

## **Efecto del aditivo l-cisteína en la electrodeposición de cinc en medio ácido**

1-Zulema Ángela Mahmud, 2-Gabriel Gordillo, 3-Carlos V. D´Alkaine

1-Instituto Nacional de Tecnología Industrial. INTI. Gral Paz 5445. Buenos Aires-Argentina

2-Facultad de Ciencias Exactas y Naturales-FCEN-UBA. Ciudad Universitaria-Pabellón2.

Buenos Aires- Argentina

3-Universidade Federal de Sao Carlos-UFSCar-Rod. Washington Luís

km 235 - Sao Carlos-SP-Brasil

[zulema@inti.gob.ar](mailto:zulema@inti.gob.ar)

### **Resumen**

Se ha encontrado que en la literatura se le da poca importancia al Estado Inicial antes del inicio de la electrodeposición. Es decir, al estado del electrodo por el pulido y el acondicionamiento previo, de modo de iniciar la deposición siempre en iguales condiciones. En el caso de este aditivo, la l-cisteína, se han realizado cronoamperometrías en las que la  $j$  estacionaria, es siempre negativa antes del inicio de la deposición mientras que  $j$  estacionaria es siempre positiva para la tiourea.

En este trabajo se utiliza la voltametría cíclica para el sistema de electrodeposición de cinc sobre acero en presencia de l-cisteína. Esta técnica permite diferenciar los procesos a diferentes potenciales. Aunque tiene limitaciones en cuanto a que la disolución en la inversión de potencial, se hace en la misma solución de electrodeposición. En la voltametría de disolución lenta es mayor el área de disolución que para el caso de la voltametría cíclica. Por lo tanto, es mayor la eficiencia de la reacción, porque queda determinado con más exactitud cuánto se deposita, en relación a lo que realmente debería haberse depositado. Es importante remarcar que la disolución voltamétrica es lenta y se hace en solución de NaOH 1 N y no se hace en la solución de deposición ( $ZnCl_2 + NH_4Cl$  con l-cisteína).

## **Electrodeposición-cincado- aditivos- l-cisteína- adsorción**

### **Introducción**

Las experiencias con aditivo tiourea, nos han indicado que los aditivos inciden fuertemente en todos los estadios de la electrodeposición de cinc<sup>(1)</sup>. Se decidió investigar el efecto del aditivo l-cisteína, en éste trabajo, tanto en el estado inicial<sup>(2)</sup>, como en las diferentes zonas de potenciales en la voltametría. Una herramienta útil que se usa aquí, es la voltametría cíclica. Ésta técnica permite comprender la deposición y la disolución tanto en el barrido catódico como el anódico.

Se estudia la l-cisteína porque la presencia de S en su fórmula resulta de interés, más si se incorpora a los depósitos ya que produce refinamiento de grano. La morfología y el tamaño de grano son características que suelen analizarse porque se vinculan a propiedades del recubrimiento. Un menor tamaño de grano de los depósitos se relaciona a una mayor dureza que muchas veces se busca para ciertas aplicaciones. Jack W. Dini- 1992, en su libro "Electrodeposition" en el capítulo 7, explica: "Los aditivos se agregan a la solución porque cambian las propiedades físicomecánicas de los depósitos". Z. Mahmud y otros han demostrado en el trabajo "Texturas en Cincados en la revista Avances en Ciencias e Ingeniería, Chile, 2010" que las texturas se modifican con los espesores del recubrimiento y que las texturas varían, a la vez con la concentración de aditivo tiourea contenido en la solución de electrodeposición. Las variaciones de texturas en las condiciones estudiadas modifican la protección del material contra la corrosión. Ciertamente, tanto la elongación como la resistencia a la tracción dependen de la composición de aditivo. A. Gomes et al<sup>(3)</sup> indican que "debido a su adsorción sobre la superficie, pequeñas cantidades de las moléculas orgánicas producen cambios en las cualidades benéficas del recubrimiento. La actividad depende de la adsorción que se entiende en términos de la

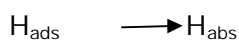
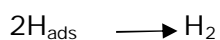
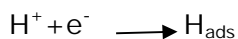
concentración del aditivo. Los efectos comunes de los aditivos son los cambios en la orientación preferencial del depósito, cambios en las texturas, cambios en la morfología de los depósitos, y el incremento en el sobrepotencial para el inicio de la deposición. La adsorción puede tener un gran efecto sobre la cinética de transferencia del electrón y consecuentemente sobre el proceso de electrodeposición”.

A. Alvarez y D.R. Salinas et al<sup>(4)</sup> indican que el desplazamiento de potencial del proceso de deposición se puede explicar porque el aditivo probablemente se adsorba sobre los sitios de nucleación bloqueando la interfase para la electrodeposición o por el complejamiento de los iones  $Zn^{2+}$  por el aditivo.

Franklin<sup>(5)</sup> indica que los aditivos modifican la reacción de evolución de hidrógeno que se puede alterar por el pH superficial, y añade que esto ocurre con muchos aditivos que además cambian la hidrofobicidad de la superficie y / o la tensión superficial que influye en la remoción de hidrógeno. Éste autor menciona que los aditivos funcionan también de modo de modificar la evolución de hidrógeno en la superficie y causar cambios en la cinética ó en la velocidad de deposición y en la electrodeposición.

La catálisis de la reacción de electrodeposición con aditivo, se explica también por la presencia del complejo en solución que puede producir una modificación en la forma de deposición. Se transfiere la masa de zinc en forma controlada a los núcleos impidiendo que se produzca la polarización por concentración.

El aditivo se adsorbe en la superficie ni bien se sumerge el electrodo en la solución. Franklin<sup>(5)</sup> afirma que los aditivos modifican el mecanismo por el cual actúa el hidrógeno que lo plantea así:



Según éste autor el aditivo bloquea la segunda reacción, con lo que el hidrógeno pasa de estar adsorbido a absorberse según la tercera reacción.

Esto hace que como el aditivo se adsorbe, se modifique la densidad de corriente  $j$  a ECA (potencial de circuito abierto) y los procesos a todos los potenciales durante el barrido además de la forma de la voltametría (en la

zona de potenciales de nucleación y por lo tanto, no aparezca el plateau en  $c_2$ ). Además la adsorción también hace que se retrase el proceso al inicio de la nucleación, hasta  $E = -1,12$  V. El fenómeno de adsorción hace que con aditivo se incremente también la deposición, que se manifiesta en el aumento de la corriente del pico  $c_3$ . Esto es así porque se inicia la deposición con núcleos sobre la superficie cubiertos con el aditivo y, cuando se descarga el metal  $Me^{2+}$ , no puede depositarse sobre el núcleo con aditivo, el metal se deposita iniciando nuevos núcleos más pequeños, el fenómeno se denomina refinamiento de grano<sup>5</sup>. Así aumenta la pendiente  $j$  vs  $E$  y aumenta la corriente del pico de deposición masiva ( $c_3$ ).

G. Trejo y otros<sup>(6)</sup> señalan la utilidad del potencial de cruce, "crossover potencial,  $E_{co}$ " para la obtención del potencial standard de ión metálico-metal  $M^{z+}/M$ .

G. Trejo y colaboradores<sup>(6)</sup>, demuestran que el potencial de cruce no depende del potencial de inversión en el barrido,  $E_g$ . Ellos calculan el valor del potencial de Nernst en base al  $E_{co}$  y señalan que el mismo depende de la concentración de los iones en solución. Por ejemplo, para el barrido desde el potencial inicial  $E_i$  hasta distintos potenciales  $E_g$  de inversión, obtienen un valor del potencial de  $E_{co} = -1,05$  V, para el cincado en medio del ión  $Cl^-$  en una concentración de KCl 0,3 M.

A. E. Alvarez et al<sup>(4)</sup> y G. Trejo<sup>(6)</sup> atribuyen el hecho que  $E_{co}$  no depende del potencial  $E_g$ , a que el proceso está controlado por la transferencia de carga. En la inversión, en nuestra experiencia de la figura 1.2, en la zona de potenciales con corrientes positivas, aparece un pico de disolución "stripping" de los depósitos.

El desplazamiento del pico de disolución "stripping" hacia potenciales más anódicos en presencia de concentraciones mayores de l-cisteína se explica porque la l-cisteína está adsorbida sobre el zinc electrodepositado, en el barrido catódico, se dificulta luego la disolución.

Nicholas M. Martyak<sup>(7)</sup> encuentra un valor de  $\delta E = 0,40$ V para el cincado en medio ácido de cloruros en ausencia de aditivo (40 g/l  $Zn^{2+}$  y 200 g/l de KCl en ausencia de aditivo a pH 5, sobre platino. Mientras que en este trabajo fue medido un  $\delta E = 0,32$ V. La diferencia entre nuestra experiencia y la citada de la bibliografía puede estar relacionada al cambio de sustrato y a la composición de las soluciones utilizadas en ambos trabajos.

Gomes et al<sup>(3)</sup>, estudiaron el efecto de tres aditivos en las voltametrías cíclicas de deposición y disolución "stripping" para Zn sobre acero inoxidable. Ellos observan que para la misma solución de electrodeposición ( $\text{ZnSO}_4$  0,06 M +  $\text{Mg SO}_4$  1,2M), la voltametría se modifica para cada aditivo así como la altura relativa de los picos anódico como catódico. Indican que "la presencia y la naturaleza química de cada aditivo causa cambios significativos en la deposición y en el proceso de "stripping". Explican la voltametría cíclica para tres casos de aditivos. El aditivo SDS (dodecilsulfato de sodio) adicionado a la solución de electrodeposición, mantiene iguales los procesos de deposición (nucleación y deposición masiva) con respecto al caso sin aditivo y disminuyen los picos de disolución y lo explican como una inhibición en la disolución.

Para el segundo aditivo CTAB bromuro de dodecil amonio catiónico ("cationic dodecil amonium bromide") disminuyen los procesos de deposición y disolución respecto al caso sin aditivo. La deposición la explican por la adsorción sobre la superficie y la inhibición de la deposición la atribuyen al tipo, tamaño de la molécula orgánica y a la interacción específica entre la superficie y el aditivo, por la carga positiva de la cabeza del grupo y su interacción electrostática que conduce al bloqueo de los sitios activos.

En el caso del tercer aditivo, ven una disminución aún mayor de los picos en los procesos de deposición y disolución respecto al SDS y al CTAB y al caso sin aditivo. El tritón 1.8, lo mencionan como una molécula no iónica que puede disminuir la transferencia de materia dicen "los grupos hidroxilos tiene la molécula que puede fortalecer la adsorción sobre la superficie inhibiendo los procesos en la deposición y en la disolución".

T. Casanova et al<sup>(8)</sup> explican que para el caso sin aditivo, "en la zona de potencial del pico  $c_1$ , las altas corrientes por la evolución de hidrógeno pueden enmascarar el pico del cinc UPD sobre el acero" y que "la reducción de hidrógeno comienza sobre el acero al inicio del pico  $c_1$ , y luego comienza la deposición de cinc UPD que interrumpe la reacción de reducción de  $\text{H}_2$ ".

Joo- Yul Lee, et al<sup>(9,10)</sup> indican que "en el inicio del proceso de electrodeposición de cinc ocurre la fragilización por hidrógeno, por la adsorción de hidrógeno en la interfase entre la superficie de acero y la monocapa de cinc, que influye en las pobres propiedades mecánicas" de los

depósitos. Ellos investigan la deposición de cinc sobre acero en presencia de varios aditivos orgánicos. Explican la deposición de cinc UPD y la deposición masiva con diferentes aditivos orgánicos mediante técnicas como la voltametría cíclica y la microbalanza de cristal de cuarzo EQCM, in situ. En un sistema en solución de electrodeposición de cloruros, depositando cinc sobre acero, encontraron que el PEG (polietilenglicol) disminuye las corrientes de reducción, por bloqueo superficial, en la zona de potenciales de  $c_1$  a  $-0,9V$ , inhibiendo el proceso y desorbiéndose en la misma zona. Ellos plantean que el aditivo PEG, se incorpora sobre la superficie de hierro adsorbiéndose formando complejos. Además obtienen en la voltametría cíclica, que el aditivo PEG, disminuye apreciablemente los valores de  $j$ , y explican su acción diciendo que actúa inhibiendo también la deposición masiva de cinc.

D. R. Gabe<sup>(11)</sup> estudia el rol de la evolución de hidrógeno en los procesos de electrodeposición de metales. Este autor discute los mecanismos de reacción de reducción del protón, que ocurren durante la reducción del metal. Al mismo tiempo resalta que se le debería dar más importancia al  $H_2$  que se produce durante la electrodeposición, porque influye en las propiedades metalúrgicas del sustrato y en la calidad del recubrimiento.

## **Procedimiento experimental**

### 1. Acondicionamiento del electrodo en la condición inicial

Antes de iniciar la voltametría o la potenciostática de deposición se acondiciona el electrodo de acero puliéndolo con esmeril 600 y potenciostatizando 5mV más positivos que el potencial  $E$  de circuito abierto ECA registrando la corriente unos 300 segundos, hasta alcanzar a una corriente muy baja de unos 50 microampere/cm<sup>2</sup>.

### 2. Voltametría Catódica.

En la figura 1 se da como ejemplo el barrido de potencial llevado a cabo al electrodo de trabajo durante todas las electrodeposiciones desde un potencial inicial:  $E_i -0,65V$  hasta el potencial final:  $E_f -1.4 V$ . En las voltametrías salvo que se especifique otro valor, el barrido catódico se realizó a  $10 mV s^{-1}$ .

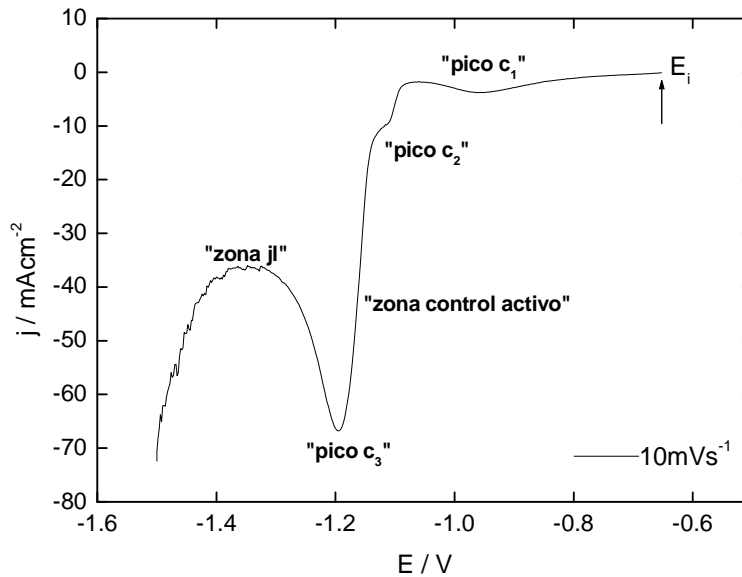


Figura a. Voltametría catódica típica a una velocidad de barrido  $v = 10\text{mVs}^{-1}$ , que muestra parámetros como  $i_{pc}$ ,  $E_{pc}$  (corrientes y potenciales catódicos de cada proceso).

En los casos en los que se necesitó observar los procesos en condiciones cuasi-estacionarias se aplicaron velocidades bajas, con valores entre  $0,5\text{ mVs}^{-1}$  hasta  $1\text{ o }2\text{ mV s}^{-1}$ .

### 3. Voltametría cíclica

Consiste en un barrido catódico - anódico en presencia de diferentes concentraciones de l-cisteína desde  $E_i$ , con inversión en un potencial  $E_g = -1,5\text{V}$  y luego el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$ .

### 4. Potenciostática:

Consiste en aplicar un potencial constante entre electrodo de trabajo y el electrodo de referencia, para lo cual el potenciostato pasa la corriente necesaria entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo. Se registra la corriente que circula en función del tiempo. Se denomina también cronoamperograma ó cronoamperometría.

La deposición voltamétrica como la potenciostática se utilizan en el laboratorio, mientras que la deposición galvanostática se aplica en la industria.

#### 5. Voltamétrica catódica rápida, seguida de potenciostática:

Los depósitos fueron obtenidos mediante un barrido voltamétrico rápido y seguidamente depósitos crecidos potenciostáticamente en distintos potenciales  $E_g$ , hasta una carga  $Q$ , en la zona elegida para el estudio en la voltametría. Inicialmente para la deposición en todos los casos, se acondicionó el electrodo potenciostatizando a  $E_i = -0.65\text{V}$  durante 300 s, luego se realizó un barrido rápido a  $100\text{ mVs}^{-1}$  hasta el potencial  $E_g$  previamente elegido donde se potenciostatizó en  $E_g = -1,16\text{ V}$  (donde ocurre deposición masiva con control activado) hasta alcanzar una carga alta de  $5\text{C cm}^{-2}$ . Luego de la deposición se hace la disolución voltamétrica lenta en solución diferente a la de deposición:

Se realizó la disolución voltamétrica en NaOH 1N, de depósitos previamente crecidos como se explicó en 5 y 6. La voltametría se hace desde un potencial suficientemente negativo, en este caso se encontró que para la disolución de depósitos de cinc debe ser de  $-1,4\text{V}$  ó  $-1,5\text{V}$  porque a potenciales más positivos no se puede visualizar el pico de disolución que es lo que se busca. El barrido para la disolución debe ser a una velocidad muy lenta de aproximadamente  $0,5\text{ mVs}^{-1}$ , a velocidades más altas que  $5\text{ mVs}^{-1}$ , es difícil de que aparezca el pico según el caso. En el caso que durante la disolución voltamétrica no se obtenga una campana de Gauss completa, es que no ocurre la disolución completa del depósito, se deberá partir en la disolución de valores más negativos de potencial y con una velocidad de barrido muy baja ( $0,1\text{mVs}^{-1}$  a  $0,5\text{mVs}^{-1}$ ).

6. La eficiencia de la deposición se calcula de la relación  $Q_{\text{dis}} / Q_{\text{dep}}$ , donde la carga de disolución es el área bajo la curva en la voltametría de disolución obtenida en las condiciones antes explicadas en solución conveniente. La carga de deposición se mide y varía desde cero hasta el valor estipulado  $Q$  ya sea mediante la técnica potenciostática ó galvanostática.



## 7. Análisis por SEM de los depósitos

Se empleó la Microsonda electrónica EDX. Se han preparado las muestras igual que en el comienzo de las electrodeposiciones. Se potenciostatizó la muestra al potencial  $E_g$  a estudiar. Por ejemplo, al potencial inicial  $E_i = -0,65V$ , ó en los potenciales en los que ocurren procesos en la voltametría catódica, en la zona de potenciales de los picos ( $E_{c_1}$ ,  $E_{c_2}$ ,  $E_{c_3}$ ). En todos los casos, se potenciostatizó hasta alcanzar una carga  $Q$  previamente establecida según la experiencia, a un valor de aproximadamente  $Q = 1C\text{ cm}^{-2}$ . Se lavó la muestra, se secó con aire y luego se guardó en un desecador hasta el análisis por Microsonda Electrónica y el análisis de la morfología de los depósitos mediante SEM.

## Resultados

### 1.1 Efecto del aditivo en el potencial a circuito abierto.

El ECA se desplaza hacia valores positivos cuando se adiciona l-cisteína a la solución de electrodeposición. Así, para una concentración de aditivo de  $5 \cdot 10^{-5} M$  el potencial ECA es  $-580mV$ , o sea se observa un desplazamiento de  $+70\text{ mV}$  con respecto al valor registrado en ausencia de aditivo. Esto indica que la adsorción de este aditivo produce la inhibición de la reacción de disolución del metal con la consecuente reducción de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

### 1.2 Efecto en el potencial $E_i$ , de estado Inicial

La figura 1.1 muestra las cronoamperometrías obtenidas al potencial inicial  $E = -0,65V$ . Si bien este valor de  $E_i$  es unos milivoltios más positivo que el ECA correspondiente a la ausencia de aditivo, para el caso de las soluciones con l-cisteína resulta ser unos  $70\text{ mV}$  más negativo. Por esta razón, es de esperar que al aplicar  $E_i$  se observe un proceso neto de reducción.

Las densidades de corriente estacionarias, figura 1, pasan de ser positivas en el caso sin aditivo o con tiourea y son negativas para el caso del agregado de l-cisteína. La figura 1, muestra que a  $E_i$ , los valores de  $j$  medidos son siempre negativos, en todas las concentraciones de aditivo

I-cisteína considerados. Con éste aditivo polarizando a un E próximo al de circuito abierto ECA, que es de -580mV, la corriente que se mide es la de la figura, que depende de la concentración de I- cisteína y es siempre negativa.

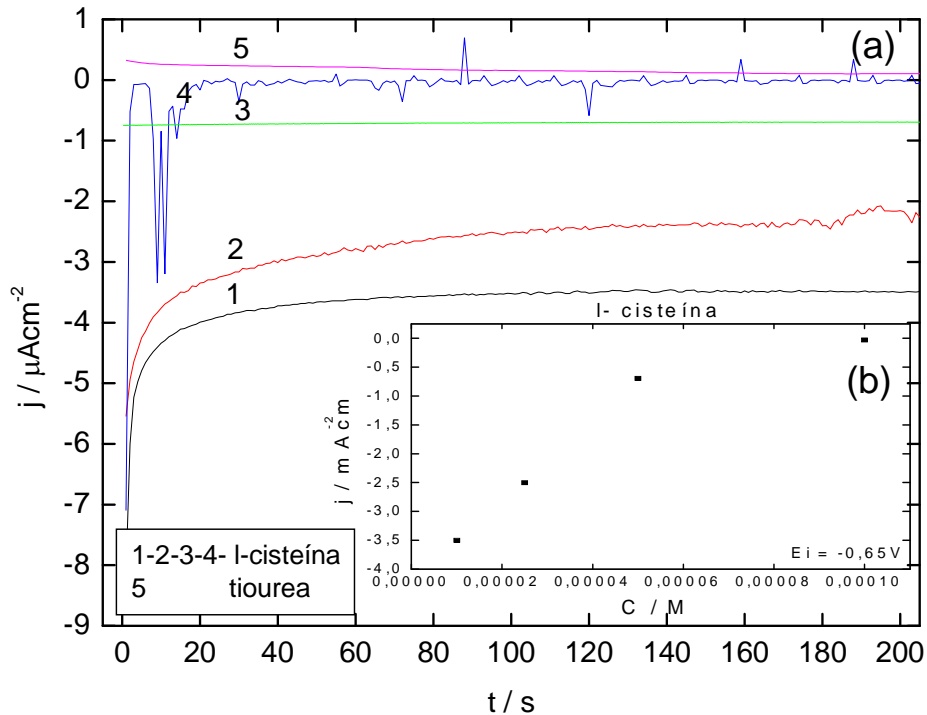


Figura 1. Cronoamperometría en el estado inicial potenciostaticando al potencial inicial  $E_i = -0,65 \text{ V}$  durante el acondicionamiento del electrodo con el agregado de I-cisteína y tiourea:  
a) I-cisteína: negro  $10^{-5} \text{ M}$ , rojo  $2,5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , verde  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ , azul  $10^{-4} \text{ M}$ .  
b) tiourea: magenta  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$ . Solución de electrodeposición de  $\text{ZnCl}_2$   $0,3 \text{ M}$  +  $\text{ClNH}_4$   $4,2 \text{ M}$ .  $I = 5,1 \text{ M}$ . El pH se ajustó a valor 4. b. recuadro:  $j_{\text{est}}$  vs concentración de aditivo I-cisteína.

La corriente negativa observada puede deberse a una reacción de reducción de la I - cisteína  $\text{RSH}$ ; donde  $\text{R} = \text{CH}_2(\text{NH}_3\text{HCl})\text{COOH}$ . Éste fenómeno puede atribuirse también a una mayor reacción de reducción de hidrógeno.

Partiendo del mismo potencial inicial,  $E_i$ , se verá una corriente mayor en módulo pero que no está asociada a modificaciones de la superficie, ya sea por electrodeposición o disolución del hierro. Durante el tiempo de acondicionamiento del electrodo, la corriente negativa medida no es de electrodeposición. Esto es así, porque a potenciales aún más negativos, en la zona de  $-0,9\text{ V}$  (mencionada como “el pico  $c_1$  para el caso sin aditivo”) como se verá, no se encontró la deposición UPD, en presencia de L-cisteína. La deposición masiva comienza en potenciales más negativos de aproximadamente  $-1,12\text{V}$ .

### 1.3 Voltametrías cíclicas en presencia de L-cisteína.

La técnica da información acerca del proceso de deposición y disolución. La figura 1.2 muestra la deposición voltamétrica en presencia y ausencia de aditivo. La voltametría cíclica se lleva a cabo barriendo entre el potencial inicial  $E_i$  hasta  $E_g = -1,5\text{ V}$  y la vuelta hasta el potencial final,  $E_f$ . Las flechas indican los sentidos de barrido de potencial que son los mismos en todos los casos. Acondicionando al mismo potencial  $E_i$ , en el barrido en la zona de potenciales a  $-0,65\text{V}$ , no se ve un pico con aditivo L- cisteína, ver la figura 1.2 b, del recuadro.

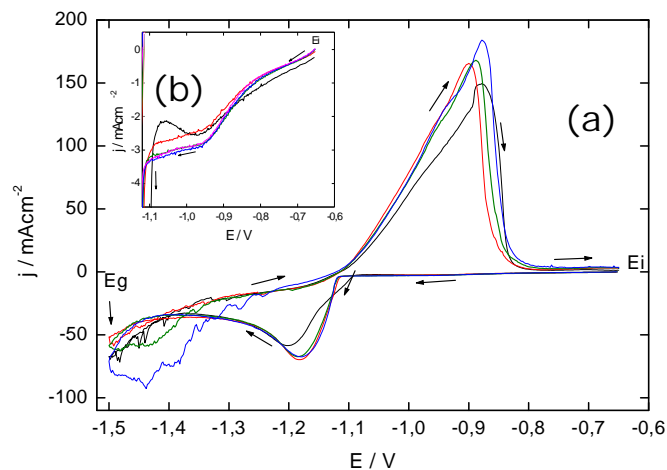


Figura 1.2. Barrido catódico - anódico en presencia de diferentes concentraciones de L-cisteína desde  $E_i$ , con inversión en un potencial  $E_g = -1,5\text{V}$  y luego el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$  en las condiciones: negro sin aditivo; rojo  $5 \times 10^{-5}\text{ M}$ , oliva  $10^{-4}\text{M}$ , azul  $2,5 \times 10^{-4}\text{ M}$ . b. recuadro: Amplificación de la zona de potenciales desde  $E_i$  hasta el inicio del proceso denominado “el pico  $c_1$ ” para el caso sin aditivo. Solución de electrodeposición de  $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_4\text{Cl}$ .  $V = 10\text{ mVs}^{-1}$ .

La reacción es de reducción del protón sin aditivo o en presencia de tiourea o l-cisteína. Mientras que a la reducción del protón, parece sumarse otra reacción con l-cisteína.

Como se había visto, en la voltametría en ausencia de aditivo en  $c_2$ , aparece un plateau o un pico según las condiciones de deposición. Mientras que en los mismos potenciales, no se ve un plateau con l-cisteína, en diferentes concentraciones adicionada a la solución de electrodeposición, ver la figura 1.2. El desplazamiento de potencial al inicio de la nucleación, es de unos 30 mV con l- cisteína y va desde -1,09V (sin aditivo) a 1,12V (con l-cisteína). En esos potenciales comienza a aumentar el valor de  $j$  por la nucleación, correspondiente a la zona de  $c_2$  (para el caso sin aditivo).

El área bajo la curva de la voltametría en el barrido catódico es mayor en presencia de l-cisteína que para el caso sin aditivo. Puede atribuirse este hecho a una mayor deposición previa con aditivo, ya que la carga es mayor porqué es mayor el área debajo del pico.

En la figura 1.3, la voltametría muestra ampliados los procesos catódicos de la figura 1.2.

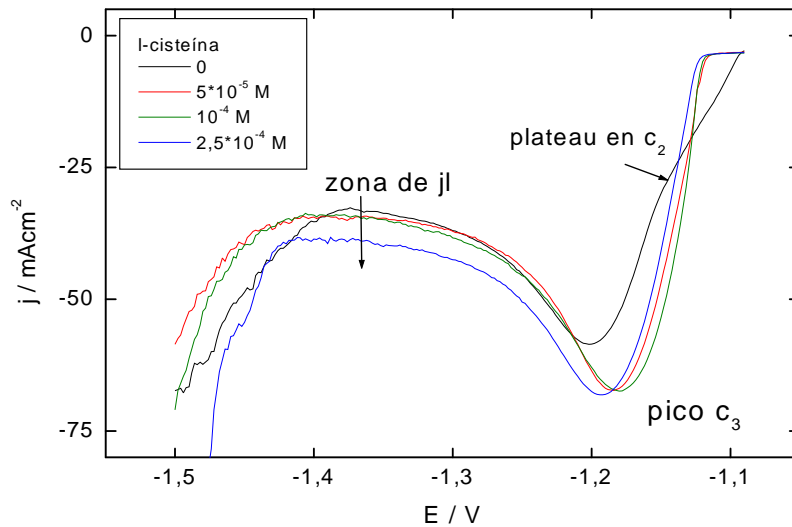


Figura 1.3. Amplificación en la figura 1.2, de la zona de potenciales del plateau en  $c_2$ , del pico en  $c_3$  y de la zona de  $j_I$ , sin aditivo y en presencia de diferentes concentraciones de l-

cisteína, en las condiciones: 1- negro sin aditivo; 2- rojo  $5 \cdot 10^{-5}$  M, 3- oliva  $10^{-4}$  M, 4- azul  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M. Solución de electrodeposición de  $\text{ZnCl} + \text{NH}_4\text{Cl}$ .  $V = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

El pico  $c_3$  de deposición masiva se desplaza de  $-1,20\text{V}$  (sin aditivo) a  $-1,18\text{V}$  (con l-cisteína). Este fenómeno puede ser debido a que el aditivo primero inhibe el proceso de nucleación y luego, cuando comienza la deposición la facilita, adelantando el pico  $c_3$ .

El aumento de la corriente de pico, ocasionado por un incremento en la velocidad de deposición fue explicado T.C. Franklin

Como resultado de la deposición con l-cisteína, en el proceso de deposición masiva la altura del pico  $c_3$  es mayor. El valor de la densidad de corriente de pico,  $j_p$ , pasa a ser de  $58 \text{ mAcm}^{-2}$  a  $70 \text{ mAcm}^{-2}$ . Esto es así porque el aditivo refina el grano y es mayor el área de depósito en la superficie. En los potenciales del pico  $c_3$ , ya ocurrió la deposición masiva del zinc. Aunque no se evidencia que el aditivo permanezca adsorbido.

En la zona de potenciales de  $j_l$ , la densidad de corriente fluctúa en forma apreciable con la presencia de aditivo.

Como es conocido la concentración y el coeficiente de difusión  $D$  del  $\text{Zn}^{2+}$ , que es la especie electroactiva, determinan el valor de la corriente límite  $j_l$ .

El aditivo l- cisteína incide en el valor de la densidad de corriente límite difusional,  $j_l$  donde ocurre la reacción de deposición y de evolución de  $\text{H}_2$ . Las diferencias de los valores de  $j_l$  en la figura 1.4, para diferentes concentraciones de l-cisteína están dentro del error de medición.

Debido a la importancia teórica del "potencial de cruce" durante la inversión en el barrido es que ahora se trata este tema.

La inversión en la figura 1.2 se realiza a  $E_g = -1,4\text{V}$  y en la figura 1.3 a  $E_g = -1,5\text{V}$  y el potencial de cruce,  $E_{co}$  no varía. Los valores de los potenciales de cruce  $E_{co}$  son iguales a  $-1,11\text{V}$ , después de la inversión, son los valores en los que  $j$  cambia de signo (de negativo a positivo) son aproximadamente iguales para los casos con y sin aditivo.

Los valores de  $E_{co}$  no se modifican en más de  $6 \text{ mV}$  (una variación mínima que puede estar relacionada con el error en la medición) y están conectados con el valor del potencial reversible. Estos valores que no cambian en presencia de aditivo, significan que el cinc presente en la interfase  $\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}$

no es afectado por la presencia de l-cisteína, un efecto análogo muestran los autores A. E. Alvarez et al<sup>(4)</sup> para otro aditivo: la gelatina.

Esto implica que lo mismo ocurre con el Zn-tiourea.

Tabla 1

Concentración de l-cisteína	Potencial de pico, $E_p$ de disolución	$\delta E$ entre $c_3$ y el pico de disolución
0	-0,88V	-0,32
$5 \cdot 10^{-5}$ M	-0,90V	-0,28V
$10^{-4}$ M	-0,89V	-0,30V
$2,5 \cdot 10^{-4}$ M	-0,88V	-0,30V

En las figuras 1.2 y 1.3, la integración de las áreas debajo de los picos de deposición y disolución da las cargas y su relación  $Q_{dep} / Q_{dis}$  debería ser próxima a 1. A la carga total  $Q_1$  que se utiliza en el proceso de deposición (debajo del pico  $c_3$ ), se le suma la carga  $Q_2$  que corresponde a la zona bajo la curva en el barrido anódico desde el potencial de inversión hasta el potencial de cruce (zona de potenciales en que los valores de  $j$  son negativos y por lo tanto, sigue habiendo deposición). Además se suma la carga  $Q_3$  de la reacción paralela a la deposición, que es por la deposición más la evolución de hidrógeno a partir de la reducción de  $H_2O$ . Debido a las indeterminaciones en cada una de estas cantidades  $Q_1$ ,  $Q_2$ ,  $Q_3$  (es difícil de determinar cuanto es la carga total catódica de deposición,  $Q_{dep}$ ).

El valor de la carga de disolución es de  $2,25 \text{ Ccm}^{-2}$  para el caso del depósito previo sin aditivo. Se encuentra que el área del pico de disolución es mayor para el caso del depósito de  $2,5 \cdot 10^{-4}$  M con l-cisteína lo que se explica porque en el proceso catódico previo se deposita más cinc.

El pico de disolución cae a valores de  $j$  bajos y se mantiene prácticamente constante hasta el potencial final,  $E_f$ . Las densidades de corriente en  $E_f$  son altos  $j = 3 \text{ mAcm}^{-2}$ . Este valor de  $j$  alto indica que queda depósito sin disolver.

En la literatura se estudian los aditivos con la voltametría cíclica igual que en el caso del aditivo l-cisteína, la técnica permite evaluar rápidamente los procesos durante la deposición y la eficiencia de la reacción de deposición y disolución.

## 1.4. Influencia de diferentes variables en la deposición.

### 1.4.1 Estudio de cómo afecta la velocidad de barrido.

En la figura 1.4, se muestra la voltametría a diferentes velocidades de barrido.

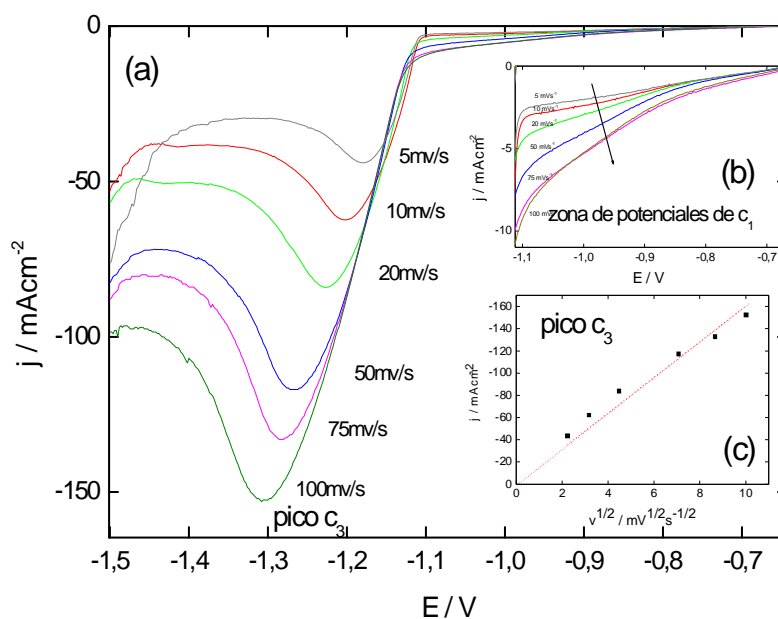


Figura 1.4. Voltametrías catódicas de la electrodeposición de cinc obtenidas con el agregado de  $5 \cdot 10^{-4}$  M de l-cisteína : 1) negro 5 mVs<sup>-1</sup>; 2) rojo 10 mVs<sup>-1</sup>; 3) verde 20 mVs<sup>-1</sup>; 4) azul 50 mVs<sup>-1</sup>; 5) magenta 75 mVs<sup>-1</sup>; 6) oliva 1.8 mVs<sup>-1</sup>. Solución de electrodeposición: ZnCl<sub>2</sub> 0,3M + NH<sub>4</sub>Cl 4,2M, pH 4, I = 5,1M, con el agregado de aditivo.  $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$ . b) recuadro: voltametrías en la zona de potenciales de c<sub>1</sub> a las velocidades de barrido también indicadas en la figura a). c) pico c<sub>3</sub> se representa  $\log j$  vs  $\frac{1}{2} \log v / \text{mVs}^{-1}$ .

En la voltametría sin aditivo y con tiourea a -0,9 V, aparece el denominado "pico c<sub>1</sub>". Se considera ahora la misma zona de potenciales con aditivo l-cisteína.

En las figuras 1.4 b, no aparece en esa zona de potenciales un pico en la voltametría en presencia de l-cisteína. Los valores de  $j$  aumentan con las velocidades de barrido,  $v$ , ver la flecha indicativa.

En las voltametrías, las velocidades de barrido se corresponden en la figuras 1.4 a y 1.4 b (que se indican con el mismo color). En adelante, se sigue

analizando esta zona de potenciales en presencia de l-cisteína. La figura 1.4 c muestra un aumento lineal de  $j$  con la velocidad de barrido  $l_0$  que indica un proceso difusional en el pico  $c_3$ . La ordenada al origen igual a cero indica un proceso difusional. En la literatura muestran una ordenada al origen distinta de cero en  $c_3$ , que lo asignan a una segunda nucleación <sup>(3,6)</sup>.

#### **1.4.2 Efecto de la posible deposición UPD, durante el proceso de cincado.**

El propósito de este experimento fue conocer si la l- cisteína presenta o no deposición de cinc UPD. En la zona del pico  $c_1$ , sin aditivo en la solución de electrodeposición, compiten la reacción de reducción del protón para obtener  $H_2$  y la deposición de cinc UPD.

Posiblemente ocurra la reducción de la l- cisteína y del protón en esa zona de potenciales. De ahí el aumento de la corriente en todos los potenciales desde  $E_i$  hasta los potenciales en que comienza la nucleación, como se observa en las figuras 1.2 b y 1.4 b.

En la figura 1.5, se muestra el barrido catódico-anódico, desde el potencial inicial,  $E_i$ , hasta el potencial de inversión,  $E_g$ , próximo a la finalización de esa zona de potencial, luego se efectúa el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$ , en soluciones de electrodeposición en presencia y ausencia de l- cisteína.



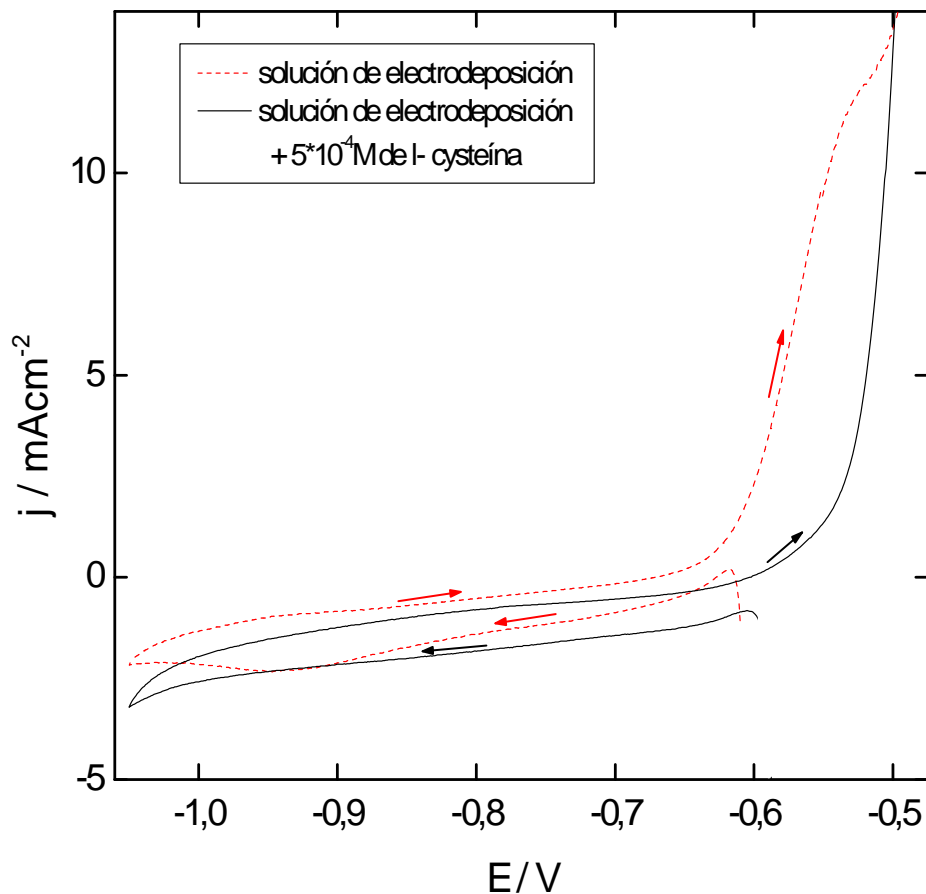


Figura 1.5. Barrido catódico - anódico en la zona de potenciales desde  $E_i$ , con inversión en  $E_g = -1,05$  V, y luego el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$ , en las soluciones de: 1- electrodeposición de ZnCl +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  y 2- electrodeposición con aditivo l-cisteína en una concentración de  $5 \cdot 10^{-4} \text{M}$ .  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

Para la curva en solución con l-cisteína no se observa el pico  $c_1$  (de reducción del protón) en el barrido catódico y no se ve un pico de disolución en el barrido anódico. Esto indica que no se produce en el barrido catódico previo, deposición del cinc UPD en presencia de l-cisteína.

Las consideraciones son las mismas que se vieron en el capítulo 6, para el caso del barrido en solución de electrodeposición sin aditivo y con tiourea.

#### 1.4.3 Efecto del potencial $E_g$ de inversión en la deposición.

Con el propósito de determinar en que potencial se inicia la deposición masiva, se efectuaron barridos voltamétricos catódicos – anódicos: desde  $E_i$  hasta diferentes valores de  $E_g$ , desde donde se invierte el barrido de potencial hasta  $E_f$ . Los resultados se muestran en la figura 1.6.

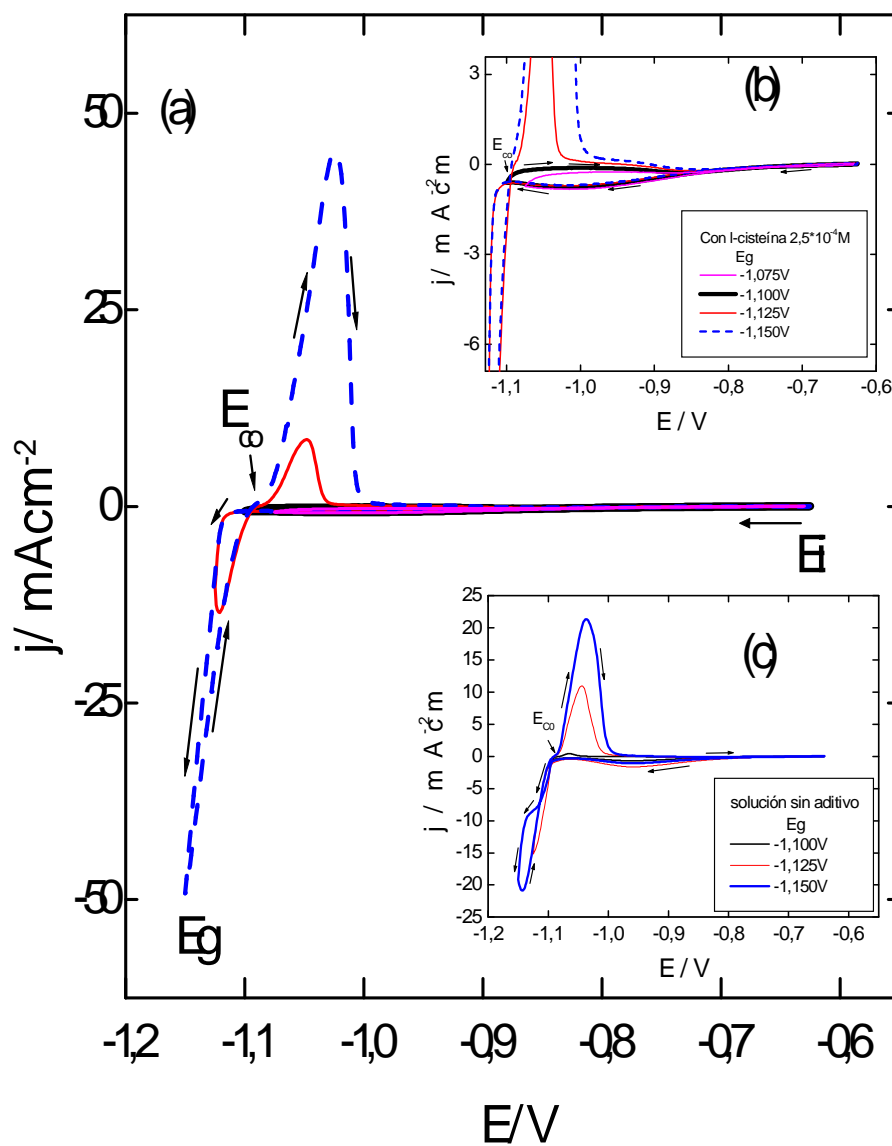


Figura 1.6. (a) Voltametría Cíclica con barrido catódico hasta diferentes potenciales y luego barrido anódico hasta el potencial final.  $E_f$ , en presencia de L-cisteína. Barrido desde  $E_i$ , con inversión en  $E_g$ : magenta: -1,075 V, negro: -1,100V; rojo -1,125V; azul -1,15 V y luego el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$ . (b) Amplificación de la zona de potenciales más anódicos que la deposición, figura (a). (c) Voltametría a los diferentes potenciales en  $E_g$  e inversión en la ausencia de aditivo. Solución de electrodeposición de  $ZnCl_2 + NH_4Cl$  con aditivo L-cisteína en una concentración de  $5 \cdot 10^{-4}$  M.  $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La disolución en todos los casos en que aparece pico, es de un depósito masivo previo. En la figura 1.6 (a) y (b) para el caso con aditivo se observa que la deposición comienza a -1,125V. Esto es así, porque aparece un pico

anódico cuando en el barrido catódico de potenciales el valor de potencial de inversión supera un  $E_g = -1,125V$ . Las cargas son el área de la integral de la curva de deposición o disolución a cada potencial.

La cantidad de carga disuelta hasta ese potencial de inversión  $E_g = -1,125V$  es menor con aditivo ( $\sim 30mCcm^{-2}$ ) que para el caso sin aditivo ( $\sim 50mCcm^{-2}$ ). Cuando el potencial de inversión  $E_g$  es de  $-1,15V$ , la carga es el doble con aditivo ( $220 mCcm^{-2}$ ) que para el caso sin aditivo ( $110 mCcm^{-2}$ ).

En la figura 1.6 (b) con l-cisteína no se observa un pico en la zona de  $c_1$ .

En la figura 1.6 (c), para el caso sin aditivo, se observa el pico  $c_1$  y el pico de nucleación para un  $E_g = -1,15V$  de inversión. Luego de  $E_g = -1,15V$ , figura 1.6 (c), la curva vuelve por valores de densidades de corriente mayores que podría estar asociada al crecimiento de los núcleos<sup>(12)</sup>, según la teoría de Fletcher. El potencial de cruce es  $E_{co} = -1,10 V$  y no se modifica con aditivo.

D. Jiménez – Romero et al analizan los mecanismos durante las reacciones de electrodeposición y la electrodisolución del cinc. Indican que durante la reducción del  $Zn^{2+}$  se forma un recubrimiento de cinc pasivo en soluciones acuosas a  $pH > 2,1$

Mencionan también que la pasivación del Zn ocurre toma lugar por el mecanismo de Bockris donde el  $Zn^{2+}$  reacciona con moléculas de  $H_2O$  de la solución y precipita  $Zn(OH)_2$ , mientras que a  $pH < 2,1$  no se forma Zn pasivo y el  $Zn^{2+}$  reacciona con los protones de la solución. Estos autores aluden al mecanismo de Cachet y Wiart para la oxidación del Zn a  $pH 5,5$ . Indicando que el Zn pasa a  $Zn^+$  de dos posibles formas: una por una reacción autocatalítica o por una reacción que ocurre en dos etapas: una debido a la formación del cinc adsorbido como  $Zn(OH)_2$  que se oxida y pasa a la solución como  $Zn(OH)^+$  en medio ácido a  $pH 5$ .

Jiménez Romero et al<sup>(13)</sup> registran  $j$  utilizando la voltametría cíclica, y  $m$  (masa) de deposición –disolución de cinc a lo largo de varios ciclos y encuentran que la carga de deposición encontrada es más alta (1,5 o 1,6 veces mayor) que la carga de disolución y lo atribuyen a la parcial pasivación del Zn, para dar  $Zn(OH)_2$  o a la evolución de  $H_2$ , esta última la consideran más posible.

#### 1.4.4 Eficiencia de deposición o carga recuperada % en presencia de l-cisteína. Zona de deposición masiva.

Se hace por disolución voltamétrica lenta en NaOH 1N de depósitos<sup>(1,14\*artículo tiourea de la tesis)</sup>. Inicialmente para la deposición se acondicionó el electrodo de acero igual que siempre y luego se realizó un barrido voltamétrico rápido a  $1.8 \text{ mV s}^{-1}$  y el crecimiento potencioestático de la carga en  $E_g = -1,18\text{V}$ , hasta un valor de  $5 \text{ C cm}^{-2}$ , en solución de  $4,2 \text{ M NH}_4 \text{ Cl} + 0,3 \text{ M ZnCl}_2$  con l-cisteína en las concentraciones que indica la figura 1.7.

La eficiencia de la deposición se calcula como está explicado en Materiales y Métodos. Se efectúa la relación de cargas de deposición y de disolución. Siendo la deposición potencioestática en la zona de potenciales que se quiere estudiar o galvanostática creciendo los depósitos al  $I_g$  en las condiciones que se eligen para la experiencia.

En la figura 1.7, se comparan las voltametrías de disolución de depósitos producidos potencioestáticamente en presencia de l-cisteína en la solución de electrodeposición.

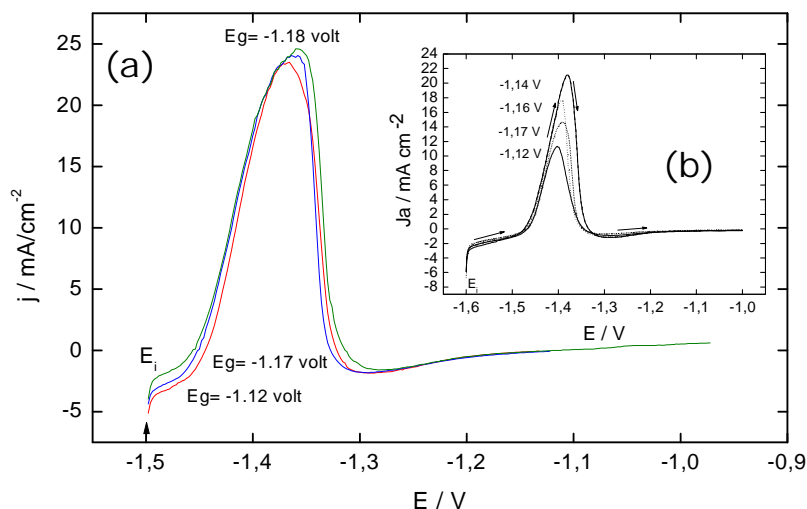


Figura 1.7. Voltametrías de disolución en NaOH 1N, de algunos depósitos con aditivo l- cisteína  $5 * 10^{-5} \text{ M}$ , mediante la voltametría de disolución anódica lenta a  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ . Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia a  $-1,5 \text{ V}$ , y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de  $4.2\text{M NH}_4 \text{ Cl} + 0.3 \text{ M ZnCl}_2$  + aditivo l-cisteína, en las condiciones: a- rojo  $-1,12\text{V}$ , b- azul  $-1,17\text{V}$ , c- oliva  $-1,18\text{V}$  que corresponde a un E en la zona de control activado. La técnica de deposición utilizada fue la voltamétrica-potencioestática: un barrido rápido a  $100\text{mV s}^{-1}$  desde el  $E_i$  hasta  $E_g$  igual a los potenciales indicados hasta que la carga alcanza  $5 \text{ C cm}^{-2}$ . (b) voltametrías de

disolución en NaOH 1N, a  $0,5 \text{ mVs}^{-1}$ . Los depósitos fueron realizados en ausencia de aditivo en iguales condiciones.

Las cargas de disolución para depósitos a igual concentración de L-cisteína, difieren poco a los tres potenciales de la figura 1.7. Por lo tanto, las eficiencias de deposición son similares. Este hecho posiblemente se deba a que produce igual carga depositada por la adsorción del aditivo sobre el cinc.

En las tres voltametrías pueden explicarse valores similares de  $Q_{\text{dep}}/ Q_{\text{dis}}$  de eficiencia. En la figura 1.7 (b), la carga disuelta en el caso de ausencia de aditivo es variable, aumenta hasta  $-1,14\text{V}$  y luego disminuye para potenciales mayores, estas cargas cambian así por las reacciones paralelas a la deposición que modifican la carga que realmente se deposita.

A la vez se postula que el mecanismo planteado por T. C. Franklin<sup>(5)</sup> puede ser viable en este caso, por el cual el aditivo se adsorbe conjuntamente con el ligando  $\text{Cl}^-$  del complejo metálico, catalizando la deposición del ion metálico  $\text{Zn(II)}$ .

#### **1.4.5 Análisis de la deposición potencioestática en la zona donde ocurre deposición masiva.**

En la figura 1.8, los valores de  $j$  estacionarios se obtienen después de unos 40 segundos de iniciado cada transiente.

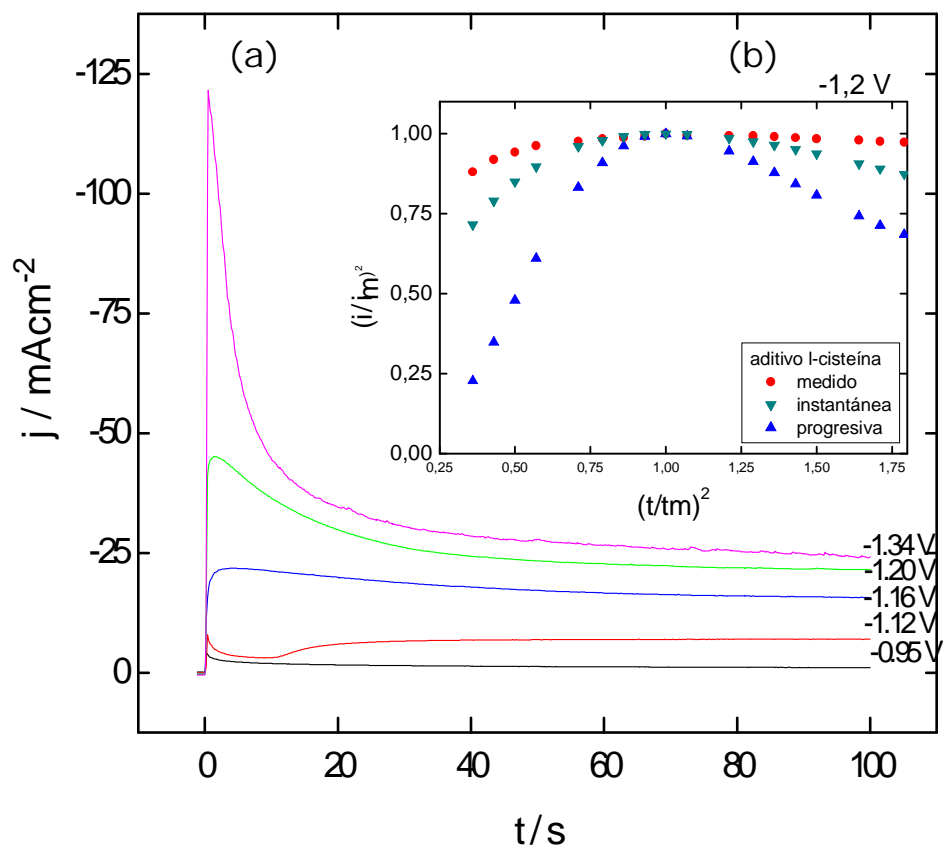


Figura 1.8. Saltos potencioestáticos desde el potencial inicial  $E_i$  a diferentes zonas de potencial de la voltametría en la presencia de  $5 \cdot 10^{-4}$  M de l-cisteína.

La deposición masiva se inicia en la voltametría que es un transiente, después de  $-1,13\text{V}$  y se extiende en un rango amplio de potenciales hasta valores de  $-1,35\text{V}$ .

Los valores de  $j$  estacionarios son mayores a medida que el potencial del salto,  $E_g$ , es más negativo. Para cada  $E_g$ , la carga de deposición  $Q$  es mayor y está dada por la integral debajo de cada curva.

Los saltos se realizan en todos los casos a los potenciales de deposición masiva. Los picos se observan a potenciales por encima de  $-1,13\text{V}$  en que comienza la electrodeposición. A  $-1,16\text{V}$ ;  $-1,20\text{V}$  y  $-1,34\text{V}$  y a potenciales más negativos, los tiempos medidos del pico inicial se adelantan en tiempo. Los saltos potencioestáticos en presencia de aditivo l-cisteína están atenuados respecto de los saltos potencioestáticos a la zona de potenciales

deposición masiva sin aditivo. Existe basta bibliografía (6,4,9,15,16) en la que se trata el tema de la deposición mediante la cronoamperometría con y sin aditivos. Por otra parte, se estudia si cambia la nucleación (instantánea a progresiva o a la inversa) en presencia de aditivos, considerando los modelos matemáticos de la literatura. En la figura 1.8 (b) se observa que en el salto a  $-1,20\text{V}$  la nucleación en presencia de l-cisteína, se aproxima a la curva verde que responde al modelo de nucleación instantánea.

#### 1.4.6 Saltos galvanostáticos a la zona de potenciales de la deposición masiva.

La figura 1.9 muestra los saltos desde  $J_i$  hasta un valor de  $I_g = 20 \text{ mAcm}^{-2}$ , en la solución de electrodeposición en la presencia de aditivo l-cisteína y sin aditivo.

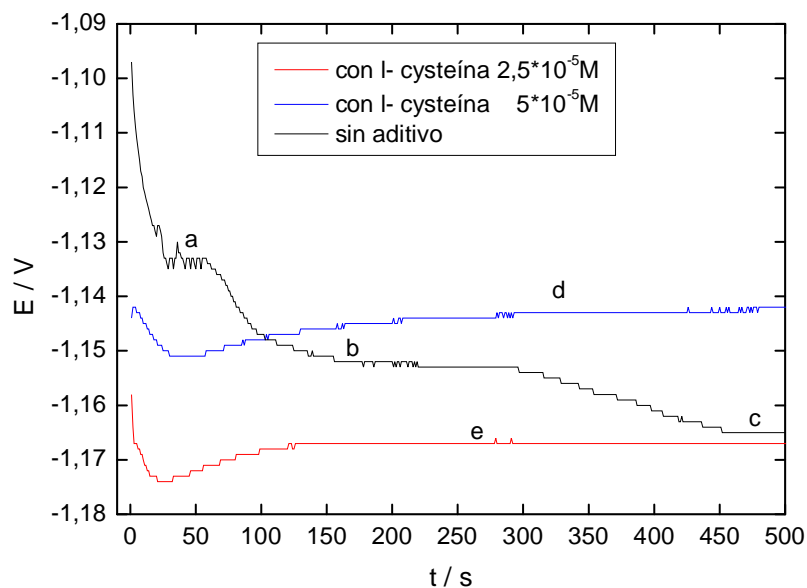


Figura 1.9. Saltos galvanostáticos desde el potencial inicial  $E_i$  hasta alcanzar la densidad de corriente inicial  $j_i$  y luego el salto a  $j = 20 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 500 segundos en las condiciones: 1- negro sin aditivo; 2- rojo con  $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$  de l cisteína 3- azul  $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$  de l cisteína.

En la curva sin aditivo, se observan claramente tres potenciales estables a, b y c. Se pueden asociar cada una de ellas, a la deposición masiva de potencial. Con el agregado de  $2,5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ , curva roja, se desplazan los potenciales de deposición hacia valores más catódicos, comparados con las



curvas en ausencia de aditivo. Este fenómeno es similar al que ocurre en la voltametría en cuanto al desplazamiento del potencial al inicio de la deposición (hacia valores negativos), cuando se agregan bajas concentraciones de aditivo. A concentraciones aún mayores de l-cisteína, en el salto galvanostático, curva azul de la figura, se desplazan los potenciales a valores más positivos. Esta última experiencia galvanostática muestra que con determinada concentración de l-cisteína se facilita la deposición.

Gómez et al<sup>(3)</sup> indican "La adsorción de aditivos y / o surfactantes orgánicos sobre el electrodo puede tener un gran efecto sobre la transferencia de electrones y sobre el proceso total de electrodeposición. El efecto, de la transferencia de carga incluye el bloqueo por el aditivo de los sitios activos y las interacciones electrostáticas entre las especies electroactivas y el aditivo adsorbido. Debido a estos efectos es posible modificar el modo de crecimiento de los cristales y la morfología y estructura de los depósitos".

#### 1.4.7 Fotomicrográficas de depósitos obtenidos en condiciones galvanostáticas.

A continuación se muestran las fotomicrográficas por SEM, de crecimientos galvanostáticos a  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  en las condiciones que indican las leyendas de las figuras 1.10.

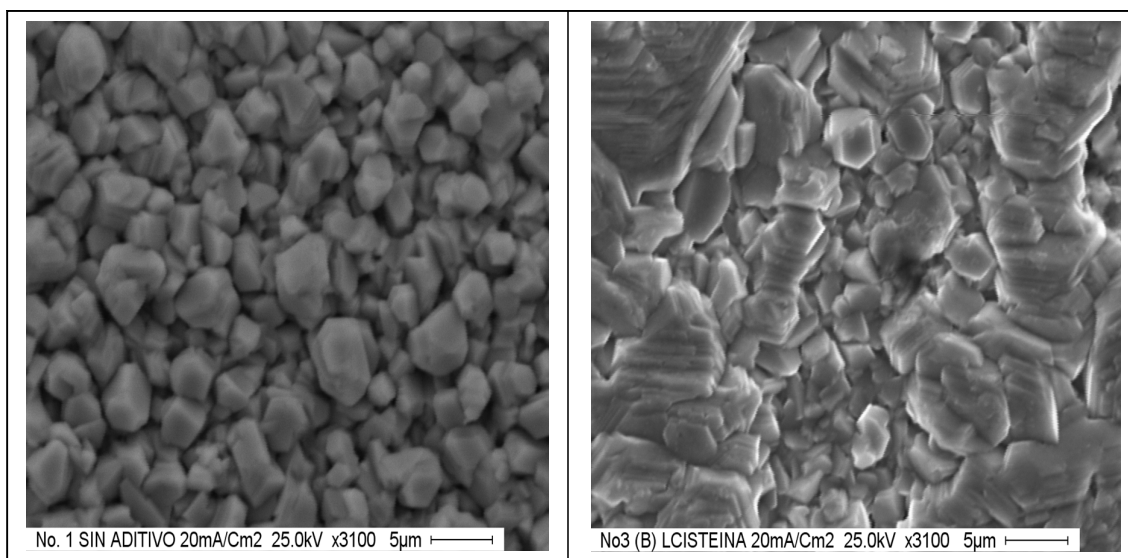


Figura 1.10. Fotomicrográficas de depósitos obtenidos a densidad de corriente  $J = 20 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 100s a) sin aditivo. b) con l- cisteína  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  en la solución de  $\text{ZnCl}_2$  0,3M +  $\text{NH}_4\text{Cl}$  4,2M.

Se observa que pequeñas concentraciones de  $5 \cdot 10^{-5}$  M de l-cisteína modifican notablemente la microestructura de los depósitos.

### 1.5 Comparación de cómo inciden los aditivos tiourea y l-cisteína en los transientes de deposición.

#### 1.5.1 Salto potencioestático al potencial del pico $c_1$ .

En la figura 1.11, se presentan los saltos potencioestáticos desde el potencial inicial,  $E_i$ , hasta el potencial en la zona del pico  $c_1$ ,  $E_{c_1}$ , en la presencia de tiourea, l-cisteína y sin aditivo.

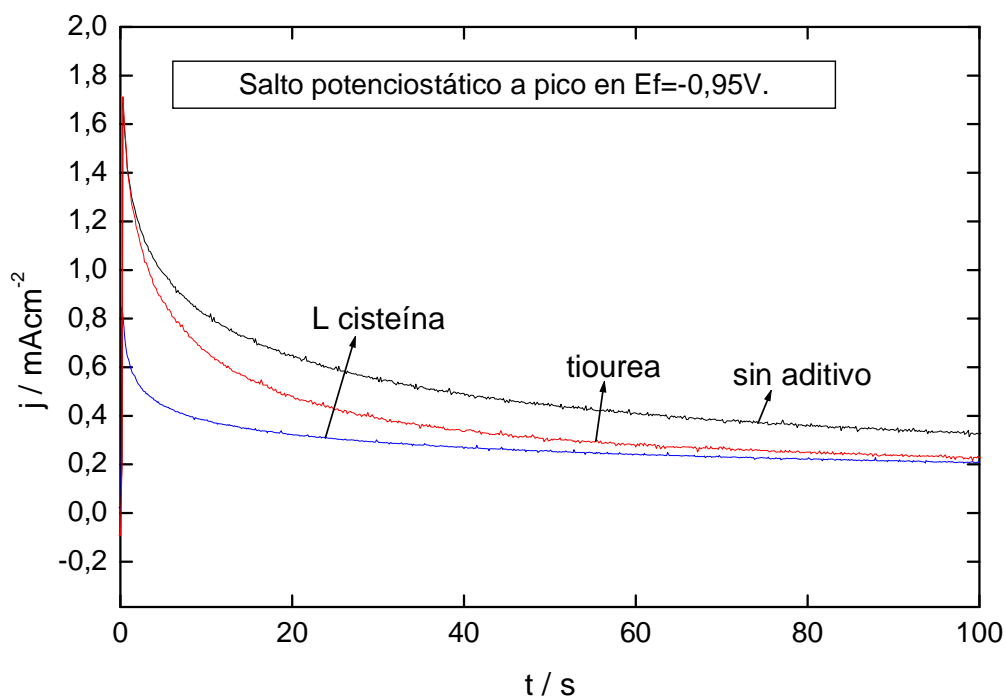


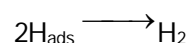
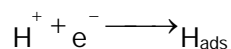
Figura 1.11. Cronoamperometría desde el potencial inicial  $E_i$  hasta  $-0,95$  V (zona del pico  $c_1$  de la voltametría), en presencia o ausencia de aditivo: a) sin aditivo; b) con tiourea  $5 \cdot 10^{-4}$  M; c) l- cisteína  $5 \cdot 10^{-4}$  M.

Se adelanta el proceso con l-cisteína respecto del proceso sin aditivo y con tiourea. En los saltos con aditivos tiourea y l-cisteína, los valores de  $j$  estacionarios  $j_{est} \sim -1$  mAcm<sup>-2</sup> son prácticamente iguales mientras que los  $j_{est} \sim -2$  mAcm<sup>-2</sup> para el caso sin aditivo.

En principio, como ya se analizó para el caso sin aditivo, los valores de  $j$  observados están relacionados con la reducción del protón en la zona de potenciales de  $c_1$ . Los aditivos atenúan las reacciones al inicio, cuando se sumerge el electrodo, por la adsorción antes que se inicie el proceso de nucleación. T. C. Franklin<sup>(5)</sup> y otros explican que “la acción de los aditivos no es sólo sobre la reacción de electrodeposición sino que actúan sobre otras reacciones. La reacción de evolución de hidrógeno es la más común”. Además señala que el cambio en la cantidad de hidrógeno puede causar cambios en la velocidad de deposición y en la cristalización del metal”.

T. C. Franklin<sup>(5)</sup> y L. Oniciu y L. Muresan<sup>(17)</sup> indican aludiendo a la tiourea que actúa por adsorción bloqueante (adsorción permanente) en la electrodeposición del níquel, donde el aditivo se adsorbe sobre las caras cristalinas del metal, realizando una acción de dislocación tipo tornillo “screw dislocation”. Z. Mahmud investigó los aditivos y su acción según la composición para  $Zn^{(1)}$  y  $ZnNi^{(18)}$ .

En cuanto a la L-cisteína, se obtiene un aumento de la densidad de corriente,  $j$ , según la figura presentada en 1.2 b. De acuerdo a la teoría de Franklin<sup>(5)</sup> el mecanismo de evolución de hidrógeno puede escribirse así:



donde el aditivo puede bloquear la reacción en la que el  $H^+$  pasa a ser de monoatómico a molecular. El aditivo adsorbido puede modificar la densidad de carga introducida sobre la superficie del electrodo y también puede cambiar el mecanismo de reacción<sup>(5)</sup>. En el caso de la L-cisteína el proceso se adelanta en  $c_1$  pero no es fácil reconocer si actúa inhibiendo alguna de las reacciones del mecanismo de evolución de hidrógeno.

### **1.5.2 Voltametrías de disolución de depósitos para obtener la eficiencia de reacción con los dos aditivos comparados.**

En la figura 1.12, se muestra la disolución de depósitos en NaOH 1N mediante la voltametría lenta a una  $v = 5mVs^{-1}$ . Los depósitos se obtuvieron previamente por la técnica voltamétrica rápida y la deposición potencioestática en  $E_g = -1,18 V$  hasta alcanzar una carga  $Q = 5Ccm^{-2}$ . Se sacó el electrodo, se lavó y se realizó la disolución.

Deposito de -0.65 volt hasta -1.18 volt a 100m/s. Crecimiento a -1.18 volt hasta 5Ccm<sup>2</sup>. Disolución a 5mvs<sup>-1</sup> OH-Na 1N.

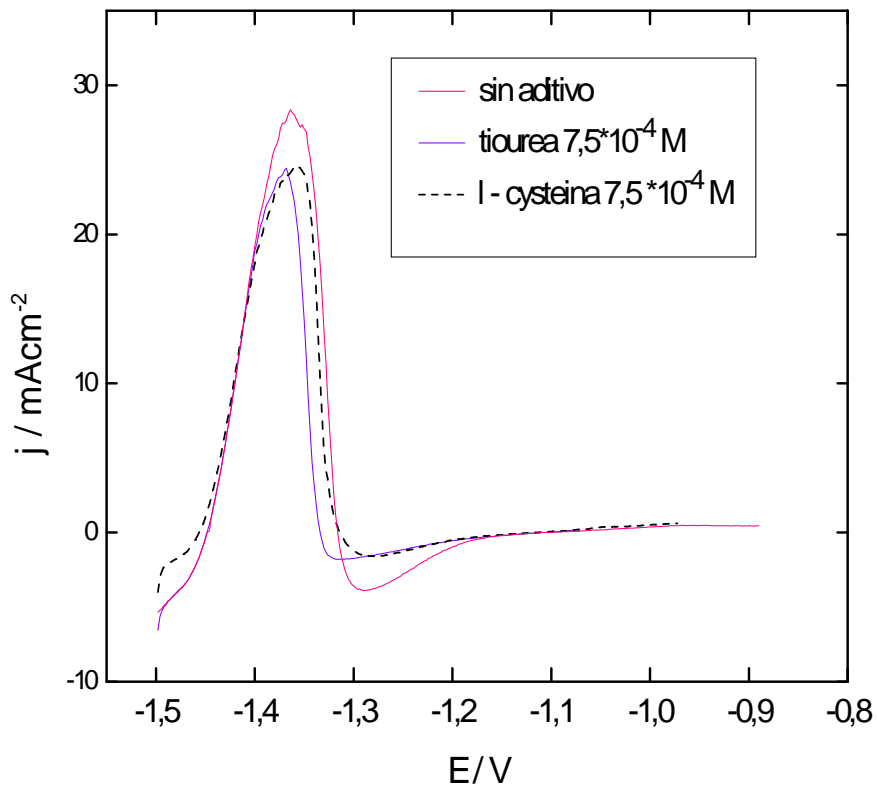


Figura 1.12. Voltametrías de disolución en NaOH 1N de algunos depósitos con aditivo mediante la voltametría de disolución anódica lenta a 5 mV s<sup>-1</sup>. Para la disolución el potencial de partida fue el indicado en la experiencia a -1,5 V, y sin espera. Los depósitos fueron obtenidos a partir de soluciones de 4.2M NH<sub>4</sub> Cl + 0.3 M ZnCl<sub>2</sub> sin aditivo y con aditivo, en las condiciones: a- rojo sin aditivo, b- azul 7,5\*10<sup>-4</sup> M tiourea, c- negro 7,5\*10<sup>-4</sup> M de l-cisteína. La técnica de deposición utilizada fue la voltamétrica-potenciostática: un barrido rápido a 100 mV s<sup>-1</sup> desde el E<sub>i</sub> hasta E<sub>g</sub> = -1,18V y crecimiento de la carga siempre hasta 5 C cm<sup>-2</sup> que corresponde a un E en la zona de control activado.

Se encuentra que para igual carga aplicada  $Q_{dep}$ , en todas las experiencias de deposición, son similares los picos de disolución (cargas o áreas de disolución). Las diferencias están dentro del error de la medición.

En la figura 1.13, se muestran voltametrías cíclicas sin y con los aditivos agregados a la solución de electrodeposición.

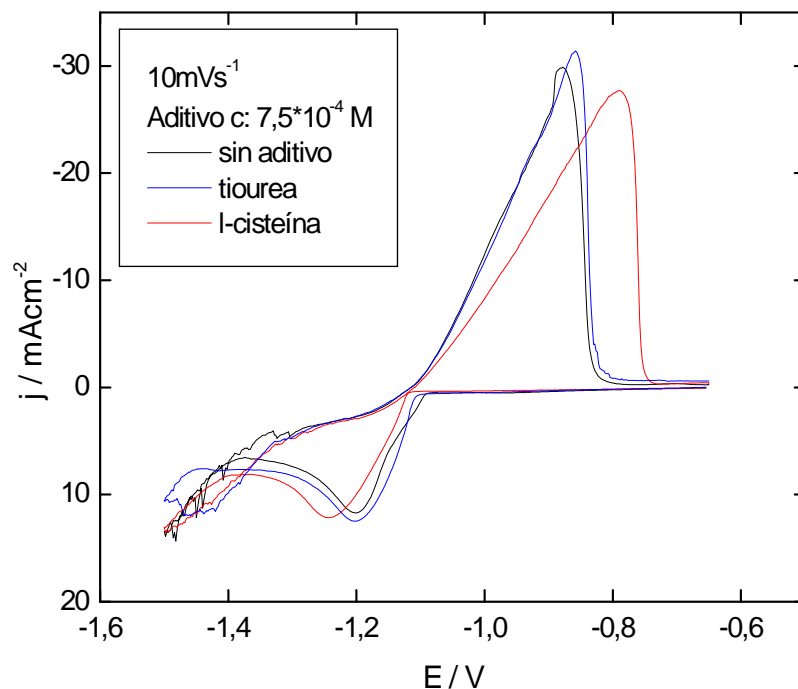


Figura 1.13. Barrido catódico - anódico en presencia de iguales concentraciones de tiourea y l-cisteína desde  $E_i$ , con inversión en un potencial  $E_g = -1,5V$  y luego el barrido anódico hasta el potencial final,  $E_f$  en las condiciones: 1- negro sin aditivo; 2- azul tiourea  $7,5 \cdot 10^{-4} M$ , 3- rojo l-cisteína  $7,5 \cdot 10^{-4} M$ . Solución de electrodeposición de  $ZnCl_2$   $0,3M$  +  $NH_4Cl$   $4,2M$ .  $V = 10 \text{ mVs}^{-1}$ .

La l-cisteína retrasa la deposición respecto del caso de la solución sin aditivo o con tiourea. El pico de deposición masiva se encuentra desplazado de  $-1,20 V$  (sin aditivo) a  $-1,24 V$  (con l-cisteína) y a  $-1,20V$  con tiourea. Los valores de las áreas debajo de las curvas de cada uno de los picos anódicos es  $3,78 \text{ Ccm}^{-2}$  para el caso con los aditivos y es  $4,99 \text{ Ccm}^{-2}$  para el caso sin aditivo. Aunque una primera explicación del desplazamiento de los picos anódicos con aditivos parece estar relacionada a una mayor deposición en el barrido catódico previo. La carga mayor del pico de disolución en el caso sin aditivo puede estar relacionada al total de la carga de deposición y de evolución de  $H_2$ .

## Conclusiones

1. La L-cisteína se reduce en la zona llamada "el pico  $c_1$ ".
2. El aditivo actúa sobre la deposición y sobre la reacción de reducción del protón. Particularmente puede actuar sobre la reacción de pasaje de H adsorbido a  $H_2$  molecular inhibiéndola.
3. En presencia de L-cisteína no se produce deposición UPD del cinc.
4. Se modifica la cinética de nucleación en presencia de L – cisteína en la zona del "plateau o pico en  $c_2$ ".
5. La adsorción del aditivo puede modificar la carga superficial y por lo tanto, modifica la transferencia de carga y la deposición masiva.
6. La deposición masiva aumenta en presencia de L-cisteína. en las voltametrías cíclicas se observa que a mayores concentraciones del aditivo L-cisteína, el pico de disolución aumenta y se desplaza hacia valores más anódicos. Estos valores de carga que están dados por la integral debajo del pico indican que se produce más deposición.
7. El aditivo L-cisteína modifica el tamaño de grano de los depósitos.
8. En la voltametría de disolución, la carga de disolución aumenta notablemente cuando se la compara con el caso sin aditivo.
9. La técnica galvanostática que se usa en la industria a  $20 \text{ mAcm}^{-2}$  muestra que se facilita la reacción de deposición, para una concentración de  $5 \cdot 10^{-5} \text{ M}$  de L-cisteína.

## Referencias

- 
- <sup>1</sup>Mahmud, Zulema Angela. "Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido". Tesis de Doctorado. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2010 03 11.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis\\_4634\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_4634_Mahmud.pdf)
  - <sup>2</sup> Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. El estado inicial durante el acondicionamiento del acero para la electrodeposición de Zinc en medio ácido.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00016.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00016.pdf).
  - <sup>3</sup> A. Gomes, M. I. da Silva Pereira. Electrochimica Acta 52(2006).
  - <sup>4</sup> A. E. Alvarez. D. R. Salinas. Journal of Electroanalytical Chemistry 566 (2004)36.
  - <sup>5</sup> T. C. Franklin. Surface and Coating Technology. 30(11.67)415.
  - <sup>6</sup> G. Trejo, R. Ortega B., and Y. Meas V. P. Ozil, E. Chainet, and B. Nguyen. J. Electrochem. Soc, Vol 145 (1998). 4090.
  - <sup>7</sup> M. M. Martyak. Journal of Applied Surface Finishing, 1(2) (2006) 147.
  - <sup>8</sup> T. Casanova, F. Soto, M. Eyraud and J. Crousier. Corrosion Science, Vol 39. N°3 (1997) 529.

- 
- <sup>9</sup> Joo-Yul Lee, Jae –Woo Kim, Min –Kyu Lee, Hyun –Joon Shin, Hyun –Tae Kim, and Su- Moon Park. Effects of organic additives on initial stages of zinc electroplating on iron. *Journal of the Electrochemical Society* 151 (2004) C25-C31.
- <sup>10</sup> Jae –Woo Kim, Joo Yul Lee and Su- Moon Park. Effects of organic additives on zinc electrodeposition at iron electrodes studied by EQCM and in situ STM. *Langmuir* 20 (2004) 459.
- <sup>11</sup> D. R. Gabe. The role of hydrogen in metal electrodeposition processes. *Journal of Applied Electrochemistry* 27 (1997) 908.
- <sup>12</sup> Fletcher S., Some recent developments in electrochemical nucleation-growth-collision theory. *J. Electroanal. Chem.*, 118 (1981) 419.
- <sup>13</sup> D. Jiménez- Romero, J. J. García – Jareño, F. Vicente. EQCM and EIS studies of  $Zn^{2+} aq + 2e^- \rightleftharpoons Zn$  electrochemical reaction in moderated acid medium. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 558 (2003) 25.
- <sup>14</sup> Z. A. Mahmud. C. V. D´Alkaine. Gabriel Gordillo. Efecto del Aditivo tiourea utilizado en el proceso de la Electrodeposición de cinc en medio ácido. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_000\\*\\*.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_000**.pdf)
- <sup>15</sup> G. Trejo, H. Ruiz, R. Ortega Borges and Y. Meas. Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 31, (2001) 685.
- <sup>16</sup> Jingxian Yu Yongyan Chen, Hanxi Yang, and Ping an Huang. *Journal of the Electrochemical Society* 146 (1999) 1789.
- <sup>17</sup> L. Oniciu and L. Muresan, "Some Fundamentals Aspects of Levelling and Brightening in Metal Electrodeposition". *Journal of Applied Electrochemistry* 21, (1991) 565.
- <sup>18</sup> Efecto de los aditivos en el desempeño de los recubrimientos de Zinc-Níquel ZÁ Mahmud, IAPS INTI-Revista SAM. Asociación Argentina de Materiales 6 (1) 5-11, 2009.
- <sup>19</sup> Mahmud, Z. ; Gordillo, G. ; Ventura D'Alkaine, C.. Electrodeposición de cinc en medio ácido: Influencia de aniones y aditivos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00017.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00017.pdf)
- <sup>20</sup> Mahmud, Z.; Gordillo, G. Electrodeposición de cinc en soluciones de cloruros y sulfatos. Editor: Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 2016.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport\\_00015.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/technicalreport/technicalreport_00015.pdf)
- <sup>21</sup> Mahmud, Zulema Ángela (2016). Material compuesto de Aleación de Zinc Níquel, con muy buenas propiedades de protección y mecánicas, alternativo al cincado: Cambio de escala. Estudio de las Variables del Proceso y su efecto en las características del material.. Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI). San Martín. Buenos Aires. Argentina.  
[http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro\\_0016\\_Mahmud.pdf](http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Libros/Libro_0016_Mahmud.pdf)