Poza Rica Veracruz, México C.P. 93390.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Campus Mocambo SS. Juan Pablo II,

³Metalyzinc, Ciudad Industrial, Bruno Pagliai, C. P. 91697 Veracruz, Ver.
S/N Col. Costa Verde, Boca del Río Veracruz, México. C. P. 94294

*E-mail: galy_2510@hotmail.com

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento de la corrosión en placas de acero galvanizado que existen en el mercado con defecto y sin defecto en su superficie inmersas en agua congénita que se encuentra presente en el ambiente de la industria petrolera; transporte y almacenamiento de hidrocarburos. Se utilizó una metodología experimental para tener una evaluación certera, misma que consistió en exponer placas de acero galvanizado inmersas en agua congénita en un periodo de 42 días. Posteriormente las placas fueron sometidas en intervalos de tiempo de 0, 6, 7, 13, 14, 20, 29, 36 y 42 días respectivamente a pruebas electroquímicas; resistencia a la polarización (R_p), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización potenciodinámicas (CP), para predecir el comportamiento del acero galvanizado comercial en cuanto a su deterioro o destrucción del mismo. Los recubrimientos galvanizados proporcionan una gran dureza y resistencia a la abrasión y se caracterizan por otorgar al acero de base protección catódica debido al par galvánico Fe-Zn. Este tipo de protección se basa en las reacciones que se producen cuando se unen dos metales de distinta actividad electroquímica y, por tanto, con distinto potencial eléctrico, así el metal más activo (Zn en este caso) sufre la ionización o reacción anódica cediendo electrones al más noble (Fe en este caso).

Palabras Clave: Corrosion, Acero Galvanizado, Agua Congenita, Electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los grandes problemas actuales a los que se enfrenta el ser humano es buscar soluciones a la corrosión que sucede en atmósferas marinas, ya que este es alguno de los principales factores que causan la alteración, modificación y destrucción de la estructura física y química de la mayoría de los materiales metálicos, como el hierro o zinc y de las muchas aleaciones o mezclas que se han logrado obtener a través del paso del tiempo.

La corrosión puede definirse como la reacción química o electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante con el consiguiente deterioro de sus propiedades, también se puede definir desde un punto más químico como el tránsito de un metal de su forma elemental a su forma iónica o combinada con cesión de electrones a un no metal como el oxígeno o el azufre, es decir a través de la corrosión se retorna la forma combinada formando óxidos, sulfuros, hidróxidos [1]. El uso y aplicación de materiales metálicos en sectores económicos, como el industrial implica costos directos e indirectos asociados al tema de la corrosión, suele pasar que, si no se le aplica un mantenimiento preventivo a las estructuras metálicas, éstas presentaran corrosión en forma de picaduras, ya sea por agentes contaminantes como lo son cloruros, sulfatos, monóxido de carbono o partículas suspendidas; estos parámetros agresivos son resultado de las actividades humanas, por ello, es de vital importancia realizar estudios de investigación para tratar de darle una solución certera a este problema y no dejar que se sigan deteriorando los materiales de estructuras o equipos industriales.

El galvanizado es un recubrimiento metálico resultado de un proceso de difusión entre zinc líquido colocado sobre placas de hierro; el zinc al ser un metal con un comportamiento más activo que el hierro según la serie de fuerza electromotriz, estudios demuestran que su protección es mayor en comparación con el acero normal debido a que forma una película protectora sobre la superficie. Cuando el acero común es expuesto a ambientes tropicales, salinos o industriales, se afecta su composición interna por acción de agentes contaminantes como la humedad, temperatura, cloruros, sulfatos o partículas suspendidas en el aire [3].

El agua congénita o de formación, es agua salada que se encuentra dentro de la roca, asociada a la presencia de hidrocarburos. Contiene sales disueltas, como cloruros de calcio y sodio, carbonatos de sodio, cloruros de potasio, sulfatos de calcio o de bario, entre otros; puede incluso contener

algunos metales. La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al medio ambiente y a la corrosión cuando su manejo y disposición no son adecuados [2].

Las características y propiedades físicas del agua congénita varían considerablemente dependiendo de la localización geográfica del pozo, la formación geológica con la cual el agua ha estado en contacto por miles de años y el tipo de hidrocarburo que se está produciendo, así como la composición química de las fases oleosas y gaseosas en la reserva, y de los químicos añadidos durante el proceso. Estas propiedades y el volumen pueden variar incluso a través del ciclo de vida de la reserva.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Preparación de las placas

Las placas utilizadas de acero galvanizado en caliente de tipo comercial tienen una forma rectangular, con un defecto y sin defecto. Se instaló el tubo de acrílico empleando silicón, y después se secarse aproximadamente por 24 horas para evitar posibles fugas.

Se utilizó una solución de agua congénita esta simula los medios agresivos que se presentan comúnmente en el ambiente petroquímico. La solución se adicionó a los tubos de las placas y se procede el montaje de la celda electroquímica de trabajo.

2.2 Técnicas electroquímicas

La técnica de Resistencia a la polarización lineal se realizó bajo las especificaciones de la norma ASTM G 59-91, mientras que para la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), se estableció que la señal ideal de perturbación o amplitud para este sistema de estudio será de ± 10 mV. La frecuencia utilizada fue de 0.01 – 10,000 Hz.

Al finalizar el tiempo de exposición de las placas, se utiliza la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámicas, técnica de corriente directa donde el material evaluado se ve afectado en su superficie. Se aplica una señal de ± 250 mV. Y una velocidad de barrido de 0.166 mV/seg. Las

placas son expuestas a contacto directo con los electrolitos por 42 días para estudiar su comportamiento electroquímico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de exponer el acero galvanizado a diferentes tiempos de exposición sin y con defecto en una celda electroquímica de 3 electrodos con agua congénita como solución electrolito para simular condiciones a las que se someten piezas galvanizadas en la industria de petrolera durante las maniobras para exploración y producción de hidrocarburos se presenta a continuación los resultados obtenidos durante la evaluación electroquímica.

La figura 1 muestra el comportamiento del acero galvanizado con defecto y sin defecto inmerso en agua congénita. Se pueden observar que los primeros días se tiene presencia de corrosión por activación, en el acero galvanizado sin defecto de superficie la corrosión es de menor intensidad comparada, cuando esta tiene defectos. Consecuencia, del defecto de superficie la corrosión es más prominente en el acero galvanizado con defecto, además esto se comprueba visualmente también por la formación de una película blanca de productos de corrosión.

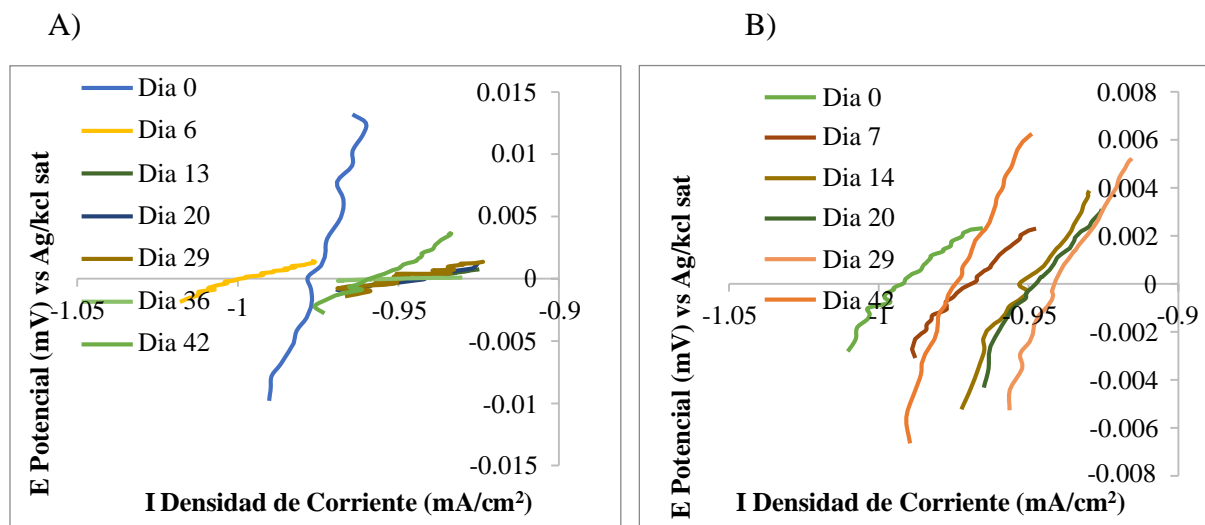


Figura 1. Resistencia a la polarización lineal, diferentes tiempos de inmersión del acero galvanizado en agua congénita a) sin defecto y b) con defecto.

La figura 2 muestra los resultados del acero galvanizado sin defecto y con defecto inmerso en agua congénita electrolito que representa un ambiente muy agresivo para los materiales expuestos al

transporte y almacenamiento de hidrocarburos. Se pueden observar dos contantes de tiempo correspondiente al zinc y al acero, mismas disminuyen sus valores de impedancia tanto para el eje real y el eje imaginario conforme transcurre el tiempo de exposición, a los 42 días de exposición se tiene mayor incidencia de corrosión. Se tiene un control por difusión o impedancia tipo Warburgh, lo que implica dificultad de los iones para acceder a la interfase sustrato-electrolito. Como se trata del par galvánico Fe-Zn, al inicio de la exposición se tiene control del proceso de corrosión por transferencia de carga, conforme transcurre el tiempo los valores de impedancia son mayores debido a la formación de productos de corrosión a nivel interfase que favorecen la protección del sustrato por el sellado de poros derivado de los depósitos de productos de corrosión sobre la superficie. Sin embargo, a medida que el zinc se agote el acero estará expuesto a un mayor efecto de la corrosión.

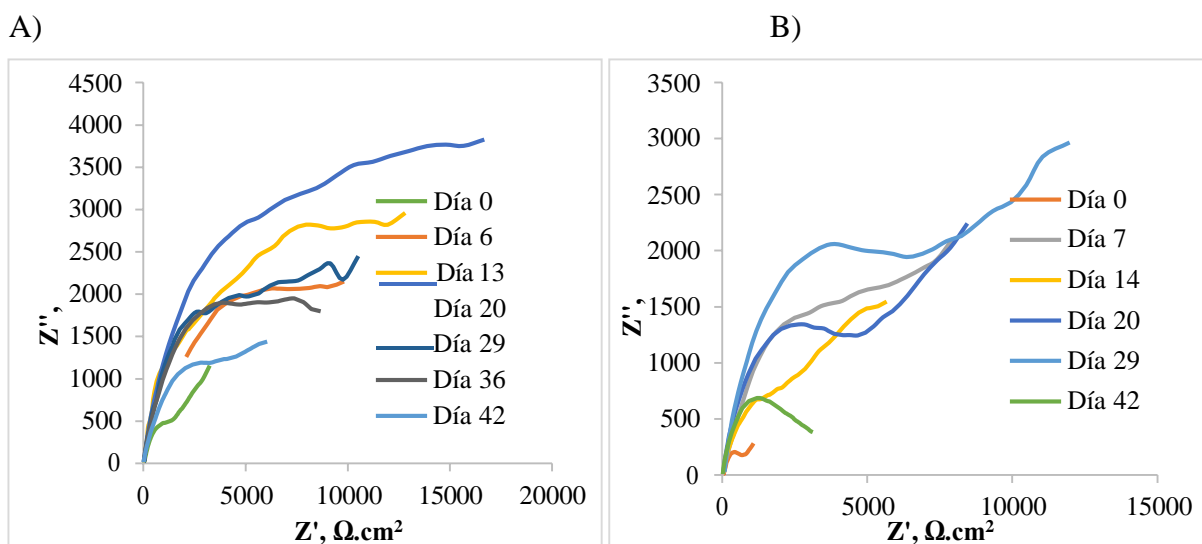


Figura 2. EIE en Nyquist a diferentes tiempos de inmersión de a) placa 1 sin defecto y b) placa 2 con defecto en agua congénita.

La Figura 3 muestra las curvas de polarización del acero galvanizado inmerso en agua congénita (sin defecto y con defecto) a los 42 días de exposición. En ambos casos se tiene un control mixto de las reacciones anódicas y catódicas, la cinética para la disolución metálica es rápida y se puede apreciar como el acero galvanizado cuando no tiene defectos en su superficie existe un desplazamiento a potenciales más electropositivos, presentando una densidad de corriente superior en comparación cuando tiene defectos de superficie.

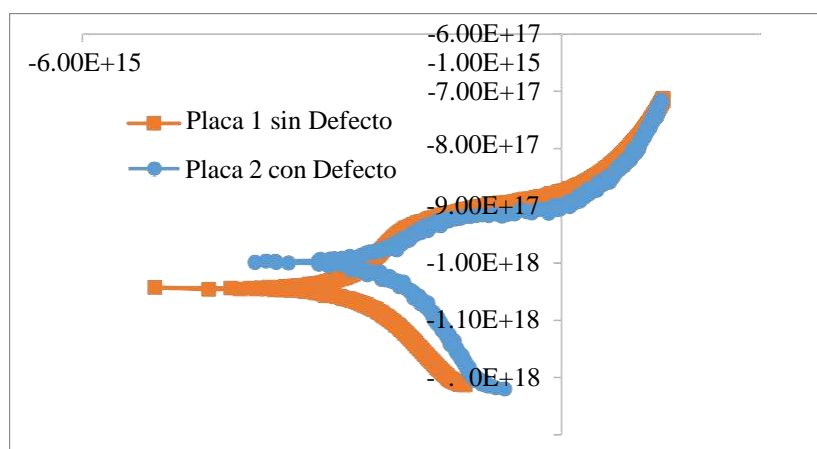


Figura 3. Curvas de polarización al final de la prueba de la placa 1 y 2 en agua congénita.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se utilizó agua congénita para evaluar la resistencia a la corrosión del acero galvanizado con la presencia de defectos superficiales y en ausencia de ellos. La velocidad de corrosión del sistema expuesto presenta un aumento considerable en los primeros días, después del día 20, el metal se vuelve más resistente al proceso de corrosión. Las placas de acero galvanizado presentaron principios de corrosión generalizada en los primeros días, pero después se protegieron con una película de productos pasivos. La capa de zinc sobre el acero impide su oxidación al sacrificarse para protegerlo. Esta protección electroquímica durará mientras quede algo de zinc sobre el acero y su alcance será mayor mientras mayor sea la conductividad del medio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo tienen a bien en agradecer a la Facultad de Ciencias Químicas de la Región Poza Rica – Tuxpan, a la maestra lugo y al maestro castan por su gran apoyo otorgado con sus conocimientos y experiencia para realizar el trabajo y actividades.

6. REFERENCIAS

- [1] W.F. Smith. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de materiales*. McGraw-Hill Interamericana. México, D.F. (2006).
- [2] F. C. Porter. *Corrosion resistance of zinc and zinc alloys*, p.24-26, Marcel Decker Inc, New York, (1994)
- [3] M. A, J. J. Arenas, Damborenea. *Mecanismos de corrosión e inhibición electroquímica del acero galvanorecocado*. Vol. 42, p. 165-174, (2006).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL EXTRACTO DE LAS HOJAS DE *TRADESCANTIA SPATHACEA SW* COMO INHIBIDOR VERDE DE CORROSIÓN CTS-O14

G.V. Estrada Hernández, S. J. Figueroa Ramírez*, J. M. Sierra Grajeda, J.E. Flores Chan, O. Meza Cruz.

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N, Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

*E-mail: sfigueroa@pampano.unacar.mx; gladys.unacar@outlook.com

RESUMEN

El uso de inhibidores verdes como protección contra la corrosión interna de metales abre un amplio panorama de investigación debido a su baja toxicidad en el medio ambiente y gran disponibilidad de recursos en muchas regiones del mundo. Particularmente, en el sureste mexicano se cuenta con una gran diversidad de plantas, las cuales pueden tener propiedades para usarlas como inhibidores. Por tal motivo, en el presente trabajo de investigación se sintetizó el extracto de las hojas de la planta *Tradescantia Spathacea Sw*. Obtenidas en la Localidad Nayarit Castellot, Champoton Campeche, y se evaluó como inhibidor en el acero API 5L-X52 en medio ácido. El extracto etanólico se caracterizó químicamente mediante espectroscopia de UV-Vis y FTIR con la finalidad de conocer los compuestos de la planta. Se evaluó la eficiencia del extracto como inhibidor empleando diferentes concentraciones mediante la técnica de gravimetría y técnicas electroquímicas. Los resultados mostraron que el extracto contiene polifenoles. Así mismo, se mostró una eficiencia de inhibición máxima del 85% empleando la concentración de 800 ppm.

Palabras Clave: *Tradescantia Spathacea Sw*, Extracto etanólico, API 5L-X52, Inhibidores verdes.

1. INTRODUCCIÓN

Dentro de los materiales más utilizados en actividades humanas, se encuentran los metales, su interacción con el medio ambiente, diferentes procesos industriales, sustancias corrosivas con diferentes pHs y altas temperaturas, han afectado sus propiedades y durabilidad por algún tipo de corrosión. Por ejemplo, el uso de materiales de acero al carbono son comunes para el transporte de hidrocarburos [1], específicamente el acero API 5L X52. En México, se utilizan en la red de ductos que se encuentra bajo tierra y se extiende por toda la república pasando por ríos, vías de comunicación, zonas urbanas y diferentes tipos de suelo [2], para preservar su estado deseado, el mantenimiento preventivo es una prioridad. Aunque, el deterioro por corrosión de los metales es inevitable, el proceso en el que se llega al estado de oxidación-reducción es controlable.

En los últimos años se han hecho estudios sobre el comportamiento de los aceros API 5L X52 en soluciones ácidas [3]–[5], controlando la corrosión con el uso de sustancias orgánicas llamados *inhibidores*, los cuales son sustancias que se utilizan en bajas concentraciones para controlar dichos efectos, sin embargo, muchos de estos inhibidores no solo son costosos sino que también son nocivos para el medio ambiente, por lo que su uso se ha reducido debido a las modificaciones en la normatividad ISO 14001, que hace referencia a la restricción en el uso de inhibidores de corrosión sintéticos [6].

De este modo ante la necesidad de crear formulaciones totalmente amigables con el ambiente, en los últimos años surge la propuesta del uso de “Green inhibitors” generando una nueva línea de investigación de gran impacto tecnológico por su bajo riesgo de contaminación al medio ambiente.

Los inhibidores verdes presentan una alta eficiencia en la inhibición de la corrosión en acero, tanto en soluciones ácidas como salinas [7], [8]. Además, a diferencia de los inhibidores químicos, no son tóxicos ni nocivos para el medio ambiente, se obtienen mediante tecnologías limpias, y no acarrear altos costos, principalmente por la gran disponibilidad de estos recursos en muchas regiones del mundo, potenciando el aprovechamiento de recursos nativos. El desarrollo de inhibidores verdes a partir de extractos de plantas ofrece la posibilidad de proteger internamente las piezas de acero, además poseen biocompatibilidad debido a su origen biológico.

El desarrollo de inhibidores orgánicos biodegradables a partir de extractos de plantas ofrece la posibilidad de proteger internamente las piezas de acero, por lo cual que se propone utilizar la

Tradescantia Spathacea Sw como un inhibidor verde de corrosión, debido a que es una planta nativa de México, la cual es de fácil obtención, no exigente a diversos ambientes y de fácil reproducción, que permitiría dar soluciones alternativas al medio industrial petrolero en problemas de corrosión.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Obtención y caracterización del extracto

Para la obtención del extracto, se recolectaron hojas de la planta *Tradescantia Spathacea Sw* en la Localidad Nayarit Castellot, Champoton Campeche, las cuales se lavaron y pusieron a secar en el horno a 68°C por 96 horas para su posterior uso. El extracto se obtuvo mediante el método convencional. En un matraz redondo equipado con una columna Vigraux y agitador magnético, se adicionaron 25 g de hojas secas (previamente cortadas) y 280 mL de etanol al 95 %, esta mezcla se dejó a temperatura ambiente (25 °C), y con agitación constante durante 72 horas. Para concentrar el extracto, se utilizó el rotavapor a 65 rpm y 80 °C. Para la caracterización del extracto se utilizó la técnica de espectroscopia UV-Vis con la finalidad de identificar la presencia de polifenoles (flavonoides). Asimismo, se empleó la técnica de FTIR para identificar los grupos funcionales presentes.

2.2. Pérdida de peso

Considerando la norma ASTM G1 se realizó la prueba de pérdida de peso, utilizando muestras de acero API 5LX-52. Las muestras se desbastaron con lijas de carburo de silicio de grano 600, 800, 1000, 1200, posterior al lijado se da limpieza con agua desionizada y acetona.

Antes de iniciar la prueba, se pesa cada una de las muestras en la balanza analítica y se registra el valor inicial. Posteriormente, la muestra “blanco” o “sin inhbidor” se sumerge en 0.5 M HCl y el resto de las muestras se sumergieron en las diferentes concentraciones (000 a 1000 ppm) del inhibidor durante 3 y 72 horas a temperatura ambiente, al terminó del tiempo, se removieron los productos de corrosión y se determinó el peso final para determinar la velocidad de corrosión y la eficiencia de inhibición.

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Preparación de electrodos

Los electrodos de trabajo se elaboran con probetas de acero API 5L X52, éstas se soldan a un alambre de cobre y se encapsulan en resina de tal forma que sólo quede una cara expuesta sin cubrir. La preparación del material de trabajo se realiza de acuerdo a la norma ASTM G 5-94 [9]. Luego se desbastan desde lija 60 hasta 600 granos.

2.3.2. Sistema Electroquímico

Se utiliza una celda electroquímica típica de tres electrodos, como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Sat. KCl (SCE), como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo las probetas de acero al carbono API 5L X52 de 1.95 cm^2 , el baño electrolítico es 0.5 M HCl, al igual se utilizaron las diferentes concentraciones del inhibidor (200-1000 ppm).

Previo a la caracterización electroquímica se midió el potencial de circuito abierto (E_{OCP}) durante 30 minutos. Se emplearon las técnicas de resistencia a la polarización (R_p) con un barrido de potencial hacia la rama catódica hasta $-20 \text{ mV vs } E_{\text{corr}}$ y en el sentido anódico a $+20 \text{ mV vs } E_{\text{corr}}$ a una velocidad de barrido de 0.125 mV/s y curvas de polarización potenciodinámicas (CP) con un barrido de potencial de $\pm 500 \text{ mV vs } E_{\text{corr}}$ ($\Delta E = 1000 \text{ mV}$) a la velocidad de barrido de 0.5 mV/s . Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y presión atmosférica. La perturbación se realizó mediante el Potenciostato Biologic VSP la adquisición y tratamiento de las respuestas se realizaron mediante el software Ec-Lab V10.44a.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización química del extracto

El extracto etanólico obtenido se evaluó mediante la técnica de espectroscopia UV-Vis y Espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR).

Con la espectroscopia UV-Vis se buscó la respuesta de bandas características asociadas a compuestos orgánicos presentes en rangos de 100-400 nm (UV) y el espectro visible de 400-700 nm. En la Figura 1, se muestra el espectro de absorción UV-Vis del extracto total etanólico. Se observa un pico máximo en 270 nm correspondiente a estructuras de tipo flavonoide y del grupo fenólico[10], [11].

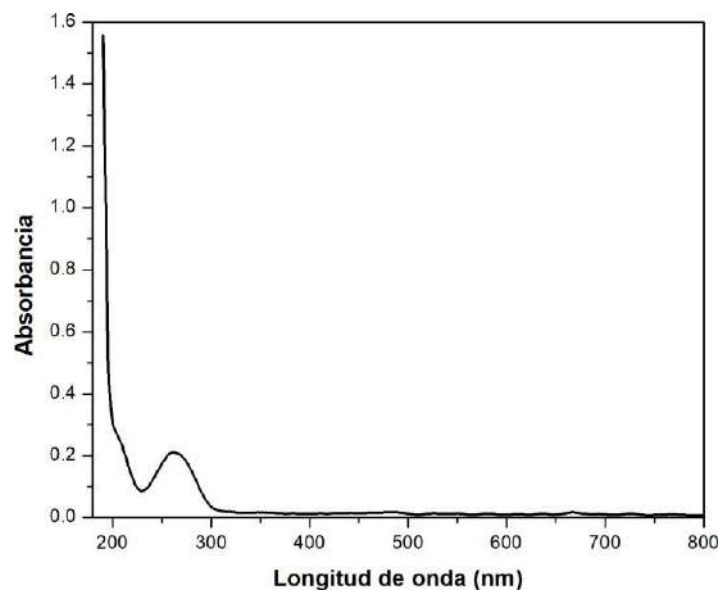


Figura 1. Espectro UV-Vis del extracto etanólico.

En la Figura 2 se muestra la respuesta del extracto etanólico obtenida mediante espectroscopia infrarroja. Se observa un pico máximo 3344 cm^{-1} asociado a la banda O-H característica de la presencia de un alcohol, fenol, polifenoles en el rango $3700\text{-}3600\text{ cm}^{-1}$, si hay enlaces por puente de hidrógeno se produce un ensanchamiento de la banda y una ligera disminución en la frecuencia de absorción ($3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$), [12]. Las vibraciones correspondientes al estiramiento C-H de los grupos metilo y metileno aparecen entre $3000\text{-}2850\text{ cm}^{-1}$. Las bandas correspondientes al grupo carbonilo C=O aparecen en el rango ($1830\text{-}1650\text{ cm}^{-1}$), posiblemente correspondientes a flavonoides y /o cumarinas y el doble enlace C=C aromático, ocurren en pares a 1600 cm^{-1} y 1450 cm^{-1} .

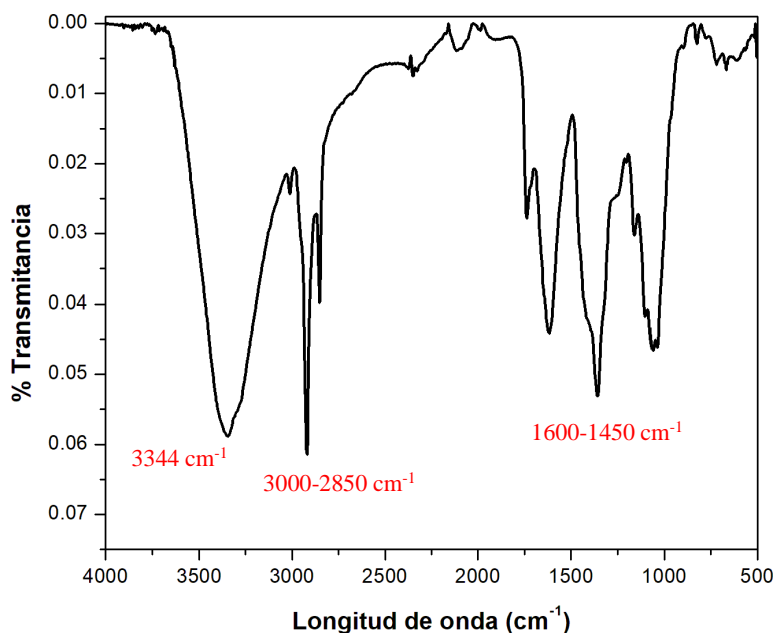


Figura 2. Espectro FTIR del extracto etanólico.

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la evaluación del extracto etanólico como inhibidor de corrosión mediante pérdida de peso y diferentes técnicas electroquímicas, que permitirán determinar la efectividad del extracto como un inhibidor de corrosión.

3.2. Método gravimétrico

Esta técnica permite determinar la velocidad de corrosión de un metal a partir de la pérdida de peso, la cual consiste en someter el metal a un medio corrosivo durante un determinado tiempo. En este caso, se utilizó para determinar la velocidad de corrosión y la eficiencia del inhibidor del acero API 5L X52 en medio ácido empleando diferentes concentraciones (000, 200, 400, 600, 800 y 1000 ppm) del extracto en función del tiempo (3 y 72 horas).

En la Tabla I se muestran los valores de velocidad de corrosión del material con las diferentes concentraciones del inhibidor en 0.5 M HCl en función del tiempo. Se observa que la velocidad de corrosión del acero sin inhibidor, incrementa conforme aumenta el tiempo de exposición, esto indica que el material es susceptible a la corrosión en medio ácido. Comparando la velocidad de corrosión en función de la concentración en los diferentes tiempos, se observa claramente que conforme incrementa la concentración del extracto, disminuye gradualmente la velocidad de

corrosión. Asimismo, se observaron para todos los tiempos de exposición, bajas velocidades de corrosión en presencia de 800 ppm del inhibidor.

Tabla I. Valores de la velocidad de corrosión del acero API 5L X52, con las diferentes concentraciones del inhibidor en función del tiempo obtenidos mediante el método de pérdida de peso

Concentración del inhibidor (ppm)	Velocidad de corrosión (mm/año)	
	Tiempo de exposición (hrs.)	
	3	72
0	35.982	0.495
200	16.916	0.245
400	11.683	0.167
600	9.626	0.148
800	6.542	0.097
1000	13.085	0.171

En la Figura 3 se muestran los valores de eficiencia del inhibidor en función de la concentración y el tiempo de exposición. En forma general, se observa que la eficiencia del inhibidor incrementa gradualmente al incrementar la concentración del inhibidor y del tiempo de exposición, obteniendo una buena eficiencia de inhibición del 82% para la concentración de 800 ppm. Es claro observar, un comportamiento similar para los diferentes tiempos de exposición. Este resultado indica que el extracto etanólico de la hoja de la planta *Tradescantia Sphatacea Sw.* Actúa como un buen inhibidor de corrosión en el acero API 5L X52 en ácido clorhídrico.

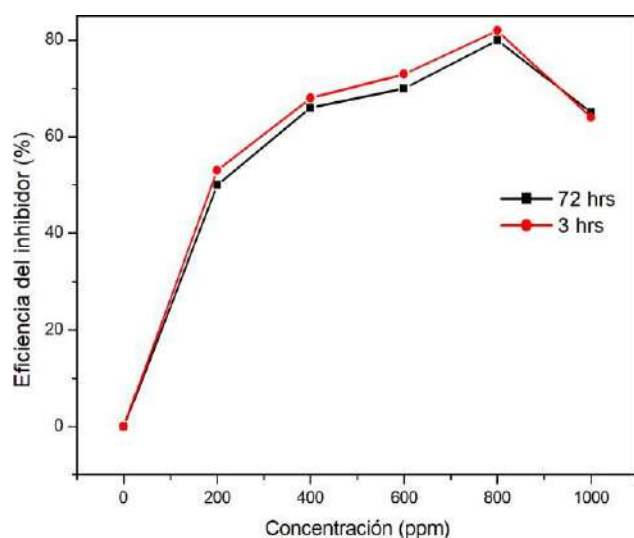


Figura 3. Valores de la eficiencia del inhibidor obtenido para las diferentes concentraciones (ppm) en función del tiempo de exposición.

3.3. Evaluación del extracto mediante técnicas electroquímicas

La figura 4 muestra la comparación de los valores de E_{ocp} obtenidos del acero API 5L X52 en ausencia y en presencia del inhibidor a diferentes concentraciones del inhibidor en 0.5 M HCl (indicadas en la figura). Se observa que el comportamiento de los potenciales de circuito abierto para las concentraciones de 200 a 800 ppm e incluso el material desnudo (blanco, ausencia del inhibidor) presentan potenciales similares, oscilando en valores de potenciales ligeramente estables con respecto al tiempo durante todo el tiempo de experimentación, excepto a la concentración de 1000 ppm. Esto se debe a la fuerte interacción del inhibidor con la superficie del material.

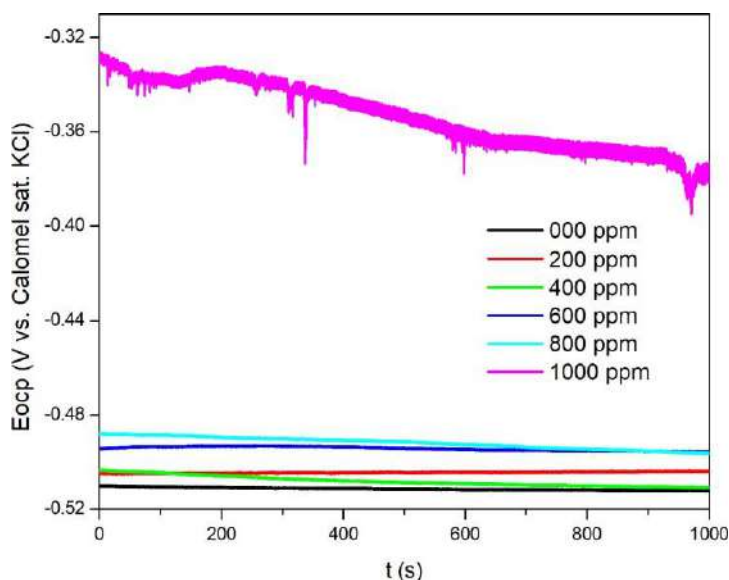


Figura 4. Comparación del E_{ocp} del acero API 5L X52, con las diferentes concentraciones del inhibidor y sin inhibidor en una solución 0.5 M de HCl durante 30 minutos.

En la Figura 5 se muestra las curvas potenciodinámicas obtenidas sobre el acero en ausencia y presencia del inhibidor en 0.5 M HCl. La curva de polarización del acero en ausencia del inhibidor presenta un potencial de corrosión de -492.047 V, conforme incrementa la concentración del inhibidor este potencial, disminuye el potencial negativamente, además se observa que las reacciones catódicas y anódicas son retardadas. Por lo tanto, la presencia del inhibidor provoca una disminución de la corriente, esto indica que incrementa la protección del

acero hasta la 800 ppm; sin embargo a 1000 ppm se puede notar que incrementa ligeramente la corriente indicando una menor protección en el acero.

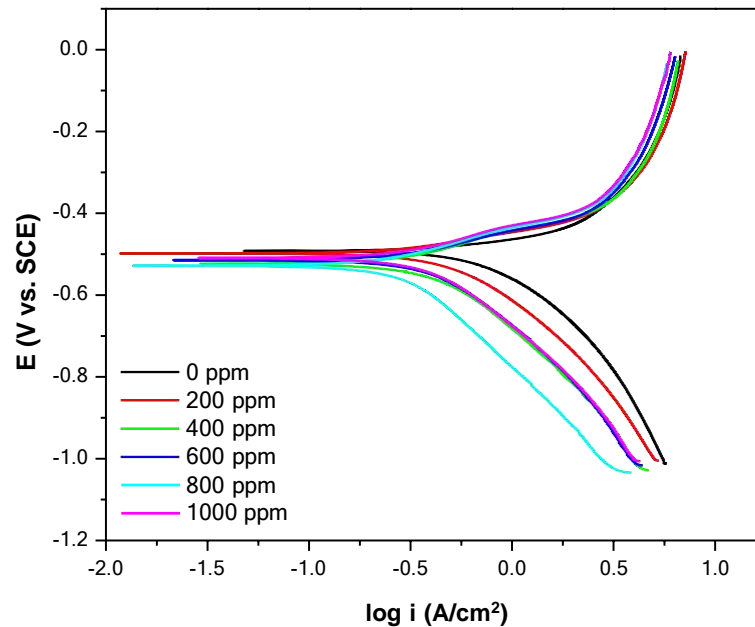


Figura 5. Curvas de polarización obtenidas sobre el acero API 5L X52 empleado diferentes concentraciones del inhibidor en 0.5 M HCl a 0.005 mV/s.

En la Tabla II se muestran los parámetros de E_{corr} y i_{corr} , R_p obtenidos mediante la extrapolación de Tafel y se calculó la velocidad de corrosión y la eficiencia del inhibidor [13] (EI) a partir de la Figura 5. La eficiencia del inhibidor se calculó mediante la ecuación 1 y 2:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{i_{corr,blanco} - i_{corr,inh}}{i_{corr,blanco}} \quad (1)$$

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{R_{p,inh} - R_{p,blanco}}{R_{p,inh}} \quad (2)$$

Se observa un aumento de la R_p y disminución de la densidad de corriente al incrementar la concentración del inhibidor, esto indica una disminución de la velocidad de corrosión. Siendo la mejor concentración de 800 ppm con una eficiencia de inhibición del 85%. Las concentraciones de 400 y 600 ppm presentan un porcentaje de inhibición promedio de 74%, aunque no es una

eficiencia considerable, se puede decir que a estas concentraciones se podría aun lograr proteger el acero. A 1000 ppm, se observa que el porcentaje empieza a disminuir tomando valores similares a las bajas concentraciones.

Tabla II. Parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización para el acero API 5L X52 empleando diferentes concentraciones del inhibidor en 0.5 M HCl.

Concentración del inhibidor (ppm)	E_{corr} (V)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Velocidad de corrosión (mm/año)	Eficiencia del inhibidor (%)	R_p (Ω/cm^2)	Eficiencia del inhibidor (%)
0	-492.047	250.93	1.601	0	24.410	0
200	-495.593	111.27	0.722	55	66.667	63
400	-521.522	77.73	0.495	69	99.487	75
600	-513.664	78.79	0.502	69	90.769	73
800	-529.060	44.38	0.283	82	163.077	85
1000	-509.343	75.26	0.480	70	98.974	75

Por otro lado, en la Figura 6 se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos sobre el acero en 0.5 M HCl y para las diferentes concentraciones del inhibidor. Se observa la formación de un semicírculo a altas frecuencias, para el acero sin inhibidor el diámetro es de $42 \Omega/\text{cm}^2$, el cual es menor en comparación con las respuestas obtenidas con las diferentes concentraciones. También se puede observar que conforme aumenta la concentración del inhibidor, el semicírculo incrementa, esto indica el incremento en la resistencia de transferencia de carga del acero debido a la adición del inhibidor.

Para 800 ppm se observa la deformación del semicírculo, esto se atribuye al incremento de la resistencia de transferencia de carga del material, esto indica que la velocidad de corrosión disminuyó considerablemente con la adición de 800 ppm del extracto etanólico de la hojas de la planta de la *Tradescantia Sphatacea Sw.* [14], [15]. El efecto de inhibición de la corrosión puede ser atribuido a la adsorción de algunos compuestos del inhibidor sobre la superficie del acero, aunque para la concentración de 1000 ppm existe una considerable disminución debido a que no se esta protegiendo el acero.

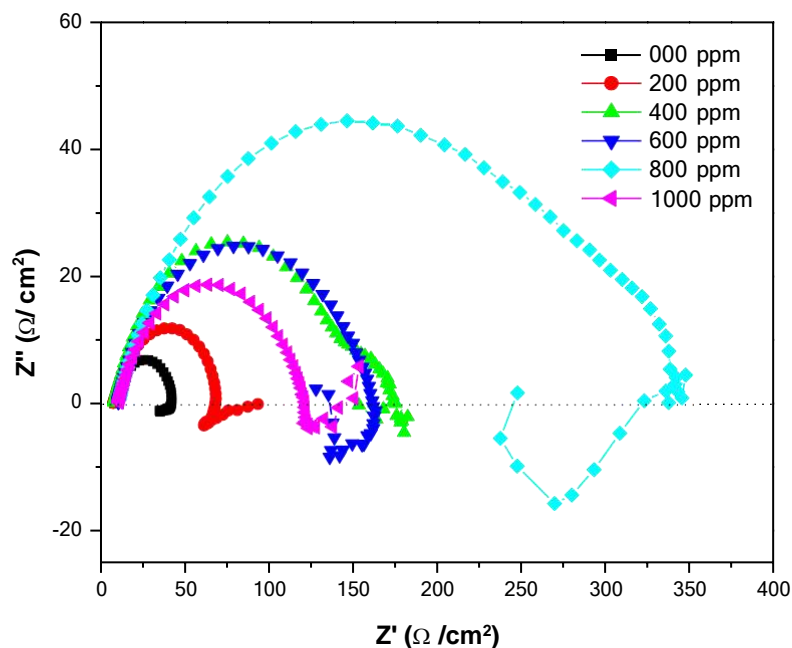


Figura 6. Diagrama de Nysquist del acero API 5L X52 empleado diferentes concentraciones del inhibidor.

4. CONCLUSIONES

Las técnicas FTIR y UV-Vis mostraron la presencia de polifenoles, ya conocidos por sus excelentes características inhibidoras.

Los resultados obtenidos mediante el metodo gravimétrico y las técnicas electroquímicas mostraron una eficiencia de inhibición alcanzada del 85% para la concentración de 800 ppm. Por lo tanto, el extracto de la *Tradescantia Spathacea Sw.* presenta potencial para utilizarlo como inhibidor verde de corrosión en el acero API 5LX52 en medio ácido.

Es importante mencionar que este estudio incide en una temática actual y abre un amplio panorama de investigación, potenciando el estudio y aprovechamiento de recursos nativos.

5. AGRADECIMIENTOS

Gladys V. Estrada Hernández agradece a CONACYT por la beca otorgada para realizar sus estudios de maestría, a M.C. César Antonio Cima Mukul del Centro de Excelencia de Investigación en Servicios Petroleros y Protección Ambiental (CEISPPA)-Facultad de Ingeniería de la UNACAR por brindar los medios para realización de la síntesis del extracto y a la Dra. Beatriz Escobar Morales del Centro de Investigación Científica de Yucatán (CICY) por su apoyo en la obtención de los espectros UV-VIS y FTIR.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Aldana-González, A. Espinoza-Vázquez, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu-Chavarin, y M. Palomar-Pardavé, "Electrochemical evaluation of cephalothin as corrosion inhibitor for API 5L X52 steel immersed in an acid medium", *Arab. J. Chem.*, vol. 12, núm. 8, pp. 3244–3253, 2019, doi: 10.1016/j.arabjc.2015.08.033.
- [2] P. Mexicanos, "Informe Anual sobre la gestión de Petróleos Mexicanos 2019", México, 2019.
- [3] A. Miralrio y A. E. Vázquez, "Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review", *Processes*, vol. 8, núm. 8, pp. 2–27, 2020, doi: 10.3390/PR8080942.
- [4] S. A. Umoren, M. M. Solomon, I. B. Obot, y R. K. Suleiman, "A critical review on the recent studies on plant biomaterials as corrosion inhibitors for industrial metals", *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 76, pp. 91–115, 2019, doi: 10.1016/j.jiec.2019.03.057.
- [5] L. P. Tejada Benítez, P. J. Meza Castellar, E. D. Altamiranda Percy, y M. J. Berrocal Bravo, "Plant extracts used as corrosion inhibitors", *Inf. Técnico*, vol. 78, núm. 2, p. 155, 2014, doi: 10.23850/22565035.99.
- [6] S. de gestión ambiental. Comité Técnico ISO/TC 207, Gestión ambiental, Subcomité SC1, "Norma internacional ISO 14001 Sistema de Gestión Ambiental", 2004. [En línea]. Disponible en: http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0718-50062009000200006&lng=en&nrm=iso&tlng=en <http://repository.unilibre.edu.co/bitstream/handle/10901/8571/TESIS.pdf?sequence=1> https://www.agroindustria.gob.ar/sitio/areas/d_recursos_humanos/co.
- [7] L. K. M. O. G. and M. A. J. Mazumder y Abstract, "Green Corrosion Inhibitors", *Intechopen*, vol. 32, núm. July, pp. 137–144, 2013, [En línea]. Disponible en: <http://www.intechopen.com/books/trends-in-telecommunications-technologies/gps-total-electron->

- content-tec- prediction-at-ionosphere-layer-over-the-equatorial-region%0AInTec%0Ahttp://www.asociatiamhc.ro/wp-content/uploads/2013/11/Guide-to-Hydropower.pdf.
- [8] D. Kesavan, M. Gopiraman, y N. Sulochana, “Green Inhibitors for Corrosion of Metals : A Review Correspondence”:, *Chem. Sci. Rev. Lett.*, vol. 1, núm. 1, pp. 1–8, 2012.
- [9] ASTM-Standards, “Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements”, *Astm G 102-89*, vol. 89, núm. Reapproved, pp. 1–7, 1999, [En línea]. Disponible en: <http://www.astm.org/Standards/G102.htm>.
- [10] F. Millán y I. U. P. S. . A. Merida, “Conceptos y procedimientos del análisis químico contemporáneo III Evaluación de la espectrofotometría molecular UV - Vis”, *CITEIN Rev. Ciencia, Tecnol. e Innovación*, vol. 5, núm. September, pp. 111–136, 2012, [En línea]. Disponible en: https://www.researchgate.net/publication/308597694_CONCEPTOS_Y_PROCEDIMIENTOS_DE_L_ANALISIS_QUIMICO_CONTEMPORANEO_III_Evaluacion_de_la_espectrofotometria_molecular_UV_-Vis.
- [11] A. Porras y A. López, “Importancia de los grupos fenólicos en los alimentos”, *Importancia de los grupos fenólicos en los alimentos*, vol. 3, núm. 1. pp. 121–134, 2009, [En línea]. Disponible en: [https://www.udlap.mx/WP/tsia/files/No3-Vol-1/TSIA-3\(1\)-Porras-Loaiza-et-al-2009.pdf](https://www.udlap.mx/WP/tsia/files/No3-Vol-1/TSIA-3(1)-Porras-Loaiza-et-al-2009.pdf).
- [12] M. Interacción y C. O. N. Sales, “Análisis por espectroscopía Uv y FTIR de macerados y alcohólicos de Aloe vera L. y Aloe barbadensis Miller. Interacción con sales inorgánicas.”, *Rev. la Soc. Química del Perú*, vol. 76, núm. 3, pp. 242–260, 2010.
- [13] J. Genescá, J. Mendoza, R. Duran, y E. Garcia, “Conventional Dc Electrochemical Techniques in Corrosion Testing”, *XV Int. Corros. Congr.*, 2002.
- [14] J. L. Ramírez-Reyes y J. Uruchurtu-Chavarín, “Métodos Experimentales en la Ciencia de la Corrosión Impedancia Electroquímica”, *ResearchGate*, núm. January, p. 80, 2011.
- [15] L. S. Hernández y L. A. Hernández-alvarado, “Técnicas de Corriente Continua e Impedancia Aplicadas a Materiales Metálicos Pintados”, *Revista Metalúrgica*, 2010.

APLICACIÓN DE ELECTROLITOS GELIFICADOS PARA VALIDAR MODELOS TRANSITORIOS DEL FENÓMENO DE LA CORROSIÓN GALVÁNICA

CTS-O15

A. G .Ruiz¹, A. Ortiz¹, J. Genescá¹, R. Montoya^{1*}

¹Facultad de Química, Polo Universitario de Tecnología Avanzada, UNAM, Apodaca, Nuevo León, 66629, México.

*E-mail: rmontoyal@unam.mx

RESUMEN

El presente trabajo se centra en el estudio de la acidez generada en el electrolito durante la corrosión galvánica de una aleación de aluminio (AA) en contacto con acero al carbono (CS). Se ha considerado un sistema galvánico desnudo expuesto a un electrolito de espesor micrométrico de NaCl. En la primera parte de esta investigación, se desarrolló un modelo matemático el cual fue resuelto mediante el método de elementos finitos (MEF). Este modelo considera tanto reacciones electroquímicas como reacciones de hidrólisis del aluminio que tienen lugar en la solución electrolítica. El modelo es capaz de predecir el avance de frentes de pH ácidos a lo largo de la superficie del par galvánico. Los resultados obtenidos se validaron en la segunda parte de este trabajo empleando una técnica experimental innovadora que utiliza películas de agar dopadas con un indicador de pH. Los frentes ácidos medidos experimentalmente muestran la misma tendencia que las predicciones numéricas y tiene una buena correlación en los primeros minutos del proceso de corrosión.

Palabras Clave: corrosión galvánica, acidificación, agar, electrolito gelificado.

1. INTRODUCCIÓN

Son evidentes las limitaciones que presenta la electroquímica en el estudio de la corrosión atmosférica. El principal desafío que se presenta es el manejo de soluciones electrolíticas a escala micrométrica, sin dejar a un lado la complejidad en la implementación de las técnicas y el elevado costo de los equipos. En este contexto los electrolitos gelificados cobran relevancia tecnológica al abordar dichas problemáticas. El agar se encuentra dentro de los agentes más utilizados en el campo de la corrosión. Esta sustancia se define como un polisacárido de origen vegetal cuyos constituyentes principales son la agarosa y agarpectina. Si bien, su uso para evaluar cualitativamente la disolución de materiales metálicos como el oro se remonta a la década de los 40 [1], su auge científico se considera a principios de 1980 [2]. Desde entonces esta técnica se ha aplicado con éxito al análisis de distintos procesos electroquímicos y de corrosión [3,4,5].

Trabajos recientes, muestran una tendencia al uso de electrolitos de agar como técnica de validación experimental de modelos matemáticos ya sea para capas gruesas [6,7] o bien para capas delgadas de electrolito [8]. Sin embargo, este último trabajo se focaliza en el estudio de frentes básicos de pH asociados a la reacción de reducción del oxígeno. Es por esto, que en el presente estudio se ha desarrollado un electrolito micrométrico en fase gel empleando agar para validar frentes ácidos de pH calculados numéricamente. Es importante mencionar que este artículo está orientado a la investigación de la corrosión galvánica en presencia de aleaciones de aluminio, un reto que enfrenta la industria del transporte.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del electrolito gelificado

El electrolito en gel desarrollado consta fundamentalmente de 3 componentes: agar, cloruro de sodio (NaCl) e indicador de pH. Los geles de agar de espesor micrométrico se prepararon a partir de soluciones acuosas de NaCl de concentración 0.006 M. La concentración de agar utilizada para este trabajo fue del 1% w/v. Para la obtención del electrolito en fase gel, se calienta la solución salina de cloruro de sodio a una temperatura de 90 °C utilizando un baño maría, seguido se vierte el agar en polvo y se agita la mezcla. Se mantiene esta temperatura por 10 minutos y posteriormente se deja enfriar la mezcla y cuando esta alcanza los 60 °C se añade el indicador de pH rojo de metilo para poder revelar las variaciones de pH cambiando el color del gel. A continuación, con la ayuda del Thermo Scientific Orion Star A329 el pH de la solución se ajusta a 7 utilizando NaOH. Alrededor de los 40 °C, es decir, antes de que el electrolito adquiriera una consistencia gelificada, se vertió sobre una placa de vidrio plana y enseguida con una placa paralela se comprimió la mezcla hasta alcanzar una película delgada. Una vez que el gel se enfrió a temperatura ambiente, el espesor final fue de alrededor de 50 micras. Por último, se determinó el rango de transición visual del electrolito en fase gel con un procedimiento de valoración. Se encontró una coloración roja pálida para los valores de pH iguales o inferiores a 4.8.

Para la construcción de la celda electroquímica se empleó un acero al carbono y una aleación de aluminio 7075. Una vez preparados los especímenes metálicos y asegurada la conexión eléctrica, el electrolito en gel se situó cuidadosamente sobre el sistema galvánico (Figuras 1a y 1b). La propagación de los frentes ácidos se rastreó sólo en la superficie de las aleaciones de aluminio utilizando una cámara de alta resolución y procesando las imágenes con un software de análisis de vídeo (ver Figura 1c).

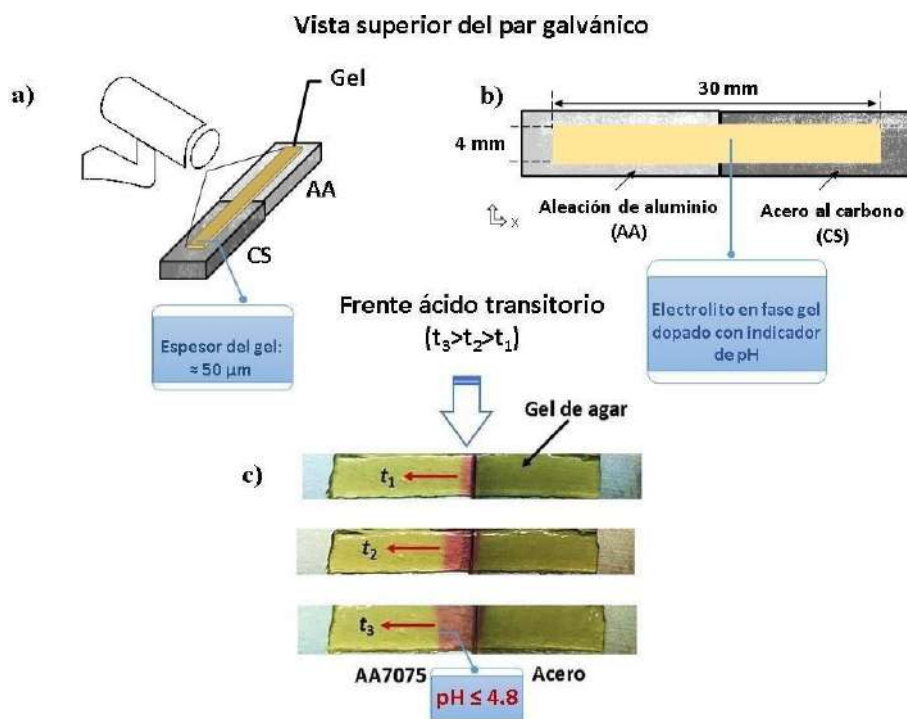


Figura 1. a) Vista esquemática de la celda electroquímica, b) vista superior esquemática del par galvánico, c) Propagación del frente ácido. El color rojo pálido sobre la superficie de la AA, representa valores de pH iguales o inferiores a 4.8.

2.2. Planteamiento del modelo

En este trabajo se simuló el fenómeno a través del software comercial COMSOL Multiphysics® 5.3^a el cual trabaja con el método de los elementos finitos. El modelo de transporte 1D considera la oxidación de la aleación de aluminio 7075 y la reducción del oxígeno sobre la superficie del acero al carbono. Además, se tomaron en cuenta 10 especies químicas que se relacionan entre sí por medio de 6 reacciones químicas que incluyen la hidrólisis de aluminio, la disociación del agua y las reacciones de los compuestos intermedios de aluminio con los cloruros. Dichas reacciones fueron incorporadas al modelo mediante sus constantes cinéticas. Los parámetros de entrada, las reacciones químicas y sus correspondientes constantes de velocidad se encuentran en [8].

2.2.1. Ecuaciones gobernantes

El avance del frente ácido sobre la superficie anódica del par galvánico se obtuvo al resolver las ecuaciones de Nernst-Planck con la consideración de electroneutralidad ($\sum z_i C_i = 0$). Esta ecuación considera el transporte de masa por difusión, migración y la generación/consumo de especies químicas debido a las reacciones homogéneas (R_i). Cabe destacar que el término convectivo fue descartado dado que se asumió que el agar utilizado limita el movimiento del electrolito. Además, se agregó un término fuente (S_i) tal y como se realiza en la formulación matemática de [8]. S_i ayuda a lidiar con el problema que presenta el método numérico MEF cuando el dominio es muy delgado y su longitud muy grande. Asimismo, este término contiene información cinética importante referente al efecto del oxígeno cuando se trabaja con electrolitos de espesor delgado. De esta manera la ecuación gobernante toma la forma siguiente:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i \nabla(C_i \nabla \phi) + R_i + S_i \quad (1)$$

Donde para la especie i , D_i es el coeficiente de difusión ($\text{m}^2 \text{s}^{-1}$); C_i es la concentración (mol m^{-3}); z_i es el número de carga; u_i es la movilidad de las especies ($\text{m}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) y ϕ es el potencial eléctrico en el electrolito (V).

El término fuente se expresa mediante una relación entre el flujo molar y el espesor del electrolito. Se define matemáticamente para el Al^{3+} y el OH^- de la siguiente manera:

$$S_{\text{Al}^{3+}} = \frac{v_{\text{Al}^{3+}} f_{\text{Al}^{3+}}(\phi(x))}{\delta n F}; x \in \Omega_1 \quad (2)$$

$$S_{\text{OH}^-} = \frac{v_{\text{OH}^-} f_{\text{OH}^-}(\phi(x))}{\delta n F}; x \in \Omega_2 \quad (3)$$

Donde el flujo molar ($\text{mol m}^{-2} \text{s}^{-1}$) se define a través de δ , n , ν , y $f_i(\phi(x))$ que son respectivamente, el espesor de la capa de electrolito ($50 \mu\text{m}$), el número de electrones transferidos en cada reacción electroquímica, el coeficiente estequiométrico de las especies electroactivas (OH^- y Al^{3+}) y la densidad de corriente eléctrica proporcionada por las reacciones electroquímicas. $f_{\text{Al}^{3+}}$ y f_{OH^-} representan funciones de interpolación de los datos experimentales de polarización extraídos de la literatura [9,10]. Específicamente, se utilizaron curvas de polarización provenientes de ensayos de disco rotatorio (RDE, por sus siglas en inglés). Los datos obtenidos por estos ensayos contienen información cinética fundamental del proceso catódico de reducción de oxígeno en capas finas de electrolito por lo que frecuentemente han sido utilizados como condiciones de frontera cuando se trabaja con modelos de corrosión atmosférica [11, 12].

2.2.2. Geometría

La geometría del sistema bajo estudio es una línea de 3 cm de longitud. En 1.5 cm se encuentra la unión metálica. La superficie del ánodo (Ω_1) se encuentra antes de este punto (0 a 1.5 cm) y aquí se impone como condición de frontera la Ecuación 2, mientras que el dominio del acero al carbono (Ω_2) donde se fijó la Ecuación 3 se ubica posterior al punto de unión (1.5 cm a 3cm). La Ecuación 1, así como las reacciones químicas y los parámetros de entrada del modelo fueron definidos para el dominio global $\Omega_1 \cup \Omega_2$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tendencia tanto numérica como experimental del avance transitorio del frente ácido sobre la superficie de la aleación de aluminio se presenta en la Figura 2. Durante los primeros 5 minutos del fenómeno de corrosión galvánica, se aprecia una buena correlación entre los valores experimentales y el modelo teórico. Sin embargo, después de los 10 minutos existe una discrepancia entre ambos, ya que el modelo numérico predice un avance del frente ácido ligeramente más lento que el experimental. Al tratarse de una investigación en curso, los resultados que se presentan son preliminares. Actualmente se encuentra en desarrollo una mejor aproximación

numérica que describa el fenómeno bajo estudio de una forma más realista. Se pretende encontrar las condiciones de frontera que mejor se adapten a las características de nuestro problema. De igual forma, el modelo se está mejorando desde el enfoque del refinamiento de malla, del cambio de parámetros iniciales y de la variación del valor de la conductividad. En el campo experimental la investigación pretende explorar los casos de electrolitos en gel con diferentes concentraciones así como también contemplar diferentes aleaciones de aluminio.

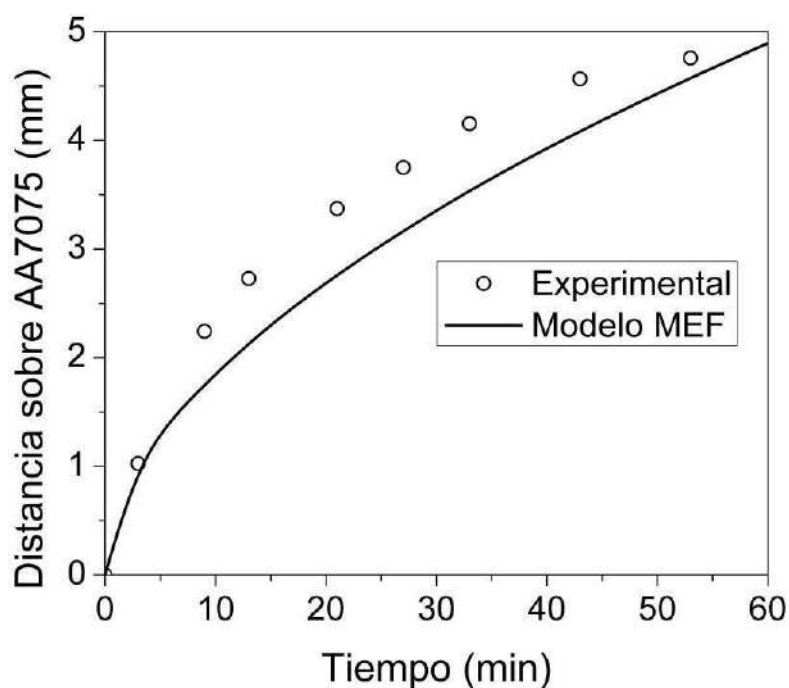


Figura 2 . Comparación entre el avance del frente ácido ($\text{pH} \leq 4.8$) calculado y medido experimentalmente.

4. CONCLUSIONES

El modelo matemático aquí presentado proporciona información vital para entender los cambios de pH asociados a la corrosión galvánica en presencia de aleaciones de aluminio. El modelo fue capaz de predecir el avance transitorios de pH ácido sobre la superficie de la aleación de aluminio 7075. Tanto los resultados numéricos como los experimentales muestran una buena correlación los primeros minutos cuando se trabaja con películas finas a una concentración muy

diluida de 0.006 M NaCl. Los electrolitos en gel dopados con indicadores de pH han demostrado ser una poderosa herramienta para validar modelos transitorios de corrosión galvánica ya que permitieron cuantificar el progreso de la acidez generada por dicho fenómeno.

5. AGRADECIMIENTOS

El programa UNAM-DGAPA-PAPIIT-TA101521 ha financiado este trabajo. Los autores agradecen las facilidades brindadas por los laboratorios de PUNTA-UNAM, especialmente al Grupo de Electroquímica y Corrosión Computacional (GRECCO). A. Ruiz externa su gratitud al CONACYT por el apoyo de la beca doctoral.

6. REFERENCIAS

- [1] P. F. Thompson, *Trans. Electrochem. Soc.*, **91**, 41 (1947).
- [2] P. G. Bruce, *Solid State Electrochemistry*, p. 95, Cambridge University Press, Cambridge , United Kingdom, (1995).
- [3] H.S. Isaacs, G. Adzic and C.S. Jeffcoate, *Corrosion*, **56**, 971 (2000).
- [4] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente and B. Ramírez Barat, *Electrochem. Commun.*, **41**,16 (2014).
- [5] S. Valet, A. Burkert, G. Ebell and M. Babutzka, *Electrochim. Acta*, **385**, 138191 (2021).
- [6] A. Ortiz-Ozuna, F. A. Godínez, B. Ramírez-Barat, M. C. Garcia-Alonso, M. L. Escudero, S. Fajardo, J. Genesca and R. Montoya, *Corros. Sci.*, **178**, 109061, (2021).
- [7] R. Montoya, A. G. Ruiz-García, A. Ortiz-Ozuna, B. Ramírez-Barat, J. Genesca, *Mater. Corros.*, **72**, 1259 (2021).
- [8] A. Ruiz-Garcia, E. Jimenez-Gonzalez, E. Cano, R. Mayen-Mondragon, J. Genesca and R. Montoya, *Electrochem. Commun.*, **104**, 106485, (2019).
- [9] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 631 (2010).
- [10] H. Ashassi-Sorkhabi and E. Asghari, *J. Electrochem. Soc.*, **159**, C1 (2011).
- [11] S. Palani, T. Hack, J. Deconinck and H. Lohner, *Corros. Sci.*, **78**, 89 (2014).
- [12] C. Liu, J. Srinivasan and R.G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, C845 (2017).

PELÍCULAS HÍBRIDAS ANTICORROSIVAS DE TEOS-MTMS Y TEOS-PDMS DOPADAS CON EXTRACTO DE *MIMOSA TENUIFLORA*

CTS-O17

D. E. Arceo Gómez^{1*}, J. Reyes-Trujeque², R. Galván-Martínez³, R. Orozco-Cruz³

¹Doctorado en Materiales y Nanociencia-Centro en Micro y Nanotecnología, UV.

²Centro de Investigación en Corrosión-LANCIC-CICORR, UACAM.

³UV-CA-245-Ingeniería de Corrosión y Protección-Instituto de Ingeniería, UV.

*Email: davarceo@gmail.com

RESUMEN

Los convertidores de óxido en presencia de humedad, oxígeno y radiación UV se degradan rápidamente, lo que provoca que los artefactos históricos base hierro sean nuevamente susceptibles al proceso de corrosión. Las propiedades del convertidor de óxido pueden mejorarse con la nanotecnología, empleando el método de sol-gel. Para obtener una película con excelentes propiedades anticorrosivas, se desarrollaron películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS con/sin dopar con extracto de *Mimosa tenuiflora*. Estas películas fueron caracterizadas por Microscopía Electrónica de Barrido acoplado a un Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX) y Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR). Por otra parte, la capacidad protectora se evaluó por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Los resultados por MEB-EDX mostraron la presencia y distribución de SiO₂ sobre la superficie. Por FTIR, se identificaron enlaces asociados a la unión del TEOS con MTMS y PDMS. Las películas presentaron excelentes propiedades anticorrosivas observadas en EIE.

Palabras Clave: TEOS-MTMS, TEOS-PDMS, *Mimosa tenuiflora*, EIE.

1. INTRODUCCIÓN

El principal factor de la degradación en el patrimonio cultural metálico es el proceso de corrosión, ya que los artefactos históricos se encuentran sometidos a diversas condiciones ambientales o entornos como el suelo, atmósferas exteriores o interiores (museos, vitrinas), contaminantes perjudiciales para su preservación [1]. En el patrimonio cultural metálico, el hierro y sus aleaciones son los más vulnerables y altamente susceptibles al proceso de corrosión en ambientes marinos. La mejor manera de minimizar la degradación del Patrimonio Cultural Metálico es a través de medidas de preservación [2].

Una de las medidas que se ha utilizado durante décadas es la aplicación de convertidores de óxido, que convierten a los óxidos de hierro en una capa más estable. Esta sustancia es un tratamiento mínimamente invasivo a diferencia de métodos convencionales de eliminación de óxido [3]. Aunque, la capa convertida es sensible al contacto con la humedad y el oxígeno provocando su ruptura, esto sin mencionar la radiación UV y los iones cloruro provenientes de una atmósfera marina. A pesar de esto, la nanotecnología está empezando a incursionar, involucrarse y parece ser muy prometedor para la preservación de los materiales metálicos históricos.

El proceso sol-gel es un método eficiente para producir películas con diferentes composiciones químicas en una variedad de sustratos. Se pueden obtener películas delgadas hidrófobas con gran estabilidad química, control de la oxidación y mayor resistencia a la corrosión en sustratos metálicos [4]. Además, el método sol-gel es una técnica respetuosa con el ambiente para la protección de superficies y ha demostrado su potencial para la sustitución de pretratamientos y revestimientos tóxicos que se han utilizado tradicionalmente para aumentar la resistencia a la corrosión [3]. Existen evidencias en otros materiales pertenecientes al Patrimonio Cultural donde se ha utilizado el método sol-gel, donde demostraron excelentes resultados obtenidos como en vidrios, maderas, consolidación y remoción de grafiti en piedras, [5-8].

Por lo que el objetivo de este trabajo fue estudiar la capacidad protectora de películas híbridas anticorrosivas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS dopadas con extracto de *Mimosa tenuiflora* inmersas en una solución de NaCl al 3.5% durante 72 h.

La caracterización morfológica y química de las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS se realizó por Microscopía Electrónica de Barrido acoplada a un Microanálisis de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX). Por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de

Fourier (FTIR) se identificaron los enlaces principales de estas películas desarrolladas. Por último, la capacidad protectora se evaluó por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de electrodos

Se prepararon piezas redondas de hierro colado mediante decapado químico que consiste en una solución de ácido clorhídrico y hexametiltetramina 0.1 M, posteriormente las piezas se lavaron con agua y acetona. Las piezas estuvieron expuestas a la intemperie para la formación de productos de corrosión durante 90 días en la ciudad de Boca de Río, Veracruz.

2.2. Extracción del convertidor de óxido

El convertidor de óxido se obtuvo de la corteza del árbol *Mimosa tenuiflora*. La extracción se realizó por maceración dinámica utilizando 100 ml de etanol como disolvente y 20 g de corteza de *Mimosa tenuiflora*. Las condiciones del proceso de maceración fueron a 40 °C durante 72 h. Una vez obtenido el extracto se procedió a calentar en una estufa a 60 °C por 48 h.

2.3. Desarrollo de películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS con y sin dopar con extracto de *Mimosa tenuiflora*

El desarrollo de las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS para obtener un sol, se utilizó la síntesis de Sakai et al (2012), con algunas modificaciones que consistió en mezclar 8 ml TEOS, 2.6 ml H₂O, 4.2 ml de etanol y se añadió 5 ml de los precursores MTMS y PDMS en condiciones de agitación a 150 rpm durante 2 h [9]. Para dopar el sol creado de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS se añadieron 0.01 g de partículas del extracto de *Mimosa tenuiflora*. Para la formación de las películas el sol fue aplicado por aspersión y se dejaron secar por 24 h a temperatura ambiente.

2.4. MEB-EDX

La caracterización morfológica y química de las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS se realizaron mediante Microscopía Electrónica de Barrido acoplada con un detector de Energía Dispersiva de Rayos X (MEB-EDX). El equipo empleado fue un Hitachi modelo Flexem 1000. Las micrografías se realizaron por un detector de electrones retrodispersados. Mientras que la composición química elemental, se utilizó el detector EDX Quantax75 (Bruker).

2.5. FTIR

El análisis mediante Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se realizó sobre las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS para identificar los grupos funcionales formados en la superficie. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro FTIR Alpha Bruker que contaba con el software OPUS versión 7.2. Los espectros fueron registrados en modo de absorbancia en el rango de infrarrojo medio ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) a 16 barridos por minuto y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.6. Caracterización electroquímica

2.6.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para el análisis electroquímico se utilizó una celda convencional de tres electrodos que consistía en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito. El área de análisis fue de 1 cm^2 , empleando una solución de NaCl al 3.5% en peso. Para estabilizar el sistema se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) durante 1200 s. Una vez alcanzada la estabilidad, se aplicó la técnica de EIE con los siguientes parámetros de medición: amplitud sinusoidal de 10 mV, con un intervalo de barrido de frecuencias de 10 kHz-1 mHz a partir del E_{corr} . La adquisición de los datos electroquímicos se realizó en un potenciostato Gamry Reference 600.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de MEB-EDX de las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS con/sin dopar con extracto de *Mimosa tenuiflora* se presentan en las Figuras 1-4. En la Figura 1, se observa la morfología de los productos de corrosión del hierro colado con presencia de partículas esféricas, lo que indica la presencia de la película de TEOS-MTMS. La zona más clara en la micrografía

indica la presencia de Fe, mientras que la oscura se observa Si distribuido parcialmente sobre la superficie de los productos de corrosión. Por otra parte, cuando la película de TEOS-MTMS es dopada (Figura 2), la morfología cambia a una superficie homogénea con grietas. Esto último posiblemente se debe a la interacción de los grupos CH_3 de la película TEOS-MTMS con los productos de corrosión. El mapeo químico elemental demostró que la presencia de Fe es menor que la de Si, lo cual resulta diferente a lo observado con la película de TEOS-MTMS sin dopar.

En la Figura 3, se presenta la película de TEOS-PDMS, donde se observa zonas oscuras y claras. De acuerdo al contraste por Z, la zona oscura indica la presencia de C y Si, mientras que la zona clara al Fe. Lo anterior se confirma con el mapeo químico elemental. La película de TEOS-PDMS no recubre homogéneamente la superficie de los productos de corrosión. La película de TEOS-PDMS dopada (Figura 4), no presentó diferencias a la película sin dopar, siendo similar en la distribución de C y Si sobre los productos de corrosión.

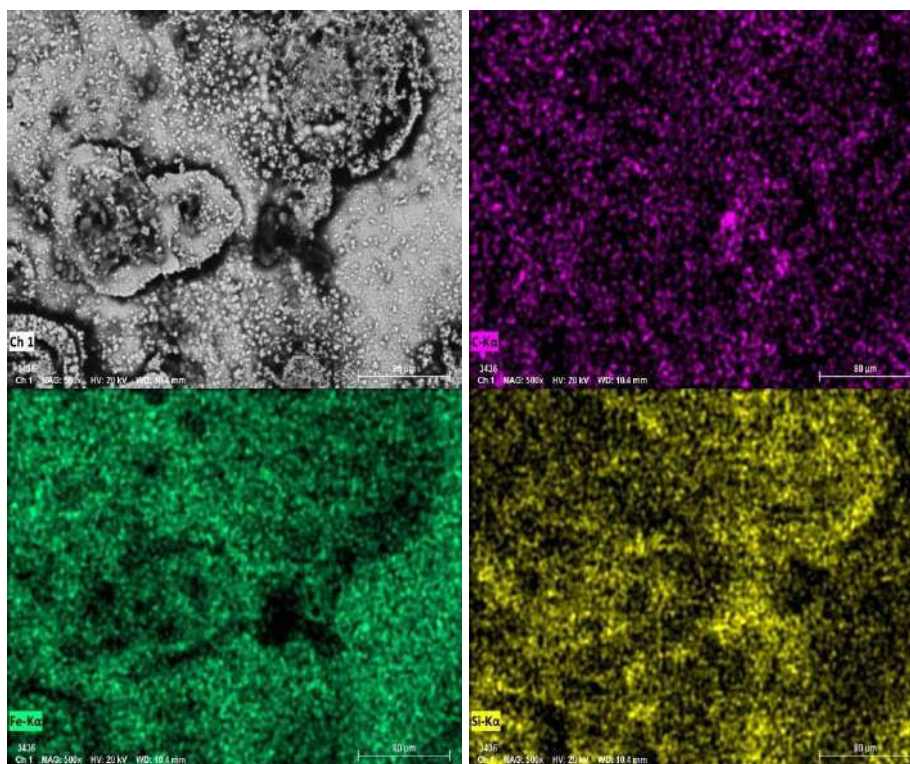


Figura 1. Película de TEOS-MTMS sobre los productos de corrosión del hierro colado

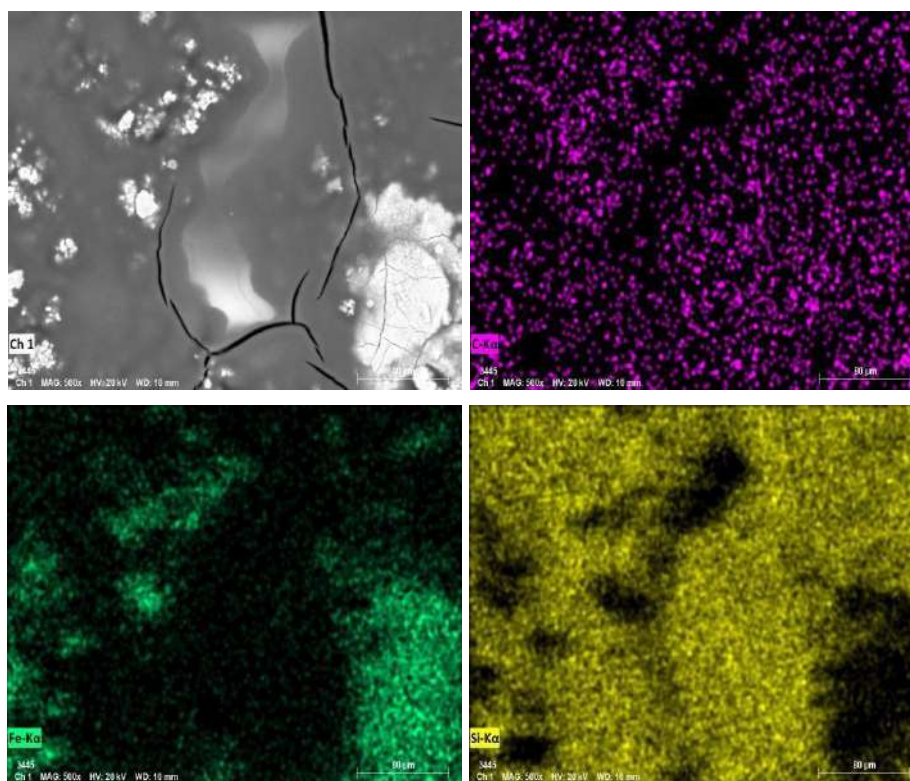


Figura 2. Película de TEOS-MTMS dopada sobre los productos de corrosión del hierro colado

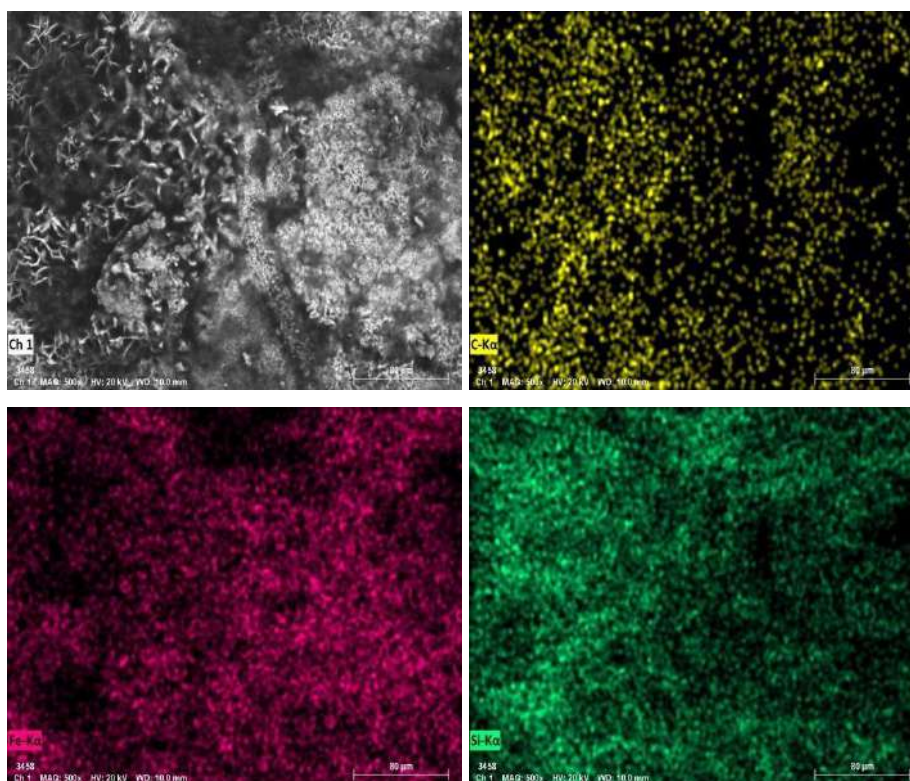


Figura 3. Película de TEOS-PDMS sobre los productos de corrosión del hierro colado

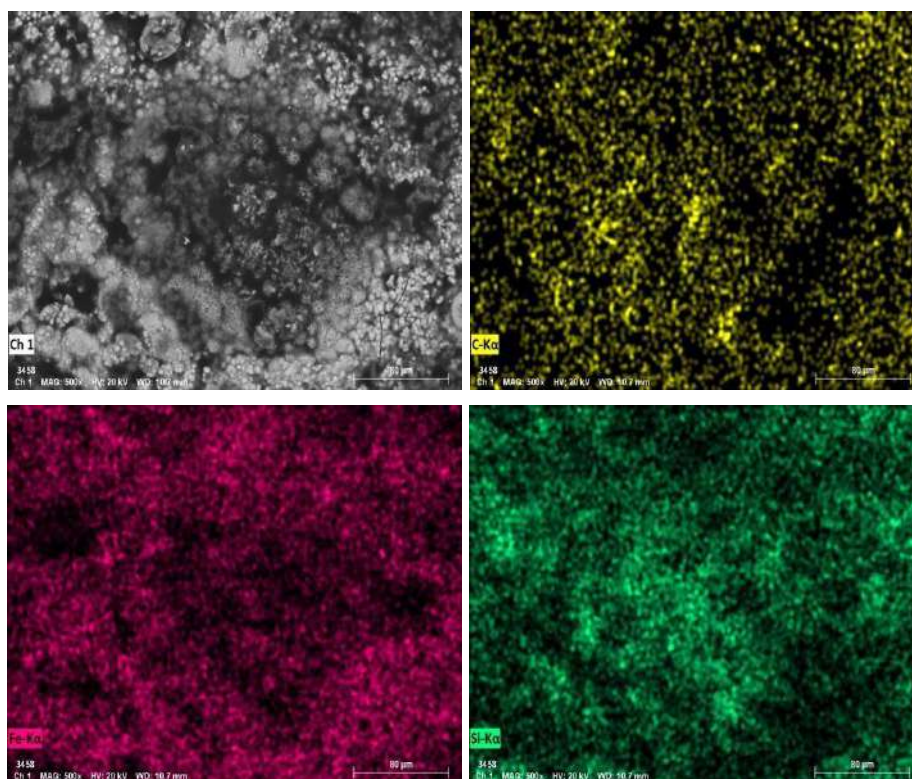


Figura 4. Película de TEOS-PDMS dopada sobre los productos de corrosión del hierro colado

Los resultados de FTIR de las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS con/sin dopar con extracto de *Mimosa tenuiflora* se presentan en las Figuras 5 y 6.

La película de TEOS-MTMS con/sin dopar con extracto de *Mimosa tenuiflora* (Figura 5), presenta una banda de absorción de mayor intensidad en 1024 cm^{-1} que se debe a la vibración de estiramiento asimétrico Si-O-Si indicando la presencia de una red de sílice en la película. El enlace Si-O-Si se divide en dos bandas de absorción en 1024 cm^{-1} y 1098 cm^{-1} lo que indica la formación de una estructura híbrida [10, 11], aunque la intensidad de ese pico disminuye cuando es dopado con el extracto. El pico en 770 cm^{-1} está relacionada con la absorción por el enlace Si-C del MTMS, el cual se ve incrementado con la adición de partículas del extracto de *Mimosa tenuiflora*. La banda de absorción en 870 cm^{-1} corresponde a grupos terminales Si-CH₃ lo que confirma la unión del MTMS con el TEOS [12, 13]. El pico en 1262 cm^{-1} se asigna a la deformación simétrica Si-CH₃ del MTMS [14]. Otras bandas de absorción identificadas son asociadas a productos de corrosión de enlaces de Fe-O de la lepidocrocita (609 cm^{-1}) y magnetita (542 cm^{-1}).

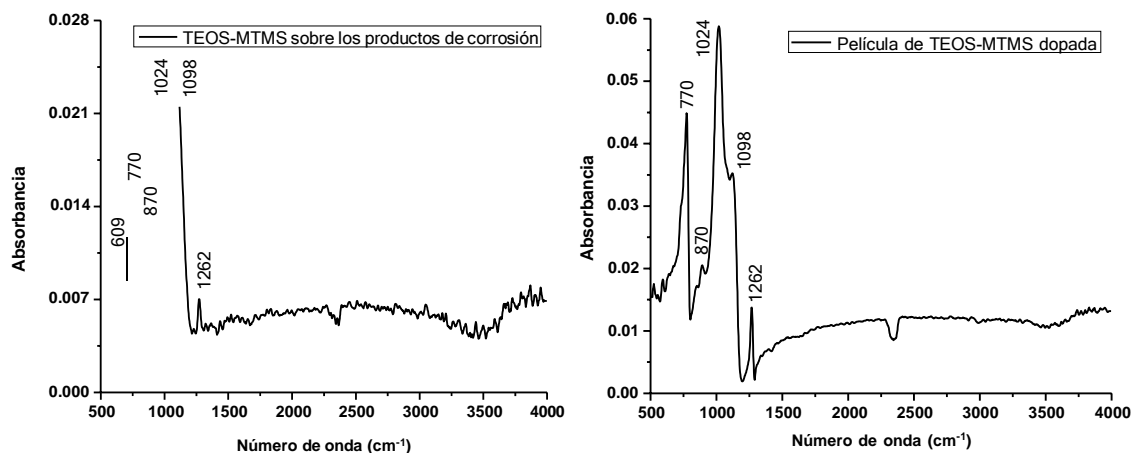


Figura 5. Espectro de infrarrojo de la película de TEOS-MTMS

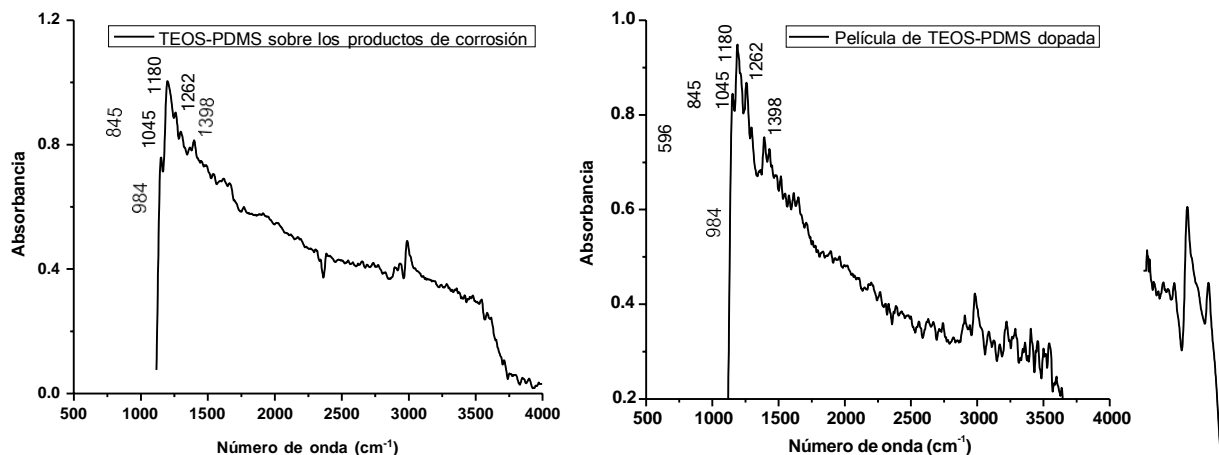


Figura 6. Espectro de infrarrojo de la película de TEOS-PDMS

Por otra parte, la película de TEOS-PDMS con/sin dopar (Figura 6), tiene una banda de absorción de mayor intensidad en 1180 cm^{-1} asociada al enlace CH_3 (*rocking*). El pico en 1045 cm^{-1} es característico de la vibración asimétrica enlace Si-O-Si. Otra banda de absorción de mayor intensidad se identificó en 845 cm^{-1} atribuida a enlaces Si- CH_3 del PDMS, lo que indica que es la huella dactilar para la presencia de la película. El enlace Si- CH_3 se identificó en 984 y 1262 cm^{-1} asignados a las bandas de absorción de deformación simétrica del PDMS. Existen otros enlaces C-H identificados entre $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$, esto es característico de los grupos funcionales CH_3 pertenecientes a la estructura del PDMS [14-17]. En el caso de la película de TEOS-PDMS sobre el sistema I, no mostró la presencia de señales características de tanatos de hierro, lo que podría indicar que es homogénea la película aplicada. En la región del infrarrojo entre $500\text{-}600$ se encuentran bandas de absorción de enlaces Fe-O de la lepidocrocita y magnetita.

Los resultados por EIE se presentan en las Figuras 7-8. Los diagramas de Nyquist para las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS con/sin dopar presentan dos bucles capacitivos desde la región de altas frecuencias a la región de bajas frecuencias. La presencia de dos semicírculos en todos los espectros de la hora 0 a la 72 exhibió un proceso característico de transferencia de carga. El diámetro de los semicírculos fue disminuyendo con el tiempo de inmersión, atribuido al ingreso del electrolito en las películas causando su degradación y por ende, disminuyendo su capacidad protectora [15, 16]. La película de TEOS-MTMS (Figura 7), inicialmente alcanza valores de Z_{real} mayores a los $35,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, mientras que cuando es dopada la película estos valores son menores a los $16,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, esto posiblemente se deba a la interacción entre los grupos CH_3 con las partículas de *Mimosa tenuiflora* provocando una disminución en las propiedades anticorrosivas. Después de 72 h de inmersión, los valores de impedancia son de aproximadamente de 5500 y $1500 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para la película de TEOS-MTMS sin dopar y dopada, respectivamente.

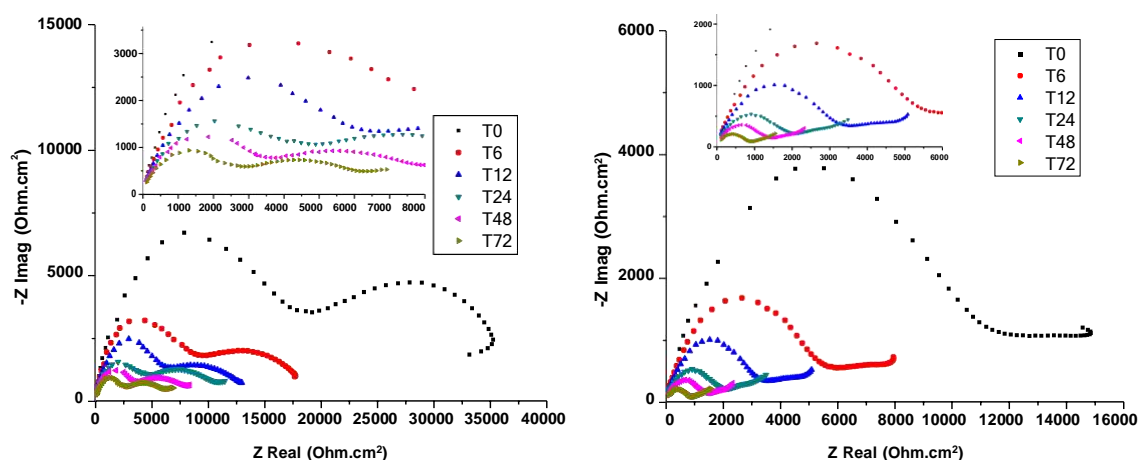


Figura 7. Diagramas de Nyquist de la película de TEOS-MTMS con/sin dopar sobre la capa de productos de corrosión

Por su parte, la película de TEOS-PDMS (Figura 8), tiene inicialmente valores de Z_{real} de aproximadamente $35,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo similar a la película de TEOS-MTMS. Sin embargo, ocurre lo contrario cuando la película es dopada con extracto de *Mimosa tenuiflora*, donde alcanza valores cercanos a los $70,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Con el tiempo de inmersión y al final del ensayo los valores que alcanzan la película de TEOS-PDMS sin y dopada son de aproximadamente 5000 y $3000 \Omega \cdot \text{cm}^2$. A pesar de los altos valores de impedancia que mostraron inicialmente, parece que

la protección es menor cuando se agrega el extracto de *Mimosa tenuiflora*. Ahora bien, comparando las dos películas resulta tener una mejor protección la película de TEOS-MTMS después de 72 h de inmersión en una solución de NaCl al 3.5% en peso. Los altos valores de impedancia mostrados al mezclar los silanos proporcionaron una mejor capacidad protectora, esto posiblemente se debe a que se crea una película densa que es responsable de un mayor rendimiento protector [18].

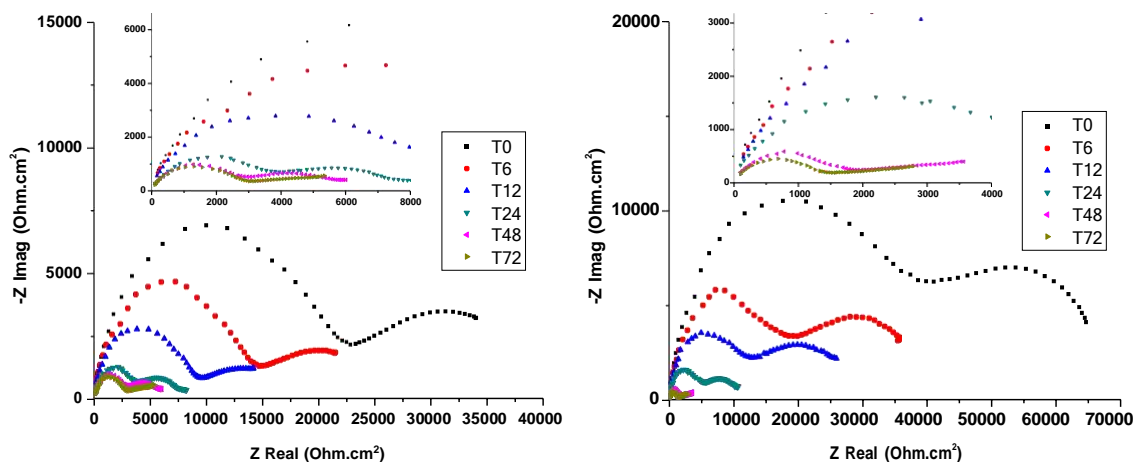


Figura 8. Diagramas de Nyquist de la película de TEOS-PDMS con/sin dopar sobre la capa de productos de corrosión

4. CONCLUSIONES

En las películas de TEOS-PDMS con/sin dopar y TEOS-MTMS se observó la presencia de Si sobre la capa de productos de corrosión, siendo película de TEOS-MTMS dopada, la cual presentó una mejor distribución de Si observado en el mapeo químico elemental. Por FTIR, se observaron dos bandas de absorción características de la unión de los silanos TEOS-MTMS y TEOS-PDMS, siendo los enlaces Si-CH₃ los responsables de la funcionalización de las películas. Las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS, obtuvieron una buena capacidad protectora en una solución de NaCl al 3.5% en peso después de 72 h de inmersión. El añadir los organosilanos de PDMS y MTMS le dan una mayor estabilidad al TEOS, además de aumentar sus propiedades anticorrosivas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural-Centro de Investigaciones en Corrosión (LANCIC-CICORR) de la Universidad Autónoma de Campeche y al Proyecto Conacyt 279740 del Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y la Conservación del Patrimonio Cultural por permitir el uso de de sus equipos e instalaciones. Así como, al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por las instalaciones prestadas durante el análisis electroquímico.

6. REFERENCIAS

- [1] E. Cano, D. Lafuente, D. M. Batidas, *J. Solid State Electrochem.*, **14** (3), 381-391 (2010).
- [2] B. Díaz, R. Figueroa, X. R. Nóvoa, C. Pérez, C., A Pintos, *Electrochim Acta.*, **342**, 136096 (2020)..
- [3] E. Kiele, J. Lukseniene, A. Griguceviene, A. Selskis, J. Senvaitiene, R. Ramanauskas, A. Kareiva, *J. Cult. Herit.*, **15**(3), 242-249 (2014).
- [4] E. Kiele, J. Senvaitiene, A. Griguceviene, R. Ramanauskas, R. Raudonis, A. Kareiva, *Microchem J.*, **124**, 623-628 (2016).
- [5] B. S. da Fonseca, A. P. Pinto, S. Piçarra, M. F. Montemor, *J. Cult. Herit.*, **43**, 51-63 (2020).
- [6] M. Musolino, F. Aricò, P. Tundo, *J. Cult. Herit.*, **36**, 268-274 (2019).
- [7] B. Dal Bianco, R. Bertoncetto, *Nucl. Instum. Meth B.* **266**(10), 2358-2362 (2008).
- [8] Z. Walsh-Korb, L. Avérous, *Prog. Mater. Sci.*, **102**, 167-221 (2019).
- [9] R. T. Sakai, F. D. L. da Cruz, H. G. De Melo, A. V. Benedetti, C. V. Santilli, P. H. Suegama, *Prog. Org. Coat.*, **74**(2), 288-301 (2012).
- [10] V. V. Ganbavle, U. K. Bangi, S. S. Latthe, S. A. Mahadik, A. V. Rao, *Surf. Coat. Technol.*, **205**(23-24), 5338-5344 (2011).
- [11] S. S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan, A. V. Rao, *Appl. Surf. Sci.*, **256**(1), 217-222 (2009).
- [12] S. He, Z. Li, X. Shi, H. Yang, L. Gong, X. Cheng, *Adv. Powder Technol.*, **26**(2), 537-541 (2015).
- [13] S. He, S, X. Chen, *J. Non-Cryst. Solids.*, **463**, 6-11 (2017).
- [14] T. Lutzler, T. V. Charpentier, R. Barker, S. Soltanahmadi, W. Taleb, C. Wang, A. Neville, *Mater. Chem. Phys.*, **216**, 272-277 (2018).

- [15] J. Xie, J. Hu, X. Lin, L. Fang, F. Wu, X. Liao, L. Shi, *Appl. Surf. Sci.*, **457**, 870-880 (2018).
- [16] T. S. Hamidon, M. H. Hussin, *Prog. Org. Coat.*, **140**, 105478 (2020).
- [17] L. Téllez, F Rubio, R. Peña-Alonso, J. Rubio, *Bol. Soc. Esp. Ceram.*, **43**(5), 883-890 (2004).
- [18] B. Ramezanzadeh, E. Raeisi, M. Mahdavian, *Inter. J. Adhes. Adhes.*, **63**, 166-176 (2015).

EVALUACIÓN DE LA CEFALEXINA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AISI 1018 Y 8620 EN 0.5M HCL

CTS-O20

S. Barrón Vázquez¹, M.E. Refugio García¹, M.E. Palomar Pardavé¹, S. Corona Avendaño¹, G. Vázquez Huerta^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azc, Departamento de Materiales. Av. San Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México. Tel: +52 (55) 53189000 -2238.

*E-mail: gyh@azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se evalúa la resistencia a la corrosión de los aceros 1018 y 8620 inmersos en 0.5 M HCl, en presencia y ausencia de cefalexina (la cual es un inhibidor de tipo orgánico). Por medio de la espectroscopia de impedancia electroquímica se obtuvo la resistencia de polarización (R_p) promedio (ya que los experimentos se realizaron por triplicado), con estos valores se calculó el porcentaje de eficiencia de inhibición promedio, se obtuvo un porcentaje de eficiencia de inhibición de 69% en el caso del acero 1018 y de 70% en el acero 8620 cuando se adicionaron 200 ppm de cefalexina. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se incrementaron a 71% (acero 1018) y 76% (acero 8620) cuando se utilizaron 400 ppm de cefalexina en el mismo medio. A pesar de lo anterior, estadísticamente el comportamiento de protección del inhibidor cefalexina es el mismo en ambos aceros, esto debido a que los valores promedio del porcentaje de eficiencia de inhibición caen dentro del intervalo de error en cada valor de ppm.

Palabras Clave: inhibidores de corrosión, cefalexina, acero 1018, acero 8620, HCl.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un proceso natural y degenerativo de la materia que generalmente comienza en la superficie. [1] Este fenómeno de degradación material se centra en los metales, aceros y en menor medida en materiales cerámicos. Los problemas y efectos a gran escala debidos a la corrosión pueden ser devastadores y, en ocasiones, costar la vida de las personas. [2] El fenómeno de corrosión tiene varios orígenes, depende de varios factores y sus efectos cuestan a las naciones entre un 3% a 5% de su producto interno bruto. [3] Entre las soluciones posibles para resolver este problema se encuentra la adición de sustancias que protejan los materiales de este proceso en medios corrosivos. Las sustancias que disminuyen los efectos de la corrosión se denominan inhibidores de corrosión y generalmente se añaden en bajas concentraciones. Los inhibidores disminuyen la velocidad de reacción entre el metal y el medio corrosivo, lo cual le confiere cierta protección contra la corrosión. La selección del tipo de inhibidor depende tanto de la aleación a proteger, como del medio corrosivo. Su efectividad es dependiente de mecanismos tales como la reacción directa con las especies químicas activas en la solución como el oxígeno disuelto, otros inhibidores contienen moléculas que se adicionan a la superficie que se está corroyendo, interfiriendo en la reacción de oxidación -reducción. Normalmente se utilizan inhibidores en los sistemas cerrados como radiadores de automoción o intercambiadores de calor. [1][4] Se puede catalogar a los diferentes tipos de inhibidores con base en diversos criterios, por ejemplo: a) mecanismo de acción (inhibidores catódicos, anódicos, mixtos y de adsorción), b) composición química (inhibidores inorgánicos y orgánicos) y c) aplicación (inhibidores para agua potable, para agua de calderas, para soluciones alcalinas, para soluciones de cloruros, para productos petrolíferos, para pinturas, para grasas y aceites, para inhibidores para anticongelantes, para hormigón armado, inhibidores de decapado e inhibidores en fase vapor). [5] Otro criterio de clasificación puede ser su naturaleza, con respecto a su naturaleza, éstas sustancias se pueden clasificar como sintéticas, naturales y residuos. Los inhibidores sintéticos se subclasifican en inorgánicos y orgánicos, que a su vez se subclasifican en fosfatos, cromatos, molibdatos y arseniatos y en aminas, amidas, alcoholes acetilénicos, aromáticos y tioles respectivamente. En los inhibidores inorgánicos, los aniones son los responsables de reducir la velocidad de corrosión en

el metal. [6] Los sistemas de agua de refrigeración demandan la mayor cantidad de inhibidor y generalmente se emplean inhibidores inorgánicos para estos sistemas. [3] Por su parte, los inhibidores orgánicos actúan, en su mayoría, por medio de adsorción en la superficie del metal, y es tanto su disponibilidad de pares solitarios y como sus electrones π lo que facilita la transferencia de electrones desde el inhibidor hacia el metal, formando un enlace covalente coordinado. [7] Los inhibidores orgánicos de corrosión ofrecen una solución simple para la protección de metales en ambientes acuosos contra la corrosión, motivo por el cual se estudian con frecuencia. Existen diversos tipos de inhibidores de corrosión cuyas aplicaciones industriales se emplean en sistemas de refrigeración, unidades de producción de petróleo y gas, calderas, tuberías, procesos de decapado, entre otros.

Los inhibidores naturales pueden obtenerse de extractos de plantas, de animales o de minerales. Finalmente, los inhibidores residuales pueden obtenerse a través de lodos residuales. [8].



Figura 1. Inhibidores de corrosión clasificados de acuerdo a su origen.

Además, el éxito en la aplicación de los inhibidores depende de parámetros como la temperatura (que en materiales ferrosos, es óptimo a valores por debajo de 121 a 149°C) [9], el pH, la composición de los medios corrosivos, entre otros, evitando el uso excesivo de productos químicos o una aplicación insuficiente. [3]

Por su parte, los aceros son los materiales más utilizados y existe la necesidad de desarrollar aún más la aplicación de inhibidores orgánicos para la protección de éstos. Además, la creciente preocupación por el uso de productos químicos "verdes" para tales fines, insta a las investigaciones a enfocarse en los inhibidores de corrosión orgánicos. [3] La toxicidad elevada es la principal limitante para el uso de un gran número de inhibidores: Por tal motivo, las investigaciones han comenzado a enfocarse en el uso de alternativas más amigables con el medio ambiente. El uso de fármacos activos figura entre las posibles alternativas debido a su elevada inocuidad en el ambiente, así como el uso de medicamentos que ya han expirado, pues estos últimos tienen un potencial elevado para contaminar y dañar el entorno, razón por la cual no deberían ser desechados, sino reutilizados. De este modo, se podrán disminuir los problemas medioambientales derivados de estos compuestos, y a su vez se les dará una segunda oportunidad utilizándolos en otras aplicaciones que contribuyen a resolver problemas reales en la actualidad. El empleo de antibióticos como inhibidores podría evitar diversas manifestaciones de corrosión pues, por un lado, las moléculas interfieren en los procesos corrosivos, y por otro lado también podrían paliar o prevenir la corrosión que resulta por la acción de algunos microorganismos. [10].

El procedimiento típico para evaluar la corrosión en aceros consiste en obtener las probetas del metal, éstas se montan o encapsulan en un soporte no conductor y la superficie de metal expuesta se desbasta y se pule para permitir su interacción con el medio corrosivo (por ejemplo, un ácido), se les coloca una terminal a fin de utilizarlas como electrodo de trabajo y adicionalmente se utiliza un par de electrodos más: uno de referencia y un contraelectrodo. Posteriormente, un potencióstato-galvanostato se utiliza para realizar la medición, por medio de la impedancia electroquímica (EIS, por sus siglas en inglés). En la literatura, se ha utilizado la cefalexina como inhibidor de corrosión de acero suave en solución 1N HCl, el inhibidor mostró un aumento en la eficacia de inhibición con un aumento en la concentración de inhibidor hasta una concentración óptima de 400 ppm [11]. En este trabajo se presenta evalúa la resistencia a la corrosión de los aceros 1018 y 8620 inmersos en 0.5 M HCl, en presencia y ausencia de cefalexina.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de las probetas de los aceros 1018 y 8620

Las probetas se obtuvieron de dos barras (diámetro =1/2 pulgada) de acero 1018 y 8620 respectivamente. Cada una se cortó a una longitud de 1 cm y se montaron en baquelita con ayuda de máquinas para cortar y montar. A continuación, se desbastó la superficie metálica de las probetas, puliéndolas con papel abrasivo de los números 80, 180, 220, 320, 400 y 600, se enjuagó con agua y seguidamente con etanol, con la finalidad de limpiar las probetas. Posteriormente, se colocó una terminal eléctrica, constituida de un tornillo sin cabeza que hiciese contacto directamente con la probeta para utilizarlas como electrodos de trabajo.

2.2. Caracterización electroquímica de las probetas

Se prepararon las soluciones del medio corrosivo (0.5 M, HCl) a la cual se le denomina solución blanco, también se preparó una solución con el inhibidor (0.02 M, Cefalexina en 0.5 M, HCl). Después se vertieron 35 ml de la solución blanco en un vaso de precipitados de 100 ml, donde se colocaron los electrodos de trabajo (probeta montada), de referencia (Ag/AgCl 3M, NaCl) y el contraelectrodo de grafito, dando origen a la celda electroquímica. Finalmente, los electrodos se conectaron a un equipo potenciostato-galvanostato Zahner Zenium que realizó las mediciones de impedancia electroquímica (EIS). Las mediciones se realizaron en el potencial de circuito abierto, con una amplitud de la perturbación de ± 10 mV y un intervalo de frecuencias de 100kHz a 100 mHz. Antes de efectuar las mediciones, se permitió la estabilización del sistema durante 5 minutos. Las mediciones de impedancia se realizaron en la solución blanco, a la cual posteriormente se adicionaron diferentes cantidades de inhibidor en partes por millón (ppm): 10, 50, 100, 200, 300, 400. Cada una de las adiciones se agregaron con micropipeta y se permitió la agitación en parrilla eléctrica con agitador magnético durante un minuto previamente a la medición experimental. Es importante mencionar que las pruebas se realizaron por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestran las curvas EIS típicas asociadas a las probetas de acero 1018 en 0.5 M HCl, cada curva provee información sobre la resistencia eléctrica asociada al proceso de oxidación del acero en contacto con la solución ácida, a diferentes concentraciones de inhibidor. En el eje de impedancia real, Z_{re} , el origen de los semicírculos comienza en un punto común, asociado a la resistencia de la solución en frecuencias altas y finalizan en un punto, que representa el diámetro total del semicírculo descrito por la curva, cuya intersección con el eje Z_{re} se asocia a la resistencia obtenida a bajas frecuencias. La diferencia entre los valores de resistencia en ambos puntos se denomina resistencia a la polarización, R_p , que gráficamente corresponde con el diámetro de los semicírculos de cada curva EIS, de los aceros para cada valor de ppm. Este valor de R_p se asocia con la resistencia que tiene la reacción de oxidación (del proceso corrosivo del acero en medio ácido). La resistencia a la polarización promedio se obtuvo de los valores de R_p obtenido en cada una de las 3 mediciones experimentales (dado que las pruebas se realizaron por triplicado) del acero 1018 en el medio ácido en ausencia de inhibidor es de 264Ω (tabla 1), al añadir 10 ppm del inhibidor en la celda se observa un aumento considerable en el valor de resistencia, alcanzando los 486Ω , que equivale a poco menos del doble del valor inicial. También se observa que cuanto mayor sea la cantidad de inhibidor adicionado, mayor será la R_p promedio obtenida, aunque este comportamiento no es de tendencia lineal, la diferencia entre el nuevo valor de resistencia y el valor precedente disminuye, de ahí que la diferencia de valores entre adición y adición sea cada vez menor, con tendencia a cero, en cuyo caso la eficiencia de inhibición de la cefalexina habrá llegado a su máximo, la reacción de oxidación en la superficie de la probeta disminuirá, así como la corrosión de la misma.

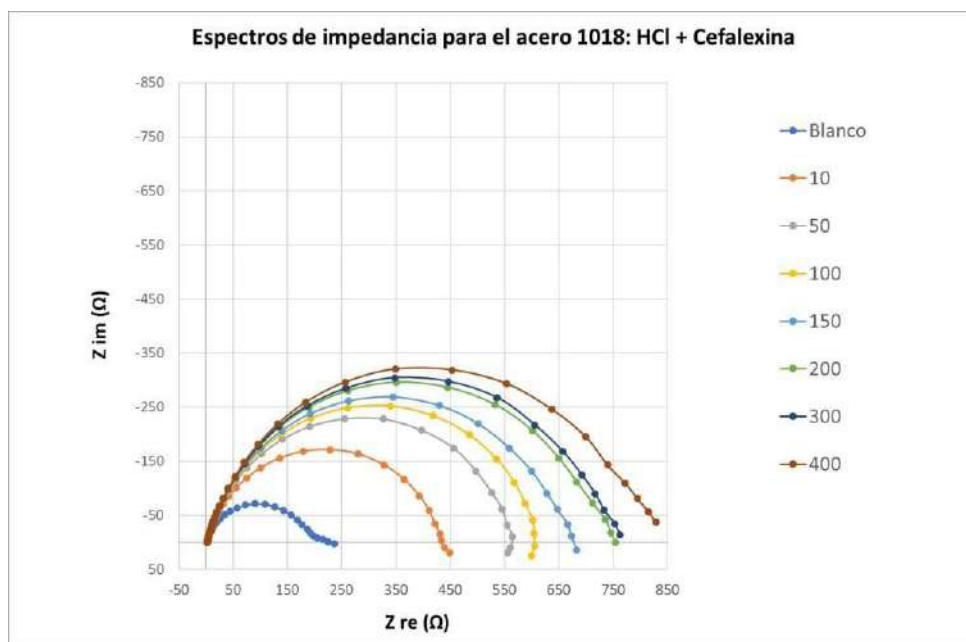


Figura 2. Espectros típicos de impedancia del acero AISI 1018 en 0.5 M HCl. La curva azul más pequeña (en la esquina inferior izquierda) pertenece a la probeta sin inhibidor (blanco). Las curvas posteriores (de menor a mayor y de izquierda a derecha) corresponden a las concentraciones de inhibidor (cefalexina) 10, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 ppm respectivamente.

Tabla 1. Valores promedio de la resistencia a la polarización (R_p) para los aceros 1018 y 8620 en 0.5 M HCl, a diferentes concentraciones de inhibidor (cefalexina).

Cefalexina	Acero 1018	Acero 8620
<i>ppm</i>	<i>R_p</i> (Ω)	<i>R_p</i> (Ω)
<i>0</i>	264	140
<i>10</i>	486	277
<i>50</i>	669	363
<i>100</i>	728	400
<i>150</i>	778	451
<i>200</i>	837	470
<i>300</i>	887	530
<i>400</i>	916	574

Un comportamiento similar ocurre en la experimentación con las probetas de acero 8620 (Figura 3), aunque con algunas diferencias, si bien los espectros de Nyquist son similares al caso anterior, los valores de R_p difieren considerablemente. En las probetas 1018 los valores de R_p comienzan en torno a los 264Ω y, después agregar la primera alícuota (10 ppm) de inhibidor el valor de R_p , se incrementa un poco más del doble del valor inicial (Tabla 1), mientras que en las probetas de acero 8620 los valores de R_p promedio comienzan en torno a los 140Ω y, tras agregar la primera alícuota de inhibidor, el valor de R_p obtenido se incrementa a poco menos del doble de su valor en la solución blanco (Tabla 1). No obstante, y a pesar de esta tendencia, la resistencia a la polarización y la eficiencia del inhibidor en ambos metales tiende a alcanzar un máximo.

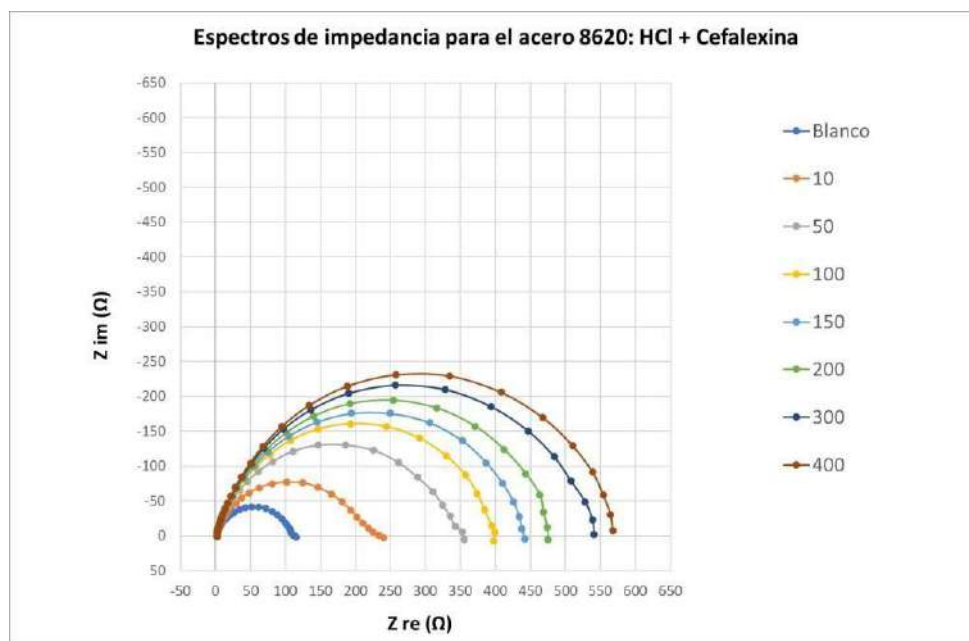


Figura 3. Espectros típicos de impedancia para el acero AISI 8620 en 0.5 M HCl. La curva azul más pequeña (en la esquina inferior izquierda) pertenece a la probeta sin inhibidor (blanco). Las curvas posteriores (de menor a mayor y de izquierda a derecha) corresponden a las concentraciones de inhibidor (cefalexina) 10, 50, 100, 150, 200, 300 y 400 ppm respectivamente.

El valor de R_p promedio máximo obtenido después de añadir la concentración máxima de inhibidor (400 ppm) para el acero 1018 es de 916Ω (Tabla 1), mientras que para el acero 8620 es de 574Ω . Si se realiza una comparación cualitativa entre los valores de R_p para ambos metales en cada caso, los valores para el acero 1018 son casi el doble de los obtenidos para el acero 8620 (Tabla 1). Esta diferencia en los valores obtenidos puede asociarse principalmente a la diferente composición química específica de cada acero.

Una vez obtenidos los valores de R_p promedio (a diferentes concentraciones de inhibidor), se calculó el porcentaje de eficiencia de inhibición utilizando los valores promedio de las resistencias a través de la ecuación siguiente:

$$\%Eficiencia = \frac{\frac{1}{R_{p(B)}} - \frac{1}{R_{p(C)}}}{\frac{1}{R_{p(B)}}} \times 100 \quad Ec. 1$$

donde: $R_{p(B)}$ es la resistencia a la polarización del blanco (sin inhibidor) y $R_{p(C)}$ es la resistencia a la polarización a una concentración específica de inhibidor.

Una vez obtenidos los valores con la ecuación 1, se contruyeron los gráficos de porcentaje de eficiencia de inhibición contra concentración del inhibidor (en ppm). En la figura 4a, se observa que la eficiencia para el acero 1018 aumenta desde la primera adición de inhibidor. Cuando se añaden las primeras 10 ppm, la eficiencia se incrementa a 46 %. Sin embargo, al aumentar la concentración de inhibidor, la respuesta en eficiencia de inhibición no aumenta linealmente y tiende a acercarse cada vez más a un valor máximo de eficiencia del inhibidor, 71 % a 400 ppm; se observa sin embargo que, a partir de 200 ppm el porcentaje de eficiencia de la cefalexina sobre el acero 1018 no aumenta significativamente con el el aumento de ppm por lo que no se justifica el gasto de 400 ppm para aumentar en ~2% la eficiencia del inhibidor. Un caso similar ocurre al evaluar el porcentaje de eficiencia de inhibición del acero 8620; nuevamente, cuando se añade la primera alícuota de 10 ppm de inhibidor, el porcentaje de eficiencia aumenta de cero a 50 % de inhibición; no obstante, el valor alcanza a los 70% a la concentración de 200 ppm y 76% cuando

la concentración en ppm se duplica. A pesar de lo anterior, estadísticamente el comportamiento de protección del inhibidor cefalexina es el mismo en ambos aceros, esto debido a que los valores promedio del porcentaje de eficiencia de inhibición caen dentro del intervalo de error en cada valor de ppm.

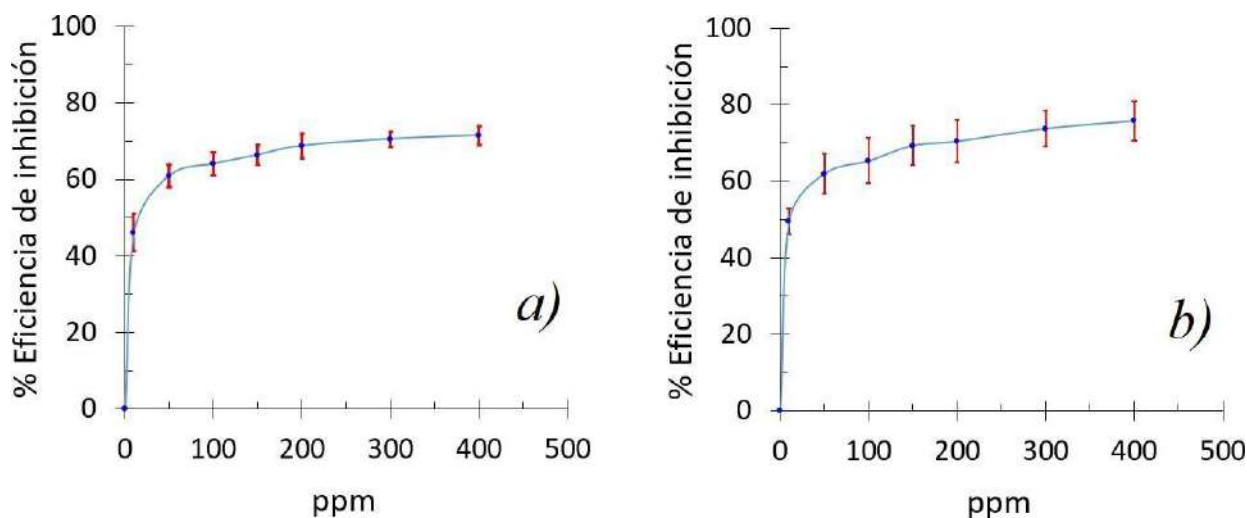


Figura 4. Curvas del porcentaje de eficiencia de inhibición del inhibidor (cefalexina) de muestras de acero sumergidas en 0.5 M HCl, de los aceros: a) 1018 y b) 8620.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se evaluó la resistencia a la corrosión de los aceros 1018 y 8620, al agregar cefalexina como inhibidor orgánico. A través de la espectroscopia de impedancia electroquímica y utilizando 200 ppm de cefalexina en medio ácido, 0.5 M HCl, se obtuvo un porcentaje de eficiencia de inhibición de 69% en el caso del acero 1018 y de 70% en el acero 8620. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se incrementaron a 71% (acero 1018) y 76% (acero 8620) cuando se utilizaron 400 ppm de cefalexina en el mismo medio, por lo que la utilización de una mayor cantidad de 200 ppm a 400 ppm no incrementa de manera significativa el proceso de inhibición, pero si encarece al doble la adición del inhibidor. Además, se puede decir que el porcentaje de eficiencia de inhibición atribuido a la cefalexina es el mismo en ambos aceros, esto debido a que los valores promedio del porcentaje de eficiencia de inhibición caen dentro del

intervalo de error para cada valor de ppm.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y a la División de Ciencias Básicas e Ingeniería de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A), por el apoyo brindado tanto económicamente, como el uso de sus instalaciones para la realización de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] W. D. Callister, *Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales*, p. 566, 586, Vol. II, 3a Ed., Reverté, Barcelona (2003).
- [2] D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion*, p. 5, 2nd Ed., Prentice-Hall, N. J. (1996).
- [3] E. Hart, *Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications*, p. viii, Nova Science Publishers, Inc., (2017).
- [4] W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Ciencia e ingeniería de materiales*, p. 664, 2a Ed., Reverté, Barcelona (2016).
- [5] F. C. Gómez, D. J. Alcaraz, (2004). Manual básico de corrosión para ingenieros, p. 95, Universidad de Murcia, Murcia (2004).
- [6] G. Tansuğ, T. Tüken, E. S. Giray, G. Fındıkkıran, G. Sığircık, O. Demirkol, M. Erbil, *Corrosion Science*, **84**, 21-29 (2014).
- [7] L. Chauhan, G. Gunasekaran, *Corrosion Science*, **49**, 1143–1161 (2007).
- [8] L. P. Tejada, Meza P. J., Altamiranda E. D., Berrocal M. J., *Informador Técnico (Colombia)*, **78(2)**, 155-164 (2014).
- [9] M. Finšgar, J. Jackson, *Corrosion Science*, **86**, 17-41 (2014).
- [10] M. S. Morad, *Corrosion Science*, **50(2)**, 436–448 (2008).
- [11] S. K. Shukla, M. A. Quraishi, *Materials Chemistry and Physics*, **120(1)**, pp. 142-147 (2010).

INJERTO DE ÁCIDO 4-FENILBUTÍRICO COMO RECUBRIMIENTO ANTICORROSIVO SOBRE ACERO 1018 CTS-O21

J. J. Calvillo Solis¹, M. Galicia Garcia*.

¹Departamento de Ciencias Químico-Biológicas, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez.

*E-mail: monica.galicia@uacj.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la injerto covalente del ácido 4-fenilbutírico en forma de nano-película sobre una superficie de acero 1018, y se evalúa su desempeño como recubrimiento anticorrosivo en NaCl 3.5%. La injerto del derivado de este ácido carboxílico se llevó a cabo mediante la reducción via redox de la sal de diazonio generada *in situ* en medio ácido. Los resultados de espectroscopia de impedancia electroquímica mostraron un incremento en la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), lo que evidencia el efecto protector por parte de la nanopelícula formada. La segunda constante de tiempo observada en el diagrama de Bode denotó la presencia de una reacción química acoplada. Las curvas de polarización mostraron una disminución evidente de la densidad de corriente (j), así como una menor velocidad de corrosión que reflejó una eficiencia de inhibición del 97.69%. Con los datos experimentales se propuso un mecanismo de protección por efecto barrera, debido a la existencia de repulsiones hidrofóbicas y electrostáticas dado el carácter no polar del ácido 4-fenilbutírico.

Palabras Clave: injerto covalente, recubrimiento anticorrosivo, acero 1018.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existen métodos anticorrosivos aplicados sobre acero 1018 innovadores y amigables con el medio ambiente, como el uso de polímeros, inhibidores de corrosión y líquidos iónicos (ILs) [1]. Sin embargo, estos compuestos químicos tienen un mecanismo de protección que consiste en la adhesión sobre la superficie del metal por fisisorción, quimiadsorción o fuerzas de Van der Waals, interacciones débiles que limitan su aplicación en condiciones de flujo y que disminuyen significativamente su vida útil [2].

El electroinjerto de moléculas por enlaces covalentes ha sido ampliamente estudiado en electrodos de carbono, oro, platino y semiconductores, sobre superficies metálicas de acero se ha demostrado que el proceso puede llevarse a cabo [3]. El injerto covalente genera una fuerte y estable adhesión sobre la superficie y además, los compuestos orgánicos conservan sus propiedades químicas y pueden reaccionar con otras moléculas del medio, lo que contribuye a mejorar sus propiedades anticorrosivas en determinadas condiciones de intemperismo, medio ácido-básico, condiciones de tubulencia, entre otras [4].

La reducción de las sales de arildiazonio ha sido descrita como el método más eficiente para injertar moléculas en superficie. En el caso del acero 1018 este proceso se produce espontáneamente debido a la diferencia de potencial redox entre la sal y el acero, por lo que no es necesario aplicar energía de una fuente externa para propiciar la reducción catódica como sucede en superficies de grafico u oro [5].

En este estudio se presentó el injerto covalente del ácido 4-fenilbutírico sobre la superficie de acero al carbon 1018 mediante la reducción de la sal de arildiazonio generada *in situ* y se presenta su desempeño como recubrimiento anticorrosivo en NaCl 3.5% mediante espectroscopía de impedancia electroquímica y polarización potenciodinámica con extrapolación de las pendientes de Tafel.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Injerto del ácido 4-fenilbutírico.

El injerto del ácido 4-fenilbutírico se realizó mediante de la generación *in situ* de la sal de diazonio a partir del ácido 4-(4-aminofenil)butirico 99% (Sigma-Aldrich®). Se utilizó NaNO₂

99% (J. T. Baker), HCl 36% y H₂SO₄ 98% (Sigma-Aldrich®) para preparar las disoluciones, en la Figura 1 se muestra el mecanismo de injerto con las condiciones experimentales. La reacción se llevó a cabo a 0°C con agitación constante durante 5 min.

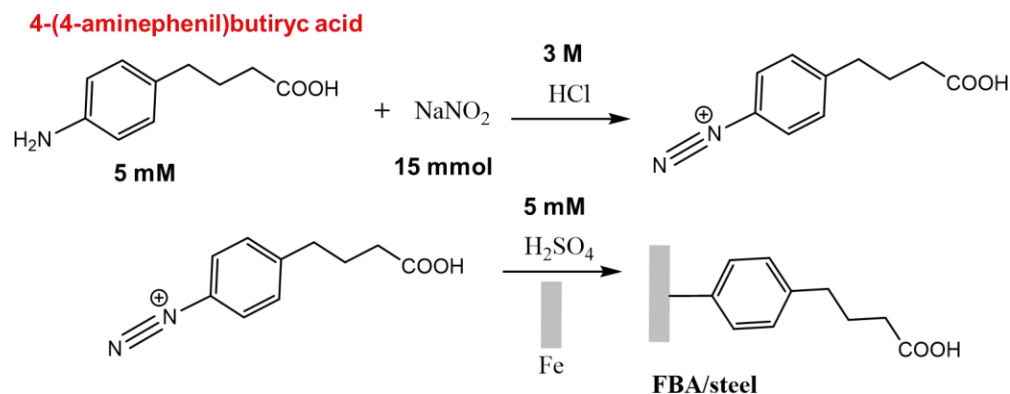


Figura 1. Mecanismo de injerto del ácido 4-fenilbutírico sobre acero 1018.

2.2. Preparación de Electrodo

Se utilizaron electrodos de $1 \pm 0.1 \text{ cm}^2$ de acero 1018, los cuales se pulieron en acabado espejo en un paño ultrafino con alumina $0.3 \mu\text{m}$ y se limpiaron mediante ultrasonido en agua destilada, etanol y acetona durante 5 min. Posteriormente se sumergieron en el crudo de reacción anteriormente descrito, y finalmente, se lavaron con abundante agua desionizada y se limpiaron mediante ultrasonido en Na₂CO₃ 0.1 M para neutralizar el exceso de ácido, después en agua y etanol durante 10 minutos.

2.3. Instrumentación

Los experimentos se realizaron en una celda electroquímica con arreglo de tres electrodos, con un electrodo de referencia de calomel saturado (ECS) y un electrodo auxiliar de grafito. Los análisis de corrosión fueron realizados en un potenciostato VSP-300 (Bio-Logic Science Instruments®) con el software EC-Lab® V.10.32.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El efecto protector del injerto de grupos fenilo y del ácido 4-fenilbutírico sobre la superficie de acero 1018 se estudio mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. Como se

muestra en la Figura 2, se observó un proceso de transferencia de carga típico del acero, el cual corresponde a la reacción anódica: $\text{Fe}^0_{(s)} \rightarrow \text{Fe}^{2+}_{(ac)} + 2e^-$. El electrodo modificado con grupos fenilo mostró una mayor resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}), al igual que el electrodo modificado con el ácido 4-fenilbutírico. Además, en bajas frecuencias se observó un pequeño semicirculo el cual puede atribuirse a un segundo proceso de transferencia de carga por la presencia de una reacción química acoplada, posiblemente la oxidación anódica del grupo carboxilo o de los grupos fenilo presentes en la nanopelícula insertada.

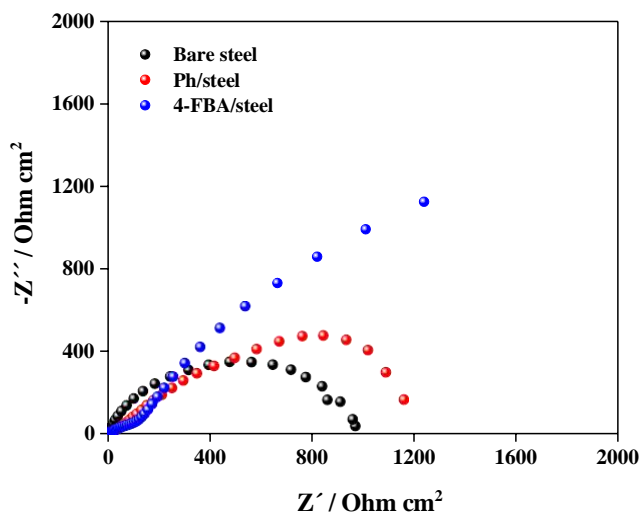


Figura 2. Diagrama de Nyquist para el electrodo de acero modificado con grupos fenilo (Ph-steel) y el acero modificado con el ácido 4-fenilbutírico (4-FBA) en NaCl 3.5%. $V_a = 10 \text{ mV}$, $f = 10 \text{ mH} - 100 \text{ kHz}$.

Los resultados de impedancia fueron simulados con los circuitos equivalentes que se muestran en la Figura 3. Se utilizó un elemento de fase constante (CPE) con el fin de aproximar el comportamiento no ideal de un capacitor debido a defectos superficiales [6], además, se agregó un segundo CPE y R_{ct} para analizar el comportamiento dieléctrico de la nanopelícula.

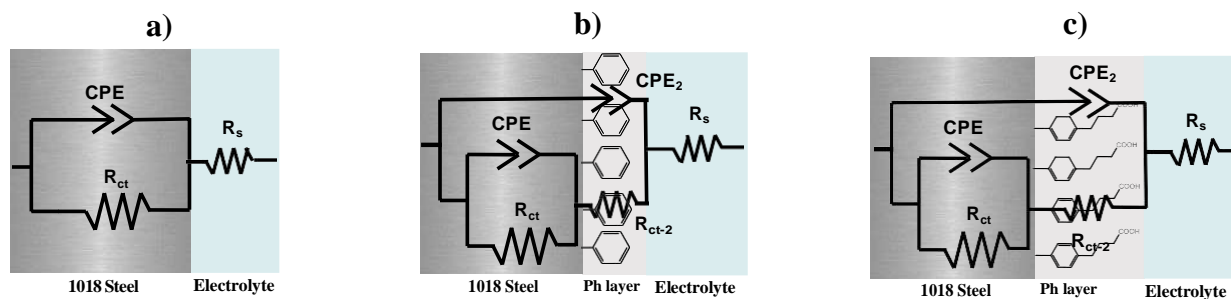


Figura 3. Circuitos equivalentes para los electrodos (a) acero 1018 sin modificar (b) acero 1018 modificado con grupos fenilo (c) acero 1018 modificado con el ácido 4-fenilbutírico.

Los resultados de la simulaciones de impedancia con los circuitos equivalentes se muestran en la Tabla I. Los valores de χ^2 estuvieron en un intervalo de $10^{-3} - 10^{-4}$, lo que indicó el buen ajuste de los datos con los circuitos equivalentes planteados.

Tabla I. Parámetros ajustados de las simulaciones con los circuitos equivalentes para el electrodo de acero 1018 no modificado y modificado en NaCl 3.5%.

Electrode	EIS parameters							χ^2
	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE ($\text{s}^n / \Omega \text{ cm}^2$)	n	R_{ct} ($\Omega \text{ cm}^2$)	CPE-2 ($\text{s}^n / \Omega \text{ cm}^2$)	R_{ct-2} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n-2	
Bare steel	3.8(0.04)	0.89×10^{-3} (1.6×10^{-6})	0.8	983.9(22.1)	-	-	-	8.4×10^{-4}
Ph/steel	5.3(0.06)	0.47×10^{-3} (2.1×10^{-6})	0.7	1579.1(39.5)	0.95×10^{-3} (2.1×10^{-6})	134.5(7.8)	0.5	4.5×10^{-3}
4-PBA/steel	4.6(0.09)	2.16×10^{-3} (0.85×10^{-6})	0.8	5916.3(44.9)	1.16×10^{-3} (3.6×10^{-6})	211.3(9.9)	0.5	2.8×10^{-3}

Los resultados mostraron un efecto protector al insertar grupos fenilo y del ácido 4-fenilbutírico, dado el aumento de la R_{ct} en ambos casos con respecto al del acero no modificado. Por otra parte, se observó que las nanopelículas tienen un efecto significativo en el proceso de protección del acero 1018 puesto que se registraron valores de R_{ct} de $134.5 \Omega \text{ cm}^2$ y $211.3 \Omega \text{ cm}^2$ para los grupos fenilo y ácido 4-fenilbutírico respectivamente, lo que indicó la posibilidad de que se lleven a cabo reacciones química acompladas [7]. El diagrama de Bode (Figura 4) mostró dos constantes de tiempo para los electrodos modificados con grupos fenilo y ácido 4-fenilbutírico, por lo que la idea anterior puede considerarse correcta.

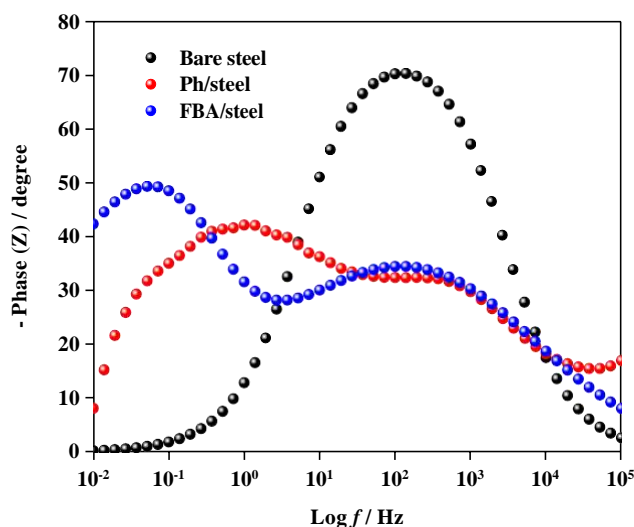


Figura 4. Circuitos equivalentes para los electrodos (a) acero 1018 sin modificar (b) acero 1018 modificado con grupos fenilo (c) acero 1018 modificado con el ácido 4-fenilbutírico.

La eficiencia de inhibición a la corrosión de los recubrimientos insertados se evaluó mediante polarización lineal por las pendientes de las curvas de Tafel (Figura 5). El efecto de los grupos fenilo (línea roja) aparentemente le confirió una baja resistencia a la polarización al electrodo de acero 1018 ya que el potencial de corrosión (E_{corr}) se desplazó ligeramente a valores más catódicos, no obstante, la nanopelícula del ácido 4-fenilbutírico tuvo un efecto significativo porque la curva de polarización se recorrió hacia potenciales menos catódicos y se registró un valor más pequeño de densidad de corriente (j), por lo que la reacción anódica del acero se volvió cinéticamente desfavorable, haciendo evidente el efecto protector.

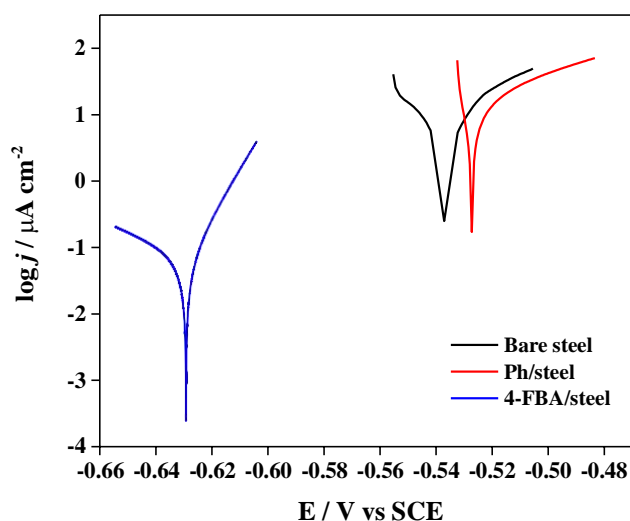


Figura 5. Diagrama de Tafel para el electrodo de acero 1018 sin modificar, modificado con grupos fenilo (Ph/steel) y con el ácido 4-fenilbutírico (4-FBA/steel) en NaCl 3.5%. $\nu = 0.166 \text{ mV s}^{-1}$, $E = \pm 25 \text{ mV}$.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de polarización lineal, la menor velocidad de corrosión (V_{corr}) se obtuvo con la nanopelícula del ácido 4-fenilbutírico, la cual mostró una eficiencia de inhibición del 97.69%.

Tabla I. Parámetros ajustados de las simulaciones con los circuitos equivalentes para el electrodo de acero 1018 no modificado y modificado en NaCl 3.5%.

Electrode	E_{corr} (mV)	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	β_a (mV/dec)	β_b (mV/dec)	V_{corr} (mm/year)	E_{inh} (%)
Bare steel	-537.4	3.04	16.7	15.44	0.032	-
Ph/steel	-527.2	2.19	6.8	4.3	0.023	27.96
PBA/steel	-629.3	0.07	14.3	53.5	0.0006	97.69

Con los datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica y de la polarización lineal, se planteó un mecanismo de protección que explica cómo la nanopelícula del ácido 4-fenilbutírico inhibe la corrosión. Como se muestra en la Figura 6, por el carácter no polar de la molécula se produce un efecto protector por barrera debido a las repulsiones hidrofóbicas de la cadena alifática y el grupo fenilo que genera constantemente una salida de moléculas de agua y iones desde la interfase hacia la disolución, evitando que estas moléculas alcancen a la superficie del acero [8]. Por otra parte, los grupos carboxilo, al estar disociados ($R-COO^-$), repelen electrostáticamente a los aniones como lo son los iones cloruro, impidiendo que se lleve la fisioadsorción de estos iones y de otras moléculas (como el oxígeno) en la superficie [9].

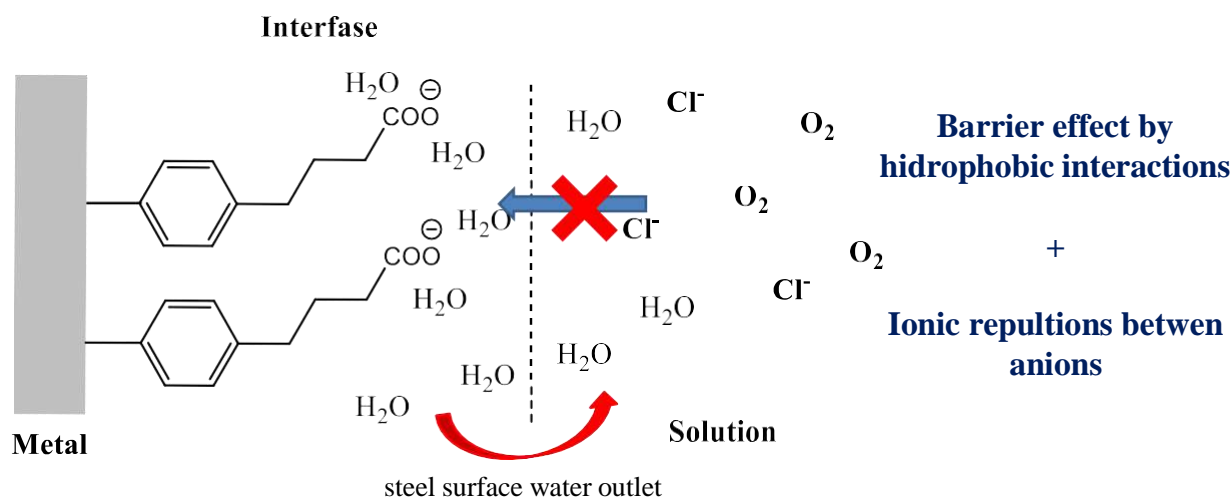


Figura 6. Diagrama de Tafel para el electrodo de acero 1018 sin modificar, modificado con grupos fenilo (Ph/steel) y con el ácido 4-fenilbutírico (4-FBA/steel) en NaCl 3.5%. $v = 0.166 \text{ mV s}^{-1}$, $E = \pm 25 \text{ mV}$.

4. CONCLUSIONES

Los grupos fenilo y el ácido 4-fenilbutírico se insertaron sobre la superficie de acero 1018 mediante la reducción *in situ* de las sales de diazonio por vía redox. Los resultados de impedancia electroquímica con el diagrama de Nyquist mostraron una mayor resistencia a la transferencia de carga para el electrodo modificado con el ácido 4-fenilbutírico, además de un segundo semi-círculo a bajas frecuencias, lo que indicó la presencia de una reacción química acoplada. El diagrama de Bode confirmó esta idea porque se observó una segunda constante de tiempo. La nanopelícula del ácido 4-fenilbutírico mostró una eficiencia de inhibición a la corrosión del 97.61%, lo que indicó la funcionalidad del recubrimiento. Se propuso un

mecanismo de protección por efecto barrera debido a las repulsiones hidrofóbicas y electrostáticas de las moléculas de ácido 4-fenilbutírico con las moléculas de agua, iones y oxígeno disuelto.

5. REFERENCIAS

- [1] F. Farelas, M. Galicia, B. Brown, S. Nesic and H. Castaneda, *Corros. Sci.*, **52**, 509 (2010).
- [2] P. Kannan, T. Subba and N. Rajendran, *J. Mol. Liq.*, **222**, 586 (2016).
- [3] A. Yousefi, S. F. Javadian, N. Dalir, J. Kakemam and J. Akbari, *RCS Adv.*, **5**, 11697 (2015).
- [4] X. Zheng, S. Zhang, W. Li, M. Gong and L. Yin, *Corros. Sci.*, **95**, 168 (2015).
- [5] D. Bélanger, J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3995 (2011).
- [6] Y. Huang, H. Shih and F. Mansfeld, *Mater. Corros.*, **2010**, 61, 302.
- [7] C. Combellas, F. Kanoufi, J. Pinson, F. Podvorica, *J. Am. Chem. Soc.*, **130**, 8576 (2008).
- [8] C. Combellas, M. Delamar, F. Kanoufi, J. Pinson and F. Podvorica, *Chem. Mater.*, **17**, 3968 (2005).
- [9] A. Yousefi, S. Javadian, N. Dalir, J. Kakemama and J. A. Yousefi, *RCS Adv.*, **5**, 11697 (2015).

Influencia de NPs de CeO₂ en la corrosión de un acero API X100 inmerso en salmuera NACE bajo condiciones de flujo.

CTS-O23

Campechano-Lira, C.^{1,2*}, Gaytán-Macias, D.E.², Carmona-Hernandez, A.² Orozco-Cruz R.²,
Aguilar-Reyes E.³, Galván-Martínez R.²

¹ Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana, Veracruz, México

² Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México

³ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana, Michoacán, México.

*E-mail: clari.cmpl@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analizó la influencia que tiene la adición de nanopartículas de CeO₂ (Np's) en un inhibidor de corrosión para el acero API X100. Se realizó la síntesis de las NP's a partir del método químico de coprecipitación. En el estudio electroquímico se empleó como solución de prueba la salmuera NACE, y se simularon condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) utilizando un electrodo de cilindro rotatorio (ECR). Además, se emplearon las técnicas electroquímicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización (CP) a diferentes tiempos de exposición para realizar el análisis del proceso corrosivo. El análisis electroquímico mostró que la presencia del CeO₂ en una concentración de 50 ppm tuvo un buen comportamiento ante la corrosión, además se observaron fenómenos de adsorción en los espectros de EIE, correlacionando estos resultados con los fenómenos de transferencia de masa en las CP, así mismo, se obtuvo un grado de eficiencia mayor en el sistema con NPs que en el sistema con con solo inhibidor de corrosión..

Palabras Clave: Imidazolina, CeO₂, adsorción, flujo turbulento.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo las tuberías de transporte tienen problemas de corrosión interna debido a las condiciones adversas del medio como la alta concentración de especies corrosivas como el CO_2 , el H_2S , los compuestos de calcio y cloro, así como la cantidad de oxígeno disuelto, el régimen y el tipo de flujo mismos que promueven el deterioro de la tubería desarrollando mecanismos combinados de erosión y corrosión. [1-2]. El uso de inhibidores de corrosión es una metodología que generalmente emplea compuestos orgánicos (heteroátomos) los cuales, a través de fenómenos de adsorción forman una barrera en la interfaz metal-electrolito que limita la migración de especies corrosivas hasta la superficie metálica y conlleva a la disminución en la velocidad de corrosión. [3-4]

Sin embargo para aumentar su efectividad, en donde el principal objetivo es generar películas más finas y estables, se ha propuesto emplear una mezcla de moléculas orgánicas [5] o emplear nanopartículas metálicas modificadas con los compuestos orgánicos empleados como inhibidores de corrosión, esta última opción tiene grandes ventajas ya que mejora las propiedades de la moléculas orgánicas tal como la solubilidad y la dispersabilidad en la fase acuosa, mientras que las nanopartículas inorgánicas presentan menos aglomeración. [6] La eficacia de las moléculas orgánicas como inhibidores de la corrosión depende principalmente de su capacidad de adsorción en la superficie del metal. [7]

Los polvos de CeO_2 se han considerado un importante nanomaterial para aplicaciones en catalizadores, pilas de combustible, sensores de oxígeno dispositivos ópticos entre otros. Esto se debe a la capacidad de cambiar entre el estado reducido y el oxidado como resultado del cambio en la concentración de oxígeno, el CeO_2 actúa proporcionando oxígeno en condiciones de escasez y eliminándolo cuando es abundante, esto debido a su propiedad conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno. [8] Con base a los estudios realizados por de Fedel y Col. [9], Umoren & Madhankumar [10], Eduok, Jossou & Szpunar [5] y Hosseini & Aboutalebi [6] en donde añaden nanopartículas de CeO_2 a inhibidores de corrosión y recubrimientos epóxicos para aumentar sus propiedades barrera, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo analizar la influencia de las NP's de CeO_2 combinadas con imidazolina para formar un híbrido que inhiba la corrosión del acero API X100 bajo condiciones de flujo turbulento en función del tiempo de exposición.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de Nanopartículas CeO₂

Se empleó el método de coprecipitación química a partir de sales precursoras de Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma Aldrich, pureza de 99 %), las cuales fueron disueltas en agua destilada hasta obtener una solución homogénea. Posteriormente se adicionó gota a gota agente precipitante NH₄OH (1 M) hasta alcanzar un pH de 10, durante este paso se mantuvo la solución con agitación vigorosa y constante durante 30 min. La solución resultante se lavó con agua destilada hasta obtener un pH de 7 y a través de ciclos de centrifugado se obtuvieron los precipitados.

Se secaron durante 24 h a 100°C y se calcinaron a 600°C por 2 h en una mufla con una velocidad de calentamiento de 3 °C min⁻¹. Los polvos obtenidos fueron pulverizados en un mortero de ágata y pasados por un tamiz de malla #100.

2.2. Medio electrolítico

En las evaluaciones electroquímicas se utilizaron tres electrolitos, la salmuera NACE, la salmuera NACE con 50 ppm de imidazolina como inhibidor y la salmuera NACE con 50 ppm de imidazolina más 50 ppm de NPs (Inhibidor híbrido). Las NP's de CeO₂ se dispersaron en alcohol isopropílico durante 1 h mediante baño ultrasónico, se preparó una solución madre con una concentración de 5000 ppm, a partir de la cual se tomó una alícuota con una concentración de 50 ppm y se añadió al electrolito prueba (salmuera NACE 1D-182). Así mismo se adicionaron 50 ppm de imidazolina comercial.

2.3. Técnicas electroquímicas

Se emplearon Curvas de Polarización (CP) con una velocidad de barrido 0.001 V/s, y una polarización de ± 0.500 V vs E_{corr}. Además, se realizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) con una amplitud de voltaje de 0.010 V, y un barrido en frecuencia de 10000 – 0.01 Hz, se tomaron 10 puntos por década de frecuencia. Es importante mencionar que las técnicas electroquímicas se realizaron en diferentes tiempos de exposición: 0, 6, 12 y 24 h (T0, T6, T12 y T24 h respectivamente).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el análisis con técnicas electroquímicas se presentan los diagramas de EIE, la Figura 1 muestra los espectros de Nyquist de los sistemas acero sin inhibidor (blanco), acero con 50 ppm de imidazolina (imidazolina) y acero con 50 ppm de imidazolina y 50 ppm de Np's de CeO_2 (híbrido) bajo condiciones de flujo turbulento. Para todos los tiempos de exposición de T0 a T24 se muestra un mecanismo de corrosión capacitivo inductivo, es decir los espectros con semicírculos definidos y un bucle inductivo por debajo del eje real el cual asocia películas adsorbidas. Inicialmente en T0 se observa el incremento en Z' y Z'' para los sistemas imidazolina e híbrido con respecto al blanco, el espectro correspondiente al híbrido tiene mayor incremento en los valores de Z' que alcanza valores máximos de aproximadamente $360 \Omega \cdot \text{cm}^2$ respecto a los $280 \Omega \cdot \text{cm}^2$ exhibidos por la imidazolina.

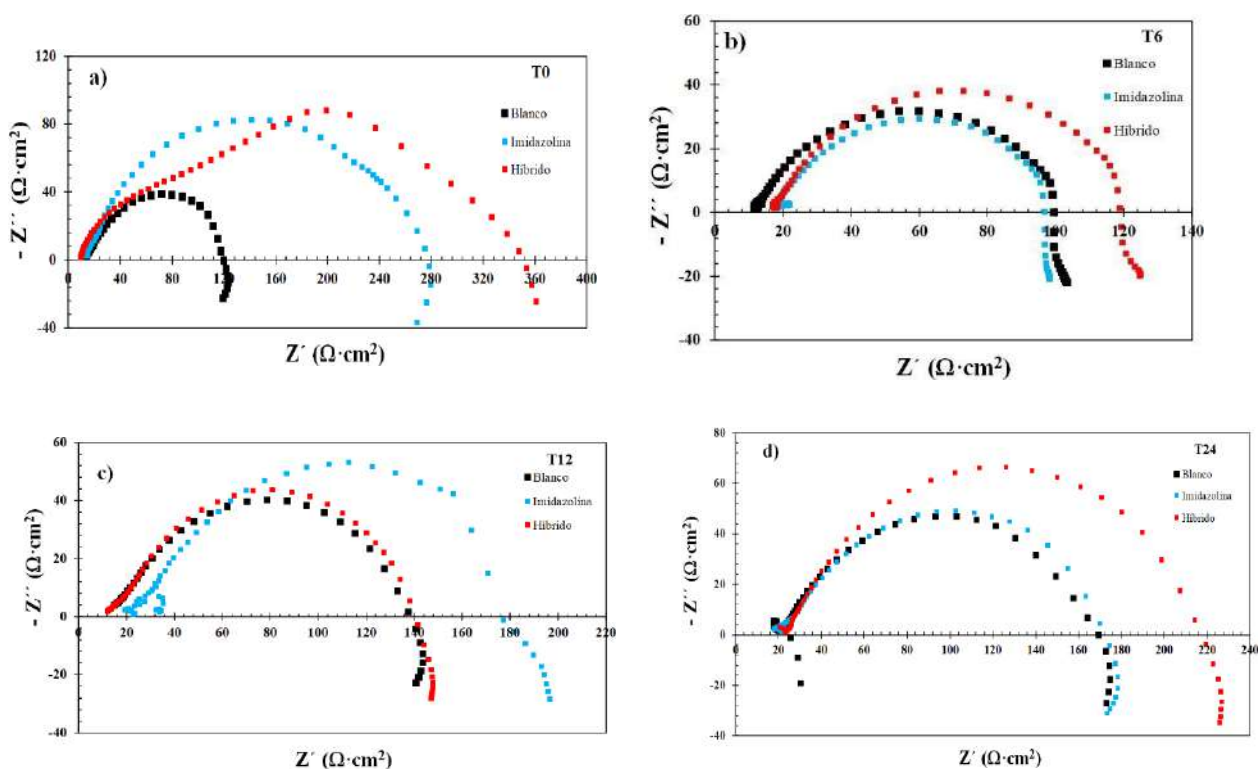


Figura 1. Espectros de Impedancia del acero API X100 inmerso en salmuera NACE (Blanco), Salmuera NACE + 50 ppm de imidazolina (imidazolina) y Salmuera NACE + 50 ppm de imidazolina + 50 ppm de NP's de CeO_2 (Híbrido) bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) a diferentes tiempos de exposición; **a)** T0, **b)** T6, **c)** T12 y **d)** T24.

Sin embargo, al tener condiciones de flujo turbulento y con ello el inherente esfuerzo de corte (τ), el cual ejerce esfuerzos que pueden reducir la película de productos adsorbidos en la superficie metálica, así como tener mayor difusión del O_2 , del seno de la solución a la superficie del metal originando dos mecanismos de degradación del acero API X100; primeramente, la redisolución de los productos de corrosión debido a las micro turbulencias generadas cercanas a la pared y posteriormente una disolución activa del metal debido a la formación de zonas anódicas y catódicas por la eliminación parcial de películas adsorbidas. El comportamiento descrito se asocia a los espectros de la figura 1b que corresponden al sistema después de 6 h de exposición, en donde los tres sistemas en estudio experimentan una disminución en la resistencia real.

En la figura 1c en T12 el sistema con imidazolina, demuestra incremento en Z' y Z'' lo cual se asocia a que existe una mayor estabilidad de los complejos formados en comparación con el híbrido el cual muestra un comportamiento similar al del blanco, sin embargo, la protección inhibitoria del híbrido ésta en función del tiempo de exposición y de la condición hidrodinámica.

En este contexto en T24 se observa la recuperación de la resistencia, del sistema híbrido que va de 140 a $220 \Omega \cdot \text{cm}^2$, esto se debe a la influencia del CeO_2 como inhibidor de corrosión en donde se reporta que las nanopartículas de CeO_2 son ligeramente solubles y liberan especies catiónicas Ce^{4+} las cuales se combinan con los OH^- y forman una película de protección que limita la difusión de especies corrosivas a la superficie del metal [11].

- Curvas de Polarización

La figura 2 corresponde a las curvas de polarización de los tres sistemas en estudio, es posible observar que para todos los tiempos de exposición los sistemas muestran un comportamiento similar, es decir pendientes catódicas grandes que se asocian a fenómenos de difusión influenciados por las condiciones de flujo turbulento y pendientes anódicas de menor amplitud, pero con valores correspondientes a procesos de transferencia de masa (ver tabla 1) atribuidos a películas adsorbidas que limitan el transporte de carga.

Es importante mencionar que, durante las 24 h de exposición la i_{corr} se mantuvo en el mismo orden de magnitud, atribuido a productos de corrosión y a la formación de complejos que aportan protección a la superficie del metal. En este contexto, la rama catódica de los tres

sistemas en T0 presentan una tendencia a formar una corriente límite (i_{lim}), para tiempos iniciales, se asocia principalmente a fenómenos de transporte de masa del seno de la solución a la superficie metálica (difusión) y permite que se formen las primeras películas sobre el metal, a través de la oxidación del Fe^0 a Fe^{2+} .

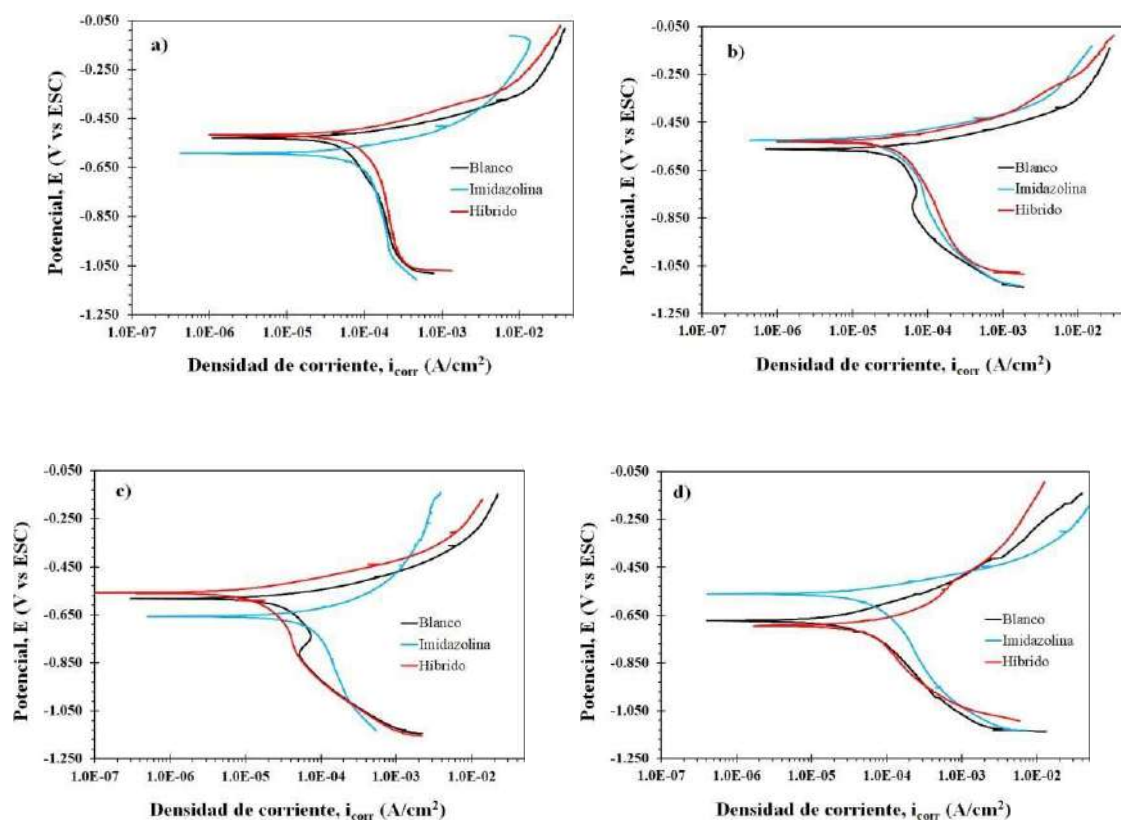


Figura 2. Curvas de Polarización del API X100 inmerso en salmuera NACE (Blanco), Salmuera NACE + 50 ppm de imidazolina (imidazolina) y Salmuera NACE + 50 ppm de imidazolina + 50 ppm de NP's de CeO_2 (Híbrido) bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) a diferentes tiempos de exposición; a) T0, b) T6, c) T12 y b) T24.

En tanto el sistema híbrido en T6 muestra pendientes de menor amplitud en la región catódica, mientras que la anódica mantiene el comportamiento activacional con influencia de transporte de masa debido a la presencia de la película exhibida inicialmente.

Es importante puntualizar que existe una variación mínima en la corriente anódica de los sistemas imidazolina e híbrido, sin embargo en T12 es más evidente la disminución para el sistema híbrido, indicando que la adición de NP's de CeO_2 aportan mayor poder inhibitorio al

acero API X100 que la imidazolina [12], mientras que a T24 el comportamiento es inverso, ya que el sistema imidazolina presenta mayor influencia de transporte de masa en la región anódica, es decir mayor adsorción de complejos.

En el análisis cuantitativo de las CP se obtuvieron los parámetros electroquímicos de las pendientes (B_a y B_c) así como la densidad de corriente (i_{corr}) y velocidad de corrosión (V_{corr}) los cuales se presentan en la tabla I. De acuerdo con los valores obtenidos se observa que los tres sistemas se encuentran bajo dominio de transferencia de masa, en donde las pendientes B_a y B_c exhiben valores superiores a 0.200 V/dec^{-1} . En tanto, la i_{corr} para los tres sistemas se mantuvo en el mismo orden de magnitud, sin embargo, los valores más altos corresponden a blanco e imidazolina en T0 con un valor de $6.60\text{E-}05$ y $5.83\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$ respectivamente, mientras que en el sistema híbrido fue a T12 con $6.53\text{E-}05 \text{ A/cm}^2$. A partir de las V_{corr} se obtuvo la eficiencia para los sistemas inhibidos, empleando la ecuación 1.

Tabla I. Parámetros Electroquímicos obtenidos de las CP de la figura 2

Sistema	Tiempo de Exposición (h)	B_a (V/dec^{-1})	B_c (V/dec^{-1})	i_{corr} (A/cm^2)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	0	0.645	0.486	$6.60\text{E-}05$	0.764
	6	0.075	0.541	$5.29\text{E-}05$	0.613
	12	0.090	0.270	$5.92\text{E-}05$	0.686
	24	0.181	0.347	$2.78\text{E-}05$	0.322
Imidazolina	0	0.312	0.500	$5.83\text{E-}05$	0.675
	6	0.074	0.363	$3.02\text{E-}05$	0.351
	12	0.258	0.092	$4.38\text{E-}05$	0.506
	24	0.084	0.413	$4.38\text{E-}05$	0.282
Híbrido	0	0.061	0.449	$4.86\text{E-}05$	0.563
	6	0.073	0.333	$2.76\text{E-}05$	0.319
	12	0.077	0.292	$1.66\text{E-}05$	0.192
	24	0.121	0.360	$6.53\text{E-}05$	0.756

$$\%E = \frac{V_{corr1} - V_{corr2}}{V_{corr1}} \times 100 \quad \text{ecuación 1}$$

Donde

V_{corr1} : Velocidad de corrosión sin inhibidor (Blanco)

V_{corr2} : Velocidad de corrosión con inhibidor (Imidazolina / Híbrido)

En la figura 3 se observa el % de eficiencia de los sistemas inhibidos, este parámetro toma en consideración el sistema sin inhibidor y tiene como objetivo visualizar de manera general el comportamiento de la sustancia inhibidora. Es posible observar que el sistema híbrido tiene mayor % de eficiencia, en donde alcanza el 72% en T12, con respecto al sistema imidazolina que tiene un valor máximo de 42.9 % en T6.

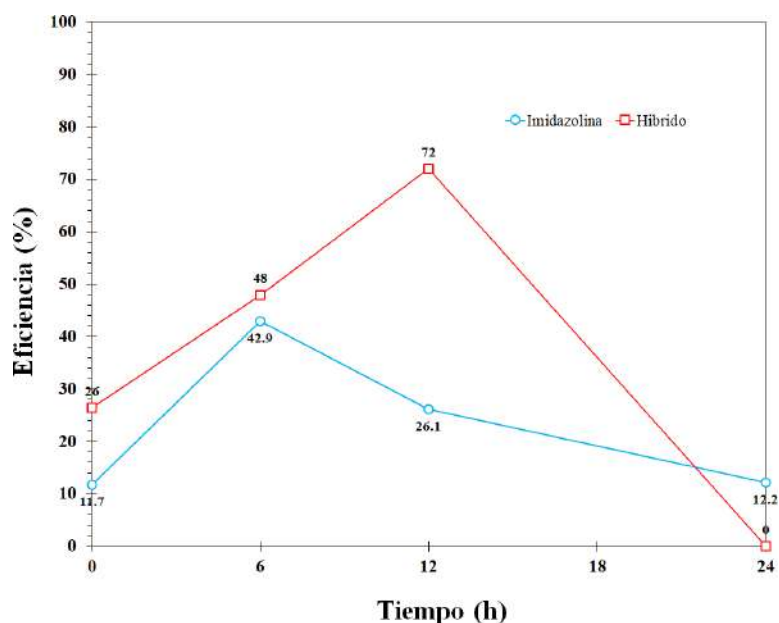


Figura 3. Eficiencia de los sistemas inhibidos (imidazolina e híbrido) en función del tiempo de exposición

Respecto al comportamiento que mostró el híbrido con un alto % de eficiencia durante 12 h de exposición, en T24 no exhibió un comportamiento inhibitorio para el acero, ya que las velocidades de corrosión tendieron a tener valores similares y el % de eficiencia es 0, es importante mencionar que la estabilidad de los óxidos o complejos adsorbidos en la superficie del

metal están en función de las condiciones hidrodinámicas. En tanto el sistema con imidazolina presenta eficiencias menores que oscilan entre 11 y 20 % durante las 24 h de exposición.

4. CONCLUSIONES

En el análisis con técnicas electroquímicas para el CeO₂ + imidazolina (híbrido) como inhibidor de corrosión para el acero API X100 bajo condiciones de flujo turbulento se obtuvo que durante las primeras 12 h de exposición el sistema híbrido otorgó mayor protección al acero que la imidazolina, lo cual fue relacionado a la formación de cationes Ce⁴⁺ y la generación de una película protectora que disminuye la i_{corr} . Sin embargo, al tener condiciones de flujo turbulento y existir esfuerzo de corte constante y aleatorio, el espesor de las películas adsorbidas tendió a disminuir, lo cual se demostró en T6 en los espectros de Nyquist. En tanto el mayor % de eficiencia que exhibió el sistema híbrido se obtuvo en T12 con un 72 % vs al 42.9 % que se obtuvo con el sistema de la imidazolina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su agradecimiento a el CONACyT, a la unidad anticorrosión del Instituto de Ingeniería de la UV, al Centro MICRONA y al Laboratorio de Biomateriales del Instituto de Investigaciones en Metalurgia y Materiales de la UMSNH por el apoyo otorgado a la estudiante C. Campechano-Lira para la realización del presente trabajo de investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Finšgar & J. Jackson, *Corrosion science*, **86**, 17-41, (2014).
- [2] D. Martínez, R. González, K. Montemayor, A. Juárez-Hernández, G. Fajardo & M. A. L. Hernández-Rodríguez. *Wear*, **267**(1-4), 255-258, (2009).
- [3] M. Askari, M. Aliofkhazraei, S. Ghaffari & A. Hajizadeh, *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, **58**, 92-114, (2018).

- [4] M. Corrales-Luna, T. Le Manh, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé & E. M. Arce-Estrada, *Corrosion Science*, **153**, 85-99, (2019).
- [5] U. Eduok, E. Jossou & J. Szpunar, *Journal of Molecular Liquids*, **241**, 684-693, (2017)
- [6] M. G. Hosseini & K. Aboutalebi, *Progress in Organic Coatings*, **122**, 56-63, (2018)
- [7] M. Gholami, I. Danaee, M. H. Maddahy & M. RashvandAvei, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **52**(42), 14875-14889, (2013).
- [8] M. Panahi-Kalamuei, S. Alizadeh, M. Mousavi-Kamazani & M. Salavati-Niasari, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **21**, 1301-1305, (2015).
- [9] Y. S. Khadar, A. Balamurugan, V. P. Devarajan, R. Subramanian & S. D. Kumar, *Journal of Materials Research and Technology*, **8**(1), 267-274, (2019).
- [10] A. Balamurugan, M. Sudha, S. Surendhiran, R. Anandarasu, S. Ravikumar & Y. S. Khadar, *Materials Today: Proceedings*, **26**, 3588-3594, (2020).
- [11] J. R. Xavier, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **65**, 38-45, (2017)
- [12] Y. Sasikumar, A. M. Kumar, Z. M. Gasem & E. E. Ebenso, *Applied Surface Science*, **330**, 207-215, (2015).

Extracto de *Ruta graveolens* como inhibidor de corrosión del acero 1018 en medio ácido

CTS-O25

S. K. Luna Arellanes¹, R.E. Núñez Jaquez^{1*}, C. P. Barrios Durstewitz¹, F. Llanes Leyva¹, J. H. Castorena González¹.

¹Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Prol. Ángel Flores S/N, C. U., C.P. 8223, Los Mochis, Sinaloa, México.

*E-mail: dr.rnunez@gmail.com

RESUMEN

Los inhibidores son sustancias que cuando se agregan en pequeñas concentraciones a un electrolito disminuyen la velocidad de corrosión de manera considerable evitando la interacción entre el metal y el medio corrosivo, sin embargo, han resultado ser muy costosos y tóxicos para los seres vivos y el medio ambiente, por lo cual, se optó por el uso de extractos de plantas como inhibidores verdes de la corrosión considerados como una fuente renovable y amigable con el medio ambiente.

En la presente investigación, se obtuvo extracto de *Ruta graveolens* para ser utilizado como inhibidor verde de la corrosión del acero 1018 en dos medios ácidos, HCl y H₂SO₄ 1M. Se elaboraron especímenes con un área de exposición de 0.75 cm², se utilizaron concentraciones de 0, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10% v/v de extracto de *Ruta graveolens* y periodos de exposición de 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas. Se llevaron a cabo pruebas electroquímicas como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización (CP). La eficiencia de inhibición (EI (%)) del extracto de *Ruta graveolens* aumentó a medida que se incrementó la concentración añadida al electrolito. Su valor máximo fue del 97.75% , es un inhibidor de tipo mixto y obedece la isoterma de Langmuir indicando un proceso de fisisorción.

Palabras Clave: inhibidores verdes de corrosión, *Ruta graveolens*, acero 1018.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales forman parte de nuestra vida cotidiana, son indispensables para el desarrollo y avance de la civilización moderna [1]. Uno de los principales problemas para el aumento de la vida útil y confiabilidad de los materiales metálicos es la corrosión [2], causa grandes pérdidas económicas, catástrofes y contaminación del medio ambiente [3], para que el proceso de corrosión se pueda llevar a cabo, es indispensable la formación de una celda electroquímica compuesta por cuatro elementos; ánodo, cátodo, electrolito y conductor eléctrico [4]. Entre los métodos de prevención se encuentran los inhibidores; sustancias que cuando se agregan en pequeñas concentraciones a un electrolito, disminuyen la velocidad de corrosión de manera considerable evitando la interacción entre el metal y el medio corrosivo [5]. Debido a que estos resultan ser muy costosos y tóxicos para los seres vivos y el medio ambiente, se optó por el uso de extractos de plantas como inhibidores verdes, los cuales, además de ser económica su obtención, se consideran una fuente renovable y amigable con el medio ambiente [6]. Los inhibidores orgánicos heterocíclicos han atraído la atención debido a la facilidad de síntesis y su alta inhibición de la corrosión. En estos inhibidores, el único par de electrones en los heteroátomos (N, S, O y P) está disponible para ser donado al metal, resultando una rápida y eficaz adsorción de la molécula inhibidora [7]. En plantas como la *Ruta graveolens* (ruda) se pueden encontrar constituyentes que cumplen con los criterios estructurales de un donante de electrones, por ejemplo, la Rutina, uno de los principales flavonoides activos de sus hojas con una gran capacidad de inhibición de la corrosión [8].

Los extractos de plantas han sido utilizados desde el año de 1930 aplicándose en baños de decapado en ambientes ácidos [9]. Estudios realizados por Mahir H. et al. en 2014, demostraron que el extracto de *Ruta graveolens* inhibe la corrosión en acero al carbono en un medio de HCl 1M obteniendo una eficiencia máxima del 94.34% [10]. Anupama, K. K. et al. en 2016, estudiaron el comportamiento de inhibición de la corrosión del extracto de *Ruta graveolens* para acero dulce en HCl 1M, obtuvieron una eficiencia de inhibición máxima del 99.07% [8]. Benghalia M. A. et al en 2018, realizaron un estudio comparativo de un inhibidor del extracto de *Ruta chalepensis* y un inhibidor comercial para la protección del acero API 5L X52 en una solución de HCl 1M, encontraron que la eficiencia del inhibidor verde es significativamente mayor que el inhibidor comercial, alcanzando un valor máximo del 93.52% [11]. Otras plantas que ya han sido analizadas mediante pruebas electroquímicas como inhibidores verdes de la

corrosión para acero al carbono en medios ácidos son: *Eucalyptus globulus* en 2015 [12], *Thevetia peruviana* en 2016 [13], *Opuntia ficus-indica* en 2017 [14], *Salvia officinalis* en 2018 [15] y *Brugmansia arborea* en 2021 [16].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación del extracto

El extracto de *Ruta graveolens* fue obtenido utilizando 300ml de agua destilada y 10g de hoja seca lavada y desinfectada con anterioridad, se colocó a reflujo en un equipo Soxhlet durante 4 horas, se filtró con papel filtro #1.

2.2. Elaboración de especímenes

Los especímenes de acero al carbono 1018 fueron cortados, perforados para la colocación de conexiones eléctricas y embebidos en resina epóxica dejando un área expuesta de 0.75 cm². Fueron pulidos utilizando lijas de carburo de silicio de grano 220, 400, 600, y 1000 hasta obtener una superficie uniforme, posteriormente fueron lavados, desengrasados con etanol y secados con aire caliente.

2.3. Realización de pruebas electroquímicas

Se realizó la inmersión de los especímenes tanto en HCl 1M como en H₂SO₄ 1M, se utilizaron 100 ml de solución ácida con concentraciones de 0, 1, 2.5, 5, 7.5 y 10% v/v de extracto de *Ruta graveolens* y periodos de exposición de 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas. Las pruebas electroquímicas fueron realizadas utilizando un potenciostato galvanostato Gill AC ACM instruments serial 1484, un electrodo de referencia de calomel, una barra de grafito como electrodo auxiliar y el espécimen de acero al carbono 1018 como electrodo de trabajo. Para las pruebas de espectroscopía de impedancia electroquímica se utilizaron frecuencias de 10⁻¹ a 10⁴ Hz y una amplitud de 20 mV. Para las pruebas de curvas de polarización se utilizó un barrido de -250 a 250 mV de potencial y una velocidad de 60 mV/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Espectroscopía de impedancia electroquímica

Los diagramas de Nyquist obtenidos fueron ajustados mediante un circuito equivalente, el cual, consta de una resistencia de la solución (R_{sol}) que está en serie con una combinación paralela de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) (figura 1). La eficiencia de inhibición (EI (%)) fue obtenida mediante la siguiente ecuación [7]:

$$EI (\%) = \frac{R_{ct_{inh}} - R_{ct}}{R_{ct_{inh}}} \times 100$$

Donde EI (%) es la eficiencia del inhibidor, R_{ct} y $R_{ct_{inh}}$ indican los valores de la resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente.

La eficiencia máxima para H_2SO_4 fue del 96.53 % a las 48 horas de exposición y una concentración del 10% v/v, para HCl fue del 97.75 % a las 24 horas de exposición con una concentración del 7.5% v/v. La Tabla 1 muestra los valores de R_{sol} , C_{dl} , R_{ct} y EI (%) para las diferentes concentraciones en dichos periodos de tiempo. Los resultados obtenidos de C_{dl} presentan una tendencia a disminuir en función al aumento del valor de R_{ct} , este comportamiento es atribuido a que las moléculas inhibidoras de la corrosión actúan mediante un fenómeno de adsorción en la interfaz metal/solución, reemplazando a las moléculas de agua y formando una capa protectora, esto debido a que la energía de interacción entre el metal y el inhibidor es más favorable que la energía de interacción entre el metal y las moléculas de agua.

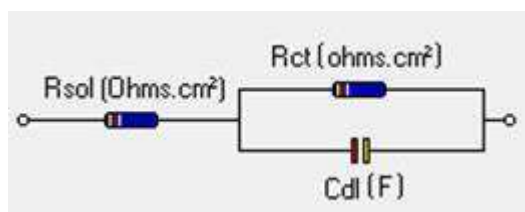
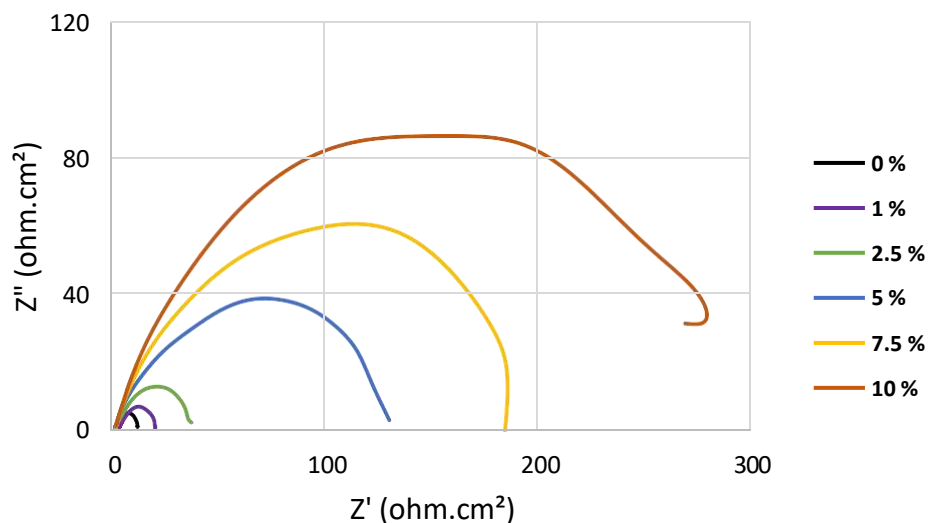


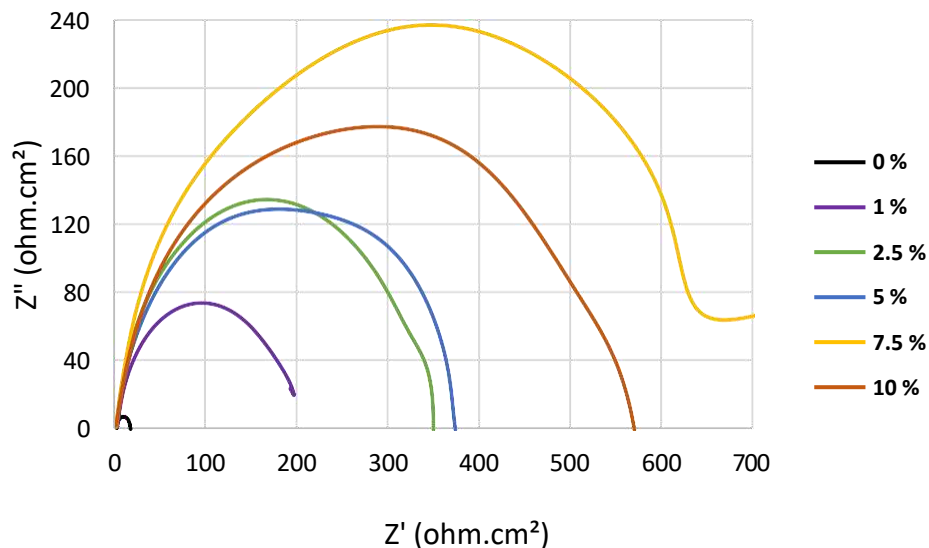
Figura1. Circuito eléctrico equivalente.

Tabla 1. Valores de R_{sol} , R_{tc} , C_{dl} y EI (%) obtenidos mediante EIE para acero 1018.

Medio	Tiempo (h)	Concentración (% v/v)	R_{sol} (ohm*cm ²)	C_{dl} (x10 ⁻⁴ F)	R_{tc} (ohm*cm ²)	EI (%)
H ₂ SO ₄	48	0	1.43	68.71	10.40	0.00
		1	2.49	26.60	18.15	42.70
		2.5	0.81	26.11	37.01	71.90
		5	0.64	9.56	131.00	92.06
		7.5	0.95	6.47	197.70	94.74
		10	0.78	4.14	299.50	96.53
HCl	24	0	1.48	23.60	15.55	0.00
		1	1.93	1.99	198.00	92.15
		2.5	1.00	1.22	347.10	95.52
		5	0.58	1.03	385.30	95.96
		7.5	0.49	0.76	691.80	97.75
		10	0.27	0.97	560.30	97.22

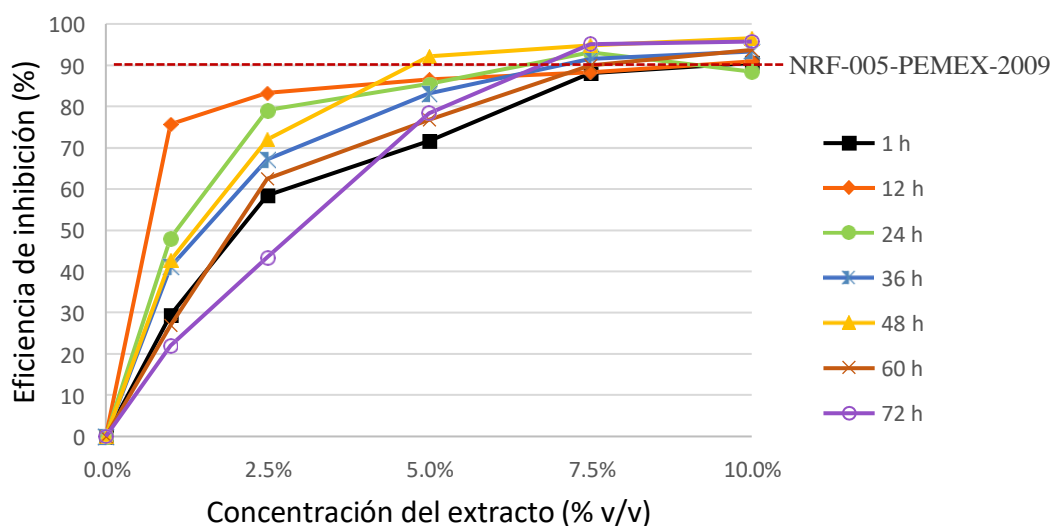
Los diagramas de Nyquist presentan un bucle (semicírculo) capacitivo, el cual, está relacionado con el proceso de transferencia de carga de la corrosión del metal y el comportamiento de la doble capa. El diámetro de los semicírculos corresponde al valor de R_{tc} . A medida que incrementa la concentración de extracto de *Ruta graveolens*, aumenta el diámetro del semicírculo originando un aumento en R_{tc} y mayor EI (%). Las gráficas 1 y 2 muestran los diagramas Nyquist obtenidos para H₂SO₄ a las 48 horas de exposición y HCl a las 24 horas de exposición respectivamente, en donde se localiza la mayor eficiencia para cada unio de los medios ácidos, siendo esta, correspondiente al semicírculo con mayor diámetro (mayor R_{tc}).

**Gráfica 1.** Diagrama de Nyquist H₂SO₄ 1M 48 horas de exposición acero al carbono 1018.



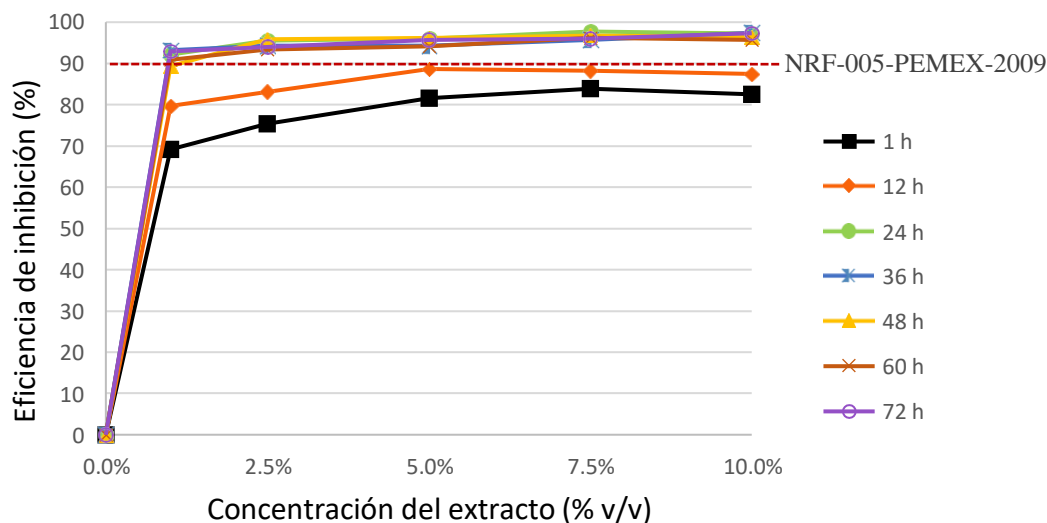
Gráfica 2. Diagrama de Nyquist HCl 1M 24 horas de exposición acero al carbono 1018.

Las gráficas 3 y 4 muestran las eficiencias de inhibición obtenidas tomando en cuenta todos los resultados de R_{tc} a 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas de exposición de especímenes de acero al carbono 1018 con diferentes concentraciones de extracto en H_2SO_4 y HCl respectivamente. La EI (%) incrementa a medida que aumenta la concentración del inhibidor. En el caso del H_2SO_4 la máxima eficiencia es del 96.63% correspondiente a una concentración del 10% v/v en un periodo de 48 horas de exposición, sobrepasando el 90% establecido por la norma NRF-005-PEMEX-2009 [17].



Gráfica 3. Eficiencia de inhibición obtenidas mediante EIE en H_2SO_4 1M.

En el caso del HCl las eficiencias correspondientes a 24, 36, 48, 60 y 72 horas de exposición sobrepasaron el 90% establecido por la norma NRF-005-PEMEX-2009 [17]. La mayor eficiencia obtenida fue del 97.75% para una concentración del 7.5% v/v en un periodo de 24 horas de exposición.



Gráfica 4. Eficiencia de inhibición obtenida mediante EIE en HCl 1M.

3.2. Curvas de polarización

Los parámetros electroquímicos; potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), pendiente anódica (β_a) y pendiente catódica (β_c) obtenidos de las curvas de polarización se dan a conocer en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia.2**, así como también la eficiencia de inhibición (EI (%)), la cual fue obtenida mediante la siguiente ecuación [7]:

$$EI (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100$$

Donde $EI (\%)$ es la eficiencia del inhibidor, i_{corr} e i_{corr}^{inh} indican los valores de la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente.

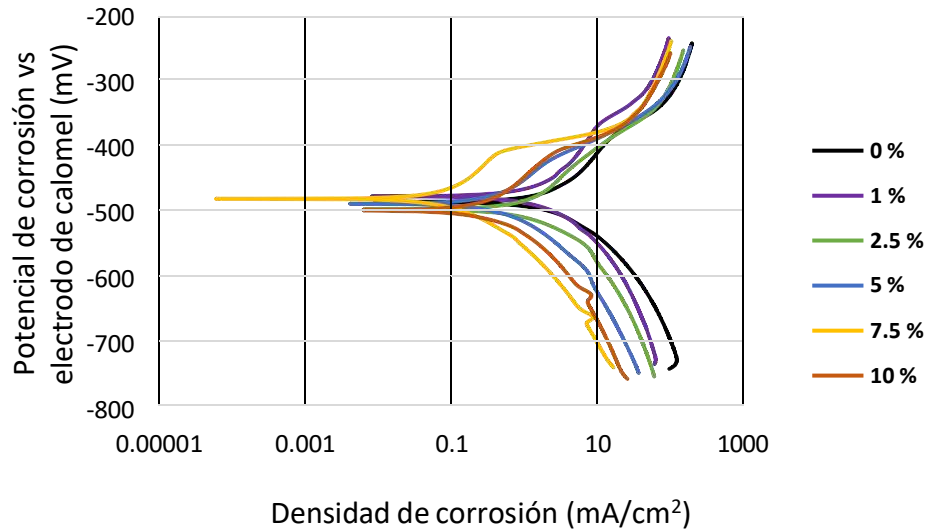
La eficiencia máxima para H_2SO_4 fue del 65.85 % a las 72 horas de exposición y una concentración del 7.5% v/v, para HCl fue del 94.73 % a las 36 horas de exposición con una concentración del 5% v/v. Los resultados obtenidos de i_{corr} presentan una tendencia a disminuir

en función al aumento de la concentración del inhibidor, en función a esta disminución, se presenta un incremento en la eficiencia de inhibición.

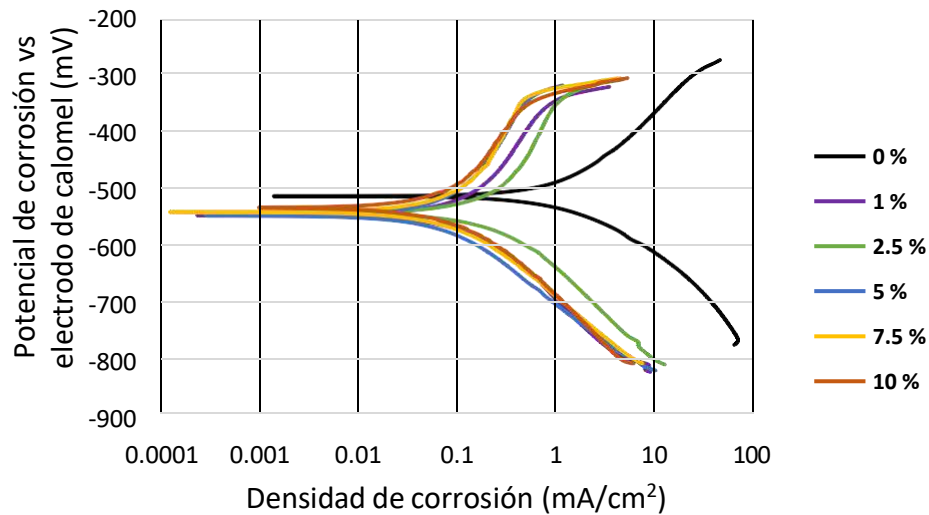
Tabla 2. Parámetros electroquímicos y EI (%) obtenidos mediante curvas de polarización para acero 1018.

Medio	Tiempo (h)	Concentración (% v/v)	β_a (mV)	β_c (mV)	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)	EI (%)
H ₂ SO ₄	72	0	132.66	85.36	-483.32	14.70	0.00
		1	159.15	98.42	-474.80	8.50	42.16
		2.5	110.26	63.59	-495.68	8.48	42.29
		5	75.84	54.64	-487.17	8.26	43.83
		7.5	90.61	58.75	-477.83	5.02	65.85
		10	102.49	91.47	-496.54	6.55	55.40
HCl	36	0	151.52	114.23	-520.56	4.06	0.00
		1	260.49	164.73	-537.82	0.84	79.22
		2.5	320.73	155.36	-541.15	0.95	76.52
		5	284.79	133.94	-545.42	0.21	94.73
		7.5	302.4	140.97	-537.80	0.70	82.78
		10	222.51	149.19	-530.12	0.58	85.68

Las gráficas 5 y 6 muestran las curvas de polarización obtenidas para acero 1018 sumergido en un medio de H₂SO₄ y HCl respectivamente, con las diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* correspondientes al tiempo de exposición en donde se localizó la eficiencia máxima. En ambos casos se presentó un cambio tanto en la pendiente de la zona anódica (curva superior) como en la zona catódica (curva inferior), a mayores concentraciones de inhibidor el cambio es más notable con respecto al blanco (concentración 0% v/v). Los valores de E_{corr} del blanco con respecto a las diferentes concentraciones es muy similar, por lo que, de acuerdo con la literatura [7], se considera como un inhibidor de tipo mixto ya que afecta tanto a las reacciones anódicas como catódicas y el cambio en el E_{corr} es menor a 85mV.



Gráfica 5. Curvas de Polarización H_2SO_4 1M 72 horas de exposición acero al carbono 1018.



Gráfica 6. Curvas de Polarización HCl 1M 36 horas de exposición acero al carbono 1018.

3.3. Isotermas de adsorción

Se probaron las isotermas de adsorción más utilizadas que son la de Langmuir, Temkin, Freundlich y Frumkin. El grado de cobertura de la superficie (θ) se calculó a partir del método EIE y está representado por la siguiente ecuación [15]:

$$\theta = \frac{Rt_{cinh} - Rtc}{Rt_{cinh}}$$

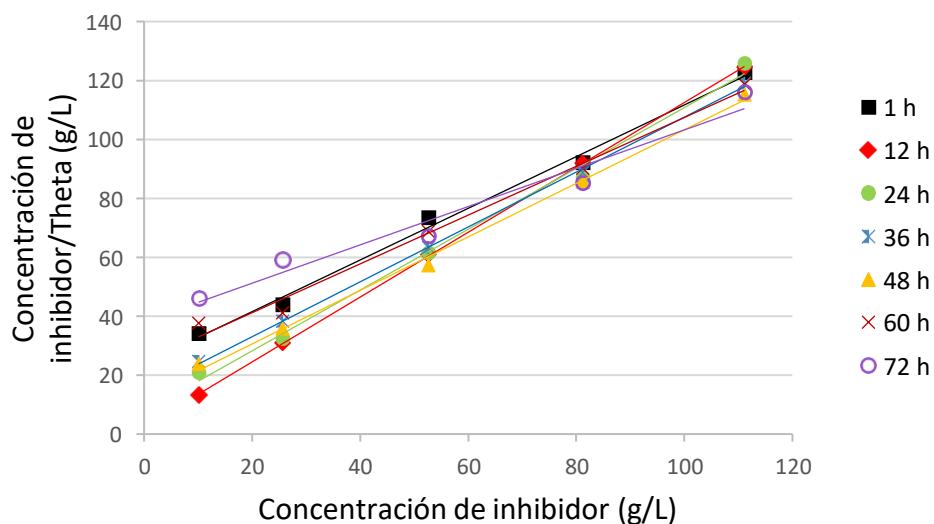
Donde θ es el grado de cobertura de la superficie, Rtc y Rtc_{inh} indican los valores de la resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente, θ también puede ser determinada mediante $\%EI/100$.

Se obtuvieron valores de energía libre de adsorción (ΔG_{ads}°) de acuerdo con la siguiente ecuación [7]:

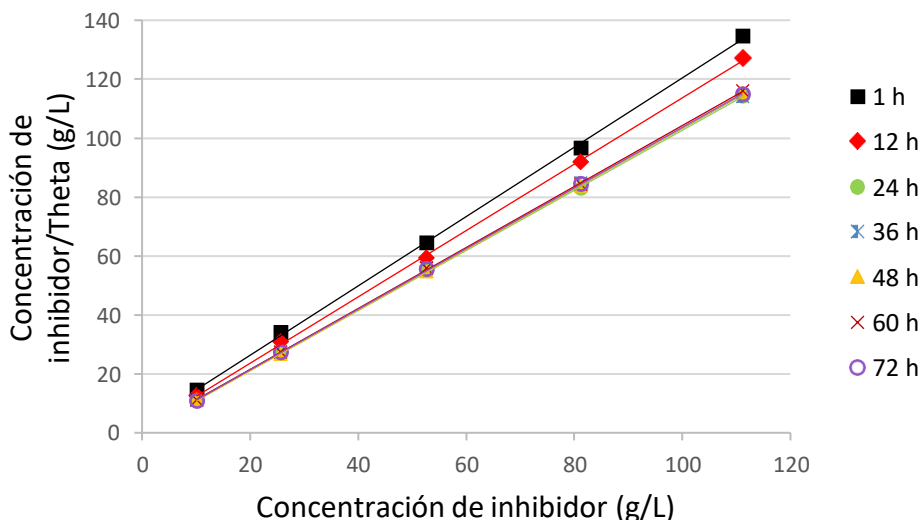
$$\Delta G_{ads}^{\circ} = -RT \ln(1000 K_{ads})$$

Donde el valor de 1000 representa la concentración del agua en g/L, R es la constante de los gases ideales (8.3144 J/mol K), T representa la temperatura en grados Kelvin y K_{ads} es la constante de equilibrio de adsorción.

En las graficas 7 y 8 se muestra el modelo de la isoterma de Langmuir para H_2SO_4 y HCl respectivamente, el cual, describe la adsorción de las moléculas del extracto de *Ruta graveolens* en la superficie del acero 1018, dicho modelo indica que la película inhibidora adsorbida tiene el espesor de una monocapa. Los datos se ajustaron a una línea recta con la pendiente casi igual a la unidad.



Gráfica 7. Isotermas de Langmuir correspondientes a los diferentes tiempos de exposición de acero 1018 en H_2SO_4 1M con diferentes concentraciones de *Ruta graveolens*.



Gráfica 8. Isotermas de Langmuir correspondientes a los diferentes tiempos de exposición de acero 1018 en HCl 1M con diferentes concentraciones de *Ruta graveolens*.

Los valores del coeficiente de correlación lineal R^2 , K_{ads} en L/g y ΔG_{ads}^0 en KJ/mol se muestran en la Tabla 3. El valor de la constante de adsorción K_{ads} se determinó utilizando las isotermas de adsorción de Langmuir, donde es equivalente a la inversa de la intersección obtenida de las ecuaciones de regresión lineal. Se obtuvieron valores de ΔG_{ads}^0 cercanos a -20 KJ/mol o menos negativos indicando que el comportamiento de inhibición es atribuido a la interacción electrostática entre las moléculas orgánicas y la superficie metálica, por lo que el inibidor de *Ruta graveolens* presenta una interacción de fisorción con la superficie del acero 1018. Los valores negativos de ΔG_{ads}^0 indican la espontaneidad del proceso de adsorción y la estabilidad de la capa adsorbida en la superficie del metal.

Tabla 3. Resultados del ajuste lineal por el modelo de Isoterma de Langmuir para las diferentes concentraciones de extracto de *Ruta Graveolens*.

Medio	Tiempo (h)	Ecuación de Regresión Lineal	R^2	K_{ads} (L/g)	ΔG_{ads}^0 (Kj/mol)
H ₂ SO ₄	1	$C/\theta = 0.8773 C + 24.03$	0.994	0.0416	-9.2380
	12	$C/\theta = 1.1006 C + 2.5249$	1.000	0.3961	-14.8204
	24	$C/\theta = 1.0322 C + 7.6333$	0.994	0.1310	-12.0793
	36	$C/\theta = 0.932 C + 14.449$	0.999	0.0692	-10.4983
	48	$C/\theta = 0.9087 C + 12.448$	0.997	0.0803	-10.8676

	60	$C/\theta = 0.8284 C + 24.676$	0.989	0.0405	-9.1722
	72	$C/\theta = 0.6504 C + 38.228$	0.963	0.0262	-8.0876
HCl	1	$C/\theta = 1.1765 C + 2.8734$	0.9995	0.3480	-14.5001
	12	$C/\theta = 1.1259 C + 1.1725$	0.9997	0.8529	-16.7210
	24	$C/\theta = 1.0204 C + 0.716$	0.9999	1.3966	-17.9430
	36	$C/\theta = 1.0242 C + 1.0527$	0.9997	0.9499	-16.9880
	48	$C/\theta = 1.0295 C + 0.5939$	1.0000	1.6838	-18.4063
	60	$C/\theta = 1.0353 C + 0.8604$	0.9999	1.1623	-17.4878
	72	$C/\theta = 1.0294 C + 0.8467$	0.9999	1.1811	-17.5276

4. CONCLUSIONES

El extracto de *Ruta graveolens* presenta una eficiencia máxima de inhibición del 97.75% para una concentración del 7.5% v/v en un periodo de 24 horas de exposición de especímenes de acero 1018 en un medio de HCl 1M y del 96.53% para una concentración del 10 %v/v en un periodo de 48 horas en un medio de H₂SO₄ 1M, por lo cual, supera la eficiencia mínima del 90% que establece la norma NRF-005-PEMEX-2009 para que un inhibidor pueda ser considerado como tal.

La eficiencia de inhibición de extracto de *Ruta graveolens* aumenta a medida que se incrementa la concentración añadida al electrolito. Se obtuvo que el inhibidor de extracto de *Ruta graveolens* es de tipo mixto, debido a que influye tanto en la pendiente anódica como en la pendiente catódica en una curva de polarización, además, el cambio en los potenciales de corrosión de las diferentes concentraciones utilizadas con respecto al blanco es menor a 85 mV.

La adsorción de extracto de *Ruta graveolens* en la superficie del acero 1018 tanto en H₂SO₄ como en HCl, obedece a la isoterma de Langmuir y se obtienen valores de energía libre de adsorción cercanas a -20 KJ/mol y menos negativas, sugiriendo un proceso de fisorción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero número 713489 otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Ávila, J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*, p. 68, 1º Ed., Fondo de Cultura Económica, S.A de C.V., México, D.F. (1987).
- [2] P. Marcus y J. Oudar, *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, P. 729, 2º Ed, Marcel Dekker, Inc., New York. (2002).
- [3] S. A. Umoren, M. M. Solomon, I. B. Obot, R. K. Suleiman, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 76, 91 (2019).
- [4] A. Zaki, *Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*, p. 660, 1º Ed, Elsevier, Burlington, (2006).
- [5] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, p. 576, 3º Ed., McGraw-Hill, Singapore. (1987).
- [6] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *materials letters*, 62, 113 (2008).
- [7] M. A. Quraishi, D. S. Chauhan, V. S. Saji, *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors Principles and Applications*, p. 285, 1º Ed, Elsevier Inc., Amsterdam, United States. (2020).
- [8] K. K. Anupama, K. M. Shainy, A. Joseph, *J Bio Tribo Corros*, 2, 1 (2016).
- [9] P. B. Raja, M. G. Sethuraman, *materials letters*, 62, 113 (2008).
- [10] M. H. Majeed, A. W Sultan, H. H. Al-Sahlanee, *J. Chem. Pharm. Res*, 6, 996 (2014).
- [11] M. A. Benghalia et al, *Mor. J. Chem.* 6, 51 (2018).
- [12] M. Tezeghdenti, L. Dhouibi and N. Etteyeb, *J Bio Tribo Corros*. 1:16 (2015).
- [13] A. S. Fouda, N. M. Elbahrawi, H. E. Megahed and N. Fouad, *J Bio Tribo Corros*. 2:16 (2016).
- [14] Mandujano-Ruiz A., Morales-Hernández J. y Herrera-Hernández H, *Revista de Metalurgia*. 53, 1 (2017).
- [15] H. Bourazmi, M. Tabyaoui and L. El Hattabi, *J. Mater. Environ. Sci*, 9, 928 (2018).
- [16] A. Rodriguez et al., *Green Chemistry Letters and Reviews*. 14, 107 (2021).
- [17] NRF-005-PEMEX-2009. *Protección Interior de Ductos con Inhibidores*. Comité de Normalización de Petróleos Mexicanos y Organismos Subsidiarios. 37 (2009).

EVALUACIÓN DE DOS SISTEMAS ANÓDICOS EN LA PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO

CTS-O28

F. Llanes Leyva¹, C. P. Barrios Durstewitz^{1*}, R.E. Núñez Jaquez¹, S. K. Luna
Arellanes¹, M.J. Pellegrini Cervantes¹, J. H. Castorena González¹.

¹Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y ProL.
Ángel Flores S/N, C. U., C.P. 8223, Los Mochis, Sinaloa, México.

*E-mail: durstewitz@uas.edu.mx

RESUMEN

La corrosión provoca en el acero modificaciones en sus propiedades tanto físicas como químicas, disminuyendo su vida útil. El concreto reforzado es uno de los métodos más comunes para la construcción civil, sin embargo, el acero de refuerzo ha sido víctima de los ataques de la corrosión, por lo que, en los últimos años se ha aumentado el uso de la protección catódica. La Protección Catódica por Corriente Impresa (PCCI) se basa en el uso de un ánodo inerte y la impresión de una corriente en la superficie del cátodo utilizando una fuente de corriente continua externa, donde los ánodos para PCCI deben ser buenos conductores eléctricos, tener una baja velocidad de corrosión y ser capaces de tolerar altas corrientes sin formar capas de óxido resistivas. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de los sistemas anódicos: mortero conductor (MC) y pintura conductora (PC) en la PCCI del acero de refuerzo en concreto contaminado con NaCl.

Se aplicó la PCCI durante un periodo de 43 días sometidos a una densidad de corriente de 200 mA/m². De acuerdo a los potenciales anódicos polarizados los sistemas anódicos de MC y PC presentaron un comportamiento estable en los valores de potencial, indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

Palabras Clave: protección catódica por corriente impresa, ánodos conductores.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es la principal causa de la alteración y destrucción de la mayoría de los materiales naturales o fabricados por el hombre, provocando en el acero modificaciones en sus propiedades tanto físicas como químicas, disminuyendo su vida útil; en los metales, constituye el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna, el concreto reforzado es uno de los métodos más comunes para la construcción civil, sin embargo, el acero de refuerzo ha sido víctima de los ataques de la corrosión provocando el colapso de estructuras de concreto reforzado, por lo que, en los últimos años se ha aumentado el uso de la protección catódica [1, 2]. La Protección Catódica por Corriente Impresa (PCCI) se basa en el uso de un ánodo inerte y la impresión de una corriente en la superficie del cátodo utilizando una fuente de corriente continua externa [3], donde los ánodos para PCCI deben ser buenos conductores eléctricos, tener una baja velocidad de corrosión y ser capaces de tolerar altas corrientes sin formar capas de óxido resistivas [4]. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de dos sistemas anódicos: mortero (MC) y pintura conductora PC, para aplicarse en la PCCI del acero de refuerzo en concreto. Es difícil proteger contra la corrosión de las varillas con protección catódica debido a la alta resistividad del hormigón, y una capa de hormigón debe ser suficientemente conductora para pasar la corriente de protección catódica desde el ánodo a la barra de refuerzo [5].

La PC es la más antigua de las técnicas de reparación electroquímica que puede ser aplicada al concreto reforzado afectado por corrosión, según el profesor Pietro Pedferri [6]. Se investigaron recubrimientos de pintura conductora para poder usarse en la protección catódica del concreto reforzado [7]. Posteriormente se estudió el desempeño de una pasta de cemento conductora (PCC) con la adición de coque triturado y fibra de carbono como ánodo en métodos electroquímicos en concreto, estudiando la PCC como uso alternativo de materiales multifuncionales en técnicas electroquímicas [8].

Los estudios de sistemas anódicos (morteros y pintura) han demostrado que son viables para la utilización en la protección en contra de la corrosión, con el simple hecho de hacerlos conductores, sin embargo, estos estudios son muy escasos y para complementar y asegurar la eficiencia, hay que realizar una evaluación del desempeño de varios sistemas anódicos de manera simultánea con las mismas condiciones para su evaluación en la PC.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Elaboración de especímenes de concreto

Los especímenes de concreto reforzado fueron elaborados de dimensiones 8 x 15 x 50 cm, con dos varillas embebidas, utilizando cemento portland compuesto (CPC), agregados triturados y contaminados con NaCl al 3% del peso del cemento.

El diseño de mezcla de volúmenes absolutos de la ACI (American Concrete Institute, 1992), fue elegido para la realización de los especímenes por ser un método de diseño empírico-mecanicista, donde, la mayoría de sus datos son parámetros conocidos, hay una mejor reproducibilidad de la mezcla.

Los parámetros de diseño que se emplearon son los siguientes: revenimiento máximo 100 mm, mínimo 75mm, tamaño máximo del agregado 3/4", relación agua cemento 0.50 para obtener una resistencia a la compresión simple de 280 kg/cm² sin contenido de aire.

Al acero de refuerzo se le dio un tratamiento previo, el cual, consistió en limpieza de la varilla y fue colocada pintura epoxica en los extremos, dejando un área expuesta a la corrosión de 170 cm².

2.2. Preparación de los sistemas anódicos.

El mortero conductor fue elaborado de: CPC 30R de la marca Cemex, agua destilada, arena de río, Groundmax al 25% respecto al peso del cemento y fibra de carbono al 0.6% del total de la mezcla, con una relación agua cemento de 0.6 y una relación arena : cemento de 1:1. En el sistema anódico de mortero conductor se utilizó como electrodo primario una barra de grafito de diámetro de ¼ de pulgada (0.635 cm), el ánodo de mortero conductor se aplicó en una cara del espécimen de concreto reforzado con un espesor de 1 cm como se muestra en la Figura 1 a).

La pintura conductora se fabricó con 37.5% de Groundmax respecto al peso total de la mezcla, como electrodo primario se instaló un cable de cobre. Para su instalación se colocó una capa de resina de 15mm de ancho, se colocó un cable de cobre como ánodo primario sobre la resina, posteriormente, se aplicó la primera capa de pintura conductora con brocha, se dejó secar durante dos horas, luego se colocó la segunda capa como se muestra en la Figura 1 b).



Figura 1. Colocación de sistemas anódicos.

2.3. Aplicación de la técnica de PCCI

En la Figura 2 se muestra la colocación del sistema anódico en una cara de los especímenes de concreto reforzado con la finalidad de aplicar la PCCI, se puede observar el acomodo de las probetas conectadas al tablero y a la fuente de poder para la distribución de corriente. La corriente se inyectó a través de una fuente de poder (terminal positiva), la cual, fue conectado en serie a los ánodos primarios de los sistemas anódicos, en donde, la corriente viaja del ánodo al cátodo a través del concreto y cerrando posteriormente el circuito del cátodo a la fuente de poder (terminal negativa). Se utilizó un tablero de resistencia, con la cual, la densidad de corriente aplicada se controló a 200 mA/m^2 .

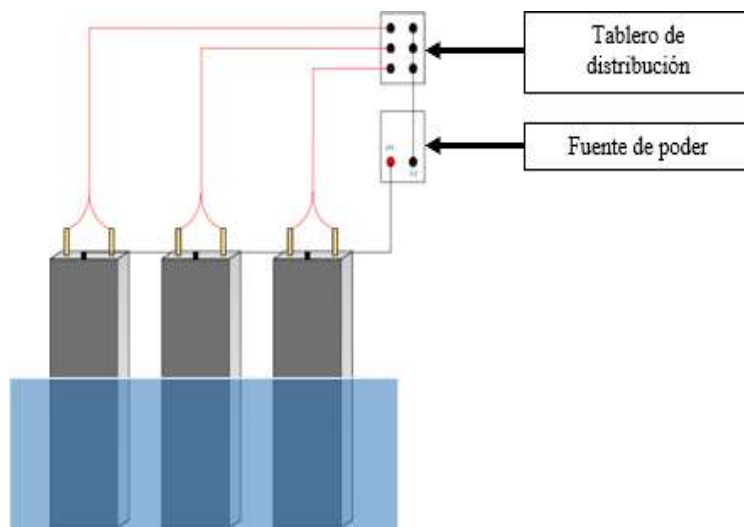


Figura 2. Arreglo para la aplicación de la PCCI.

6.1.1. Desarrollo de la técnica de protección catódica.

Se aplicó una densidad de corriente de 200 mA/m^2 respecto a la superficie expuesta a la corrosión de acero embebido en el concreto durante un periodo 43 días, en el cual se monitorearon los potenciales anódicos polarizados respecto al electrodo estándar de calomel (ECS por sus siglas en inglés) y densidades de corriente, estas fueron medidas durante los 43 días de aplicación de la PCCI.

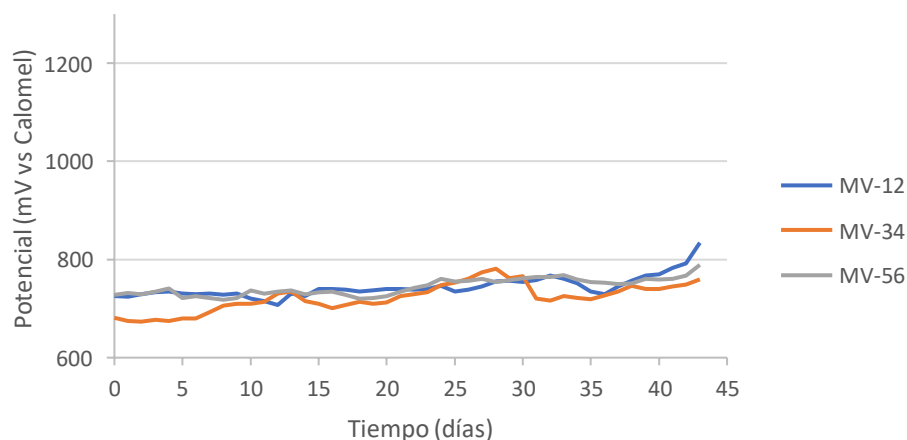
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potenciales anódicos

De acuerdo con las gráficas de potenciales anódicos polarizados, los sistemas anódicos de mortero conductor (MC) y pintura conductora (PC) mantienen un comportamiento constante, indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

3.1.1. Mortero conductor

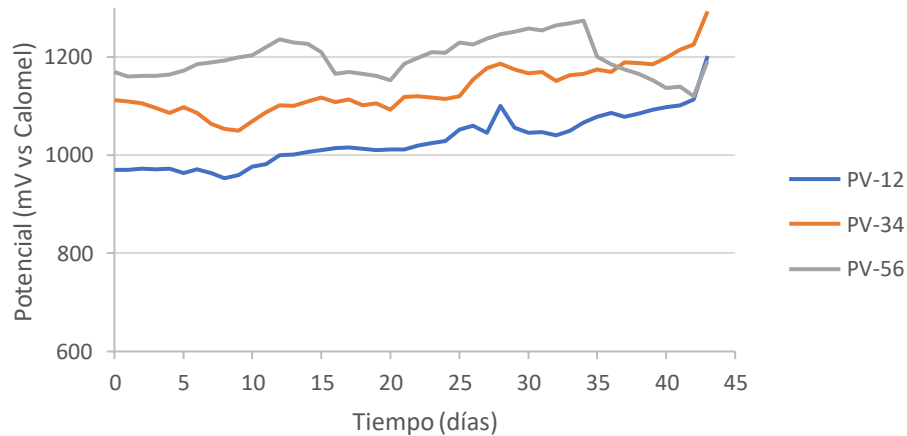
En la Gráfica 1 se observa los potenciales anódicos polarizados, donde se mantienen en un rango de 673 mV a 834 mV.



Gráfica 1. Potenciales anódicos de MC

3.1.2. Pintura conductora

En la Gráfica 2 se observa los potenciales anódicos polarizados, donde se mantienen en un rango de 953 mV a 1293 mV.



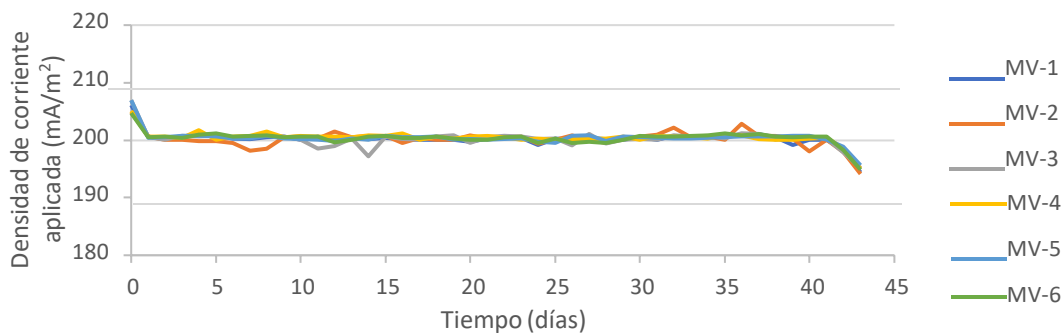
Gráfica 2. Potenciales anódicos de PC.

3.2. Densidad de corriente aplicada

La densidad de corriente aplicada se obtuvo a través de la medición de la caída de voltaje en la resistencia de 1000Ω y por medio de la ley de ohm se obtuvo la intensidad de corriente; la cual, fue dividida entre el área expuesta a la corrosión.

3.2.1. Mortero conductor

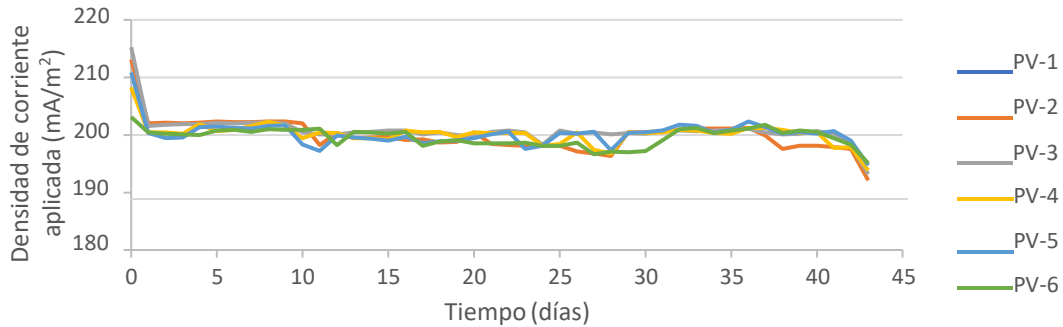
En la Gráfica 3 se observa que la densidad de corriente se mantuvo constante con un promedio de 200.32 mA/m^2 con una variación máxima 206.93 mA/m^2 de y una mínima de 194.13 mA/m^2 .



Gráfica 3. Densidad de corriente aplicada para MC.

3.2.2. Pintura conductora

En la Gráfica 4 se observa que la densidad de corriente se mantuvo constante con un promedio de 200.03 mA/m^2 con una variación máxima 215.25 mA/m^2 de y una mínima de 192.07 mA/m^2 . En la varilla #1 no pudo determinar la densidad de corriente aplicada.



Gráfica 4. Densidad de corriente aplicada para PC.

4. CONCLUSIONES

Los dos sistemas anódicos evaluados presentaron un comportamiento estable en los valores de potencial anódico durante el tiempo de evaluación sometidos a una densidad de corriente de 200 mA/m^2 indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca 1006149 de CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 12, McGraw-Hill, Singapore, (1987).
- [2] J. Ávila, J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F. (1987).
- [3] I. Alcocer, F. Almeraya, *Infraestructura de concreto armado: deterioro y opciones de preservación*, 45, imcyc, México, D.F, (2004).

- [4] A. Byrne, N. Holmes, *Magazine of Concrete Research*, 68, 627, (2015).
- [5] F. Lotillini, E. Readaeli, L. Bertoloni, *Materials and Corrosion*, 63, 1059, (2012).
- [6] P. Pedferri, Humphry Davy, *Alessandro Volta and the Cathodic Protection*, 57, Quaderni di Storia della Fisica, (2000).
- [7] J. Orlikowski, et al. , *Cement y Concrete Composites*, 26, 721, (2004).
- [8] J.M. Pellegrini et al. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 3830, (2015).



ANÁLISIS DE DUREZA Y COEFICIENTE DE FRICCIÓN DE Ti-6Al-4V ANODIZADA ELECTROQUÍMICAMENTE

CTS-031

R.C Rodríguez Jiménez¹, J. Hernández Torres¹, R. Galván Martínez², L. Zamora Peredo¹, L. García González^{1*}.

¹ Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana. C.P.94294. Boca del Río, Veracruz, México.

² Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana. C.P.94294. Boca del Río, Veracruz, México.

*E-mail Responsable de la investigación: leagarcia@uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó anodización electroquímica a superficies de Ti-6Al-4V, empleando un electrolito amigable con el medio ambiente, fácil de neutralizar y económico, como lo es el HCl, que actualmente en conjunto con glicerol, es escasamente reportado para esta aleación, y existen menos trabajos sobre la búsqueda de la mejora de sus propiedades mecánicas que contribuyan en la reducción de su coeficiente de fricción (COF). Se investigó el efecto de variar las distancias entre electrodos de la celda electroquímica en 1, 2 y 2.5 cm sobre los valores de dureza y coeficiente de fricción (COF). Empleando una solución 0.5 M de HCl y glicerol en distinta concentración, un voltaje de 30 V y tiempo de 5 minutos. Los resultados revelaron el crecimiento de estructuras nanotubulares que contribuyeron en el aumento de dureza obteniendo como valor máximo 7.1 GPa para muestras anodizadas y la reducción del COF, hasta un mínimo de 0.5. Mientras que las muestras tratadas térmicamente incrementaron los valores de dureza Vickers hasta 10.25 GPa.

Palabras Clave: Ti-6Al-4V, HCl, anodización, dureza y COF.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una amplia bibliografía acerca de los diferentes métodos de síntesis que existen para la fabricación de nanoestructuras, los cuales en su mayoría implican el uso de infraestructura y materia prima costosa, razones por las cuales se ha optado por la búsqueda de métodos más accesibles, pero con resultados similares, es decir una alta reproducibilidad, durabilidad, control del proceso y una fácil neutralización de residuos [1].

Es por ello que, se opta por usar anodización electroquímica, un método que consiste en la modificación de una superficie metálica, con el crecimiento controlado de una capa de óxido protectora [2]. Que presenta las características antes descritas y que además con la variación de ciertos parámetros como el voltaje, tiempo, concentración de electrolito y distancia entre electrodos, es posible obtener superficies con distintas morfologías y propiedades mecánicas [3][4]. Estas últimas dependerán del elemento a oxidar, pero se reportan desde poros hasta estructuras como tubos, hexágonos, flores, cinturones, circunferencias entre otras.

Actualmente los elementos metálicos que más emplean esta técnica son el aluminio, titanio, zinc y plata. Y dentro de este grupo, uno de los más reportados es el titanio y sus aleaciones, dadas sus aplicaciones y características. Pero de forma específica una de las aleaciones más estudiadas es Ti-6Al-4V [2]. También conocida como titanio grado 5, empleada principalmente en áreas como la automotriz, médica, aeroespacial, aeronaval, entre otras. Dado que cuenta con excepcionales propiedades como una alta dureza, resistencia a la corrosión y baja densidad. Pero como limitante, posee baja resistencia al desgaste [5].

Es por ello que se usa anodización electroquímica, ya que permite modificar la superficie del metal, brindándole diferentes propiedades. Algunas de ellas son el incremento de la dureza y la reducción del coeficiente de fricción (COF), a través del crecimiento de una capa de óxido nanoestructurada. Del mismo modo, se ha demostrado que la modificación de las distancias entre electrodos desempeña un papel importante en los valores de dureza obtenidos después del proceso de anodizado, ya que se encuentra estrechamente relacionado con los diámetros internos formados en las estructuras.

Así mismo, las muestras obtenidas después del proceso de anodizado presentan una fase amorfa, por lo que es necesario someterlas a tratamiento térmico, con el fin de obtener una fase

cristalina del TiO₂, y con ello la dureza incrementará, brindándole una mejor resistencia al desgaste, debido a la modificación de su superficie.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de la muestra

Se usaron láminas de titanio grado 5 con composición química descrita en la Tabla 1, adquiridas en Especialidades Gema Tecnología y Suministros, las cuales fueron cortadas con medidas de 1 × 2 cm y devastadas mecánicamente empleando lijas de carburo de silicio (SiC) con tamaño de grano de 80 a 1500. Después se desengrasaron en un baño ultrasónico usando acetona, etano y agua desionizada cada una por 15 minutos, y secadas con aire caliente.

Tabla I. Composición química de la aleación Ti-6Al-4V.

Elemento	Ti	Al	V	Fe	C	N	O	H
Porcentaje en peso (%)	Resto	6.37	4.1	0.15	0.008	0.006	0.10	0.001

2.2. Preparación de la solución electrolítica

La solución electrolítica fue preparada empleando HCl 0.5 M, en una solución orgánica de glicerol en diferente porcentaje de 85-95 % (en pasos de 5 %) y el resto de agua destilada.

2.3. Anodización electroquímica

El proceso de anodización se llevó a temperatura ambiente, en una celda electroquímica convencional, constituida por dos electrodos, como ánodo Ti grado 5 y cátodo una barra de grafito, la separación entre electrodos fue de 1, 2 y 2.5 cm variada para cada prueba. Los dos electrodos se sumergieron en un recipiente de vidrio que contenía el electrolito preparado con los diferentes porcentajes de glicerol, tal y como se describió en la sección anterior. Se aplicó un voltaje de 30 V con tiempos de 5 minutos para todos los porcentajes (85 %, 90 % y 95 %). Posterior las muestras fueron retiradas de la solución, lavadas en etanol y secadas con aire caliente.

2.4. Tratamiento térmico

Después del proceso de anodizado, las muestras fueron sometidas a tratamiento térmico a una temperatura de 750 °C, durante 2 horas, para obtener una fase cristalina, y enfriadas a temperatura ambiente.

2.5. Caracterización

2.5.1. Microscopia Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE-SEM)

La morfología de las muestras anodizadas, se estudió empleando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo JEOL JSM-7600F, para el análisis se usó una aceleración de voltaje de 15 kV, distancia de trabajo de 8 mm y un detector de electrones secundarios (SEI). Las magnificaciones obtenidas fueron de 10 X, 50 X y 100 X. Por otro lado se midió el diámetro interno de las estructuras obtenidas, con ayuda del software Image J, esta medición se repitió 10 veces por muestra.

2.5.2. Dureza Vickers

La dureza superficial de las muestras anodizadas y tratadas térmicamente se estudió mediante un microdurómetro Vickers, modelo Mitutoyo HM-125, aplicando una carga de 0.05 kgf durante 15 s, en tres ocasiones respectivamente.

2.5.3. Comportamiento Tribológico

Para obtener el coeficiente de fricción (COF), se empleó un microtribómetro modelo CSM Instrument, con un pin de acero 100 Cr 6 de 6 mm de diámetro. Las pruebas se llevaron a cabo en cada una de las superficies anodizadas, y fueron repetidas 3 veces. Las condiciones de las pruebas fueron una carga normal de 1N, radio de 3 mm, velocidad lineal de 3 cm/s, distancia y tiempo de ensayo de 90 m y 30 minutos respectivamente. Por último la recolección de los datos obtenidos del COF son registrados en tiempo real mediante un software integrado en el equipo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después del proceso de anodización empleando 0.5 M de HCl y glicerol en distintos porcentajes (85-95 %), mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FE-SEM), fue posible observar el crecimiento de nanoestructuras tubulares en todos los porcentajes usados y bajo las diferentes distancias entre electrodos empleadas (1, 2 y 2.5 cm) en este estudio.

De forma general el crecimiento que se observó fue el mismo al reportado para esta aleación, empleando un electrolito a base de flúor, es decir, el crecimiento existe solo en zonas enriquecidas por la fase α , mientras que la fase β , debido a la pequeña cantidad presente en la aleación realiza un proceso constante de formación y disolución del óxido que es inevitable y que se observa sobre la superficie en forma de microcavidades [3,4]. Por lo tanto, el uso de HCl como electrolito

proporciona una morfología similar al flúor, pero siendo este un elemento más amigable con el medio ambiente, fácil de neutralizar, económico e innovador [6–8].

La Figura 1 muestra las superficies anodizadas a 90 % de glicerol, 30 V y 5 minutos, donde el crecimiento es homogéneo sobre toda la superficie y similar a lo reportado [6–8], en cuanto a su crecimiento, pero se observa claramente que los diámetros de los nanotubos, en sus diferentes distancias entre electrodos son distintos. Con ayuda del software Image J, fue posible medirlos y determinar que conforme la distancia entre electrodos aumenta, el diámetro interno de las estructuras disminuye. Los cuales han sido observados en otros trabajos [9–11] Este mismo comportamiento se presentó en el resto de los porcentajes de glicerol realizados (85 y 95 %).

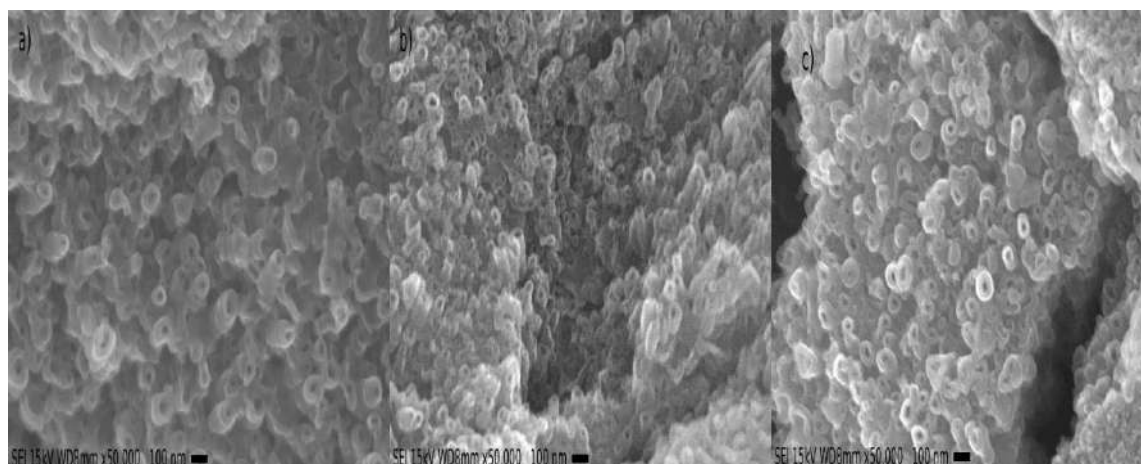


Figura 1. Superficie de la aleación Ti-6Al-4V después del anodizado, utilizando 90 % de glicerol y variando las distancias entre electrodos: a) 1 cm, b) 2 cm y c) 2.5 cm.

En la Tabla II se resumen los diámetros obtenidos de las distintas superficies anodizadas a diferente porcentaje de glicerol y distancias entre electrodos. El comportamiento observado de estos diámetros se relaciona al aumento de la densidad de corriente, es decir, la disminución de la distancia entre electrodos causa una rápida disolución electroquímica y conduce al ensanchamiento de las estructuras, en este caso el diámetro de los nanotubos [9,12].

Tabla II. Diámetro promedio de muestras anodizadas a diferente porcentaje de glicerol.

Glicerol (%)	1 cm (nm)	2 cm (nm)	2.5 cm (nm)
85	37.21	34.24	33.20
90	41.23	36.93	34.16
95	42.48	38.86	35.75

En la Figura 2 se muestran los resultados de dureza Vickers de las superficies anodizadas bajo distintos parámetros, donde se observa que las muestras anodizadas a 1 cm de distancia entre electrodo en todas las condiciones utilizadas, es la que presenta los valores de dureza más altos, seguida de 2 cm, a excepción del 95 %. Mientras que los valores más pequeños se obtuvieron a 2.5 cm de distancia entre electrodos, cuyo valor fue el más grande empleado en este trabajo. Esto fue debido a que a mayor distancia la velocidad con la que se llevaba a cabo la disolución era menor, lo que afectaba directamente en el desarrollo del espesor y estructuras, afectando directamente en los valores de dureza obtenidos.

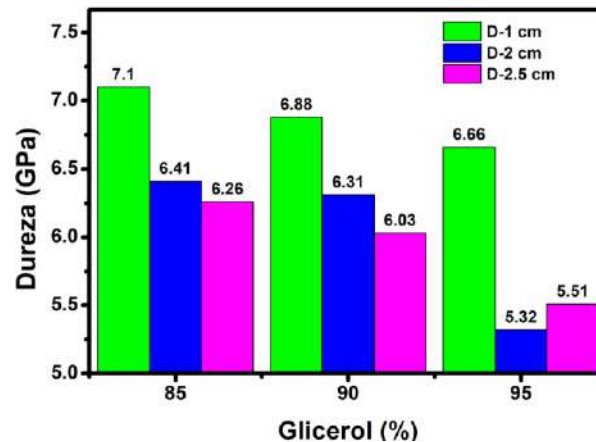


Figura 2. Dureza Vicker de superficies anodizadas empleando diferentes porcentajes de glicerol y distancias entre electrodo de 1 cm, 2 cm y 2.5 cm.

La dureza de la aleación se reporta en rangos de 3-4 GPa [4], y en el presente estudio con el proceso de anodizado y la obtención de TiO₂, esta logra aumentar hasta 7.1 GPa, para 1 cm, mientras que el valor más bajo fue 5.51 GPa para 2.5 cm. Por lo cual se puede concluir que el uso de distintas distancias entre electrodo afecta directamente en los valores de dureza Vickers y en la

morfología. Ya que revelaron distintos diámetros, los cuales dependían de las distancias usadas en el proceso de anodización, y de la velocidad de disolución [9].

Después del anodizado, las superficies presentan una fase amorfa, la cual puede modificarse mediante tratamiento térmico, este dependerá de la fase cristalina requerida y su aplicación. Se ha reportado que la fase del TiO₂ rutilo es con la cual se obtienen altos valores de dureza, por lo que se puede variar en un rango de temperatura según lo citado entre 450 y 800 °C para obtener esta fase [7,13].

Las muestras realizadas a 2 cm de distancias entre electrodos, se sometieron a tratamiento térmico de 750 °C durante 2 horas, y con ello los valores de dureza aumentaron, ya que existió un incremento del tamaño de grano y espesor. Obteniendo 9.57 GPa para el 85 %, 10.25 GPa para 90 % y 6.51 GPa para 95 %. Se observó que la dureza incrementó alrededor de 3 GPa para los porcentajes de 85 % y 90 %, pero en el caso del 95 %, no existió un aumento de forma considerable. Mostrando el mismo comportamiento que después del anodizado, ya que fue la condiciones en la que se obtuvieron los valores más bajos.

Otro de los factores que afectaron este porcentaje y su dureza, fue su bajo contenido de iones OH⁻, dado que el 95 % poseía alrededor del 15 % de agua, a diferencia de los otros porcentajes con mayor contenido de esta. Al disminuir este porcentaje de agua en la solución, la cantidad de iones se reducía, afectando directamente el crecimiento de la capa de óxido [4][14] y por lo tanto en los valores obtenidos.

Es importante mencionar que usando únicamente oxidación térmica es posible obtener valores similares de dureza, a los derivados de este estudio donde solo se usó anodización electroquímica, pero para esto, se requieren largos tiempos de proceso y altas temperaturas, en cambio con la metodología empleada se lograron estos valores con el uso de menor energía y a un bajo costo.

Finalmente en la Figura 3 se describe el comportamiento del COF, de las muestras anodizadas, con diferente porcentaje de glicerol y distancias entre electrodos. El COF obtenido para la aleación fue 0.64, valor similar a lo reportado en otros estudios [15,16]. Además como se observa en la Figura 3, en todas las muestras anodizadas el COF fue inferior a 0.64. Obteniendo como mínimo 0.50 para el 85 % de glicerol a 2 cm. Asimismo, en la literatura se reportan valores

de COF de 0.1-0.5 [17–19] para muestras anodizadas empleando electrolitos basados en flúor, mientras que para muestras tratadas térmicamente van de 0.2-0.65 [20,21].

De forma general, el comportamiento de las diferentes superficies fue muy variado. Ya que no existe un orden relacionado con sus distancias entre electrodo, para el aumento o decremento de estos valores. Es cambio, este comportamiento se asocia a su morfología y dureza obtenida debido a que, las estructuras y la capa de óxido desempeñan un papel importante, en la obtención del COF.

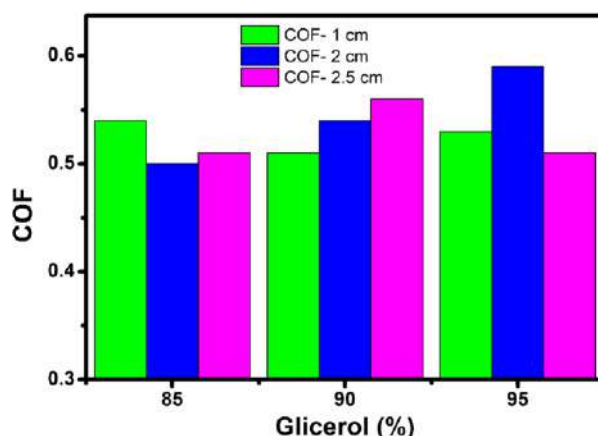


Figura 3. Coeficiente de Fricción de superficies anodizadas empleando diferentes porcentajes de glicerol y distancias entre electrodo de 1 cm, 2 cm y 2.5 cm.

Para obtenerlo, la prueba inicia colocando un balín, el cual se deslizará sobre la superficie, y este movimiento dependerá de la dureza superficial, pero más específicamente de la lubricación y resistencia que presenten las nanoestructuras y posterior la capa de óxido.

Si existe un desarrollo limitado de estructuras u óxido, dicha superficie opondrá una baja o nula resistencia al desgaste, rompiendo de forma rápida la capa de óxido, contrario a esto, si existe una alta lubricación por parte de estas estructuras, la prueba de desempeño tribológico, brindará mayor resistencia y en consecuencia el COF se reducirá.

Dado que, como se describió anteriormente, el porcentaje de 95 % de glicerol, por su limitado contenido de OH^- , fue el que desarrollo menor capa de óxido y dureza, los COF fueron mayores para este, indicando que esta superficie presenta un limitado desempeño de resistencia al desgaste, comparada con la de 85 % y 90 %.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvieron valores de dureza mayores a los de la aleación Ti-6Al-4V posterior al anodizado electroquímico, siendo la distancia de 1 cm entre electrodo donde se alcanzaron los más altos valores de dureza Vickers, logrando como máximo 7.1 GPa, mientras que las muestras tratadas térmicamente, existió un incremento de hasta 10.25 GPa. Por otro parte, el COF mínimo (0.50), fue igual a lo reportado en otros estudios, pero empleando electrolitos más contaminantes. Adicionalmente las superficies anodizadas a 85 % y 85 % de glicerol, cumplieron con la relación mayor dureza, menor COF.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca 702131, y al Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (MICRONA) por su apoyo con el uso las instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Orozco-Rodríguez, J. Dayron Ortiz, J. Schmalbach Trujillo, R. Mendoza Quiroga, C. Soto-Montaña, and R. Soto-Diaz *Rev. Sextante* **22** 33 (2020).
- [2] M. İzmir and B. Ercan *Front. Chem. Sci. Eng.* **13** 28 (2019).
- [3] J. M. Hernández-López, A. Conde, J J. De Damborenea, and M A Arenas *RSC Adv.* **4** 62576 (2014).
- [4] Rodríguez Jiménez, Rebeca-Cristal; Hernández Torres, Julián; García González, Leandro, (Universidad Veracruzana) (2020).
- [5] M. Mansoorianfar, M Tavoosi, R. Mozafarinia, A. Ghasemi, and A. Doostmohammadi *Surf. Coatings Technol.* **321** 409 (2017).
- [6] R. C. Rodríguez Jiménez, L. García-González, J. Hernández-Torres, D J. Araujo Pérez, A. K. García Rueda, L. Zamora Peredo, and S. R. Vásquez García *ECS Trans.* **94** 219 (2019).
- [7] A. Maytorena Sánchez, J. Hernández Torres, F. López Huerta, S. Hernández Montiel, L. Zamora Peredo, R Orozco Cruz, and L. García González *ECS Trans.* **101** 189 (2021).
- [8] S. Hernández Montiel, J. Hernández Torres, D de J. Araujo Pérez, R. Orozco Cruz, J. Morales

- Hernandez, L. Zamora Peredo, and L. García González *ECS Trans.* **101** 199 (2021).
- [9] R. Fan and J. Wan *Nanotechnology* **28** 0 (2017).
- [10] S. Ozkan, N. T. Nguyen, A. Mazare, I. Cerri, and P. Schmuki *Electrochem. Commun.* **69** 76 (2016).
- [11] S. Yoriya *Int. J. Electrochem. Sci.* **7** 9454 (2012).
- [12] M. Michalska-Domańska, W. J. Stępniewski, and M. Salerno *J. Electroanal. Chem.* **823** 47 (2018).
- [13] N. Jin, Z Yan, Y. Wang, H. Cheng, and H. Zhang *Int. J. Mech. Sci.* **190** 106042 (2021).
- [14] Y. Yoon and J. Park *Nanotechnology* **29** (2018).
- [15] S. Mei Li, M. Qi Zhu, J. Hua Liu, M. Yu, and J. Dan Zhang *Nanotechnology* **25** 976 (2018).
- [16] O. S. Fatoba, S. A. Akinlabi, E. T. Akinlabi, and R. Gharehbaghi *Mater. Res. Express* **5** (2018).
- [17] S. Zhang, J. Qin, C. Yang, X. Zhang, and R. Liu *Surf. Coatings Technol.* **356** 38 (2018).
- [18] M. Sarraf, B. A. Razak, R. Crum, C. Gámez, B. Ramirez, N H B Abu Kasim, B Nasiri-Tabrizi, V Gupta, N. L. Sukiman, and W. J. Basirun *Process. Appl. Ceram.* **11** 311 (2017).
- [19] M. Sarraf, E. Zalnezhad, A. R. Bushroa, A M S Hamouda, A R Rafieerad, and B Nasiri-Tabrizi *Ceram. Int.* **41** 7952 (2015).
- [20] M. G-D M; Lepicka *Rev. Adv. Mater. Sci.* **46** 86 (2016).
- [21] M. M. Cely Bautista, J. Jaramillo Colpas, I. Romero Mejía, O. Pinilla Navarro, and A. Siado Guillen *Prospectiva* **16** 68 (2018).

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ANODIZADOS DE ALEACIONES DE TITANIO

CTS-O32

J.M. Jáquez-Muñoz¹, C. Gaona-Tiburcio¹, J.A. Cabral-Miramontes, F.H. Estupiñán-López., F. Almeraya-Calderon^{1*}.

¹Univesidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*E-mail: falmeraya.uanl.ciiia@gmail.com

RESUMEN

El titanio y sus aleaciones presenta propiedades electroquímicas superiores a otras aleaciones, debido a la formación de TiO_2 en la superficie. La capacidad de generar la capa protectora de oxido dependerá directamente del tipo de aleación a utilizar. Las aleaciones fueron caracterizadas mediante el método de metalografía basados en la norma ASTM E3-95. Las aleaciones de titanio fueron anodizadas en H_2SO_4 y H_3PO_4 al 1M aplicando una densidad de corriente de $0.025 A/cm^2$. La caracterización electroquímica se realizó con las técnicas de ruido electroquímico y curvas de polarización potenciodinámica cíclicas (ASTM G199 y ASTM G61). Las Aleaciones anodizadas en un electrolito de H_3PO_4 mostraron un comportamiento electroquímico asociado con una capa pasiva más homogénea cuando se expusieron en NaCl. Las aleaciones que tienen más estabilizadores beta presentaron una capa pasiva menos homogénea.

Palabras Clave: Titanio, Anodizado, Ruido Electroquímico, Polarización potenciodinámica.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria aeronáutica la tolerancia al daño es muy baja, por lo que los materiales tienen que poseer propiedades contra la corrosión muy buenas debido a que los materiales aeronáuticos tienen un rol importante en la eficiencia que presentará la aeronave. Dentro de los grupos de materiales más utilizados en la aeronáutica se encuentran las aleaciones de aluminio, compuestos y titanios, siendo este último uno de los materiales que empieza a reemplazar a los aceros, algunas superaleaciones (en materiales a altas temperaturas) y debido a sus propiedades de resistencia a la fatiga y de corrosión también ha ido incrementando el uso en las últimas generaciones de aeronaves de un 2.6% a un 8.3% [1-3].

Las aleaciones de titanio presentan excelentes propiedades mecánicas, la formación de productos de corrosión resulta en una pérdida de sección transversal, limitando así la carga que pueden soportar estas aleaciones, la vida y temperatura en la que un componente puede ser operativo [4].

Para incrementar la resistencia de las aleaciones de titanio existen tres diferentes maneras de hacerlo: con la adición de elementos aleantes, pre-oxidación o con recubrimientos. La generación de una capa de óxido en la superficie del material consiste en generar una capa protectora de Al_2O_3 o de TiO_2 según el equilibrio termodinámico. Después de este proceso, la resistencia a la corrosión en medios atmosféricos normales es mejor que la de una aleación de titanio sin tratamiento. La modificación superficial crea la posibilidad de desarrollar e implementar nuevos dispositivos [5-7].

Cómo el titanio es un metal muy reactivo, la cinética de oxidación ocurre rápidamente, y la capa de óxido generada es muy estable (TiO_2), convirtiéndolo en un gran protector contra la corrosión. Las condiciones de la superficie determinan las propiedades químicas y físicas del material, ya que los óxidos pueden causar diferentes reacciones superficiales [7-8].

Uno de los métodos electroquímicos para generar una capa de óxido es el anodizado, que atrae atención ya que es un proceso rápido. Para esto se requiere el ánodo (titanio), cátodo (material inerte, grafito o platino) inmerso en una solución conductora. El flujo de corriente generará una capa de óxido en la superficie del titanio a partir de una difusión de iones. Diversas investigaciones han demostrado que los anodizados generados en el titanio dependen directamente de las condiciones del proceso en el que se hace. Estas condiciones van desde el tipo de electrolito

(orgánico o inorgánico), el voltaje que se aplica o corriente. Con estos factores se controla el tamaño de los nanotubos de TiO_2 [9-10].

El objetivo de esta investigación fue caracterizar varios tipos de anodizado en diferentes aleaciones de titanio (Ti CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V y Ti Beta-C) y su evaluación mediante las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica Cíclica (PPC) y Ruido Electroquímico (RE).

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de materiales

2.1.1. Materiales

Los materiales utilizados fueron las siguientes aleaciones de titanio: Ti CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V y Ti Beta-C.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la preparación de los electrodos en las pruebas electroquímicas fue utilizando la técnica de metalografía basandose en la norma ASTM E3 [11], que consiste en: corte de material (disco de carburo de silicio), Desbaste en diferentes grados de lijas, hasta el grado 600 fue para las muestras que se utilizaron en los ensayos de corrosión.

2.2. Composición Química

La composición de las aleaciones se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, con equipo Olympus Delta X.

2.3. Proceso de Anodizado

El anodizado se realizado con los electrolitos de ácido sulfurico (H_2SO_4) y ácido fosforico (H_3PO_4) a una concentración de 1M, a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$. El pH de los electrolitos fue de 0.63 y 0.86 respectivamente. La densidad de corriente empleada para el anodizado fue de $0.025 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por un tiempo de 600 segundos. La fuente utilizada para el anodizado fue una XLN30025-GL.

2.4. Caracterización electroquímica

Los ensayos electroquímicos de los anodizados fueron en una celda de tres electrodos y las técnicas empleadas fueron: la polarización potenciodinámica cíclica (PPC) y ruido electroquímico (RE) basados en las normas ASTM G61 y ASTM G199 [12-13]. La prueba de PPC fue con un rango de potencia de -1.2 a 1.2 V vs OCP a una velocidad de 1 mV/s. La caracterización de RE fue a 4096 datos a una velocidad de 1 dato por segundo. El medio de exposición fue NaCl al 3.5%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química

Las aleaciones en estudio mostraron la composición química que se muestra en la tabla I, se observa que la composición química de las aleaciones está dentro de las especificaciones del fabricante. La composición química de las aleaciones en estudio se presenta en la tabla I.

Tabla I. Composición química de las aleaciones de Titanio

Aleación	Elementos (% en peso)						
	Ti	Al	V	Zr	Mo	Cr	Sn
Ti CP2	99.8	--	0.2	--	--	--	--
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	84.9	6.0	--	4.5	2.1	--	2.3
Ti-6Al-4V	89.0	5.9	4.2	--	--	--	--
Ti Beta-C	75.2	4.2	8.1	4.3	3.9	3.3	--

3.2. Caracterización Electroquímica.

3.2.1. Polarización Potenciodinámica Cíclica.

La Figura 1 presenta los resultados de PPC cuando se utiliza un electrolito de H₂SO₄ para anodizar y se expone a un electrolito de NaCl al 3.5%. La gráfica que presenta el potencial (V) vs. ECS contra el logaritmo natural de la corriente muestra como la aleación Ti Beta-C no presenta una pasivación a comparación de las otras aleaciones anodizadas. Esta aleación muestra un comportamiento de pseudopasivación. Este comportamiento se le atribuye a una capa pasiva más inestable ya que al tener más elementos aleantes es complejo desarrollar una capa uniforme de

TiO₂, por lo que la capa desarrolla óxidos de vanadio y molibdeno los cuales son más propensos a ser atacados por los iones Cl⁻ por intersticialidades. También el Ti Beta-C presentó un potencial de corrosión más alto (0.15 V) y la densidad de corriente más baja con un valor de 9.12×10^{-9} A/cm². Esto indica que si bien la capa pasiva no se desarrolla de manera uniforme, la cinética de corrosión es más lenta.

El anodizado más estable se desarrolla en las aleaciones Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, donde si se presenta un proceso de pasivación más largo (rango de pasivado de 1.36 y 1.23 V respectivamente). Por lo que la capa pasiva no se disolvió en el electrolito durante prácticamente toda la región anódica.

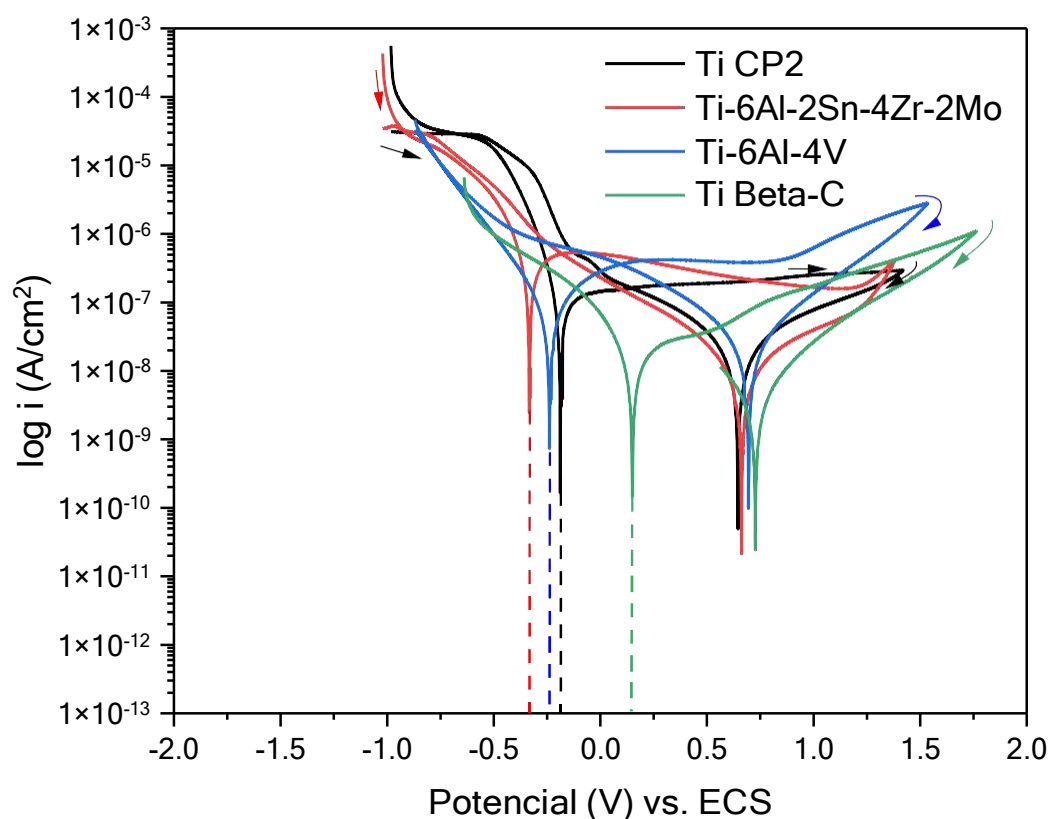


Figura 1. Polarización potenciodinámica cíclica de anodizados en H₂SO₄ expuesto en NaCl.

En la figura 2 se presentan las aleaciones anodizadas en H₃PO₄ expuestas en NaCl al 3.5%. En este anodizado todas las aleaciones presentaron un comportamiento de pasivación. El Ti Beta-C presentó menor rango de pasivación (0.26 V). Las demás aleaciones presentan altos rangos de pasivación (2.01, 1.34 y 1.24 V respectivamente). Estas tres aleaciones presentan un anodizado

estable que difícilmente se disolvera. La muestras de Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo presentan una pendiente negativa en el pasivado, donde la corriente disminuye, por lo que la capa pasiva generada en el anodizado en H_3PO_4 .

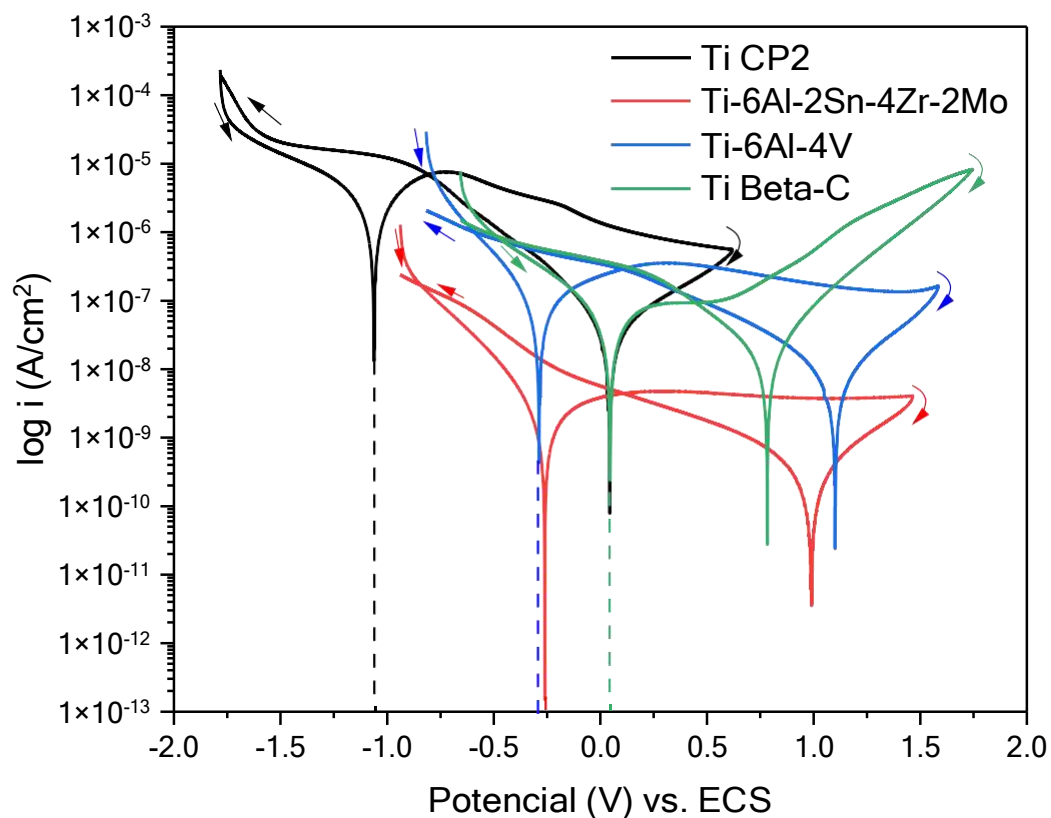


Figura 2. Polarización potenciodinámica cíclica de anodizados en H_3PO_4 expuesto en NaCl

La tabla II presenta los resultados de los parámetros obtenidos por PPC como el E_{corr} , i_{corr} , potencial de vertice (E_v), rango de pasivado (R_{pass}) y la corriente de pasivado (i_{pass}).

Tabla II. Parámetros electroquímicos de las PPC expuestas en NaCl

Aleación	E_{corr} (V)	i_{corr} (A/cm ²)	E_v (V)	R_{pass} (V)	i_{pass} (A/cm ²)
H_2SO_4					
Ti CP2	-0.19	1.04E-07	1.40	1.36	1.46E-07
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	-0.33	3.07E-07	1.37	1.23	5.42E-07
Ti-6Al-4V	-0.24	6.65E-08	1.52	0.66	4.49E-07
Ti Beta-C	0.15	9.12E-9	1.75	N/A	N/A

	H ₃ PO ₄				
Ti CP2	-1.05	1.06E-06	0.06	2.01	7.16E-06
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	-0.25	5.09E-08	1.47	1.34	4.63E-09
Ti-6Al-4V	-0.28	4.24E-08	1.57	1.24	3.71E-07
Ti Beta-C	0.05	2.24E-09	1.75	0.26	9.28E-08

3.2.2. Ruido Electroquímico

La figura 3a muestra la serie de tiempo en potencial de las muestras anodizadas en H₂SO₄ expuestas en NaCl. Las muestras anodizadas presentan potenciales del orden 10⁻² y 10⁻³ V, el Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo presentó una mayor amplitud en el potencial, mientras que las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti Beta-C presentaron comportamientos muy similares con amplitudes más bajas. La figura 3b muestra un comportamiento recíproco, el Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo muestra transitorios anódicos en la superficie del anodizado, esto se debe a que se presenta una reacción con los iones Cl⁻ que penetran en las porosidades. Las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti Beta-C presentan bajas amplitudes en la corriente del orden 10⁻⁹ A/cm², relacionado con velocidades de corrosión bajas.

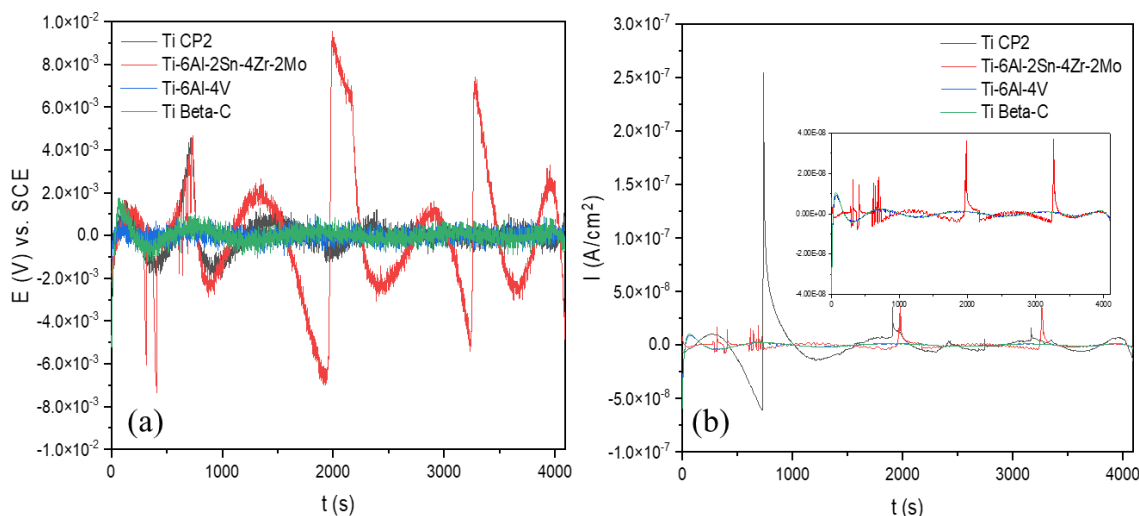


Figura 3. Series de tiempo en (a) potencial y (b) corriente de anodizados en H₂SO₄ expuestos en NaCl

La figura 4a muestra serie de tiempo en potencial de las muestras anodizadas en H₃PO₄ expuestas en NaCl. Los potenciales que se presentan son del orden 10⁻³ V, el comportamiento de transitorios es común en superficies con una capa pasiva estable. La figura 4b presenta la serie de tiempo en corriente, en estas el comportamiento es de una superficie pasiva, con bajo cambio de

electrones. Las aleaciones de Ti-6Al-4V y Ti Beta-C muestran una amplitud de orden 10^{-8} A/cm², mientras que las aleaciones Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo tienen un orden de valor de 10^{-9} A/cm², relacionando este comportamiento con una mayor resistencia a la corrosión por parte de estas aleaciones.

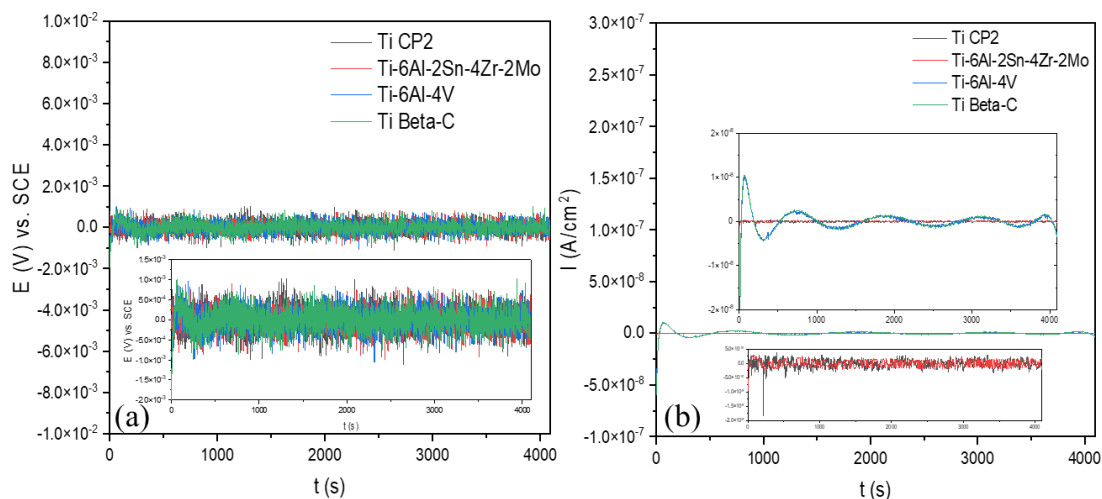


Figura 4. Series de tiempo en (a) potencial y (b) corriente de anodizados en H₃PO₄ expuestos en NaCl.

El procesamiento de la señal de ruido electroquímico RE en potencial y corriente se realiza para el análisis estadístico y así obtener los parámetros electroquímicos como: R_n , i_{corr} y determinar el tipo de ataque presentado en las aleaciones, así como el IL, curtosis y sesgo como se presenta la tabla III. Estos factores muestran como las aleaciones aumentan su resistencia a la corrosión cuando se anodizan en H₃PO₄, solo el Ti-6Al-4V presenta un comportamiento contrario.

Tabla III. Resultados de parámetros estadísticos de RE de las aleaciones de Titanio en NaCl.

Aleación de Titanio	Electrolito de anodizado	R_n ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	i_{corr} (A/cm ²)	IL	Curtosis	Sesgo
Ti CP2	H ₂ SO ₄	44536	6.3E-7	0.16	51	4.3
	H ₃ PO ₄	2238275	2.2E-8	0.56	16	-1.0
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	H ₂ SO ₄	835554	4.3E-8	0.63	39	4.1
	H ₃ PO ₄	2278039	8.1E-8	0.21	6	-0.5
Ti-6Al-4V	H ₂ SO ₄	113230	3.1E-8	0.12	95	-5.7
	H ₃ PO ₄	105749	2.4E-7	0.17	46	-6.1
Ti Beta-C	H ₂ SO ₄	69792	4.6E-7	0.08	85	-5.5
	H ₃ PO ₄	98692	3.4E-7	0.06	136	-7.4

El análisis estadístico muestra que las aleaciones presentan mayor R_n en el electrolito de H_2SO_4 . El tipo de corrosión que presentan por el índice de localización es mixto, basados en los intervalos propuestos por Eden [14] que se observan en la tabla IV.

Tabla IV. Intervalos de índice de localización.

Tipo de Corrosión	Índice de Localización (IL)	
	Máximo	Mínimo
Localizada	1.0	0.1
Mixta	0.1	0.01
Uniforme	0.01	0.001

Para el análisis por sesgo y Curtosis se presenta una corrosión localizada, según los intervalos manejados por Reid y Eden, que buscaron una alternativa al IL debido a que Eden consideraba que en algunos metales y medios los resultados de este no coincidían con el tipo de corrosión presentada. En la tabla V se pueden observar los intervalos [15].

Tabla V. Intervalos sesgo y curtosis.

Tipo de Corrosión	Corriente	
	Sesgo	Curtosis
Uniforme	$<\pm 1$	< 3
Picadura	$>\pm 2$	$>> 3$
Transgranular SCC	-4	20
Intergranular SCC #1	1.5 a 3.2	6.4 a 15.6
Intergranular SCC #2	3 a 6	10 a 60

Las figuras 5a y 5b observan las gráficas de distribución de energía de la corriente en NaCl, para los anodizados en H_2SO_4 y H_3PO_4 . La figura 5a muestra como el Ti CP2 tiene un comportamiento atribuido a un sistema pasivo, mientras que el Ti-6Al-4V y Ti Beta-C presentan procesos de difusión. El Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo tiene energía acumulada en cristales medios relacionado con posibles porosidades que están en las superficies, así como una distribución no homogénea de estas. En la figura 5b (anodizado en H_3PO_4) se muestra un sistema de pasivación en

los titanios Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, mientras que las aleaciones Ti-6Al-4V y Ti Beta-C muestran procesos generalizados por la acumulación de energía en los últimos cristales.

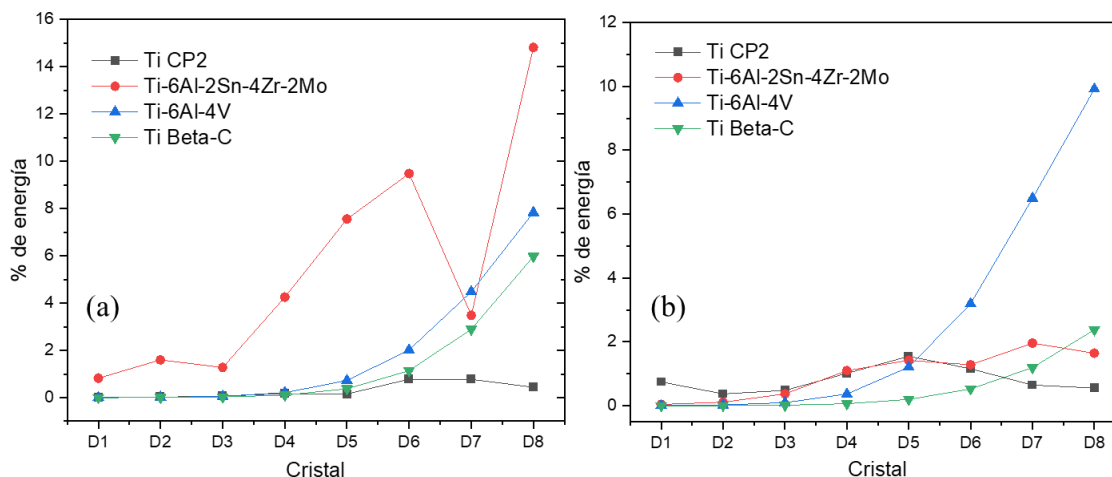


Figura 5. Gráfica de distribución de energía de la corriente de anodizados en H₂SO₄ (a) y H₃PO₄ (b) expuestos en NaCl.

4. CONCLUSIONES

- Las aleaciones anodizadas en H₃PO₄ presentan mejores propiedades electroquímicas en la capa pasiva ya que tanto PPC como RE muestran un comportamiento relacionado con pasividad.
- Los anodizados presentan procesos de corrosión uniforme, esto se observa tanto en la histeresis negativa de PPC así como en el análisis por Wavelets, donde la pasivación y los procesos de difusión son predominantes.
- Al analizar sistemas pasivos el método estadístico de RE no es eficiente para determinar un tipo de corrosión por lo que es necesario aplicar métodos alternativos para estudiar los procesos que ocurre.

5. REFERENCIAS

- [1] S. Gialanella, A. Malandrucolo, *Aerospace Alloys*, Springer, Suiza (2020).
 [2] A.P. Mouritz, *Introduction to aerospace materials*, Woodhead Publishing, Reino Unido (2012).

- [3] N.C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Alemania (2003).
- [4] C. Veiga, J.P. Davim, A.J.R. Loureiro, *Reviews on Advanced materials Science*, **32**, 133 (2012).
- [5] L. Hai, X. Guo-Qiang, Z. Pan, Z. Hua-Sen, M. Y. Khan, *Pure and Applied Geophysics*, 173 (2016).
- [6] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón, D. García-García, *Corrosion Science*, 47, pp. 1000 (2007).
- [7] Z.B. Wang, H.X. Hu, Y.G. Zheng, *Corrosion Science*, 130, pp. 203-217 (2018).
- [8] B. Manmadha Rao, A Torabi, O.K. Varghese, *MRS Communications*, 1 (2016).
- [9] Y. Sul, C.B. Johanson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Biomaterials*, 23, 491, (2002).
- [10] O. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda, *Biomaterials*, 26, 829 (2005).
- [11] ASTM E3, *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, Estados Unidos (1995).
- [12] ASTM G61, *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptible of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys*, ASTM International, Estados Unidos (1998).
- [13] ASTM G199, *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*, ASTM International, Estados Unidos (2009).
- [14] S.A.Reid, D.A.Eden, *US9264824B1*, Reino Unido (2001).
- [15] A. Legat, E. Goverar, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM International, Estados Unidos (1996).

MICRODUREZA Y PROPIEDADES TRIBOLÓGICAS DE RECUBRIMIENTOS MULTICAPA DE Hf/HfN DEPOSITADAS POR SPUTTERING CTS-O33

J. B. Santaella González¹, J. Hernández Torres¹, N. Flores Ramírez², R. Orozco Cruz³,
J. Morales Hernández⁴, L. García González^{1*}.

¹Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Boca del Río,
Veracruz, México 1.

²Facultad de Ingeniería en Tecnología de la Madera, Universidad Michoacana de San Nicolás de
Hidalgo, Morelia, Michoacán, México 2.

³Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz, México 3.

⁴Centro De Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Querétaro, México 4.

*E-mail: leagarcia@uv.mx

RESUMEN

En la presente investigación se realizó la síntesis de recubrimientos con arquitectura en multicapas de hafnio/nitruro de hafnio (Hf/HfN) mediante la técnica magnetron sputtering sobre sustratos de acero AISI 316L y silicio. Se utilizaron dos atmósferas: una inerte con gas argón y otra reactiva con argón+nitrógeno, y usando un blanco de hafnio de alta pureza para lograr la formación de las capas intercaladas metal/cerámicas, donde fue variado el tiempo de depósito de los ciclos de crecimiento para obtener diferente número de capas conservando un espesor total similar. Se lograron tres arquitecturas diferentes con 8, 16 y 32 capas individuales de Hf/HfN. La mejora superficial se logró sobre el acero 316L pues se logró incrementar la dureza Vickers en más de 3 ordenes de magnitud alcanzando una dureza máxima de 6.71 GPa. El espesor de los recubrimientos fue determinado por perfilometría a partir de un escalón generado posdepósito y se obtuvieron espesores ~3.4 μm . Los coeficientes de fricción se redujeron en aproximadamente ~20% comparados con el valor para el AISI 316L, mientras que los valores de resistividad eléctrica mostraron un comportamiento altamente resistivo de $6.55\text{E}+06 \Omega\cdot\text{sq}$, lo cual permite que este material sea un excelente candidato para la protección contra la corrosión del acero 316L.

Palabras Clave: Sputtering, HfN, Microdureza, Resistividad eléctrica, Tribología.

1. INTRODUCCIÓN

Los metales estructurales son muy usados industrialmente en diversos procesos, los cuales están fabricados por aleaciones: basadas en aluminio, hierro, titanio entre otras [1–3], sin embargo el desgaste debido a fricción o al estar expuesto a ambientes agresivos tienen a decrementar sus propiedades estructurales [4,5], es por ello que los recubrimientos duros se han depositado en las superficies de estos metales con el fin de mejorar propiedades mecánicas como lo es dureza, resistencia al desgaste, y en algunos casos por la naturaleza del recubrimiento incrementan su resistividad eléctrica en la superficie incrementando su resistencia a la corrosión [4,6]. Los recubrimientos duros generan una modificación superficial que le elevan sus propiedades para salvaguardar su integridad estructural alargando la vida de los elementos, reduciendo costos por mantenimientos o reemplazo de las piezas que emplean los recubrimientos, y de esta manera reduciendo el impacto al medio ambiente [4,7].

Debido a que se buscan propiedades superiores al metal base, se emplean recubrimientos basados en óxidos, nitruros o carburos metálicos, por lo general se emplean metales de transición, algunos de ellos exhiben características benéficas pues se pueden generar una pasivación en presencia de ciertos ambientes, y en su forma cerámica por sus altos puntos de fusión, resistividad eléctrica alta, estabilidad química, son ideales para proteger a los metales estructurales. Los materiales cerámicos destacan los basados en los metales de transición del grupo IV titanio, zirconio, y hafnio [8].

Para realizar los depósitos de recubrimientos duros se han usado diversas técnicas dentro de las que destacan las de depósito de vapor físico o PVD por sus siglas en inglés, dentro de ellas magnetron sputtering cuenta con varias características importantes como buena adherencia al sustrato, buena tasa de depósito, uniformidad de los recubrimientos e incluso el uso de atmósferas reactivas y debido a esta última se pueden desarrollar arquitecturas en forma de multicapas metal-cerámicas [9].

Muchos trabajos están basados en recubrimientos cerámicos basados en titanio con alta cristalinidad, sin embargo, dentro del mismo grupo IV se encuentra el hafnio que exhibe características muy similares, pero las investigaciones sobre este material son escasas [8,10]. Es por ello, que en este trabajo fueron sintetizados recubrimientos nanoestructurados con una baja cristalinidad y una arquitectura de multicapas Hf/HfN sobre acero inoxidable 316L y silicio (100) mediante la técnica de magnetron sputtering, variando el número de capas que integran a cada

recubrimiento y analizando el efecto que tiene esa variación en su microdureza, resistividad eléctrica superficial y desempeño tribológico.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los sustratos

2.1.1. *Sustratos de acero AISI 316L*

Todos los sustratos de acero inoxidable 316L partieron de probetas de 25 milímetros de diámetro por 3 mm de espesor, que se les realizó un desbaste de una de las caras con ayuda de lijas de carburo de silicio con granulometría de 80 hasta 2000, y posteriormente fueron llevadas a acabado espejo con un paño metalográfico. Después fueron limpiados mediante baños ultrasonicos con soluciones de agua destilada, jabón, acetona y etanol, y conservarse inmersos en etanol hasta antes de su introducción a la cámara de vacío del sistema sputtering.

2.1.2. *Sustratos de silicio*

Los sustratos de silicio fueron cortados de una oblea de silicio monocristalino (100) y cortados en rectángulos con dimensiones aproximadas a 3 mm por 12 mm, consecutivamente, se limpiaron mediante diferentes soluciones en baños de ácido fluorhídrico, acetona y etanol con una duración de 5 minutos cada uno, después permanecieron inmersos en etanol hasta antes del ingreso a la cámara, y fueron secados con gas nitrógeno.

2.2. Depósito de los recubrimientos

2.2.1. *Síntesis de multicapas de Hf/HfN*

El depósito de los recubrimientos se realizaron en los sustratos de acero 316L y silicio (100), mediante un equipo magnetrón Sputtering marca Intercovamex modelo V3, el cual se compone de las siguientes partes: cámara de depósito, bomba mecánica, bomba turbomolecular, sistema de enfriado (chiller), tanques de Argón (Ar) con una ultra alta pureza (99.999%) y Nitrógeno (N₂) con una ultra alta pureza (99.999%) y un panel de controles.

Los recubrimientos con arquitectura multicapa se lograron mediante la técnica de Sputtering, se usó un blanco de Hf (pureza de 99.995%). Se desarrollo en una atmósfera variable comenzando con la inerte de gas Argón usando un flujo constante de 15 sccm (centímetros cúbicos estándar por minuto por sus siglas en inglés) para depositar hafnio, y una reactiva en la cual se añade nitrógeno con un flujo 10 sccm para formar HfN, y un voltaje de polarización al sustrato de -50 V, todo se desarrollo a temperatura ambiente en la cámara.

Se realizaron 3 arquitecturas diferentes para formar 8, 16 y 32 capas, con una alternancia de hafnio seguido de nitruro de hafnio hasta llegar al número de capas deseado, manteniendo un tiempo total de 64 minutos de depósito. Para generar los recubrimientos con capas metal-cerámicas se fijo un tiempo de depósito de 3:1 (metal:cerámico), y conservando el tiempo total antes mencionado. Para facilitar la descripción se nombraron los recubrimientos de capas metal-cerámicas de 8, 16 y 32 capas individuales como W1, W2 y W3 respectivamente.

2.3. Caracterizaciones a los recubrimientos

2.3.1. *Microdureza Vickers*

La dureza de los recubrimientos con arquitectura multicapa fueron realizadas en un microdurómetro Vickers marca Mitutoyo modelo HM-125 aplicando los siguientes valores de carga de 0.003, 0.004, 0.005, 0.01, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.3, 0.5, 1.0 y 2.0 Kg_f, con un tiempo de carga de 15 segundos.

Se realizaron cuatro mediciones por carga, la indentación fue observada en una imagen por un sistema de video en tiempo real acoplado al microdurómetro con el cual se capturaron imágenes de las huellas de la indentación, y las mediciones de las longitudes de las diagonales de la huella se ocuparon para calcular su dureza con ayuda del modelo de indentación de Korsunsky [11], el cual es posible hacer un ajuste a los valores de dureza para extraer de los resultados el valor de dureza de los recubrimientos.

2.3.2. *Tribología*

Las pruebas tribológicas para los recubrimiento se realizaron en un microtribómetro de marca CSM Intruments, en la configuración ball-on-disc, usando una bola de acero 100Cr6 de 6 mm de

diámetro, con las siguientes condiciones de trabajo: 5N de carga normal, 5 cm/s de velocidad lineal, 50 metros de distancia y un radio de 7.5 milímetros.

2.3.3. *Perfilometría*

Para determinar el espesor total de los recubrimientos se empleó un perfilómetro Taylor Hobson, las mediciones se realizaron en un escalón generado en la superficie donde se encuentra el sustrato y comienza el recubrimiento, se realizaron 5 mediciones en el área del escalón.

2.3.4. *Resistividad eléctrica superficial*

Para evaluar la resistividad eléctrica superficial se usó el equipo Resistivity Test Fixture modelo 8009 acoplado a un electrómetro/medidor de alta resistencia ambos de la marca Keithley, con ayuda del software Hi-R test 6517, el cual se ubica en MICRONA-UV. Se realizaron 8 lecturas de 10 segundos cada una usando voltajes alternativos de: 5, 10, 20, 35 y 50, el tipo de medición fue superficial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La microdureza Vickers fue de mucha importancia para conocer como se llevo a cabo una mejora superficial del acero inoxidable 316L y fue evaluado, obteniendo un valor de 218 HV muy similar a los valores reportados en la literatura que son aproximados a 213 ± 5 HV [12], para determinar la microdureza de los recubrimientos multicapas de Hf/HfN, se usó un barrido de cargas desde las más pequeñas 0.003 hasta 2.0 Kg_f, e indentando 4 veces por carga, esto con la finalidad de aplicar el modelo de indentación propuesto por Korsunsky [11], donde se les realizó un ajuste y se obtuvieron los valores de dureza presentados por el recubrimiento, ya que este modelo permite separar la dureza del sustrato de la dureza del recubrimiento. Las durezas alcanzadas para los recubrimientos fueron 6.57, 6.71, y 5.89 GPa para W1, W2 y W3 respectivamente.

Los valores de dureza de los recubrimientos en los tres casos superaron el valor de la dureza del sustrato en más de 3 ordenes de magnitud, debido a que W1 que cuenta con 8 capas individuales logró incrementar la dureza superficial, esto tuvo una tendencia pues cuando se

incrementan las interfases de capas individuales fue benéfico, ya que W2 obtuvo el máximo valor de dureza el cual tiene 16 capas individuales de Hf/HfN, no obstante para W3 no se conservo esta tendencia pues el valor de dureza disminuyo, lo cual probablemente se deba a un espesor critico del total del recubrimiento.

Se realizaron mediciones de perfilometría previo a la caracterización de resistividad eléctrica, la cual consistió en mediciones en el escalón generado por la cinta kapton adherida pre-depósito y retirada posdepósito, fue posible medir el espesor total de los recubrimientos, los valores fueron de 3.51, 3.27, y 3.45 μm para W1, W2, y W3 respectivamente. La resistividad eléctrica superficial fue medida con los recubrimientos depositados sobre silicio, la cual nos mostró que los recubrimientos presentan una alta resistividad eléctrica a pesar que se intercalaron capas metálicas con cerámicas, el valor máximo se obtuvo para W2 con $6.55\text{E}+06$ ohm-sq, la cual cuanta con un sistema de 16 capas, y para el mínimo fue para W1 con $1.19\text{E}+06$ ohm-sq. Los datos se pueden observar de mejor manera en la Tabla 1 que se muestra a continuación.

Tabla I. Espesores, resistividad eléctrica superficial y microdureza de los recubrimientos Hf/HfN.

Recubrimiento	Capas	Espesor μm	Resistividad $\Omega\cdot\text{sq}$	Microdureza GPa
W1	8	3.51	$1.19\text{E}+06$	6.57
W2	16	3.27	$6.55\text{E}+06$	6.71
W2	32	3.45	$4.97\text{E}+06$	5.89

El desempeño tribológico fue evaluado mediante la configuración ball-on-disc, su comportamiento fue al esperado al reducir el coeficiente de fricción (COF) comparado con el COF del 316L que para esas condiciones es de 0.600, y con los recubrimientos fue posible su reducción aproximado en un 20% para todos los casos, se obtuvo para W2 la mayor reducción con un coeficiente de fricción de 0.445, como se puede observar más gráficamente el desempeño del recubrimiento W2 con respecto al 316L en la Figura 1.

La evolución de el coeficiente de fricción del recubrimiento W2 demostró una mayor estabilidad con un COF más bajo desde las primeras etapas comparado con el COF del 316L, e incluso en hasta etapas finales donde la superficie ya lleva varios ciclos de trabajo, el

recubrimiento demostró una mayor protección, esto puede verse relacionado con el máximo valor de dureza presentado por el recubrimiento con 16 capas individuales, pero también pueden influir otros parámetros como morfología superficial, rugosidad, entre otros.

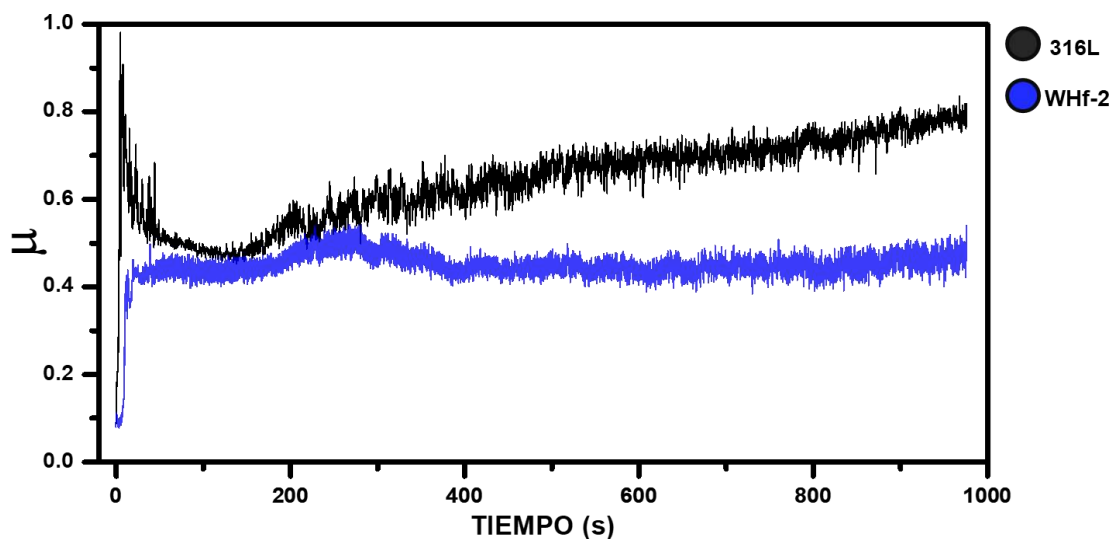


Figura 1. Desempeño tribológico del recubrimiento W2 con 16 capas individuales contra el acero 316L.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de los recubrimientos con arquitectura multicapas de Hafnio/Nitruro de Hafnio depositadas por la técnica de Sputtering con una metodología alternativa, al no usar calentamiento al sustrato para obtener material con baja cristalinidad y usando 3 variaciones en el número de capas individuales manteniendo un espesor total similar entre los recubrimientos, y sobresaliendo la aportación del hafnio como material protector de lo cual hay poca información reportada en la literatura.

Se obtuvieron espesores promedio de $\sim 3.4 \mu\text{m}$ de espesor total con valores muy similares entre sí, lo cual nos indicó que los cambios en su dureza y coeficiente de fricción fue influenciado por el número de capas individuales, logrando obtener un valor máximo de 6.71 GPa para el caso de 16 capas Hf/HfN donde mantuvo su alto valor de resistividad eléctrica en de 6.55 megaohm cuadro. Respecto a su desempeño tribológico fue el que más estable se mantuvo, con una reducción del coeficiente de fricción de más de un 20% comparado con el sustrato, lo cual es de mucha importancia pues nos da una idea que los recubrimientos pueden ser usados como material

protector, por su mejora superficial del AISI 316L. Por lo que se infiere que los recubrimientos son buenos candidatos para mejorar la resistencia a la corrosión en aceros.

5. AGRADECIMIENTOS

J.B Santaella González agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca para el CVU: 744482, y al programa de doctorado en Materiales y Nanociencia del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana.

6. REFERENCIAS

- [1] I O Tugay, A Hosseinzadeh, and G G Yapici *Mater. Today Proc.* (2021).
- [2] G Han, X Lu, Q Xia, B Lei, Y Yan, and C J Shang *J. Alloys Compd.* **748** 943 (2018).
- [3] S Zhang, J Liu, M Tang, X Zhang, and K Wu *J. Mater. Res. Technol.* **11** 519 (2021).
- [4] E Molavi, A Shanaghi, and P K Chu *J. Mater. Eng. Perform.* **27** 2216 (2018).
- [5] S Jannat, H Rashtchi, M Atapour, M A Golozar, H Elmkhah, and M Zhiani *J. Power Sources* **435** (2019).
- [6] M A Domínguez-Crespo, A M Torres-Huerta, E Rodríguez, A González-Hernández, S B Brachetti-Sibaja, H J Dorantes-Rosales, and A B López-Oyama *J. Alloys Compd.* **746** 688 (2018).
- [7] C Czettl, J Thurner, and U Schleinkofer *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **71** 330 (2018).
- [8] R Mareus, C Mastail, F Anđay, N Brunetière, and G Abadias *Surf. Coatings Technol.* **399** 126130 (2020).
- [9] C L Jiang, H L Zhu, K S Shin, and Y B Tang *Thin Solid Films* **632** 97 (2017).
- [10] Y S Fang, K A Chiu, H Do, and L Chang *Surf. Coatings Technol.* **377** 124877 (2019).
- [11] A M Korsunsky, M R McGurk, S J Bull, and T F Page *Surf. Coatings Technol.* **99** 171 (1998).
- [12] W M Tucho, V H Lysne, H Austbø, and A Sjolyst-kverneland *J. Alloys Compd.* **740** 910 (2018).

Recubrimientos de CeO₂ sobre la aleación AZ31 para su potencial uso como biomaterial: Efecto de la concentración en la resistencia a la corrosión.

CTS-O38

Expositor: S.E. Benito-Santiago¹, Responsable: E. Onofre-Bustamante^{1*}, R.M. Lozano-Puerto².

¹ CICATA-IPN, Unidad -Altamira, carretera Tampico-Puerto Industrial Altamira Km 14.5, Industrial Altamira, 89600 Altamira, Tamps.

² Centro de Investigaciones Biológicas, Margarita Salas c/ Ramiro de Maeztu, 9, 28040 Madrid, España.

*E-mail:: sandraebs21@gmail.com

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los materiales basados en magnesio (Mg) ha incrementado debido a su amplia aplicación en diversas áreas, incluyendo la de los biomateriales para implantes médicos temporales. El Mg es el cuarto catión más abundante en el cuerpo humano y es un material bioreabsorbible, colocándolo dentro de los materiales de uso como implantes temporales [1-2]. Sin embargo, el Mg se caracteriza por ser altamente reactivo, para contrarrestar esta desventaja se añaden elementos aleantes. El AZ31, aleación base Mg, presenta inconvenientes de alta velocidad de corrosión cuando es expuesto a condiciones fisiológicas [3]. Para aumentar la resistencia a la corrosión, se protege con recubrimientos biocompatibles, como el CeO₂, el cual exhibe propiedades antioxidantes, protectoras, antiinflamatorias y terapéuticas [4]. En el presente trabajo se recubrió la aleación AZ31 con CeO₂ con diferentes concentraciones a través de un tratamiento de conversión química (T.C.Q).

2. METODOLOGÍA

El acabado superficial de la aleación AZ31 se obtuvo con hoja de SiC 1200. Posteriormente, se anodizó la muestra con una solución 1 M de NaOH. Finalmente, se recubrió con CeO₂ la muestra con diferentes concentraciones: 0.001 M, 0.01 M y 0.1M, etiquetadas como AZ31 Aa, AZ31 Ab y AZ31 Ac, respectivamente. Por difracción de rayos X se realizó la caracterización estructural, posteriormente se evaluó electroquímicamente todos los recubrimientos utilizando una solución salina de Hank.

3. RESULTADOS

En la Figura 1, se muestran los diagramas de Nyquist de la muestra AZ31 y sus recubrimientos. La muestra AZ31 desnuda muestra solo un loop en altas frecuencias. Comparando la muestra anodizada con las que además que tienen recubrimiento de CeO₂, muestran un gran loop capacitivo, sin embargo, la

muestra AZ31 Ab presenta el comportamiento más resistivo que van desde altas a bajas frecuencias.

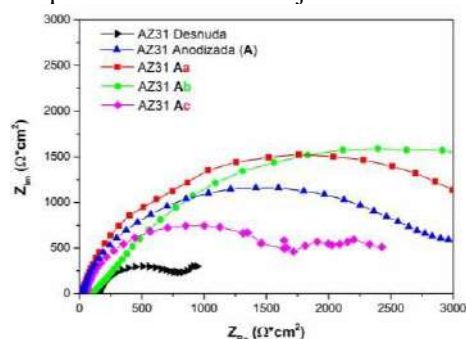


Figura 1. Diagrama de Nyquist de la aleación AZ31, anodizada y con recubrimientos de CeO₂.

4. CONCLUSIONES

En todos los experimentos se observó el aumento de la resistencia a la corrosión al incorporar el recubrimiento de CeO₂ sobre la muestra anodizada de AZ31. La concentración 0.01 M de CeO₂, muestra AZ31 Ab, presentó el mejor comportamiento de resistencia a la corrosión debido a su formación de manera uniforme sobre la superficie.

5. REFERENCIAS

- [1] M. Abdullah, *International Journal of Endocrinology*, 2018, 9041694, (2018)
- [2] G. Jorge, R. Q. Hou, *Bioactive Materials*, 3, 174, (2018)
- [3] M. Esmaily, J.E. Svensson, *Progress in Materials Science*, 89, 91, (2017)
- [4] A. L. Popov, N. R. Popova, *ACS Biomaterials Science&Engineering*, 4, 2453, (2018).

Estudio del Comportamiento de la Corrosión de los Aceros Inoxidables AM 350 y Custom 450 Pasivados en Medio Ácidos CTS-O39

J. M. Villegas Tovar¹, C. Gaona Tiburcio^{1*}, J. A. Cabral Miramontes¹, F. Estupiñán López¹, P. C. Zambrano Robledo¹, M. Lara Banda¹, P. O. Samaniego Gamez¹, F. Almeraya Calderón¹

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*E-mail: falmeraya.uanl.ciiia@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento de los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450 en medios corrosivos de NaCl al 5% y H₂SO₄ al 1%. Los cuales fueron pasivados en ácido cítrico y ácido nítrico, a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos. La técnica Electroquímica empleada fue Polarización potenciodinámica, utilizando un potenciostato/galvanostato/ZRA "Gill AC Instruments". Las demandas de corriente en solución de NaCl son de 10⁻⁴ mA/cm², mientras que las de H₂SO₄ están alrededor de 10⁻² y 10⁻³ mA/cm². También se realizó la determinación de la microestructura de los materiales establecidos, su morfología y composición química, a través de la microscopía óptica y microscopía electrónica de barrido. Se comprobó que el que ácido cítrico funciona como solución pasivante y en algunos casos la resistencia a la corrosión es equiparable con la del ácido nítrico.

Palabras Clave: Endurecibles por precipitación, Ácido Cítrico, Ácido Nítrico, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales más importantes y más utilizados en todas las industrias son los aceros inoxidable, estos son esencialmente aceros de bajo carbono con un contenido aproximadamente de 10%-20% de Cromo y de 8%-10% de Níquel. El alto contenido de cromo reacciona con el oxígeno, generando una película de óxido de cromo que protege al material evitando el deterioro del mismo y es auto reparable en presencia de oxígeno [1,2].

Estos aceros se clasifican en cinco diferentes familias; martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex y endurecibles por precipitación o PH (precipitation hardening). Cada una de estas familias tienen diferentes propiedades, los martensíticos son una parte de la serie 400 con una buena resistencia a la corrosión y gran ductilidad; los ferríticos también pertenecen a la serie 400 pero estos no se pueden tratar térmicamente y tienen una dureza moderada por lo cual se pueden usar para deformación en frío; los austeníticos son una familia bastante grande y se compone de dos series la 200 y la 300, la primera tiene una composición cromo, níquel y manganeso, mientras la segunda solo de cromo-níquel, aunque tengan composiciones y propiedades diferentes, también tienen características en común, entre las más señaladas es que no pueden tratarse térmicamente y su excelente resistencia a la corrosión; los dúplex son aleaciones cromo-níquel-molibdeno que forman cantidades aproximadamente iguales de ferrita y austenita, no pueden ser endurecidos por tratamientos térmicos, son magnéticos y tienen una buena soldabilidad; los endurecibles por precipitación son aleaciones hierro-cromo-níquel, se usan principalmente por sus elevadas características mecánicas, su buena maquinabilidad y resistencia a la corrosión [3].

Los aceros inoxidable endurecidos por precipitación se pueden clasificar según la microestructura que posean después del tratamiento térmico, ya que estos pueden ser austeníticos, semi-austeníticos o martensíticos; estos aceros ofrecen una alta resistencia mecánica y una resistencia a la corrosión superior en comparación a otros aceros inoxidable. Por su composición estos aceros inoxidable tienden a presentar precipitados que provocan efectos de endurecimiento dependiendo del tratamiento térmico que se use, la mayoría de estos precipitados forman fases intermetálicas ricas en níquel (Ni_3M), en niobio como $Fe_2(Mo, Nb)$ e incluso nitruros tipo Cr_2N . Debido a sus características las aplicaciones típicas incluyen pernos, pistones, válvulas, tuberías de combustible, pasadores, abrazaderas, conductos de purga de aire, alabes [4-7].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Proceso de Pasivación

Para el tratamiento de pasivación se acudió a la norma ASTM G967, tomando como variables de control la solución pasivante, la temperatura de pasivado y el tiempo de pasivado [8]. Las soluciones pasivantes utilizadas fueron ácido cítrico y ácido nítrico, una concentración de 15 y 20% en volumen respectivamente. Teniendo en cuenta la literatura y las investigaciones reportadas se optó por emplear tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos, así como también temperaturas de pasivación de 25 y 49°C [9-13].

2.2. Caracterización Microscópica

Con la finalidad de obtener la microestructura de los aceros inoxidable, se prepararon por la técnica de metalografía realizando el desbaste, pulido y ataque químico para revelar la microestructura por microscopía óptica (MO); para revelar la microestructura de los aceros inoxidable AM 350 y Custom 450 se realizó un ataque con los reactivos Kallin's y Fry's respectivamente [14]. Para identificar la composición química del material se empleó energía dispersiva de rayos X (EDS) acoplada a un Microscopio electrónico de Barrido (MEB).

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos los electrodos de trabajo utilizados fueron los aceros previamente pasivados, se utilizó un electrodo de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizó calomel saturado (SCE), todas las pruebas se realizaron a temperatura de 25°. Los electrolitos de trabajo fueron NaCl al 5% y H₂SO₄ al 1 % en peso, los cuales fueron preparados utilizando productos químicos grado reactivo analítico.

Se utilizó la técnica electroquímica de Polarización potenciodinámica, con un intervalo de polarización de -1000 a 1200 mV vs SCE a una velocidad de barrido de 60 mV/min. El equipo utilizado fue un potenciostato/galvanostato/ZRA "Gill AC".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscopia Óptica (MO)

En la figura 1a se observa la microestructura del acero inoxidable AM 350, la figura 1b se observa la microestructura del acero inoxidable Custom 450, las dos presentan una matriz martensítica, también presenta austenita retenida.

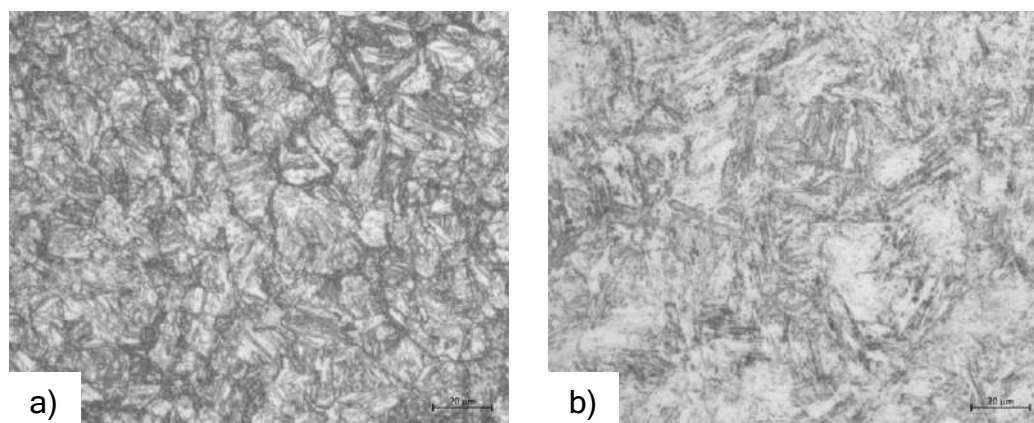


Figura 1. Microestructura del acero inoxidable a) AM 350 a 500X b) Custom 450 a 500X

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Con la técnica de Microscopia electrónica de barrido y el análisis dispersivo de energía de rayos X se pudo obtener la morfología de la microestructura de los aceros inoxidables, así como sus elementos característicos de la composición química.

En la figura 2 se puede observar la morfología del acero inoxidable AM 350, donde se presenta su estructura granular y sus límites de grano, en los recuadros rojo y azul se presenta la composición química determinada por EDS la cual para el cuadro rojo contiene principalmente Cr y Mo, los cuales favorecen la formación de ferrita; adicionalmente hay una pequeña cantidad de Ni, mientras que para el recuadro azul está formado por menores cantidades de Cr y Mo, pero con

una cantidad mayor de Ni, el cual es un ayuda con la formación de austenita en estos aceros; aumentando la región en el diagrama y hace que sea estable esta microestructura a temperatura ambiente.

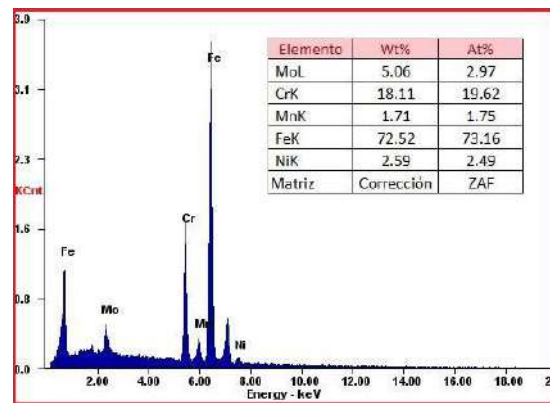
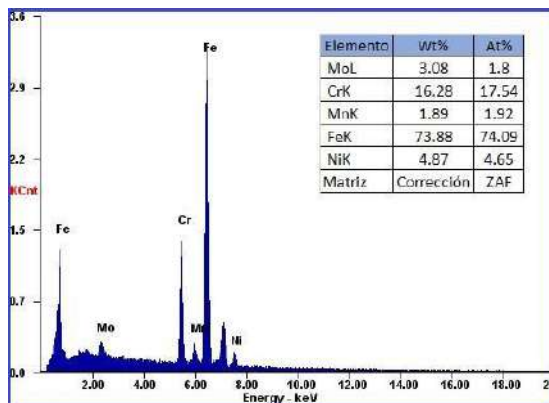
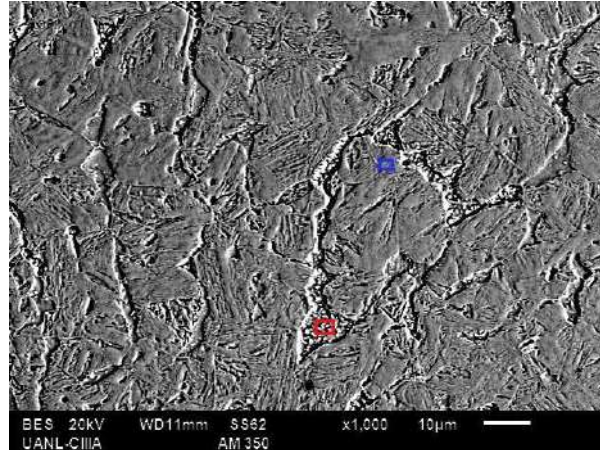


Figura 2. Microestructura en MEB-EDS del acero inoxidable AM 350 a 1000X

En la figura 3 se puede observar la morfología del acero inoxidable Custom 450, donde se observa su estructura granular y sus límites de grano, así como los elementos de su composición (Ni, Cr, Fe, Mo), la comparación entre los dos microanálisis, uno puntual y otro de área; se presenta en el de área (Azul) una composición típica del Custom 450, mientras que el puntual (Rojo) muestra una composición típica de precipitados de Niobio, estos precipitados son muy comunes en este tipo de aceros inoxidables; ya que son estos los encargados de mejorar sus prestaciones mecánicas.

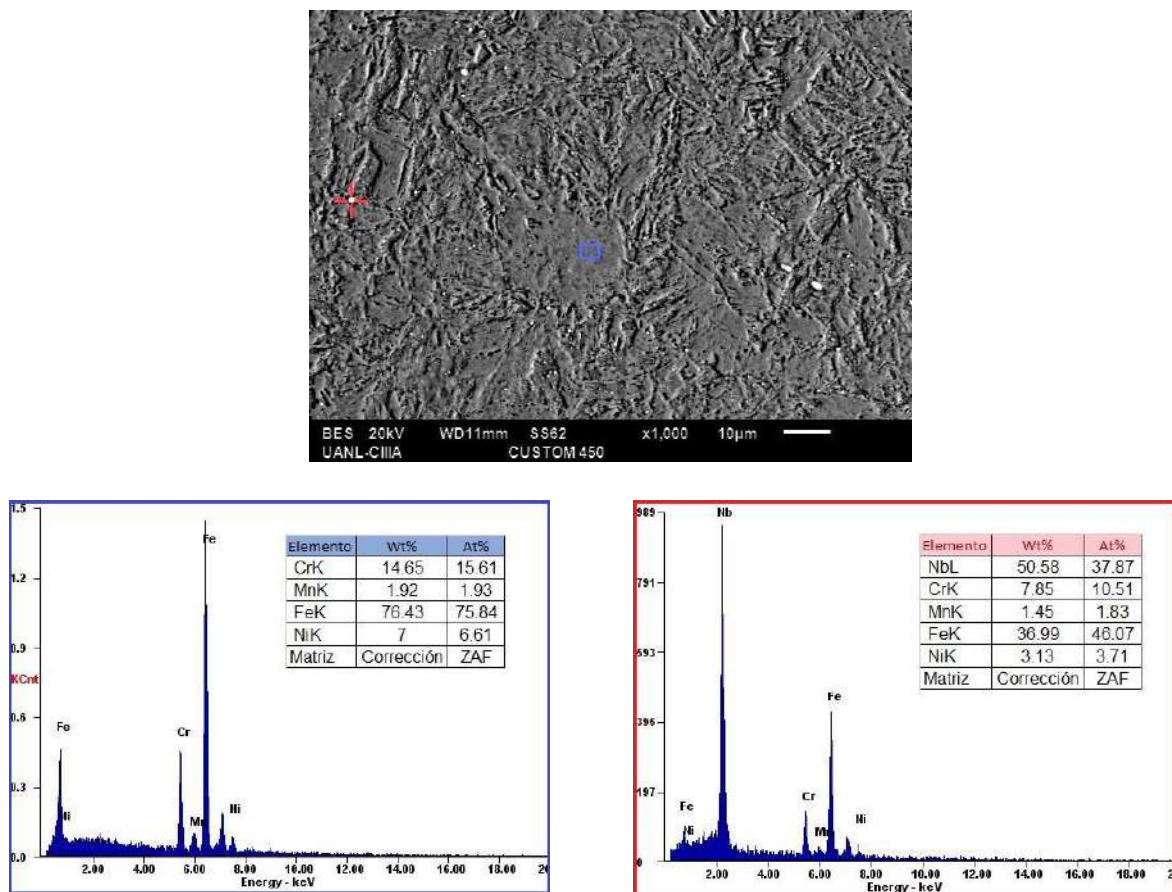


Figura 3. Microestructura en MEB-EDS del acero inoxidable Custom 450 a 1000X

3.3. Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP)

Esta técnica electroquímica permite determinar la presencia de la región de pasivación en los aceros. A continuación, se presenta el análisis de los resultados obtenidos para los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450, pasivados en ácido cítrico y nítrico; expuestos a diferentes medios.

Cloruro de Sodio (NaCl)

Las CPP mostradas en la Figura 4 presentan el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AM 350 pasivado en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de 25°C y 49°C, evaluado en NaCl. Se puede observar que tanto la rama anódica como catódica presentan activación, en todos los casos se presentan potenciales de corrosión más nobles en las muestras pasivadas en ácido

nítrico. En ninguno de los casos se presenta una capa pasiva estable a pesar de sus altos potenciales de picado. Todas las muestras presentan densidades de corrosión del orden de 10^{-4} .

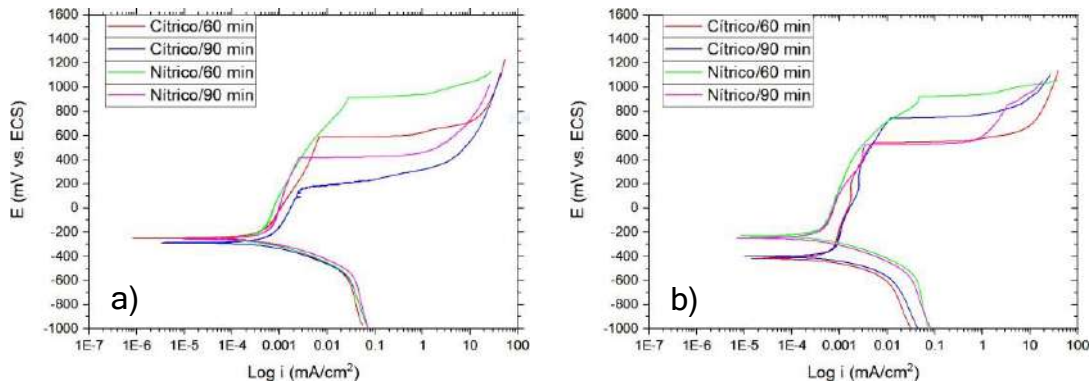


Figura 4. CPP del acero inoxidable AM 350 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en NaCl al 5%

Las CPP mostradas en la Figura 5 presentan el comportamiento electroquímico del acero inoxidable Custom 450 pasivado en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de 25°C y 49°C, evaluado en NaCl. En todas las curvas se observa un control mixto, donde la zona catódica presenta activación y la zona anódica presenta una zona de pasivación. Todas las curvas presentan potenciales más nobles en las muestras pasivadas en ácido nítrico. El Custom 450 presenta una capa pasiva más definida en comparación al AM 350 visto anteriormente. Todas las muestras presentan densidades de corrosión del orden de 10^{-4} . Las muestras que se pasivaron a 25°C presentan potenciales de picado muy similares, sin embargo, las que fueron pasivadas a 49°C y ácido nítrico presentan un aumento en el potencial de picado.

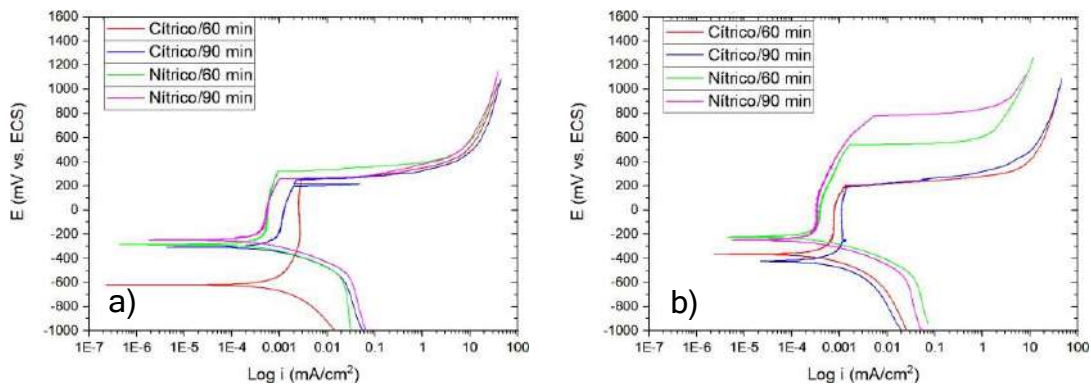


Figura 5. CPP del acero inoxidable Custom 450 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en NaCl al 5%

Ácido Sulfúrico (H_2SO_4)

La Figura 6 presenta el comportamiento electroquímico del acero inoxidable AM 350 y La Figura 7 presenta el comportamiento electroquímico del acero inoxidable Custom 450 pasivados en ácido cítrico y nítrico a una temperatura de 25°C y 49°C , evaluado en H_2SO_4 . En todas las curvas se observa un control mixto, donde la zona catódica presenta activación y la zona anódica presenta mecanismos de activación, pasivación, transpasivación y pasivación secundaria en el caso de la Figura 7. Todas las curvas presentan potenciales de corrosión y potenciales de picado muy similares, alrededor de 300 mV y 800 mV respectivamente. Las densidades de corrosión tienen potenciales del orden de 10^{-2} y 10^{-3} . Todas las CPP presentan zonas de pasivación bien definidas y más es estables que las evaluadas en NaCl . Estas muestras presentan los mayores valores resistencia a la corrosión R_{PT} .

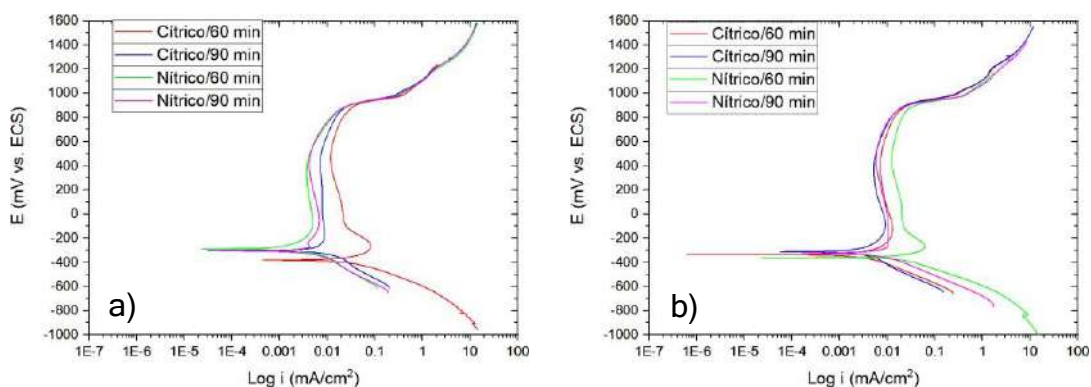


Figura 6. CPP del acero inoxidable AM 350 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en H_2SO_4 al 1%

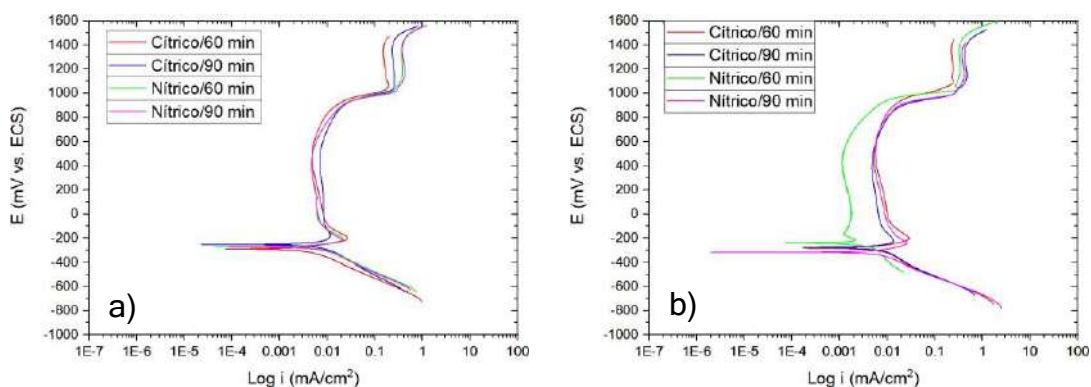


Figura 7. CPP del acero inoxidable Custom 450 pasivado a una temperatura de: a) 25°C y b) 49°C evaluado en H_2SO_4 al 1%

La Tabla 1 y 2 presentan los parámetros electroquímicos para los aceros inoxidables AM 350 y Custom 450 respectivamente, pasivados en ácido cítrico y nítrico, expuestos en NaCl y H₂SO₄. Se muestra que en cloruro de sodio se tiene sistemas menos activos, se tiene velocidades de corrosión más bajas. Mientras que en los sistemas con ácido sulfúrico se muestran sistemas más activos con velocidades de corrosión más altas.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP del acero inoxidable AM 350

		Medio Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E _{CORR} (mV)	i _{CORR} (mA/cm ²)	E _{PIT} (mV)	R _{PIT} (mV)	i _{PROT} (mA/cm ²)
AM 350	Cloruro de Sodio	Ácido Cítrico	25	60	-249	2.96E-04	586	337	-
				90	-288	4.87E-04	153	135	-
			49	60	-417	4.12E-04	539	122	-
				90	-402	4.04E-04	742	340	-
		Ácido Nítrico	25	60	-258	3.13E-04	906	648	-
				90	-257	3.38E-04	417	160	-
			49	60	-231	2.61E-04	921	690	-
				90	-250	2.56E-04	522	272	-
	Ácido Sulfúrico	Ácido Cítrico	25	60	-383	5.14E-02	765	382	2.01E-02
				90	-301	4.75E-03	773	472	7.79E-03
			49	60	-338	6.24E-03	844	506	7.67E-03
				90	-312	2.56E-03	853	541	5.48E-03
		Ácido Nítrico	25	60	-289	1.55E-03	777	488	4.12E-03
				90	-307	2.91E-03	784	477	5.38E-03
			49	60	-361	2.70E-02	832	471	1.52E-02
				90	-327	5.88E-03	853	526	7.01E-03

Tabla 2. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP del acero inoxidable Custom 450

		Medio Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm ²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)	i_{PROT} (mA/cm ²)
Custom 450	Cloruro de Sodio	Ácido Cítrico	25	60	-619	8.29E-04	251	368	2.58E-03
				90	-307	5.93E-04	249	58	1.18E-03
			49	60	-369	3.68E-04	203	166	7.27E-04
				90	-423	5.65E-04	194	229	1.11E-03
		Ácido Nítrico	25	60	-285	3.02E-04	315	30	5.28E-04
				90	-247	2.27E-04	260	13	4.99E-04
	49		60	-223	1.86E-04	536	313	3.98E-04	
			90	-248	1.95E-04	777	529	3.37E-04	
	Ácido Sulfúrico	Ácido Cítrico	25	60	-291	1.03E-02	811	520	7.25E-03
				90	-254	6.91E-03	749	495	8.23E-03
			49	60	-283	1.62E-02	811	528	9.33E-03
				90	-276	7.83E-03	801	525	6.16E-03
Ácido Nítrico		25	60	-272	1.16E-02	844	573	6.00E-03	
			90	-273	1.16E-02	844	571	6.00E-03	
		49	60	-241	1.35E-03	868	627	1.50E-03	
			90	-317	9.51E-03	853	536	9.26E-03	

4. CONCLUSIONES

- El ácido cítrico funciona como solución pasivante para los aceros inoxidables Am 350 y Custom 450, ya que los resultados muestran una buena resistencia a la corrosión e incluso en algunos casos equiparable con el ácido nítrico.
- A pesar de que en los dos medios evaluados se presentan densidades de corrosión bajas, las muestras pasivadas en ácido nítrico presentan potenciales de picado mucho más altos que las muestras pasivadas en ácido cítrico.
- A pesar de usar dos aceros inoxidables, dos medios pasivantes, parámetros de tiempo y temperaturas diferentes, todas las muestras evaluadas en NaCl presentan densidades de

corrosión del orden de 10^{-4} , por lo cual se recomienda usar tiempos y temperaturas más elevados con el fin de encontrar los parámetros óptimos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME).

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA).

A todo el Cuerpo Académico UANL-CA-316, Dr. Facundo Alemeraya, Dr. José Ángel Cabral, Dra. Citlalli Gaona, Dr. Francisco Estupiñan y Dra. Maria Lara.

6. REFERENCIAS

- [1] Andersen, Phillip J. (2020). Biomaterials Science || Stainless Steels., United States, 249–255.
- [2] Mouritz. A.P. (2012). Introduction to aerospace materials, Woodhead Publishing, Reino Unido.
- [3] Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable CENDI. (2002). Manual 1. Clasificación y Características Acero Inoxidable. México.
- [4] A, Padilha., R, Lesley., P, Rios., (2007). Stainless steels heat treatment (Chapter 12). Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition. 695-739.
- [5] Chen. C.Y; Yen. H.W; Kao. F.H; Li. W.C; Huang. C.Y; Yang. J.R; Wang. S.H. (2009). Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides., 499(1-2), 162–166
- [6] Wang. J; Zuo. R.L; Sun. Z.P; Li. C; Liu. H.H; Yang. H.S; Shen. B.L; Huang. S.J. (2005). Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5., 55(3), 234–240.
- [7] R.J.H, Wanhill. (2011). Stress Corrosion Cracking || Stress corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles., 608-650

- [8] ASTM A967. (2000). Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. ASTM International
- [9] SAE AMS 2700F. (2018). Passivation of Corrosion Resistant Steels. Aerospace Material Specification. SAE International
- [10] Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. *Plating and surface finishing*, 90(3), 20-25
- [11] Lewis, P. L., Kolody, M., & Curran, J. (2013). Alternative to Nitric Acid for Passivation of Stainless Steel Alloys. NASA Technical Reports
- [12] Lara-Banda, M., Gaona-Tiburcio, C., Zambrano-Robledo, P., Delgado-E, M., Cabral-Miramontes, J. A., Nieves-Mendoza, D., Maldonado-Bandala, E., Estupiñan-López, F., G Chacón-Nava, J., & Almeraya-Calderón, F. (2020). Alternative to Nitric Acid Passivation of 15-5 and 17-4PH Stainless Steel Using Electrochemical Techniques. *Materials (Basel, Switzerland)*, 13(12), 2836. <https://doi.org/10.3390/ma13122836>
- [13] Lara Banda, M. (2018). Caracterización electroquímica de la pasivación de aceros inoxidable empleados en la fabricación de fuselajes de helicópteros [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]
- [14] ASTM-E3. (2001). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International.

EFFECTO INHIBITORIO DE LA CORROSIÓN DE EXTRACTOS DE SARGAZO EN ACERO AL CARBÓN EN HCL CTS-O42

G. I. Serrano Villanueva¹, J. Uruchurtu Chavarín^{2*}

¹UAEM 1.

² CIICAp 2.

etc..

*E-mail: juch25@uaem.mx

RESUMEN

Este estudio muestra el efecto inhibitorio de la corrosión de los extractos de sargazo originario del mar del caribe, en un acero al carbón en 0.5M de HCl. La evaluación del efecto inhibitorio se llevó a cabo mediante técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización potenciodinámica (PDP). La máxima eficiencia de los dos extractos se registró con concentraciones de 50ppm del extracto de hexano y 100ppm para el extracto de diclorometano con eficiencias de 87% y 90% respectivamente por EIS.

Palabras Clave: sargazo, acero al carbón, corrosión, inhibidor.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión se refiere al proceso de deterioro de un material y su interacción con el medio que lo rodea, presentándose de manera diferente para cada material, puede ser influenciada por temperatura, concentración de reactivo, esfuerzo mecánico o bien la erosión. Se puede presentar en materiales metálicos y no metálicos. Sin embargo, cuando se habla de corrosión generalmente se refiere al proceso del ataque químico sobre los metales debido a los materiales metálicos tienen electrones libres los cuales interactúan con los agentes oxidantes libres en el medio [1]. El proceso de corrosión representa enormes pérdidas económicas, por ejemplo, en USA representa alrededor del 3% del PIB pero no solamente representa pérdidas económicas, también puede causar pérdidas humanas [2]. Debido a esto es importante el mantenimiento constante así como también algún tipo de barrera superficial como pueden ser los inhibidores.

Los inhibidores tienen gran aceptación en industrias debido a sus propiedades corrosivas además que, a diferencia de otros procesos para combatir la corrosión, se aplica en pequeñas cantidades [3]. Sin embargo, el generar inhibidores cada vez más resistentes se deja de lado el daño que puede causarle al medio ambiente, por lo que actualmente se busca la generación de inhibidores orgánicos a base de productos naturales que sean eficientes contra el proceso de la corrosión y al mismo tiempo sean amigables con el ambiente [2, 4].

A partir del año 2011 se detectó en el mar Caribe apariciones atípicas de sargazo pelágico o flotante, aproximadamente 20 millones de toneladas, principalmente de las especies *Sargassum natans* y *Sargassum fluitans* [5]. El sargazo acumulado en las playas se descompone produciendo ácido sulfhídrico (H_2S) emitiendo un olor fétido pudiendo llegar a ser tóxico para los humanos de igual forma afecta a los ecosistemas, especies de alto valor biológico, la pesca y el turismo en las playas el cual representa el 9% de PIB de cada país del Caribe [6].

Es por eso que en este proyecto se busca generar un inhibidor orgánico a base de sargazo originario del mar Caribe.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de extractos

2.1.1. *Obtención de extractos*

El sargazo se colectó en el estado de Quintana roo, se lavó con agua para retirar el exceso de arena posteriormente se dejó secar durante una semana en un cuarto techado a temperatura ambiente, una vez seco se trituro se pesó teniendo 1kg de sargazo. La extracción se realizó mediante un equipo soxhlet utilizando solventes orgánicos en orden de polaridad creciente: hexano, diclorometano (CH_2Cl_2), etanol (EOH) y etanol-agua (acuoso).

2.1.2. *Preparación de electrodos*

Se cortaron 5 pedazos de 1cm de largo de una varilla de acero al carbón a los cuales fueron lijados con un cepillo de fierro hasta eliminar todo producto de corrosión sobre la superficie del metal, cada pedazo se soldó a un alambre de cobre calibre 8 y 15cm de largo con una soldadura de estaño- plomo en conjunto de pasta para soldar. Posteriormente se encapsularon utilizando PVC de ½” de diámetro y 3cm de largo, sujetos a una base de plástico con ayuda de cinta gris para ductos una vez colocados los pedazos de acero se rellenaron los tubos con resina epóxica cristal, dejándose secar durante 24h, una vez desmontadas las probetas fueron devastadas de la zona expuesta con papel esmeril grado 240, 400, 500, 600, 800, 1000, 1500, 2000, finalizando con alúmina y paño hasta obtener el grado espejo.

2.1.3. *Técnicas electroquímicas*

Se utilizó una celda electroquímica que consiste en: 2 electrodos de trabajo de acero al carbón pulidas a grado espejo, un electrodo de referencia de calomel, un electrodo auxiliar de grafito y un medio electrolito de HCl 0.5M. La celda se conectó a un potencióstato Gill AC (ACM Instruments), software Sequencer, en el cual se evaluó mediante técnicas de espectroscopia de electroquímica (EIS), Ruido electroquímico (EN) y curvas de polarización potenciodinámica (PDP). Los extractos fueron evaluados en concentraciones diferentes (25,50 y 100ppm), cabe resaltar que cada prueba electroquímica se realizó por duplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el diagrama Nyquist en el cual se puede observar el blanco en comparación con las concentraciones del extracto hexánico donde se puede observar que la concentración de 25ppm con un semicírculo con más amplitud lo cual se puede suponer un mayor efecto inhibitorio contra la corrosión en HCl 0.5 M.

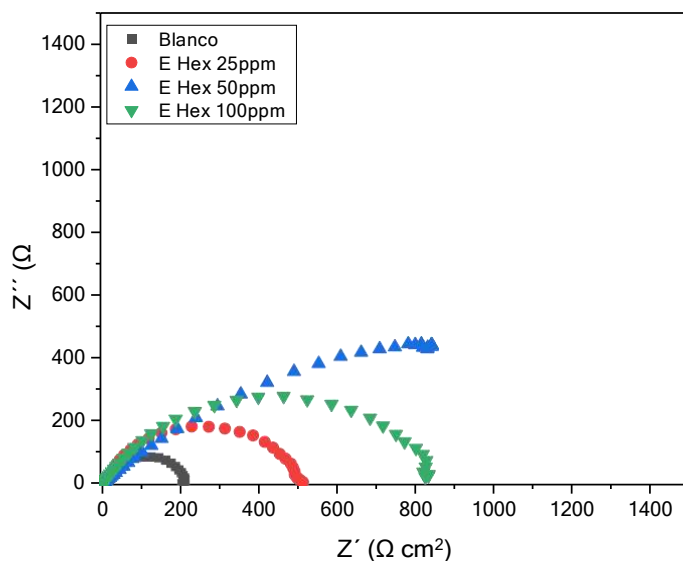


Figura 1. Diagrama Nyquist muestra la comparación del extracto hexánico y el blanco..

En la figura 2 se muestra el diagrama Bode el cual el comportamiento de 50ppm y el de 100ppm es muy similar.

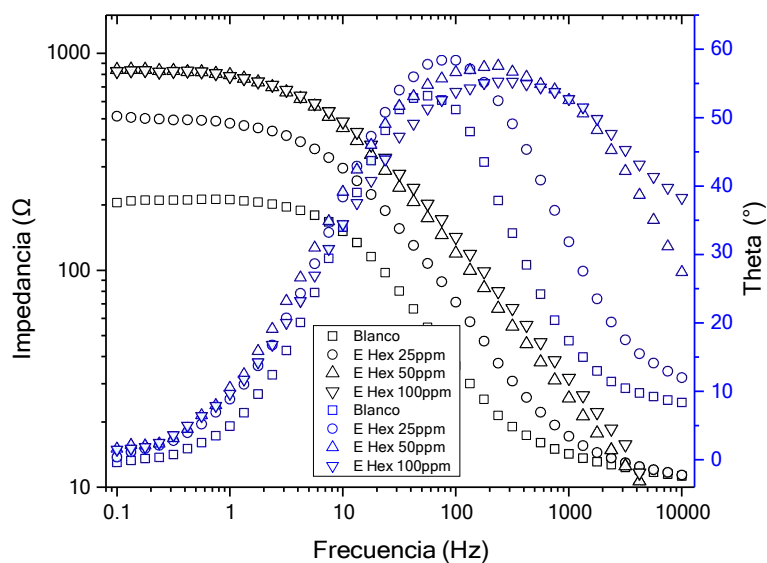


Figura 2. Diagrama Bode muestra la comparación del extracto hexánico y el blanco.

La Figura 3 muestra el diagrama Nyquist correspondiente a la comparación del blanco con las concentraciones del extracto de diclorometano donde se puede observar que la concentración de 100ppm con un semicírculo con mucho más amplitud que las demás concentraciones lo cual se puede suponer un mayor efecto inhibitorio contra la corrosión en HCl 0.5 M.

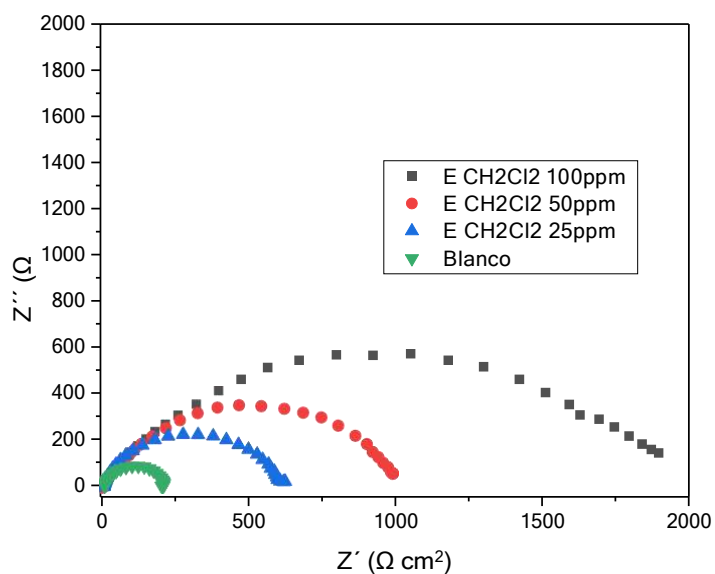


Figura 3. Diagrama Nyquist muestra la comparación del extracto de diclorometano y el blanco.

La Figura 4 muestra el diagrama Bode fase complementando el diagrama Nyquist, donde se puede observar una mayor amplitud en el ángulo, así como surge más arriba en el eje y. en comparación a las demás concentraciones

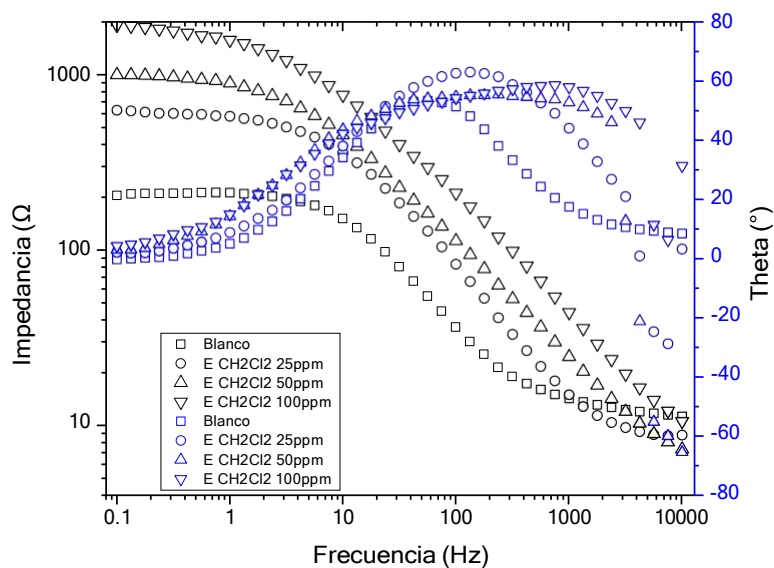


Figura 4. Diagrama Bode muestra la comparación del extracto hexánico y el blanco.

Los resultados más favorables como vimos anteriormente se presentan en el extracto hexánico con una concentración de 50ppmy diclorometano con 100ppm. A continuación, en la Tabla I se presentan los valores de resistencia a la polarización (R_p), resistencia al ruido (R_n) y las eficiencias de cada concentración.

Tabla I. Comparación de R_p , R_n y eficiencias de las mejores concentraciones.

Extracto	R_p ($\Omega\text{-cm}^2$)	R_n (Ω)	Eficiencia (%)
Blanco	199	702	0
E. hexano (50) ppm	1519	8818	87
E. CH_2Cl_2 (100ppm)	2023	1029	90

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación del extracto del sargazo: hexano de 50ppm con una eficiencia de 87% y 100ppm con eficiencia de 90%, mostraron tener un efecto inhibitorio contra la corrosión para acero al carbón en HCl 0.5M

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto P43984-Q.

6. REFERENCIAS

- [1] C. G. Dariva and A. F. Galio, *Corrosion inhibitors – principles, mechanism and applications : developments in corrosion protection*, p. 365, M. Aliofkhazraei, Croatia, Vol. 16. (2014).
- [2] D. R. Askeland, W. J. Wright, *ciencia e ingeniería de los materiales*, p. 800, Cengage Learning, Av. Santa fe núm. 505 piso 12, Col. Cruz Manca, Santa Fe, C.P. 05349, México, DF, (2017).
- [3] M. Znini, *Application of Essential Oils as green corrosion inhibitors for metals and alloys in different aggressive mediums*, p. 106, Vol. 3, *Arabian journal of medicinal & aromatic plants*, (2019).
- [4] M. Shahid, *corrosion protection with eco-frendly inhibitors*, p. 1, Vol. 2, *advances in natural sciences:nanoscience and nanotechnology*, (2017).
- [5] A. Aguirre, *El sargazo en el caribe Mexicano: de la negación y el voluntarismo a la realidad*, p.1- 12, *Sustentabilidad, Gaceta Digital del Centro Interdisciplinario de Biodiversidad y Ambiente A. C. CeIBA*, (2019).
- [6] CINVESTAV, *Arribazones de sargazo en el caribe: interacción humano- medioambiente*, p.1- 7, *avance y perspectiva*, (2019).

DIVISIÓN 7

Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE)

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS SOPORTADOS EN ÓXIDO DE GRAFENO PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO EN MEDIO ÁCIDO CAE-O1

V. A. Medina Rojano¹, M. G. Montes de Oca¹, M. Romero Romo¹, M. Palomar Pardave¹, E. M. Arce Estrada².

¹ Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CDMX, C.P. 02200, México.

² Instituto Politécnico Nacional ESQIE, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales, CDMX 07738, México.

*E-mail: mgmy@azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron electrocatalizadores bimetálicos base paladio soportados sobre óxido de grafeno por el método de impregnación, para la evaluación de la electrooxidación de ácido fórmico en medio ácido (REAF). Los electrocatalizadores fueron evaluados fisicoquímicamente mediante las técnicas de difracción de rayos X (XRD) y microscopía electrónica de barrido (SEM), para conocer composición química, distribución sobre el soporte y tamaño de cristal. La evaluación de la actividad electrocatalítica se efectuó mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) empleando el parámetro electroquímico conocido como densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}).

Palabras Clave: Paladio, Electrocatalizador, Electrooxidación de ácido fórmico.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los desarrollos más importantes en el sector energético que se han llevado a cabo son dirigidos a las tecnologías de celdas de combustible (CsC), esto se debe a las crecientes fluctuaciones en los precios del petróleo y a la necesidad de reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, p. ej. dióxido de carbono (CO_2). Los proyectos de investigación más recientes han sumado esfuerzos al desarrollo de CsC de baja temperatura, porque generan energía eléctrica a partir de energía química a temperaturas menores de $100\text{ }^\circ\text{C}$ y con la ventaja de no generar emisiones de contaminantes o generar una cantidad muy inferior que otros dispositivos.

Las CsC son una opción de energía limpia, sin ruido, confiable y de alta eficiencia. Estos dispositivos electroquímicos tienen una mayor repercusión en países desarrollados y las investigaciones son enfocadas a la obtención de electrocatalizadores eficientes, con tiempos de vida largos y de bajo costo [1].

Técnicamente, las CsC son dispositivos electroquímicos que, en presencia de un electrocatalizador, convierten directamente y de manera continua, la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante un proceso que aprovecha la entalpía libre interna del combustible a temperatura de operación [2]. Las CsC presentan un rendimiento elevado, con eficiencias que oscilan entre 60-70 % en promedio. La conversión electroquímica asegura un elevado rendimiento en el proceso de transformación energética. La función principal de este dispositivo es la conversión de una reacción química en energía eléctrica. [3-5].

Figura 1, muestra una celda de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFCs), donde ocurren las reacciones de oxidación de hidrógeno y reducción de oxígeno en los electrodos.

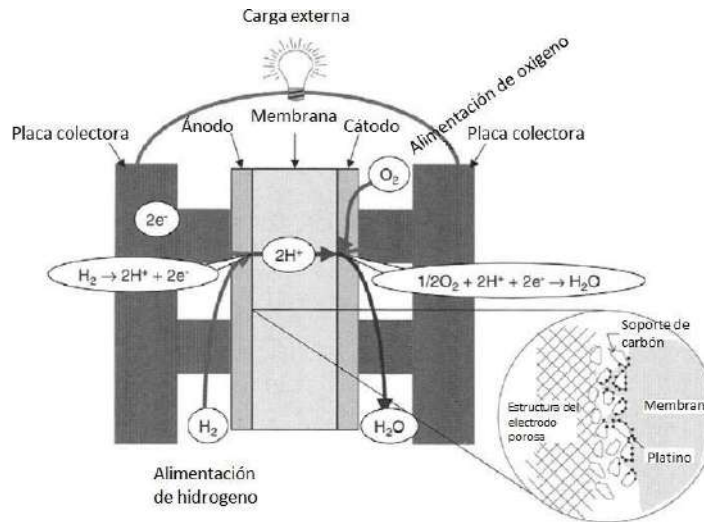


Figura 1. Esquema de una Celda de Combustible de Intercambio Protónico [6].

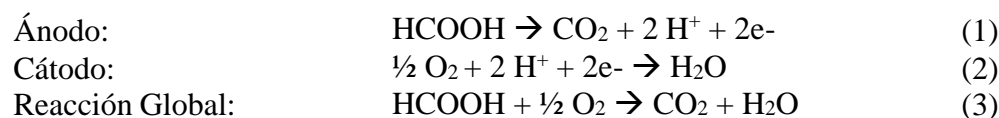
La Oficina para Eficiencia Energética y Energía Renovable de los E.U. (U.S. Office of Energy Efficiency and Renewable Energy) clasifica los distintos tipos de CsC enunciados a continuación:

- CsC de membrana de intercambio protónico (PEMFCs).
- CsC de alcohol directo (DAFCs).
- CsC alcalina (AFCs).
- CsC de ácido fosfórico (PAFCs).
- CsC de carbonato fundido (MCFCs).
- CsC de óxido sólido (SOFCs).

Dentro del ascenso y desarrollo de las DAFCs, se ha hecho uso de combustibles en forma líquida y vapor. Las PEM han trabajado con electrolitos líquidos para distintas aplicaciones en las CsC. Los líquidos empleados pueden ser Etanol, Metanol, Ácido fórmico, 2-Propanol, Hidracina, Dimetiléter, Etilenglicol, por mencionar algunos, los cuales se oxidan en el compartimiento del ánodo. Sin embargo, los principales obstáculos que han frenado el desarrollo y las aplicaciones para las DAFCs, incluyen el entrecruce del alcohol en la membrana de intercambio protónico desde el ánodo al cátodo que limita el rendimiento de la celda debido al potencial mixto causado por la

oxidación del combustible en el cátodo, la actividad relativamente baja y los mecanismos de reacción complejos en la gran mayoría de los alcoholes empleados[7-11].

El ácido fórmico es un combustible líquido a temperatura ambiente considerado como electrolito fuerte, presenta una toxicidad reducida. La REAF es de gran interés para su estudio ya que presenta la ventaja de efectuarse con una cinética de reacción rápida y la disminución del entrecruzamiento de combustible. En las reacciones 1 y 2 se presentan la oxidación y reducción que ocurren en la DFAFCs, teniendo como reacción global (ver la reacción 3), ácido fórmico y oxígeno forman dióxido de carbono y vapor de agua [12-14].



Por mencionar alguna clasificación de los electrocatalizadores algunos autores los categorizan por su naturaleza [15]. Electrocatalizadores de Pt y base Pt incorporando algún metal de transición, para mejorar su rendimiento catalítico y reducir su coste. Electrocatalizadores de Pd y base Pd por sus propiedades intrínsecas similares a las propiedades del Pt, su bajo coste en comparación, y presentar mejor tolerancia al envenenamiento por CO (mecanismo bifuncional y/o efecto ligando). Electrocatalizadores de metales no nobles, para reducir aún más los costes, libres de Pt y Pd. Por ejemplo, óxidos de metales de transición, sulfuros y nitruros metálicos. Electrocatalizadores libres de metales y dopados con heteroátomos de materiales de carbono.

Pd se ha empleado como electrocatalizador para la REAF, por su naturaleza electrónica y estructural, adicionalmente permite inhibir sobre su superficie la adsorción de especies CO_{ads} . La REAF depende del tamaño de partícula presente en el electrocatalizador, así como de la orientación de los planos cristalográficos, por ejemplo, el plano (100) presenta principalmente un mecanismo de oxidación por la vía directa (deshidrogenación) [16]. A medida que el tamaño de partícula es menor el área superficial es más grande por lo tanto existe una mayor presencia de sitios activos que oxidan con mayor facilidad al combustible. Al cabo de algunos ciclos catalíticos durante la REAF, el número inicial de sitios activos durante la reacción se desfavorece y disminuye, implicando que disminuya la densidad de corriente debido a la superficie afectada por la presencia de especies de CO_{ads} [17, 18].

Actualmente existen un sin número de publicaciones acerca de la síntesis y caracterización de nanomateriales novedosos los cuales enriquecen al conocimiento humano en distintas disciplinas científicas y tecnológicas de distintas sociedades. Principalmente en las tecnologías de DAFCs y, en casos particulares DFAFCs y DMFCs. Los requisitos necesarios que deben presentar los electrocatalizadores para ser considerados como candidatos, es contar con actividad catalítica, selectividad, estabilidad, área superficial, sitios activos, baja carga metálica, resistencia mecánica y porosidad. La investigación en las CsC ha progresado, se han desarrollado distintos métodos químicos y físicos para preparar electrocatalizadores.

Por mencionar alguna clasificación de los electrocatalizadores algunos autores los categorizan por su naturaleza como los electrocatalizadores de Pt y base Pt incorporando algún metal de transición, para mejorar su rendimiento catalítico y reducir su coste. Los electrocatalizadores de Pd y base Pd por sus propiedades intrínsecas similares a las propiedades del Pt, su bajo coste en comparación, y presentar mejor tolerancia al envenenamiento por CO (mecanismo bifuncional y/o efecto ligando). También los electrocatalizadores de metales no nobles, para reducir aún más los costes, libres de Pt y Pd. Por ejemplo, óxidos de metales de transición, sulfuros y nitruros metálicos, electrocatalizadores libres de metales y dopados con heteroátomos de materiales de carbono.

Los electrocatalizadores base Pd están sintetizados por distintos métodos, los cuales permiten modificar sus formas y propiedades según las características necesarias a la aplicación misma con una buena actividad y estabilidad a un bajo coste [19-21]. Sarma y colaboradores han estudiado el comportamiento de algunos electrocatalizadores base Pd con el tamaño de nanopartículas del tipo aleación (solución sólida) y compuestos intermetálicos (compuestos estequiométricos con una composición y estructura cristalina bien definida) para la oxidación de etanol, metanol y ácido fórmico. Considerando aspectos teóricos, y experimentales dentro de la síntesis y de los mecanismos de oxidación referentes a estas moléculas. Para garantizar la formación de la estructura cristalina ordenada y desordenada según sea el caso, principalmente se estiman cuatro efectos de orden; efecto de ordenado, de ligando, de conjunto y de deformación [22]. Para garantizar la presencia de Pd y los otros metales presentes en la aleación algunos investigadores complementan con más de una técnica de caracterización que va desde XRD, las microscopias SEM, TEM, y

dentro de estas un análisis elemental o un mapeo composicional y los estudios electroquímicos correspondientes [23].

En base a lo anterior en el presente trabajo de investigación se analizó la REAF empleando electrocatalizadores de Pd-M (M es rodio, cobalto o cobre), con la j_{ss} se determinó cuál fue el mejor electrocatalizador.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización

2.1.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 2, muestra los espectros de difracción de rayos X de los electrocatalizadores sintetizados por el método de impregnación empleado, con proporción molar de 1:1.

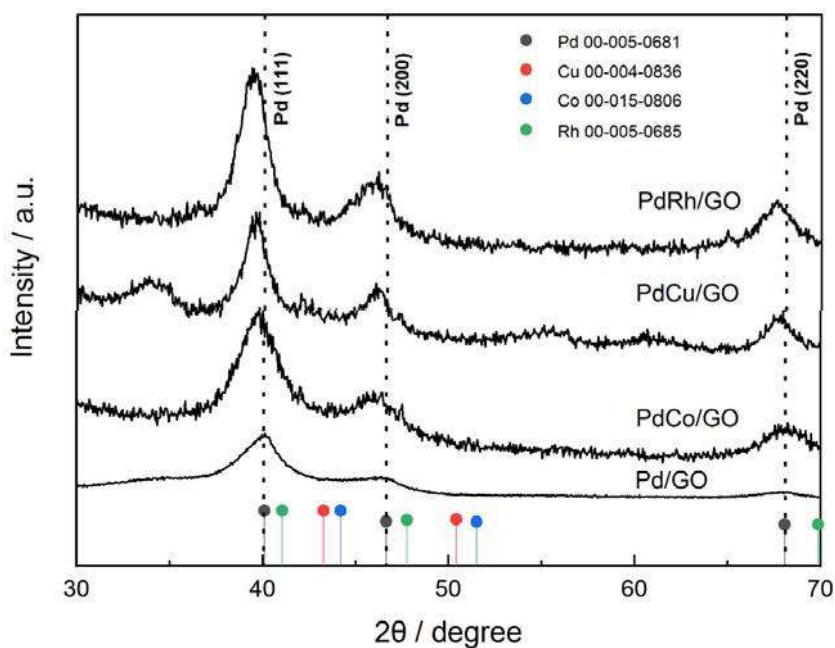


Figura 2. Espectros de XRD, electrocatalizadores de Pd y bimetalícos base Pd soportado en óxido de grafeno, y los patrones de difracción.

Las líneas grises indican los patrones de difracción de Pd [JCPDS 00-046-1043], los picos que se observan en $2\theta = 40.1^\circ$, 46.7° y 68.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220) asociados a la fase cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanoestructuras.

Las líneas verdes indican los patrones de difracción de Rh [JCPDS 00-005-0685], los picos que se observan en $2\theta = 41.1^\circ$, 47.8° y 69.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 39.8° , sugiere que una parte de las nanoestructuras presentan una fase de la aleación de PdRh en el plano (111).

Las líneas rojas indican los patrones de difracción de Cu [JCPDS 00-004-0836], los picos que se observan en $2\theta = 43.3^\circ$, 50.4° y 74.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.6° y 46.5° , sugiere que las nanoestructuras aleadas de PdCu [JCPDS 00-048-1551 y JCPDS 00-007-0138], presentan una estructura cristalina centrada en las caras en los planos (111) y (200).

Las líneas azules indican los patrones de difracción de Co [JCPDS 00-015-0806], los picos que se observan en $2\theta = 44.2^\circ$, 51.5° y 75.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, la intensidad de la difracción observada a 41.0° y 47.9° , sugiere que hay presencia de nanoestructuras de la aleación PdCo [JCPDS 00-050-1437], con una estructura cúbica centrada en las caras en los planos (111) y (207).

2.1.2. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las imágenes de SEM que se muestran en la Figura 3, ilustra los diversos electrocatalizadores obtenidos y soportadas sobre óxido de grafeno con diferentes tamaños, desde 3.6 a 5.8 nm valor obtenido de la ecuación de Scherrer con los XRD. El tamaño se controla mediante la variación del contenido de los precursores metálicos desde la síntesis química proporción molar de 1:1 para este trabajo, como se demostró en los valores obtenidos de los XRD.

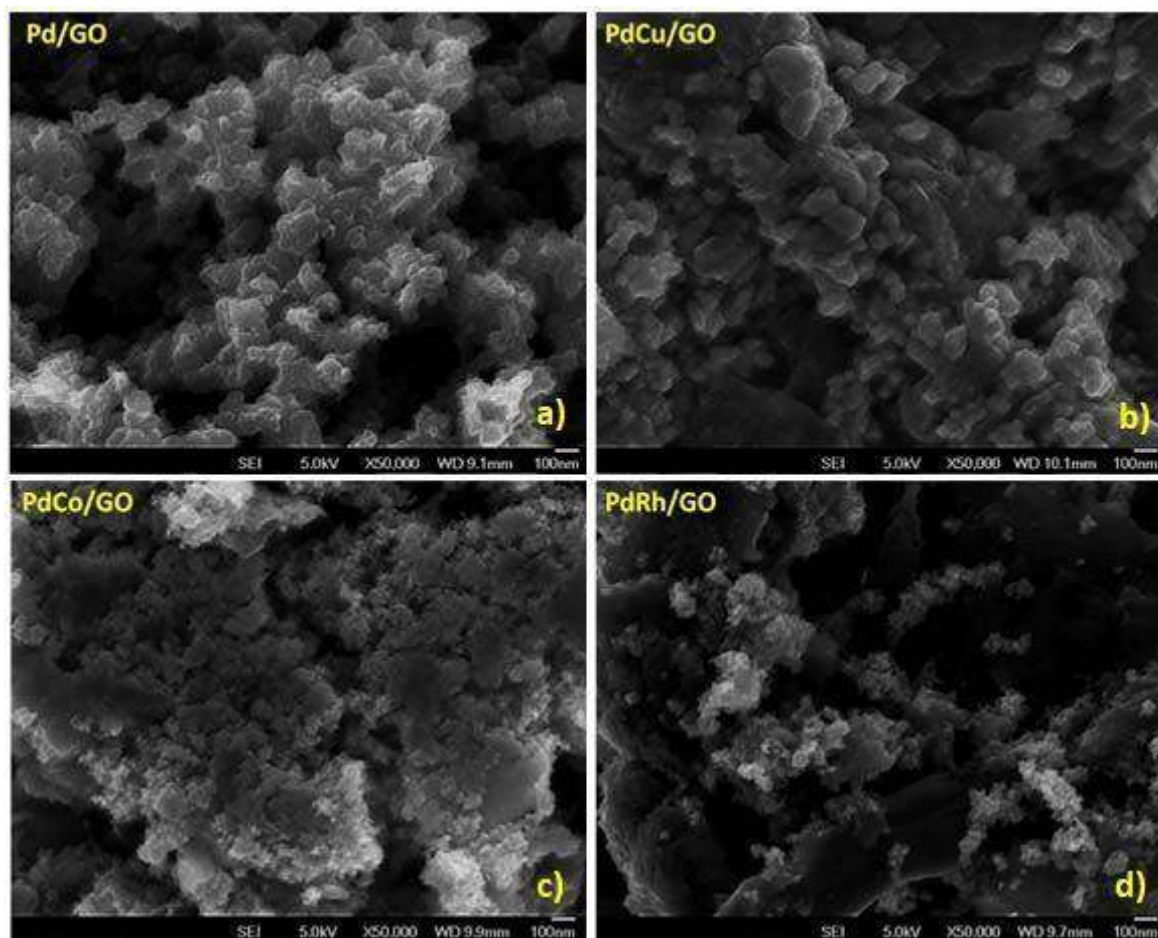


Figura 3. Imágenes SEM de los electrocatalizadores sintetizados, monometálico y bimetálicos soportado en óxido de grafeno.

En la Figura 3a), se observa la distribución de las nanoestructuras de Pd/GO soportadas en el óxido de grafeno, apreciando notables agregados. La relación en peso del soporte y las nanoestructuras metálicas es de 80 mg de soporte, y 20 mg de metal. La Figura 3b) muestra las nanoestructuras de PdCu/GO, donde se observa la dispersión de esta aleación sobre el óxido de grafeno, con agregados de morfologías irregulares de diferente tamaño brillantes. Las nanoestructuras de PdCo/GO soportadas en óxido de grafeno se muestran en la Figura 3c), donde se observa la dispersión de la muestra, las partes más brillantes que decoran al óxido de grafeno muestran la presencia de PdCo en forma de racimos aglomerados. La Figura 3d) muestra las

nanoestructuras de PdRh/GO, donde se observa la dispersión de esta aleación y como ésta se acopla sobre el óxido de grafeno decorando su superficie con aglomerados irregulares.

2.2. Evaluación electroquímica

Preparación de tinta electrocatalítica. Se preparó con 2 mg de electrocatalizador metálico, que consistía en 80% óxido de grafeno y 20% Metal. Posterior a esto se añadieron 20 μ l de Nafion y se colocó en el baño de ultrasonido durante 15 minutos. Al cabo del tiempo transcurrido se añadió una alícuota de 250 μ l de isopropanol más una de 250 μ l de agua desionizada por 30 minutos en el baño de ultrasonido. Con este procedimiento se obtuvieron las distintas tintas de los electrocatalizadores sintetizados.

Preparación electrodo de trabajo (ET). Fue carbono vítreo, es un material de gran utilidad en electroquímica debido a sus propiedades conductoras y su estabilidad frente a ácidos y bases en un amplio intervalo de potencial. Una vez obtenida la tinta, se adicionó 20 μ l sobre la superficie del electrodo (carbono vítreo), previamente colocada 20 minutos en el baño de ultrasonido en cada ocasión que se empleó. Después, se secó en el horno a 50 °C por 15 minutos, para lograr que la tinta sea adherida sobre el carbono vítreo.

Procedimiento Electroquímico. La caracterización de los electrocatalizadores, se realizó en el montaje de la celda electroquímica con un arreglo tradicional de tres electrodos, electrodo de trabajo que se describió en el apartado anterior, referencia plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en 3.0 M de KCl y auxiliar un alambre de platino. El electrolito soporte utilizado fue 0.1 M ácido perclórico (HClO₄) y 1.0 M de ácido fórmico (HCOOH), para el estudio de la REAF sobre los electrocatalizadores. Las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) se emplearon en este trabajo para obtener los potenciales de oxidación y la densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}).

Evaluación del área electroactiva del electrodo de trabajo. El área electroactiva (AEA) fue calculada mediante la adsorción/oxidación de CO para los electrocatalizadores base Pd-M. El CO (99.97 %, Infra) se burbujeó en la disolución de 0.1 M de HClO₄, durante 15 minutos, con ET en la disolución manteniendo un potencial de -0.17 V, con la finalidad de adsorber el CO. Después, se burbujeó nitrógeno de alta pureza (99.97% N₂, Infra) en la disolución durante 30 minutos, el

potencial en el ET se mantuvo siempre en -0.17 V, para no oxidar el CO de la superficie de los electrocatalizadores.

Estudio de la reacción de electrooxidación de ácido fórmico. Para analizar la REAF, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 1.0 M de ácido fórmico (HCOOH) en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V con una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . Los transitorios experimentales de corriente resultantes fueron analizados en la misma disolución de las VC a dos potenciales de 0.2 y 0.4 V, durante 1800 segundos. Cada muestra se evaluó electroquímicamente al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados. Equipo empleado potenciostato-galvanostato marca Methrohm modelo PGSTAT204. Se burbujeó nitrógeno previo a cada experimento por 30 minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La respuesta electroquímica observada en la Figura 4, es evidencia de la presencia de Pd en todos los electrocatalizadores. Todas las VCs se encuentran en densidad de corriente porque fueron normalizadas con el Área Electroactiva (AEA) obtenida de la oxidación de CO.

Para todos los voltamperogramas, se inició en un potencial de circuito abierto hacia el sentido anódico a 1.0 V y se invierte el sentido hasta -0.2 V. La notación empleada fue: Pd/C-C es el electrocatalizador comercial de Pd marca Sigma-Aldrich, Pd/C-S es Pd sintetizado por el método de impregnación y soportado en carbón Vulcan XC72R. Para los casos de PdRh/GO (las tintas fueron preparadas con H_2O y metanol dichas tintas fueron preparadas por separado y lograr la dispersión del electrocatalizador, por la polaridad que presenta el metanol. Inicialmente, sólo se preparó con agua como con los demás electrocatalizadores sin lograr respuesta característica del Pd, no se logró una dispersión, fue que se tomó la decisión de cambiar la polaridad del disolvente al agregar metanol. La nomenclatura empleada para distinguir las fue la siguiente PdRh/GO_{H₂O} y PdRh/GO_{OH}). Dentro de esta respuesta electroquímica, se observan picos anódicos entre 0.6 y 1.0 V (asociados a la formación del óxido de Pd) y desde 0.1 a -0.2 V a la desorción de hidrógeno. Las respuestas catódicas son debidas a la reducción del óxido de Pd entre 0.3 y 0.6 V, y reducción de protones para tener hidrógeno adsorbido y absorbido desde 0.1 a -0.2 V.

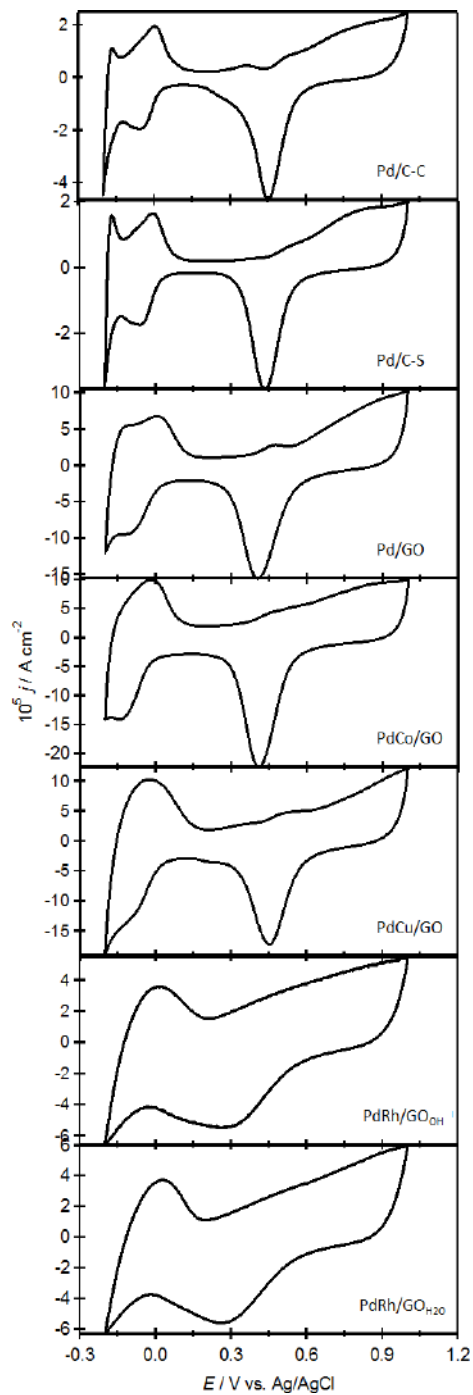


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas (VC) de las nanoestructuras en una disolución 0.1 M de HClO_4 , a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} .

En la Figura 5, se muestra los voltamperogramas cíclicos de la oxidación de CO, que empiezan en -0.2 V en sentido anódico hasta 1.0 V, se invierte el sentido a -0.2 V. Donde la diferencia entre el primer ciclo (línea punteada roja) y el segundo ciclo (línea solida negra) es el pico de oxidación de CO, que se observa entre 0.58 y 0.98 V para la mayoría de los electrocatalizadores, excepto para PdRh/GO_{OH} y PdRh/GO_{H₂O} que presentan el pico de oxidación de CO a 0.58 y 0.60 V, respectivamente. Consecuentemente, PdRh/GO_{OH} y PdRh/GO_{H₂O} emplean menos energía para oxidar al CO. También, PdCu y PdCo inicia la oxidación de CO desde 0.58 a 0.9 V.

La oxidación de CO es acompañada por la formación del óxido de Pd, dicha acción explica la disponibilidad de sitios activos en los electrocatalizador como sitios para adsorber CO o especies de oxígeno sobre la superficie de Pd y Pd-M. La cobertura de CO es diferente para los electrocatalizadores Pd y Pd-M. Adicionalmente, la respuesta electroquímica de la oxidación de CO es comparable con la respuesta de Pd policristalino reportado para superficies extendidas.

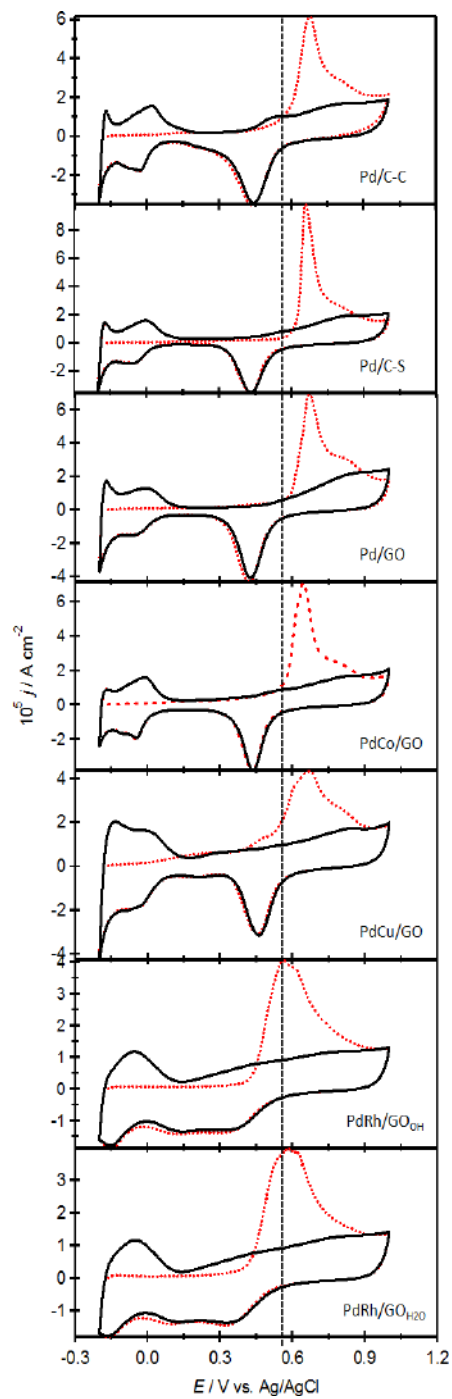


Figura 5. VC para la oxidación de CO para Pd y Pd-M soportados en óxido de grafeno en 0.1 M de HClO_4 a 20 mVs^{-1} .

El AEA fue calculada mediante la oxidación de CO en los electrocatalizadores de Pd y Pd-M, restando los dos primeros ciclos (C1-C2), los cuales muestran el pico de oxidación del CO, se integró para obtener la carga de la oxidación de una monocapa de CO, realizando una división con la densidad de carga de una monocapa de CO para Pd policristalino reportada en la literatura (315 C cm^{-2}), se observan los resultados obtenidos en la Tabla 1 de las AEA de los distintos electrocatalizadores.

Tabla 1. Área electroactiva de los electrocatalizadores obtenida con la VC de la oxidación de CO

Electrocatalizador	AEA cm^2
PdCu/GO	5.11
Pd/GO	4.42
Pd/C-C	10.49
Pd/C-S	2.06
PdCo/GO	13.94
PdRh/GO H ₂ O	19.80
PdRh/GO OH	79.46

Para analizar la REAF, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 20 mVs^{-1} . La Figura 6 muestra los voltamperogramas de REAF de los distintos electrocatalizadores, el barrido de potencial se inició en el potencial de circuito abierto, en la dirección en sentido anódico hasta llegar al potencial de 1.0 V, después se invirtió el sentido del barrido en dirección catódica hasta alcanzar el potencial de -0.2 V. Durante este recorrido a 0.3 V se observa como el Pd y los distintos Pd-M van oxidando el ácido fórmico durante su recorrido. Al paralelo que se efectúa la REAF, se va generando óxido de Pd que disminuye la capacidad de seguir oxidando el ácido fórmico. Al invertirse el sentido del barrido, cuando la superficie de Pd se regenera a través de la reducción del óxido de Pd, el ácido fórmico empieza nuevamente a oxidarse y las densidades de corriente anódica crecen abruptamente, hasta alcanzar un pico, observado entre 0.6 a 0.3 V. El incremento presente de las densidades de corriente es asociado con la desorción de las especies que contienen oxígeno y la regeneración de la superficie de Pd a través de la reducción del óxido de Pd.

La reducción del óxido de Pd activa la REAF, como ya se ha reportado para superficies de Pd policristalino. Una propiedad que es notoria en los voltamperogramas es las diferentes densidades de corriente en el barrido de ida y de regreso, lo cual sugiere la formación de intermediarios que envenenen la superficie de los electrodos. La menor actividad catalítica es observada para Pd comercial en los potenciales 0.4 y 0.6 V. En el caso de PdRh/GO a 0.2 V su señal fue menor en relación a los demás electrocatalizadores y para el potencial de 0.6 V su respuesta fue nula.

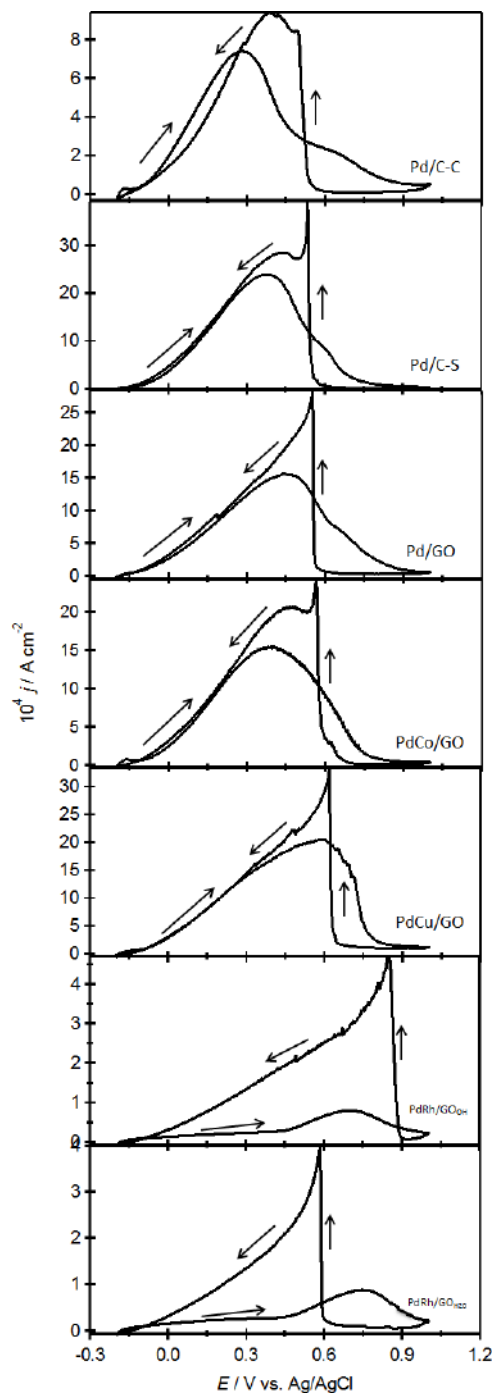


Figura 6. VC de la electrooxidación de ácido fórmico en 0.1 M de HClO_4 + 1.0 M de HCOOH , a 20 mVs^{-1} .

Posterior a las VC, se realizaron los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, mismos que fueron analizados en la misma disolución de las VC a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V, durante 1800 segundos. Cada muestra fue evaluada electroquímicamente por al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados. En las Figuras 7-9, se comparan las respuestas electroquímicas de las nanoestructuras de Pd y Pd-M evaluadas en REAF a los potenciales constantes de 0.2, 0.4 y 0.6 V, respectivamente. En los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente, las densidades de corrientes disminuyen acercándose a cero dentro de los primeros segundos del experimento. Los transitorios muestran que la densidad de corriente para Pd y Pd-M llega a un estado estacionario.

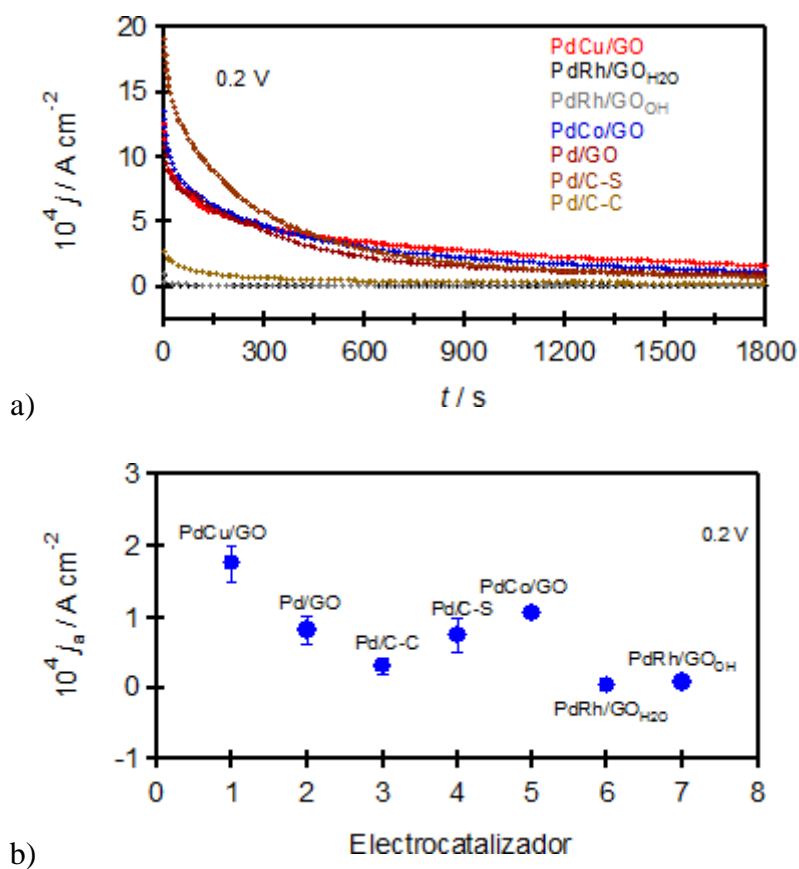


Figura 7. a) Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.2 V, en 0.1 M de HClO₄ +1.0 M de HCOOH. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores y cinco electrodos de trabajo para cada muestra.

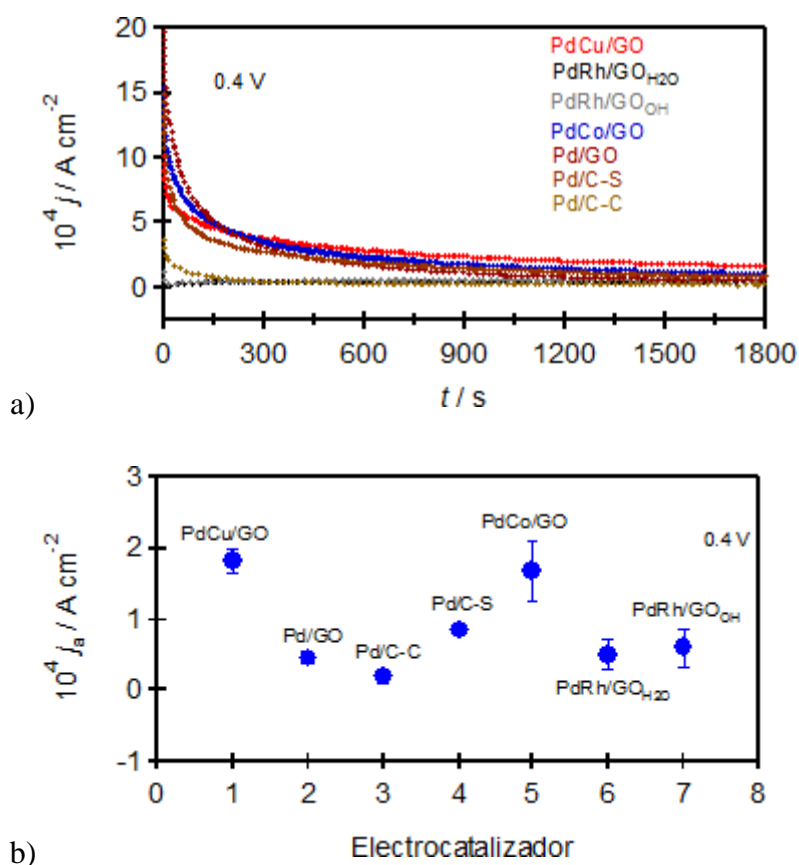
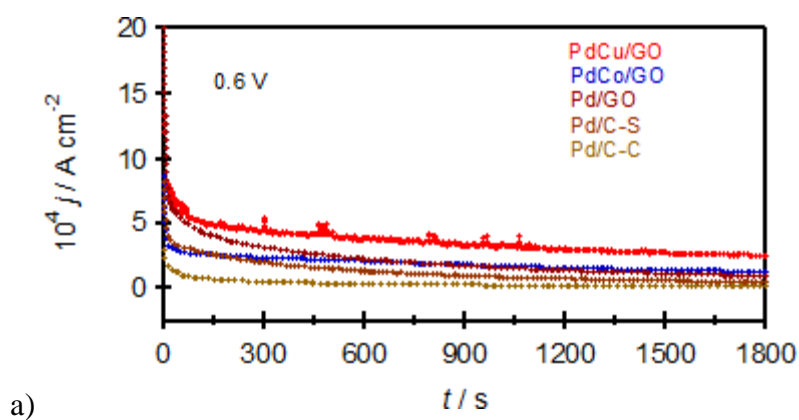
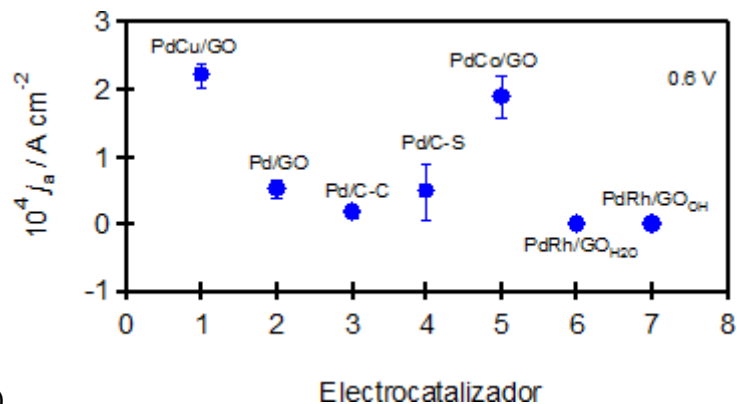


Figura 8. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.4 V, a las mismas condiciones que la Figura 7. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.





b)

Figura 9. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente a 0.6 V, a las mismas condiciones que la Figura 7. b) Densidades de corriente a 1800 s para los diferentes electrocatalizadores.

Las diferentes densidades de corriente en estado estacionario obtenidas en este trabajo son asociadas con la influencia del segundo metal que acompaña al Pd. La actividad catalítica es modificada, lo cual es controlado efectivamente por la cantidad de precursor de Pd desde la síntesis de impregnación y la presencia del soporte carbonoso. En la Tabla 2, se resumen las densidades de corriente en estado estacionario en Acm^{-2} para los potenciales: 0.2, 0.4 y 0.6 V de los electrocatalizadores de Pd y Pd-M obtenidas por el método de impregnación.

Tabla 2. Densidad de corriente en estado estacionario (Acm^{-2}) para la REAF a 1800 segundos a los potenciales de 0.2, 0.4 y 0.6 V de los distintos electrocatalizadores se analizó para al menos 5 electrodos de trabajo por cada muestra.

Electrocatalizador	$j_{ss}/mAcm^{-2}$		
	0.2 V	0.4 V	0.6 V
PdCu/GO	0.18 ± 0.01	0.18 ± 0.02	0.22 ± 0.02
Pd/GO	0.08 ± 0.01	0.05 ± 0.01	0.05 ± 0.01
Pd/C-C	0.03 ± 0.00	0.02 ± 0.01	0.02 ± 0.01
Pd/C-S	0.08 ± 0.01	0.09 ± 0.01	0.05 ± 0.04
PdCo/GO	0.11 ± 0.00	0.17 ± 0.04	0.19 ± 0.03
PdRh/GO _{H2O}	0.00 ± 0.00	0.05 ± 0.02	0.00 ± 0.00
PdRh/GO _{OH}	0.01 ± 0.00	0.06 ± 0.03	0.00 ± 0.00

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se sintetizaron electrocatalizadores de Pd monometálico y bimetálicos soportados en óxido de grafeno. La estructura policristalina, distribución y composición fueron obtenidos por diferentes técnicas de caracterización fisicoquímica, como: difracción de rayos X y microscopías electrónicas de barrido-espectroscopía de energías dispersivas de rayos X.

Se ha presentado la evaluación de los distintos electrocatalizadores se observa en la mayor actividad electrocatalítica para la REAF fue para PdCu/GO a 0.2, 0.4 y 0.6 V en comparación los otros electrocatalizadores, debido al valor de la densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}), lo cual implica reducir a la mitad el contenido de Pd por un metal como lo es el Cu.

5. AGRADECIMIENTOS

VAMR agradece al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana y apoyo como ayudante SNI 3 a cargo del Dr. MARR. Este trabajo fue realizado en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales, del Área Ingeniería de Materiales del Departamento de Materiales, DCBI. MGYM, MEAE, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] *Fuel cell Handbook*. Seventh Edition, EG&G Technical Services, Inc. U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy, (2004).
- [2] *Nanostructured Bifunctional Redox Electrocatalysts*. M. Kuang, G. Zheng, *Nano Micro small*, Review, (2016).
- [3] *Estudio de la síntesis, caracterización y desempeño de nano catalizadores poliédricos Ni-Pt y su aplicación como cátodos en celdas de combustible poliméricas*. J. L. Reyes Rodríguez. México, (2018).

- [4] *Catalizadores para celdas de combustible de alcohol directo*. V. C. Remartínez, Universidad de Zaragoza, España, (2012).
- [5] *Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica*. U. Cano Castillo. México, (1999).
- [6] *Fuel Cells: Current Technology Challenges and Future Research Needs*. N. Hikosaka Behling, (2013).
- [7] *Fuel Cell Technology Handbook*, Gregor Hoogers, (2003).
- [8] *Principles and Materials Aspects of Direct Alkaline Alcohol Fuel Cells*, E. Hao Yu, U. Krewer, K. Scott, *Energies*, Review, (2010).
- [9] *Architecture for portable direct liquid fuel cells*. W. Qian, D. P. Wilkinson, J. Shen, H. Wang, J. Zhang, *J. Power Sources*, (2006).
- [10] *Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns*. Umit B. Demirci, *J. Power Sources*, (2007).
- [11] *Liquid fuel cells*. Grigorii L. Soloveichik, Beilstein J. Nanotech, (2014).
- [12] *Synthesis of highly dispersed Pd/C electro-catalyst with high activity for formic acid oxidation*, H. Li, G. Sun, Q. Jiang, M. Zhu, S. Sun, Q. Xin, *Electrochem. Commun.*, (2007).
- [13] *A fast method to prepare Pd-Co nanostructures decorated on graphene as excellent electrocatalyst toward formic acid oxidation*, A. S. Douk, H. Saravani, M. Noroozifar, *J. Alloys Compd.*, (2018).
- [14] *High Active Carbon Supported PdAu Catalyst for Formic Acid Electrooxidation and Study of the Kinetics*, Y. Liu, L. Wang, G. Wang, C. Deng, B. Wu, Y. Gao, *J. Phys. Chem.*, (2010).
- [15] *Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications*, M. Liu, R. Zhang, W. Chen, *Chem. Rev.*, (2014).
- [16] *Structural Effects of Electrochemical Oxidation of Formic Acid on Single Crystal Electrodes of Palladium*, N. Hoshi, K. Kida, M. Nakamura, M. Nakada, K. Osada, *J. Phys. Chem.*, (2006).
- [17] *Synthesis and Electrocatalytical Application of Hybrid Pd/Metal Oxides/MWCNTs*, Y. J. Chiou, G. H. Wu, H. M. Lin, A. Borodzinski, P. Kedzierzawski, L. Stobinski, *Hindawi Int. J. Electrochem.*, (2018).

- [18] *Structure Sensitivity of Formic Acid Electrooxidation on Transition Metal Surfaces: A First-Principles Study*, A. O. Elnabawy, J. A. Herron, J. Scaranto, M. Mavrikakis, *J. Electrochem. Soc.*, (2018).
- [19] *Structure Sensitivity of Formic Acid Electrooxidation on Transition Metal Surfaces: A First-Principles Study*, A. O. Elnabawy, J. A. Herron, J. Scaranto, M. Mavrikakis, *J. Electrochem. Soc.*, (2018).
- [20] *Twisted Palladium -copper nanochains toward efficient electrocatalytic oxidation of formic acid*, L. Y. Zhang, Y. Gong, D. Wu, G. Wu, B. Xu, L. Bi, W. Yuan, Z. Cui, *J. Colloid Interface Sci.*, (2019).
- [21] *Recent Advances on Controlled Synthesis and Engineering of Hollow Alloyed Nanotubes for Electrocatalysis*, H. Hui, S. Hong Yu, *Adv. Mater.*, (2019).
- [22] *Understanding small-molecule electro-oxidation on palladium based compounds - a feature on experimental and theoretical approaches*, S. Ch. Sarma, S. C. Peter, *Dalton Trans.*, (2018).
- [23] *Dendritic defect-rich palladium-copper-cobalt nanoalloys as robust multifunctional non-platinum electrocatalysts for fuel cells*, C. Li, Q. Yuan, B. Ni, T. He, S. Zhang, Y. long, L. Gu, X. Wang, *Nat. Commun.*, (2018).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOALAMBRES DE PLATA PARA EL DESARROLLO DE BATERÍAS DE ZINC-ÓXIDO DE PLATA CAE-O5

H. Segura Rodríguez¹, A. G. González Gutiérrez¹, A. Romero Ortiz¹, N. Casillas Santana*¹

¹Departamento de Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán
#1451, C.P. 44430, México.

*E-mail: ncasa@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la síntesis de nanoalambres de plata por el método de poliol para ser utilizados en la modificación superficial de cátodos de plata en baterías alcalinas Zn-Ag/Ag₂O, con el objetivo de incrementar el área electroactiva y mejorar la capacidad de almacenamiento de energía. La caracterización estructural y morfológica de las nanoestructuras fue realizada por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM), difracción de rayos X (XRD), espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS) y absorción UV-visible. Los electrodos modificados fueron evaluados mediante voltamperometría cíclica y curvas de descarga. La incorporación de nanoalambres en los electrodos incrementó los valores de corriente en los dos picos de oxidación de la plata, en el primero pico de 5.1 a 60 mA y en el segundo de 12.6 a 74 mA.

Palabras Clave: batería, nanoalambre, cinc, óxido de plata.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías son almacenes de energía química que puede transformarse en energía eléctrica mediante reacciones de oxidación y reducción y son ubicuas en numerosas actividades del ser humano. No obstante los adelantos en el desarrollo de las baterías, la batería perfecta aún no se construye, en su lugar, hay baterías que pueden desempeñar algunas tareas y tienen mejores prestaciones que otras, pero que adolecen de algunas características deseables, entre ellas, una mayor capacidad de almacenamiento de energía. Lo anterior ha motivado la investigación de nuevas estrategias para mejorar la capacidad de almacenaje de todo tipo de baterías y a recurrir a materiales a escala nanométrica para el diseño o modificación de los electrodos [1].

La construcción de una batería incluye varios componentes: el cátodo, el ánodo, el electrolito y el separador. Desde sus inicios, las baterías han utilizado materiales de construcción diversos como alternativa para mejorar su desempeño en términos del almacenamiento de energía [2, 5]. Materiales innovadores y nuevos diseños de las placas colectoras, han sido sugeridos para cumplir con este objetivo, dentro de los cuales se encuentran los materiales nanoestructurados, mismos que poseen de forma natural un área superficial elevada, porosidad y propiedades mecánicas y eléctricas atractivas. El surgimiento acelerado de nuevos materiales nanométricos a impulsado notablemente su aplicación en el desarrollo de nuevas baterías, por ejemplo, la aplicación de nanopartículas de óxidos, nitratos, sulfuros y fluoruros de metales de transición (Ni, Co, Cu, Fe, etc.) para la fabricación de electrodos en baterías recargables de litio [5-8]. De manera fundamental se ha demostrado que los nanomateriales poseen coeficientes de difusión elevados, lo que incrementa su rendimiento electroquímico y que pueden ser modificados en términos de su forma y tamaño, por ejemplo, las nanopartículas poseen una mayor resistencia al impacto, lo que repercute favorablemente en el desempeño mecánico de la batería. Esto también ha incentivado la búsqueda de modificaciones morfológicas y el empleo de diferentes tipos de nanoestructuras unidimensionales de área superficial elevada, tales como nanotubos, nanoalambres, nanocilindros, nanopartículas, etc. [9-11].

En este ámbito, los nanoalambres de plata (AgNWs) son nanoestructuras que poseen una geometría unidimensional con un diámetro que varía entre 10 a 200 nm y una longitud de 5 a 100 μm , con elevada flexibilidad mecánica y resistencia a la flexión, conductividad elevada y propiedades ópticas adecuadas. Dichas características ya han sido aprovechadas en la industria y en la investigación, lo que ha permitido el desarrollo de dispositivos electrónicos flexibles,

películas conductoras, pantallas táctiles, LCD, celdas solares y electrodos de capacitores [12]. En los últimos años se han desarrollado numerosas investigaciones relacionadas con este tipo de nanoestructuras, la mayoría de ellas, enfocadas al desarrollo de componentes con alta eficiencia eléctrica, por ejemplo, en el desarrollo de celdas solares orgánicas plegables y flexibles de alta eficiencia de conversión de energía, y en la fabricación de electrodos de películas conductoras transparentes (TCE), sustituyendo las de óxido de indio y estaño (ITO) que son más costosas y difíciles de preparar [13, 14].

El mercado de las baterías involucra distintos tipos y diseños y cada una de ellas cuenta con características de acuerdo a su uso particular. Las baterías elaboradas con cinc y plata tienen un voltaje de circuito abierto de 1.54 V y una densidad de corriente de 1.605 mAh/cm² en soluciones de electrolitos acuosos, también poseen una buena retención de carga y seguridad elevada, debido a que no incluyen materiales inflamables, en comparación con las baterías de litio, requieren de un bajo mantenimiento y curvas de descarga planas, es decir, estables por lapsos de tiempo largos y que pueden operar como baterías primarias o secundarias [15-17].

El propósito principal de esta investigación es la modificación de electrodos de plata, con un material alternativo, para el desarrollo de baterías alcalinas Zn-Ag₂O. La presencia de las nanoestructuras de plata incrementa el área electroactiva en la superficie del electrodo, y consecuentemente, la capacidad de almacenamiento de energía. El estudio de las propiedades y características de los nanomateriales presentados permitirían alcanzar un mayor rendimiento de la batería, comparadas con aquellas baterías existentes en el mercado.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Materiales y reactivos para la síntesis de AgNWs

Los nanoalambres de plata fueron sintetizados por medio de la técnica de poliol, empleando AgNO₃ (99.8%), FeCl₃ (97%), NaCl (99.5%), etilenglicol (99.8%), poli(vinil pirrolidona) (PVP) en polvo (Peso Molecular Promedio Mw ≈ 360,000 y 40,000 en unidades de monómero), los cuales son fabricados por la compañía Sigma-Aldrich.

2.1.1. Síntesis de AgNWs ($D=60\text{ nm}$ y $L=18\text{ }\mu\text{m}$)

Inicialmente 25 mL de etilenglicol (EG) fueron transferidos a un matraz Erlenmeyer de 50 mL, en los cuales se disuelven 0.163 g de PVP ($M_w=360,000$). Posteriormente, al matraz se añaden 3 mL de una solución que contenía 0.180 g de AgNO_3 y 2.5 mL de FeCl_3 600 μM . Para llevar a cabo la reacción, la solución resultante fue colocada en un baño de aceite con calentamiento y agitación constante hasta alcanzar una temperatura de 140°C , la cual se mantuvo durante 50 min. Una vez terminada la reacción, el producto fue enfriado a temperatura ambiente y purificado por medio de la ruta descrita en la figura 1.

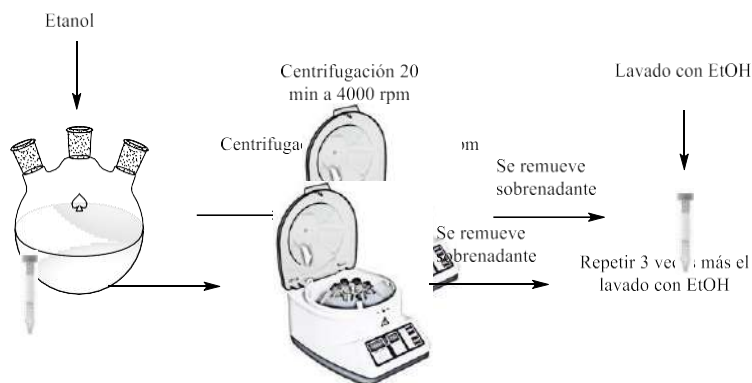


Figura 1. Esquema del proceso de purificación de los AgNWs

2.1.2. Síntesis de AgNWs ($D=43\text{ nm}$ y $L=5\ \mu\text{m}$)

Se preparó una solución de 18.4 mL de EG que contenían 0.586 g de PVP ($M_w=40,000$) y 1 mL de una solución de AgNO_3 (0.93 M en EG), los cuales se transfirieron a un matraz esférico de 3 bocas. A la solución resultante, se le añaden 0.6 mL de una solución de NaCl 0.01 M en EG, obteniendo concentraciones finales de AgNO_3 , NaCl , PVP en EG que corresponden a 46.5 mM, 0.3 mM y 264 mM, respectivamente.

La mezcla obtenida se calentó en un baño de aceite hasta alcanzar una temperatura de 198°C con agitación magnética para un mezclado homogéneo y burbujeo de aire durante la síntesis. El producto de reacción fue enfriado a temperatura ambiente y fue purificado de la misma manera que el producto descrito en el apartado 2.1.1 (ver figura 1).

2.2. Caracterización estructural y morfológica de los AgNWs

La caracterización de los AgNWs fue realizada utilizando un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Marca TESCAN modelo MIRA 3 LMU, de alta resolución, bajo condiciones de operación de 20 kV y aumentos de 10X, 20X y 50X.

Los difractogramas de rayos X fueron llevados a cabo por medio de un difractómetro marca Bruker, modelo D2 Phaser en una ventana 2θ de 5 a 85° .

Los estudios de XPS fueron obtenidos una fuente de Al monocromática de 12.5 kV y 250 W con emisión de 20 mA, un compensador de carga tipo “flood gun” operado con emisión de 30 μ A y 3 eV de energía con un analizador semi esférico Phoibos 150.

Los espectros de UV-visible fueron obtenidos mediante un espectrofotómetro Termo Scientific Genesys 10S con un barrido de frecuencias en un intervalo de 300 a 900 nm.

2.3. Preparación de los electrodos y depósito de AgNWs

El electrodo de lámina de Ag fue lijado con papel abrasivo con tamaño de grano de 2000, se limpió en una solución de hidróxido de amonio durante 5 minutos, posteriormente fue sumergido en una solución de ácido acético para remover los óxidos superficiales. Una vez preparada la superficie se realizó un tratamiento de electrodisolución de la plata en una solución de AgNO_3 1 M por 10 min a una densidad de corriente de 4.1 A/dm^2 para la obtención de cavidades con 1.5 mm de diámetro en las cuales se deposita el material nanoestructurado por medio de un aerógrafo con nitrógeno (N_2) como propelente a una presión de 30 psi. Una vez depositados los nanoalambres en la superficie, el electrodo fue ingresado a un horno a una temperatura de 180°C durante 20 minutos.

El electrodo de lámina de Zn fue desbastado con una lija de grano fino 1200 y se realizó el mismo procedimiento de limpieza que fue aplicado al electrodo de plata.

2.4. Voltamperometría cíclica

La caracterización electroquímica del sistema se llevó a cabo por medio de voltamperometría cíclica utilizando un potenciostato Eco Chemie Autolab acoplado a una celda

de 3 electrodos: Ag/AgNWs como el electrodo de trabajo con un área geométrica de 3.8 cm^2 , un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE) como electrodo de referencia. El experimento fue realizado en un medio básico 3 M NaOH, barriendo el potencial en una ventana de -0.5 V a 0.7 V vs SCE. Para el caso del cinc la ventana de trabajo fue de -1.9 V a -0.5 V vs SCE.

2.5. Carga y descarga de la batería

El proceso de carga de la batería se llevó a cabo mediante un arreglo de dos electrodos, el electrodo modificado con nanoestructuras como ánodo y una lámina de Ag como cátodo, en medio acuoso 3 M de NaOH, aplicando un potencial constante de 2.5 V por un lapso de 24 horas con una fuente de poder externa HP modelo 6632A.

2.6. Construcción y ensamblado de la batería

La batería propuesta fue construida utilizando el electrodo de $\text{Ag}_2\text{O}/\text{AgNWs}$ como cátodo, el electrodo de Zn como ánodo, un separador celulósico y una solución 1.5 M de NaOH como electrolitos. Dichos materiales fueron ensamblados en un cuerpo de acrílico como se muestra en la figura 2.

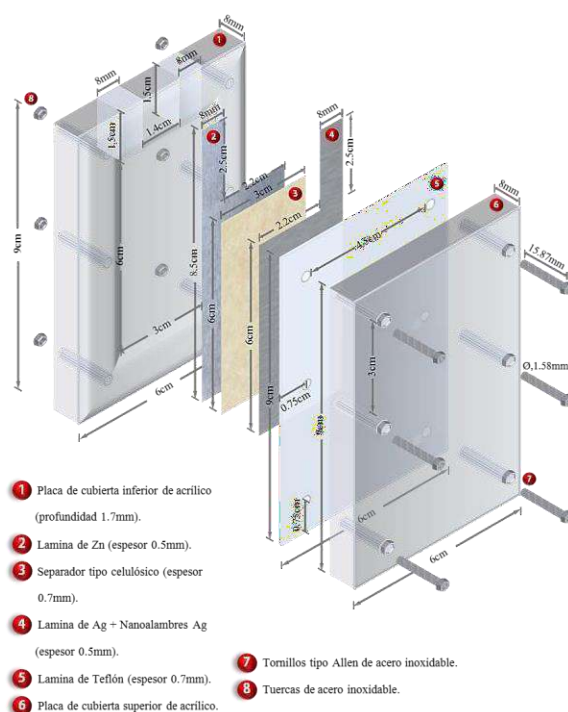


Figura 2. Diagrama de la celda prototipo de la batería propuesta

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 muestra las micrografías de SEM de los AgNWs obtenidos por ambas rutas de síntesis, en los cuales es posible observar diferencias en el tamaño y rendimiento en cada uno de los productos, esto debido al uso de los diferentes aditivos utilizadas en cada proceso. El tamaño de los AgNWs sintetizados por la ruta descrita en el apartado 2.1.1 fue de ca. 60 nm de diámetro y 18 μm de longitud (figura 3a), mientras que los AgNWs de la ruta de síntesis del apartado 2.1.2 exhiben un diámetro de 43 nm y una longitud de 5 μm , los cuales corresponden a los reportados en la literatura [15, 16].

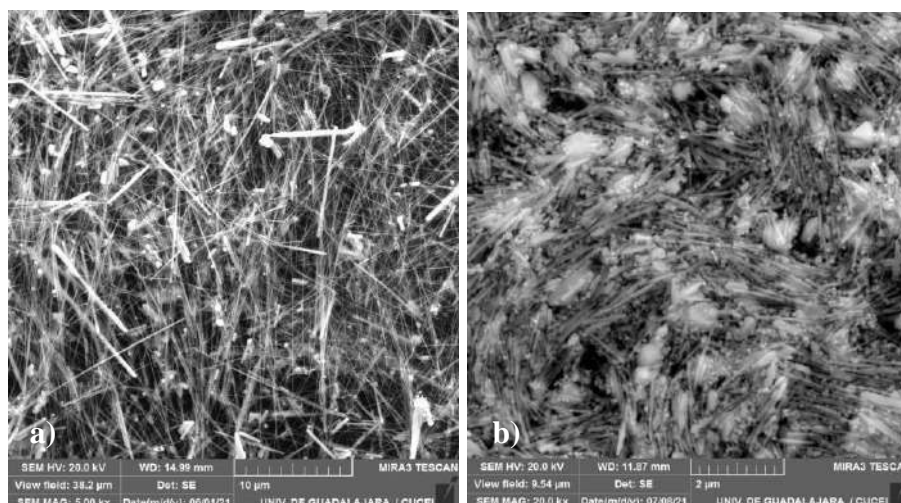


Figura 3. Imágenes SEM de los nanoalambres obtenidos, a) AgNWs ($D=60\text{ nm}$, $L=18\ \mu\text{m}$), b) AgNWs ($D=43\text{ nm}$, $L=5\ \mu\text{m}$).

Los espectros UV-vis de los nanoalambres se muestran en la figura 4, en los cuales se puede observar un pico máximo de absorción ca. 390 nm, que es atribuido a la excitación del plasmón transversal fuera del plano de los AgNWs. Además, los espectros también exhiben pequeños hombros de absorción a una longitud de onda de 352 nm correspondiente a la respuesta del plasmón de la Ag, el cual generalmente es observado en los AgNWs [18]. El decremento en la intensidad de la absorbancia en cada lavado está relacionado con la disminución en la concentración debido a las pérdidas de AgNWs de menor tamaño y otras partículas de Ag que se encuentran en los sobrenadantes durante el proceso de centrifugación.

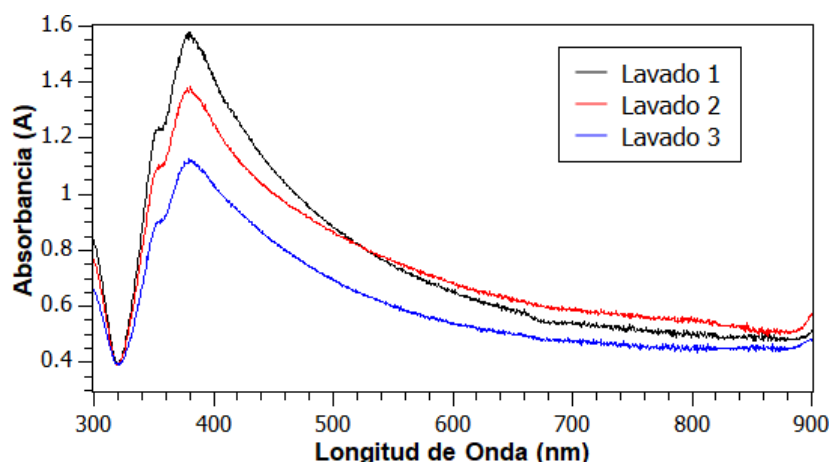


Figura 4. Espectro UV-vis de los nanoalambres obtenidos en las diferentes etapas de la purificación. Lavado 1 (negro), Lavado 2 (rojo), lavado 3 (verde).

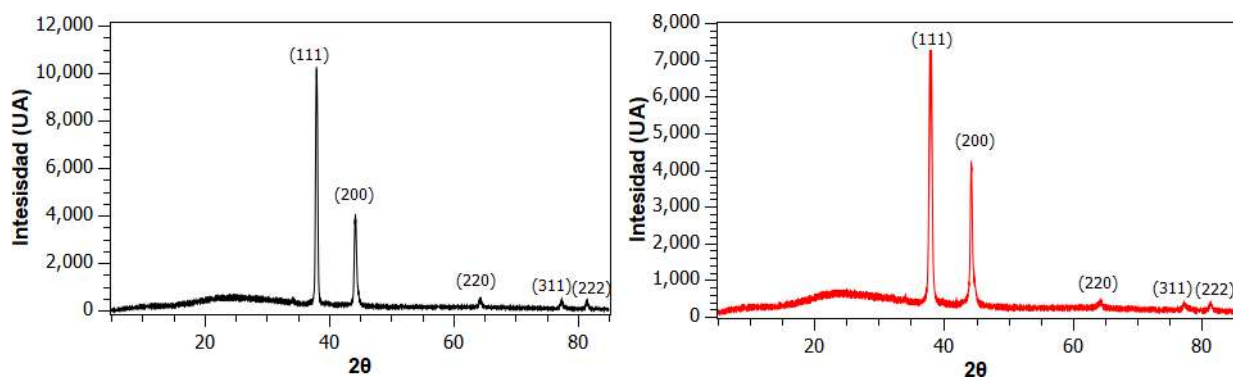


Figura 5. Patrones de difracción de rayos X (XRD) de los AgNWs sintetizados por ambos procesos, a) AgNWs (D=60 nm, L= 18 μm), b) AgNWs (D= 43 nm, L=3 μm).

Los patrones XRD son presentados en la figura 5, los cuales muestran 5 picos de difracción que concuerdan con los exhibidos por una nanoestructura de plata cúbica centrada en las caras (FCC) y además, es comparable con la carta cristalográfica JCPDS 04-0783. La intensidad de los picos en los planos (111) y (200) es atribuida al crecimiento preferencial de los AgNWs a lo largo del plano (111) debido al uso del agente de recubrimiento utilizado durante la síntesis [19-21].

Con el fin de interpretar la influencia del PVP en la síntesis de los AgNWs, se presentan los resultados del análisis XPS en la figura 6. La figura 6a muestra el espectro general de los AgNWs, donde además de observarse picos de Ag elemental, también se pueden visualizar picos de C, O y N, los cuales son atribuidos a los grupos funcionales del PVP residual que se encuentra presente en dichas nanoestructuras. En espectro XPS de la región del O1s que es presentado en la

figura 6b, exhibe un desplazamiento a energías más altas (0.3 eV), lo cual es atribuido a una deficiencia en la densidad electrónica del átomo de O del carbonilo del PVP debido a que los átomos de Ag de la superficie se coordinan con los átomos de O del PVP. Dicho fenómeno conlleva a una restricción del crecimiento en la dirección (100) de los AgNWs. El espectro de la región Ag3d es presentado en la figura 6c, en el cual se pueden observar dos picos en 367.15 y 373.09 eV que corresponden a Ag3d_{5/2} y 3d_{3/2}. Estos valores se encuentran desplazados a energías más bajas comparadas a los picos de Ag⁰ que son reportados en la literatura (368.3 y 374.3 eV), lo que indica un cambio en el ambiente químico de los átomos de Ag, confirmando la coordinación de los átomos de Ag con los átomos de O [20, 22].

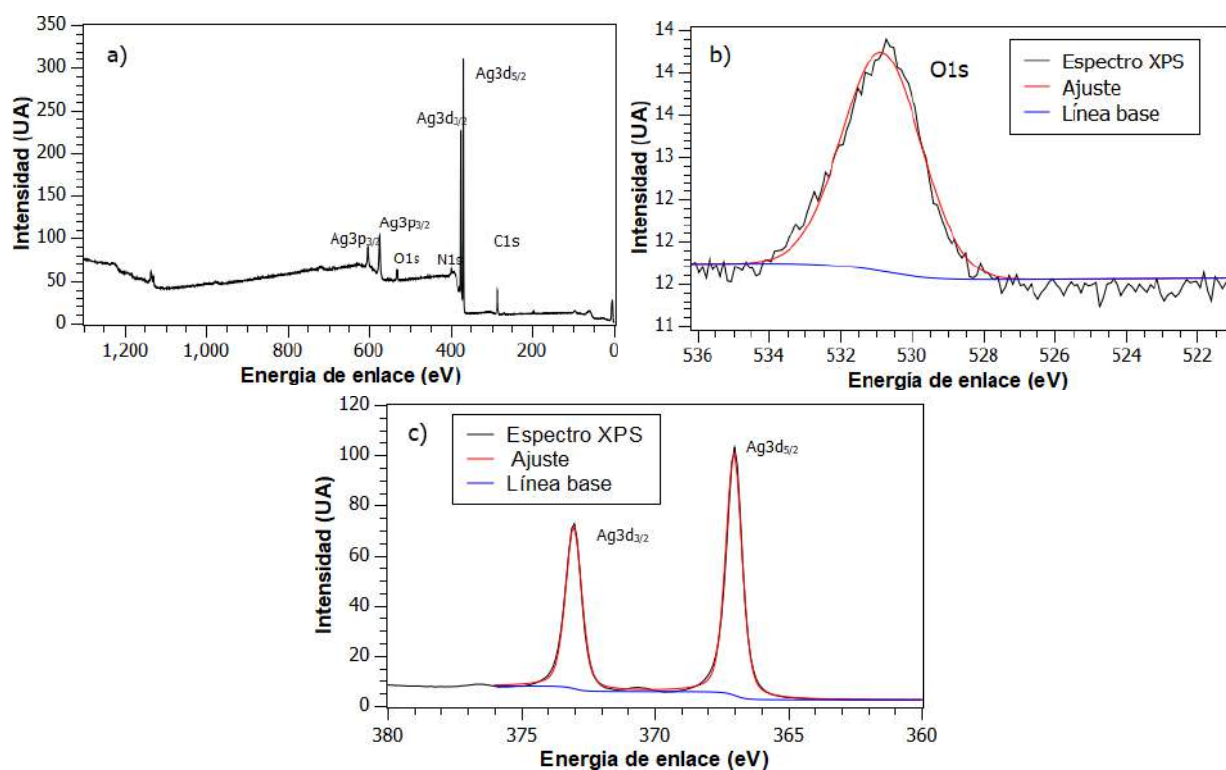


Figura 6. Espectros XPS de los AgNWs sintetizados, a) espectro XPS general, b) espectro XPS de la región O1s, c) espectro XPS de la región Ag3d.

Las respuestas voltamperométricas del electrodo de Ag y el electrodo modificado con nanoestructuras en medio alcalino 3 M de NaOH aparecen en las figuras 7 y 8, respectivamente. Dichos voltamperogramas exhiben 2 picos anódicos y 2 picos catódicos, correspondientes a los óxidos de plata. El pico O1 corresponde la oxidación de Ag⁰ para la formación y crecimiento de una capa del óxido de plata monovalente (Ag₂O) como se expresa en la ecuación (1). El pico O2

es atribuido a la oxidación continua de Ag_2O para la formación del óxido de plata divalente (AgO) de acuerdo con la reacción mostrada en la ecuación (2). Es posible observar otro pequeño pico de oxidación (O3) cuando es invertido el potencial en dirección catódica, el cual se atribuye a nucleación continua y al crecimiento de una película del Ag_2O por la oxidación de la Ag^0 . Por otro lado, los picos catódicos R1 y R2 corresponden a las reacciones de reducción conjugadas a los picos anódicos O2 y O1, respectivamente [23]. Los valores de la corriente en los dos picos anódicos presentaron valores de 5.1 y 12.6 mA sin nanoestructuras, lo cuales incrementaron a 60 y 74 mA cuando son modificados con AgNWs de la síntesis 1. Para el caso de la síntesis 2, la corriente incrementó a 84 y 118.5 mA; la mezcla de ambas síntesis presentó valores de 61.5 y 97.5 mA. Esta respuesta se le puede atribuir al incremento en el área electroactiva de los electrodos y el ordenamiento de las distintas formas de las nanoestructuras.

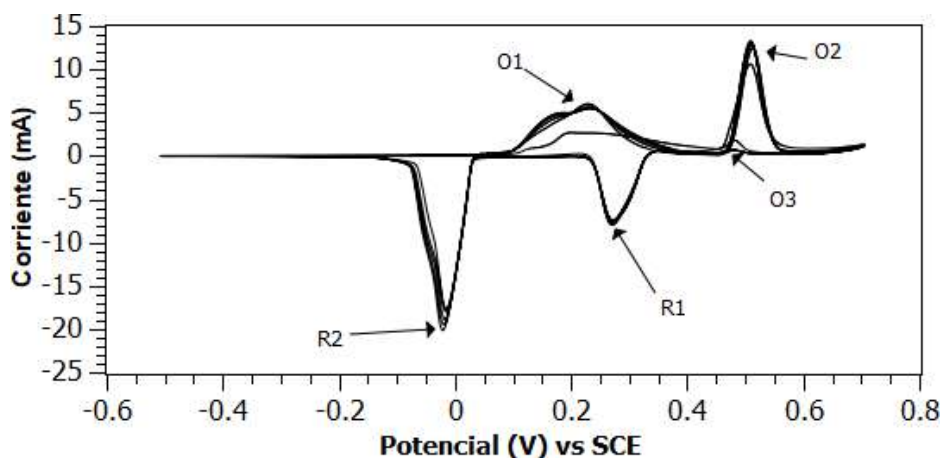
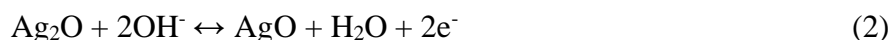
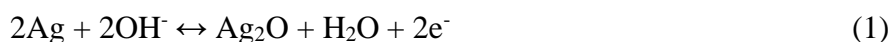


Figura 7. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de Ag en medio alcalino (3 M NaOH) a una velocidad de barrido de 10 mV/s

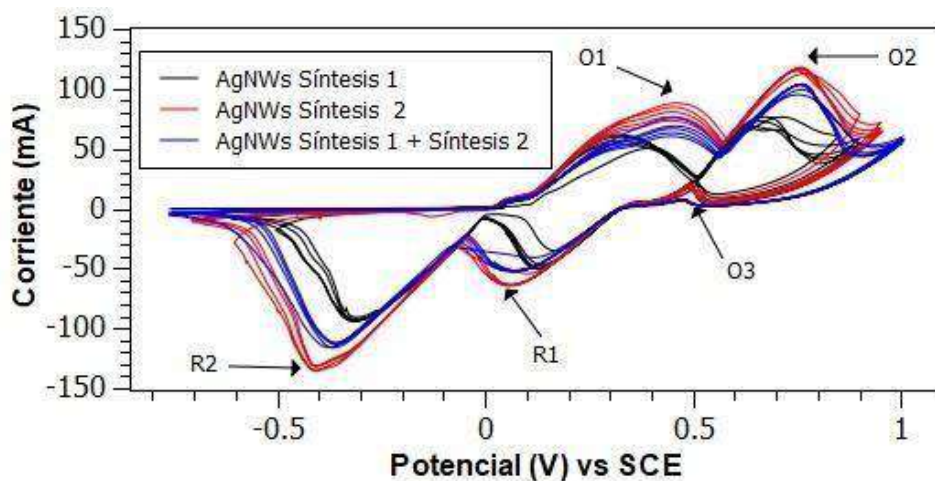


Figura 8. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de Ag modificado con nanoestructuras en medio alcalino (3 M NaOH) a una velocidad de barrido de 10 mV/s. AgNWs síntesis 1 (Negro), AgNWs síntesis 2 (Rojo) y AgNWs síntesis 1 y 2 (Azul)

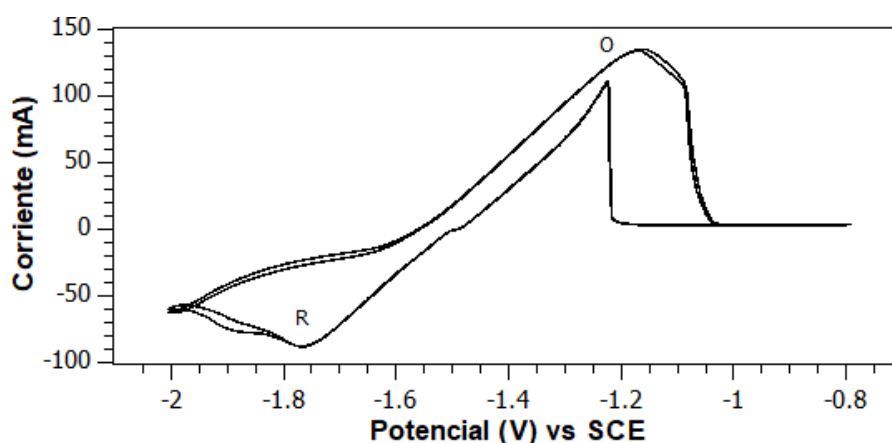
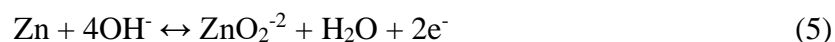


Figura 9. Voltamperogramas cíclicos del electrodo de Zn en medio alcalino (3 M NaOH) a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

En la figura 9 se presentan los resultados voltamperométricos del electrodo de Zn. El pico anódico O, el cual aparece a un potencial de 1.17 V vs SCE, corresponde a la oxidación del Zn a ZnO_2^{-2} y su pico conjugado de reducción R, que aparece a un potencial de -1.76 V vs SCE. La reacción se encuentra representada en la ecuación (5) [24].



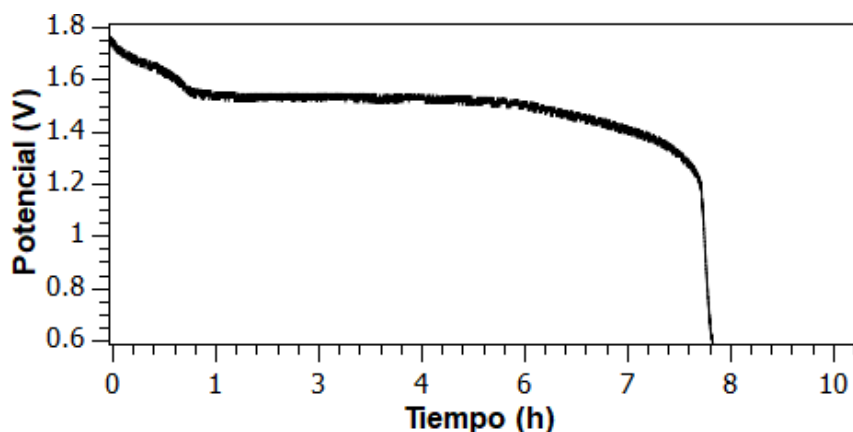


Figura 10. Curva de descarga de la batería propuesta Zn-AgO/Ag₂O.

La figura 10 presenta la curva de descarga de la batería propuesta mostrando un comportamiento típico de las baterías Zn-Ag. Esta ofrece un potencial inicial de 1.78 V, el cual está relacionado con la presencia del AgO que es reducido a Ag₂O en los primeros 36 min de descarga, esto debido a que el óxido monovalente es inestable en soluciones alcalinas. El decaimiento del potencial a 1.55 V que es atribuido a la reducción del Ag₂O a Ag⁰ [2, 3]. La integración de los datos de corriente obtenidos mediante la curva de descarga nos permite obtener la capacidad nominal de la batería, la cual es de 12.56 mAh, esperando incrementarla mediante la modificación de los electrodos que fue planteada anteriormente.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado dos métodos de síntesis distintos, por medio de los cuales se obtienen nanoalambres de Ag de diferente diámetro, longitud y rendimiento debido a las condiciones experimentales que son aplicadas, por ejemplo, temperatura, tiempo de reacción, peso molecular de PVP y la sal proveedora del ion Cl⁻. Los resultados de XRD y XPS demostraron la importancia del PVP en la orientación preferencial y el crecimiento en el plano (111) para la formación de dichos nanoalambres. Por otro lado, los resultados voltamperométricos de los electrodos modificados con las nanoestructuras mostraron los picos característicos de oxidación y reducción de la Ag en medio alcalino con un aumento significativo en los valores de corriente aproximadamente 9.4 veces cuando se utilizan AgNWs de 43 nm de diámetro y 5 μm de longitud. Por lo que, aunado a lo anterior, los nanoalambres de plata exhiben

un gran potencial para ser un material alternativo aplicable en baterías alcalinas Zn-Ag₂O que ayude a incrementar de almacenamiento de energía de dichos dispositivos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACyT por el apoyo otorgado de la beca de maestría de Humberto Segura Rodríguez a través del programa de PNPC, al programa de apoyo a posdoctorados de Ana Gabriela González Gutiérrez y al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) de la UdeG, por facilitar las instalaciones que nos permitieron avanzar con este proyecto de investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] H. D. Abruña, Y. Kiya and J. C. Henderson, Batteries and electrochemical capacitors. *Phys. Today*, 61(12), 43-47, (2008).
- [2] D. Linden, T. B. Readdy, *Handbook of Batteries*, 12.1, McGraw-Hill, (2002).
- [3] A.P. Karpinski, B. Makovetski, S.J. Russell, J.R. Serenyi, D.C. Williams, *Silver-zinc: status of technology and applications*, *Journal of Power Sources*, 53-60, (1999).
- [4] G. Halpert, H. Frank y S. Surampudi, *Batteries and Fuel Cells in Space*, *JECS*, Interface fall 1999, 25, (1999).
- [5] C. Jiang, E. Hosono and H. Zhou, *Nanomaterials for lithium ion batteries*. *Nano today*, 1(4), 28-33, (2006).
- [6] A. S. Arico, P. Bruce, B. Scrosati, J. M. Tarascon and W. Van Schalkwijk, *Nanostructured materials for advanced energy conversion and storage devices*. *Materials for sustainable energy: a collection of peer-reviewed research and review articles from Nature Publishing Group*, 148-159, (2011).
- [7] C. Jiang, E. Hosono and H. Zhou, *Nanomaterials for lithium ion batteries*. *Nano today*, 1(4), 28-33, (2006).
- [8] P. L. S. G. Poizot, S. Laruelle, S. Grugeon, L. Dupont and J. M. Tarascon, *Nano-sized transition-metal oxides as negative-electrode materials for lithium-ion batteries*. *Nature*, 407(6803), 496-499, (2000).

- [9] Z. A. Hu, Y. X. Wang, Y. L. Xie, Y. Y. Yang, Z. Y. Zhang and H.Y. Wu, *Ag nanowires and its application as electrode materials in electrochemical capacitor*. Journal of Applied Electrochemistry, 40(2), 341-344, (2010).
- [10] K. Watanabe, T. Kikuoka and N. Kumagai, *Physical and electrochemical characteristics of nickel hydroxide as a positive material for rechargeable alkaline batteries*. Journal of applied electrochemistry, 25(3), 219-226, (1995).
- [11] F. Tao, M. Guan, Y. Zhou, L. Zhang, Z. Xu and J. Chen, *Fabrication of nickel hydroxide microtubes with micro-and nano-scale composite structure and improving electrochemical performance*. Crystal Growth and Design, 8(7), 2157-2162, (2008).
- [12] P. Zhang, I. Wyman, J. Hu, S. Lin, Z. Zhong, Y. Tu and Y. Wei, *Silver nanowires: Synthesis technologies, growth mechanism and multifunctional applications*. Materials Science and Engineering: B, 223, 1-23, (2017).
- [13] D. S. Hecht, L. Hu and G. Irvin, *Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures*. Advanced materials, 23(13), 1482-1513, (2011).
- [14] T. Lei, R. Peng, W. Song, L. Hong, J. Huang, N. Fei and Z. Ge, *Bendable and foldable flexible organic solar cells based on Ag nanowire films with 10.30% efficiency*. Journal of Materials Chemistry A, 7(8), 3737-3744, (2019).
- [15] K.T. Braam, S.K. Volkman and V. Subramanian, *Characterization and optimization of a printed, primary silver–zinc battery*. Journal of Power Sources, 199, 367-372, (2012).
- [16] K. Braam and V. Subramanian, *A stencil printed, high energy density silver oxide battery using a novel photopolymerizable poly (acrylic acid) separator*. Advanced Materials, 27(4), 689-694,(2015).
- [17] C. Li, Q. Zhang, J. Sun, T. Li, Z. Zhu and Y. Yao, *High-performance quasi-solid-state flexible aqueous rechargeable Ag–Zn battery based on metal–organic framework-derived ag nanowires*. ACS Energy Letters, 3(11), 2761-2768, (2018).
- [18] Y. Ran, W. He, K. Wang, , S. Ji and C. Ye, *A one-step route to Ag nanowires with a diameter below 40 nm and an aspect ratio above 1000*. Chemical communications, 50(94), 14877-14880, (2014).

- [19] X. Tang, M. Tsuji, P. Jiang, M. Nishio, S.M. Jang, and S.H. Yoon, *Rapid and high-yield synthesis of silver nanowires using air-assisted polyol method with chloride ions*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 338(1-3), 33-39, (2009).
- [20] D. Kumar, K. Singh, V. Verma and H.S. Bhatti, *Microwave-assisted synthesis and characterization of silver nanowires by polyol process*. Applied Nanoscience, 5(7), 881-890, (2015).
- [21] C. Prabukumar and K. U. Bhat, *Purification of silver nanowires synthesised by polyol method*. Materials Today: Proceedings, 5(10), 22487-22493, (2018).
- [22] H.H. Huang, X.P. Ni, G.L. Loy, C.H. Chew, L.K. Tan, F.C. Loh and G.Q. Xu, *Photochemical formation of silver nanoparticles in poly (N-vinylpyrrolidone)*. Langmuir, 12(4), 909-912, (1996).
- [23] S.S. Abd El Rehim, H.H. Hassan, M.A. Ibrahim and M.A. Amin, *Electrochemical behaviour of a silver electrode in NaOH solutions*. Monatshefte für Chemie/Chemical Monthly, 129(11), 1103-1117, (1998).
- [24] R. Renuka, L. Srinivasan, S. Ramamurthy, A. Veluchamy and N. Venkatakrisnan, *Cyclic voltammetric study of zinc and zinc oxide electrodes in 5.3 M KOH*. Journal of applied electrochemistry, 31(6), 655-661, (2001)

NANOPARTÍCULAS DE PdFe ELECTRODEPOSITADAS A PARTIR DE CLORURO DE COLINA Y UREA (RELIN) COMO DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (DES) Y SU APLICACIÓN COMO ELECTROCATALIZADORES PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

CAE-O6

L. Juárez-Marmolejo¹, M. G. Montes de Oca-Yemha¹, M. Romero-Romo¹, E. M. Arce-Estrada², A. Ezeta-Mejía², M.T. Ramírez-Silva³, J. Mostany⁴, M. Palomar-Pardavé^{1*}.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales.

²Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE.

³Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química

⁴Universidad Simón Bolívar, Depto. de Química

*E-mail: mpalomar@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas (NPs) bimetalicas de PdFe fueron sintetizadas por el método de electrodeposición usando una mezcla de cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2 como disolvente eutéctico profundo (DES). Las NPs bimetalicas fueron electrodepositadas a una temperatura de 70 °C y a diferentes potenciales de electrodeposito sobre una superficie de carbono vítreo, con la finalidad de evaluar el potencial de electrodeposito para su aplicación como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF). Las NPs PdFe obtenidas fueron caracterizados con SEM-EDS para conocer la morfología y composición del electrodeposito. Además, técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) fueron empleadas para evaluar la ROAF en términos de su actividad másica y densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}) de los diferentes electrodepositos obtenidos. Los resultados mostraron que las NPs PdFe electrodepositadas al potencial de -500 mV presentaron la mejor actividad másica alcanzando 3788.26 mA mg^{-1}_{Pd} en comparación con los demás NPs obtenidas a diferentes potenciales de electrodeposito.

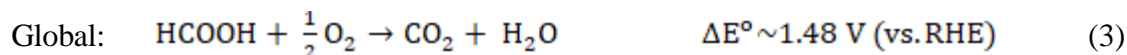
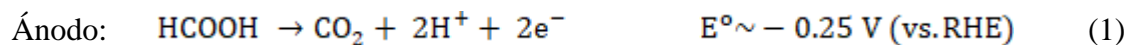
Palabras Clave: PdFe, Nanopartículas, Electrodeposición, DES, ROAF

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de buscar o mejorar tecnologías alternativas para generar electricidad ha tomado gran interés, debido a los grandes problemas ocasionados por la contaminación que ha tenido que enfrentar nuestra sociedad con el consumo de combustibles fósiles. Sin embargo, las tecnologías alternativas prometen ser clave en la generación de energía en un futuro cercano. Una de estas tecnologías alternativas son las celdas de combustible (CsC): estos dispositivos han generado gran interés de estudio debido a que son generadores de energía renovable y limpia. En particular las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) están consideradas como fuentes de generación de energía prometedoras para aplicaciones portátiles, este tipo de celdas de combustible presentan ventajas importantes como son: alta densidad energética, baja emisión de contaminantes y baja temperatura de operación [1,2]. Además, el uso de ácido fórmico como fuente de combustible, muestra ventajas interesantes en comparación con otros combustibles, algunas de las ventajas que presenta el ácido fórmico son: líquido a temperatura ambiente, no tóxico, económico, fácil adquisición y transportación, bajo envenenamiento en la celda, puede usarse en concentraciones altas [3,4].

Para favorecer la velocidad de la reacción se requiere emplear un catalizador, siendo platino (Pt) y sus aleaciones los catalizadores por excelencia, estos electrocatalizadores se han estudiado en este tipo de celdas, ya que presentan buena actividad catalítica, sin embargo, como desventaja es que es un metal costoso, escaso y sufre de envenenamiento debido a la baja tolerancia al envenenamiento de CO generado como producto de reacción de la ROAF [5,6]. Diversas investigaciones han utilizado otro metal noble con propiedades catalíticas semejantes al Pt: el paladio (Pd) también actúa eficientemente, pues se ha comprobado que catalizadores a base Pd pueden trabajar en conjunto y proporcionar resultados cercanos a los catalizadores de Pt, además, Pd posee características importantes frente a la RAOF, y las aleaciones a base Pd muestran un incremento en el rendimiento anódico en comparación de Pd puro [7,8].

Las reacciones involucradas en las CsC de Ácido Fórmico Directo (DFAFC) son las mostradas en las reacciones 1-3.



La actividad electrocatalítica de las NPs metálicas, en especial las de Pd y sus aleaciones dependen del tamaño de partícula, morfología, distribución y además con las propiedades que otorga el soporte. Se ha demostrado que las NPs bimetálicas de base Pd mejoran la actividad electrocatalítica en comparación con el Pd puro, debido a la estabilidad del electrocatalizador que se logra con la incorporación de metales de transición (bloque d) como Fe, Co, Ni, Au, Cu, Zn, etc [9,11].

Las NPs metálicas han sido sintetizadas por métodos químicos convencionales sin embargo, algunos autores han reportado la síntesis de NPs de Pd empleando el método de electrodeposición a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES) que consiste en una mezcla de dos o más sales de amonio cuaternarias que tienen un punto de fusión significativamente más bajo que el de sus componentes individuales, por ejemplo cloruro de colina (ChCl) y urea (U) presentan un punto de fusión de 303 °C y 134 °C respectivamente, pero cuando se hace la mezcla de estos su punto de fusión es de 12 °C [12]. Algunas ventajas de los DES es que no son tóxicos, son económicos, amigables con el medio ambiente y la disponibilidad de los componentes individuales son de fácil adquisición [13].

En el presente trabajo se empleó una mezcla eutéctica formada por cloruro de colina y urea conocida como *reline*, el cual fue empleado para electrodepositar NPs de Pd y Fe sobre un sustrato de carbono vítreo, se seleccionaron 3 potenciales de electrodeposición con la finalidad de formar electrocatalizadores para la evaluación de la reacción de oxidación de ácido fórmico en medio ácido, a su vez evaluar el parámetro de densidad de corriente anódica en estado estacionario y conocer su actividad másica frente a la oxidación de ácido fórmico.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Los reactivos empleados fueron adquiridos en Sigma Aldrich y con grado analítico. Las soluciones de trabajo fueron 0.5 M H₂SO₄ y 2.0 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄. Para la preparación del disolvente eutéctico profundo (DES) las sales empleadas fueron Cloruro de colina, Urea y PdCl₂ y FeCl₂. La temperatura de trabajo para la síntesis de las NPs bimetálicas fue de 70 °C, mientras que para la evaluación electroquímica de la ROAF fue temperatura ambiente. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación del DES

Cloruro de colina y Urea fueron empleados para la preparación del DES, partiendo de una relación molar (1:2), el DES fue preparado pesando las cantidades correspondientes de las sales individuales y después se mezclaron en un matraz con un agitador y calentamiento a 70 °C por 12 horas [14]. Posteriormente se realizó la disolución de 5 mM de PdCl₂ + 5 mM de FeCl₂ en 50 ml de DES, se dejó en agitación y calentamiento por 24 horas, de esta manera fue nombrado PdFe-DES.

2.1.3. Preparación de los electrodos modificados

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizó un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 0.196 cm². El electrodo de trabajo fue pulido con alúmina y lavado con agua y etanol en un baño de ultrasonido, posteriormente, se le dio una limpieza electroquímica. La celda electroquímica contenía la disolución de trabajo de PdFe-DES e inmersos los electrodos de trabajo (carbono vítreo), electrodo de referencia (alambre de Ag) y contraelectrodo (alambre de Pt). La temperatura de trabajo fue 70 °C. Para la síntesis de las NPs bimetálicas se realizaron cronoamperometrías a diferentes potenciales por 15 min para electrodepositar la mayor cantidad

de Pd y Fe, se eliminó el exceso de DES del electrodo y se evaluó en medio acuoso para confirmar la presencia de Pd. Previo a esta etapa en el grupo de trabajo se estudió el proceso de nucleación y crecimiento de Pd sobre la superficie del carbón vítreo [15], con voltamperometrías cíclicas (VC) y cronoamperometrías (CA) se conocieron los potenciales en donde ocurren los procesos de reducción y oxidación de Pd(II) y Fe(II), con la finalidad de seleccionar potenciales de electrodeopósito y formar las NPs para evaluar en la ROAF.

2.1.4 Evaluación de la ROAF

La actividad másica de las NPs PdFe obtenidas frente a la ROAF fue evaluada en una celda electroquímica convencional de tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Los electrodos usados en esta etapa fueron una barra de grafito como contra electrodo, carbono vítreo modificado como electrodo de trabajo y plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en 3.0 M cloruro de potasio (KCl) como electrodo de referencia. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada (18.2 M Ω ·cm). Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y temperatura ambiente. La evaluación consistió de 3 etapas en donde se puso en contacto el electrodo de trabajo con el electrolito 0.5 M H₂SO₄, la primera etapa fue una VC para confirmar la presencia de Pd electrodepositado en los diferentes potenciales de depósito a 100 mVs⁻¹, la segunda etapa fue la oxidación de ácido fórmico (0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH) a 100 mVs⁻¹, mientras que la tercera etapa fueron tres CA a 0.2, 0.4 y 0.6 V con la finalidad de evaluar el parámetro de densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}) durante un tiempo de 900 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los voltamperogramas cíclicos de las NPs PdFe obtenidas en los diferentes potenciales de electrodeposito, en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V y una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹ en presencia del electrolito soporte 0.5 M H₂SO₄. Los electrocatalizadores de PdFe fueron nombrados “PdFe_{Eaplicado}” donde Eaplicado corresponde a -400, -450 y -500 mV.

Esta voltamperometría cíclica fue realizada para confirmar la respuesta típica de Pd en medio ácido, el barrido de la VC comienza desde el potencial de circuito abierto (OCP) aproximadamente 0.45 V hacia la dirección anódica hasta llegar a 1.0 V e invertir el sentido del barrido hacia el cátodo. Todos los voltamperogramas obtenidos experimentalmente mostraron las regiones principales relacionados con los diferentes procesos electroquímicos que ocurren en la superficie del Pd como son: sorción (adsorción y absorción/desorción) región IV y V, la doble capa (región I), formación de óxidos de Pd (región II) y la reducción de los óxidos de Pd formados (región III), de acuerdo a lo reportados en la literatura [16]. Todos los experimentos fueron normalizados con respecto a la masa depositada en cada potencial evaluado.

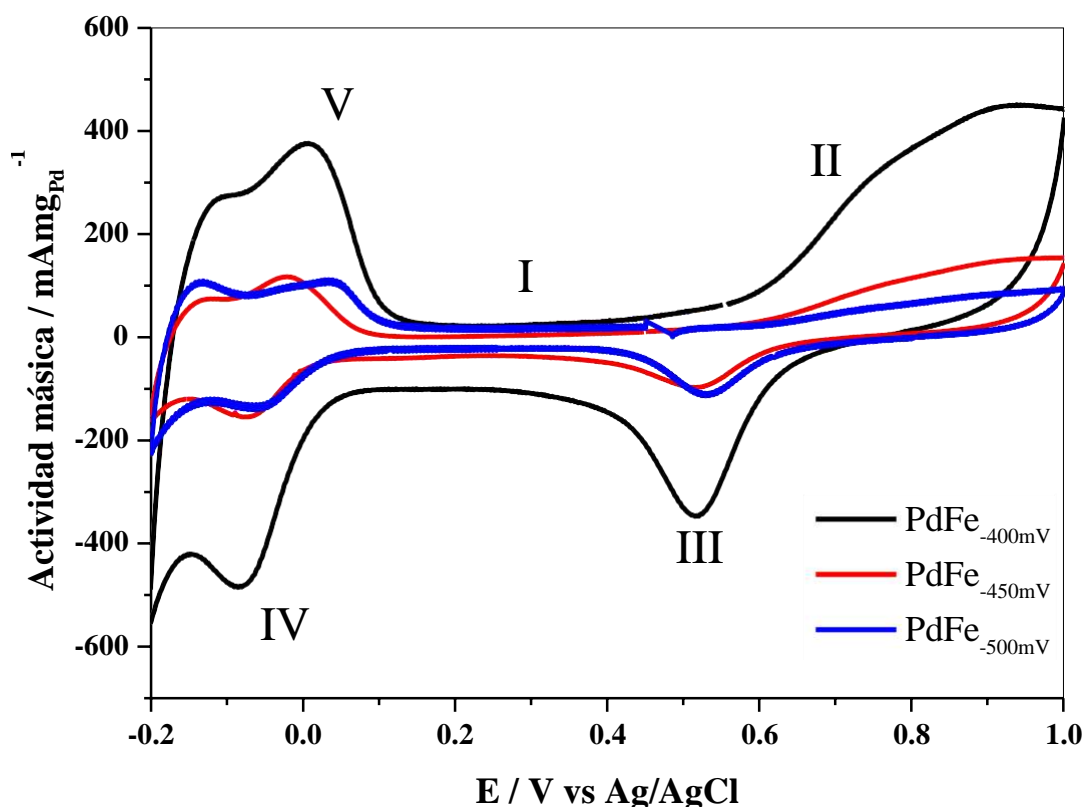


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos de las NPs PdFe electrodepositadas sobre el electrodo de carbono vítreo a los diferentes potenciales de electrodeposición en el sistema 0.5 M H₂SO₄ y $v = 100 \text{ mV s}^{-1}$, último ciclo.

Para conocer la morfología y tamaño de partícula de las NPs de PdFe electrodepositadas a partir del DES sobre la superficie de carbono vítreo, se realizaron electrodeósitos por 15 min a los potenciales de -400, -450 y -500 mV sobre la superficie de carbono vítreo con la finalidad de conocer la morfología en función del potencial aplicado. La Figura 2 muestra micrográficas SEM a 5,000X y 30,000X aumentos donde se aprecia claramente la formación de las NPs sobre el sustrato en forma de clúster, de acuerdo con las micrográficas obtenidas se midió el tamaño de partícula, donde se muestran los histogramas de distribución obtenidos, los resultados indican que el tamaño de partícula disminuye a medida que el potencial de depósito aumenta. Los resultados de EDS confirmaron la presencia de los elementos de interés como son: C, O, Pd, Fe.

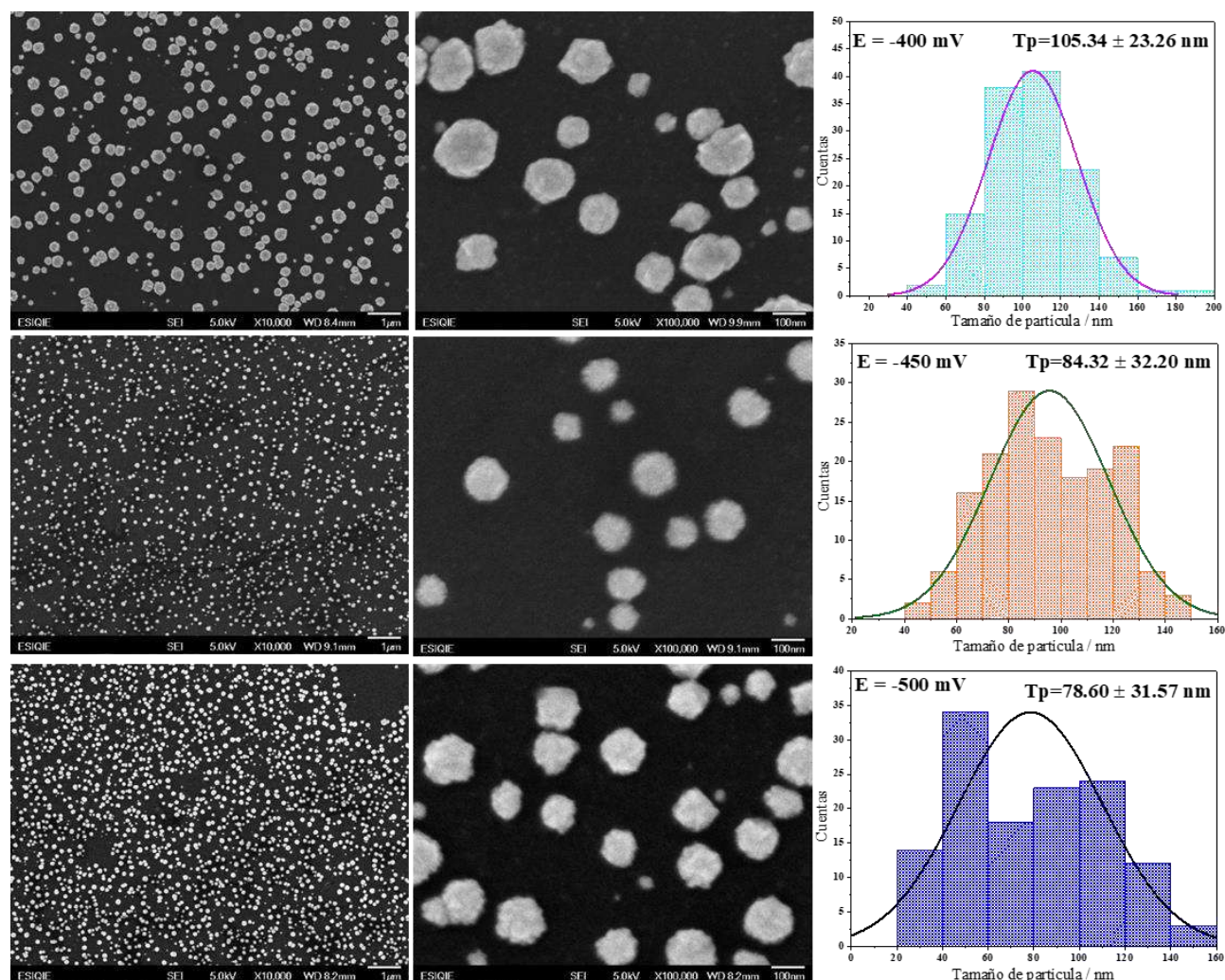


Figura 2. Micrográficas SEM a 5,000X y 30,000X aumentos de los electrodeósitos de PdFe sobre la superficie de carbono vítreo a los diferentes potenciales impuestos durante 15 min e histogramas de las NPs electrodepositadas a los diferentes potenciales.

Para la evaluación de la ROAF se estudió el sistema 0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH empleando la técnica de VC, los resultados se muestran en la Figura 3, la VC fue realizada en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V y a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. Las VCs muestran la respuesta característica del comportamiento de la oxidación de ácido fórmico. El barrido inicia en -0.2 V hacia el sentido anódico y a medida que el potencial es más positivo, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo entre 220-320 mV, donde se alcanza la mayor velocidad de oxidación de ácido fórmico. Una vez alcanzado el máximo, la corriente disminuye; debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. Cuando se invierte el sentido del barrido hacía el cátodo, los óxidos de Pd formados en el barrido anódico se reducen y por tanto la superficie de Pd vuelve a ser activa para oxidar al ácido fórmico nuevamente.

Los resultados obtenidos mostraron que todos los electrocatalizadores de PdFe a los diferentes potenciales de electrodeposición, permitieron oxidar al ácido fórmico (AF) a potenciales entre 200–300 mV, lo que sugiere que a mayor potencial del electrodeposición menor es el potencial que se requiere para oxidar al AF. Mientras que, en términos de actividad másica el electrocatalizador de mayor actividad másica para la ROAF en medio ácido fue PdFe₋₅₀₀ que presenta 3788.26 mA_g⁻¹_{Pd}, seguido de Pd₋₄₀₀ y Pd₋₄₅₀ con 2108.76 y 1198.69 mA_g⁻¹_{Pd}, respectivamente. Sin embargo, Pd₋₄₅₀ fue el que menor desempeño tuvo presentando una actividad másica de 1198.69 mA_g⁻¹_{Pd}. La Tabla 1 muestra los potenciales en que el AF fue oxidado, además de sus actividades másicas.

Por otro lado, cuando el barrido del sentido catódico resulta ser menor que el barrido anódico sugiere que los electrocatalizadores tienden a ser tolerantes al envenenamiento, tal y como lo sugiere Liu et al., [17] si la relación de la densidad de corriente del pico de ida entre la densidad de corriente del pico de regreso es cercana a 1 indica que el electrocatalizador tiende a ser tolerante al envenenamiento debido a la presencia de los iones formiatos o CO [18]. Con los resultados obtenidos, la relación de la actividad másica del pico de ida entre la densidad de corriente del pico de regreso, indican que para PdFe₋₄₀₀ = 0.91, PdFe₋₄₅₀ = 1.04 y PdFe₋₅₀₀ = 1.10, por lo tanto, los electrocatalizadores de PdFe a los diferentes potenciales de electrodeposición son tolerantes al envenenamiento. Además, PdFe₋₅₀₀ tiene 2 y 3 veces más actividad másica que PdFe₋₄₀₀ y PdFe₋₄₅₀.

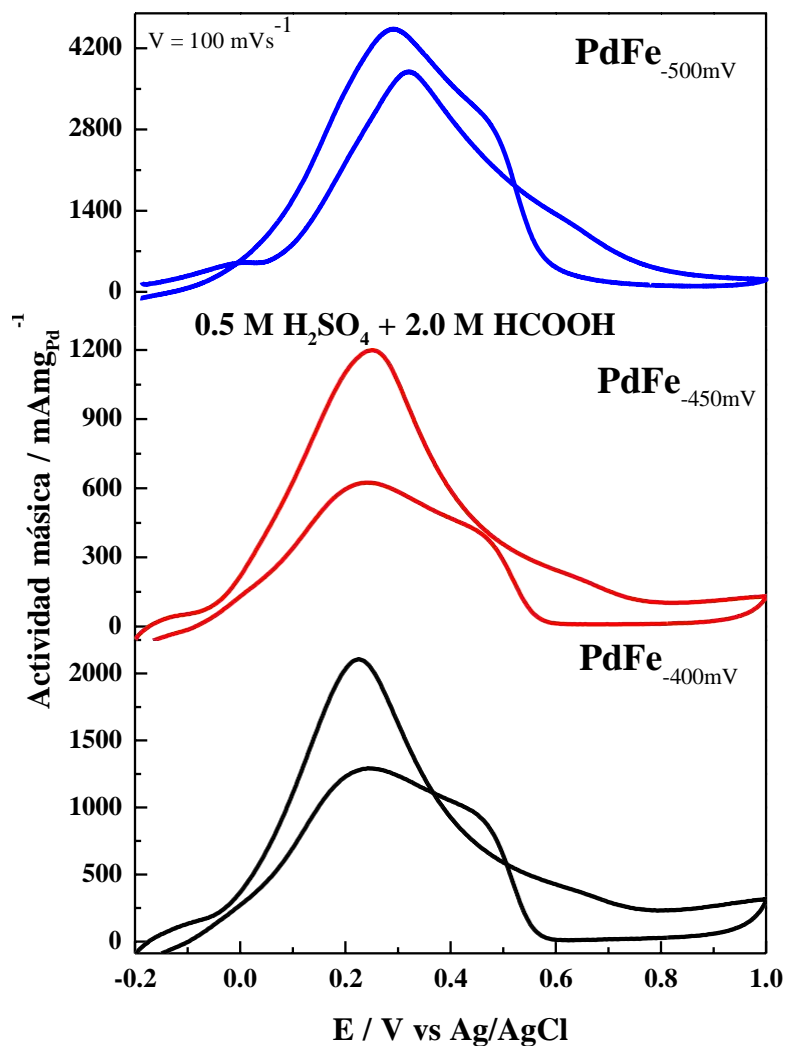


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos de las NPs PdFe electrodepositadas sobre el electrodo de carbono vítreo a los diferentes potenciales de electrodeposición en el sistema $0.5 \text{ M H}_2\text{SO}_4 + 2.0 \text{ M HCOOH}$, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

Tabla 1. Potencial y actividad másica de los picos máximos de los VC experimentales mostrados en la Figura 3.

Electrocatalizador	$E / \text{mV (Ida)}$	$\text{Actividad másica} / \text{mA mg}^{-1} \text{Pd (Ida)}$	$E / \text{mV (Regreso)}$	$\text{Actividad másica} / \text{mA mg}^{-1} \text{Pd (Regreso)}$
PdFe-400	224.87	2108.76	245.37	1291.69
PdFe-450	251.42	1198.69	241.34	625.37
PdFe-500	321.34	3788.26	291.09	4537.92

Para la evaluación del parámetro de densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}) se realizaron cronoamperometrías a 3 potenciales aplicados durante 900 segundos en el sistema 0.5 M H_2SO_4 + 2.0 M $HCOOH$. La Figura 4 muestra los transitorios potencioestáticos obtenidos de las NPs PdFe sintetizadas al potencial aplicado de 0.2 V, se observa para todos los electrocatalizadores que al tiempo cero la densidad de corriente parte de un máximo y a medida que el tiempo transcurre la densidad de corriente va disminuyendo hasta alcanzar el estado estacionario. De acuerdo con los resultados obtenidos mostraron que a 0.2 V el electrocatalizador de PdFe al potencial de electrodeposición de -500 mV exhibió la mayor actividad másica, mientras que el potencial de electrodeposición de -450 V mostró el menor desempeño de la actividad catalítica. Estos resultados muestran que las densidades de corriente anódicas en estado estacionario varían con respecto al potencial aplicado en la CA, ya que al potencial de 0.6 V exhibe los valores más bajos en comparación con el potencial de 0.2 y 0.4V tal y como se muestra en la Tabla 2.

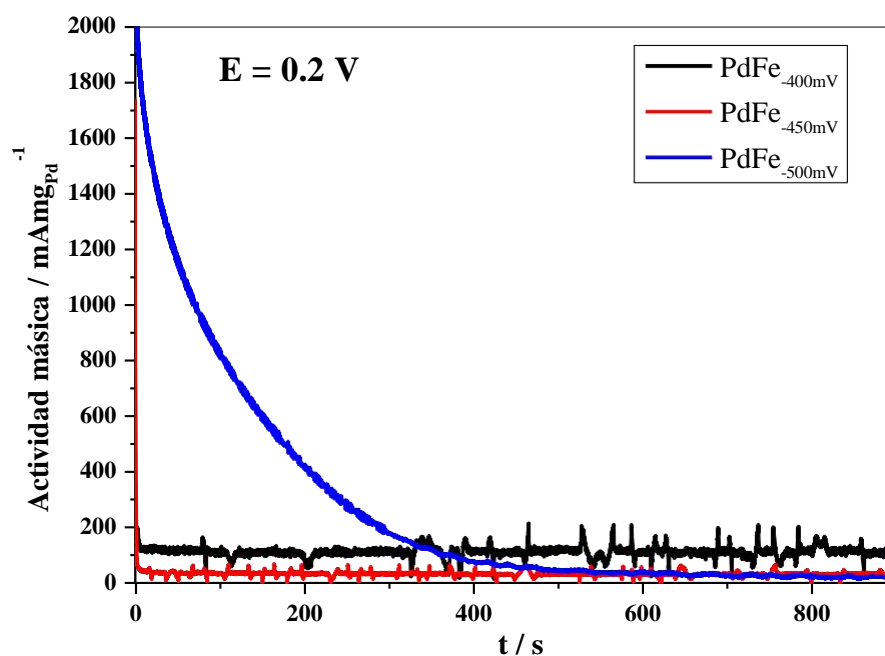


Figura 4. Cronoamperogramas obtenidos en el sistema 2.0 M $HCOOH$ - 0.5 M H_2SO_4 , $E = 0.2 V$ por 900 segundos, de las NPs PdFe electrodepositadas sobre el electrodo de carbono vítreo a los diferentes potenciales de electrodeposición.

Tabla 2. Densidades de corriente en estado estacionario a los potenciales 0.2, 0.4 y 0.6 V de las NPs PdFe electrodepositadas sobre el electrodo de carbono vítreo a los diferentes potenciales de electrodeposito.

Electrocatalizador	0.2 V	0.4 V	0.6 V
PdFe₋₄₀₀	104.41	110.68	102.32
PdFe₋₄₅₀	22.97	7.02	29.99
PdFe₋₅₀₀	116.19	5.56	2.66

4. CONCLUSIONES

La caracterización por SEM mostró que la morfología de las NPs de PdFe fue clúster, además que el tamaño de partícula disminuye a medida que el potencial de depósito aumenta. La ROAF mostró que el electrocatalizador que mayor actividad másica exhibió fue PdFe₋₅₀₀, seguido PdFe₋₄₅₀ y PdFe₋₄₀₀. En terminos del parámetro de densidad de corriente anódica en estado estacionario PdFe₋₅₀₀ resultó mostrar el mejor desempeño a los potenciales aplicados de 0.2, 0.4 y 0.6 V. El método empleado para la síntesis de las NPs bimetálicas de electrodeposición a partir del uso de un DES como cloruro de colina y urea tiene la ventaja de ser un método verde, libre de agentes reductores, estabilizadores o mediadores de pH, además de ser un método económico en comparación con métodos químicos convencionales.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento de CONACYT, a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad-Azacapozalco, Área Ingeniería de Materiales y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN). LJM agradece a CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado, así como el apoyo otorgado como ayudante de Investigador Nacional SNI III y rectoría general de UAM por el apoyo extraordinario proporcionado. AEM, EMAE, MGMOY, MARR, MTRS y MEPP agradecen al SNI su nombramiento.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Feng., J. Bai., W. Shao., W. Hong., Z. Q. Tian., Z. Xiao. *Int. J. of Hydrog. Energy*, **42**,15196 (2017).
- [2] R. Gültekin Akay., A. Bayrakceken Yurtcan, *Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future*. Cap.7, 1st Ed., Academic Press, Reino Unido (2020).
- [3] X. M. Wang., Y. Y. Xia. *Electrochem Commun.*, **11**, 28 (2009).
- [4] X. Yu., P. J. Pickup. *J. Power Sources*. **182**, 124 (2008).
- [5] O. Savadogo., K. Lee., K. Oishi., S. Mitsushima., N. Kamiya., K. I. Ota., *Electrochem. Commun.* **6**, 105 (2004).
- [6] B. Hoyos., C. Sanchez., D. Gonzalez., *Dyna*. **74**, 195 (2007).
- [7] L. Zhang., L. Wan., Y. Ma., Y. Chen., Y. Zhou., Y. Tang., T. Lu. *App. Catal. B*, **138**, 229 (2013).
- [8] D. Morales., J. Ledesma., L. Godinez., H. Rodríguez., L. Álvarez., L. Arriaga. *J. Power Sources*. **195**, 461 (2010).
- [9] A. Feng., J. Bai., W. Shao., W. Hong., Z. Q. Tian., Z. Xiao. *Int. J. of Hydrog. Energy*, **42**, 15196 (2017).
- [10] T. Gunju., F. Matsumoto. *Inorganics*, **7**, 36 (2019).
- [11] B. Ulas., A. Caglar., A. Kivrak., A. Aktas., H. Kivrak. *Ionics*, **1**, (2020).
- [12] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 7108 (2012).
- [13] A. P. Abbot, D. Boothby, G. Capper, D. L. Davies, R. K. Rasheed, *J. Am. Chem. Soc.*, **126**, 9142 (2004).
- [14] E. Durand, J. Lecomte, O. Villeneuve, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **115**, 379 (2013).
- [15] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, j. Mostany, M. Palomar-Pardavé, *J. Phys. Chem. B.*, **124**, 3973 (2020).
- [16] L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **44(3)**, 1640 (2019).
- [17] L. Liu., E. Pippel., R. Scholz., U. Gösele., *Nano Lett.*, **9**, 4352 (2009).
- [18] E. Durand, J. Lecomte, O. Villeneuve, *Eur. J. Lipid. Sci. Technol.*, **115**, 379 (2013).

EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN LA ACTIVIDAD Y ESTABILIDAD DE CATALIZADORES DE Ir-Ru/Sb₂O₅:SnO₂ PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE OXÍ-GENO EN MEDIO ÁCIDO CAE-O7

A Martínez Séptimo¹, R. de G. González Huerta*

¹Instituto Politécnico Nacional ESIQIE, Lab. Electroquímica, UPALM, CP07738, CDMX.

*E-mail: abissaid@hotmail.com

RESUMEN

Los electrolizadores de membrana de intercambio protónico (PEMWE, por sus siglas en inglés), se posicionan como un proceso de producción de hidrógeno escalable y libre de emisiones de CO₂. Debido a la disponibilidad limitada de los elementos (Ir, Ru, Pt) que se utilizan como electrodos en los PEMWE, es necesario minimizar la utilización de estos elementos. En este trabajo, se presenta el efecto del tratamiento térmico sobre catalizadores para la reacción de evolución de oxígeno en medio ácido (mismo que el de los PEMWE) obtenidos mediante la reducción química de precursores de IrCl₃xH₂O y RuCl₃xH₂O en una dispersión de Sb₂O₅:SnO₂ (ATO) con la finalidad de obtener Ir-Ru/Sb₂O₅:SnO₂. Posteriormente, los catalizadores fueron sometidos a un tratamiento térmico a diferentes temperaturas, 60 y 450°C en atmósfera de aire. Los resultados electroquímicos muestran que el catalizador tratado a 60°C tiene mayor actividad catalítica en comparación al tratado a 450°C. Por otro lado, la estabilidad, medida mediante cronopotenciometría @ 10 mA cm⁻² del catalizador tratado a 450°C, resultó ser 9 veces mayor en comparación al catalizador tratado a 60°C. Estos resultados sugieren la formación de especies más estables de IrRuO_x a 450°C, así como una sinergia entre IrRuO_x-ATO que puede estabilizar a las especies intermedias de IrRu(OH)_x durante la reacción de evolución de oxígeno.

Palabras Clave: Electrolisis PEM, Catalizador de Ir-Ru, Estabilización de Ir-Ru

1. INTRODUCCIÓN

Hasta ahora, existen dos tipos de sistemas de electrólisis de agua a escala industrial: alcalina (AWE) y de membrana de intercambio de protones (PEMWE). La tecnología AWE es la más utilizada en la industria debido a su madurez y a que se cuentan con sistemas a gran escala; sin embargo, esta tecnología utiliza un electrolito líquido (solución de KOH o NaOH) que reduce la conductividad iónica, aumentando la resistencia total del sistema en comparación con la PEMWE [1]. Además, la PEMWE puede producir el mismo flujo de hidrógeno que AWE utilizando una celda más pequeña, dado que puede trabajar con una densidad de corriente más alta (hasta 2 A cm^{-2}). Hasta ahora, la PEMWE está operando en sistemas a escala de MW, y se proyecta que en 2030 habrá sistemas a escala de GW [2, 3].

Se percibe que la PEMWE se convertirá en uno de los mejores sistemas de generación de hidrógeno, siendo capaz de operar en un régimen energético dinámico compatible con la intermitencia natural de las energías renovables [4]. La membrana de intercambio de protones utilizada en la PEMWE a escala industrial está hecha de polímeros sulfonados a base de teflón con grupos sulfonilo terminales así, la electrólisis del agua PEM tiene lugar en medios ácido, por lo que los materiales utilizados en los electrodos anódicos y catódicos deben ser estables a pH bajo (<1) y a altos potenciales de corrosión, $E > 1,5 \text{ V/RHE}$ en el ánodo y $E < -0,1 \text{ V/RHE}$ en el cátodo, dado que en estas condiciones se produce favorablemente la reacción de evolución del oxígeno (OER) y la reacción de evolución del hidrógeno (HER). Actualmente, los catalizadores basados en IrO_2 y RuO_2 constituyen el estándar industrial para el electrodo anódico de la PEMWE debido a su alta actividad y estabilidad a largo plazo [5]. Por otro lado, el Pt soportado (20 a 40 % en peso) sobre carbono de alta superficie específica (por ejemplo, carbono Vulcan®) se utiliza como electrodo catódico [6].

No obstante, la aplicación a gran escala ($> \text{GW}$) de PEMWE está restringida (principalmente) por la cantidad y disponibilidad mundial limitada de Ir y R. Se ha informado de que no hay suficiente Ir en la corteza terrestre para satisfacer la demanda de sistemas PEMWE a escala GW [7] utilizando la carga actual de Ir ($2 \text{ mg}_{\text{Ir}} \text{ cm}^{-2}$). Por lo tanto, es necesario desarrollar nuevos electrocatalizadores de baja carga de Ir para la reacción de OER en PEMWE. En general,

hay dos tipos de materiales electrocatalíticos con carga reducida de Ir reportados para la reacción de OER [8]. El primero, corresponde a especies de Ir sin soporte, en los que se buscan efectos sinérgicos y estructurales entre el Ir y las otras especies de las que está compuesto el catalizador, para mejorar sus propiedades catalíticas en comparación con el IrO₂ [9-11]. El segundo tipo, corresponde a especies de Ir soportadas sobre soportes de alta superficie específica, los cuales necesitan ser estables en condiciones OER, pH<1, E>1.5 V/RHE [12-14].

En este trabajo, se utilizó SnO₂:Sb₂O₅ comercial (ATO, Sigma-Aldrich <50 nm de tamaño de partícula, ≥99,5% base metal) para soportar nanopartículas de IrRu (5wt.%Ir, 5wt.%Ru), las cuales que se obtuvieron mediante reducción-impregnación, seguido de un tratamiento térmico a 60 o 450°C con la finalidad de observar el efecto del mismo sobre la actividad y estabilidad electrocatalítica de este catalizador para la OER en medio ácido.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis

Se emplearon RuCl₃ (hidratado, Sigma-Aldrich), IrCl₃ (hidratado, Sigma-Aldrich), y SnO₂:Sb₂O₅ (ATO, Sigma-Aldrich, 99,9% base metal), para obtener un catalizador con 5, 5 y 90% de peso de Ir, Ru y ATO, respectivamente. Los precursores de Ir y Ru se disolvieron en 200 ml de etanol (>99,5%), se añadió 1 g de surfactante CTAB (BioXtra, ≥99%) a la disolución bajo agitación vigorosa durante 5 minutos, después, como agente reductor, se añadieron 100 ml de una solución alcohólica (etanol, >99,5%) de 30 mmol de NaBH₄ (ReagentPlus®, 99%) a un flujo de 10 ml min⁻¹ bajo agitación vigorosa. El material resultante se sometió a un tratamiento térmico en atmósfera de aire a 60 o 450 °C durante 20 minutos para obtener el catalizador IrRu/ATO. Después del tratamiento térmico, se lavó el catalizador varias veces con agua desionizada y alcohol etílico anhidro (>99,5%) para eliminar los precursores, agente reductor, y CTAB restantes. Los sólidos lavados se recogieron utilizando una centrifugadora de alta velocidad a 8.000 RPM, se filtraron y se secaron en un horno a 50 °C durante toda la noche. Se hizo una mezcla mecánica de IrO₂-RuO₂ sin soporte 1:3 (Sigma-Aldrich, 99,9% de base metálica) dispersando estos óxidos en alcohol etílico anhidro mediante ultrasonido y se secó en un horno a 60 °C, para utilizar este catalizador con fines comparativos.

2.2. Caracterización electroquímica

El análisis electroquímico se llevó a cabo utilizando un potenciostato/galvanostato Autolab Differentia Electrometer Amplifier PGSTAT12/30/302. La voltamperometría de barrido lineal (LSV), la voltamperometría de barrido cíclico (CV) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en una celda de vidrio de doble pared equipada con una disposición estándar de tres electrodos en una solución de H_2SO_4 0,5 M a 25 °C con burbujeo constante de Ar. Se utilizó un electrodo estándar de sulfatos $\text{Hg}/\text{HgSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4$ (sat) ($E^\circ=+0,68$ V/RHE) como electrodo de referencia y una rejilla de Pt como contraelectrodo.

La actividad catalítica del OER se midió mediante LSV en un intervalo de potencial de 1,2 a 1,58 V/RHE a una velocidad de barrido de 20 mV s^{-1} @ 2500 RPM. Los sitios activos redox se analizaron por CV en un intervalo de potencial de 0 a 1,4 V/RHE a una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} sin rotación. La estabilidad electroquímica se comprobó mediante cronopotenciometría a 10 mA cm^{-2} durante 1,800 s @ 2500 RPM. Se realizaron mediciones EIS antes y después de la prueba de estabilidad utilizando un analizador de respuesta de frecuencia acoplado al potenciostato, (FRA) en un modo de potencial constante. Los gráficos de Nyquist se registraron a 1,58 V/RHE (región de evolución del oxígeno) en un rango de frecuencias entre 10 kHz y 0,1 Hz mediante barrido de frecuencia en modo sinusoidal simple a 20 mV de amplitud con 10 frecuencias por década. Las mediciones EIS se realizaron utilizando un analizador de respuesta en frecuencia (FRA) en modo de potencial constante.

Para preparar el electrodo de trabajo, 10 μL de una dispersión de 5 mg de catalizador y 530 μL de alcohol etílico anhidro se vertieron por goteo en un electrodo de carbono con acabado de espejo de 5 mm de diámetro (Pine Research Instrumentation) y se secaron con un rotador de velocidad modulada (MSR) @ 100 RPM a temperatura ambiente. A continuación, se vertieron 10 μL de una dilución de alcohol etílico anhidro 1:100 de una solución perfluorada de Nafion (Sigma-Aldrich, 5 % en peso en alcoholes alifáticos inferiores y agua 1:1 v/v) y se secaron a temperatura ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 a), se muestra la LSV comparativa del IrRu/ATO y de la mezcla mecánica IrO₂-RuO₂. Los datos de la LSV se sometieron a una compensación de resistencia ohmica (iR) considerando la intercepción de alta frecuencia de la resistencia real (Z') obtenida del gráfico de Nyquist (~5,5 Ω) como la resistencia del electrolito/celda. La densidad de corriente a 1,55 V/RHE (η=320 mV) es un 80% mayor en el IrRu/ATO (12 mA cm⁻²) que en el IrO₂-RuO₂ (6,7 mA cm⁻²). Además, la OER comenzó a un potencial 25 mV inferior en el IrRu/ATO (≈ 1,475 V/RHE). Estos resultados sugieren una alta dispersión de las especies de Ir y Ru sobre el ATO lo cual aumentó el área activa para el OER

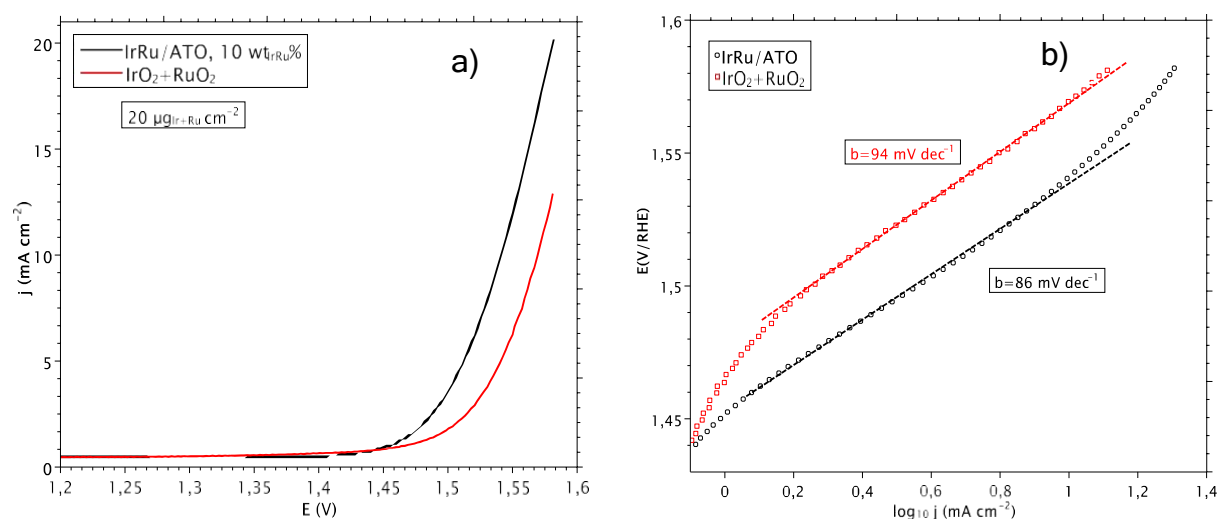
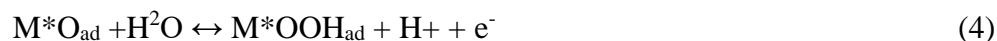
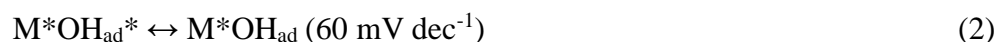
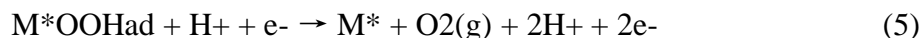


Figura 1. a) Voltamperometría de barrido lineal del IrRu/ATO e IrO₂+RuO₂ b) Pendientes de Tafel

Las pendientes de Tafel del IrRu/ATO e IrO₂-RuO₂ se muestran en la Figura 1 b). Como se ha informado en trabajos recientes[10, 15] la OER en superficies de óxidos metálicos puede incluir cinco pasos (representados a continuación), donde M denota los sitios activos* y las especies adsorbidas de oxígeno se representan como OH_{ad}*, OH_{ad}, O_{ad}, y OOH_{ad}. La pendiente de Tafel de cada paso determinante de la tasa (RDS) está entre paréntesis:



Por último, el peróxido M^*OOH_{ad} produce oxígeno mediante el siguiente paso final:



Para el IrO_2 - RuO_2 y el $IrRu/ATO$, se calculó una pendiente de Tafel de 94 mV dec^{-1} y 86 V dec^{-1} , respectivamente lo que sugiere que para los dos electrocatalizadores, la RDS es la ecuación (2). Los diferentes valores de la pendiente de Tafel están relacionados con las diferentes fuerzas de enlace entre los sitios intermedios y sitios activos activos, así como el cambio en los estados electrónicos intermedios de OH_{ad} y OH_{ad}^* , que varían con la composición de la capa catalítica [16-18].

Las CV del $IrRu/ATO$ e IrO_2+RuO_2 se muestran en la Figura 2 a); para el $IrRu/ATO$, se tienen dos señales REDOX a aproximadamente 0,5 y 1,0 V/RHE. Según la bibliografía, estas señales son características de las transiciones redox de $Ru(III)/Ru(IV)$ y $Ru(IV)/Ru(VI)$, respectivamente, siendo estas especies intermedias en el mecanismo de la OER. Por otro lado, el CV de IrO_2+RuO_2 tiene dos señales REDOX, a aproximadamente 0,35 y 0,75 V/RHE. La diferencia de 150 mV entre las señales del $IrRu/ATO$ y del IrO_2+RuO_2 puede atribuirse a una composición diferente de la capa catalítica que da lugar a propiedades superficiales distintas tales como la energía de activación, la porosidad, etc [19, 20].

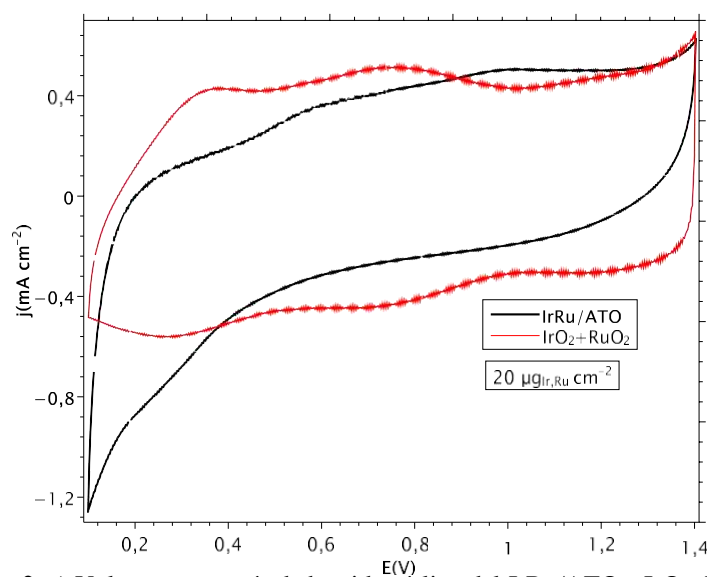


Figura 2. a) Voltamperometría de barrido cíclico del $IrRu/ATO$ e IrO_2+RuO_2

En la figura 3, se muestra el diagrama de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) de Nyquist a 1,58 V/RHE en un rango de frecuencias de 10 kHz a 0,1 Hz del IrRu/ATO e IrO₂+RuO₂. Los valores de resistencia ohmica (R_{Ω}) se tomaron como la intercepción de alta frecuencia (HFR) en $Z''=0$ Ohm cm⁻², los valores de R_{Ω} fueron ajustados entre 0,8 y 1,1 Ω cm², debido a las conexiones eléctricas y a la reproducibilidad del depósito de electrocatalizador sobre el electrodo de trabajo. A 1,58 V/RHE, se observa una señal con interferencia (ruido) a bajas frecuencias (<0,5 Hz) en ambos electrocatalizadores debido al burbujeo de oxígeno desde la superficie del electrodo. A frecuencias más altas (> 500 Hz), un cambio en la pendiente del semicírculo sugiere una contribución de la película del catalizador.

Dado que la diferencia en la resistencia óhmica entre los dos catalizadores es mínima, se puede suponer que la mayor contribución de los catalizadores al sobrepotencial para el OER se debe principalmente a las resistencias de activación, que se consideran directamente proporcionales a las dimensiones geométricas del semicírculo que forman los puntos de impedancia a frecuencias entre 1 y 5,000 Hz. Teniendo en cuenta lo anterior, se estableció que el IrRu/ATO presentó un menor sobrepotencial para el OER dado que tiene una menor resistencia de activación.

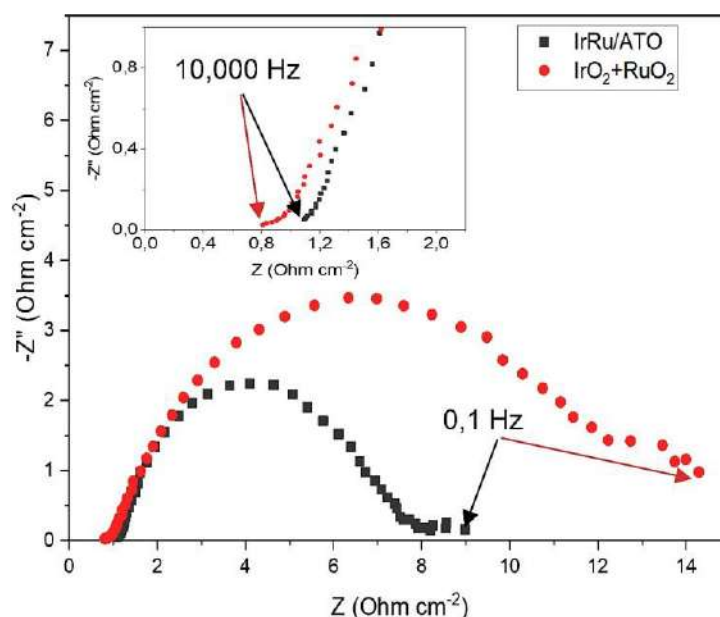


Figura 3. a) Diagrama de Nyquist obtenido mediante EIS del IrRu/ATO e IrO₂+RuO₂ a 1.58 V/RHE

La estabilidad del catalizador IrRu/ATO tratado térmicamente a 450°C, medida mediante cronopotenciación a 10 mA cm⁻² en 0,5 H₂SO₄, fue ligeramente inferior a la del catalizador

$\text{IrO}_2+\text{RuO}_2$, cuando se utilizó un electrodo con la misma concentración de IrRu ($20 \mu\text{g}_{\text{Ir,Ru}}$), Figura 4 a). Interesantemente, cuando la carga de IrRu se incrementó a $40 \mu\text{g}_{\text{Ir,Ru}}$, la estabilidad del catalizador IrRu/ATO e $\text{IrO}_2+\text{RuO}_2$ fue comparable a la misma densidad de corriente (10 mA cm^{-2}) durante 1.800 s, Figura 4 b). Además, el IrRu/ATO necesitó un potencial aproximadamente 50 mV menor que el $\text{IrO}_2+\text{RuO}_2$ para alcanzar 10 mA cm^{-2}

Este resultado puede describirse como un efecto de la estabilización de las especies intermedias de RuO_x en presencia de IrO_x , que evita la conversión irreversible del Ru en Ru^{4+} o Ru^{6+} hidratado (fase de hidróxido), estabilizando las especies intermedias de $\text{RuO}_4(\text{s})$ y reduciendo su velocidad de disolución. Asimismo, las nanopartículas de IrRu pueden permanecer firmemente adheridas a la superficie de ATO, reduciendo su velocidad de desprendimiento en las condiciones de OER en comparación con el $\text{IrO}_2+\text{RuO}_2$ sin soporte.

Finalmente, la interacción entre los sitios activos con el soporte de ATO puede conducir a una sinergia electrónica de estabilización entre el soporte y las especies intermedias de IrRuO_x durante la OER, este fenómeno ha sido descrito previamente: Las vacantes parciales de O en el ATO pueden ser llenadas con especies de O de los O_{ads} , estabilizando las vacantes de oxígeno de la interfaz metal-semiconductor en presencia de IrO_x [21-23].

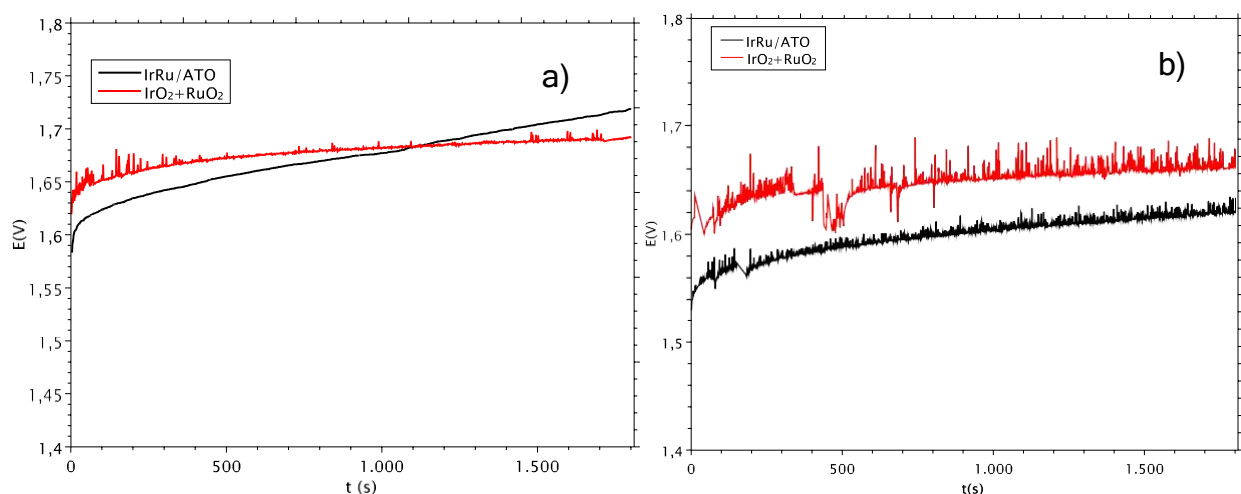


Figura 3. Cronopotenciometría a 10 mA cm^{-2} de del IrRu/ATO e $\text{IrO}_2+\text{RuO}_2$ utilizando a) 20 y b) $40 \text{ mg}_{\text{IrRu}} \text{ cm}^{-2}$

4. CONCLUSIONES

El catalizador IrRu/ATO alcanzó una actividad en OER un 80% mayor que la mezcla IrO₂+RuO₂ sin soporte, la voltamperometría de barrido cíclico mostró la presencia de especies activas superficiales que están relacionadas con las señales característicos de las transiciones redox Ru(III)/Ru(IV) y Ru(IV)/Ru(VI). La estabilización de los intermedios de RuO_x durante la OER se atribuye a la presencia de IrO_x. Se requieren más análisis (EIS, pruebas a largo plazo, etc.) en un electrolizador de prueba PEMWE, para comparar las resistencias óhmicas, de activación y de difusión del IrRu/ATO con el IrO₂+RuO₂ sin soporte. En general, se desarrolló un método de síntesis sencillo para obtener un electrocatalizador OER estable y de baja carga de Ir en medios ácidos con la perspectiva de ser utilizado posteriormente como electrodo anódico en PEMWE.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al IPN po el proyecto multidisciplinario 2024, al CONACYT por el proyecto CB A1-S-15770 (2017-2018) así como al CEMIE Oceano proyecto 249795, línea transversal I-LT1.

6. REFERENCIAS

- [17] Y. H. Fang and Z. P. Liu. Mechanism and tafel lines of electro-oxidation of water to oxygen on RuO₂(110). *J. Am. Chem. Soc.* 2010;132:18214-18222.
- [18] L. Fu, P. Cai, G. Cheng, and W. Luo. Colloidal synthesis of iridium-iron nanoparticles for electrocatalytic oxygen evolution. *Sustain. Energy Fuels.*2017;1:1199-1203.
- [19] L. Wang et al. Highly active anode electrocatalysts derived from electrochemical leaching of Ru from metallic Ir_{0.7}Ru_{0.3} for proton exchange membrane electrolyzers. *Nano Energy.*2017;34:385-391.
- [20] T. Audichon et al. Electroactivity of RuO₂-IrO₂ mixed nanocatalysts toward the oxygen evolution reaction in a water electrolyzer supplied by a solar profile. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2014;39:16785-16796.

- [21] V. A. Saveleva et al. Uncovering the Stabilization Mechanism in Bimetallic Ruthenium-Iridium Anodes for Proton Exchange Membrane Electrolyzers. *J. Phys. Chem. Lett.* 2016;7:3240-3245.
- [22] F. Moradi and C. Dehghanian. Addition of IrO₂ to RuO₂+TiO₂ coated anodes and its effect on electrochemical performance of anodes in acid media. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* 2014;24:134-141.
- [23] H. Yoo, K. Oh, Y. R. Lee, K. H. Row, G. Lee, and J. Choi. Simultaneous co-doping of RuO₂ and IrO₂ into anodic TiO₂ nanotubes: A binary catalyst for electrochemical water splitting. *Int. J. Hydrogen Energy.* 2017;42:6657-6664.

Diseño e integración de un módulo de prueba para sistemas de electrodiálisis inversa CAE-09

J. N. Hernández-Pérez¹, M. A. Hernández-Nochebuena², R. G. González-Huerta¹.

¹ESIQIE – IPN, Laboratorio de Investigación en Electroquímica. UPALM, 07738, CDMX.

²ESIME – IPN, Laboratorio de Investigación en Calidad y Conversión de la Energía Eléctrica. ESIME – Culhuacán, 04440, CDMX.

*E-mail: nahum.hdz3200@gmail.com

RESUMEN

La energía de gradiente salino (SGE) es un recurso renovable disponible en gran abundancia en algunos puntos específicos del litoral mexicano, cuando el agua dulce y marina se mezclan. La electrodiálisis inversa (RED) es una tecnología que permite convertir parte de la SGE en electricidad, a través de una pila de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox, las cuales convierten el flujo de iones generado en corriente eléctrica. El resultado es una corriente directa, cuyo potencial es proporcional a la magnitud del gradiente salino. La caracterización de la unidad RED bajo condiciones experimentales controladas permite determinar parámetros eléctricos de salida de gran relevancia como voltaje a circuito abierto (OCV), corriente a corto circuito (CCC) y potencia global máxima ($P_g \text{ max}$) [2]. En este trabajo se ha desarrollado un módulo de pruebas del proceso de electrodiálisis inversa, usando un módulo de carga electrónica en formato modular (MOCE-FM) y una unidad RED de 5 celdas, los cuales han sido diseñados y fabricados por nuestro grupo de trabajo.

Palabras Clave: Par Redox Reversible en Solución, Modulo de Carga Electronica en Formato Electronico Modular, Energía de Gradiente Salino.

1. INTRODUCCIÓN

La energía de gradiente salino (SGE por sus siglas en inglés) es una forma de energía renovable que se genera cuando dos corrientes de agua con diferente concentración salina se mezclan. La diferencia de concentración es proporcional a la energía liberada durante la mezcla, y esta ocurre de forma espontánea e irreversible si los cuerpos de agua entran en contacto directo, como ocurre naturalmente en desembocaduras de ríos en el mar [1-6]. La energía termodinámica disponible a partir de la mezcla de dos soluciones con diferente concentración se debe a la diferencia de potencial químico entre el estado inicial y final en las soluciones [1,3-5]. La potencia teórica mundial estimada de SGE es de alrededor de 1.4 – 2.8 TW [7,10]. Sin embargo, solo una fracción de esa potencia teórica puede ser recuperada de forma efectiva, a lo que se denomina “potencial técnico”, el cual se estima alrededor de 0.2 – 1 TW en SGE, en función del tipo de proceso usado y la concentración de las soluciones [7]. México tiene múltiples sitios de descarga de cuerpos de agua dulce. A lo largo de sus litorales alberga más de 130 lagunas costeras y estuarios, con una gran diversidad en sus tamaños, regímenes hidrológicos, biota, hábitats, y problemáticas ambientales [8,9].

La electrodiálisis inversa (RED) es una tecnología que permite transformar parte de la energía libre de Gibbs de mezcla en electricidad, a través de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox, las cuales convierten el flujo de iones generado en corriente eléctrica [1,3,4,6,10-15]. La Figura 1 muestra un esquema del funcionamiento básico de una pila de electrodiálisis inversa para generación de electricidad.

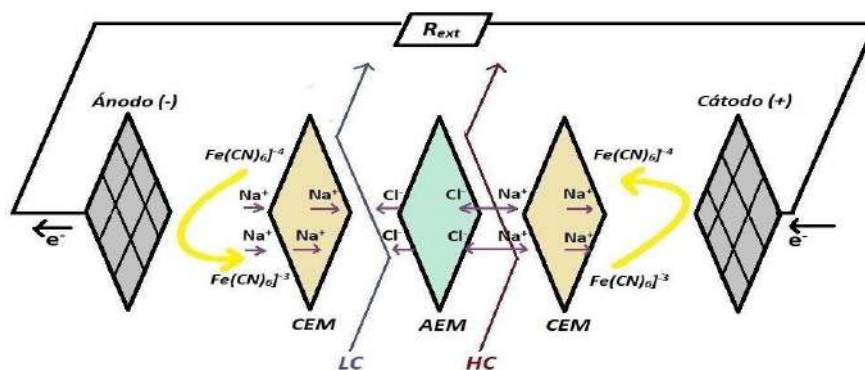


Figura 1. Diagrama de una unidad RED conectada a una carga eléctrica externa.

En un sistema RED, las membranas de intercambio iónico (aniónicas y catiónicas) están apiladas alternadamente, entre dos electrodos (ánodo & cátodo), y el espacio intermembrana es inundado con soluciones salinas de baja concentración (LC) y alta concentración (HC) que corren

en secuencia una después de la otra [3]. Al colocar dos membranas de intercambio iónico de diferente polaridad de forma adyacente se forma una sola celda (también conocida como celda par); generalmente una pila RED opera usando un gran número de celdas (N), que pueden ser entre decenas a cientos [1,14].

La ecuación de Nernst (Ecuación (1.7)) describe la fuerza electromotriz (FEM) generada por cada membrana en V a partir de la magnitud del gradiente salino [1,3,4,5,10].

$$E_{CEM} = \alpha_{CEM} \cdot \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \frac{\alpha_{HC_{Na^+}}}{\alpha_{LC_{Na^+}}} = \alpha_{CEM} \cdot \frac{R \cdot T}{z_{Na^+} \cdot F} \cdot \ln \frac{\gamma_{HC_{Na^+}} C_{HC_{Na^+}}}{\gamma_{LC_{Na^+}} C_{LC_{Na^+}}} \quad (1)$$

E_{CEM} es la FEM generada sobre la CEM, α_{CEM} la permeoselectividad de la membrana, z la valencia de la especie iónica involucrada ($z_{Na^+} = 1$), R la constante universal de los gases ($8.314 J mol^{-1} K^{-1}$), T la temperatura en K , F la constante de Faraday ($96 485 C \cdot mol^{-1}$) y $\alpha_{c_{Na^+}}$ y $\alpha_{d_{Na^+}}$ son las actividades del ion sodio en la corriente concentrada y diluida respectivamente. Las actividades de las soluciones pueden expresarse como el producto de los coeficientes de actividad ($\gamma_{HC_{Na^+}}, \gamma_{LC_{Na^+}}$) y la concentración del ion sodio en el seno de las soluciones salinas ($C_{HC_{Na^+}}, C_{LC_{Na^+}}$) expresado en $mol m^{-3}$ [1,5,10,14]. La Ecuación (1.7) puede expresarse en términos del potencial generado en la AEM como resultado del intercambio iónico del anión cloruro, dando como resultado la FEM sobre la AEM (E_{AEM}). La suma de los potenciales de membrana da como resultado el potencial de celda (E_{Celda}).

La cantidad de energía que puede obtenerse de la pila RED está limitada por la FEM generada y su resistencia interna (R_i). En principio, la resistencia interna de la unidad RED está conformada por las aportaciones óhmicas y no óhmicas en la pila de membranas y el sistema de electrodos.

$$R_i = R_{pila} + R_{elec} \quad (2)$$

R_{pila} describe los elementos que conforman la resistencia dentro de la pila de membranas [1,6,14].

$$R_{pila} = N \cdot R_{Ohm} + R_{no-ohm} \quad (3)$$

Debido a las limitaciones asociadas al transporte iónico a través de los componentes de la pila, la resistencia Óhmica (R_{Ohm}) se compone de la resistencia de las IEM, la cual es una propiedad intrínseca de las membranas, y la resistencia de los compartimentos de alimentación de agua salina [1,14].

$$R_{Ohm} = \frac{1}{A_{mem}} \cdot [R_{AEM} + R_{CEM} + R_{HCC} + R_{LCC}] \quad (4)$$

Donde R_{AEM} y R_{CEM} es la resistencia intrínseca de la AEM y la CEM ($\Omega \cdot cm^2$), y R_{HCC} junto a R_{LCC} son las resistencias de los compartimentos de alta y baja concentración [1,5,10,14]. El término A_{mem} se añade para ajustar el valor de resistencia al área efectiva en la membrana.

Por su parte, la función del sistema de electrodos es convertir la energía generada por el transporte de iones en electricidad, a través de procesos de transferencia de carga en la superficie de los mismos electrodos [5,6,11-15]. Cuando los iones atraviesan la pila de membranas entran en contacto con una solución electrolítica que inunda el espacio interno hasta los electrodos, la solución es recirculada a través del compartimento de electrodos de la unidad RED donde se llevan a cabo reacciones redox. Como resultado, un electrón puede ser transferido del ánodo al cátodo por medio de un circuito externo [3]. Existen diferentes sistemas de electrodos para aplicaciones RED, y con base en las reacciones específicas llevadas a cabo en el ánodo y cátodo, pueden clasificarse en sistemas con reacciones opuestas y sin reacciones opuestas [12,13,15]. En los sistemas de electrodos con reacciones opuestas, el estado del arte apunta al uso de los pares redox reversibles Fe^{+2}/Fe^{+3} y $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ para la generación de energía a partir de gradiente salino [5,6,12,15].

En la literatura, la caracterización de los parámetros eléctricos de salida del proceso RED se lleva a cabo al suministrar diferentes valores de carga externa, mediante un sistema de resistencias variables controladas y un multímetro digital, utilizando un módulo de carga electrónica, o bien mediante el uso de un potenciostato computarizado en modo de carga galvanostática [16,17,18,19]. En todos estos métodos se determina la respuesta de voltaje y corriente desarrollada por la unidad RED a condiciones de carga desde el OCV al CCC, logrando

asi obtener curvas de polarización (V vs. I) y potencia (Pg vs. I) con las cuales se puede estimar la resistencia interna del sistema y la potencia global máxima generada por el sistema. En este trabajo se desarrolló un sistema de caracterización del proceso RED basado en un módulo de carga electronica en formato modular (MOCE – FEM), para la adquisicion en tiempo real de los datos de voltaje y corriente producidos bajo condiciones experimentales controladas, y se aplicó en el análisis de una unidad RED prototipo de 5 celdas, utilizando membranas heterogéneas, un par redox reversible en solución y electrodos de Ti puro.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización del proceso de electrodiálisis inversa

2.1.1. Sistema MOCE – FM

El módulo de carga electronica en formato modular (MOCE-FM) es un sistema de adquisición de datos/actuador que permite generar un estímulo de demanda de corriente constante a una fuente de energía para ver su respuesta en voltaje. El sistema está compuesto por un convertidor digital analógico (generador de estímulo) de 14 bits de resolución con un intervalo de operación de 0 a 5 A, teniendo una resolución de aproximadamente 1mA y un convertidor analogico digital. El sistema es montado sobre un sistema Arduino como plataforma de desarrollo y cuenta con una interfaz digital desarrollada en Matlab que permite visualizar las variables medidas en tiempo real además de controlar el paso de referencia de corriente para demandar una carga constante hacia la fuente de medición, con un tiempo entre la adquisición de las muestras de 1s. El sistema opera estableciendo un número de pasos o escalones de corriente en un intervalo adecuado (máximo y mínimo) establecido. Por ello, los pasos de corriente pueden calcularse de la siguiente manera:

$$\Delta I = \frac{I_{max} - I_{min}}{N^{\circ} \text{ pasos}} \quad (5)$$

La resolución entre pasos es la cantidad de muestras que se capturan antes de hacer un cambio de referencia o de paso. Esto tiene como proposito generar una toma de muestras confiables ante variaciones en la fuente por los cambios de demanda de corriente, asi como

errores aleatorios asociados al operador. El sistema MOCE – FEM permite la adquisición y el monitoreo de datos de forma automática, sin la necesidad de intervención por parte del operador. El tiempo de operación (τ) en segundos se da por la siguiente expresión:

$$\tau = (N^{\circ} \text{ pasos} + 1) * \text{Resolución} \quad (6)$$

2.1.2. Unidad de electrodiálisis inversa IPN200

Se diseñó y manufacturó un prototipo de electrodiálisis inversa basado en los esquemas disponibles en la literatura [20,21,22], con cinco celdas ($N=5$) utilizando membranas heterogéneas Excellion (SnowPure, EUA) MI-100 (cationica) y MI-200 (anionica) y un sistema de electrodos conformado por un par redox reversible en solución (PRRS) de composición 0.05 M de $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.05 M de $K_3[Fe(CN)_6]$ (Aldrich, pureza >99%) y 0.25 M de NaCl como electrolito soporte (utilizando agua desionizada), y dos electrodos de Ti con forma cuadrada de 50 mm x 50 mm, los cuales se lijaron con una lija de agua hasta un calibre 400 y se ensamblaron dentro de los platos terminales, en los cuales se alimentan las soluciones de trabajo. El área activa por membrana individual es de 0.0042 m².

2.1.3. Módulo de pruebas para electrodiálisis inversa y condiciones experimentales del proceso

La Figura 2 muestra el diagrama de proceso del sistema de electrodiálisis inversa desarrollado en el laboratorio. Todas las soluciones se alimentaron a través de una bomba peristáltica Masterflex L/S (Cole Parmer, EUA) a través de un doble cabezal acoplado al rotor. El cabezal que bombea a las soluciones HC y LC es de doble canal, por lo que estas soluciones se alimentan a la misma razón de flujo.

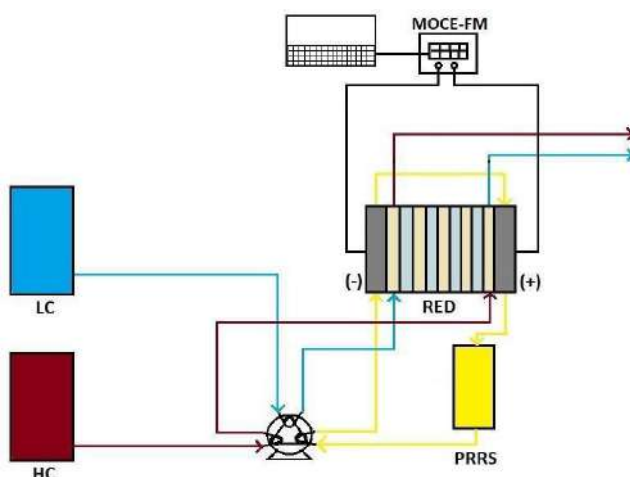


Figura 2. Diagrama de proceso del sistema de electrodiálisis inversa en el IPN.

Para la caracterización del proceso RED se definieron diferentes parámetros de operación con el propósito de obtener experimentos a condiciones reproducibles, las cuales están descritas en la Tabla 1.

Tabla I. Condiciones experimentales para el proceso de electrodiálisis inversa.

<i>Parámetros de operación</i>	
Solución de alta concentración (HC)	<i>0.66 M NaCl (Fermont, composición >99.5)</i>
Solución de baja concentración (LC)	<i>0.0036 M NaCl (Fermont, composición >99.5)</i>
Temperatura (T)	<i>298 K</i>
Número de celdas (N)	<i>5</i>
Velocidad lineal de alimentación (v)	<i>0.9 cm s⁻¹ (61 mL min⁻¹)</i>
Espesor (δ)	<i>380 μm</i>
CEM	<i>Excellion MI-100 (Heterogénea)</i>
AEM	<i>Excellion MI-200 (Heterogénea)</i>

Estos parámetros representan concentraciones estimadas de agua dulce (LC) y agua marina (HC). Para el control de temperatura se utilizaron parillas de calentamiento C-MAG HS7 (IKA, Alemania) monitoreando la temperatura de las soluciones mediante termómetros y en el caso de la velocidad lineal de flujo (v) (la cual se define como la velocidad del fluido dentro de un compartimento de flujo formado por el espaciador), el caudal de salida de la unidad RED de ambas soluciones se calibró ajustando el control de la bomba mediante una probeta graduada.

Esto se realizó en cada experimento, asegurándose de alcanzar las mismas condiciones. Con base en las dimensiones de la pila y el número de celdas, se calculó el caudal necesario para alimentar las soluciones HC y LC a una \dot{V} de 0.9 cm s^{-1} usando la Ecuación (7) [1,14].

$$\phi_{HC} = \phi_{LC} = v \cdot \varepsilon \cdot N \cdot W \cdot \delta \quad (7)$$

Donde (N) es el número de celdas, (W) el ancho del área activa, (δ) la distancia intermembrana y (ε) la porosidad del espaciador, la cual se consideró como 1 para obtener una aproximación, por lo que al sustituir valores se tiene que:

$$\begin{aligned} \phi_{HC} = \phi_{LC} &= 0.9 \frac{\text{cm}}{\text{s}} \cdot \left(\frac{1 \text{ m}}{100 \text{ cm}} \right) (1) \cdot (5) \cdot (0.06 \text{ m}) \cdot (380 \times 10^{-6} \text{ m}) = \\ &\dots 1.14 \times 10^{-6} \frac{\text{m}^3}{\text{s}} \left(\frac{60 \text{ s}}{1 \text{ min}} \cdot \frac{1000 \text{ L}}{1 \text{ m}^3} \cdot \frac{1000 \text{ ml}}{1 \text{ L}} \right) = 61.56 \approx 61 \frac{\text{mL}}{\text{min}} \end{aligned}$$

Los experimentos se realizaron bajo condiciones controladas configurando el MOCE – FM a un intervalo de (-0.3) – 1 A utilizando una división de 100 pasos y una resolución de 20 capturas entre cada paso, dejando operar el sistema a condiciones de OCV durante 5 min para alcanzar su estabilización, antes de iniciar la adquisición de datos. Estas condiciones se repitieron para cada grupo de experimentos.

La Figura 3 muestra la operación del módulo de pruebas desarrollado. En esta imagen se muestra la incorporación del sistema MOCE – FM y su interfaz gráfica, así como el sistema de calentamiento para la caracterización de la unidad RED IPN200 utilizando electrodos de Ti puro.



Figura 3. Montaje del módulo de pruebas de electrodiálisis inversa.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 4 muestra la relación de voltaje y corriente generados por la unidad RED IPN200 a través del tiempo en el primer día de prueba, con los electrodos de Ti recién lijados. Se puede observar una estabilización en el valor de OCV en los primeros 300 seg de experimento, ya que es en esta región donde el sistema comienza a dar escalones desde un valor negativo en corriente, bajo el cual la unidad RED se encuentra a condiciones de OCV hasta que el MOCE – FM comienza a demandar un valor positivo de corriente. Algo que puede observarse es que a pesar de que se fijó una ventana de corriente para el barrido en el módulo de carga electrónica, la corriente que suministra la unidad RED depende en realidad de las resistencias internas que posee, las cuales limitan la cantidad de potencia eléctrica que puede obtenerse. Para observar la relación V vs. I y P_g vs. I se obtuvo el promedio de 20 puntos para cada paso en corriente, como se muestra en la Figura 5.

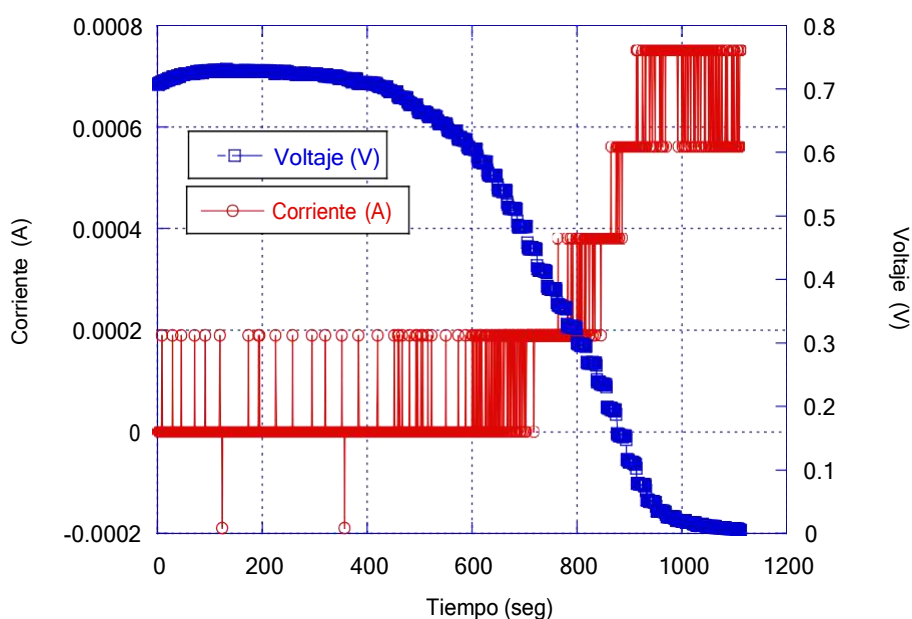


Figura 4. Datos experimentales de Voltaje (V) y Corriente (A) a través del Tiempo (segundos) obtenidos con el MOCE – FM para la unidad RED IPN200 en el día 1 de experimentación.

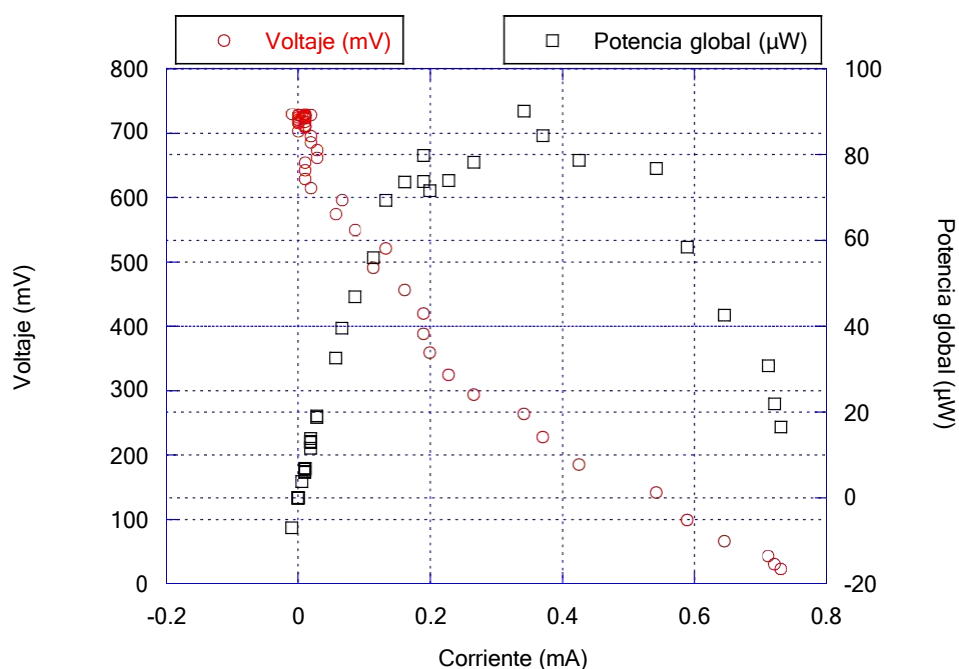


Figura 5. Valores experimentales promedio de Voltaje (mV) vs. Corriente (mA) y Potencia global (μW) vs. Corriente (mA) para la unidad RED IPN200 en el día 1 de experimentación. Cada punto en la gráfica representa un promedio de 20 mediciones.

Los datos mostrados en la Figura 5 muestran la región en donde se encuentra el valor de potencial global máxima ($P_{g \max}$) alcanzada, así como los valores de voltaje y corriente bajo los cuales se obtiene mayor energía. Si la carga externa es independiente de la resistencia interna del sistema (R_i), se puede aproximar el valor de la última al obtener el cociente del voltaje entre la corriente a condiciones de máxima generación. Así mismo, se observa una CCC alrededor de 730 μA . De esta manera se obtuvieron los datos reportados en la Tabla II, en donde se condensan los datos obtenidos en una operación no continua a través del tiempo. Los experimentos se hicieron con espacio de 10 días hasta obtener un total de 30 días después del experimento inicial. Esto se realizó para observar la estabilidad de los parámetros eléctricos de salida a través del tiempo al utilizar electrodos de Ti puro con $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-3}$ como PRRS.

Tabla II. Parámetros eléctricos de salida de la unidad RED en una operación no continua

Parámetros electricos	Primer día	+10 días	+20 días	+30 días
$P_{g \max}$ (μW)	90.18	18.93	23.41	26.01
$I_{@P_{g \max}}$ (μA)	342	123.5	133	152
$V_{@P_{g \max}}$ (mV)	263	153.28	176	171.1
OCV (mV)	727.5	530	600	620
CCC (μA)	730	190	218	218

$R_i (\Omega)$	771.0526	1241.134	1323.308	1125.658
$\bar{\alpha}$	0.5632	0.4103	0.4645	0.4799

El valor de voltaje a circuito abierto teórico ($OCV_{Pila\ Teo}$) se calculó mediante la Ecuación (1) bajo las condiciones de gradiente salino experimentales, asumiendo un comportamiento ideal de las membranas (coeficiente de permeoselectividad = 1), con un valor de 1.29 V. La permeoselectividad aparente ($\bar{\alpha}$) puede obtenerse mediante el cociente del OCV experimental entre el valor teórico [23], y describe de forma más general el desempeño de las membranas para el aprovechamiento del gradiente salino. Los valores demuestran que la FEM generada esta entre 50 – 60 % por debajo del valor esperado. La resistencia interna obtenida a partir de la Ecuación (4) tuvo un valor de 17.03 Ω , y aunque este valor considera solo las resistencias Óhmicas de la pila de membranas, la resistencia interna calculada a para el día 1 de experimentación fue mucho mayor a la estimada, sugiriendo una enorme perdida de corriente en el proceso.

Para los demas experimentos, se observo una caida importante de OCV y un aumento en R_i (Figura 6), asi como el voltaje y corriente a condiciones de maxima generación (Figura 7) respecto a los valores obtenidos en el primer día con electrodos recién lijados, lo cual se observa también en la potencia global máxima obtenida (Figura 8).

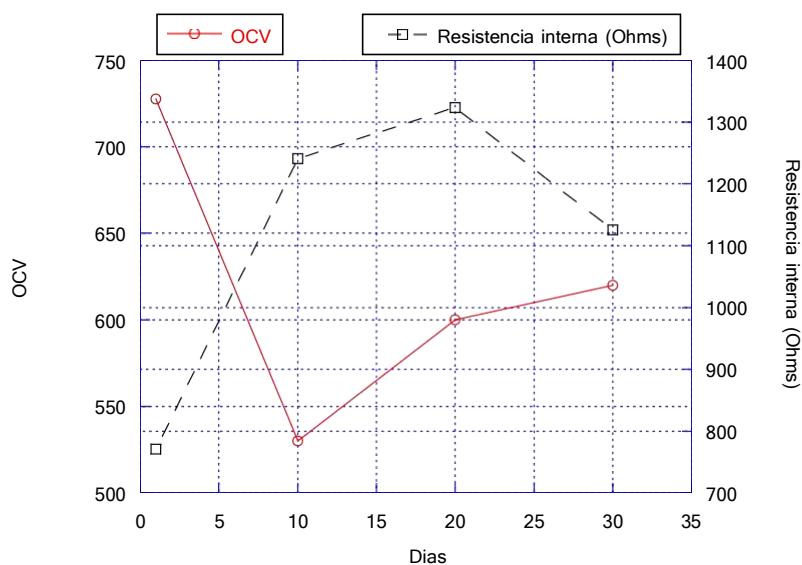


Figura 6. OCV y R_i registrados en espacios de 10 días de operación no continua.

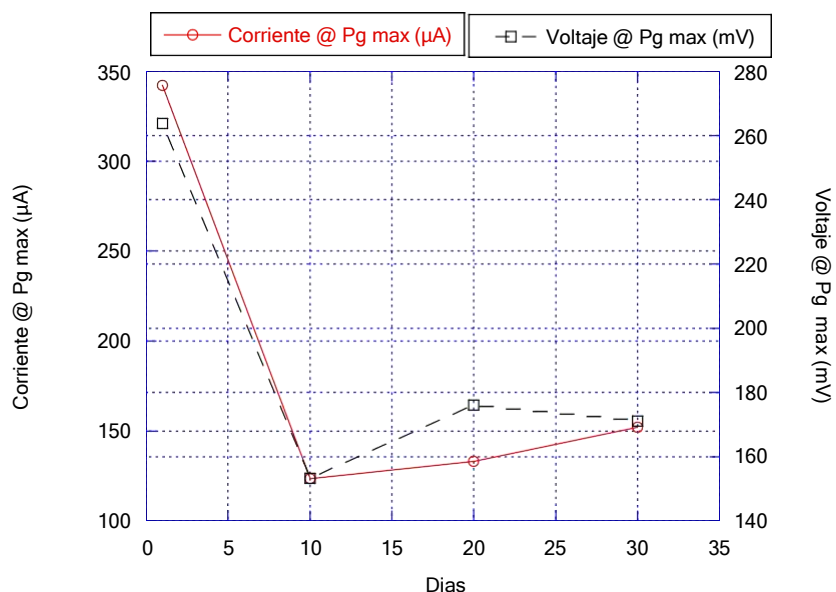


Figura 7. Corriente y voltaje a condiciones de máxima generación ($I_{@Pg\ max}$ y $V_{@Pg\ max}$) registrados en espacios de 10 días de operación no continua.

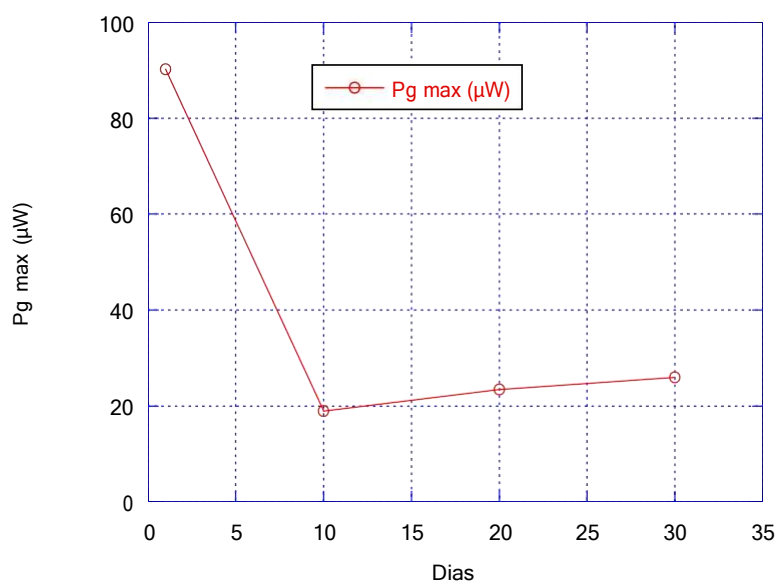


Figura 8. Potencia global máxima ($P_{g\ max}$) registrada en espacios de 10 días de operación no continua.

Este comportamiento se asocia a una baja velocidad de transferencia de carga en la superficie de los electrodos del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ debido a una baja actividad electroquímica del Ti en el proceso. Por otro lado la caída de los parámetros eléctricos de salida y el aumento en la resistencia interna de la unidad RED se debe a un incremento en la resistencia del sistema de electrodos, debido a una corrosión pasivadora en su superficie causada por su interacción con el PRRS a mediano plazo. Cabe mencionar que aunque existe una caída sustancial

pasados 10 días después del primer experimento, después de 20 y 30 días se observa una ligera recuperación de la potencia y caída en la resistencia interna, lo cual sugiere la presencia de reacciones secundarias y procesos redox que es necesario analizar con más detalle. Estos resultados son congruentes con los resultados obtenidos previamente con este mismo sistema bajo las mismas condiciones experimentales, utilizando valores fijos de resistencia de 5.93 – 50 Ω y un ensamble de alambre de Ti y malla de Ti unidos por tintura de Ag y cinta de Carbono, reportados en la referencia [24], lo cual corrobora el funcionamiento del sistema MOCE – FEM para la adquisición de valores de voltaje y corriente de salida.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó la conformación de un módulo de prueba para el análisis experimental de la electrodiálisis inversa, que es una tecnología reciente con la cual es posible aprovechar parte de la energía de gradiente salino en forma de corriente directa. Para ello se desarrolló un sistema de adquisición de datos / actuador basado en un módulo de carga electrónica en formato modular (MOCE – FM) mediante el cual es posible adquirir datos de voltaje y corriente generados por el proceso RED, en un intervalo de escalones de corriente establecido y bajo un valor de resolución fijo que permite obtener valores promedio de medición en todos los escalones de corriente. Los datos generados representan valores estadísticos, disminuyendo el error experimental y representando así una herramienta de análisis poderosa para determinar parámetros eléctricos de salida del proceso RED bajo condiciones experimentales controladas y reproducibles. El módulo de prueba se utilizó para caracterizar los parámetros eléctricos de una unidad RED de 5 celdas con el par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ y electrodos de Ti puro como sistema de electrodos, y membranas de intercambio iónico heterogéneas para conformar la pila, usando un gradiente de 0.66 M para HC y 0.0036 M para LC. Los resultados obtenidos en este prototipo muestran un aprovechamiento de la FEM disponible de entre 40 – 50% según la permeoselectividad aparente obtenida, así como un alto valor de R_i respecto al valor teórico Óhmico de la pila, lo cual sugiere la presencia de resistencias adicionales importantes no consideradas en el valor calculado. El máximo valor de potencia global alcanzado al utilizar electrodos recién pulidos fue de 90.18 μW , lo cual representa una densidad de potencia por área de membrana de 2.14 $mW \cdot m^{-2}$, la cual cayó a 0.619 $mW \cdot m^{-2}$ pasados 30 días del primer experimento. Con base en esto se concluye que el Ti

puro no es un material adecuado para que el proceso de transferencia de carga homogénea del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ sea llevado en su superficie, debido a su baja actividad electroquímica y su corrosión pasivadora a través del tiempo. En próximos experimentos se planea utilizar electrodos de Pt / Ti para incrementar la actividad electroquímica y la conductividad en la superficie donde se lleva a cabo la transferencia de cargas por parte del PRRS y la incorporación de sensores de conductividad, temperatura y pH en las soluciones de entrada y salida con el propósito de tener un mayor control en los parámetros de operación del proceso RED.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Centro Mexicano de Innovación en Energía – Océano (CEMIE – O referencia 249795), proyecto CONACyT – SENER, por su enorme apoyo para la realización de este trabajo de investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] R. A. Tufa, S. Pawlowski, J. Veerman, K. Bouzek, E. Fontanova, G. di Profio, S. Velizarov, J. G. Crespo, K. Nijmeijer, E. Curcio, *Applied Energy*, **225**, 290 – 331 (2018).
- [2] O. Reyes-Mendoza, O. Alvarez-Silva, X. Chiappa-Carrara, C. Enriquez, *Sustainable Energy Technologies and Assessments*, **38**, (100645) (2020).
- [3] J. W. Post, J. Veerman, H. V. M. Hamelers, G. J. W. Euverink, S. J. Metz, K. Nijmeijer, C. J. N Buisman, , *Journal of Membrane Science.*, **288**, 218 – 230 (2007).
- [4] S. Pawlowski, J. Crespo, S. Velizarov, *Electrokinetics Across Disciplines and Continents.*, p. 57, Springer (2016).
- [5] Y. Mei, C. Y. Tang, *Desalination*, **425**, 156 – 174 (2018).
- [6] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40**, 1461 – 1474 (2010).
- [7] G. Micale, A. Cipollina, A. Tamburini, , *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, p. 1, Woodhead Publishing Series in Energy: Number 95 (2016).
- [8] C. Enriquez, O. Reyes-Mendoza, O. Alvarez-Silva, V. Papiol-Nieves, I. Mariño-Tapia, X. Chiappa-Carrara, J. Aragón, N. Fitch, R. Silva-Casarín, *Memorias en extenso del 11th*

International Conference On Sustainable Energy & Environmental Protection, Paisley, Scotland, U.K. , (2018).

[9] E. J. Marin Coria, *Modelación de la hidrodinámica de un sistema lagunar en humedal costero con descargas de agua subterránea (DAS) y su relación con la distribución de algunas especies de ictiofauna*, Tesis de Maestría, UNAM, (2016).

[10] R. Ortiz-Imedio, L. Gomez-Coma, M. Fallanza, A. Ortiz, R. Ibañez, I. Ortiz, *Desalination*, **457**, 8 – 21(2019).

[11] S. Y. Lee, D. J. Lee, K. H. Yeon, W. G. Kim, M. S. Kang, J. S. Park., . *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **16 (3)**, 145 – 150 (2013).

[12] O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, A. D'Angelo, A. Galia, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **681**, 66 – 75 (2012)

[13] O. Scialdone, A. Albanese, A. D'Angelo, A. Galia, C. Guarisco, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **704**, 1 – 9 (2013)

[14] J. Veerman, D. A. Vermaas, *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, p. 76., Woodhead Publishing Series in Energy: Number 95 (2016).

[15] S. Y. Lee, Y. J. Jeong, S. R. Chae, K. H. Yeon, Y. Lee, C. S. Kim, N. J. Jeong, J. S. Park., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **91**, 34 – 40 (2016)

[16] S. Pawlosky, J. P. G. Crespo, S. Velizarov, *Procedia Engineering*, **44**, 1013 – 1016 (2012).

[17] M. Tedesco, , C. Scalici, D. Vaccari, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale, *Journal of Membrane Science*, **500**, 33 – 45 (2016).

[18] M. Tedesco, A. Cipollina, A. Tamburini, G. Micale, *Journal of Membrane Science*, **522**, 226 – 236 (2016).

[19] R. G. Gonzalez-Huerta, J. N. Hernandez-Perez, , A. Manzo-Robledo, *Memorias en extenso del 11th International Conference On Sustainable Energy & Environmental Protection*, Paisley, Scotland, U.K. , (2018).

[20] P. Długołęcki, A. Gambier, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Environmental Science & Technology*, **43 (17)**, 6888 – 6884 (2009).

[21] P. Długołęcki, J. Dabrowska, K. Nijmeijer, M. Wessling, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **91**, 34 – 40 (2010).

[22] M. Coleman Gilstrap, *Renewable Electricity Generation From Salinity Gradients Using Reverse Electrodialysis*, Tesis de Maestría, Georgia Institute of Technology, (2013).

[23] M. Tedesco, E. Brauns, A. Cipollina, G. Micale, P. Modica, G. Russo, J. Helsen, *Journal of Membrane Science*, **492**, 9 – 20 (2015).

[24] J. N. Hernandez-Perez, *Diseño Y Caracterización De Un Sistema De Electrodialisis Inversa Para Generación De Electricidad A Partir De Gradiente Salinos*, Tesis de Maestría, Instituto Politecnico Nacional, (2021).

DIVISIÓN 8

Educación en Electroquímica (EE)

Sensores electroquímicos en la determinación de la Demanda Bioquímica de Oxígeno. Una revisión de la última década

EE-O2

J.A. Aguilar-Torrejón¹, P. Balderas-Hernández^{1*}, G. Roa-Morales¹, C.E. Barrera-Díaz¹.

¹Centro Conjunto en Investigación en Química Sustentable UAEMéx-UNAM, Carretera Toluca Atlacomulco Km 14.5, 50200 Toluca, México.

*E-mail: pbalderash@uaemex.mx

RESUMEN

La Demanda Bioquímica de Oxígenos es una técnica ampliamente utilizada para determinar materia orgánica en agua, sin embargo, presenta varios puntos críticos para su realización, entre ellos y de los más importantes son el tiempo (5 días) así como la medida de la respuesta a través del Oxígeno Disuelto (OD); varios autores han intentado incrementar la sensibilidad y al mismo tiempo acelerar el tiempo de respuesta a través de la elaboración o modificación de sensores electroquímicos. El presente trabajo muestra un resumen de las modificaciones que se han llevado a cabo en un periodo de tiempo correspondiente a la década 2010 - 2020 con la finalidad de presentar un condensado de información analizada como referente para futuras investigaciones. Las investigaciones más relevantes se desarrollan a través de la modificación de sensores y el uso de celdas de combustible microbiano utilizando a los microorganismos como agentes biosensibles para otorgar una respuesta electroquímica y lograr determinar la DBO.

Palabras Clave: sensor DBO, electrodo DBO, biosensor DBO.

1. INTRODUCCIÓN

La Demanda Bioquímica de Oxígeno (DBO) es una técnica analítica utilizada ampliamente en la determinación de la carga orgánica presente en el agua capaz de ser degradada por los microorganismos presentes en ella, sin embargo, su uso se ve limitado por las consideraciones que se deben tener en la determinación del oxígeno disuelto al inicio y al final de la prueba. La prueba referida en la Federation, W. E., & APH Association [1] describe la posibilidad de utilizar dos métodos para calcular el oxígeno disuelto (OD) por los microorganismos: el primero conocido como Método Winkler o Método Iodométrico y sus modificaciones; el segundo el Método Electrométrico que utiliza electrodos de membrana. El Método Iodométrico consiste en una titulación basada en la propiedad oxidante del OD, mientras que el procedimiento de electrodo de membrana se basa en la velocidad de difusión del oxígeno molecular a través de una membrana. A pesar de ser un método ampliamente utilizado, la DBO es una técnica laboriosa que consume mucho tiempo en su realización así como en la entrega de la respuesta (5 días), además de mostrar otras limitaciones como poca reproducibilidad, altos costos de mantenimiento, generación de grandes volúmenes de residuos y poca exactitud [2]. Por lo anterior, desde hace varios años diversos autores han buscado la manera de modificar la técnica para hacerla más sensible, rápida y con una menor generación de residuos [3, 4], sin embargo en la última década (2010 – 2020) las investigaciones se han centrado en la producción de electrodos modificados capaces de detectar rápidamente las concentraciones de oxígeno disuelto presente en agua para estimar la DBO en un tiempo reducido, algunos de estos electrodos incluso se perfilan como potenciales biosensores para la determinación de la respuesta in situ [5, 6].

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Identificación de la literatura

Se utilizó la base de datos Web of Science para determinar la cantidad de publicaciones relacionadas con la modificación de electrodos para la determinación del oxígeno disuelto en la prueba de DBO. El periodo de tiempo establecido correspondió a los años 2010 al 2020. La

búsqueda se realizó determinando las palabras clave: BOD electrode, BOD electrode biosensor y BOD biosensor.

2.2 Revisión de la literatura.

Una vez identificados las publicaciones se consideraron como las más relevantes aquellas que tuvieran diez o más citas y que mostraran modificaciones en electrodos o relacionadas con celdas de combustible microbiano. Cada uno de los artículo seleccionados se estudió y se elaboró una tabla para resumir los avances más significativos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La búsqueda de literatura se muestra en la Figura 1, para la década 2010-2020 la publicación de artículos relacionados con la determinación de OD en la prueba de DBO ha ido en aumento, logrando en el último año un total de 57 publicaciones.

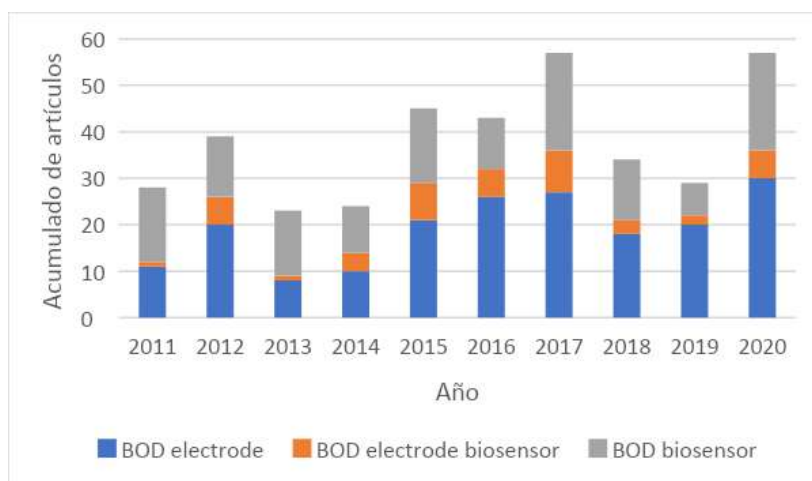


Figura 1. Incremento de artículos relacionados con la determinación del OD en la prueba DBO, utilizando como base de datos Web of Science. Las palabras de búsqueda son las que aparecen en color.

La Tabla I muestra un condensado de información sobre los artículos más relevantes comparando el tiempo de análisis, así como el rango lineal para cada uno de las referencias revisadas.

Tabla I. Comparación de los sensores modificados para la determinación de Oxígeno Disuelto en la prueba de DBO

Tipo de sensor	Tiempo para obtener respuesta(hr)	Rango Linear (mg L⁻¹ O₂)	Agente(s) biosensible	Referencia
DDB modificado con Oro	0.33	10 - 50	Levadura <i>Rhodotorula mucilaginosa</i>	[7]
Microsensor bioelectroquímico	0.16	5 - 100	<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	[8]
Celda de Combustible Microbiano (MFC)	10	25 - 500	Microorganismos de lodos activados	[9]
Biosensor MFC con mediador redox	12	~ 240	Microorganismos de aguas residuales	[10]
MFC con carbón activado como catalizador catódico	50	80 - 1280	Consortio microbiano de 6 cepas	[2]

Inicialmente las investigaciones se relacionan con la modificación de electrodos ya existentes, Ivandini y colaboradores [7] utilizaron electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB) modificados con nanopartículas de oro y con una levadura como agente biosensible, la determinación de la reducción del oxígeno se llevó a cabo por voltametría cíclica y determinaron que el mecanismo de reducción del oxígeno en la superficie del oro es altamente dependiente del pH del medio, al mismo tiempo evaluaron la efectividad del electrodo modificado frente a la interferencia de metales pesados utilizando cobre y encontrando que a pesar de que la levadura presenta una resistencia a este, tiene una capacidad límite que permite al electrodo ser utilizado en agua real siempre que las concentraciones de iones de cobre sean menores a 0.08 μM . Además de considerar las interferencias, varios compuestos orgánicos no permiten un adecuado crecimiento microbiano, es por eso que algunos autores como Pasco [3] consideran importante el uso de mediadores redox para mantener más biodisponible la materia orgánica y aprovechar la capacidad

de diferentes bacterias capaces de sobrevivir en ambientes más contaminados como por ejemplo el género *Pseudomonas* utilizados por Hu y colaboradores [8] al elaborar un microsensor bioelectroquímico, los resultados obtenidos son favorecedores al reducir el tiempo de análisis, sin embargo, el electrodo requiere de tratamientos previos para lograr el recubrimiento adecuado, por lo anterior, otros investigadores como Wang et al. y Hsieh et al. [9, 10] han optado por la creación de Celdas de Combustible Microbiano (MFC por sus siglas en inglés) para tener biosensores con un mayor tiempo de vida donde los microorganismos no requieran de tantos cuidados; Wang, Hsieh y Wang [2, 9, 10] reportan el uso de MFC con consorcios microbianos provenientes de aguas residuales capaces de degradar grandes cantidades de contaminantes en sistemas anaerobios, la principal ventaja de estos estudios es el tamaño de los reactores que se utilizan como celdas logrando la creación de equipos pequeños altamente sensibles, así mismo, el uso de mediadores redox utilizados como aceptores de electrones en lugar del oxígeno en la cámara catódica aumentan la producción de energía en estos equipos, además de lograr que la degradación de la materia orgánica no sea dependiente de la concentración de oxígeno, sin embargo, la desventaja de las MFC es el tiempo para lograr estabilizarlas que puede ser de meses antes de comenzar a medir la respuesta de la DBO.

4. CONCLUSIONES

A través del tiempo el desarrollo de nuevas técnicas para determinar la DBO ha mostrado un incremento en investigaciones que sugieren acelerar el tiempo de respuesta, así como incrementar la sensibilidad de los equipos apoyándose en la construcción y modificación de diversos electrodos capaces de medir la concentración de oxígeno.

Gran parte de las investigaciones apuestan por el uso de microorganismos en consorcio para asegurar una mayor degradación de los compuestos, así como de la adición de mediadores redox para favorecer el consumo de la materia orgánica.

Las MFC han resultado adecuadas para este tipo de investigaciones al disminuir el tamaño de los equipos además de generar energía y medir la DBO al mismo tiempo, su versatilidad permite

hacer diversos cambios en la cámara catódica para generar mejores condiciones de crecimiento microbiano.

Las modificaciones realizadas a electrodos ya existentes, así como a las MFC se perfilan como candidatos para establecer una nueva metodología en la determinación de la DBO.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CCIQS UAEM-UNAM, así como al CONACYT por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Federation, W. E., & APH Association. Standard methods for the examination of water and wastewater. *American Public Health Association (APHA): Washington, DC, USA*, (2005).
- [2] Y. Wang, X. Liu, M. Wang, P. Zhang, Y. Zong and Q. Zhang, *Environ. Technol.*, **39**(24), 3228 (2017).
- [3] N. Pasco, K. Jeffries, J. Webber, J. Hay. *Biosens. Bioelectron.*, **20**(3), 524 (2004).
- [4] S. Jouanneau, L. Recoules, M. J. Durand, A. Boukabache, V. Picot, Y. Primault and G. Thouand, *Water. Res.*, **49**, 62 (2014).
- [5] B. H. Khor, A. K. Ismail, R. Ahamad, & S. Shahir, *Electrochim. Acta*, **176**, 777 (2015).
- [6] T. Yamashita, N. Ookawa, M. Ishida, H. Kanamori, H. Sasaki, Y. Katayose & H. Yokoyama, *Sci. Rep.*, **6**(1), 1 (2016).
- [7] T.A Ivandini, E. Saepudin, H. Wardah, N. Dewangga & Y. Einaga, *Anal. Chem.*, **84**(22), 9825 (2012).
- [8] J. Hu, G. Gao & S. Xia, S, *Int. J. Electroche*, **10**, 9695 (2015).
- [9] S. Wang, S. Tian, P. Zhang, J. Ye, X. Tao, F. Li & M. Nabi. *J. Environ. Manage.*, **252**, 109682 (2019).
- [10] M. C. Hsie, & Y. C. Chung, *Environ. Technol.*, **35**(17), 2204 (2014).

CELIDAS ELECTROQUÍMICAS A NIVEL MICROESCALA

L. E. Ramírez Herrera¹, E. Gallardo Castán¹, G. Lugo Islas¹, G. Galicia Aguilar², N. García Navarro¹, A. Galicia Badillo¹.

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolution, Poza Rica Veracruz, México C.P. 93390

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Campus Mocambo SS. Juan Pablo II.

*E-mail: ecastan2008@hotmail.com

RESUMEN

El presente trabajo, trata sobre el segundo saber de la experiencia educativa o materia de Fenómenos de Superficie y Electroquímica, es decir Electroquímica, en lo referente al saber de Celdas Electroquímica, utilizando la microescala, tomando en cuenta el beneficio de este tipo de trabajo, donde cantidades de sustancias y tamaño de equipo y/o material, hacen posible su montaje y ejecución con fines de aprendizaje, no necesariamente en un aula de clases, haciendo uso de las tecnologías de la información y comunicación, donde docente y alumno pueden estar en comunicación virtual, haciendo la conducente desde casa. El contenido de Celdas Electroquímicas del Programa de estudios de Ingeniería Química, fue abordado a través del montaje y ejecución de dos Celdas Electroquímicas, una Galvánica y otra Electrolítica, utilizando material y sustancias (reactivos) en pequeña escala proporcionados por el docente al alumno(a), a través de un kit sin costo alguno para el alumno, por la COVID-19. En cuanto a la celda galvánica, se obtuvo el potencial de celda completa de oxidación-reducción del par Zn-Cu, que se aproximó bastante al teórico de 1.1 Volts. Respecto a la celda electrolítica, se pudo identificar en base a las coloraciones de los ramales de la celda, la recuperación de yodo en el ánodo, y obtención de hidrógeno en el cátodo. Los alumnos(as) lograron promover la parte de Electroquímica del curso.

Palabras Clave: Electroquímica, Celda Galvánica, Celda Electrolítica, Microescala, Oxidación y Reducción.

1. INTRODUCCIÓN

En virtud de la pandemia COVID-19, tan fuerte que se vivió en el periodo escolar Agosto 2020- Enero 2021, la innovación educativa implementó las clases de manera virtual, en las que el docente, así como el alumno, tuvieron la necesidad de adaptarse y utilizar los medios de comunicación tecnológicos, esto con la finalidad de llevar a cabo un aprendizaje a distancia, para cumplir con la unidad de competencia registrada el programa de estudios de la experiencia educativa de Fenómenos de Superficie y Electroquímica [1].

Por consiguiente, en la experiencia educativa o materia de “Fenómenos de Superficie y Electroquímica” se tuvo la primicia de abordar el tema de Celdas Electroquímicas, de una manera diferente a la tradicional presencial pensando en el aprendizaje del alumno(a), para ello, el docente aprovechó la experiencia obtenida en la participación de un curso de “Electroquímica Experimental a Microescala” [2], en el que tuvo contacto con académicos de las Universidades Iberoamericana de la Ciudad de México, y de Guanajuato del país, en los meses de Julio y Agosto del 2020, pudiendo darse cuenta de que se podía utilizar una parte de lo aprendido en dicho curso, en lo que concierne a Celdas Electroquímicas.

El académico responsable de la experiencia educativa o materia antes mencionada se dió a la tarea de conseguir los accesorios y sustancias químicas faltantes, así como mandar a construir algún material a microescala con casas fabricantes. Una vez que se tuvo los implementos requeridos, se procedió a integrar 10 kits de 20x30x12 cm de contenido.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Esta parte está fuertemente vinculada con los objetivos particulares del trabajo, así para el primer objetivo:

- 1) Construir una celda electroquímica galvánica a microescala, mediante material y accesorios disponibles para la medición del potencial de celda.

Para ello se utilizó el material, accesorios y sustancias a microescala que se muestran en la Figura 1.



Figura 1. Kit con material, accesorios y sustancias a microescala.

De este kit se utilizó lo el material, accesorios y sustancias mostrados en la Tabla 1, mismos que servirán para construir la celda galvánica de la Figura 2.

Tabla 1. Material, accesorios y sustancias para una celda galvánica.

Material y accesorios	Sustancias
<ul style="list-style-type: none"> • Vaso de precipitado de 10 o 20 mL (2) • Tubo en U • Pinzas de 3 dedos • Soporte universal • Multímetro digital económico • Lija y algodón • Caimanes (1 par) 	<ul style="list-style-type: none"> • ZnSO_4 • CuSO_4 • Agua destilada • KNO_3 o KCl • Plaquetas o electrodos Zn y Cu

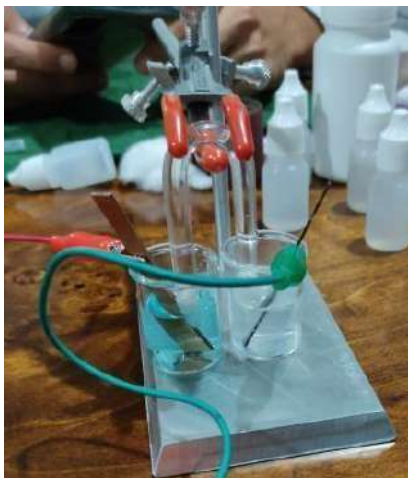


Figura 2. Celda galvánica a microescala.

En cuanto al segundo objetivo particular:

- 2) Construir una celda electroquímica electrolítica a microescala, mediante material y accesorios disponibles para la recuperación de yodo de una sal inorgánica.

Para el cumplimiento de este objetivo, se utilizó el material, accesorios y sustancias registrados en la Tabla 2, que se utilizan en la construcción del sistema electrolítico que se muestra en la Figura 3.

Tabla 2. Material, accesorios y sustancias para una celda galvánica.

Material y accesorios	Sustancias
<ul style="list-style-type: none"> • Vaso de precipitado de 10 o 20 mL (2) • Tubo en U • Pinzas de 3 dedos • Soporte universal • Caimanes (1 par) • Fuente de poder (pila de 9 V) 	<ul style="list-style-type: none"> • Solución de KI 0.2 M • Solución de fenolftaleína al 0.1% • Solución de almidón o maicena al 1% • Grafito (2 barras)



Figura 3. Celda electrolítica a microescala.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los siguientes resultados son prueba del cumplimiento de los objetivos antes mencionados. La Figura 4 muestra la construcción y resultado experimental de medición del potencial de oxidación-reducción o potencial de celda del par galvánico Zn-Cu de aproximadamente 1.0 V, que dista muy poco del teórico. La Figura 5 corresponde a una celda electrolítica, también producto del equipo de trabajo, donde se puede apreciar el oxidación del yodo en uno de los ramales de la celda y la reducción del hidrógeno en el otro ramal [3], utilizando los materiales, accesorios y sustancias incluidos en un kit proporcionados a los alumnos, sin costo alguno por medio del docente de la experiencia educativa. Las figuras presentadas son evidencias por los estudiantes participantes.



Figura 4. Celda galvánica con resultado de potencial.



Figura 5. Celda electrolítica con sustancia oxidada y reducida.

4. CONCLUSIONES

Se puede concluir, que los objetivos planteados en el presente trabajo experimental fueron alcanzados de forma satisfactoria, propiciando una nueva forma de aprendizaje, a través de la modalidad virtual, vinculando los saberes teóricos de la electroquímica. Toda vez que establecieron diferencias entre los tipos de celdas electroquímicas de una forma distinta a la que se venía haciendo en clases presenciales, construyendo una celda galvánica y cálculo de potencial de celda (Zn-Cu) y de una celda electrolítica (recuperación de yodo de una sal inorgánica KI). Esto se convierte en una experiencia significativa en la formación universitaria de un estudiante de Ingeniería Química, que posibilita al estudiante en formación identificar una parte de la Ingeniería Química como la Electroquímica, teniendo una idea de los cursos optativos que están relacionados con la Electroquímica, en este caso Corrosión I, II y III, que le permiten aumentar su conocimiento, para que antes de egresar tenga identificada el área a la que puede dedicarse en el ejercicio profesional o laboral, a través del empleo o autoempleo.

Adicionalmente la modalidad en que se abordó el tema sobre Celdas Electroquímicas, le presenta al alumno darse cuenta que ante situaciones adversas como la vida, una forma de aprender diferentes contenidos hasta cierto punto abstractos teóricamente, es a través del montaje de experimentos a pequeña escala, guiados en forma virtual por el docente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores del presente trabajo, agradecen la disposición de los alumnos del quinto semestre de Ingeniería Química, quienes ante una situación como la vivida por la COVID-19, la enfrentaron en beneficio de su formación.

6. REFERENCIAS

[1] Plan de Estudios (2010). Ingeniería Química. Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Veracruzana. <http://www.uv.mx/pozarica/cq>

[2] Ibáñez C., Jorge Guillermo (2012). “Electroquímica y Medio Ambiente”. Centro Mexicano de Química Verde y Microescala. Departamento de Ingeniería y Ciencias Químicas. Universidad Iberoamericana. México, D.F.

[3] Bochrís, J. O’M. (2013). “Electroquímica moderna”. Volumen 1 y 2 Reverté, S.A España.

ELECTROQUÍMICA EXPERIMENTAL A DISTANCIA

EE-O4

J. G. Ibanez,^{1*} Marco Antonio Contreras Ruiz.²

Universidad Iberoamericana. Prol. Reforma 880, 01219 Ciudad de México.

¹Depto. de Ing. Química, Industrial y de Alimentos.

² Dir. de Desarrollo, Acompañamiento e Innovación Educativa.

*E-mail: jorge.ibanez@ibero.mx

RESUMEN

A fin de dar continuidad a la enseñanza experimental durante la presente pandemia de SARS-Covid-19, diseñamos y ensamblamos un kit de materiales y reactivos que fue enviado en los semestres de Otoño 2020 y Primavera 2021 al domicilio de cada estudiante. Gracias a eso 1@s estudiantes pudieron llevar a cabo un promedio de 22 experimentos cada semestre. Esto también permitió el que diseñaran y pusieran a punto sus propios experimentos para que todo el grupo los llevara a cabo. Algunos de estos experimentos han sido presentados en congresos y otros han sido publicados o están en proceso de elaboración.

Palabras Clave: Enseñanza a distancia, experimentación casera, laboratorio, electroquímica, corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Debido al distanciamiento social requerido por la pandemia derivada del COVID-19, optamos por llevar la enseñanza experimental a las casas de los estudiantes con el fin de dar continuidad a su aprendizaje durante los semestres de Otoño 2020 y Primavera 2021 en el curso optativo Procesos Electroquímicos y Corrosión. Este curso se ofrece a la licenciatura en Ingeniería Química para estudiantes de 5° a 8° semestre. Para ello, diseñamos una serie de experimentos que pudieran realizarse de una manera segura, sencilla, y con materiales de laboratorio convencionales. A fin de lograr este objetivo, adquirimos los insumos necesarios – al margen de las instancias y presupuestos institucionales - y los conjuntamos en forma de un kit experimental de aproximadamente 100 piezas, mismo que enviamos a sus casas. Los principales componentes incluyeron: partes electrónicas, fuentes, conectores, y equipo de medición; cristalería y material general de laboratorio; jeringas para generación, medición, y transporte de gases; materiales para electrodos; reactivos sólidos en frascos de vidrio; soluciones clave en goteros, y equipo básico de seguridad.

A fin de fortalecer el aspecto pedagógico, tuvimos un acompañamiento cercano por parte de nuestra Dirección de Desarrollo, Acompañamiento e Innovación Educativa. De los experimentos diseñados por los estudiantes, dos fueron presentados en congresos [1,2], dos fueron publicados en revistas internacionales [3,4], y tres más están en proceso de elaboración [5].

2. METODOLOGÍA

2.1. Temáticas y técnicas fundamentales

El diseño, puesta a punto, y realización en la práctica de los experimentos fueron debidos a la experiencia que habíamos acumulado durante las últimas tres décadas en el Centro Mexicano de Química Verde y Microescala. Este Centro, que fue fundado en nuestra institución en 1990 con el apoyo académico del National Microscale Chemistry Center (de Merrimack College, North Andover, Mass, USA), fue reconocido por la American Chemical Society como el Capítulo Mexicano de su Instituto de Química Verde y recibió uno de sus premios sobre sustentabilidad en 2011.

El enfoque de la microescala implica el uso de micromoles o microlitros de al menos un reactivo, y/o el uso de un reactor con al menos una dimensión micrométrica, para realizar o estudiar un proceso químico [6,7]. En el trabajo con cantidades pequeñas de reactivos, hemos observado disminuciones en cuanto a las cantidades de desechos vertidos en el ecosistema, la toxicidad y peligro para estudiantes y profesores, costos globales, tiempo empleado para realizar un experimento, ruptura de material de vidrio, así como menores cantidades de reactivos y productos desperdiciados; al mismo tiempo, hemos observado aumentos en cuanto a la simplicidad de experimentación y facilidad de configuración física, la variedad de experimentos que se pueden realizar con el mismo presupuesto, la atención que ponen los estudiantes en lo que sucede en el experimento, el tiempo disponible para las actividades de discusión y reflexión, y los niveles de autoconfianza y satisfacción al realizar exitosamente los experimentos [8].

Los temas en general fueron los siguientes. (* = Indica experimento diseñado por 1@s estudiantes).

2.1.1. *Mediciones y circuitos eléctricos*

1. Medición de resistencias y su código
2. Principios y características de los LEDs
3. Manejo de las fuentes de poder (pila 9 V y convertidor)
4. Medición de voltaje y corriente de circuitos en serie y en paralelo
5. Detección química y electroquímica de la polaridad de una fuente

2.1.2. *Generación y almacenamiento de energía*

6. Pila de Mg, Zn, Cu con un limón en serie y en paralelo. Encendido de un LED
7. Análisis de una simulación con COMSOL
8. Pila de combustible de H₂ y O₂ (con estos gases y con una celda comercial)
9. Triple estequiometría con una pila de Li
10. Batería de plomo a partir de alambre eutéctico para soldar
11. Batería de Mg y PbO₂ para encender un LED

2.1.3. *Electrólisis y electrosíntesis*

12. Escritura electroquímica con cambios de pH (cúrcuma, extracto de jamaica), y cambios redox (yoduro de potasio/papel de Al + moneda)*
13. Electrólisis del agua en una copita cocktailera y medición de los gases producidos. Producción y transvase de gases en jeringas
14. Electrólisis solar de H₂O con LEDs, asistida por un campo magnético*
15. Plateado de un metal con bismuto a partir de PeptoBismol*
16. Estañado a partir de alambre eutéctico para soldar*
17. Electrosíntesis orgánica: preparación del yodoformo
18. Electrosíntesis inorgánica: yodo + hidróxido

2.1.4. *Electroquímica ambiental*

19. Aprovechamiento de energía solar mediante una fotocelda casera
20. Electrocoagulación para la remoción de contaminantes

2.1.5. *Corrosión*

21. Corrosión lenta y acelerada con ácido peroxiacético y NaCl*
22. Diagrama de Pourbaix del Cu: transiciones horizontales (pH), verticales (E) y dimensión de T
23. Electrorrefinación de metales: Formación de un fractal
24. Grabado electroquímico de metales*
25. Cobrizado: generación de Cu(II) a partir de ácido peroxiacético*

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La completa disponibilidad de los kits permitió que los equipos de estudiantes pudieran repetir los experimentos de clase cuando lo desearan, y que diseñaran y probaran por su cuenta algunos experimentos – que contaban por el 20% de la nota final. Los estudiantes disfrutaron mucho de este desafío y algunos experimentos resultaron ser exitosos y se les dio la difusión mencionada al inicio de este trabajo [1-5]. La Figura 1 muestra uno de estos resultados [4]. Otro

20% de la calificación requirió de la realización de un video corto (3-5 min) sobre algún tema de la clase. Otro 20% se fijó como examen final global. El 40% restante se asignó a la entrega de tareas y exámenes breves realizados durante el semestre.

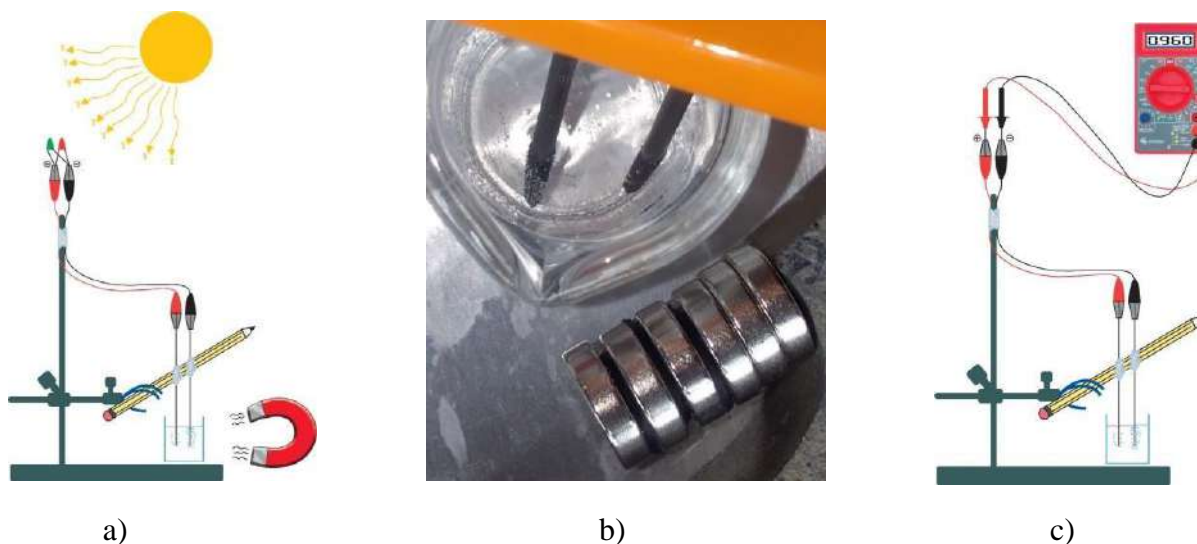


Figura 1. a) Esquema para la electrólisis solar con LEDs y asistida por un campo magnético. b) Dispositivo experimental. c) Medición del voltaje generado por la celda de combustible [4].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la generación y uso de un kit experimental para un curso de electroquímica y corrosión a distancia. La idea la hemos replicado con dos grupos de 20 docentes cada uno de varias preparatorias, organizados por la Coordinación de Admisión de la Universidad Iberoamericana, así como otro grupo de 25 profesor@s de varios estados de México – promovido y organizado por la Sociedad Química de México. A tod@s est@s docentes se les enviaron kits a sus casas y se les impartieron talleres de 20 h a distancia.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos el apoyo de la Universidad Iberoamericana y de la Sociedad Química de México para la adquisición de los kits utilizados en los cursos no curriculares descritos, y a mi familia (JIC) por la preparación de las soluciones incluidas en los kits, así como el armado de los

misimos. Ponemos a disposición de quien lo solicite el listado de materiales y los proveedores que usamos; declaramos no tener ningún conflicto de intereses.

6. REFERENCIAS

[1] M. R. Herrera, L. M. Cervantes-Herrera, S. Gutiérrez-Vallejo and J. G. Ibanez. Homemade microscale tin plating. Paper ID: 3530570. American Chemical Society Virtual Spring Meeting, April 5-30, 2021.

[2] G. Molina, Celeste Lopez-Almeida, Tania Cecin and Jorge G. Ibanez. Light emitting diodes (LEDs) as voltage generators: Low cost, magnetically enhanced homemade solar electrolysis. Paper ID: 3533283-Inorg 26. American Chemical Society Virtual Spring Meeting, April 5-30, 2021.

[3] J. L. Aguilar-Charfen, I. Castro-Sayago, J. Turnbull-Agraz and Jorge G. Ibanez. Homemade bismuth plating by galvanic displacement from bismuth subsalicylate tablets: A chemistry experiment for distance learning. *Chem. Teach. Int.*, Published online June 30, 2021. <https://doi.org/10.1515/cti-2021-0002>.

[4] T. Cesin-AbouAtme, C. G. Lopez-Almeida, G. Molina-Labastida and J. G. Ibanez. Light-Emitting Diodes as Voltage Generators: Demonstrating the Fuel Cell Principle with Low Cost, Magnetically Enhanced Homemade Solar Electrolysis. *J. Chem. Educ.*, Article ASAP (2021). <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.1c00093>.

[5] M. R. Herrera-Loya, L. M. Cervantes-Herrera, S. Gutierrez-Vallejo and J. G. Ibanez. Leaded or Unleaded? Homemade Microscale Tin Electroplating. *Chem. Teach. Int.* Sent for evaluation: August 24, 2021.

[6] J. G. Ibanez, M. Hernandez-Esparza, M. C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante and M. M. Singh. *Environmental Chemistry: Fundamentals*. Springer, New York (2007). <http://www.springer.com/chemistry/book/978-0-387-26061-7>.

[7] J. G. Ibanez, M. Hernandez-Esparza, M. C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante and M. M. Singh. *Environmental Chemistry: Microscale Laboratory Experiments*. Springer, New York (2008). <http://www.springer.com/chemistry/book/978-0-387-49492-0>.

[8] J. G. Ibanez. Spreading the Good News of Chemistry: Macroscale Appreciation for a Microscale Approach. *J. Chem. Educ.*, **88**, 127–129 (2011).

Desarrollo de una aplicación en lenguaje Phyton para la simulación de voltamperogramas cíclicos con mecanismos de reacción múltiples

EE-O5

F.J. Rodríguez Valenzuela¹, O. A. González Meza², A. G. GonzálezGutiérrez²,
M. Bárcena-Soto¹, R. Larios-Durán¹, N. Casillas Santana^{1*},

¹Departamento de Ingeniería Química, ²Departamento de Química, Universidad de Guadalajara.
Blvd. Marcelino García Barragán #1451, C.P. 44430, México.

*E-mail: ncasa@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo, se presenta la aplicación del método de líneas para la predicción de la respuesta de corriente en función del potencial de polarización de sistemas con transferencia de electrones sencillas o múltiples, acopladas con reacciones químicas homogéneas y su implementación en una aplicación codificada en lenguaje libre Phyton, para sistemas de voltamperometría cíclica. La aplicación de esta estrategia permite simular los voltamperogramas de cualquier sistema propuesto y obtener los perfiles de concentración de cada una de las especies participantes en las reacciones. Las conveniencias de esta estrategia incluyen: a) el método no requiere de un proceso de adimensionalización, b) es posible la simulación directa de la respuesta de la corriente y la concentración de todas las especies reaccionantes y c) no hay limitación por el uso del software de programación por los derechos de autor. La estrategia del método de líneas aplicado, involucra plantear las ecuaciones electroquímicas y químicas que rigen el sistema, establecer las condiciones frontera apropiadas y discretizar el espacio. Finalmente, se aplica un algoritmo que genera el conjunto de ecuaciones diferenciales ordinarias en función del tiempo, las cuales, son resueltas simultáneamente empleando métodos convencionales, e.g. Runge-Kutta de orden n .

Palabras Clave: Método de líneas, voltamperometría cíclica, Python, simulación, multi transferencias, mecanismos de reacción.

1. INTRODUCCIÓN

La voltamperometría cíclica (VC) es una técnica electroanalítica ampliamente utilizada en la caracterización electroquímica de sistemas redox [1]. Sin embargo, la interpretación de los voltamperogramas cíclicos no siempre es sencilla, ya que algunos sistemas redox presentan mecanismos de reacción complejos, e.g. reacciones de transferencia de electrones múltiples acopladas a reacciones químicas o acompañadas de reacciones de adsorción. Esta complejidad natural e inevitable de los sistemas redox, incentiva el desarrollo y uso de simuladores electroquímicos, que son útiles para comprobar si un mecanismo propuesto es correcto o no [2].

En la actualidad, existen diversas aplicaciones comerciales que permiten la simulación de voltamperogramas cíclicos, sin embargo, estos cuentan con un número de casos finito de sistemas que se pueden analizar y muchas veces el mecanismo de solución es desconocido, en este trabajo se presenta la metodología para realizar la simulación de voltamperogramas cíclicos para múltiples mecanismos de reacción. En donde las reacciones pueden ser electroquímicas reversibles, cuasi reversibles e irreversibles y/o químicas e implementado en un lenguaje que no requiera de una licencia para su uso. En este sentido, proponemos el desarrollo de una aplicación especializada que sea simple y accesible, escrita en lenguaje Phyton que permita la simulación de sistemas redox, donde puedan incorporarse mecanismos redox nuevos, sin las limitaciones inherentes al uso de licencias y propiedad intelectual.

En este trabajo se presenta una aplicación escrita en lenguaje libre Python que permite la simulación de 10 mecanismos redox diferentes y emplea el método de líneas para su solución, los cuales se presentan en la tabla I. Los mecanismos de reacción resueltos fueron seleccionados de la literatura especializada [3].

Tabla I: Mecanismos de reacción estudiados.

Caso	Tipo	Mecanismo
1	Reacción electroquímica reversible	$O + e^- \rightleftharpoons R$
2	Reacción química reversible y electroquímica reversible	$Y \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + e^- \rightleftharpoons R$
3	Reacción electroquímica reversible, reacción química irreversible y reacción electroquímica reversible	$O_1 + ne^- \rightleftharpoons R_1$ $R_1 \xrightarrow{k_f} O_2$ $O_2 + me^- \rightleftharpoons R_2$
4	Reacción química reversible y reacción electroquímica irreversible	$O + e^- \xrightarrow{k_f} R$ $Y \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$
5	Reacción electroquímica quasireversible	$O + e^- \xrightarrow{k_f} R$ $\xleftarrow[k_b]{}$
6	Reacción electroquímica irreversible	$O + e^- \xrightarrow{k_f} R$
7	Reacción electroquímica reversible y reacción química irreversible	$O + e^- \rightleftharpoons R$ $R \xrightarrow{k_f} O$
8	Reacción electroquímica reversible y reacción química reversible	$O + e^- \rightleftharpoons R$ k_f $R \rightleftharpoons Y$ k_b
9	Reacción electroquímica reversible en un microelectrodo esférico	$O + e^- \rightleftharpoons R$
10	Multitransferencias de electrones, con n-reacciones químicas acopladas	$O + e^- \xrightleftharpoons[k_{b1}]{k_{f1}} R_1$ $R_1 + e^- \xrightleftharpoons[k_{b2}]{k_{f2}} R_2$...

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1 Casos generales

Se realiza el planteamiento matemático de las ecuaciones de difusión y las condiciones frontera apropiadas. Las ecuaciones de difusión y los balances de masa son discretizados en términos del

espacio y se mantienen las derivadas que dependen del tiempo. Esto permite obtener la solución del sistema de ecuaciones diferenciales ordinarias (ODE por sus siglas en inglés) generado, por medio del método de Runge-Kutta de orden n . La metodología general aplicada se resume en el diagrama de bloques de la figura 1, para todos los casos descritos en la tabla 1.

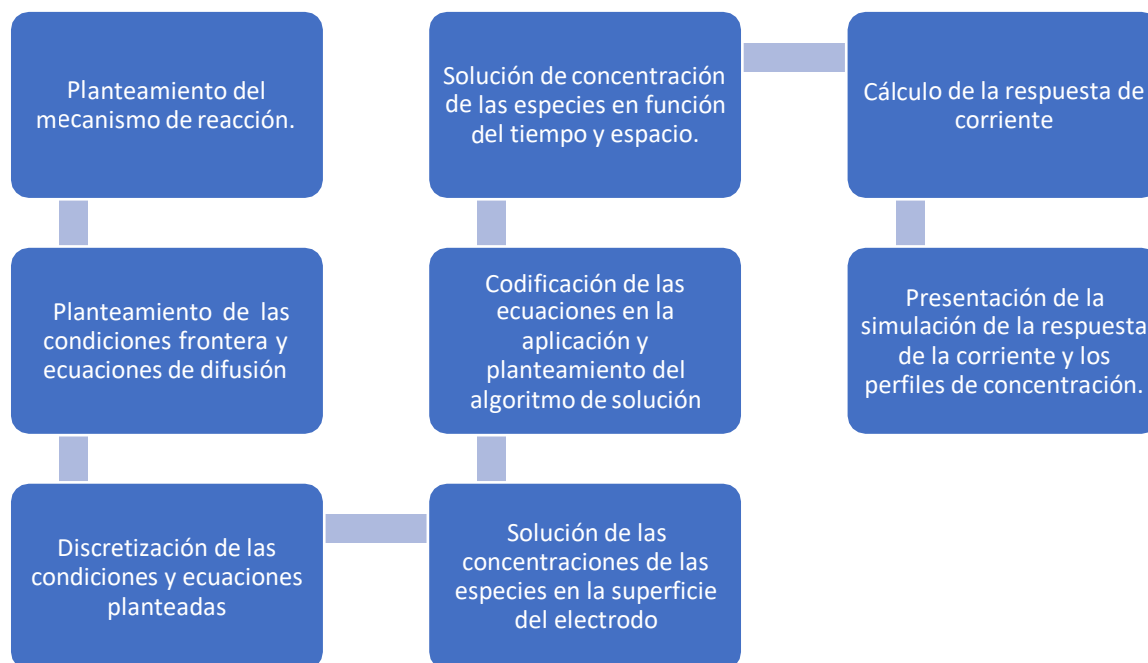


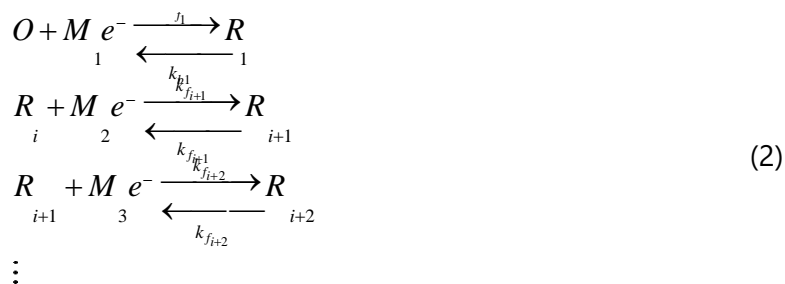
Figura 1. Diagrama de proceso para la solución de los mecanismos de reacción.

2.2 Reacciones de multitransferencias de electrones con reacciones químicas acopladas

Se ha elegido el análisis del caso de reacciones de multitransferencia acopladas a reacciones químicas para ejemplificar la aplicación del método descrito previamente. En este caso particular, el algoritmo considera que las reacciones químicas son sólo un caso particular de reacciones electroquímicas, sin la transferencia de electrones. Por otra parte, las reacciones reversibles e irreversibles son tratadas como casos particulares de sistemas cuasi reversibles. Las ecuaciones que rigen los sistemas planteados por el simulador, se basan en las ecuaciones de difusión de la segunda ley de Fick, expresiones cinéticas y una transferencia de masa unidireccional. De esta forma es factible definir el gradiente de concentración para cada especie de acuerdo a la ecuación general:

$$D \left. \frac{\partial C_i(x,t)}{\partial x} \right|_{x=0} = k^o \exp \left(\frac{-\alpha n F}{RT} [E - E^o] \right) \left[C_i(0,t) - C_{i+1}(0,t) \exp \left(\frac{n F}{RT} [E - E^o] \right) \right] \quad (1)$$

Una vez conceptualizado el problema, se construye un algoritmo que permite armar un sistema de n ecuaciones y proceder posteriormente a su solución. El algoritmo para la solución de las ecuaciones diferenciales parciales se basa en el método de líneas y permite una solución explícita de la corriente como una función del tiempo, esto sin necesidad de recurrir a métodos de adimensionalización. Lo anterior permite establecer una comparación directa entre los datos experimentales y las predicciones teóricas. El algoritmo desarrollado resuelve todos los casos presentados por [3] y cualquier otro mecanismo que el usuario pueda construir, con la condición de que las reacciones se desarrollan de manera consecutiva, es decir, las ecuaciones tienen la forma:



Mientras que la expresión de la corriente esta dada por :

$$\sum_{i=1}^n M D \left. \frac{\partial C_i}{\partial x} \right|_{x=0} = \overline{FA} \quad (3)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El procedimiento descrito previamente se desarrolló en una aplicación escrita en el lenguaje de programación Phyton. Esto permite llevar a cabo la simulación de los mecanismos de reacción redox, empleando el método de líneas, pero sin necesidad de utilizar lenguajes de programación como MATLAB, que requieren de una licencia de uso. Los resultados obtenidos coinciden con los

resultados publicados en la literatura [4]. El código tiene aplicaciones en la docencia, pero también en investigación, en donde pueden presentarse casos de mecanismos nuevos que requieren de solución. Un ejemplo de la simulación de los voltamperogramas cíclicos y sus perfiles de concentración se presentan en las figuras 2 y 3. Este mecanismo de reacción corresponde al caso 10, mencionado en la tabla 1. En este mecanismo en particular se simuló dos transferencias sucesivas de electrones con una reacción química acoplada intermedia entre las transferencias. Obteniéndose curvas similares construidas en código de MATLAB, donde se simula un mecanismo descrito por el caso 3 de la tabla 1. Esto demuestra que mediante la resolución del caso 10, se puede llegar a simulaciones de mecanismos particulares obtenidos por otros autores [4]. La interfaz de usuario desarrollado en la aplicación se presenta en la figura 4.

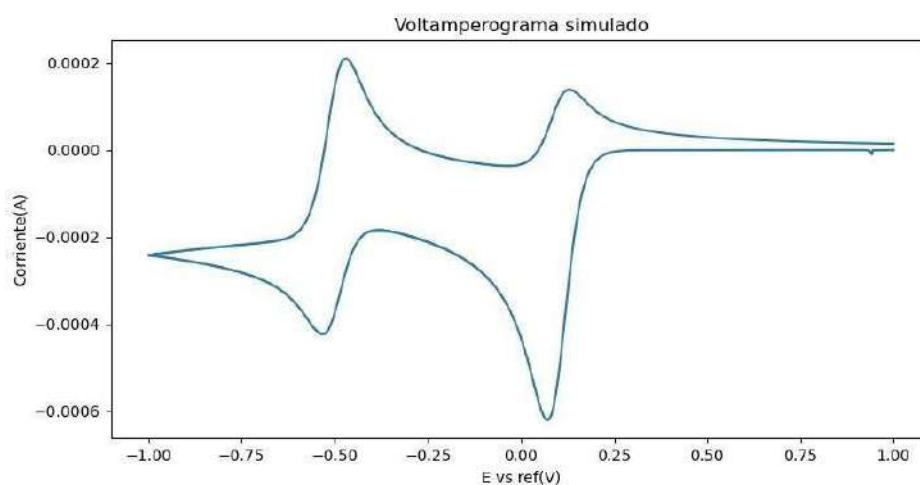


Figura 2. Voltamperograma cíclico simulado.

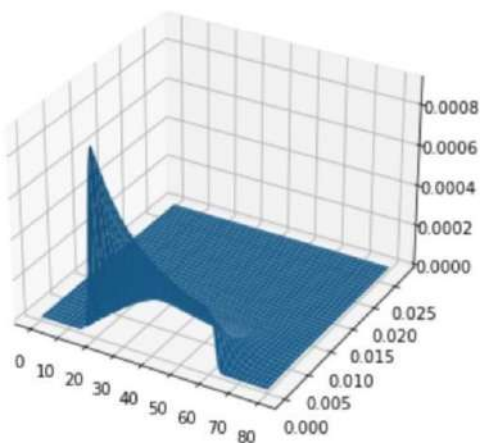
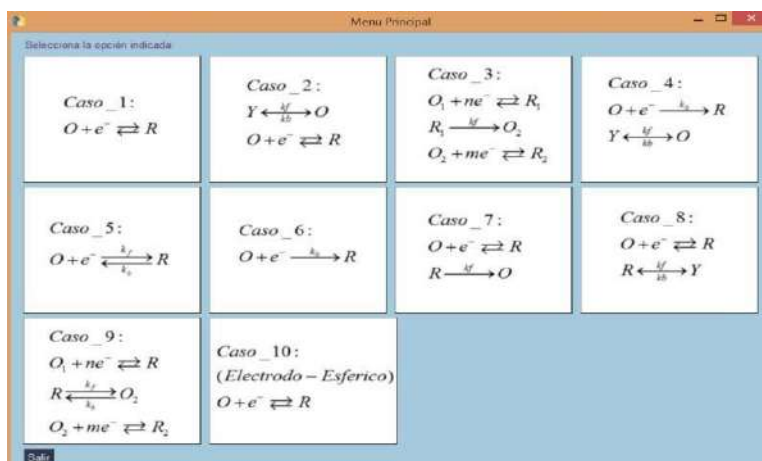
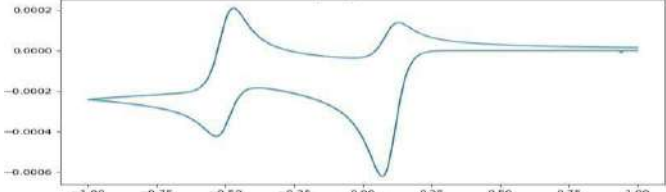
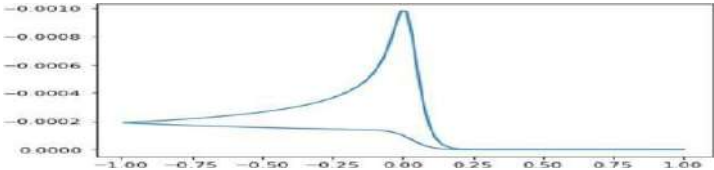
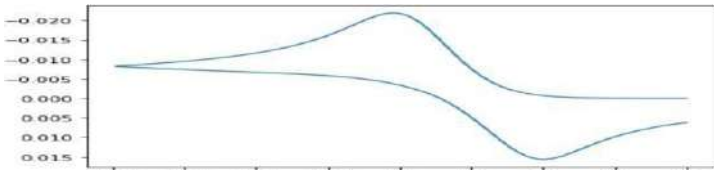
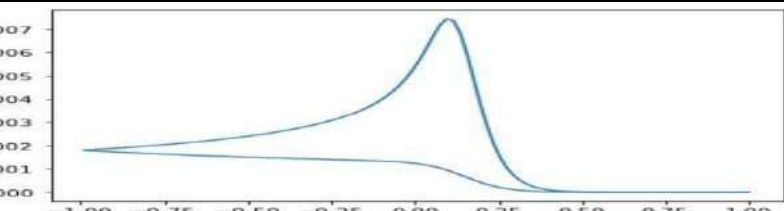
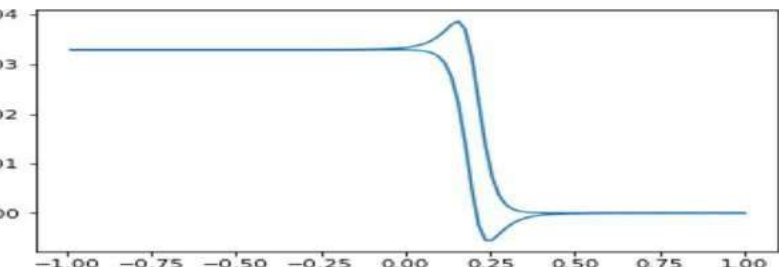
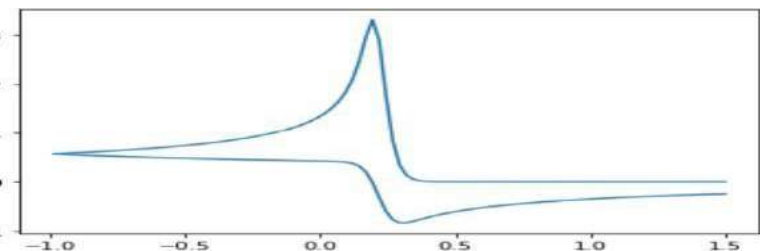
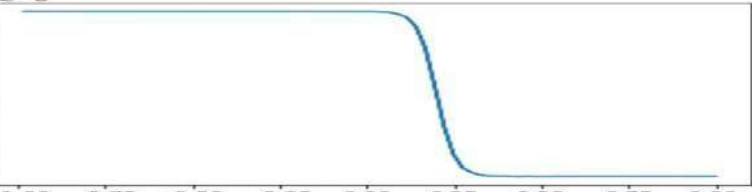


Figura 3. Perfil de concentración de la especie O.**Figura 4.** Interfaz de la aplicación desarrollada en lenguaje Python.

El usuario puede hacer una selección del sistema electroquímico y químico que desea resolver, y al igual que los programas comerciales, es factible incorporar directamente los valores de las constantes de cada una de las reacciones. El código ha sido optimizado de tal manera que la simulación de los voltamperogramas es rápida, en comparación con los programas comerciales. La tabla II muestra un resumen de las respuestas voltamperométricas obtenidas para los diferentes sistemas estudiados restantes.

Tabla II. Resumen de las respuestas voltamperométricas de los distintos mecanismos de reacción.

Caso	Mecanismo	Respuesta simulada
1	$O + e^- \rightleftharpoons R$	
2	$Y \xrightleftharpoons[k_b]{k_f} O$ $O + e^- \rightleftharpoons R$	

3	$O_1 + ne^- \rightleftharpoons R_1$ $R_1 \xrightarrow{k_f} O_2$ $O_2 + me^- \rightleftharpoons R_2$	
4	$O + e^- \xrightarrow{k_f} R$ $Y \xrightleftharpoons[k_b]{k_r} O$	
5	$O + e^- \xrightleftharpoons[k_b]{k_r} R$	
6	$O + e^- \xrightarrow{k_f} R$	
7	$O + e^- \rightleftharpoons R$ $R \xrightarrow{k_f} O$	
8	$O + e^- \rightleftharpoons R$ $R \xrightleftharpoons[k_b]{k_r} Y$	
9	$O + e^- \rightleftharpoons R$ <p>(Coordenadas esféricas)</p>	

Los resultados son similares a los resultados publicados en la literatura o a simulaciones previas realizadas en nuestro grupo, para mecanismos de reacción electroquímica simple donde ocurre una transferencia de electrones sencillas [5].

4. CONCLUSIONES

Este trabajo es una extensión del uso del método de líneas para el tratamiento de sistemas electroquímicos acoplados a múltiples reacciones químicas. La metodología para el tratamiento de sistemas electroquímicos complejos, implica el uso del método de líneas, pero en esta ocasión, se ha codificado el método en el software libre Python. Lo anterior, abre la posibilidad para el desarrollo y uso de simuladores electroquímicos libres para la simulación de sistemas electroquímicos complejos que pueden tener utilidad directa en la docencia y la investigación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores hacen patente su agradecimiento al CONACYT por la beca de maestría otorgada a FRV, la estancia posdoctoral otorgada a AGGG y los programas PROSNI 2021 de la UdeG y el apoyo al proyecto CONACyT P43984-Q.

6. REFERENCIAS

- [1] A. J. Bard and L. R. Faulkner, *Electrochemical methods fundamental and applications*, John Wiley and Sons, (2002).
- [2] M. Rudolph, D. P. Reddy and S. W. Feldberg, "A Simulator for Cyclic Voltammetric Responses," *Analytical Chemistry*, vol. 66, no. 10, pp. 589-600, 1994.
- [3] R. G. Compton, E. Laborda y K. R. Ward, *Understanding Voltammetry: Simulation of Electrode Processes*, London: Imperial College Press, (2014).
- [4] O. A. González-Meza, A. Gutiérrez-Becerra, N. Casillas, E. R. Larios-Duran y M. Bárcena-Soto, "Simulation of Cyclic Voltammograms of Electrode Reactions With Coupled Homogeneous

Chemical Reactions Using The Method of Lines”, ECS Transactions, vol. 94, n° (1) , pp. 447-458, 2019.

[5] R. S. Nicholson y I. Shain, “Theory of Stationary Electrode Polarography, Single Scan and Cyclic Methods Applied to Reversible, Irreversible, and Kinetic Systems”, Analytical Chemistry, vol. 36, pp. 706-723, 1964.

DIVISIONES DE LA SMEQ

División 1	Electroquímica Analítica (EA)
	En esta división se desarrollan trabajos experimentales y teóricos relacionados con censado cualitativo y cuantitativo de especies químicas, empleando métodos electroanalíticos. También se incluyen aspectos de muestreo-tratamiento de muestras, electrodos selectivos, electrodos modificados que se desarrollan con un fin electroanalítico.
Misión	Integrar a los miembros de la Sociedad Mexicana y de la industria a que trabajen en líneas de investigación de Electroanalítica.
Objetivo	Contribuir al desarrollo de investigación básica y aplicada en la Electroanalítica, identificar y cuantificar especies químicas de diversas muestras, por ejemplo: biológicas, farmacológicas y contaminantes, entre otras, en diferentes medios.
Responsabilidades	Al integrar a los miembros de la SMEQ con intereses afines, se deberá buscar apoyar al comité organizador de los congresos anuales de la SMEQ, organizar cursos de especialidad, simposio y participación internacional.
Líder Titular (Chairman)	Dra. Ma. Teresa Ramírez Silva/Universidad Autónoma Metropolitana.
Líder Suplente (Vicechairman)	Dra. Silvia Corona Avendaño/Universidad Autónoma Metropolitana.

División 2	Ingeniería electroquímica y Aplicaciones Tecnológicas (IE)
	Se cultivan aspectos teóricos y aplicaciones experimentales de la electroquímica en los que los aspectos de ingeniería química, reactores y electroquímica juegan un papel importante. Se incluyen escalamiento y el diseño de reactores, así como aplicaciones industriales de la electroquímica.
Misión	Integrar a los miembros de la Sociedad Mexicana que trabajan en desarrollos tecnológicos y aplicaciones tecnológicas en la ingeniería electroquímica.
Objetivo	Divulgar y permitir el intercambio de ideas entre los miembros de la Sociedad Mexicana. Apoyar y capacitar en el manejo de propiedad intelectual de tecnologías electroquímicas. Facilitar el diseño, simulación, resolución problemas técnicos, contactos con proveedores de materias primas y equipos, y demás procesos requeridos para el procesos de escalamiento y de transferencia de tecnología. Identificar y contactar a la industria que utiliza tecnología electroquímica para fortalecer el vínculo academia-industria.
Responsabilidades	Los miembros de la SMEQ que se integren en esta división deberán compartir sus conocimientos con cursos de capacitación a los demás

	miembros, aportar listas de contactos de proveedores de materias primas, productos, maquiladores. Compartir la experiencia de comercialización de tecnologías y el contacto con industria.
Líder Titular (Chairman)	Dr. José A. Cobos Murcia – UAEH
Líder Suplente (Vicechairman)	Dr. Tzayam Pérez – UGto

División 3	Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica (EMB)
	Se estudian las características estructurales y mecanísticas de las moléculas y su relación con los procesos redox fundamentales al electrodo. Se abordan sustancias inorgánicas, metalorgánicas, biológicas y orgánicas así como aplicaciones sintéticas.
Misión	Participar activamente en la difusión de las líneas de investigación de los grupos que trabajan en las áreas de la Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica, así como en las actividades de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.
Objetivo	<p>Difundir los avances que se desarrollan en los diferentes grupos de investigación que se enfocan en las áreas de y Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica, desde sus fundamentos hasta sus aplicaciones. En particular, abordando el estudio de polímeros electroactivos, nanocompuestos y materiales híbridos, así como electroanálisis molecular para la elucidación de mecanismos de transferencia de electrón, electrosíntesis orgánica, electroquímica organometálica, el rol del material de electrodo en electrosíntesis, investigaciones mecanísticas, cálculos teóricos, mediadores y otros modos de electrocatálisis y áreas afines. Por otro lado, aspectos teóricos y experimentales que permitan la comprensión del comportamiento electroquímico y catalítico de sistemas biológicos, celdas electroquímicas microbianas y enzimáticas y áreas afines. Así como, la comprensión de los procesos electroquímicos redox en sistemas biológicos, biosensores y métodos bioanalíticos basados en transferencias electrónicas biológicas y biocatálisis.</p> <p>Esto con la finalidad de mantener actualizados y en contacto a los miembros de la comunidad académica de la SMEQ.</p>
Responsabilidades	Apoyar al comité organizador de los congresos anuales de la SMEQ, mediante la organización de simposios que aborden los aspectos de las áreas de bioelectroquímica y electroquímica molecular, así como impulsar la organización de cursos de especialidad, y participación internacional.
Líder Titular (Chairman)	Dr. Luis Felipe Cházaro Ruiz/Instituto Potosino de Investigación Científica y Tecnológica, A.C.
Líder Suplente (Vicechairman)	Dra. Mónica Galicia /Universidad Autónoma de Ciudad Juárez

División 4	Electroquímica de Materiales (EM)
	Aborda aspectos de la ciencia de los materiales en los que la electroquímica forma parte de la síntesis, el procesamiento, la caracterización o la modelización de materiales nuevos o existentes. Se incluyen las aplicaciones electroquímicas de dichos materiales.
Misión	Integrar a los miembros de la Sociedad Mexicana que trabajen en líneas de investigación sobre «Electroquímica de Materiales».
Objetivo	Fomentar el desarrollo de investigación básica, aplicada y desarrollos tecnológicos en estudios teóricos y experimentales relacionados con la síntesis y caracterización de materiales empleando métodos electroquímicos; lo cual implica entender los fundamentos teóricos de los procesos capacitivos, transferencia de carga y fenómenos de transporte en cualquier sistema que involucre una interface sólida interactuando con una fase gaseosa o líquida (ciencia de materiales y reacciones electroquímicas).
Responsabilidades	Al integrar a los miembros de la SMEQ con intereses afines, se deberá buscar apoyar al comité organizador de los congresos anuales de la SMEQ, organizar cursos de especialidad, simposio y participación internacional.
Líder Titular (Chairman)	Dr. Luis H. Mendoza Huizar / Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo
Líder Suplente (Vicechairman)	Dr. Jorge G. Vázquez Arenas/ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa

División 5	Electroquímica Ambiental (EAM)
	Se estudian proyectos dirigidos a la conservación, recuperación y análisis de contaminantes en agua, suelo, aire aplicando tratamientos electroquímicos.
Misión	Integrar a las/los socias/os de la SMEQ que trabajen en líneas de investigación sobre electroquímica ambiental con el fin de mantener una participación activa en la Sociedad con un impacto a nivel regional, nacional e internacional, a través de una base de datos actualizada.
Objetivo	Contribuir al desarrollo de investigación básica y aplica en la caracterización y remoción o transformación de contaminantes orgánicos e inorgánicos en matrices líquidas, sólidas y gaseosas mediante la promoción de reacciones electroquímicas homogéneas y heterogéneas para beneficio del ser humano y el ecosistema, a nivel regional, nacional e internacional mediante la participación activa de todas/os las/los socias/os de la SMEQ que trabajen en líneas de investigación de Electroquímica Ambiental.
Responsabilidades	Integrar a las/los socias/os de la SMEQ con interés en el desarrollo de la electroquímica ambiental, promoviendo la participación activa en los congresos anuales de la SMEQ, cursos de especialidad, simposios y demás actividades académicas, con el fin de vincularnos con otras asociaciones, universidades, centros de investigación y la industria, a nivel regional, nacional e internacional.

Líder Titular (Chairman)	Dra. Erika Bustos Bustos /CIDETEQ
Líder Suplente (Vicechairman)	Dra. Gabriela Roa Morales/Universidad Autónoma del Estado de México.

División 6	Corrosión y Tratamiento de Superficies (CTS)
	Se interesa en los aspectos fundamentales experimentales y teóricos de la degradación de metales por procesos electroquímicos. Se incluyen rubros como su descripción, su prevención y aplicaciones tecnológicas destinadas a el estudio de la corrosión.
Misión	Integrar a los miembros de la Sociedad Mexicana que trabajen en líneas de investigación sobre corrosión y tratamientos de superficies.
Objetivo	Contribuirá al desarrollo de investigación básica y aplica en la corrosión electroquímica y al tratamiento de superficies de materiales metálicos como aceros, aluminio, titanio, entre otros, para identificar sus mecanismos de deterioro, y así permitir abordar los problemas asociados a la prevención, manejo y control de la corrosión de materiales, desde una perspectiva integral y con sólidas bases científico-tecnológicas.
Responsabilidades	Al integrar a los miembros de la SMEQ con intereses afines, se deberá buscar apoyar al comité organizador de los congresos anuales de la SMEQ, organizar cursos de especialidad, simposio y participación internacional.
Líder Titular (Chairman)	Dra. Citlalli Gaona Tiburcio / Universidad Autónoma de Nuevo León
Líder Suplente (Vicechairman)	Dr. Ricardo Galván / Universidad Veracruzana

División 7	Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE)
	Involucra cuestiones experimentales y teóricas de la electroquímica en los que el objetivo es la interconversión de energía entre diferentes formas o el almacenamiento de energía eléctrica en dispositivos, incluidos los propios procesos y los materiales utilizados para estos fines.
Misión	Constituir un grupo amplio de investigadores, empresarios y estudiantes con expertise en sistemas de conversión y almacenamiento de energía.
Objetivo	Contribuir al incremento en investigación científica, al desarrollo tecnológico y a la innovación en los diferentes tópicos de la conversión y almacenamiento de energía, involucrando a los sectores académico, de gobierno y empresarial, para la implementación en México de sistemas electroquímicos eficientes y sustentables.
Responsabilidades	Integrar a socios de la SMEQ en torno a la División CAE, apoyar en la organización del congreso anual de la Sociedad, participar en la edición de memorias o números especiales con trabajos de alto nivel técnico/científico

	de integrantes de la División, promover la adhesión de nuevos miembros, realizar actividades académicas (cursos, talleres y/o seminarios) en las áreas de conversión y almacenamiento de energía.
Líder Titular (Chairman)	Dr. Javier Rodríguez Varela / Cinvestav Unidad Saltillo
Líder Suplente (Vicechairman)	Dr. J. Ysmael Verde Gómez / TECNM – Campus Cancún

División 8	Educación Electroquímica (EE)
	Se desarrollan cuestiones de la didáctica en la enseñanza de la electroquímica en cualquiera de sus divisiones. Experiencias de grupo, prácticas nuevas o aspectos de metodología de enseñanza electroquímica son incluidas.
Misión	Ser un medio de difusión en el tópico de la impartición de Electroquímica y Corrosión en todos los niveles educativos (básico, medio, superior y posgrado), contribuyendo así al desarrollo de la Educación en Electroquímica y Corrosión en México.
Objetivo	Apoyar en la difusión de métodos de enseñanza, nuevas maneras didácticas e investigación, en cuestión de educación en Electroquímica y Corrosión, así como generar medios para compartir información para lograr facilitar el aprendizaje en tópicos de Electroquímica y Corrosión.
Responsabilidades	Coordinar actividades a lo largo del año, para apoyar en la difusión de conocimientos básicos y avanzados en Electroquímica y Corrosión, así como crear un sitio donde se puedan compartir algunos materiales de apoyo para la enseñanza de éstos tópicos. Apoyar en lo que requiera el Comité Ejecutivo, Consejo Consultivo y Comités organizadores de los congresos de la SMEQ, en la División de Educación Electroquímica.
Líder Titular (Chairman)	Dr. Jorge G. Ibañez Cornejo/ Universidad Iberoamericana
Líder Suplente (Vicechairman)	Dra. Patricia Balderas Hernández/ Universidad Autónoma del Estado de México.

Patrocinadores



IMPULSANDO LA PROMOCIÓN, DIFUSIÓN Y DIVULGACIÓN DE
LA ELECTROQUÍMICA EN MÉXICO – ACTIVIDADES DE LA SMEQ 2021-2024
NO. DE SOLICITUD: 00000000317614



servicio.tecnico@satelsa.com.mx
ventas@satelsa.com.mx
Tel. (442)2952600 al 03



Quím. Oscar Verde C.
ANYOVER Instrumentación
Científica SA de CV
www.anyover.com.mx



LIC. CAROLINA RIVERA GARCÍA
Gerente de MARKETING
Teléfono: (55) 5424 73 50 ext. 111
crivera@metrohm.mx
www.metrohm.com/es-mx