

**PONTIFICIA UNIVERSIDAD CATÓLICA DEL PERÚ**

**FACULTAD DE CIENCIAS E INGENIERÍA**



**SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE  
RECUBRIMIENTOS DE ZINC REFORZADOS CON  
NANOPARTÍCULAS DE  $\text{TiO}_2$  CON POTENCIAL ALTO DESEMPEÑO  
ANTE LA CORROSIÓN**

**Tesis para obtener el título profesional de Licenciado en Química**

**AUTOR:**

Ricardo Josue Huamaní Pastor

**ASESOR:**

M. Sc. Magali Karina Camargo León

Lima, Agosto, 2024

### Informe de Similitud

Yo, Prof. M. Sc. Magali Karina Camargo León, docente de la Facultad de Ciencias e Ingeniería de la Pontificia Universidad Católica del Perú, asesor(a) de la tesis/el trabajo de investigación titulado:


“SÍNTESIS ELECTROQUÍMICA Y CARACTERIZACIÓN DE RECUBRIMIENTOS DE ZINC REFORZADOS CON NANOPARTÍCULAS DE TiO<sub>2</sub> CON POTENCIAL ALTO DESEMPEÑO ANTE LA CORROSIÓN” del (la) autor(a):

Ricardo Josue Huamaní Pastor

El mencionado documento tiene un índice de puntuación de similitud de 11%. Así lo consigna el reporte de similitud emitido por el software *Turnitin* el 07/08/2024.

- He revisado con detalle dicho reporte y la Tesis o Trabajo de Suficiencia Profesional, y no se advierte indicios de plagio.
- Las citas a otros autores y sus respectivas referencias cumplen con las pautas académicas.

Lugar y fecha: Lima, 07/08/2024

Apellidos y nombres del asesor <u>Camargo León, Magali Karina</u>	
DNI: 40788961	Firma 
ORCID: 0000-0003-4747-5997	

## RESUMEN

Los recubrimientos zinc son ampliamente empleados para proteger piezas a base de acero de bajo carbono contra la corrosión debido a que pueden actuar como barrera y ánodo de sacrificio. Sin embargo, el zinc es un metal relativamente blando por lo que su resistencia a la abrasión debe ser mejorada si se desea prolongar el tiempo de vida útil.

Los recubrimientos compuestos consisten de una matriz metálica con micro/nano partículas de segunda fase dispersas. Son una alternativa prometedora para mejorar las propiedades anticorrosivas y las propiedades mecánicas (dureza, abrasión). El método de electroco-deposición consiste en depositar electrolíticamente un recubrimiento compuesto a partir de un baño de deposición que contiene partículas de segunda fase en dispersión. La morfología, estructura cristalina, dureza y de resistencia a la corrosión estarán en relación a la cantidad y naturaleza de las partículas incorporadas, así como a su distribución en la matriz metálica.

En esta investigación se estudió la electrodeposición del recubrimiento compuesto de Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños basados en ZnCl<sub>2</sub> con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> en dispersión. Para mejorar el porcentaje de incorporación de partículas se propuso el uso de aditivos tiolados como L-cisteína, N-acetilcisteína como posibles moléculas de anclaje entre la matriz metálica y las nanopartículas. La tiourea también fue estudiada como aditivo para fines comparativos.

Se estudió la deposición galvanostática de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos en una celda electrolítica con condiciones hidrodinámicas controladas. Se estudió la influencia de la variación de densidad de corriente, así como de la concentración de los aditivos de baño.

Los recubrimientos Zn-TiO<sub>2</sub> con L-cisteína y N-acetilcisteína eran más compactos en comparación con los recubrimientos sin aditivos o con tiourea. Por otro lado, los mayores porcentajes de incorporación de partículas fueron de 1,15% p/p (con L-cisteína) y 1,00% p/p (con N-acetilcisteína) a una concentración de aditivo en el baño de 1,00 g/L y con una densidad de corriente baja (2 A/dm<sup>2</sup>). Para estos recubrimientos, la orientación cristalina preferente (textura) de zinc fueron hacia los planos piramidales (101) y (102); mientras que para el depósito con tiourea la textura preferente era la del plano(112), similar al observado en los depósitos preparados sin aditivos de baño. El recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivo de N-acetilcisteína 1,00 g/L presentó una menor velocidad de corrosión en NaCl 3,5% (1,10 μA/cm<sup>2</sup>). Esto puede deberse a un mayor grado de compactación en la morfología del recubrimiento y/o a diferencias presentes en la microestructura como consecuencia del uso de dicho aditivo.

## ABSTRACT

Zinc coating technology is widely used to protect low carbon steel pieces as it is used as a corrosion protection coating because its role as a sacrificial anode when zinc is in contact with steel and a corrosive medium is present. However, zinc is a relatively soft metal, so its abrasion resistance must be improved if its service life is to be prolonged.

Composite coatings consist of a metal matrix with dispersed second phase micro/nano particles. They are a promising alternative to improve anticorrosive properties and mechanical properties (hardness, abrasion). The electro codeposition method consists of electrolytically depositing a composite coating from a deposition bath that contains second phase particles in dispersion. The morphology, crystalline structure, hardness and corrosion resistance will be in relation to the quantity and nature of the incorporated particles, as well as their distribution in the metal matrix.

In this research, the electrodeposition of Zn-TiO<sub>2</sub> composite coating was studied from ZnCl<sub>2</sub>-based electrolytes with TiO<sub>2</sub> nanoparticles in dispersion. With the aim of improving the particle incorporation in the coating, it was proposed to use thiolated bath additives such as L-cysteine, N-acetylcysteine as possible anchor molecules between the metal matrix and the nanoparticles. Thiourea was also studied as an additive for comparative purposes. The galvanostatic deposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> without and with additives was studied in an electrolytic cell with controlled hydrodynamic conditions. The influence of the variation in current density and concentration of the bath additives were studied.

Zn-TiO<sub>2</sub> coatings with L-cysteine and N-acetylcysteine additives were more compact and lacked porosities compared to coatings without additives or with thiourea additive. On the other hand, the highest percentages of incorporation of particles 1.15 wt% (with L-cysteine) and 1.00 wt% (with N-acetylcysteine) were obtained with 1.00 g/L additive concentration in the bath and a low current density (2 A/dm<sup>2</sup>). Also, the coatings with a higher percentage of particle incorporation showed preferential crystalline orientation (texture) of zinc in the pyramidal planes (101) and (102). However, deposition with thiourea additive showed the (112) plane as the preferred one. The latter has similar texture as the coating prepared without bath additives. Zn-TiO<sub>2</sub> coating with 1.00 g/L N-acetylcysteine additive showed a minor corrosion rate in 3.5 % NaCl (1.10 μA/cm<sup>2</sup>). This may be due to a greater grade of compaction in the coating morphology and/or developed microstructure as a consequence of the use of this type of additive.

## AGRADECIMIENTOS

A mis padres, por su constante apoyo y esfuerzo diario en sus labores que permitió yo pudiera cursar mis estudios superiores y contar con todo lo necesario para alcanzar mis objetivos con éxito. Gracias a ellos, por creer en mí y permitirme ser mi versión más auténtica.

A mi asesora Magali Camargo, por sus enseñanzas y consejos, y sobre todo por su paciencia. Sé que en muchos momentos no he sido mi mejor versión posible, me hubiera gustado serlo, pero a pesar de ello, ella nunca me soltó y siempre motivó para culminar con esta investigación.

Al Prof. Rolf Grieseler por sus enseñanzas y apoyo con caracterización de los recubrimientos por microscopía de barrido electrónico y difracción de rayos X.

A Nohemi Huayta Loroña por su apoyo en la parte experimental de esta investigación y su buena onda en todos los momentos compartidos. A todos los colaboradores del Instituto de Corrosión que me brindaron su apoyo durante este tiempo.

A mis primas, a mi familia en general, por cada palabra de aliento, consejo y apoyo.

A mis amigas y amigos de la sección Química, por sus conocimientos y enseñanzas, por su compañía durante el pregrado y lo que vino después; pero, sobre todo, por mantenerme en pie con sus ocurrencias y chistes, cuando me sentía derrotado y cansado.

A mis amigos de colores Aarón, Diomer, César, Luis y Gian, por mostrarme que la vida es un poco más feliz siendo uno mismo, por acompañarme con sus ocurrencias, bailes y mensajes cuando no me sentía bien, y por seguir aquí a pesar de las distancias y dificultades.

A mi psicóloga Vania, a quien encontré en un momento en el que había tocado fondo y quien me ayudó a levantarme. Gracias a ella aprendí a abrazar la ansiedad, a cuidar mi salud mental. Realmente me salvó de mí mismo y yo estaré eternamente agradecido por ello.

A las amigas que hice en el camino de la docencia, de quienes aprendo día a día y que me ayudaron a redescubrir mis habilidades y capacidades, las cuales olvidé que tenía durante unos años.

Y finalmente pero no menos importante a mis mini alumnitos, que son muchos para nombrar, pero cuyo cariño me salvó y lleno mi corazón y alma en cantidades indescriptibles, espero sepan siempre que me enseñan cosas cada día y que son parte de que hoy esté mejor.

Este trabajo de investigación fue financiado por PROCENCIA-FONDECYT en el marco de la convocatoria Proyecto Investigación Básica 2019-01 [Contrato N° 420-2019].

## DEDICATORIA

Para todas las personas que luchan una batalla diaria en silencio. No es el sonido de nuestros miedos sino la perseverancia por nuestros sueños la que nos mueve.



## 1. CONTENIDO

ÍNDICE DE TABLAS.....	iii
ÍNDICE DE FIGURAS .....	iv
ÍNDICE DE Anexos.....	vi
ABREVIATURAS .....	vii
2. Marco teórico y estado del arte .....	1
2.1. Tecnología de recubrimientos de protección basados en zinc.....	1
2.2. Recubrimientos compuestos de matriz metálica y sus aplicaciones en la tecnología de recubrimientos .....	4
2.3. Método de co-deposición electrolítica (electro-co deposición) para la preparación de recubrimientos compuestos.....	5
2.4. Deposición electrolítica de metales y cinética.....	11
2.5. Parámetros que afectan el proceso de electro-codeposición .....	14
2.6. Estado del arte en metodologías de síntesis electrolítica de recubrimientos compuestos de zinc .....	19
3. Objetivos .....	23
3.1. Objetivo general .....	23
3.2. Objetivos específicos.....	23
4. Metodología experimental.....	24
4.1. Reactivos y materiales.....	24
4.2. Equipos .....	25
4.3. Procedimiento de síntesis por co-deposición electrolítica.....	25
4.3.1. Caracterización del material de segunda fase (nanopartículas de TiO <sub>2</sub> comerciales) .....	26
4.3.2. Preparación del baño electrolítico .....	26
Preparación del baño electrolítico basado en ZnCl <sub>2</sub> .....	26
Preparación del electrolito con nanopartículas de TiO <sub>2</sub> .....	27
4.3.3. Limpieza y preparación del sustrato (acero de bajo carbono) y el ánodo .....	27
4.3.4. Deposición de recubrimientos por electro-co-deposición electrolítica .....	28
4.4. Estudio de la cinética de deposición por voltametría de barrido lineal (LSV).....	30
4.5. Caracterización morfológica, composición química y microestructural de los recubrimientos .....	31
4.6. Estudio de la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl 3,5% .....	33

5. Resultados y discusión .....	34
5.1. Caracterización de nanopartículas comerciales de $\text{TiO}_2$ .....	34
5.2. Deposición de recubrimientos de Zn, $\text{Zn-TiO}_2$ sin y con aditivos: eficiencia de corriente y variación de pH del electrolito .....	35
5.3. Aspecto visual y morfología de los recubrimientos de Zn, $\text{Zn-TiO}_2$ sin y con aditivos..	38
5.4. Composición química de los recubrimientos y porcentaje de incorporación de partículas .....	44
5.5. Microestructura de los recubrimientos .....	49
5.6. Resultados de la voltamperometría de barrido lineal .....	52
5.7. Estudio de la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl 3,5% .....	53
6. Conclusiones y perspectivas.....	57
7. Bibliografía.....	59
8. Anexos.....	64



## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 1</b> Recubrimientos compuestos relevantes a nivel industrial y posibles aplicaciones <sup>22</sup> .....	5
<b>Tabla 2</b> Matrices metálicas con las partículas más usadas en recubrimientos compuestos <sup>22</sup> .....	7
<b>Tabla 3</b> Investigaciones en preparación de recubrimientos compuestos Zn-TiO <sub>2</sub> .....	21
<b>Tabla 4</b> Composición del baño para la electrodeposición del recubrimiento compuesto.....	26
<b>Tabla 5:</b> Parámetros de la electrodeposición de recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> .....	29
<b>Tabla 6</b> Condiciones y parámetros para el estudio de la cinética de deposición de zinc mediante de ensayos de voltametría de barrido lineal (LSV).....	30
<b>Tabla 7</b> Parámetros para los ensayos electroquímicos de velocidad de corrosión. ....	33
<b>Tabla 8</b> Propiedades del producto AEROXIDE® TiO <sub>2</sub> P25 .....	34
<b>Tabla 9</b> Muestras seleccionadas para las pruebas de corrosión.....	53
<b>Tabla 10</b> Resumen de resultados de los estudios electroquímicos de corrosión de recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> en medio de NaCl 3,5%. .....	55



## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> Representación esquemática de un recubrimiento compuesto de matriz metálica aplicado sobre un sustrato arbitrario. ....	4
<b>Figura 2</b> Representación esquemática del proceso de electrólisis para obtener un recubrimiento compuesto. ....	6
<b>Figura 3</b> Esquema del proceso de electrodeposición de dos pasos propuesto por Gugliemi. <sup>25</sup> .....	9
<b>Figura 4</b> Mecanismo de electro-codeposición de partículas en un recubrimiento de matriz metálica propuesto por Celis.. ....	10
<b>Figura 5</b> Pasos del proceso de codeposición e incorporación de una partícula sólida en el depósito <sup>22</sup> ... ..	10
<b>Figura 6</b> Gráfico de polarización que muestra las velocidades la disolución anódica y la deposición catódica del metal como función del potencial <sup>22</sup> .....	12
<b>Figura 7</b> Variación de la densidad de corriente con respecto al potencial aplicado en donde se distinguen las cuatro regiones: lineal, exponencial, control mixto y límite <sup>26</sup> .....	14
<b>Figura 8</b> Representación esquemática del potencial zeta. Adaptada de Nanotechnology, Monit. Manag. 2019, 12 <sup>34</sup> . ....	16
<b>Figura 9</b> Dispersión partículas de TiO <sub>2</sub> en electrolito basado en ZnCl <sub>2</sub> con el homogenizador VWR 200.....	26
<b>Figura 10</b> Portaelectrodo de teflon con contacto metálico interno y sustrato de acero. ....	27
<b>Figura 11</b> Arreglo experimental para la electro co-deposición de Zn-TiO <sub>2</sub> : a) representación esquemática de la celda electrolítica de dos electrodos y b) imagen fotográfica del arreglo experimental. ....	28
<b>Figura 12</b> Arreglo experimental para el estudio de la cinética de la deposición por voltametría de barrido lineal .....	30
<b>Figura 13</b> Posicionamiento de la muestra en el microscopio de barrido electrónico (SEM) con detector de energía dispersiva (EDS).....	31
<b>Figura 14</b> Muestra posicionada en el difractómetro de rayos X.....	32
<b>Figura 15</b> Micrografía de barrido electrónico de partículas de TiO <sub>2</sub> a 22kX aumentos (a) y 200kX aumentos(b) .....	34
<b>Figura 16</b> Difractograma de rayos X de partículas comerciales de TiO <sub>2</sub> .....	35
<b>Figura 17</b> Variación del pH a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos compuestos de Zn, Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos.....	37
<b>Figura 18</b> Eficiencia de corriente a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos de A) Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> y B) Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos.....	37
<b>Figura 19</b> Imágenes macroscópicas de diferentes muestras de recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> depositados sobre sustratos de acero de bajo carbono a diferentes densidades de corriente. ....	38
<b>Figura 20</b> Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> preparados mediante electrodeposición galvanostática a diferentes densidades de corriente. Micrografías tomadas a 5 kX aumentos. ....	39
<b>Figura 21</b> Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> sin aditivos a una densidad de corriente de 2 A/dm <sup>2</sup> . Micrografías tomadas a 50 Kx aumentos.....	40
<b>Figura 22</b> Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> con aditivos a una densidad de corriente de 2 A/dm <sup>2</sup> . Micrografías tomadas a 10 Kx aumentos.....	41
<b>Figura 23</b> Micrografías de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> preparados por deposición electrolítica a una densidad de corriente de 2 A/dm <sup>2</sup> :a) con L-cisteína (1g/L) en el baño de deposición y b) con N-acetilcisteína (1g/L) en el baño de deposición c) sin aditivos. Micrografías tomadas a 50 Kx aumentos.....	42

<b>Figura 24</b> Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> con aditivos preparados mediante electrodeposición galvanostática a diferentes densidades de corriente. Micrografías tomadas a 10 kX aumentos.....	43
<b>Figura 25</b> Espectro EDS de un recubrimiento compuesto de Zn-TiO <sub>2</sub> preparado mediante electrodeposición galvanostática a 2 A/dm <sup>2</sup> .....	44
<b>Figura 26</b> Porcentaje en peso de TiO <sub>2</sub> depositado a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos compuestos de Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos.....	45
<b>Figura 27</b> Porcentaje en peso de TiO <sub>2</sub> depositado a 2 A/dm <sup>2</sup> para los recubrimientos compuestos de Zn-TiO <sub>2</sub> y Zn-TiO <sub>2</sub> con diferentes concentraciones de aditivos. ....	47
<b>Figura 28</b> Estructura de TiO <sub>2</sub> a diferentes pH <sup>63</sup> .....	48
<b>Figura 29</b> Equilibrios químicos de protonación/deprotonación de los aditivos utilizados <sup>64,65</sup> .....	48
<b>Figura 30</b> Estructura cristalina hexagonal compacto (hcp) del Zn.....	49
<b>Figura 31</b> Planos característicos de la estructura hexagonal. <sup>67</sup> .....	49
<b>Figura 32</b> Difractogramas de rayos X para los recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos.....	50
<b>Figura 33</b> Coeficientes relativos de textura (valores de RTC) para los primeros ocho planos observados en los difractogramas de los recubrimientos de Zn-TiO <sub>2</sub> : (A) sin aditivo, (B) con L-cisteína 1,00 g/L, (C) con N-acetilcisteína 1,00 g/L y (D) con tiourea 1,00 g/L.....	51
<b>Figura 34</b> Volumetría de barrido lineal (LSV) para la deposición de Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos a diferentes concentraciones a 600 rpm, pH=5,3, y velocidad de barrido de 0,01 V/s.....	53
<b>Figura 35</b> Comportamiento del potencial de circuito abierto en el tiempo de recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición con diferentes aditivos en NaCl 3,5%. ....	54
<b>Figura 36</b> Curvas de polarización catódica y anódica (curvas de Tafel) de recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos en NaCl 3,5%. ....	55
<b>Figura 37</b> Velocidades de corrosión para los recubrimientos de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> sin y con aditivos en NaCl 3,5%. ....	56

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>Tabla A 1</b> Eficiencia de la corriente y cambio de pH tras la deposición electrolítica de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> a partir de baños basados en ZnCl <sub>2</sub> (sin aditivos) a pH 5,3 y temperatura ambiente. ....	66
<b>Tabla A 2</b> Eficiencia de la corriente y cambio de pH tras la deposición electrolítica de Zn y Zn-TiO <sub>2</sub> a partir de baños basados en ZnCl <sub>2</sub> con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea en concentración de 1g/L a pH 5,3 y temperatura ambiente. ....	66
<b>Tabla A 3</b> Eficiencia de la corriente de deposición electrolítica de Zn-TiO <sub>2</sub> con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a diferentes concentraciones a partir de baños basados en ZnCl <sub>2</sub> a pH 5,3, una densidad de corriente de deposición de 2 A/dm <sup>2</sup> y temperatura ambiente. ....	67
<b>Tabla A 4</b> Composición de los depósitos de Zn-TiO <sub>2</sub> a partir de baños de deposición basados en ZnCl <sub>2</sub> con 15g/L de TiO <sub>2</sub> , pH 5,30, temperatura ambiente sin y con aditivos de baño a diferentes densidades de corriente.....	68
<b>Tabla A 5</b> Composición de los depósitos de Zn-TiO <sub>2</sub> a partir de baños de deposición basados en ZnCl <sub>2</sub> con 15g/L de TiO <sub>2</sub> , pH 5,30, densidad de corriente de 2 A/dm <sup>2</sup> , temperatura ambiente sin y con aditivos de baño a diferentes concentraciones de aditivo. ....	69



## ABREVIATURAS

% p/p: Porcentaje en peso

CTAB: Bromuro de hexadeciltrimetilamonio

CTAC: Cloruro de cetrimonio

CE: Contraelectrodo

EDTA-2Na: Sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético

GDOES: Espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente

IEP: Punto isoeléctrico

LSV: Voltametría de barrido lineal

RE: Electrodo de referencia

RTC: Coeficiente relativo de textura

SEM: Microscopía de barrido electrónico

SDS: Dodecilsulfato sódico

SLS: Lauril sulfato sódico

TEAB: Bromuro de tetraetilamonio

TMF: Tonelada métrica fina

TPAB: Bromuro de tetrapropilamonio

WE: Working electrode (electrodo de trabajo)

XRD: Difracción de rayos X

## 2. MARCO TEÓRICO Y ESTADO DEL ARTE

### 2.1. Tecnología de recubrimientos de protección basados en zinc

El zinc (Zn) es un metal abundante y de relativo bajo costo (2 US\$ kg<sup>-1</sup>)<sup>1</sup>. En enero del 2024, el Servicio Geológico de Estados Unidos (United States Geological Survey) reportó que Perú sumó aproximadamente el 12% de la producción global de Zn, lo cual equivale a 1,4 millones de toneladas métricas finas (TMF) convirtiéndose así en el segundo productor de dicho metal a nivel mundial, solo por debajo de China.<sup>2</sup>

El zinc viene siendo ampliamente usado como recubrimiento de protección contra la corrosión del acero con el fin de incrementar su tiempo de vida en servicio. La capacidad de protección del zinc sobre el acero radica en que éste puede actuar tanto como una barrera así como un ánodo de sacrificio debido a que su potencial de reducción, en términos generales, suele ser más negativo que el del hierro (Por ejemplo, a condiciones estándar se tiene que  $E^{\circ}_{Zn} = -0,76$  V vs. SHE y  $E^{\circ}_{Fe} = -0,44$  V vs. SHE).<sup>3</sup>

Existen diversas tecnologías de recubrimiento de zinc tales como galvanizado por inmersión en caliente, electrocincado, sherardización o termorrociado.<sup>4</sup> La deposición electrolítica (electrodeposición) o electrocincado es un método mediante el cual un componente que será recubierto se coloca como cátodo en una solución electrolítica que contenga una sal de zinc y otros aditivos. Como ánodo se usa zinc metálico o, alternativamente, se puede usar un ánodo inerte. El recubrimiento metálico se formará en el cátodo por electrólisis siempre que la superficie del mismo sea conductor inherente de la electricidad o que este sea tratado previamente para ser conductor eléctrico.<sup>5</sup>

Los recubrimientos de zinc son atractivos debido a su uniformidad, niveles altos de adhesión y baja porosidad. Debido a su costo relativamente bajo, es ampliamente usado como recubrimiento de protección de pequeñas piezas a base de acero como pernos, tuercas, remaches, arandelas, clavos, bisagras y ganchos, así como para componentes de automóviles, de interiores, etc. El rango típico del espesor de recubrimiento se encuentra entre 5 y 25  $\mu\text{m}$ .<sup>5</sup> Los recubrimientos de zinc pueden oxidarse y dar lugar a la formación de productos de corrosión como el hidróxido y carbonato de zinc. Si bien estos últimos no arruinan las propiedades de protección del recubrimiento, contribuyen a que se pierda el brillo y la buena apariencia del zinc metálico. Para aplicaciones prácticas, es necesario llevar a cabo un proceso de pos tratamiento denominado conversión química (pasivación) con el fin de mejorar la

resistencia a la corrosión y otras propiedades como la dureza, mejora de la adherencia de otras capas y del color.<sup>5</sup> Por lo tanto, los sistemas comerciales de protección basados en recubrimientos de zinc se conforman usualmente de un sistema de dos o tres capas: el recubrimiento de zinc, seguida de una capa de conversión (capa de pasivación) y una capa superior (en inglés, *topcoat*) opcional. La capa de pasivación se obtiene usualmente por inmersión de los objetos cubiertos con zinc en baño que contienen ácido crómico o en una solución ácida de sales de Cr(VI). Los baños de pasivación de cromatos también contienen activadores como fluoruros, sulfatos, acetatos, etc.<sup>6</sup> La capa de pasivación está principalmente compuesta por óxidos, hidróxidos y cromatos de zinc, además de óxidos e hidróxidos de cromo.

<sup>6</sup> Esta capa suele medir entre  $0,01\ \mu\text{m}$  y  $3\ \mu\text{m}$ <sup>7</sup> y permite mejorar la resistencia a la corrosión del recubrimiento de Zn. Por otro lado, la capa superior (*topcoat*) consiste usualmente de selladores de silicato, fosfato o metales de transición, además de que pueden incluir barnices orgánicos, lubricantes o tintes. Estos pueden ayudar a incrementar la resistencia a la corrosión y/o desgaste mecánico así como a otorgar lubricidad y color a la superficie<sup>5</sup>. La capacidad de autocuración ante daños mecánicos de un recubrimiento de zinc pasivado dependerá del grosor de la capa de pasivación, así como del tipo de acabado superficial aplicado a su superficie.

La industria tradicional del electrocincado solía realizar pos-tratamientos de pasivación con soluciones de Cr (VI) para dar lugar a la formación de una capa delgada de óxidos de cromo y zinc.<sup>5</sup> Los iones cromato son inhibidores de la corrosión anódicos y catódicos, es decir, pueden restringir la velocidad de la disolución del metal y, a la vez, reducir la velocidad de las reacciones de reducción del agua y del oxígeno en muchos ambientes. Por otro lado, cuando ocurre una falla mecánica en la superficie de un recubrimiento de zinc pasivado (Por ejemplo, una rayadura) en presencia de un medio acuoso (electrolito), el ion cromato  $\text{CrO}_4^{2-}$  presente se puede reducir para formar una película de óxido de cromo protector como el  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Este último sirve como una barrera contra la corrosión, debido a su relativa insolubilidad en electrolitos acuosos en rangos usuales de pH del ambiente, y, además, debido a su alta adherencia al metal.<sup>8</sup>

Por mucho tiempo, el proceso de pasivación fue llevado a cabo con soluciones de ácido crómico.<sup>9</sup> Sin embargo, el uso de soluciones basadas en Cr(VI) representa severos riesgos a la salud y medio ambiente. Por ejemplo, su inhalación prolongada aumenta el riesgo de desarrollar cáncer al pulmón, sus especies solubles podrían causar o exacerbar la dermatitis de contacto. Por lo tanto, como resultado de su alta toxicidad y carácter carcinógeno<sup>10</sup>, surgieron nuevas regulaciones en su uso. En el 2006, la agencia de Administración de Seguridad y Salud Ocupacional (OSHA) determinó que la exposición ocupacional al Cr(VI) para trabajadores de 8 horas tenga como límite una concentración de  $5\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ . En enero de 2013, el Instituto Nacional

de Seguridad y Salud Ocupacional (NIOSH) publicó un documento titulado “Criterio para un estándar recomendado: Exposición Ocupacional al Cromo Hexavalente” en el que se actualizó el límite de exposición a  $0,20 \mu\text{g}/\text{m}^3$  para un ambiente de trabajo.<sup>11</sup> En ese sentido, la Unión Europea ha restringido notablemente su uso desde el año 2017 a través del reglamento de “Registro, evaluación, autorización y restricción de sustancias químicas” (REACH).<sup>12</sup>

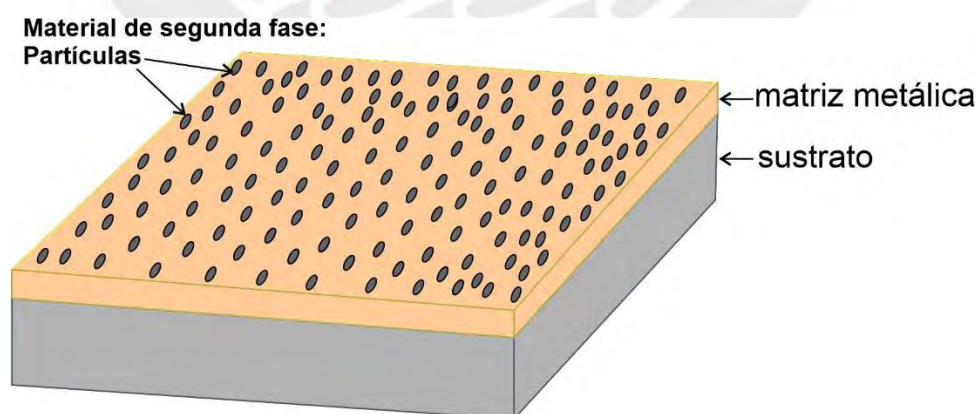
Dicha problemática motiva la investigación en métodos de conversión química alternativos para recubrimientos de zinc que se adapten a las nuevas regulaciones. Por ejemplo, las capas de pasivación que involucran tratamientos con soluciones basadas en Cr(III) pueden encontrarse en diversos espesores y colores y su preparación requiere de soluciones que no son consideradas carcinógenos<sup>5</sup>. Sin embargo, la deficiencia principal de las capas pasivas basadas en Cr(III), en comparación con las basadas en Cr(VI), radica en su deficiente capacidad de autoreparación frente a daños mecánicos. Eso conlleva a que se requiera un mayor cuidado durante su producción y manipulación.<sup>5</sup> Los materiales con capacidad de autoreparación son aquellos que recuperan su integridad estructural sin ninguna evidencia de daños en caso los hubiese<sup>13</sup>.

Como las capas de pasivación de zinc basadas en tratamientos con soluciones de Cr(III) suelen tener una menor capacidad de autoreparación ante daños mecánicos<sup>10</sup>, surge la posibilidad de mejorar las propiedades mecánicas del recubrimiento de zinc con la inclusión de nanopartículas de mayor dureza. La preparación de recubrimientos protectores basados en materiales compuestos (matriz metálica y nanopartículas dispersas en dicha matriz) ha sido motivo de investigación debido a que las propiedades mecánicas del recubrimiento de zinc pueden ser mejoradas mediante la inclusión de un material de segunda fase (partículas).<sup>14</sup>. Se espera que luego de someter el recubrimiento compuesto de zinc a un tratamiento de conversión química, las nanopartículas puedan formar parte de una capa de pasivación a base de Cr(III) y, por lo tanto, mejorar sus propiedades mecánicas como dureza y resistencia a la abrasión.

## 2.2. Recubrimientos compuestos de matriz metálica y sus aplicaciones en la tecnología de recubrimientos

La necesidad de proteger la superficie de los componentes de la agresividad del medio que lo rodea dio lugar a las tecnologías de recubrimientos basados en materiales compuestos con el fin de extender el tiempo de vida de no sólo la superficie, sino de la pieza en su totalidad.<sup>15</sup> Un material compuesto es aquel que está constituido por dos o más componentes que permanecen perfectamente identificables en la masa del elemento y cuyas propiedades son superiores a las que tienen cada uno por separado. Existen diferentes procesos y tecnologías para la preparación de materiales compuestos tales como infiltración, deposición fundida (en inglés *desintegrated melt deposition (DMD)*), co-deposición por spray, pulvimetalurgia, extrusión, prensado, sinterizado y la deposición electroquímica.<sup>16</sup>

Los materiales compuestos de matriz metálica se preparan al dispersar un material de refuerzo en un matriz de metal o aleación metálica con el fin de alcanzar las propiedades requeridas para las aplicaciones específicas.<sup>17</sup> En el ámbito de la ingeniería de superficies, los recubrimientos compuestos de matriz metálica se caracterizan por poseer una fase dispersa en una matriz metálica en forma de recubrimiento. La fase dispersa consiste generalmente de material particulado del tipo cerámico, polimérico o híbrido, con diversas morfologías (esferoidales, aciculares, en forma de hojuelas, etc.) y tamaños que van desde la escala nanométrica hasta la micrométrica.<sup>18</sup> Como ejemplos de materiales de fase dispersa se puede mencionar los óxidos ( $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ), carburos ( $\text{WC}$ ,  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{TiC}$ ), nitruros ( $\text{CrN}$ ,  $\text{TiN}$ ,  $\text{BN}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4$ ), sulfuros ( $\text{WS}_2$ ,  $\text{MoS}$ ), diamantes, grafito y PTFE.<sup>17</sup>



**Figura 1** Representación esquemática de un recubrimiento compuesto de matriz metálica aplicado sobre un sustrato arbitrario.

F.C. Walsh y C. Ponce de Leon reportaron que el primer recubrimiento compuesto preparado por electrólisis se dio en 1928 y consistió en un recubrimiento de Cu-grafito para rodamientos de ruedas.<sup>14</sup> En Alemania en 1930, se reportó la electro-codeposición de diamante en una matriz de níquel. Dicha técnica tuvo un gran desarrollo en las décadas de 1960 y 1970 en Europa debido a la gran demanda por recubrimientos con resistencia al desgaste en las industrias automotriz y aeroespacial. Los avances se centraron en la co-deposición de partículas duras como carburos, nitruros y óxidos en matrices de níquel, cobalto y cobre. Es así como los primeros baños para electrodeposición con partículas a escala industrial con permitieron la producción de recubrimientos de Ni-SiC y Co-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> usados en motores de autos y estructuras de aviones.<sup>17</sup>

Las aplicaciones de este tipo de recubrimientos incluyen superficies resistentes al desgaste y la abrasión, lubricación, superficies de alta dureza y la protección contra la corrosión<sup>19</sup>. Además, según el tipo y propiedades de las partículas, éstas pueden otorgar propiedades fotocatalíticas y antibacteriales a los recubrimientos.<sup>20,21</sup> Algunas aplicaciones de recubrimientos compuestos de matriz metálica se mencionan en la **Tabla 1**.

**Tabla 1:** Recubrimientos compuestos relevantes a nivel industrial y posibles aplicaciones<sup>22</sup>

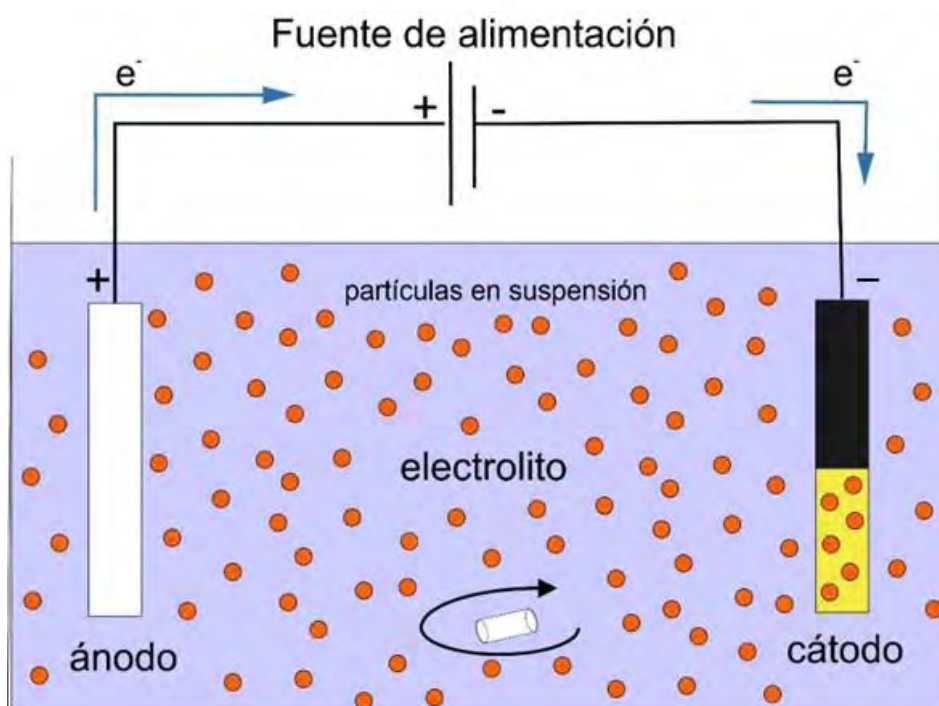
Recubrimiento compuesto	Áreas de aplicación
Co-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Co-Ni-Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Recubrimientos resistentes a altas temperaturas, industria aerospacial
Metal+grafito	Recubrimientos resistentes al desgaste
Ni-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + capa de cromo	Uso decorativo
Ni-BN, Ni-grafito, Ni-MoS <sub>2</sub>	Industria automotriz
Ni-PTFE	Recubrimientos con baja fricción, industria automotriz
Ni-SiC	Recubrimientos resistentes al desgaste, industria automotriz
Ni-diamante	Uso en microelectrónicos
Ni-FeS, Cu+Cu <sub>2</sub> O, Ni+TiO <sub>2</sub>	Superficies catalíticamente activas
Ni + Cr +Al + Si + TiC	Recubrimientos resistentes a la temperatura
Zn + SiO <sub>2</sub>	Recubrimientos resistentes a la corrosión

### 2.3. Método de co-deposición electrolítica (electro-co deposición) para la preparación de recubrimientos compuestos

La electro co-deposición es el proceso de incorporación de partículas (material de segunda fase) durante la deposición electrolítica de un metal o aleación metálica. Este es un proceso

electroquímico que produce recubrimientos de materiales compuestos.<sup>19</sup> La electrodeposición consiste en la electrólisis de un metal a partir de soluciones que contienen sus iones metálicos y partículas de segunda fase dispersas en el electrolito. Las partículas pueden ser incorporadas (embebidas) a la matriz metálica durante la deposición electrolítica que se lleva a cabo en el cátodo.<sup>19</sup>

En la **Figura 2** se observa una representación del proceso de electro-codeposición de un recubrimiento compuesto. Las propiedades de los recubrimientos pueden ser modificadas y/o mejoradas cuando las partículas son co-depositadas con el metal (incorporadas a la matriz metálica).<sup>22</sup>



**Figura 2** Representación esquemática del proceso de electrólisis para obtener un recubrimiento compuesto.

Existen muchas ventajas del método de electrodeposición para la preparación de recubrimientos compuestos. Por ejemplo, el requerimiento de temperaturas relativamente bajas (ej. rango de 15 a 71°C), la uniformidad de la deposición incluso cuando las piezas a recubrir tienen formas complejas, menor producción de residuos y desechos en comparación a las técnicas de inmersión o pulverización, menores niveles de contaminación y la capacidad procesar piezas continuamente.<sup>19</sup>

Las partículas a co-depositar pueden ser del tipo inorgánicas (ej. óxidos, carburos, diamante), metálicas (ej. cromo) y orgánicas (ej. PTFE) de tamaños iguales o menores a 30  $\mu\text{m}$ , aunque últimamente el énfasis en investigación se ha enfocado en el uso de partículas en el rango

nanométrico (menores a 100 nm).<sup>22</sup> En la **Tabla 2** se observa un esquema de las combinaciones de matriz metálica y partículas más usadas en recubrimientos compuestos.

**Tabla 2:** Matrices metálicas con las partículas más usadas en recubrimientos compuestos<sup>22</sup>

Matriz metálica	Partículas de segunda fase				
	Óxidos	Carburos	Sulfuros	Sulfatos	Otros
Ag	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC			
Au	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiC			
Cd	Óxido de hierro	WC, SiC			
Co	Varios óxidos				Mica
Cr	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>				
Cu	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub>	WC, SiC, ZrC	MoS <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub> , SrSO <sub>4</sub>	Mica, grafito
Fe	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , óxido de hierro	WC, SiC	MoS <sub>2</sub>		Mica
Mn		SiC			
Ni	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> , CeO <sub>2</sub> , Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , SiO <sub>2</sub> , BeO <sub>2</sub> , CdO, óxido de hierro	WC, SiC, VC	MoS <sub>2</sub>	BaSO <sub>4</sub>	Teflón, mica, nitruro de boro

En cuanto a la preparación, se ha observado que las concentraciones de partículas suspendidas en los baños de deposición han variado de 2 a 200 g/L dando lugar a recubrimientos compuestos con 1 a 10 % en volumen de partículas embebidas.<sup>19</sup> La cantidad de partículas de segunda fase que se incorporarán dependerá de las propiedades de la suspensión, temperatura, viscosidad y la concentración de las partículas en suspensión, y como éstos parámetros afectan el potencial zeta.<sup>22</sup> Este último refiere a una propiedad fisicoquímica de la suspensiones que permite determinar su estabilidad. Esto último es importante pues la homogeneidad y estabilidad de la dispersión de las partículas en la suspensión afectará directamente la morfología del recubrimiento y por ende las propiedades de este.<sup>23</sup>

Los mecanismos de co-deposición para la dispersión de partículas inertes en recubrimientos metálicos han sido desarrollados en estudios que involucran partículas micrométricas. Muchas teorías han sido propuestas e incluyen uno o más de los siguientes procesos: transporte por

electroforesis de partículas positivamente cargadas, adsorción de partículas al electrodo por fuerzas de van der Waals y atrapamiento mecánico de las partículas en el depósito.<sup>20,22</sup>

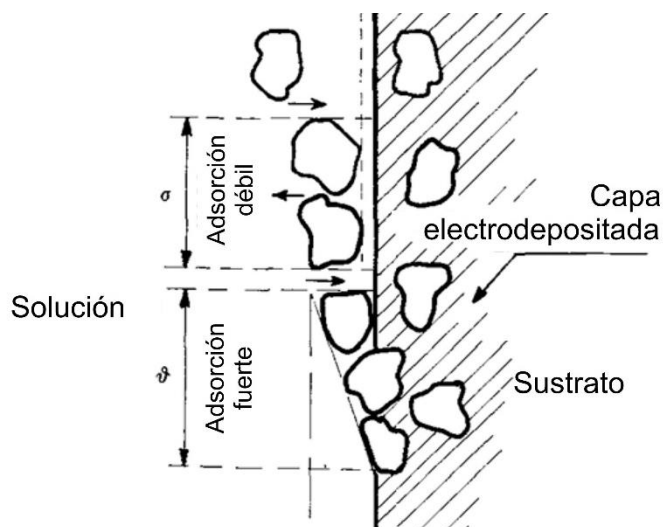
P.W. Martin y R.V. Williams propusieron que el proceso de electro co-deposición tenía un mecanismo análogo a la deposición electroforética a excepción de sus últimos dos pasos. La deposición electroforética convencional consiste en que las partículas en suspensión adquieren una carga superficial. Posterior a ello, las partículas cargadas son transportadas a través del electrolito por la aplicación de un campo eléctrico (electroforesis) y seguidamente, depositadas en electrodo. Finalmente, las partículas se adhieren a la superficie del electrodo a través de fuerzas de van der Waals, enlaces químicos y otras fuerzas.<sup>19</sup>

Como se mencionó previamente, el mecanismo de electro co-deposición difiere en lo mencionado anteriormente en los dos últimos pasos, ya que la deposición del recubrimiento metálico toma lugar simultáneamente con la deposición de partículas y que la incorporación de partículas dentro del metal provee propiedades de adherencia adicionales. Debido a eso, P.W. Martin y R.V. Williams propusieron que el mecanismo general de electro co-deposición no tuviera relación alguna con la deposición electroforética sino más bien con la acción mecánica de embebido de partículas por parte del metal depositado.<sup>19</sup> Snaith y Groves<sup>19</sup> apoyaron la propuesta de P.W. Martin y R.V. Williams debido a que observaron que luego del pulido mecánico y ataque químico de un recubrimiento compuesto, las partículas que habían sido incorporadas con la matriz metálica no mostraban evidencia de adhesión, lo que hizo suponer que no había necesariamente enlaces químicos entre las partículas y la matriz metálica que la rodeaba sino un atrapamiento de las partículas depositadas por parte del metal.<sup>19</sup>

Los dos modelos principales que describen la co-deposición electrolítica de partículas dispersas en recubrimientos metálicos, son el modelo de Gugliemi y el matemático (MTM). Ambos coinciden en que la intensidad de la fuerza de atracción en y cerca de la capa de difusión es la que tiene mayor influencia en el radio de co-deposición de partículas. En consecuencia, la partícula se mantiene en la superficie hasta que el recubrimiento metálico que la rodea ha progresado lo suficiente como para mecánicamente entrapar a la partícula.<sup>24</sup>

En primera instancia, Gugliemi<sup>19</sup> propuso un mecanismo que describe la adsorción y electroforesis, en el que las partículas son cubiertas por iones metálicos adsorbidos. Este proceso incluye un proceso de adsorción de dos etapas sucesivas que se observan en la **Figura 3**. La primera consiste en una leve adsorción que es esencialmente física en naturaleza y de un alto grado de cobertura del cátodo por las partículas, seguida de un paso de adsorción más

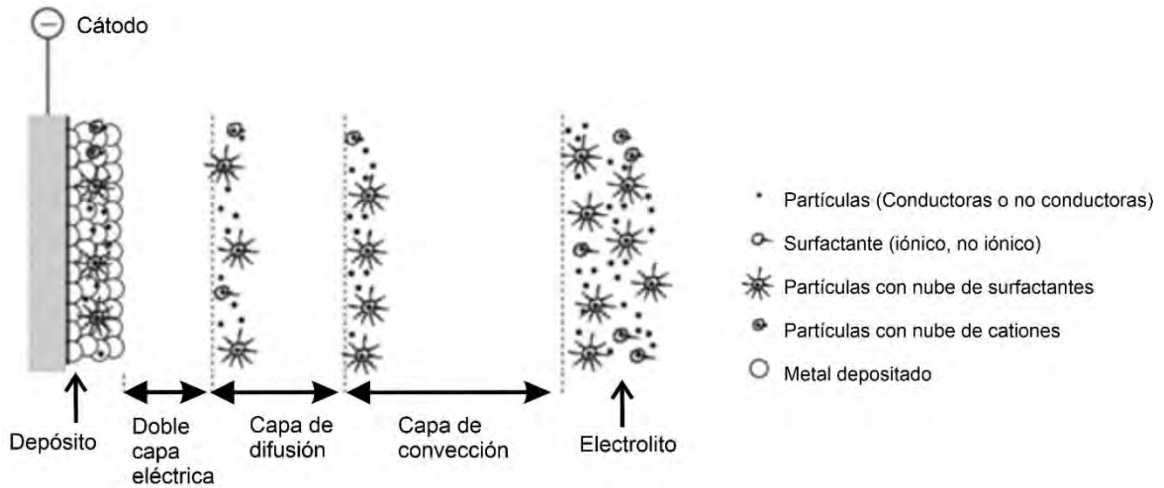
fuerte, electroquímico en naturaleza, que permite el entrapamiento de las partículas en la capa metálica en formación. <sup>19</sup>



**Figura 3** Esquema del proceso de electrodeposición de dos pasos propuesto por Gugliemi.<sup>25</sup> (Adaptado de J. Electrochem. Soc. 2011, 158 (3), C63).

El modelo de Gugliemi consideraba la influencia de la concentración de partículas y la densidad de corriente en la velocidad de incorporación de partículas en un depósito de metal, pero excluía los efectos hidrodinámicos y las características de las partículas. <sup>20</sup> Es por ello que se incorporó un factor correctivo al modelo de Gugliemi y así considerar los efectos de adsorción e hidrodinámicas en la incorporación de partículas. <sup>20</sup>

El modelo matemático, propuesto por Celis et al<sup>20</sup>, consideraba que una partícula puede ser embebida solo si cierta fracción de iones adsorbidos en la superficie de la partícula es reducida. Este modelo describe la cantidad de partículas que pueden ser incorporadas en cierta densidad de corriente para lo mediante el uso del concepto de la probabilidad y plantea que la transferencia de masa de las partículas es proporcional al transporte de masa de iones al electrodo de trabajo. La **Figura 4** muestra este modelo. Los pasos involucrados en la co-deposición de partículas en capas de metal en formación incluyen la formación de nubes iónicas en las partículas, convección de estas hacia el cátodo, difusión a través de una capa límite hidrodinámica (capa de convección), difusión a través de una capa límite de concentración (capa de difusión) y finalmente, la adsorción en el cátodo donde las partículas son atrapadas en el depósito del metal. <sup>20</sup>



**Figura 4** Mecanismo de electro co-deposición de partículas en un recubrimiento de matriz metálica propuesto por Celis. Adaptado de Surf. Coatings Technol. 2006, 201 (1–2), 373.

En la **Figura 5** se observa el proceso de codeposición e incorporación de una partícula en el depósito desprendido de lo analizado en los modelos. En primer lugar, se forma una doble capa de adsorción a cada lado de las partículas en solución, la partícula se transfiere por convección a la capa límite hidrodinámica, para luego alcanzar la superficie del cátodo por difusión. En el cátodo, iones libres y adsorbidos son reducidos. Finalmente, cuando una cierta fracción de iones originalmente presente en la superficie de la partícula es reducida, la partícula es capturada.<sup>24</sup>



**Figura 5** Pasos del proceso de codeposición e incorporación de una partícula sólida en el depósito<sup>22</sup> (Adaptado de Electroplating 2004, 87–140)

A pesar de que muchos modelos teóricos han sido propuestos, éstos aún requieren validación. Los modelos utilizados para describir la co-deposición de partículas están restringidos a condiciones específicas, por lo cual futuros modelos que pretendan describir el proceso de codeposición requerirán mayor atención a ciertas variables como las características de las partículas (tipo, tamaño y concentración), los parámetros de deposición (temperatura, densidad de corriente, pH, agitación) y la composición del electrolito (concentración y presencia de surfactantes y aditivos).<sup>20</sup>

#### 2.4. Deposición electrolítica de metales y cinética

Cuando se sumerge un metal M en una solución acuosa que contiene iones del metal ( $M^{z+}$ ) surge un intercambio de iones metálicos  $M^{z+}$  entre las dos fases, el metal y la solución. Algunos iones  $M^{z+}$  de la red cristalina del metal ingresan a la solución y algunos iones de la solución ingresan en la red cristalina.<sup>26</sup> En la **Ecuación 1** se observa el equilibrio dinámico alcanzado entre el metal M y sus iones en la solución, donde z es el número de electrones involucrado en la reacción.



El potencial E del electrodo se encuentra en función a la actividad de los iones metálicos en la solución de acuerdo a la ecuación de Nernst como se observa en la **Ecuación 2**, donde R, T, z y F son la constante de gases, la temperatura, número de electrones involucrados en la reacción de la **Ecuación 1** y la constante de Faraday respectivamente. La actividad del ion  $M^{z+}$  se representa por  $a(M^{z+})$  y  $E^{\circ}$  representa el potencial estándar del electrodo  $M^{z+}/M$ .

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (\text{Ecuación 2})$$

En una electrólisis de corriente continua (DC) se tienen dos electrodos sumergidos en un baño electrolítico los cuales están conectados a una fuente de corriente continua. Los cationes metálicos se reducen en el cátodo para transformarse a su estado metálico mientras otras reacciones de oxidación suceden en el ánodo para balancear cargas y así mantener la carga total neutra en la solución<sup>22</sup>

Cuando circula corriente por la celda, el potencial de electrodo de trabajo (electrodo donde ocurre la reacción de interés) se diferencia del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio del electrodo (potencial en ausencia de corriente) es E y el potencial del mismo electrodo como resultado del flujo de corriente es E(I), entonces la diferencia entre esos dos

potenciales se llamará sobrevoltaje como se observa en la **Ecuación 3**. El sobrevoltaje surge cuando la aplicación de una fuente de corriente externa perturba el equilibrio de la reacción y, dependiendo de la polaridad de la conexión, se observa una tendencia de la reacción directa o de la inversa. Mientras mayor sea el voltaje aplicado, más rápido procederá dicha reacción. <sup>22</sup>

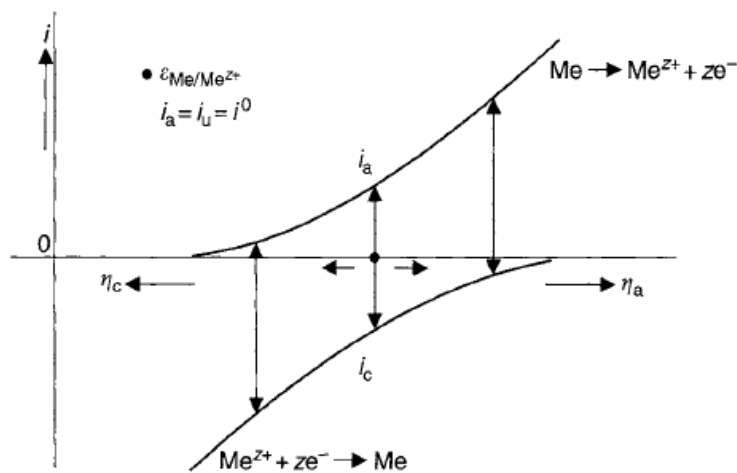
$$\eta = E(I) - E \quad (\text{Ecuación 3})$$

El sobrevoltaje está relacionado con la dirección de la reacción. Si éste es catódico, la dirección de la reacción lo será también. De forma análoga, si el sobrevoltaje es anódico, la reacción anódica se favorece. Las velocidades de la disolución anódica del metal y deposición catódica del metal se representan por la **Ecuación 4** y **Ecuación 5** respectivamente. <sup>22</sup>

$$i_a = i_o \times e^{\left(\frac{-\alpha z F}{RT}\right)\eta_D} \quad (\text{Ecuación 4})$$

$$i_c = -i_o \times e^{\left[\frac{(1-\alpha)zF}{RT}\right]\eta_D} \quad (\text{Ecuación 5})$$

Donde  $i_o$  es la densidad de corriente de intercambio ( $i_o = i$  cuando  $\eta = 0$ ),  $\alpha$  el coeficiente de transferencia,  $F$  la constante de Faraday,  $R$  la constante de gases,  $T$  la temperatura y  $\eta_D$  el valor de sobretensión. En la **Figura 6**, se observa, la polarización (gráfico densidad de corriente versus sobretensión, en el que se muestran las curvas anódica y catódica).

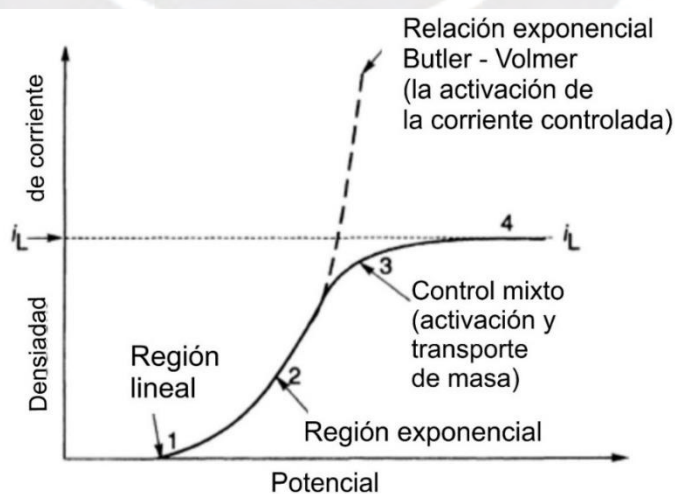


**Figura 6** Gráfico de polarización que muestra las velocidades de la disolución anódica y la deposición catódica del metal como función del potencial (Adaptado de Electroplating 2004, 87–140). <sup>22</sup>

El mecanismo por el cual los cationes metálicos son transportados desde la solución al cátodo y consumidos en el mismo es de alta relevancia en la electrodeposición. Hay tres mecanismos principales involucrados en el transporte de iones hacia la superficie del electrodo: la migración, la difusión y la convección. <sup>22</sup>

El término migración refiere al movimiento de especies cargadas en la solución bajo un gradiente de potencial. El voltaje aplicado a través de los electrodos en una celda electrolítica crea un campo eléctrico entre el ánodo y el cátodo.<sup>22</sup> El transporte de masa por convección se origina tras el movimiento en la solución, ya sea por la agitación o por la circulación de natural de un líquido.<sup>22</sup> Por otro lado, el movimiento de especies de regiones de alta concentración a otras con baja concentración se denomina difusión. Las especies con y sin carga se difunden a través de la capa difusa debido al gradiente de concentración. En un inicio, la concentración de las especies en la superficie del electrodo será la misma que en el seno de la solución. Sin embargo, una vez que la corriente circule, las especies serán consumidas en la superficie del electrodo y un gradiente de concentración aparecerá.<sup>22</sup>

La relación potencial-corriente se define en la **Ecuación 4** y en la **Ecuación 5**. De acuerdo a la **Figura 7**, se observa cuatro zonas: la región lineal, la región exponencial, la región de control mixto y la región de corriente límite. Existen dos factores que determinan la relación potencial-corriente. La primera es la velocidad de la reacción (transferencia de carga) en el electrodo con la cual se consumen los reactivos y se originan los productos. La segunda es la velocidad de transporte de masa (velocidad en la que los reactivos se acercan y los productos se remueven de la zona de interfase electrodo/solución) por otros fenómenos tales como la difusión, migración y convección.<sup>27</sup> Conforme aumenta el sobrevoltaje la densidad de corriente aumenta de manera exponencial siguiendo la relación Butler-Volmer. El comportamiento de la curva potencial-corriente muestra también una corriente límite ( $i_L$ ) debido a limitaciones en el transporte de masa de iones  $M^{z+}$  como se muestra en la **Figura 7**.



**Figura 7** Variación de la densidad de corriente con respecto al potencial aplicado en donde se distinguen las cuatro regiones: lineal, exponencial, control mixto y límite<sup>26</sup> (Adaptado de Schlesinger, M.; Paunovic, M. Part a Electrochemical Aspects. Modern Electroplating (5th Ed.) 2010, 1–32)

A valores bajos de potencial, el espesor del recubrimiento formado aumenta linealmente conforme aumenta el voltaje, luego el espesor del depósito aumenta exponencialmente. Se esperaría en principio que el crecimiento de la deposición se dé más rápido de forma lineal. Sin embargo, cuando el potencial es bastante bajo, la primera deposición es bastante lenta; por lo cual, la siguiente (exponencial) comienza antes que el primer depósito se halla formado perfectamente. Este hecho repercute en la morfología de los depósitos, en donde se evidencia la presencia de cristales irregulares y ásperos. Otro efecto observado en la morfología con el aumento del potencial es el refinamiento de grano en el depósito.<sup>28</sup>

Cuando hay un aumento extremo del potencial, existe un déficit de los iones en la cercanía del cátodo lo cual influye en que la morfología muestre la formación de pequeños grupos de cristales con forma de dendritas. Otro efecto posible del aumento excesivo de potencial es un sobrecalentamiento que finalmente quema el depósito y le da un aspecto de color negro.<sup>28</sup>

## 2.5. Parámetros que afectan el proceso de electro-codeposición

### Electrolito

Para la electrodeposición de recubrimientos metálicos en la industria se hace principalmente uso de electrolitos acuosos llamados baños electrolíticos que están principalmente compuestos por una solución de la sal del metal que va a ser depositado. Los electrolitos del tipo acuoso pueden ser de tres tipos: ácidos (basados generalmente el cloruros y sulfatos del catión metálico), neutros (basados en ácidos y bases débiles) y básicos (sin cianuro y basados en cianuro).

En adición, existen aditivos que promueven el proceso de electrodeposición u optimizan las propiedades de este.<sup>29</sup> Por ejemplo, la presencia de KCl, una sal con conductividad eléctrica, en el baño electrolítico resulta beneficiosa debido a que incrementa la polarización del cátodo, mejorando así la calidad de la capa depositada.<sup>30</sup> La presencia de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en el baño ayuda a incrementar la conductividad del baño al aumentar la fuerza iónica de la solución en el proceso de electrodeposición.<sup>31</sup> El uso de soluciones buffer como H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> en el electrolito permite obtener recubrimientos de mayor calidad, debido a que la estabilidad del pH del baño permitirá que no se depositen productos alternos (ej. hidróxidos del metal) al metal.<sup>32</sup>

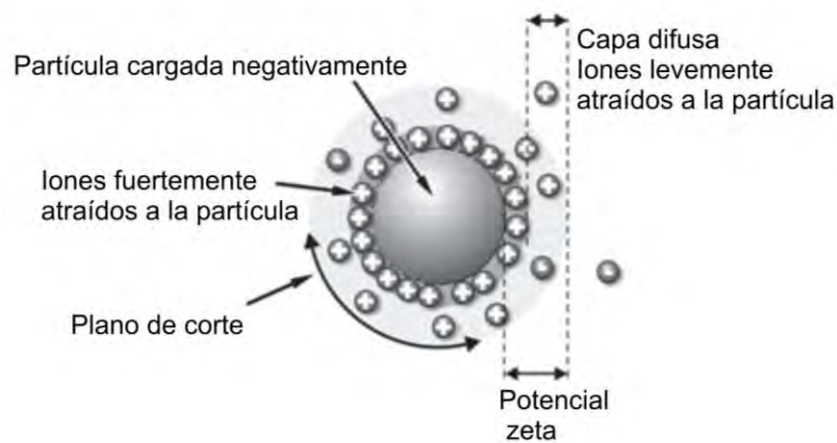
### Estabilidad de la dispersión: Potencial zeta y distribución de tamaño de partículas

El potencial zeta es una propiedad física que presentan las partículas en suspensión y puede ser útil para predecir la estabilidad de la dispersión a largo plazo.<sup>23</sup> Las partículas con valores de potencial zeta más positivos que +30 mV y más negativos que -30 mV son comúnmente consideradas estables.<sup>23</sup>

Al estar en contacto con un medio polar como el agua, las partículas (e.g. metales, óxidos metálicos, etc.) muestran una carga superficial, que influye en la distribución de los iones cercanos en el medio polar. Los iones de signo opuesto serán atraídos a la superficie de la partícula (formación de la doble capa electroquímica) y los iones del mismo signo serán repelidos de la superficie. La doble capa está caracterizada por un arreglo de iones y una magnitud de potencial eléctrico en la proximidad de la superficie cargada de la partícula. La existencia de la doble capa electroquímica está relacionada con la interacción electrostática entre las partículas en suspensión y consecuentemente, con la estabilidad de suspensión.

En la **Figura 8** se representa a una partícula cargada negativamente en un medio acuoso, la cual presenta dos regiones en su entorno, una con iones del electrolito con carga positiva fuertemente atraídos en la superficie de la partícula y una región difusa más alejada, con iones unidos con menos fuerza. En esta última región se observa iones de cargas opuestas, formándose así la denominada doble capa. Los iones que se encuentren hasta un límite denominado plano de corte, se desplazan junto con la partícula en el electrolito. El potencial eléctrico en este límite es a lo que se le identifica como potencial zeta.<sup>33</sup>

Una dispersión estable de nanopartículas en los electrolitos es deseable para obtener un recubrimiento con buena distribución de partículas en la matriz.



**Figura 8** Representación esquemática del potencial zeta. Adaptada de Nanotechnology, Monit. Manag. 2019, 12<sup>34</sup>.

### **Tamaño de las partículas y su concentración en el baño**

La adsorción de partículas no es la misma para las micropartículas y para las nanopartículas, por lo que se ha visto que los recubrimientos compuestos se han visto beneficiados en la incorporación de partículas de menor tamaño. Las propiedades de los recubrimientos compuestos dependen entonces del tamaño y distribución de partículas. La electrodeposición de recubrimientos compuestos de partículas de mayor tamaño (micrométrico) se ha reportado con partículas de entre 1 y 80  $\mu\text{m}$ . Un ejemplo es la electrodeposición de depósitos de Ni con incorporación de partículas de  $\text{TiO}_2$ , en su forma rutilo, de 1  $\mu\text{m}$ .<sup>20</sup>

En los últimos años se ha hecho uso de tamaños de partículas menores a 100 nm.<sup>22</sup> en diversas aplicaciones. Por ejemplo, en los recubrimientos de Zn-SiO<sub>2</sub> usados en industria de automóviles, se ha trabajado con nanopartículas de SiO<sub>2</sub> 10 a 20 nm.<sup>35</sup> Para aplicaciones similares, se ha utilizado también recubrimientos de Ni-SiC incorporando partículas de SiC de 27 nm.<sup>36</sup>

El tamaño de las partículas afectará la velocidad de incorporación de estas en el depósito metálico, lo cual podría deberse a que a tamaños menores es más probable que las partículas puedan encontrar sitios en el depósito donde puedan embeberse, tarea que se dificulta conforme mayor sea el tamaño de las nanopartículas. Se ha reportado que, tras reducir el tamaño de las nanopartículas, una mayor cantidad de ellas puede ser incorporada en depósito del metal por unidad de volumen. Por ejemplo, en la incorporación de dos tamaños diferentes de nanopartículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (50 y 300 nm) en un depósito de Ni, se observó que el recubrimiento con nanopartículas de 300 nm tenía un mayor porcentaje en volumen que el de 50 nm. Sin embargo, la cantidad de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 40 nm en el depósito de Ni fue mayor a la cantidad de partículas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de 300 nm incorporadas.<sup>20</sup>

El efecto en la deposición del metal de la concentración de nanopartículas en el electrolito ha sido investigado con el fenómeno de adsorción isoterma de Langmuir para sistemas Ni-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ni-ZrO<sub>2</sub>. La cantidad de partículas en la solución tiene un efecto importante en la fracción de volumen de nanopartículas incorporadas en el metal depositado. Dicha fracción de nanopartículas aumenta en el depósito del metal cuando la concentración de nanopartículas en la solución aumenta. Además de ello, es posible alcanzar un estado saturado de partículas en el depósito a una concentración alta de nanopartículas en la solución.<sup>20</sup>

### **Tipo de agitación**

La agitación del baño cumple dos funciones principales, mantener las partículas suspendidas en el electrolito y transportarlas partículas a la superficie del cátodo. Se ha reportado que el aumento de la agitación por lo general incrementa la cantidad de partículas que se incorporan al depósito. Sin embargo, la agitación excesiva puede también contribuir a disminuir la cantidad de las partículas depositadas. Esto puede deberse a que fuerzas hidrodinámicas vigorosas en el electrolito remueven las partículas de la superficie del cátodo antes que sean atrapadas por el metal depositado.<sup>20</sup>

Dos técnicas han sido principalmente usadas para mantener a las partículas suspendidas en el electrolito tales como la dispersión física de las partículas por agitación del baño y la dispersión química de las partículas por medio de surfactantes. Para aplicaciones industriales, los métodos más populares usados en tanques abiertos incluyen a los agitadores de paletas en forma de hélices, el émbolo indexado con plato o un circuito de bombeado del electrolito. Para investigaciones en el laboratorio, se suele usar agitadores magnéticos, discos rotarios o electrodos cilíndricos. Los dos últimos proveen de parámetros hidrodinámicos controlables que facilitan la caracterización cuantitativa de los electrolitos que contienen partículas en suspensión<sup>20</sup>

Adicionalmente, las técnicas como la agitación por ultrasonido pueden ayudar a alcanzar baños estables pues estas ayudan a dispersar las nanopartículas. Sin embargo, debido a las fuerzas de van der Waals, las nanopartículas suelen recombinarse cuando la energía suministrada por el ultrasonido termina.<sup>37</sup>

### **pH**

El valor de pH de un electrolito es de alta relevancia pues puede alterar la conductividad eléctrica de la solución, la velocidad de deposición, dar lugar a la co-evolución de hidrógeno y cambiar las propiedades del depósito<sup>29</sup>

Hay un punto de referencia llamado punto isoeléctrico (IEP). En este punto, el potencial zeta del sistema partícula/medio es equivalente a cero y la suspensión está en su condición de mayor inestabilidad. Se ha observado que el control del pH tiene una fuerte influencia en la estabilidad de suspensiones. Generalmente, mientras más se aleje el pH del IEP de la suspensión de nanopartículas en determinado medio, la suspensión será más estable.<sup>38</sup>

## Aditivos de baño

Los electrolitos pueden contener aditivos que se añaden con objetivos específicos tales como incrementar la estabilidad del baño, mejorar la morfología y distribución del espesor de recubrimiento del metal u optimizar las propiedades químicas o físicas del metal depositado. Entre estas propiedades se puede mencionar el brillo, la dureza, la ductilidad, la resistencia al desgaste y a la corrosión.<sup>29</sup>

Los aditivos tienen influencia en el proceso de electrodeposición pues pueden actuar como adsorbidos en la superficie del cátodo. Los aditivos adsorbidos afectan la cinética de la electrodeposición y el mecanismo de crecimiento cambiando la concentración de los sitios de crecimiento en la superficie, la concentración de adiones (iones adsorbidos) en la superficie, el coeficiente de difusión y la energía de activación de la superficie para la difusión de dichos iones.<sup>26</sup> La efectividad de los aditivos depende en gran forma de la concentración de este en el baño y es importante optimizarlo.

Se tienen como ejemplos de aditivos a bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), cloruro de cetrimonio (CTAC), bromuro de tetraetilamonio (TEAB), bromuro de tetrapropilamonio (TPAB), lauril sulfato sódico (SLS) y dodecilsulfato sódico (SDS), siendo notable que todos estos aditivos son de tipo orgánico y que mejoran las propiedades estructurales y morfológicas de los depósitos.<sup>39</sup>

Los aditivos en los baños de electrodeposición se pueden clasificar según la propiedad del recubrimiento que pretenden mejorar. En primer lugar, se encuentran aquellos aditivos que buscan mejorar el brillo del recubrimiento, que principalmente son sulfonamidas, sulfonimidias, ácidos bencenosulfónicos, ácidos naftalenosulfónicos, ácidos alquilsulfónicos, ácidos sulfínicos, arilsulfonasulfonatos. Existen también otros aditivos que, tras ser combinados con los primeros, pueden otorgar un acabado como “de espejo” al metal depositado tales como la tiourea, aciltiourea, ácido mercaptoalquilsulfónico, tiocarbazona, tiosemicarbazona e tiohidantoína. Todos estos últimos son compuestos orgánicos que cuentan con un enlace carbono-azufre. En segundo lugar, se encuentran los surfactantes que se caracterizan por su tener una “cabeza” hidrofílica y una “cola” hidrofóbica. Los iones hidrofílicos polares son típicamente  $-\text{COO}^-$  o  $-\text{SO}_3^-$ , mientras que la parte hidrofóbica de la molécula puede ser un hidrocarburo alifático de cadena larga. Finalmente están los aditivos que buscan homogenizar las irregularidades de la superficie, como poros o rayones, y así elevar la calidad y apariencia del recubrimiento tales como polidimetilsiloxano, poliacrilato y los agentes a base de fluorocarbonos.<sup>29</sup>

Los aditivos pueden afectar también la rugosidad de la superficie. Los aditivos correctos pueden lograr que el recubrimiento final sea un depósito de rugosidad reducida. Existen teorías que plantean que esta reducción se debe al aumento de la polarización y la adsorción preferente del aditivo en los puntos altos de un sustrato o en superficies planas.<sup>26</sup>

El agregar aditivos a los electrolitos afecta las propiedades y la apariencia de las deposiciones. Los aditivos pueden clasificarse en refinadores de granos, agentes niveladores, agentes humectantes o surfactantes. Estos últimos permiten mejorar la estabilidad y uniformidad del electrolito al aumentar la humectabilidad y al cambiar la carga superficial de las partículas. Por ejemplo, aditivos como SDS y CTAB promovieron una mejoría en la distribución de partículas en un recubrimiento compuesto de Ni-SiC.<sup>40</sup>

## 2.6. Estado del arte en metodologías de síntesis electrolítica de recubrimientos compuestos de zinc

Se han reportado diversos trabajos en recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> depositados en sustratos de acero. Recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de electrolitos basados en ZnSO<sub>4</sub> con partículas de TiO<sub>2</sub> (diámetro entre 100-200 nm) a pH 4,5 exhibieron corrosión uniforme en un medio de NaCl 5%.<sup>41</sup> Praveen y Ventakesha<sup>41</sup> reportaron que la incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub> conllevó a una mejora el tamaño del grano y de la resistencia a la corrosión y el desgaste del recubrimiento. Vlasa et al. estudiaron recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> obtenidos a partir de un baño basado en ZnCl<sub>2</sub> (pH 5,7). Se reportó que los recubrimientos compuestos presentan una mayor resistencia a la corrosión en medios ácidos como es el caso de una solución de (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH=3), comparados con los recubrimientos puros de Zn, y que los recubrimientos compuestos y sus propiedades se ven afectados en gran forma por la concentración de TiO<sub>2</sub>.<sup>42</sup>

Además de ello, Erten et al.<sup>43</sup> reportaron que los recubrimiento compuesto de Zn-TiO<sub>2</sub>, poseen propiedades tanto para mejorar la resistencia al desgaste y sus propiedades fotocatalíticas. Los recubrimientos compuestos de sistemas similares tienen, por ello, aplicaciones en la industria automovilística, microelectrónica y aeroespacial.<sup>22</sup>

Frade et al. emplearon la técnica de electrodeposición con corriente pulsante inversa de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub>, en esta investigación se observó que los recubrimientos compuestos tienen granos metálicos de menor tamaño que los de Zn.<sup>25</sup>

Camargo et al. emplearon la electrodeposición para obtener recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> sobre sustratos de acero a partir de baños de cloruros y sulfatos, obteniéndose una

incorporación de partículas de 0,53% y 0,78% de cada baño respectivamente. Se encontró además que la codeposición de partículas toma lugar preferentemente en baños basados en cloruros en un rango amplio de densidad de corriente (2-20 A/dm<sup>2</sup>).<sup>44</sup> En otra investigación, Camargo et al. depositaron recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños de cloruros libres de aditivos sin y con la influencia de ultrasonido. Dicha influencia se observó al obtener capas de Zn-TiO<sub>2</sub> homogéneas y compactas con mayor incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub>.<sup>45</sup>

Cabral-Miramontes et al. obtuvieron recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> por electrodeposición mediante inmersión en un baño ácido de cloruros a densidades de corriente de 0,05 y 0,10 A/cm<sup>2</sup>. La incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mejoró la resistencia a la corrosión del recubrimiento, especialmente a una densidad de corriente menor como 0,05 A/cm<sup>2</sup>.<sup>46</sup>

Daniyan et al. prepararon recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> por electrodeposición a partir de un baño de ZnCl<sub>2</sub>, al cual se le añadió KCl para mejorar la conductividad. Se observó que la incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub> aumentó en mayor medida la resistencia a la corrosión del recubrimiento a una densidad de corriente de 830 A/m<sup>2</sup> en comparación al recubrimiento elaborado a 560 A/m<sup>2</sup>.<sup>47</sup>

Sajjadnejad et al. emplearon la electrodeposición para obtener recubrimientos compuestos de Zn-TiO<sub>2</sub> utilizando diferentes concentraciones de TiO<sub>2</sub> (5, 10 y 15 g/L) a diferentes densidades de corriente (0,08; 0,1 y 0,12 A/cm<sup>2</sup>). En comparación con el recubrimiento de Zn, el recubrimiento compuesto de Zn-TiO<sub>2</sub> mostró granos más pequeños. Además de ello, se observó que el aumento en la concentración de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> originó una disminución en la velocidad de incorporación de las mismas.<sup>48</sup>

En la **Tabla 3**, se muestra un resumen de investigaciones previas en recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> preparados por proceso de electroco-deposición. Se puede observar que los electrolitos empleados están principalmente basados en baños de ZnCl<sub>2</sub> o ZnSO<sub>4</sub> y nanopartículas de TiO<sub>2</sub> (material de segunda fase), agente tampón de pH (ej. ácido bórico), sales inertes (KCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaCl) y diversos aditivos como como tiourea, SDS, CTAB, EDTA-2Na (sal disódica del ácido etilendiamino tetraacético).

**Tabla 3** Investigaciones en preparación de recubrimientos compuestos Zn-TiO<sub>2</sub>

Sistema	Tipo de baño	T (°C)	Partículas en el baño	Densidad de corriente	Tipo de agitación	Incorporación de partículas	Ref.
Zn-TiO <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> 120 g/L; KCl 30 g/L; TiO <sub>2</sub> 20 g/L; 1,4-butanodiol 0,5 g/L ; cloruro de cetilpiridinio 0,5 g/L y 10 g/L de tiourea.	70°C	20 g/L de TiO <sub>2</sub>	560 y 830 A/m <sup>2</sup> por 20 min	400 rpm	4,3% en peso (medido por EDS)	49
Zn-TiO <sub>2</sub>	ZnCl <sub>2</sub> (90 g/l), KCl (100 g/l), Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O (10 g/l), EDTA-2Na (4 g/l), H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> (35 g/l)	25°C	2 g/L de TiO <sub>2</sub>	0,05 y 0,10 A/cm <sup>2</sup>	Agitación por burbujeo de aire	No reportado	46
Zn-TiO <sub>2</sub>	ZnSO <sub>4</sub> 0,4 M, Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,4 M, H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,4 M, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,02 M, CTAB 2 g/L	30°C	1 o 4 g/L de TiO <sub>2</sub>	3 A/dm <sup>2</sup>	Agitación magnética 250 rpm	8,56 y 8,22 μm de los baños con 1 y 4 g/L de TiO <sub>2</sub>	43
Zn-TiO <sub>2</sub>	0,10 mol/dm <sup>3</sup> ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 0,20 mol/dm <sup>3</sup> MgSO <sub>4</sub> , y 0,15 mol/dm <sup>3</sup> H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	25°C	10 g/dm <sup>3</sup> de TiO <sub>2</sub>	19 mA/cm <sup>2</sup>	Agitación mecánica: 150 rpm	0,92% TiO <sub>2</sub> en peso (medido con la técnica EDS)	25
Zn-TiO <sub>2</sub> -WO <sub>3</sub>	30 g/L de KCl, 8-15 g/L de WO <sub>3</sub> , 120 g/L de ZnCl <sub>2</sub>	70°C	20 g/L de TiO <sub>2</sub>	560-830 A/m <sup>2</sup>	400 rpm	5,08% en peso (medido por EDS)	47
Zn-TiO <sub>2</sub>	200 g/L de ZnSO <sub>4</sub> 80 g/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40 g/L de NaCl	40°C	5 g/L de TiO <sub>2</sub>	Corriente continua de 3 A/dm <sup>2</sup>	300 rpm	5,58% en peso (medido por EDS)	50
Zn-TiO <sub>2</sub>	200 g/L de ZnSO <sub>4</sub> 80 g/L de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 40 g/L de NaCl	40°C	3,5; 5; 6,5 g/L de TiO <sub>2</sub>	2; 3; 4; 5 A/dm <sup>2</sup>	300 rpm	4,0% en peso	51
Zn-TiO <sub>2</sub>	Zn 75 g/L K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 50 g/L , ácido bórico 10 g/L, ZnSO <sub>4</sub> 75 g/L	40°C	TiO <sub>2</sub> 7-13 g/L,	2 A/dm <sup>2</sup>	200 rpm	No reportado	52
Zn-WO <sub>3</sub>	200 g/L de ZnSO <sub>4</sub> , 40 g/L, de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 8 g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0,05 g/L de CTAB	25°C	0,5 y 1 g/L de WO <sub>3</sub>	4 A/dm <sup>2</sup>	300 rpm	No reportado	53
Zn-TiO <sub>2</sub>	62,7 g/L de ZnCl <sub>2</sub> 0,46 M, 204,8 g/L de KCl 2,75 M, 25 g/L de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> 0,40 M,	21° C	15 g/L de polvo de TiO <sub>2</sub> P25	2, 4, 6, 10 and 20 A/dm <sup>2</sup>	600 rpm (RDE)	0,6% en peso	45
Zn-TiO <sub>2</sub>	200 g/L de ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, 20 g/L de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> , 0,3 g/L de SDS	25° C	0; 5; 10; 15 g/L de TiO <sub>2</sub>	0,8; 0,10; 0,12 A/cm <sup>2</sup>	250 rpm	No reportado	48

Los parámetros de deposición que como la densidad de corriente y el tipo de agitación para los trabajos en el tema se reportan también en la tabla. Las deposiciones se realizaron usualmente en el rango de densidades de corriente entre 2 y 5 A/dm<sup>2</sup>. Con respecto a la agitación (convección) del baño, se empleó diversas técnicas como agitación magnética

(entre 150 y 400 rpm)<sup>43,25</sup>, agitación por burbujeo de aire<sup>46</sup>, agitación por ultrasonido<sup>45</sup>, entre otros.

El grado de incorporación de partículas fue de entre 4 y 5 % de porcentaje en peso, valores obtenidos principalmente por la técnica de EDS (fluorescencia de rayos X por energía dispersiva). Sin embargo, la técnica EDS podría, en algunos casos, cuantificar no solo la incorporación de partículas en la matriz metálica sino también las partículas que solamente están adsorbidas en la superficie. Por lo tanto, la técnica EDS podría cuantificar mayor contenido de partículas que lo que realmente se considera la concentración de partículas incorporadas. Se ha reportado además el uso de la técnica radiofrequency-GDOES (espectrometría de emisión óptica por descarga luminiscente). Esta permitió registrar que la incorporación homogénea de las partículas de TiO<sub>2</sub> a través de todo el recubrimiento de Zn.<sup>25</sup> Los trabajos mencionados reportan estudios sistemáticos para alcanzar grados óptimos de parámetros de deposición tales como densidad de corriente, temperatura del baño, concentración de las partículas en el baño y la velocidad de agitación. Debido a su alta energía superficial, las partículas tienden a aglomerarse fácilmente, por lo cual, hay mucho enfoque en procurar una dispersión uniforme de partículas en el baño.<sup>50,25,41</sup>

Según los resultados reportados se observó que la incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub> generalmente inhibe el crecimiento del Zn, presentándose con granos de menor tamaño en comparación a cuando se deposita el metal puro.<sup>25</sup> Se observó además un aumento de la tendencia a la aglomeración debido a una mayor concentración de partículas y que mejoró resistencia a la corrosión.<sup>43</sup> En adición a ello, la resistencia al desgaste mejoró al usar las partículas de TiO<sub>2</sub> como refuerzo de la matriz metálica de Zn.<sup>43, 41,49</sup>

Debido a que se ha reportado, en diversas investigaciones, que la cantidad de incorporación de partículas es relativamente baja o está sujeta a fuentes de error en su cuantificación como se comentó previamente.<sup>25,45</sup> Es necesario investigar rutas de síntesis que promueva la co-deposición de TiO<sub>2</sub>. Por ejemplo, Khan et al<sup>54</sup> estudiaron el sistema Zn-SiO<sub>2</sub> y demostró que la modificación de superficie de partículas de SiO<sub>2</sub> con cisteamina mejoró de 1 a 2% de porcentaje en volumen, la incorporación de partículas en la matriz de zinc. Esto se atribuyó a la presencia grupos funcionales como el tiol en su estructura, pues los átomos de azufre pueden interactuar con el Zn y por ende, incorporarse bien a la matriz metálica.<sup>54</sup>

Se planea emplear de aditivos en los baños de deposición, que sean moléculas con presencia de azufre y/o el grupo tiol (ej. L-cisteína, N-acetilcisteína, tiourea). Anteriormente, se ha reportado que la inclusión de partículas de SiO<sub>2</sub> modificadas con moléculas como

ditioxamida o cisteamina puede ser una estrategia de incrementar la incorporación de partículas en la electro-codeposición, debido a que cuentan con grupos funcionales como el tiol que pueden tener afinidad química con el zinc y por ende incorporarse a la matriz metálica.<sup>54</sup> Las moléculas L-cisteína y N-acetilcisteína que se planean utilizar como aditivos en esta investigación, presentan dicho grupo funcional también. Se ha observado que los tioles pueden formar enlaces metal-azufre con muchos metales incluidos el zinc y en investigaciones previas se ha observado que incluir aditivos con tal estructura aumenta la incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub>.<sup>54</sup> El aditivo de tiourea tendrá un rol comparativo, ya que no tiene un grupo funcional tiol pero si un átomo de S presente en su estructura. Se espera observar que las moléculas orgánicas que se están usando como aditivos, actúen como un agente de acople entre Zn y TiO<sub>2</sub>, que permita una mejor adsorción de las nanopartículas y así mejorar el porcentaje de incorporación de las mismas.<sup>55</sup>

### 3. OBJETIVOS

#### 3.1. Objetivo general

Preparar recubrimientos de zinc reforzados con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> mediante el proceso de deposición electrolítica que usa electrolitos basados en ZnCl<sub>2</sub> y partículas comerciales dispersas de TiO<sub>2</sub>. Se empleará L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea como aditivos de baño electrolítico con el fin de estudiar su influencia en el porcentaje de incorporación de partículas en el recubrimiento. Se caracterizarán los depósitos en cuanto a su morfología, estructura y composición química (concentración en porcentaje de partículas incorporadas) y resistencia a la corrosión en NaCl 3,5%.

#### 3.2. Objetivos específicos

- Preparar recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> mediante la técnica de deposición electrolítica a partir de dispersiones de electrolitos basados en ZnCl<sub>2</sub> y partículas de TiO<sub>2</sub> con diversas densidades de corriente y bajo control de la hidrodinámica del baño (agitación).

- Estudiar el efecto del tipo y concentración de aditivos en baños electrolíticos en el proceso de deposición de nano partículas de TiO<sub>2</sub>. Se empleará como aditivos: L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea.
- Caracterizar los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> en lo que respecta a su morfología, microestructura, composición química y resistencia a la corrosión en NaCl 3,5 %.

#### 4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

##### 4.1. Reactivos y materiales

Los reactivos usados para la investigación fueron los siguientes:

- Nanopartículas de TiO<sub>2</sub> 99,5%, SIGMA-ALDRICH, tamaño primario promedio: 21 nm grado puriss
- Ácido bórico granular (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) 100,4%, J.T.Baker, grado ACS
- Hidróxido de sodio (NaOH) 98,4 %, J.T.Baker grado ACS
- L-Cisteína 97%, SIGMA-ALDRICH grado FG
- N-acetilcisteína 99%, SIGMA-ALDRICH grado Sigma
- Tiourea 99%, SIGMA-ALDRICH grado ACS
- Cloruro de zinc (ZnCl<sub>2</sub>) SIGMA-ALDRICH grado ACS, ≥ 97%
- Cloruro de potasio (KCl) SIGMA-ALDRICH grado ACS, 99,0 – 100,5 %
- Hidróxido de potasio (KOH) Merck, esferas para análisis, ≥ 85%
- Ácido clorhídrico (HCl) 37% Merck para análisis, grado ACS
- Acetona para limpieza de sustratos
- Etanol para limpieza de sustratos

Los materiales e instrumentación usados fueron los siguientes:

- Sustratos de acero al carbono, Q Panel, tipo QD-2-3.5.
- Acero ISO 1514 tipo 3, ASTM A1008, D609 tipo 3, SAE QQ-S-698 con forma circular (corte por láser), diámetro de 25 mm y espesor de 0,51 mm
- Porta electrodo de teflón con contacto eléctrico de acero inoxidable
- Placa de Zn al 99,95% (ánodo)
- Papel SiC grado 240 y 600
- Papel Whatman 602 H de diámetro 185 mm
- Electrodo de referencia Ag/AgCl, NaCl (3 M) marca ALS RE-1B XI495

## 4.2. Equipos

Los equipos usados fueron los siguientes:

- Potenciostato/galvanostato Autolab/PGSTAT 302N equipado con software electroquímico NOVA versión 2.1.6
- Electrodo de disco rotatorio EGEG PARC Modelo 686
- Homogenizador VWR 200
- Baño de ultrasonido Elmasonic P 30H D-78224
- Balanza analítica Sartorius Lab Instruments GmbH 8 Co.
- Plancha de calentamiento y agitación Thermo Scientific Modelo: SP131320-33Q
- pH metro Metrohm 827 pH lab con electrodo combinado de vidrio
- Máquina de desbaste y pulido Buehler

## 4.3. Procedimiento de síntesis por co-deposición electrolítica

### 4.3.1. Caracterización del material de segunda fase (nanopartículas de TiO<sub>2</sub> comerciales)

Se utilizaron las nanopartículas comerciales AEROXIDE<sup>®</sup> de TiO<sub>2</sub> P25 SIGMA-ADLRICH, tamaño promedio de 21 nm, y caracterizaron las mismas. El estudio de la morfología se llevó a cabo mediante microscopía de barrido electrónico (SEM) con un equipo Hitachi 4800. La muestra se trabajó mediante una dispersión de partículas de TiO<sub>2</sub> en etanol. Posterior a ello, se depositó una pequeña cantidad sobre una cinta de carbono adherida al portamuestras mediante el método de goteo (drop casting). En adición a ello, para la evaluación de la resolución de imágenes, se depositó una capa delgada de oro a la muestra de TiO<sub>2</sub> con el fin de mejorar su conductividad eléctrica.

La estructura cristalina de las partículas de TiO<sub>2</sub> se analizaron por el método de difracción de rayos X con el equipo BrukerD8 Discover equipado con radiación Cu K $\alpha$ . La muestra fue medida directamente (como polvo) y el rango investigado para  $2\theta$  fue de 10° a 120°.

#### 4.3.2. Preparación del baño electrolítico

##### Preparación del baño electrolítico basado en $ZnCl_2$

La composición química del electrolito basado en  $ZnCl_2$  se muestra en la **Tabla 4**. Para su preparación se disolvieron las cantidades apropiadas de sales de  $ZnCl_2$ ,  $KCl$ , así como el  $H_3BO_3$  en un vaso de precipitados con agua destilada y se sometió a calentamiento a  $40^\circ C$  bajo agitación magnética. Se enrasó la solución en una fiola de 1 L y luego se procedió a filtrar la misma con papel Whatman 602H. Se midió el pH del electrolito en un potenciómetro equipado con electrodo combinado de vidrio para luego fijar el pH de la solución a un valor de 5,3 con solución de  $KOH$  1 M.

**Tabla 4** Composición del baño para la electrodeposición del recubrimiento compuesto

Componente	Concentración (g/L)
$ZnCl_2$	62,70
$KCl$	204,81
$H_3BO_3$	25,00
Aditivos: L-Cisteína, N-Acetilcisteína, tiourea	0,50; 0,75; 1,00

##### Preparación del electrolito con nanopartículas de $TiO_2$

Se pesó una cantidad adecuada de partículas de  $TiO_2$  y se mezcló con el electrolito de  $ZnCl_2$  previamente preparado para dar lugar a una suspensión de concentración de 15 g/L de  $TiO_2$ . Luego se dispersó la mezcla por 5 minutos con el homogeneizador VWR 200 en nivel 4 (22000 rpm) como se observa en la **Figura 9**. Luego, la suspensión se llevó a un baño de ultrasonido por 10 minutos (37kHz, 100% potencia). Finalmente, se midió el pH de la solución con el potenciómetro y se fijó el mismo a un valor de 5,3 con una solución de  $KOH$  1 M.



**Figura 9** Dispersión partículas de  $\text{TiO}_2$  en electrolito basado en  $\text{ZnCl}_2$  con el homogeneizador VWR 200.

En el caso del uso de baños electrolíticos con presencia de aditivos, estos se adicionaron las cantidades necesarias según lo indicado en la **Tabla 4** y se esperó al menos 1 hora en agitación hasta que el pH alcance el estado estacionario. Luego de ello el pH del baño se volvió a ajustar al valor de 5,3 tras la disolución del aditivo con solución de KOH 1 M o HCl 1M.

#### 4.3.3. Limpieza y preparación del sustrato (acero de bajo carbono) y el ánodo

Se trabajó con sustratos de acero de forma circular de diámetro 2,5 cm, cuya área activa (delimitada por un o-ring) es de  $1,77 \text{ cm}^2$ . El acabado superficial del área activa fue obtenido mediante lijado con papel SiC 240 y SiC600 en una máquina de desbaste.

Se desengrasaron los sustratos con acetona por frote con hisopo. Luego se procedió a la limpieza química (decapado) por inmersión en HCl 1:1 por 30 segundos. Se procedió a enjuagar el sustrato con dos ciclos de inmersión de aprox. 5 segundos en abundante agua destilada y un enjuague final por chorro con agua destilada. Se secó rápidamente el sustrato con un papel toalla, se midió su masa inicial en una balanza analítica y se colocó en un portaelectrodo como se observa en la **Figura 10**.



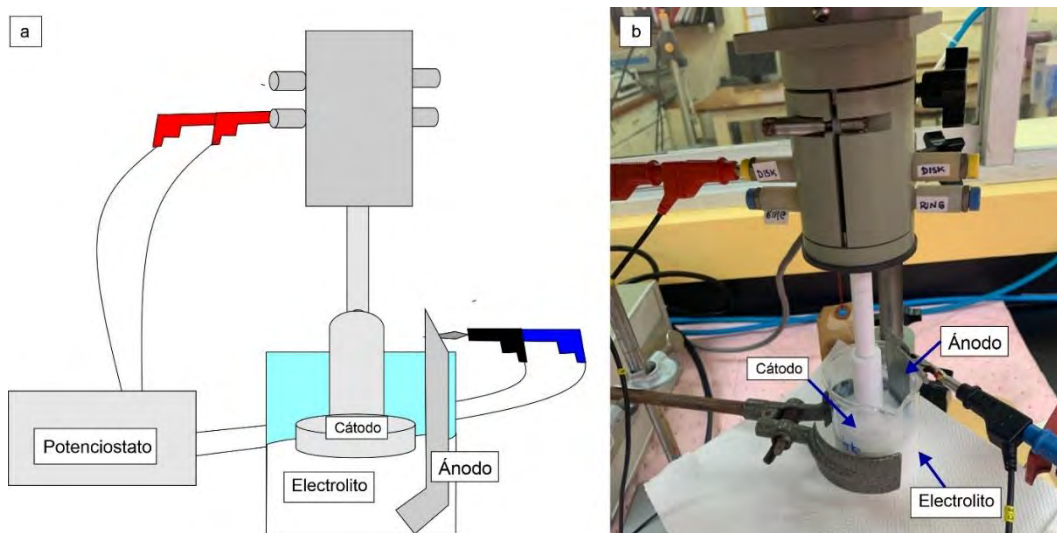
**Figura 10** Portaelectrodo de teflón con contacto metálico interno y sustrato de acero.

Se limpió una placa de Zn (ánodo) mediante lijado al agua con papel SiC N° 600 y se enjuagó con agua destilada en un baño de ultrasonido. Luego activó la superficie del ánodo mediante inmersión una solución de HCl 0,1 M por 5 segundos y posterior enjuague a chorros con agua destilada.

#### 4.3.4. **Deposición de recubrimientos por electro-co-deposición electrolítica**

El proceso de deposición se llevó a cabo en una celda electrolítica de dos electrodos. Se empleó un electrodo de disco rotatorio (RDE) como cátodo y una placa de zinc como ánodo. El RDE se empleó con el fin de asegurar las condiciones hidrodinámicas del electrolito (mantener agitación (convección) controlada y reproducible). La **Figura 11a** muestra una representación esquemática del arreglo experimental mientras que la **Figura 11b** muestra una imagen fotográfica del arreglo experimental.

Se colocó el sustrato de acero dentro el portaelectrodo (ver **Figura 10**) y este a su vez se insertó en el brazo del dispositivo RDE. Luego se colocaron 70 mL de baño electrolítico con partículas a la celda y se sumergieron el ánodo y cátodo en el baño. Se conectaron tanto el electrodo de trabajo (cátodo) y placa de zinc (ánodo) al potencióstato/galvanostato mediante cables y conectores tal como se observa en la **Figura 11b**.



**Figura 11** Arreglo experimental para la electro co-deposición de Zn-TiO<sub>2</sub>: a) representación esquemática de la celda electrolítica de dos electrodos y b) imagen fotográfica del arreglo experimental.

Se llevó a cabo la electrodeposición en régimen galvanostático (a corriente constante) de los recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> de acuerdo a los parámetros y condiciones indicados en la **Tabla 5**.

Los tiempos de deposición se ajustaron de manera que la densidad de carga eléctrica sea de 36 coulomb/cm<sup>2</sup> y se mantenga constante en todos los casos. Por ejemplo, al trabajar con una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>, se aplica una corriente continua de - 0,0354 A durante 1800 segundos.

**Tabla 5:** Parámetros de la electrodeposición de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub>

Condiciones y parámetros de deposición electrolítica	
pH del baño	5,30
Temperatura del baño	temperatura ambiente (22°C)
Cátodo	disco de acero al carbono
Área activa del cátodo	1,77 cm <sup>2</sup>
Ánodo	placa de Zn
Densidad de corriente	2, 4, 10 y 20 A/dm <sup>2</sup>
Tipo de corriente	continua (DC)
Densidad de carga eléctrica	36 Q/cm <sup>2</sup>

Al término de la deposición se retiró el portaelectrodo y se extrajo la muestra. Se enjuagó con agua destilada y luego se limpia por dos minutos en un baño de ultrasonido para remover partículas que pudieran encontrarse adheridas a la superficie. Luego de ello, se hizo un enjuague con agua destilada y luego se sumergió en etanol y finalmente se secó con aire tibio. Se registró la masa de la muestra, así como el pH del baño luego de la deposición.

#### 4.4. Estudio de la cinética de deposición por voltametría de barrido lineal (LSV)

Se estudió la cinética de la electrodeposición del zinc a partir de electrolitos basados en  $ZnCl_2$  en ausencia y presencia de nanopartículas de  $TiO_2$ , así como en la ausencia y presencia de aditivos de baño (L-cisteína, N-acetilcisteína, tiourea) a diferentes concentraciones (0,5 g/L y 1 g/L) mediante estudios de LSV.

Para la medición, se empleó una celda electroquímica de arreglo de tres electrodos. El electrodo de trabajo (working electrode, WE) fue un electrodo de Pt de 4 mm de diámetro recubierto con una capa delgada de zinc (modificación hecha en el laboratorio); el electrodo de referencia, Ag/AgCl, NaCl 3 M mientras que el contraelectrodo fue la placa de zinc. La modificación del WE con una capa delgada de zinc fue llevada a cabo por deposición electrolítica a corriente constante de 0,0025 A durante 30 segundos. La **Figura 12** muestra el arreglo experimental.



**Figura 12** Arreglo experimental para el estudio de la cinética de la deposición por voltametría de barrido lineal

Las condiciones empleadas para los ensayos LSV se muestran en la **Tabla 6**.

**Tabla 6** Condiciones y parámetros para el estudio de la cinética de deposición de zinc mediante de ensayos de voltametría de barrido lineal (LSV)

Electrodo de trabajo	Pt
Área activa del sustrato de acero	0,1257 cm <sup>2</sup>
Contraelectrodo	Zn
Electrodo de referencia	Ag/AgCl, NaCl 3 M
Rango de voltaje	0 a 1,8 V vs OCP
Tiempo	300 segundos
Velocidad de barrido	0,01 V/s

#### 4.5. Caracterización morfológica, composición química y microestructural de los recubrimientos

Los estudios de caracterización descritos en esta sección se llevaron a cabo en el Centro de Caracterización de Materiales (CAM-PUCP).

La caracterización de la morfología y el análisis de composición química de los depósitos se estudió con un microscopio electrónico de barrido (SEM) FEI Quanta 650 equipado con detector de energía dispersiva (EDS). En el análisis EDS, un haz de electrones se dirige a la muestra y los electrones del haz primario atraviesan la misma e interactúan con los átomos presentes en ella. Esta colisión de electrones deja un espacio en la órbita del átomo. De aparecer un espacio vacío en niveles bajos, bajan electrones de otros niveles lo cual genera una liberación de energía que es medida por el detector de EDS.<sup>56</sup>

La **Figura 13** muestra el posicionamiento de la muestra para el estudio. La distancia entre la cámara y la muestra fue de 10 mm. Para el análisis se empleó un voltaje de aceleración de 30,00 kV, un spot de 3,00 y una presión menor a  $10^{-4}$  Torr.

Se pudieron obtener micrografías a distintas magnificaciones (5 Kx, 10 Kx, 20 Kx y 50 Kx y 100 Kx) para el estudio de la morfología de superficie de los recubrimientos. El análisis de la composición química elemental del recubrimiento se realizó por medio del detector de energía dispersiva (EDS) del SEM. El porcentaje de Ti obtenido tras el análisis fue empleado para calcular, por estequiometría, la concentración de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> co-depositadas. Este porcentaje de incorporación de partículas fue relacionado posteriormente con las propiedades y características de los recubrimientos obtenidos. En el **Anexo 04** se detalla el procedimiento del cálculo de la concentración de TiO<sub>2</sub> para los ensayos analizados.



**Figura 13** Posicionamiento de la muestra en el microscopio de barrido electrónico (SEM) con detector de energía dispersiva (EDS)

Por otro lado, la microestructura de los depósitos fue estudiada con un difractómetro de rayos X (XRD) Bruker D8 Discover. La muestra se colocó en un portamuestra de manera que esté bien centrada y alineada (ver **Figura 14**), se aseguró y cerró la cámara. El análisis de difractogramas y elaboración de gráficos fue llevado a cabo con el software Difrac Eva y OriginLab respectivamente. Para el análisis se empleó una corriente de 40 mA y un ánodo de cobre. El tamaño de paso fue de  $0,02^\circ$ , el ángulo  $2\theta$  tuvo un rango de  $20^\circ$  a  $100^\circ$  y la muestra realizó una rotación por segundo.

La textura cristalográfica de los recubrimientos fue estudiada mediante un análisis de orientación de cristalitas. Para ello se determina el coeficiente relativo de textura (relative texture coefficient, RTC) a partir de los datos obtenidos en los difractogramas según la **Ecuación 6**, donde  $hkl$  es la orientación relativa al polvo de zinc,  $I_{hkl}$  son las intensidades de difracción de  $hkl$  medidas en el difractograma del depósito, e  $I_{hkl}^0$  son las intensidades de una muestra estándar de Zn en polvo orientado aleatoriamente. La sumatoria en el denominador se toma para las ocho líneas visibles en el patrón de difracción. Por ello, una orientación preferente se indicará con un valor de  $RTC \geq 12,5\%$  y la fuerza de la orientación es máxima cuando el RTC se aproxima al valor de  $100\%$ .<sup>57</sup>

$$RTC_{hkl} = \frac{I_{hkl}/I_{hkl}^0}{\sum_i^8 I_{hkl}/I_{hkl}^0} \times 100\% \quad (\text{Ecuación 6})$$



**Figura 14** Muestra posicionada en el difractor de rayos X.

#### 4.6. Estudio de la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl 3,5%

Los ensayos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos. La muestra fue el electrodo de trabajo, el electrodo de referencia el sistema Ag/AgCl, KCl 3M y una barra de Pt el electrodo auxiliar. Se trabajó con un potenciostato AUTOLAB 302N. Las técnicas empleadas fueron la medición de potencial de circuito abierto y ensayos de polarización catódica y anódica (Curvas de Tafel). Los datos se analizaron con el software Nova 2.5. La **Tabla 7** brinda los parámetros empleados en los ensayos de corrosión.

**Tabla 7** Parámetros para los ensayos electroquímicos de velocidad de corrosión.

Medio corrosivo	NaCl 3,5%
Área de análisis	0,48 cm <sup>2</sup>
Electrodo de referencia	Ag/AgCl, KCl 3M
Electrodo de trabajo	Recubrimientos Zn y Zn-TiO <sub>2</sub>
Contraelectrodo	Alambre de platino
Tiempo de inmersión para determinar E <sub>corr</sub>	3600 s (1 hora)
Rango de polarización	(-250 mV hasta +250 mV) vs. OCP
Velocidad de barrido	0,17 mV/s
Temperatura	Temperatura ambiente

## 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

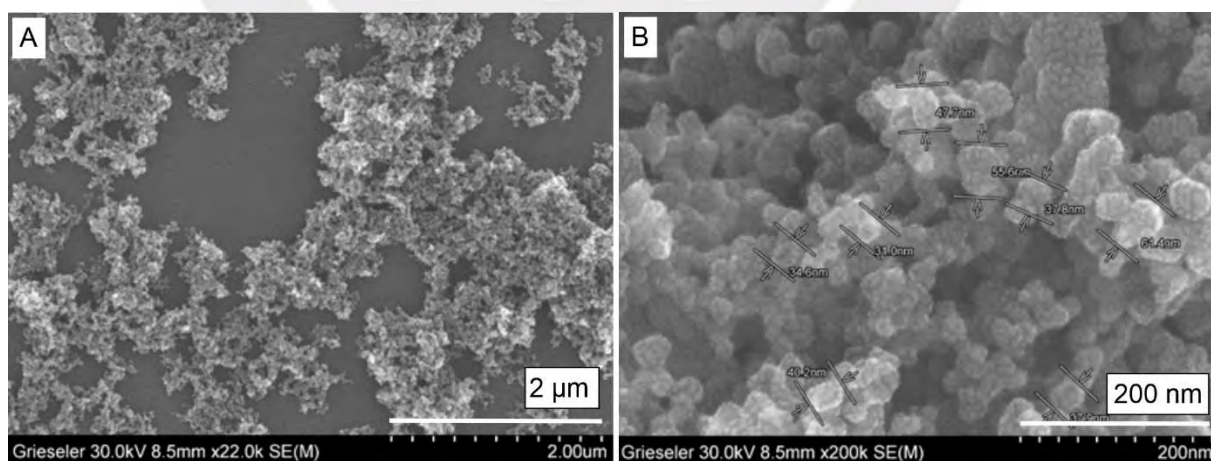
### 5.1. Caracterización de nanopartículas comerciales de TiO<sub>2</sub>

El producto AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 SIGMA-ADLRICH es un dióxido de titanio puro (TiO<sub>2</sub>) de partículas de tamaño nanométrico con un área de superficie específica alta y una estructura de agregados y aglomerados definida. Debido a su alta pureza, alta área de superficie específica y combinación de estructura cristalina de anatasa y rutilo, cuenta con muchas aplicaciones catalíticas y fotocatalíticas. La **Tabla 8** muestra las propiedades del producto AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25 SIGMA-ADLRICH.

**Tabla 8** Propiedades del producto AEROXIDE® TiO<sub>2</sub> P25

Propiedad	Valor
Pureza	99,9%
Tamaño primario promedio (TEM)	25 nm
Fase Rutilo	20% en peso
Fase Anatasa	80% en peso
Densidad	4,26 g/cm <sup>3</sup>

En la **Figura 15a**, se presenta la micrografía SEM a 30kX de magnificación en donde se observa que las partículas se encuentran aglomeradas. Por otro lado, a una magnificación de 200 kX como se observa en la **Figura 15b** se identifican partículas que forman parte de pequeños grupos aglomerados. Los diámetros de partícula primaria observados fueron de 31 nm a 61 nm.

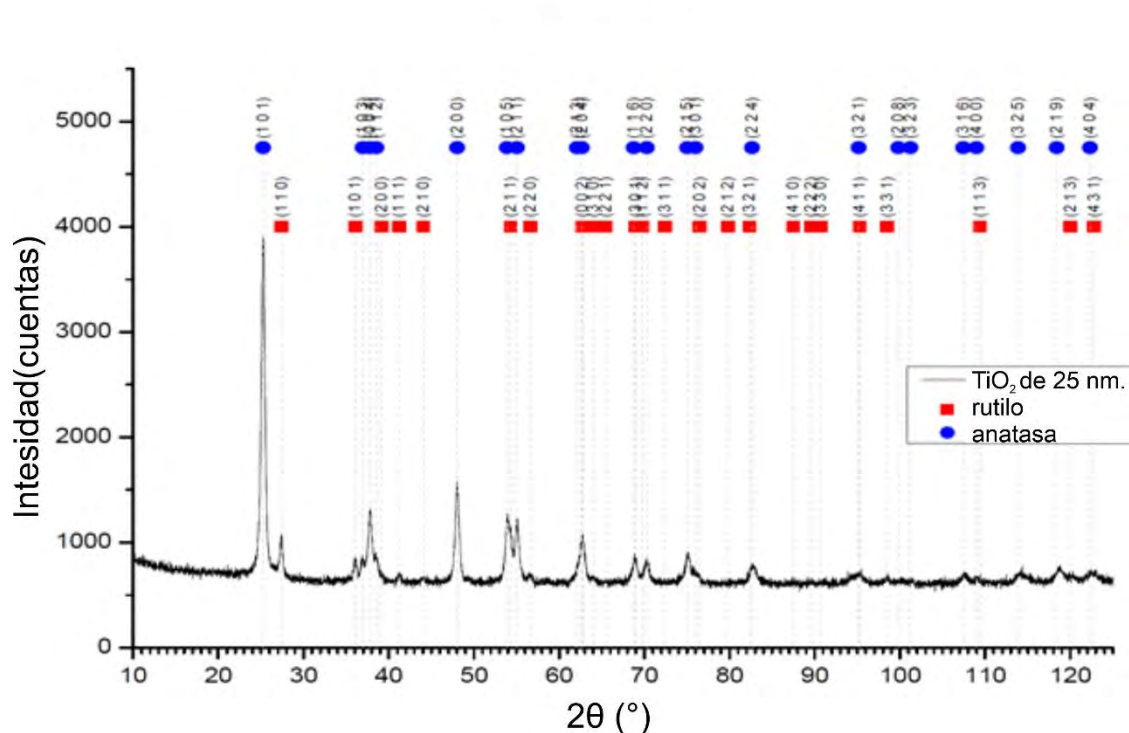


**Figura 15** Micrografía de barrido electrónico de partículas de TiO<sub>2</sub> a 22kX aumentos (a) y 200kX aumentos (b).

Con respecto a la estructura cristalina, TiO<sub>2</sub> existe en tres formas comunes: rutilo, la fase más termodinámicamente estable, anatasa, y brookita. Tanto rutilo como anatasa tienen una

geometría tetragonal. La **Figura 16** muestra el difractograma de rayos X de las nanopartículas comerciales de  $\text{TiO}_2$ . Es posible observar los picos característicos de las fases anatasa y rutilo de las nanopartículas mencionadas. Al no detectarse otros picos de difracción de otras sustancias cristalinas, se puede afirmar que el producto tiene un alto grado de pureza, pues de encontrarse estos otros picos, los referiríamos a la existencia de impurezas.

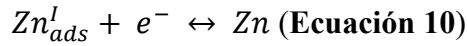
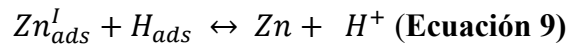
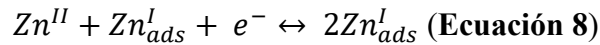
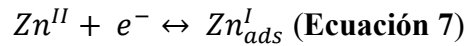
Para cuantificar el porcentaje en peso de cada una de las fases presentes en el polvo comercial, se trabajó con el método de análisis de Rietveld con el software TOPAS y se obtuvo una composición en peso de 87,1% de la fase anatasa y 12,9 % de la fase rutilo.



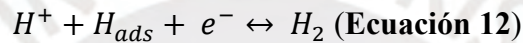
**Figura 16** Difractograma de rayos X de partículas comerciales de  $\text{TiO}_2$ .

## 5.2. Deposición de recubrimientos de Zn, Zn- $\text{TiO}_2$ sin y con aditivos: eficiencia de corriente y variación de pH del electrolito

Para el caso de electrolitos (baños) basados en  $\text{ZnCl}_2$  a pH ligeramente ácido (pH 5,3), el mecanismo de reducción electroquímica de zinc (II) que da lugar a la electrocristalización de zinc metálico parte de un proceso de reducción de Zn (II) a iones  $\text{Zn}^{\text{I}}_{\text{ads}}$  que están débilmente enlazados al metal y son capaces de difundirse en la superficie del electrodo. La **Ecuaciones 7** a la **10** describen las posibles reacciones que se llevan en el cátodo. La **Ecuación 9** y **10** presentan reacciones que contribuyen al crecimiento del depósito de zinc metálico<sup>58</sup>.

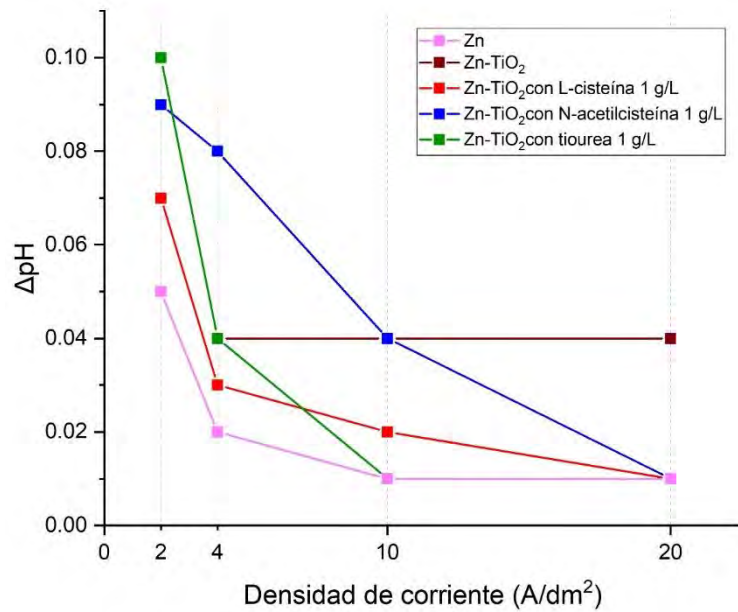


En el cátodo, el mecanismo propuesto considera que una fracción del electrodo está cubierta por átomos de hidrógeno adsorbido, los cuales son parcialmente consumidos para dar lugar a la evolución del hidrógeno como se observa en la **Ecuación 11** y **Ecuación 12**<sup>58</sup>:



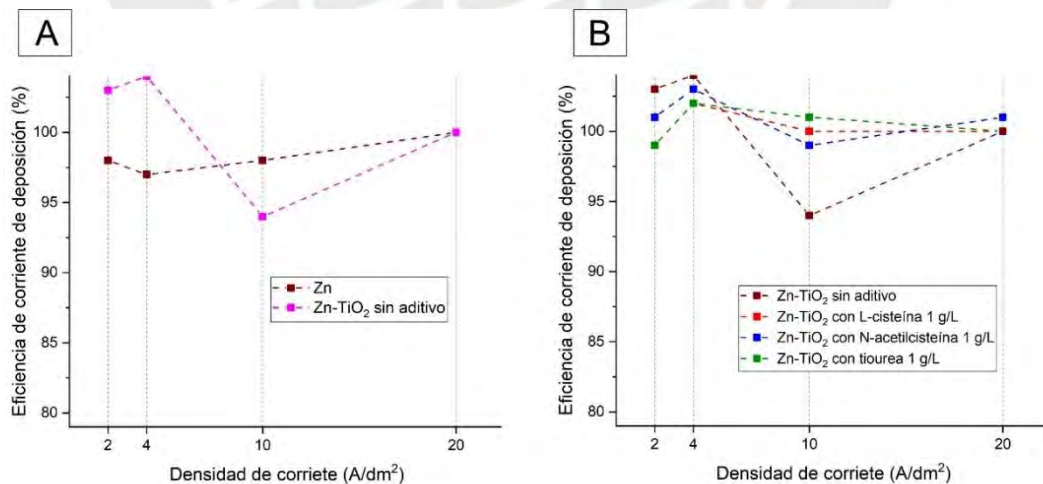
En la **Figura 17** se muestra el gráfico de la variación de pH del electrolito luego de transcurrida la deposición electrolítica ( $\Delta$ pH) a diversas densidades de corriente de deposición. Se observan ligeros incrementos de pH, menores a 0,1 unidades de pH, tras la deposición de los recubrimientos. Esto se debe a que paralelamente ocurre la reducción de los iones  $H^{+}$  a  $H_2$ , conocida como evolución de  $H_2$ , representada en la **Ecuación 11** y la **Ecuación 12**<sup>58</sup>. La reducción en la concentración en iones  $H^{+}$  reduce la acidez del baño y provoca un ligero aumento en el pH del electrolito.<sup>25</sup> Se observó una tendencia a mayor variación de pH para velocidades de deposición menores, lo cual puede deberse a que el mayor tiempo que tardó la formación del depósito permitió una mayor evolución de hidrógeno molecular, lo cual originó la reducción de más iones  $H^{+}$  y por ende menor concentración en el baño de estos, lo que finalmente causó un mayor valor de pH del electrolito tras realizar la deposición electrolítica. Se observó además que la variación en el pH disminuyó de manera más notoria con el aumento de la densidad de corriente para los depósitos con aditivos en comparación al recubrimiento de  $TiO_2$  sin aditivos.

Los valores de los de los datos obtenidos se encuentran en las tablas del **Anexo 02**.



**Figura 17** Variación del pH a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos compuestos de Zn, Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos.

En la **Figura 18a** se observa la variación de la eficiencia de corriente con la densidad de corriente de deposición para recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub>. Los baños ligeramente ácidos, como el basado en ZnCl<sub>2</sub> suelen mostrar valores altos de eficiencia de corriente<sup>59</sup>, cercanos al 100%, lo cual coincide con los valores obtenidos para ambas deposiciones tal como se observa en la **Figura 18a**.



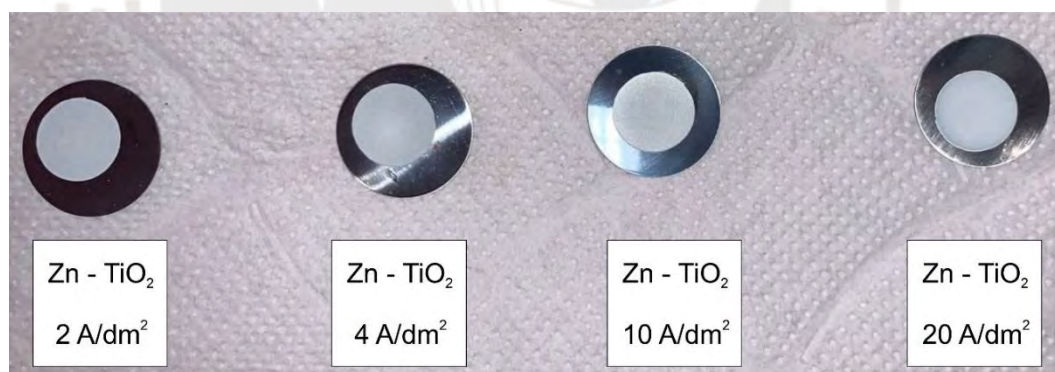
**Figura 18** Eficiencia de corriente a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos de A) Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> y B) Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos.

En la **Figura 18b** se observa la eficiencia de corriente de los depósitos de Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos. Como era de esperar para procesos de deposición de zinc a partir de electrolitos basados en ZnCl<sub>2</sub> y de pH ligeramente ácido, los valores de eficiencia de corriente, en términos generales son cercanos al 100% en la mayoría de los casos. Algunos valores obtenidos se encuentran ligeramente por encima de 100%. Esto podría estar relacionado a la variabilidad en las mediciones de masa de los recubrimientos tras la deposición. Dichas mediciones fueron efectuadas en condiciones donde se tuvo aire acondicionado y poseen cierto error que puede afectar los cálculos de eficiencia de corriente.

### 5.3. Aspecto visual y morfología de los recubrimientos de Zn, Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos

#### Recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> preparados por deposición electrolítica a partir de baños sin aditivos

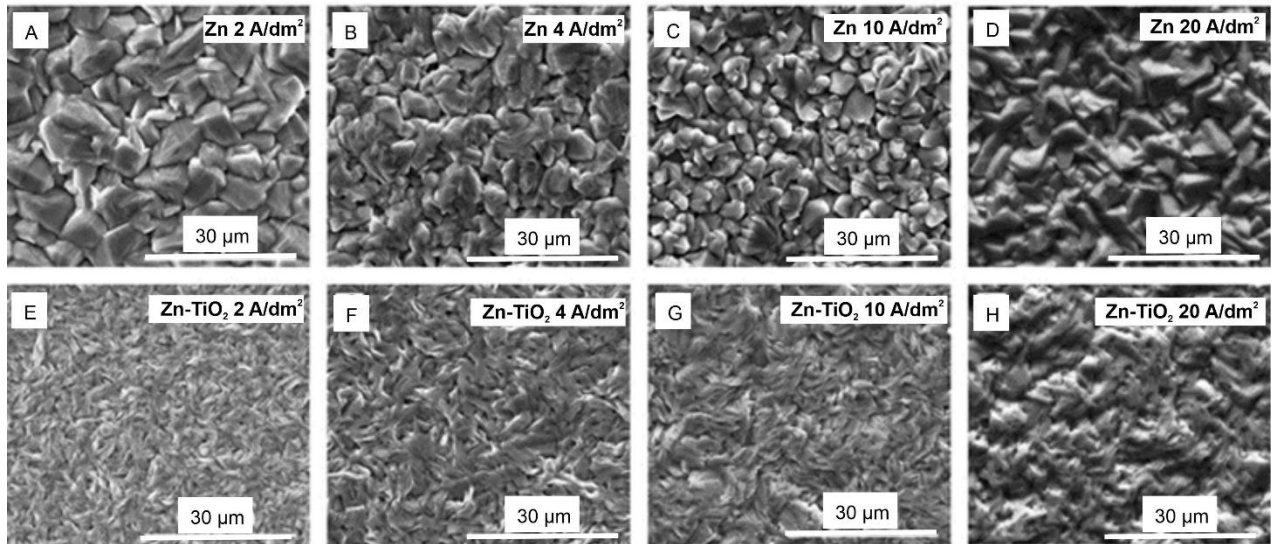
En la **Figura 19**, se observa una imagen fotográfica de los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> depositados a diferentes densidades de corriente. Estos presentan una apariencia uniforme y de color blanquecino brillante a nivel macroscópico.



**Figura 19** Imágenes macroscópicas de diferentes muestras de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> depositados sobre sustratos de acero de bajo carbono a diferentes densidades de corriente.

En electrolitos de zinc basados en sales de cloruro, se esperan observar granos metálicos más gruesos debido al carácter activador de los iones cloruros en comparación, por ejemplo a electrolitos cuya composición está basada en sales de sulfato.<sup>58</sup>

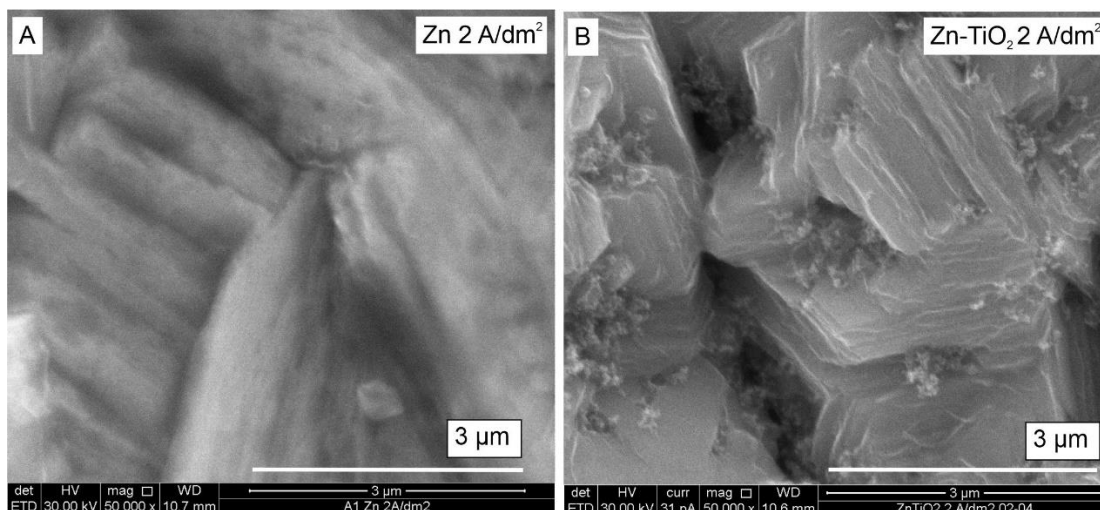
La **Figura 20** muestra micrografías de microscopía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn, así como de Zn-TiO<sub>2</sub> depositadas sobre sustratos de acero a diferentes densidades de corriente (2, 4 10 y 20 A/dm<sup>2</sup>).



**Figura 20** Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> preparados mediante electrodeposición galvanostática a diferentes densidades de corriente. Micrografías tomadas a 5 kX aumentos.

En el recubrimiento de Zn preparado a densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> (**Figura 20a**) se observa una estructura compacta, definida y de granos apilados. Dichas características son también observables en los demás recubrimientos de Zn depositadas con diversas densidades de corriente (**Figura 20a a Figura 20d**). Por otro lado, en el recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> (**Figura 20e**), es posible visualizar una morfología con granos de menor tamaño que en el recubrimiento de Zn. Dicho refinamiento de grano se observa para todas las densidades de corriente de deposición (**Figura 20e a Figura 20h**).

En la **Figura 21** es posible observar que los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> poseen poros en su morfología mientras que Zn muestra una estructura más compacta. En los poros del recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> es posible notar la presencia de las partículas de TiO<sub>2</sub>.



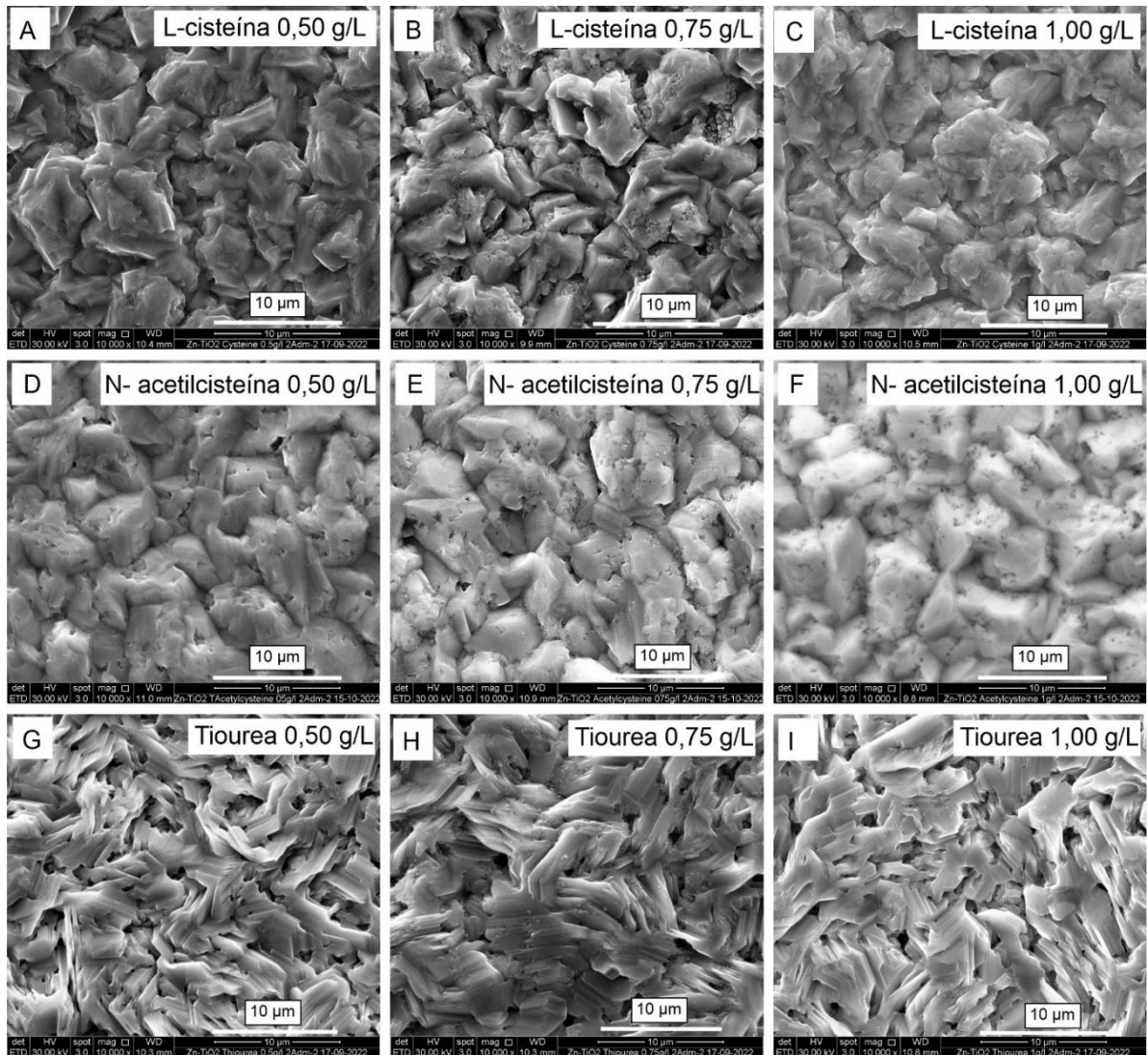
**Figura 21** Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> sin aditivos a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>. Micrografías tomadas a 50 Kx aumentos.

Los cambios observados tras la incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub> eran esperados pues durante el proceso de electrodeposición se sabe que los llamados inhibidores (moléculas, átomos o iones diferentes de Zn<sup>2+</sup>) tienen influencia en el proceso catódico y en consecuencia, tienen influencia en la morfología capas depositadas.<sup>44</sup> Por lo tanto, las nanopartículas de segunda fase (TiO<sub>2</sub>) estarían cumpliendo un rol similar ya que la morfología muestra cambios notables.

### **Recubrimientos Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivos**

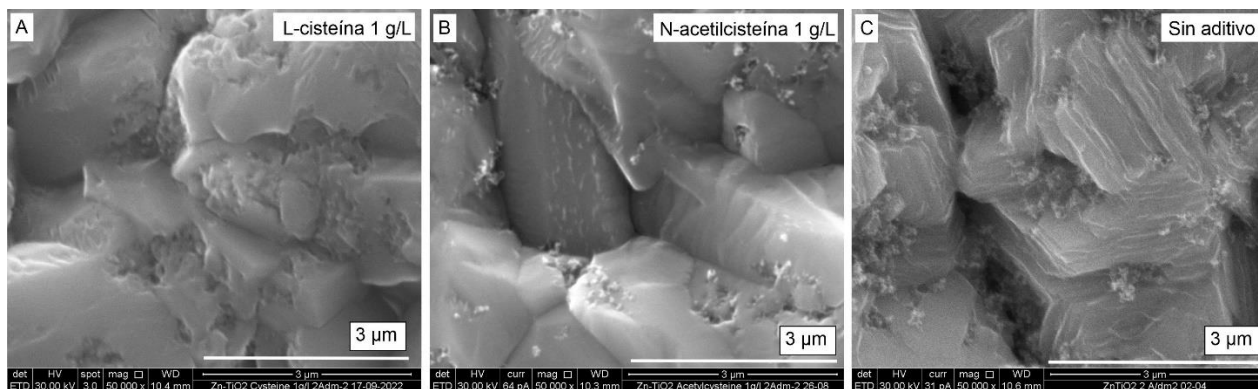
En la **Figura 22**, se muestra las micrografías de microscopía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> preparados a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup> en presencia de los aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a diferentes concentraciones (0,50; 0,75 y 1,00 g/L).

Se observa que, independientemente de la concentración de aditivo, los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> preparados con L-cisteína y N-acetilcisteína (**Figura 22a, b, c, d, e, f**) muestran estructuras más compactas en comparación a los recubrimientos preparados con aditivo de tiourea (**Figura 22g, h, i**). En la micrografía de los depósitos con aditivo de tiourea, se observan estructuras con porosidades, que no estuvieron presentes en los depósitos de L-cisteína y N-acetilcisteína



**Figura 22** Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivos a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>. Micrografías tomadas a 10 kX aumentos.

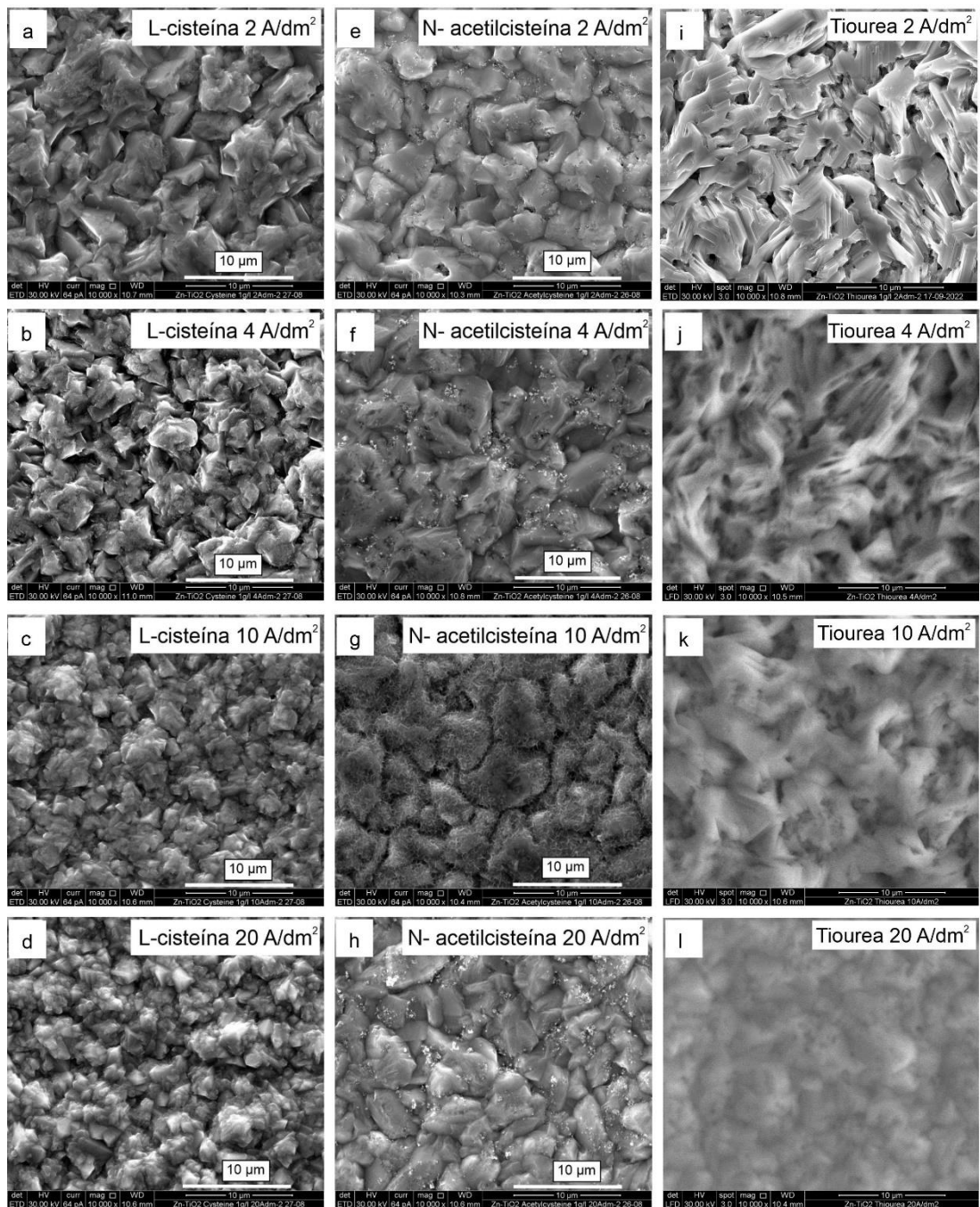
En adición a lo expuesto, las micrografías sugieren que las nano partículas se incorporan en una mayor área de superficie cuando se emplea L-cisteína (**Figura 23a**) y N-acetilcisteína (**Figura 23b**) a diferencia del recubrimiento preparado sin aditivos (**Figura 23c**). En la **Figura 23c** se observa que las partículas se ubican en los espacios entre los granos (poros) mientras que en el caso de las **Figura 23a** y **Figura 23b** se observa que las partículas están presentes en la superficie de los granos. Esto indicaría una buena interacción partícula-matriz que permite inferir que las moléculas tioladas cumplen un rol como agente de acople.<sup>55</sup>



**Figura 23** Micrografías de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> preparados por deposición electrofítica a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>:a) con L-cisteína (1g/L) en el baño de deposición y b) con N-acetilcisteína (1g/L) en el baño de deposición c) sin aditivos. Micrografías tomadas a 50 Kx aumentos.

En la **Figura 24** se muestra las micrografías de microscopía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a una concentración de 1 g/L depositadas sobre sustratos de acero a diferentes densidades de corriente (2, 4, 10 y 20 A/dm<sup>2</sup>). En el caso de recubrimientos con aditivos de L-cisteína a 2A/dm<sup>2</sup> (**Figura 24a**) y N-acetilcisteína a 2A/dm<sup>2</sup> (**Figura 24e**) es posible observar estructuras más compactas y uniformes en comparación al recubrimiento con tiourea (2A/dm<sup>2</sup>) (**Figura 24i**). Además de ello, la morfología que se observa para los recubrimientos con aditivos de tiourea es bastante similar a la que se observa en la **Figura 20** para los recubrimientos compuestos de Zn-TiO<sub>2</sub> sin aditivo.

Por otro lado, se observó mayor refinamiento de grano en los recubrimientos con aditivo de L-cisteína a densidades de corriente altas de 10 y 20 A/dm<sup>2</sup> (**Figura 24c y d**) en comparación a los recubrimientos con aditivo de N-acetilcisteína a diversas densidades de corriente (**Figura 24e, f, g, h**).

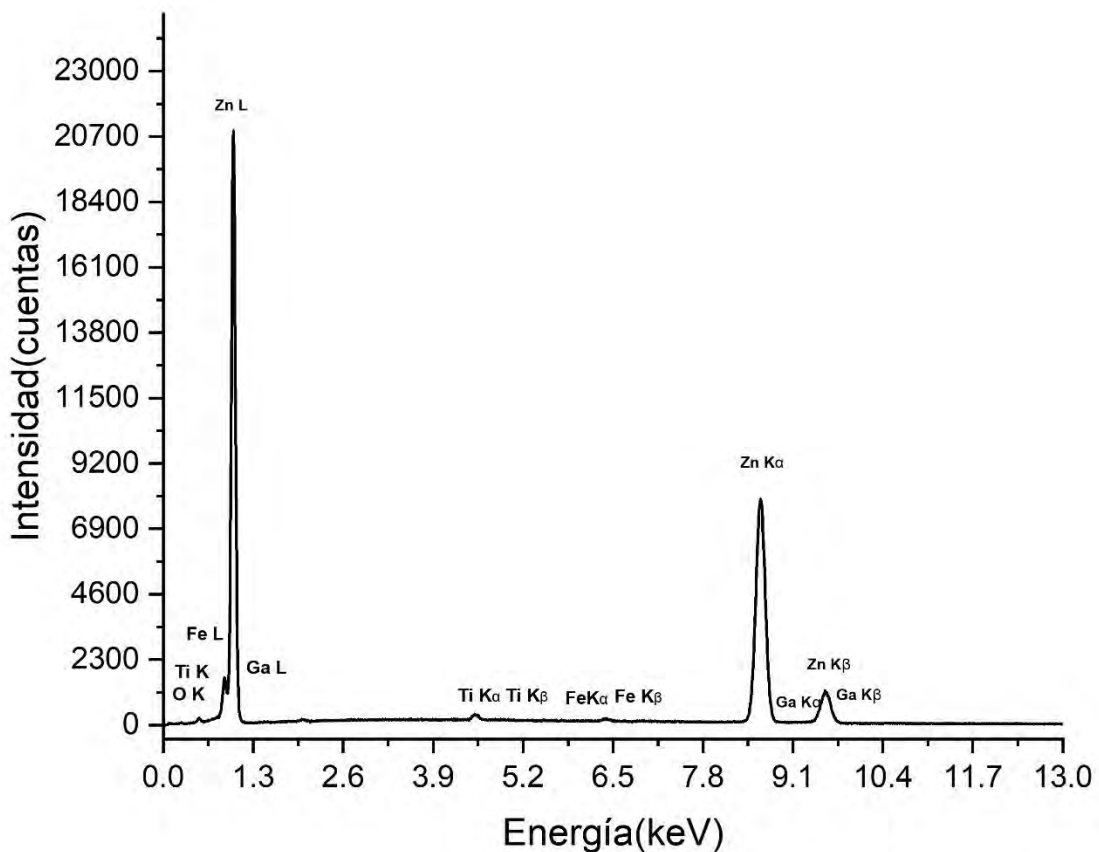


**Figura 24** Micrografía de barrido electrónico de recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivos preparados mediante electrodeposición galvanostática a diferentes densidades de corriente. Micrografías tomadas a 10 kX aumentos.

#### 5.4. Composición química de los recubrimientos y porcentaje de incorporación de partículas

Con el objetivo de determinar el contenido de nanopartículas de TiO<sub>2</sub> incorporadas en los recubrimientos, se estudió la composición química elemental de los recubrimientos Zn-TiO<sub>2</sub> se estudió mediante la técnica de EDS.

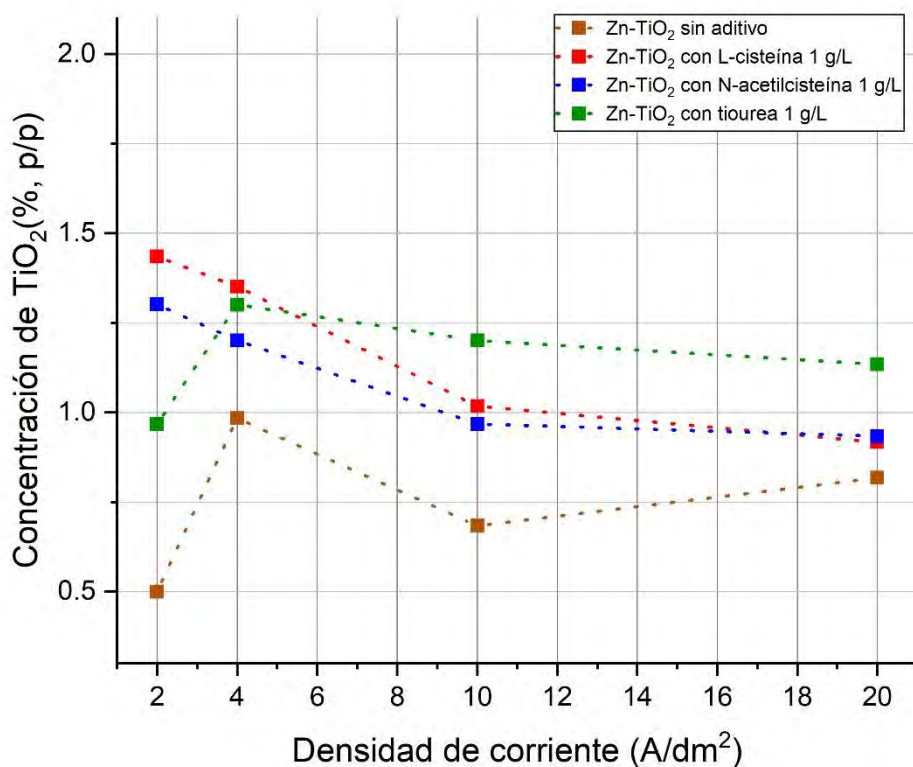
A partir de los espectros de EDS se pudo identificar y cuantificar la composición elemental de los recubrimientos. La **Figura 25** muestra, a manera de ejemplo, el espectro EDS de una muestra de recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> depositado mediante electrodeposición galvanostática a una densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>, en la cual se observaron los picos característicos de energía para los elementos Ti, Zn, O. Como era esperado, el pico Ti K<sub>α</sub> se ubicó próximo a 4,510 keV, el de Ti K<sub>β</sub>, a 4,931 keV, el de Zn K<sub>α</sub>, a 8,637 keV, el de Zn K<sub>β</sub>, a 9,570 keV, el de O K, a 0,523 keV, y las señales referentes al sustrato acero, Fe K<sub>α</sub>, a 6,403 y Fe K<sub>β</sub>, a 7,057.<sup>60</sup>



**Figura 25** Espectro EDS de un recubrimiento compuesto de Zn-TiO<sub>2</sub> preparado mediante electrodeposición galvanostática a 2 A/dm<sup>2</sup>.

Esta técnica permite determinar de manera cuantitativa el contenido de partículas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas en el recubrimiento compuesto. Tomando en cuenta los datos de concentración de Ti obtenidos por la técnica de EDS, es posible conocer el porcentaje de incorporación de partículas de  $\text{TiO}_2$  mediante cálculos estequiométricos. La composición elemental, en unidades de porcentaje en peso, y los cálculos de determinación de la concentración de  $\text{TiO}_2$  se detallan en el **Anexo 02** del presente manuscrito.

La **Figura 26** muestra el porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  para las muestras obtenidas a partir de baños de deposición de zinc con partículas de  $\text{TiO}_2$  a diferentes densidades de corriente sin y con el empleo de aditivos de baño. Para la electrodeposición de los recubrimientos compuestos de  $\text{Zn-TiO}_2$  con aditivo de L-cisteína y N-acetilcisteína se observó una clara de tendencia en la que conforme se aumenta la densidad de corriente, disminuye el porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  depositado en el recubrimiento. Esto fue un indicativo importante para optimizar ensayos a densidad de corriente de  $2 \text{ A/dm}^2$ .

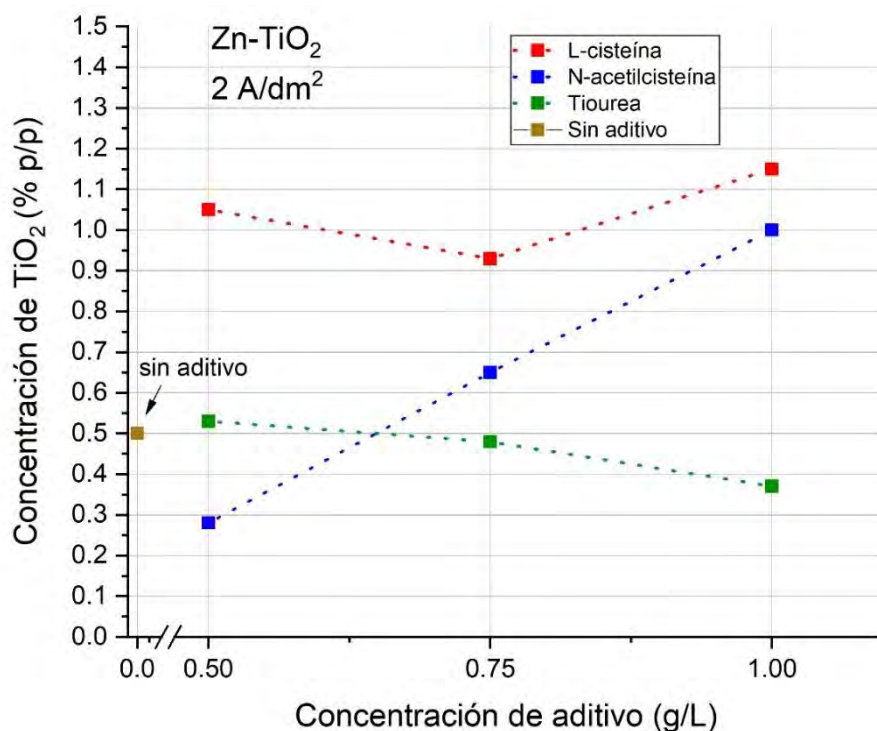


**Figura 26** Porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  depositado a diferentes densidades de corriente para los recubrimientos compuestos de  $\text{Zn-TiO}_2$  sin y con aditivos.

En la **Figura 26** se observa también que el contenido de  $\text{TiO}_2$  en los recubrimientos de  $\text{Zn-TiO}_2$  con aditivo de tiourea 1 g/L, muestra valores un poco elevados en comparación a otros ensayos realizados para depósitos similares. Esto puede deberse a la porosidad de los recubrimientos, las partículas de  $\text{TiO}_2$  se acumulan en dichos poros; contrario a lo que ocurre con los recubrimientos con aditivos de L-cisteína y N-acetilcisteína, los cuales son más compactos y con partículas incorporadas uniformemente.

En términos generales, la incorporación de partículas de  $\text{TiO}_2$  aumenta con el uso de los aditivos escogidos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a cualquier densidad de corriente. Por otro lado, es importante considerar que el recubrimiento con aditivo de tiourea es poroso, característica que no debe presentar un recubrimiento con fines de protección contra la corrosión y debido a esto, se desestima al recubrimiento compuesto mencionado. Finalmente, y tras considerar ensayos posteriores que reafirman los porcentajes obtenidos para una densidad de corriente de  $2 \text{ A/dm}^2$ , la mejor incorporación de partículas se obtuvo en el depósito que tenía a L-cisteína 1 g/L como aditivo.

En la **Figura 27**, se observa el porcentaje de incorporación de partículas de  $\text{TiO}_2$  en cada recubrimiento preparado con diferentes concentraciones de aditivos a una densidad de corriente de deposición de  $2 \text{ A/dm}^2$ . Los resultados mostraron que los recubrimientos de  $\text{Zn-TiO}_2$  con L-cisteína y  $\text{Zn-TiO}_2$  con N-acetilcisteína obtuvieron mayores porcentajes de incorporación de partículas cuando la concentración del aditivo era la máxima de 1 g/L, lo cual conllevó a optimizar la concentración del aditivo en el baño con dicho valor. Estos resultados se podrían atribuir a que los aditivos estarían cumpliendo un rol de agentes de acople entre las partículas de  $\text{TiO}_2$  (por medio de los grupos carboxilato) y los átomos de Zn (debido a la presencia de los grupos tiol).

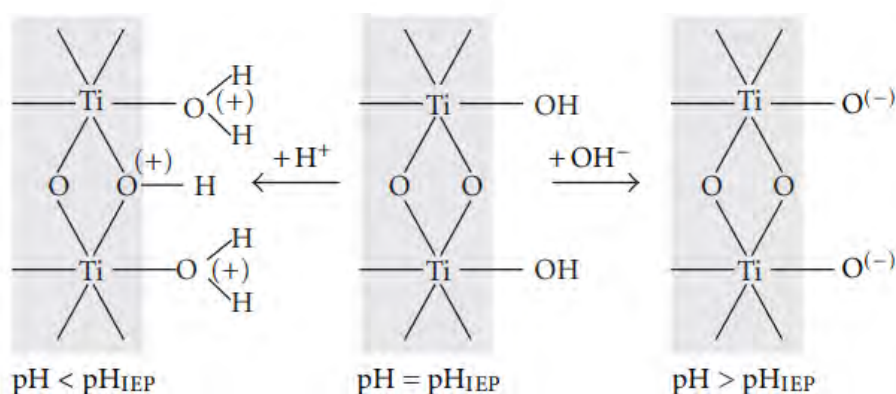


**Figura 27** Porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  depositado a  $2 \text{ A/dm}^2$  para los recubrimientos compuestos de  $\text{Zn-TiO}_2$  y  $\text{Zn-TiO}_2$  con diferentes concentraciones de aditivos.

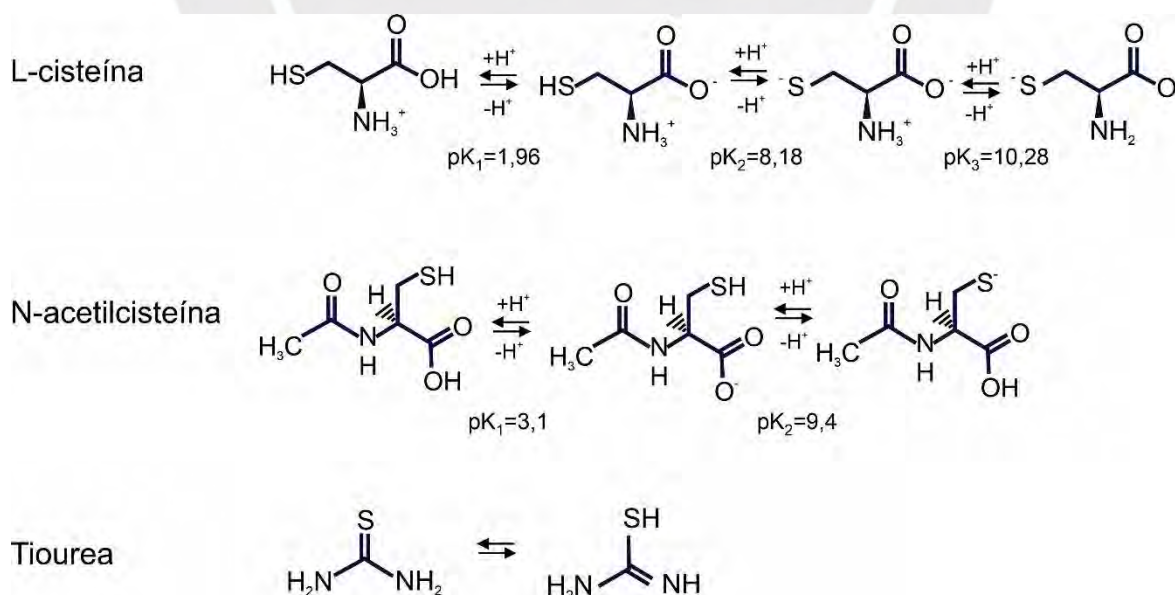
Para el recubrimiento compuesto de  $\text{Zn-TiO}_2$  con aditivo de tiourea, el porcentaje de incorporación de partículas de  $\text{TiO}_2$  disminuye conforme aumenta la concentración del aditivo, llegando a obtener valores de porcentaje en peso de  $\text{TiO}_2$  menores que la incorporación para el recubrimiento de  $\text{Zn-TiO}_2$  sin aditivo. Esto indica que este aditivo no favorece a la incorporación de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . Finalmente, estos ensayos demuestran que el recubrimiento con aditivo de L-cisteína tiene una mayor incorporación de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  en cualquiera de las tres concentraciones mostradas y con un valor máximo a una concentración de  $1 \text{ g/L}$  de aditivo.

El punto isoeléctrico (IEP) de las nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  P25 es aproximadamente  $6,6$ <sup>61</sup>, por ello a  $\text{pH}=5,3$  (valor de  $\text{pH}$  con el que se trabajaron las electrodeposiciones y menor que el IEP) las partículas se encontraban en su forma protonada como se observa en la **Figura 28**. Los equilibrios de protonación de los aditivos usados se observan en la **Figura 29**. A  $\text{pH} 5,3$  la L-cisteína está en su forma zwitteriónica, la cual presenta un grupo carboxilato en su estructura y el grupo amino protonado. De esta manera, el carboxilato de la cisteína daría lugar a la interacción electrostática (adsorción) con la superficie de  $\text{TiO}_2$ .<sup>62</sup>

Se ha observado un comportamiento similar para ligandos que contienen ácidos carboxílicos y  $\text{TiO}_2$ .<sup>62</sup> Algo similar ocurre para N-acetilcisteína, que a  $\text{pH}=5,3$  tiene un carboxilato en su estructura que le permite unirse a la superficie de  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, en solución acuosa la tiourea, no se encuentra cargada, y además esta molécula no tiene el grupo carboxilato que se mencionó con anterioridad. Este análisis, nos permite entender porque a pesar de que los tres aditivos tienen átomos de S que tienen alta afinidad con Zn, solo L-cisteína y N-acetilcisteína, incorporan un mayor porcentaje de nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ .



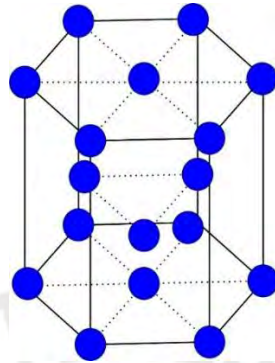
**Figura 28** Estructura de  $\text{TiO}_2$  a diferentes  $\text{pH}$ <sup>63</sup> (Adaptado de Beranek, R. (Photo)Electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of  $\text{TiO}_2$ -Based Nanomaterials. Adv. Phys. Chem. 2011, 2011 (Iv), 80–83.)



**Figura 29** Equilibrios químicos de protonación/deprotonación de los aditivos utilizados<sup>64,65</sup>

### 5.5. Microestructura de los recubrimientos

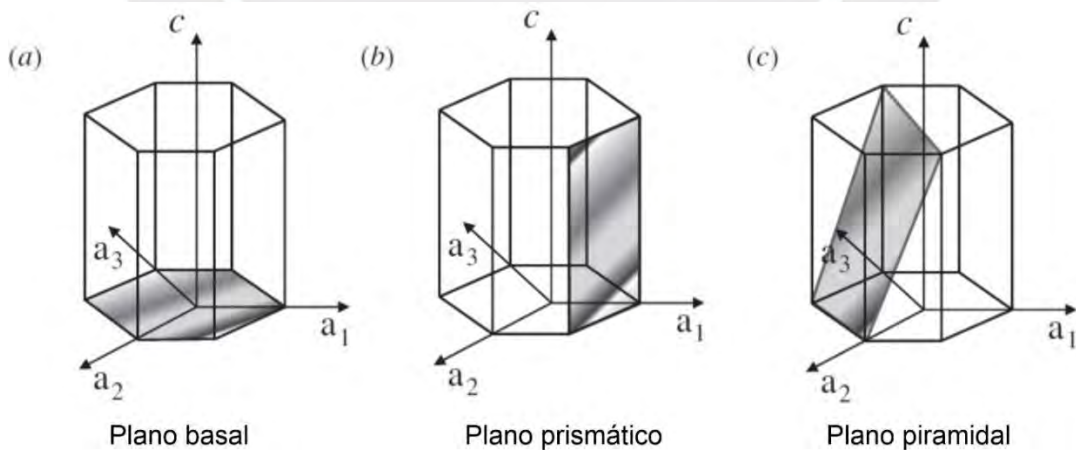
La estructura cristalina del zinc se observa en la **Figura 30**. y consiste en un empaquetamiento hexagonal compacto (hcp) que se observa también en muchos otros metales del grupo II.<sup>66</sup>



**Figura 30** Estructura cristalina hexagonal compacto (hcp) del Zn

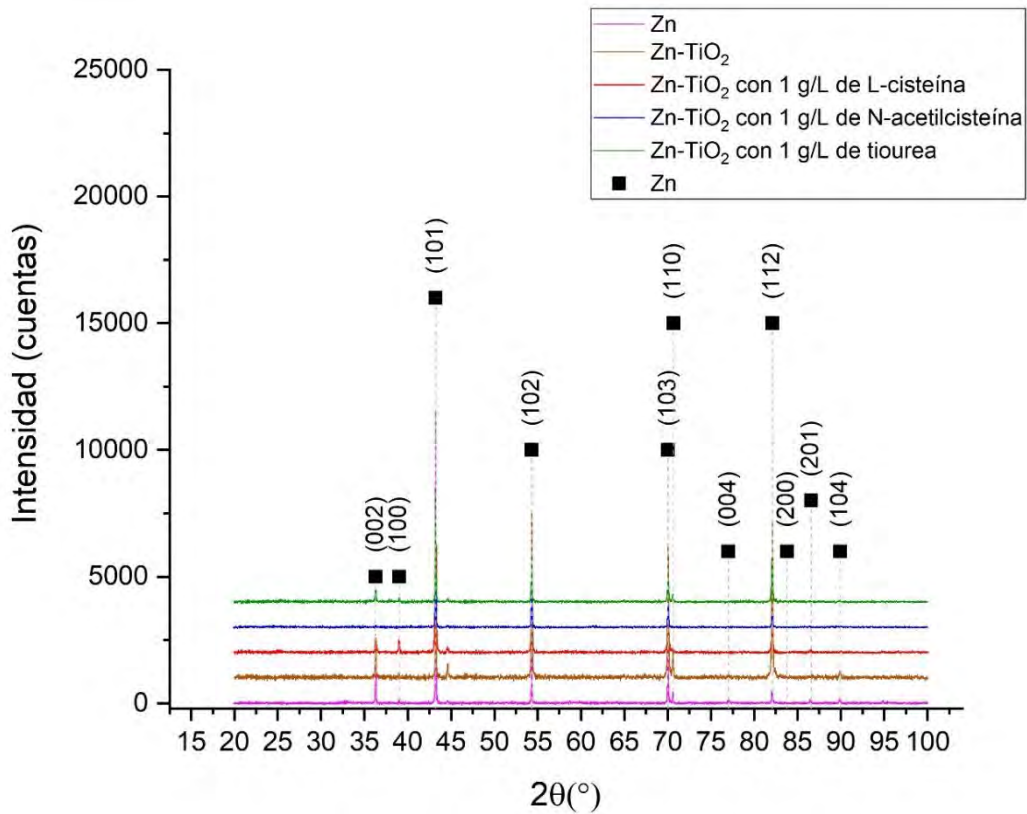
En la **Figura 31** se observan los planos que se puede encontrar en la estructura hexagonal. En la **Figura 31a**, se observa (en plomo) un plano basal, en la **Figura 31b** un plano prismático y, en la **Figura 31c** un plano piramidal.

En el caso del zinc, su estructura cristalina hexagonal presenta los planos basales (100), (200), (002), (004); los planos prismáticos (101), (110) así como los planos piramidales (102), (103), (112) (201) y (104).



**Figura 31** Planos característicos de la estructura hexagonal (Adaptado de Surf. Sci. 2011, 605 (1–2), 179–186)<sup>67</sup>.

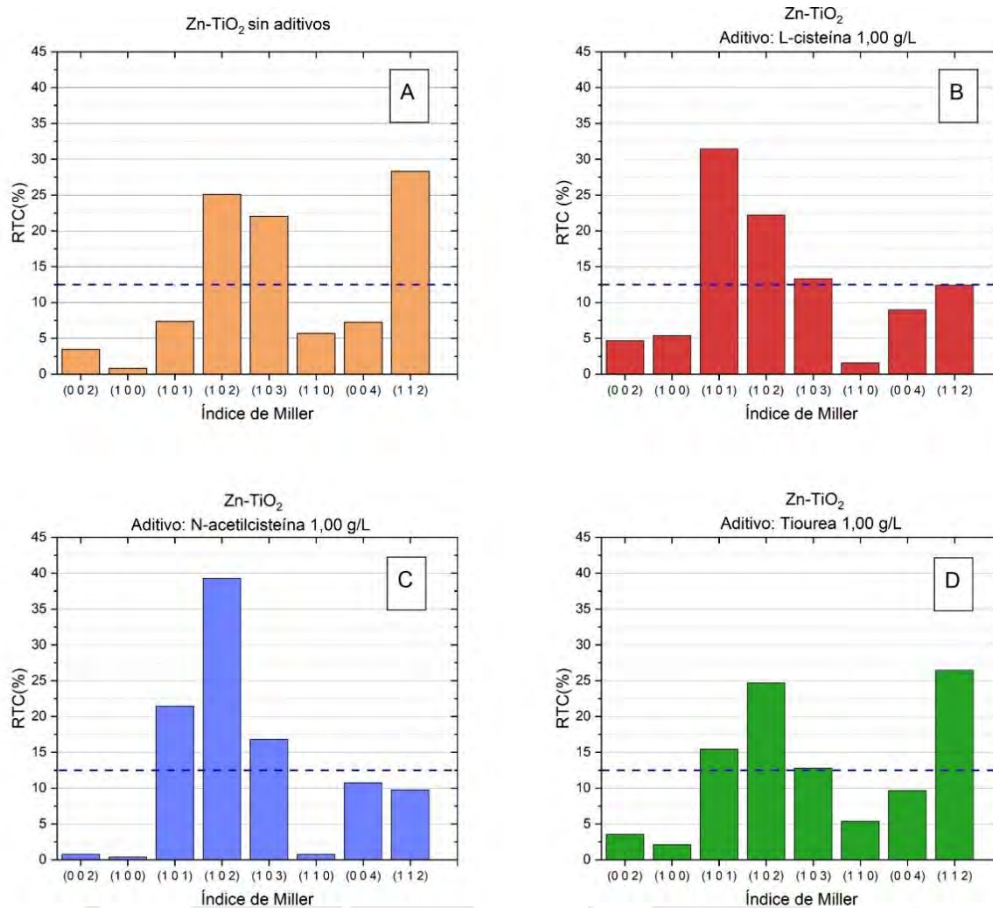
En la **Figura 32** se muestran los difractogramas de rayos X para los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos. Se observa los planos (002), (100), (101), (102), (103), (110), (004) y (112), (200), (201) y (104) ubicados a 36,30; 38,99; 43,23; 54,33; 70,06; 70,66; 77,03; 821,10; 83,77; 86,56; 89,92 ángulos  $2\theta$ .



**Figura 32** Difractogramas de rayos X para los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos.

La caracterización de la microestructura involucra el análisis de la textura cristalina de los depósitos. Los valores de coeficiente relativo de textura (RTC) se calcularon para los primeros ocho planos (002), (100), (101), (102), (103), (110), (004) y (112).

En la **Figura 33** se observaron los valores obtenidos de RTC, de los cuales los valores mayores a 12,5% pueden ser considerados como orientaciones preferentes.



**Figura 33** Coeficientes relativos de textura (valores de RTC) para los primeros ocho planos observados en los difractogramas de los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub>: (A) sin aditivo, (B) con L-cisteína 1,00 g/L, (C) con N-acetilcisteína 1,00 g/L y (D) con tiourea 1,00 g/L.

Se observan como orientaciones preferidas los planos piramidales (102), (103), (112) para los recubrimientos sin aditivos. Para los depósitos con aditivo de L-cisteína y N-acetilcisteína se observan las orientaciones preferidas en los planos (101), (102), (103) y para el depósito con aditivo de tiourea la de los planos (101), (102) y (112). La presencia de aditivos (L-cisteína y N-acetilcisteína) influyó en la obtención de depósitos con una elevada preferencia por la orientación (101) y (102) mientras que, para el recubrimiento sin aditivo, así como el preparado con tiourea, el plano preferente era el (112).

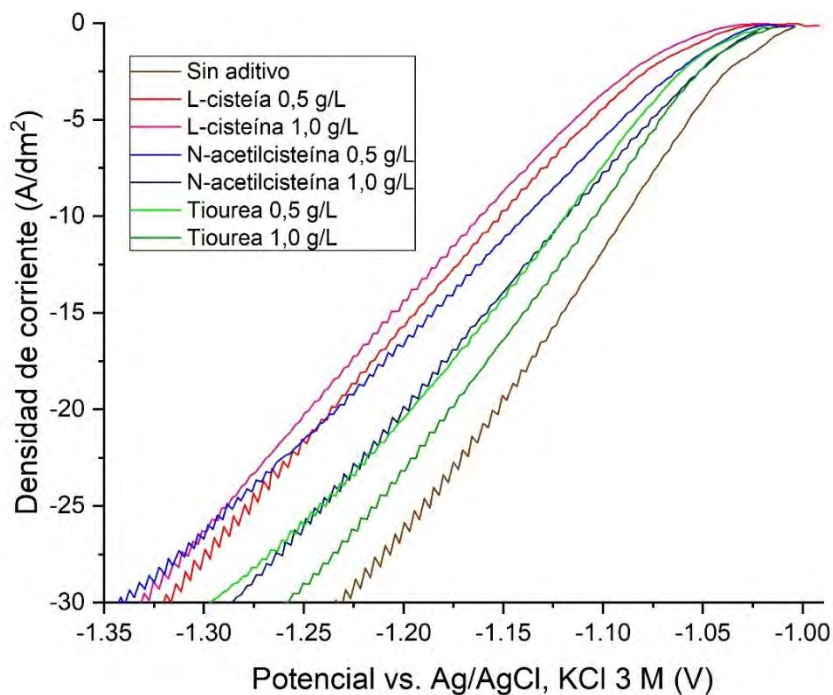
Esto puede guardar relación a lo observado en el estudio de la morfología de los depósitos, en las cuales la morfología observada en los recubrimientos con aditivos de L-cisteína y N-acetilcisteína difiere bastante de la estructura observada para los recubrimientos sin aditivo o con tiourea.

Este cambio en la preferencia de orientación se atribuye a la presencia de aditivos en el baño para la electrodeposición. La adsorción de L-cisteína a superficies metálicas ha sido discutida con anterioridad y reportada en la literatura<sup>54</sup>. Como se mencionó con anterioridad, cuenta con un grupo carboxilato que le permite tener interacciones electrostáticas de atracción a la superficie de las partículas de TiO<sub>2</sub> a condiciones de pH de 5,3 del baño electrolítico.<sup>68</sup>

Independientemente del porcentaje de incorporación de partículas, se han reportado variaciones en la microestructura de los depósitos de Zn-TiO<sub>2</sub> en comparación a los de Zn, debido a que las partículas de TiO<sub>2</sub> actúan como inhibidores en el proceso de electrocristalización del zinc.<sup>57</sup> Asimismo, los aditivos también generan cambios en la electrocristalización del Zn. Por ello, se espera también variaciones en las orientaciones preferentes como resultado de la presencia de aditivos en el baño.<sup>44</sup>

#### 5.6. Resultados de la voltamperometría de barrido lineal

En la **Figura 34**, se observa los resultados de la voltametría de barrido lineal que se realizó para depósitos de Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a concentraciones de 0,50 y 1,00 g/L. Es posible notar que todos los aditivos tuvieron un efecto de disminución de la velocidad de deposición del zinc, sobre todo, esta tendencia de fue incluso más notoria para los ensayos con aditivos de L-cisteína. Esto se puede atribuir a que los aditivos pueden actuar como ligandos de los cationes de zinc en medio acuoso.<sup>55</sup>



**Figura 34** Voltametría de barrido lineal (LSV) para la deposición de Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos a diferentes concentraciones a 600 rpm, pH=5,3 y velocidad de barrido de 0,01 V/s

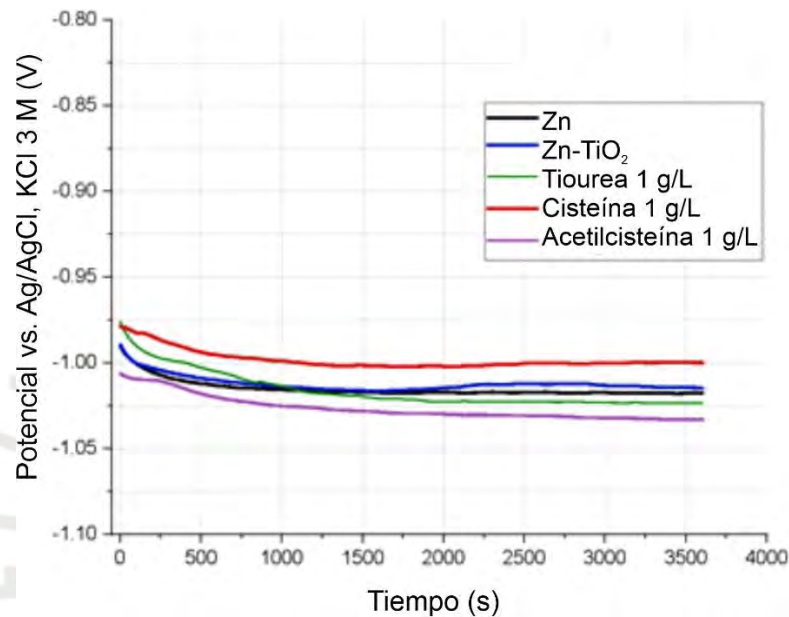
### 5.7. Estudio de la resistencia a la corrosión en soluciones de NaCl 3,5%

Se seleccionaron recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> con los porcentajes de incorporación más altos de los que se tenían como se observa en la **Tabla 9**.

**Tabla 9:** Muestras seleccionadas para las pruebas de corrosión

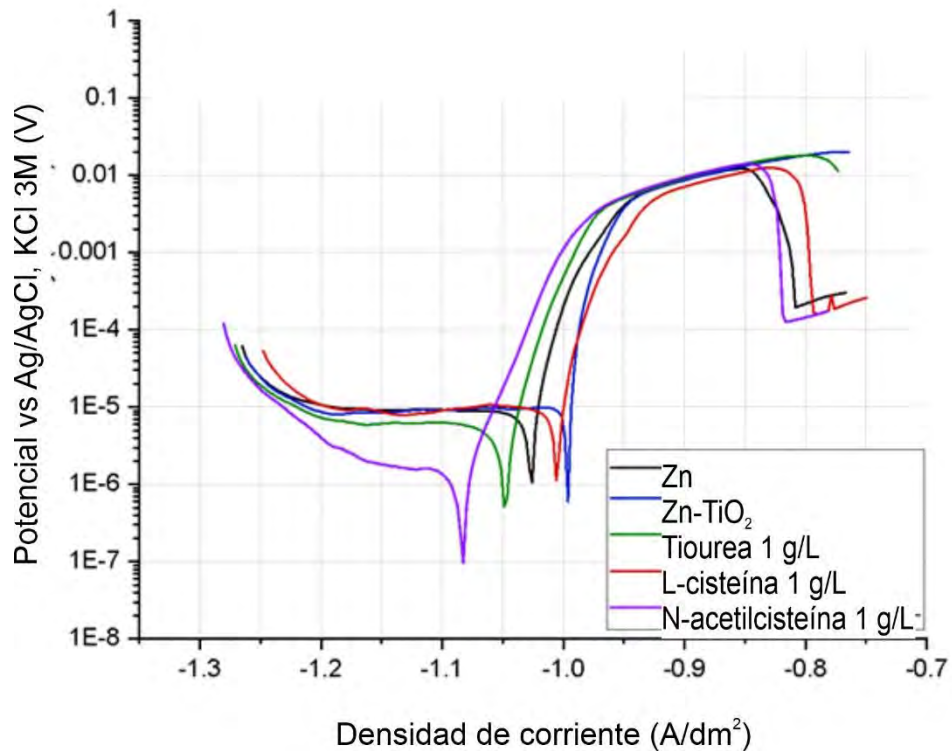
Nº	Muestra	Parámetros de síntesis electrolítica	Contenido de TiO <sub>2</sub> (% en peso) en el recubrimiento mediante análisis SEM-EDS
1	Zn	Corriente: DC, 2A/dm <sup>2</sup> Baño sin aditivos	-
2	Zn-TiO <sub>2</sub>	Corriente: DC, 2A/dm <sup>2</sup> Baño de zinc con TiO <sub>2</sub> (15 g/L), sin aditivos	0,50
3	Zn-TiO <sub>2</sub>	Corriente: DC, 2A/dm <sup>2</sup> Baño de zinc con TiO <sub>2</sub> (15 g/L) y tiourea 1g/L	0,37
4	Zn-TiO <sub>2</sub>	Corriente: DC, 2A/dm <sup>2</sup> Baño de zinc con TiO <sub>2</sub> (15 g/L) y L-cisteína 1g/L	1,15
5	Zn-TiO <sub>2</sub>	Corriente: DC, 2A/dm <sup>2</sup> Baño de zinc con TiO <sub>2</sub> (15 g/L) y N-acetilcisteína 1g/L	1,00

Para el estudio se analizó el potencial de circuito abierto (OCP). Se observó que el OCP alcanzó su estado estacionario luego de 30 minutos de inmersión en el medio de corrosión. Todos los recubrimientos analizados contaban con valores de OCP en el rango de -1 V hasta -1,03 V vs. Ag/AgCl, KCl 3M. Estos valores similares obtenidos eran esperados pues todas las muestras tienen una composición principalmente al Zn y se aproximan a los valores reportados de -1,1 V vs Ag/AgCl, KCl 3 M.<sup>69</sup> Lo explicado se observa en la **Figura 35**.



**Figura 35** Comportamiento del potencial de circuito abierto en el tiempo de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> obtenidas por electrodeposición con diferentes aditivos en NaCl 3,5%.

El ensayo de polarización catódica y anódica permite estudiar las reacciones de reducción y oxidación en el proceso corrosivo de manera independiente. La **Figura 36** muestra las curvas de Tafel para cada recubrimiento analizado. Se calculó  $E_{corr}$  (V vs. Ag/AgCl, KCl 3M) y la densidad de corriente de corrosión  $i_{corr}(\mu A/cm^2)$  para poder discutir los resultados. Los resultados obtenidos se observan en la **Tabla 10**.

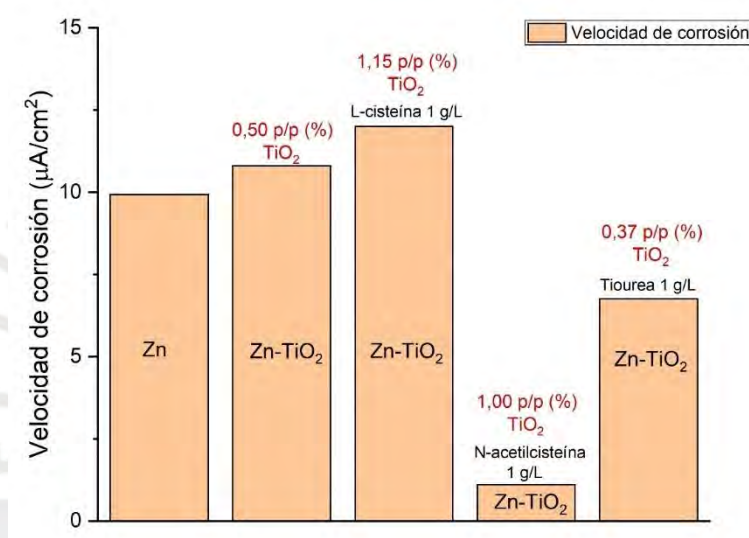


**Figura 36** Curvas de polarización catódica y anódica (curvas de Tafel) de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos en NaCl 3,5%.

**Tabla 10** Resumen de resultados de los estudios electroquímicos de corrosión de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> en medio de NaCl 3,5%.

Muestra	Aditivo	TiO <sub>2</sub> (% p/p)	Medición de OCP	Curvas de Tafel	
			E <sub>corr</sub> (V) vs. Ag/AgCl, KCl 3M (luego de 1h)	E <sub>corr</sub> (V) vs. Ag/AgCl, KCl 3M (calculado)	Velocidad de corrosión i <sub>corr</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )
Zn	Sin aditivo	-	-1,027	-1,046	9,93
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	0,50	-0,996	-1,014	10,80
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea 1g/L	0,37	-1,048	-1,055	6,75
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-Cisteína 1g/L	1,15	-1,005	-1,033	12,00
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-Acetilcisteína 1g/L	1,00	-1,084	-1,084	1,10

La **Figura 37** muestra un gráfico con las velocidades de corrosión obtenidas. Se observó que la velocidad de corrosión del Zn, Zn-TiO<sub>2</sub>, Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivo de tiourea y Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivo de L-cisteína son similares y muestran valores en el rango de 7 a 12  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ . Por otro lado, la velocidad de corrosión más baja se obtuvo para el recubrimiento con aditivo de N-acetilcisteína (1  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), por lo cual en estas condiciones puede señalarse a este recubrimiento compuesto con la propiedad de una mejor resistencia en comparación a los otros recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub>. Esto puede deberse su mayor grado de compactamiento y a las diferencias en las microestructuras evidenciadas en las distintas texturas de los depósitos.



**Figura 37** Velocidades de corrosión para los recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> sin y con aditivos en NaCl 3,5%.

## 6. CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

- Se prepararon exitosamente, mediante el método de electro-codeposición electrolítica galvanostática, recubrimientos de Zn con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> incorporadas en la matriz metálica. Para ello se utilizaron las moléculas de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea como aditivos de baño.
- El proceso de electro-codeposición fue optimizado mediante el estudio de la influencia de la velocidad de deposición y la concentración de aditivos en el baño electrolítico. Se observó que el uso de una densidad de corriente relativamente baja (2 A/dm<sup>2</sup>) y una concentración de aditivo de 1,0 g/L fueron los parámetros óptimos para la mayoría de casos.
- Con respecto a la morfología de los depósitos, se observó un refinamiento del grano tras la incorporación de nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, en comparación con el recubrimiento de Zn. Con respecto a los aditivos, en el recubrimiento con aditivo de tiourea, se observan estructuras con porosidades, que no estuvieron presentes en los recubrimientos con aditivos de L-cisteína y N-acetilcisteína. Estos últimos mostraron además una estructura más compacta que el recubrimiento con aditivo de tiourea.
- Se obtuvo una incorporación de partículas de 0,50% p/p para el recubrimiento sin aditivos, 1,15 % p/p para el recubrimiento con aditivo de L-cisteína 1,00 g/L, 1,00 % p/p para el recubrimiento con aditivo de N-acetilcisteína, 0,37% p/p para el recubrimiento con aditivo de tiourea. La mejor incorporación de partículas se observó en el recubrimiento de L-cisteína, pues aumentó en un 130% en comparación con la incorporación en el recubrimiento sin aditivo.
- Se logró una mayor incorporación de partículas con el aditivo de L-cisteína y N-acetilcisteína a concentración de 1 g/L. Esto se puede atribuir a que a pH=5,3 ambas moléculas poseen el grupo carboxilato, lo cual da lugar a una interacción electrostática (atracción) a la superficie con nanopartículas de TiO<sub>2</sub> positivamente cargadas a ese pH. Por lo tanto, las estructuras de L-cisteína y N-acetilcisteína pueden actuar como agente de acople entre las nanopartículas de TiO<sub>2</sub> y el Zn.
- A densidades de corriente más altas (4, 10 y 20 A/dm<sup>2</sup>) se observa mayores valores de incorporación de TiO<sub>2</sub> para el recubrimiento con aditivo de tiourea. Esto se debió

a que su morfología porosa permitía que las partículas se acumulen en los poros de la estructura, pero no dio lugar a una distribución que abarque uniformemente el volumen del recubrimiento.

- Los depósitos con aditivos de L-cisteína y N-acetilcisteína mostraron una microestructura hexagonal cuya textura muestra orientación preferente a los planos piramidales (101) y (102), mientras que, para el depósito con aditivo de tiourea, el plano preferente era el (112).
- El recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivo de N-acetilcisteína 1,00 g/L evidenció una menor velocidad de corrosión (1,10  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ) en comparación a los otros recubrimientos de zinc. Esto demostró un mejor desempeño del recubrimiento ante la corrosión en un medio de NaCl 3,5%.
- Si bien el recubrimiento con aditivo de L-cisteína tuvo ligeramente una mayor incorporación de partículas, el mejor desempeño ante la corrosión del recubrimiento con aditivo de N-acetilcisteína puede deberse a que este último tenía un gran grado de compactación y a las diferencias de microestructura que tenían ambos recubrimientos.
- En lo sucesivo, sería importante para mejorar la reproducibilidad de los resultados, realizar todos los ensayos con aditivos en un mismo día, ya que así nos aseguramos, que la dispersión de la solución para el electrolito sea la misma. Es importante también la limpieza pos deposición de las muestras pues una mala limpieza de estas podría afectar el porcentaje de incorporación de partículas que arroje los resultados provenientes del SEM-EDS.
- Utilizar aditivos diferentes o variar algunas de las condiciones y parámetros de la electrodeposición podría resultar de interés para así poder estudiar los efectos en la incorporación de TiO<sub>2</sub> y resistencia a la corrosión de los nuevos recubrimientos. A futuro, y con mayor cantidad de ensayos y pruebas, la aplicación de recubrimientos como los realizados en esta investigación, en instrumentos de acero de uso diario podría representar una alternativa interesante incluso para el ámbito industrial y automotriz.

## 7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Li, W.; Wang, K.; Jiang, K. A Low Cost Aqueous Zn–S Battery Realizing Ultrahigh Energy Density. *Adv. Sci.* **2020**, *7* (23), 1–8. <https://doi.org/10.1002/advs.202000761>.
- (2) Schulte, R. F. Mineral Commodity Summaries 2024: Platinum Group Metals. **2024**, No. 703, 2023–2024.
- (3) Efecan, N.; Shahwan, T.; Eroğlu, A. E.; Lieberwirth, I. Characterization of the Uptake of Aqueous Ni<sup>2+</sup> Ions on Nanoparticles of Zero-Valent Iron (NZVI). *Desalination* **2009**, *249* (3), 1048–1054. <https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.06.054>.
- (4) Zhong, Y.; Li, X.; Long, J. Rietveld-Based Quantitative Phase Analysis of Sherardizing Coatings. *Trans. Indian Inst. Met.* **2020**, *73* (12), 2947–2954. <https://doi.org/10.1007/s12666-020-02079-4>.
- (5) Yli-Pentti, A. *Electroplating and Electroless Plating*; Elsevier, 2014; Vol. 4. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00413-1>.
- (6) Grasso, L.; Fantoli, A. S.; Ienco, M. G.; Parodi, A.; Pinasco, M. R.; Angelini, E.; Rosalbino, F. Corrosion Resistance of Cr (III) Based Conversion Layer on Zinc Coatings in Comparison with a Traditional Cr (VI) Based Passivation Treatment. *Metall. Ital.* **2006**, *98* (6), 31–39.
- (7) Ogle, K.; Buchheit, R. G. Steel, Aluminum, Copper, and Magnesium and Its Alloys. Two Major Applications Include Its Use as a Lubrifying Film For. 460–499.
- (8) Gharbi, O.; Thomas, S.; Smith, C.; Birbilis, N. Chromate Replacement: What Does the Future Hold? *npj Mater. Degrad.* **2018**, *2* (1), 23–25. <https://doi.org/10.1038/s41529-018-0034-5>.
- (9) Pokorný, P.; Tej, P.; Szelag, P. Chromate Conversion Coatings and Their Current Application. *Metalurgija* **2016**, *55* (2), 253–256.
- (10) Berger, R.; Bexell, U.; Mikael Grehk, T.; Hörnström, S. E. A Comparative Study of the Corrosion Protective Properties of Chromium and Chromium Free Passivation Methods. *Surf. Coatings Technol.* **2007**, *202* (2), 391–397. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.06.001>.
- (11) Zarras, P.; Stenger-Smith, J. D. *Smart Inorganic and Organic Pretreatment Coatings for the Inhibition of Corrosion on Metals/Alloys*; Elsevier Inc., 2015. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-411467-8.00003-9>.
- (12) European Commission. Commission Regulation (EU) No 301/2014, Amending Annex XVII to Regulation (EC) No 1907/2006 of the European Parliament and of the Council on the Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals (REACH) as Regards Chromium VI Compounds. *Off. J. Eur. Union* **2014**, 2014–2016.
- (13) Ramesh, M.; Arun Ramnath, R.; Khan, A.; Khan, A. A. P.; Asiri, A. M. *Electrically Conductive Self-Healing Materials: Preparation, Properties, and Applications*; Elsevier Inc., 2019. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817354-1.00001-6>.
- (14) Walsh, F. C.; Ponce De Leon, C. A Review of the Electrodeposition of Metal Matrix Composite Coatings by Inclusion of Particles in a Metal Layer: An Established and Diversifying Technology. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2014**, *92* (2), 83–98. <https://doi.org/10.1179/0020296713Z.000000000161>.
- (15) Kanani, N. Metal Finishing — A Key Technology? *Electroplating* **2004**, 1–19. <https://doi.org/10.1016/b978-185617451-0/50001-4>.
- (16) Cepeda-Jiménez, C. M.; Pérez-Prado, M. T. Processing of Nanoparticulate Metal Matrix Composites. *Compr. Compos. Mater. II* **2017**, *4*, 313–330.

- <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803581-8.09984-7>.
- (17) Lekka, M. *Electrochemical Deposition of Composite Coatings*; Elsevier, 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409547-2.11716-0>.
  - (18) Walsh, F. C.; Wang, S.; Zhou, N. The Electrodeposition of Composite Coatings: Diversity, Applications and Challenges. *Curr. Opin. Electrochem.* **2020**, *20* (February), 8–19. <https://doi.org/10.1016/j.coelec.2020.01.011>.
  - (19) Alkire, R. C.; Kolb, D. M.; Stojak, J. L.; Fransaer, J.; Talbot, J. B. *Review of Electrocodeposition This Paper Reviews the Recent Experimental Results and Mathematical Modeling From*; 2001; Vol. 7.
  - (20) Low, C. T. J.; Wills, R. G. A.; Walsh, F. C. Electrodeposition of Composite Coatings Containing Nanoparticles in a Metal Deposit. *Surf. Coatings Technol.* **2006**, *201* (1–2), 371–383. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.11.123>.
  - (21) Zimbone, M.; Buccheri, M. A.; Cacciato, G.; Sanz, R.; Rappazzo, G.; Boninelli, S.; Reitano, R.; Romano, L.; Privitera, V.; Grimaldi, M. G. Photocatalytical and Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Nanoparticles Obtained by Laser Ablation in Water. *Appl. Catal. B Environ.* **2015**, *165*, 487–494. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2014.10.031>.
  - (22) Kanani, N. Processes for the Deposition of Metallic Coatings. *Electroplating* **2004**, 87–140. <https://doi.org/10.1016/b978-185617451-0/50004-x>.
  - (23) Limited, M. I. Zeta Potential: An Introduction in 30 Minutes. *Zetasizer Nano Serles Tech. Note. MRK654-01* **2011**, *2*, 1–6.
  - (24) Celis, J. P.; Fransaer, J. What Does the Future Hold for Electrodeposition of Composites? *Galvanotechnik* **1997**, *88* (7), 2229–2235.
  - (25) Frade, T.; Gomes, A.; da Silva Pereira, M. I.; Alberts, D.; Pereiro, R.; Fernández, B. Studies on the Stability of Zn and Zn–TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Prepared by Pulse Reverse Current. *J. Electrochem. Soc.* **2011**, *158* (3), C63. <https://doi.org/10.1149/1.3531949>.
  - (26) Schlesinger, M.; Paunovic, M. Part a Electrochemical Aspects. *Mod. Electroplat. (5th Ed.* **2010**, 1–32.
  - (27) Hertz, G. *Modern Electrochemistry*; 1999; Vol. 212. [https://doi.org/10.1524/zpch.1999.212.part\\_2.233](https://doi.org/10.1524/zpch.1999.212.part_2.233).
  - (28) Wijanarka, W. A.; Toifur, M. Effect of Deposition Voltage on Layer Thickness, Microstructure, Cu/Ni Sheet Resistivity of Deposition Results by Magnetic Field Electroplating Assisted Technique. *Indones. Rev. Phys.* **2020**, *3* (1), 23. <https://doi.org/10.12928/irip.v3i1.1530>.
  - (29) Kanani, N. Electrolytes for the Deposition of Metal Coatings. *Electroplating* **2004**, 55–85. <https://doi.org/10.1016/b978-185617451-0/50003-8>.
  - (30) Wang, Z. L.; Yang, Y. X.; Zhang, J. B.; Zhu, H.; Chen, Y. R. A Study on Electroplating of Zinc Nickel Alloy with HEDP Plating Bath. *Russ. J. Electrochem.* **2006**, *42* (1), 22–26. <https://doi.org/10.1134/S1023193506010046>.
  - (31) Adris, N. A.; Minggu, L. J.; Arifin, K.; Yunus, R. M.; Mohamed, M. A.; Muslimin, M.; Kassim, M. B. Copper Nanoparticles Coating on FTO with Improved Adhesion Using Direct and Pulse Electrodeposition Techniques from a Simple Copper Sulphate Solution. *Sains Malaysiana* **2023**, *52* (8), 2209–2224. <https://doi.org/10.17576/jsm-2023-5208-04>.
  - (32) Kananathan, J.; Sofiah, A. G. N.; Samykano, M.; Ulakanathan, S.; Lah, N. A. C.; Harun, W. S. W.; Sudhakar, K.; Kadirgama, K.; Ngui, W. K.; Siregar, J. P. Influence of Boric Acid (H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>) Concentration on the Physical Properties of Electrochemical Deposited Nickel (Ni) Nanowires. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2017**, *257* (1). <https://doi.org/10.1088/1757-899X/257/1/012033>.

- (33) Salopek, B.; Krasic, D.; Filipovic, S. Measurement and Application of Zeta-Potential. *Rud. Zb.* **1992**, *4*, 147–151.
- (34) Elbasuney, S.; Gobara, M.; Zoriny, M.; Maraden, A.; Naeem, I. The Significant Role of Stabilized Colloidal ZrO<sub>2</sub> Nanoparticles for Corrosion Protection of AA2024. *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.* **2019**, *12* (July). <https://doi.org/10.1016/j.enmm.2019.100242>.
- (35) M.ABE, S. H. Materials and Processing Research Center, NKK Corporation, 1 Kokan-Cho, Fukuyama, Hiroshima 721, Japan. *Science (80- )*. **1994**, *36* (12), 2125–2137.
- (36) Zhang, H.; Wang, J.; Chen, S.; Wang, H.; He, Y.; Ma, C. Ni–SiC Composite Coatings with Improved Wear and Corrosion Resistance Synthesized via Ultrasonic Electrodeposition. *Ceram. Int.* **2021**, *47* (7), 9437–9446. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.12.076>.
- (37) Krishnakumar, V.; Elansezhian, R. Dispersion Stability of Zinc Oxide Nanoparticles in an Electroless Bath with Various Surfactants. *Mater. Today Proc.* **2021**, *51*, 369–373. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.05.467>.
- (38) Kamalgharibi, M.; Hormozi, F.; Zamzamian, S. A. H.; Sarafraz, M. M. Experimental Studies on the Stability of CuO Nanoparticles Dispersed in Different Base Fluids: Influence of Stirring, Sonication and Surface Active Agents. *Heat Mass Transf. und Stoffuebertragung* **2016**, *52* (1), 55–62. <https://doi.org/10.1007/s00231-015-1618-z>.
- (39) Biswal, A.; Panda, P. K.; Acharya, A. N.; Mohapatra, S.; Swain, N.; Tripathy, B. C.; Jiang, Z. T.; Minakshi Sundaram, M. Role of Additives in Electrochemical Deposition of Ternary Metal Oxide Microspheres for Supercapacitor Applications. *ACS Omega* **2020**, *5* (7), 3405–3417. <https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03657>.
- (40) Ahmadkhaniha, D.; Zanella, C. The Effects of Additives, Particles Load and Current Density on Codeposition of SiC Particles in NiP Nanocomposite Coatings. *Coatings* **2019**, *9* (9). <https://doi.org/10.3390/coatings9090554>.
- (41) Praveen, B. M.; Venkatesha, T. V. Electrodeposition and Properties of Zn-Nanosized TiO<sub>2</sub> Composite Coatings. *Appl. Surf. Sci.* **2008**, *254* (8), 2418–2424. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.09.047>.
- (42) Vlasa, A.; Varvara, S.; Pop, A.; Bulea, C.; Muresan, L. M. Electrodeposited Zn-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings and Their Corrosion Behavior. *J. Appl. Electrochem.* **2010**, *40* (8), 1519–1527. <https://doi.org/10.1007/s10800-010-0130-x>.
- (43) Erten, Ü.; Ünal, H. İ.; Zor, S.; Atapek, H. Structural and Electrochemical Characterization of Zn–TiO<sub>2</sub> and Zn–WO<sub>3</sub> Nanocomposite Coatings Electrodeposited on St 37 Steel. *J. Appl. Electrochem.* **2015**, *45* (9), 991–1003. <https://doi.org/10.1007/s10800-015-0865-5>.
- (44) Camargo, M. K.; Schmidt, U.; Grieseler, R.; Wilke, M.; Bund, A. Electrodeposition of Zn-TiO<sub>2</sub> Dispersion Coatings: Study of Particle Incorporation in Chloride and Sulfate Baths. *J. Electrochem. Soc.* **2014**, *161* (4), D168–D175. <https://doi.org/10.1149/2.066404jes>.
- (45) Camargo, M. K.; Tudela, I.; Schmidt, U.; Cobley, A. J.; Bund, A. Ultrasound Assisted Electrodeposition of Zn and Zn-TiO<sub>2</sub> Coatings. *Electrochim. Acta* **2016**, *198*, 287–295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.03.078>.
- (46) Cabral-Miramontes, J. A.; Bastidas, D. M.; Baltazar, M. A.; Zambrano-Robledo, P.; Bastidas, J. M.; Almeraya-Calderón, F. M.; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion Behavior of Zn-TiO<sub>2</sub> and Zn-ZnO Electrodeposited Coatings in 3.5% NaCl Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* **2019**, *14* (5), 4226–4239. <https://doi.org/10.20964/2019.05.10>.
- (47) Daniyan, A. A.; Umoru, L. E.; Fayomi, O. S. I.; Popoola, A. P. I. Structural

- Evolution, Optoelectrical and Corrosion Properties of Electrodeposited WO<sub>3</sub> Integration on Zn-TiO<sub>2</sub> Electrolyte for Defence Super Application. *Def. Technol.* **2018**, *14* (5), 396–402. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2018.06.015>.
- (48) Sajjadnejad, M.; Karkon, S.; Haghshenas, S. M. S. Corrosion Characteristics of Zn-TiO<sub>2</sub> Nanocomposite Coatings Fabricated by Electro-Codeposition Process. *Adv. J. Chem. Sect. A* **2024**, *7* (2), 209–226. <https://doi.org/10.48309/ajca.2024.418391.1425>.
- (49) Daniyan, A. A.; Umoru, L. E.; Popoola, A. P. I.; Fayomi, O. S. I. Comparative Studies of Microstructural, Tribological and Corrosion Properties of Zn-TiO<sub>2</sub> and Zn-TiO<sub>2</sub>-WO<sub>3</sub> Nano-Composite Coatings. *Results Phys.* **2017**, *7*, 3222–3229. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2017.08.048>.
- (50) Shamsolhodaie, A.; Rahmani, H.; Rastegari, S. Effects of Electrodeposition Parameters on Morphology and Properties of Zn-TiO<sub>2</sub> Composite Coating. *Surf. Eng.* **2013**, *29* (9), 695–699. <https://doi.org/10.1179/1743294413Y.0000000197>.
- (51) Mokabber, T.; Rastegari, S.; Razavizadeh, H. Effect of Electroplating Parameters on Properties of Zn-Nano-TiO<sub>2</sub> Composite Coatings. *Surf. Eng.* **2013**, *29* (1), 41–45. <https://doi.org/10.1179/1743294412Y.0000000077>.
- (52) Fayomi, O. S. I.; Popoola, A. P. I.; Loto, C. A. The Effect of Particulate Strengthening on Microstructure and Mechanical Characterization of Binary-Modified Composites on Mild Steel. *J. Compos. Mater.* **2015**, *49* (21), 2625–2637. <https://doi.org/10.1177/0021998314552002>.
- (53) Kumar, C. M. P.; Chandrashekarappa, M. P. G.; Kulkarni, R. M.; Pimenov, D. Y.; Giasin, K. The Effect of Zn and Zn-Wo<sub>3</sub> Composites Nano-Coatings Deposition on Hardness and Corrosion Resistance in Steel Substrate. *Materials (Basel)*. **2021**, *14* (9). <https://doi.org/10.3390/ma14092253>.
- (54) Khan, T. R.; Erbe, A.; Auinger, M.; Marlow, F.; Rohwerder, M. Electrodeposition of Zinc-Silica Composite Coatings: Challenges in Incorporating Functionalized Silica Particles into a Zinc Matrix. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **2011**, *12* (5). <https://doi.org/10.1088/1468-6996/12/5/055005>.
- (55) Mekhalif, Z.; Massi, L.; Guittard, F.; Geribaldi, S.; Delhalle, J. X-Ray Photoelectron Spectroscopy Study of Polycrystalline Zinc Modified by n-Dodecanethiol and 3-Perfluorooctyl-Propanethiol. *Thin Solid Films* **2002**, *405* (1–2), 186–193. [https://doi.org/10.1016/S0040-6090\(01\)01490-0](https://doi.org/10.1016/S0040-6090(01)01490-0).
- (56) Southworth, H. N. *Scanning Electron Microscopy and Microanalysis*; 1975. [https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2046-3\\_11](https://doi.org/10.1007/978-1-4684-2046-3_11).
- (57) Spanou, S.; Pavlatou, E. A.; Spyrellis, N. Ni/Nano-TiO<sub>2</sub> Composite Electrodeposits: Textural and Structural Modifications. *Electrochim. Acta* **2009**, *54* (9), 2547–2555. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2008.06.068>.
- (58) Winand, R. Electrodeposition of Zinc and Zinc Alloys. *Mod. Electroplat. Fifth Ed.* **2011**, 285–307. <https://doi.org/10.1002/9780470602638.ch10>.
- (59) Abelha Carrijo Gonçalves, G.; Manoel Silveira Campos, P.; Costa Veloso, T.; Rosa Capelossi, V. Influence of Current Density and Temperature in the Zinc Electroplating Process at Sulfate-Based Acid Solution: Study on Process Efficiency and Coating Morphology. *Sci. Plena* **2021**, *17* (10). <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2021.103401>.
- (60) Crystal Structures. *Www.EDAX.Com.* *99* (251).
- (61) Ye, M.; Chen, Z.; Zhang, T.; Shao, W. Effect of Calcination Temperature on the Catalytic Activity of Nanosized TiO<sub>2</sub> for Ozonation of Trace 4-Chloronitrobenzene. *Water Sci. Technol.* **2012**, *66* (3), 479–486. <https://doi.org/10.2166/wst.2012.181>.
- (62) Rajh, T.; Ostafin, A. E.; Micic, O. I.; Tiède, D. M.; Thurnauer, M. C. Surface

- Modification of Small Particle Tich Colloids with Cysteine for Enhanced Photochemical Reduction: An EPR Study. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100* (11), 4538–4545. <https://doi.org/10.1021/jp952002p>.
- (63) Beranek, R. (Photo)Electrochemical Methods for the Determination of the Band Edge Positions of TiO<sub>2</sub>-Based Nanomaterials. *Adv. Phys. Chem.* **2011**, *2011* (Iv), 80–83. <https://doi.org/10.1155/2011/786759>.
- (64) Nelson, D.; Cox, M. Lehninger-L. Principles-of-Biochemistry. **2004**. Fourth Edition
- (65) Walter, J. L.; Ryan, J. A.; Lane, T. J. A Study of Thiourea and Substituted Thiourea Analogs by the Bjerrum Titration Method. *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, *78* (21), 5560–5562. <https://doi.org/10.1021/ja01602a026>.
- (66) Hexagonal, F.; Packed, C.; Effects, R. From Hexagonal Close Packed to Rhombohedral Structure : **1994**, *72* (15).
- (67) Dunne, F. P. E.; Kiwanuka, R.; Wilkinson, A. J. Crystal Plasticity Analysis of Micro-Deformation, Lattice Rotation and Geometrically Necessary Dislocation Density. *Proc. R. Soc. A Math. Phys. Eng. Sci.* **2012**, *468* (2145), 2509–2531. <https://doi.org/10.1098/rspa.2012.0050>.
- (68) Begonja, S.; Rodenas, L. A. G.; Borghi, E. B.; Morando, P. J. Adsorption of Cysteine on TiO<sub>2</sub> at Different PH Values: Surface Complexes Characterization by FTIR-ATR and Langmuir Isotherms Analysis. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2012**, *403*, 114–120. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2012.03.064>.
- (69) El Fazazi, A.; Ouakki, M.; Cherkaoui, M. Electrochemical Deposition and Spectroscopy Investigation of Zn Coatings on Steel. *J. Bio- Tribo-Corrosion* **2021**, *7* (2), 1–22. <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00482-y>.



## 8. ANEXOS

### Anexo 01 “Cálculo de la eficiencia de la corriente de deposición”

#### Cálculo de la eficiencia de corriente <sup>26</sup>

El cálculo de eficiencia de corriente está basado en el principio de la ley de Faraday, la cual establece que la cantidad de reacción electroquímica que ocurre en un electrodo es proporcional a la cantidad de carga Q que pasa a través de la celda electroquímica. Es por ello que, si la masa de un producto de electrólisis es w, la ley de Faraday indica lo observado en la Ecuación A 1:

$$w = Z \cdot Q \quad (\text{Ecuación A1})$$

Donde Z es el equivalente electroquímico, la constante de proporcionalidad. Sabiendo que Q, en C, es el producto de la corriente I en amperios y el tiempo t en segundos se tiene lo observado en la Ecuación A 2 y Ecuación A3.

$$Q = I \cdot t \quad (\text{Ecuación A2})$$

$$w = Z \cdot I \cdot t \quad (\text{Ecuación A3})$$

De acuerdo a la ley de Faraday,  $w_{eq}$ , es la fracción de unidad molar de la reacción que corresponde a la transferencia de un electron y se calcula como se observa en la Ecuación A 4.

$$w_{eq} = \frac{A_{wt}}{n} \quad (\text{Ecuación A 4})$$

Donde  $A_{wt}$  es el peso atómico del metal depositado en el cátodo en g/mol y n el número de electrones involucrado en la reacción de deposición.

Se sabe además que  $w_{eq}$  y Z se relacionan como se observa en la Ecuación 5 A:

$$Z = \frac{w_{eq}}{F} \quad (\text{Ecuación 5 A})$$

Donde F es la constante de Faraday que tiene un valor de 96485 C/mol. De la Ecuación 5 A, se desprende la Ecuación 6 A.

$$w = \frac{A_{wt}}{nF} \cdot Q \quad (\text{Ecuación 6 A})$$

#### Ejemplo de cálculo

Por ejemplo, para el caso de la deposición del recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivo de cisteína L-cisteína 1 g/L a 2 A/dm<sup>2</sup> cuyo peso tras la deposición fue de 0,0214 g.

$$M = 65,38 \text{ g/mol} \quad Z = 2 e^- \quad F = 96485 \text{ C/mol} \quad t = 1800 \text{ s}$$

$$I = 2 \text{ A/dm}^2 \times 0,0177 \text{ dm}^2 = 0,0354 \text{ A}$$

$$Q = I \cdot t = 0,0354 \text{ A} \times 1800 \text{ s} = 63,72 \text{ C}$$

$$w = \frac{65,38 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \times 63,72 \text{ C}}{2 \times 96485 \text{ C/mol}} = 0,0216 \text{ g (aproximado a 4 decimales)}$$

$$\text{Eficiencia de corriente (EC)} = \frac{0,0214 \text{ g}}{0,0216 \text{ g}} \cdot 100 \% = 99,07\%$$

**Anexo 02 Eficiencia de corriente y cambio de pH del baño electrolítico tras la deposición de recubrimientos de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub>**

**Tabla A 1:** Eficiencia de la corriente y cambio de pH tras la deposición electrolítica de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños basados en ZnCl<sub>2</sub> (sin aditivos) a pH 5,3 y temperatura ambiente.

Muestra	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Peso del sustrato (g)	Peso luego de la deposición (g)	Diferencia de masa (g)	Eficiencia de corriente (%)	pH inicial a 25°C	pH final a 25°C	ΔpH
Zn	2	1,9938	2,0149	0,0211	98	5,31	5,36	0,05
	4	1,9592	1,9802	0,0210	97	5,31	5,33	0,02
	10	2,0217	2,0428	0,0211	98	5,31	5,32	0,01
	20	2,0149	2,0364	0,0215	100	5,30	5,31	0,01
Zn-TiO <sub>2</sub>	2	2,0198	2,0420	0,0222	103	5,31	5,41	0,10
	4	1,8934	1,9158	0,0224	104	5,30	5,34	0,04
	10	2,0213	2,0417	0,0204	94	5,30	5,34	0,04
	20	1,9265	1,9481	0,0216	100	5,30	5,34	0,02

**Tabla A 2:** Eficiencia de la corriente y cambio de pH tras la deposición electrolítica de Zn y Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños basados en ZnCl<sub>2</sub> con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea en concentración de 1g/L a pH 5,3 y temperatura ambiente.

Muestra	Aditivo	Densidad de corriente (A/dm <sup>2</sup> )	Peso del sustrato (g)	Peso luego de la deposición (g)	Diferencia de masa (g)	Eficiencia de corriente (%)	pH inicial a 25°C	pH final a 25°C	ΔpH
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína (1,00 g/L)	2	2,0021	2,0235	0,0214	99	5,30	5,37	0,07
		4	2,0135	2,0356	0,0221	102	5,31	5,34	0,03
		10	2,0157	2,0375	0,0218	100	5,30	5,32	0,02
		20	2,0005	2,0221	0,0216	100	5,30	5,31	0,01
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína (1,00 g/L)	2	2,0247	2,0465	0,0218	101	5,30	5,39	0,09
		4	2,0330	2,0552	0,0222	103	5,31	5,38	0,08
		10	2,0310	2,0524	0,0214	99	5,30	5,34	0,04
		20	2,0159	2,0377	0,0218	101	5,30	5,31	0,01
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea (1,00 g/L)	2	2,0245	2,0459	0,0214	99	5,31	5,41	0,10
		4	2,0362	2,0582	0,0220	102	5,30	5,34	0,04
		10	1,8760	1,8979	0,0219	101	5,31	5,32	0,01
		20	2,0137	2,0353	0,0216	100	5,31	5,32	0,01

**Tabla A 3:** Eficiencia de la corriente de deposición electrolítica de Zn-TiO<sub>2</sub> con aditivos de L-cisteína, N-acetilcisteína y tiourea a diferentes concentraciones a partir de baños basados en ZnCl<sub>2</sub> a pH 5,3, una densidad de corriente de deposición de 2 A/dm<sup>2</sup> y temperatura ambiente.

Muestra	Aditivo	Concentración	Peso del sustrato (g)	Peso luego de la deposición (g)	Diferencia de masa (g)	Eficiencia de corriente (%)	pH inicial a 25°C	pH final a 25°C	ΔpH
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	0,50 g/L	2,0358	2,0572	0,0214	99	5,30	5,39	0,09
		0,75 g/L	2,0210	2,0426	0,0216	100	5,30	5,41	0,11
		1,00 g/L	2,0313	2,0529	0,0216	100	5,30	5,39	0,09
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	0,50 g/L	2,0294	2,0504	0,0210	97	5,31	5,46	0,15
		0,75 g/L	2,0373	2,0588	0,0215	100	5,31	5,40	0,09
		1,00 g/L	1,9758	1,9973	0,0215	100	5,30	5,40	0,10
Zn-TiO <sub>2</sub>	tiourea	0,50 g/L	1,9736	1,9950	0,0214	99	5,31	5,39	0,09
		0,75 g/L	2,0504	2,0723	0,0219	101	5,30	5,38	0,09
		1,00 g/L	2,0442	2,0658	0,0216	100	5,30	5,40	0,10



**Anexo 03 Composición química elemental de los recubrimientos de Zn-TiO<sub>2</sub> obtenidos mediante la técnica de (SEM-EDS)**

**Tabla A 4** Composición de los depósitos de Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños de deposición basados en ZnCl<sub>2</sub> con 15g/L de TiO<sub>2</sub>, pH 5,30, temperatura ambiente sin y con aditivos de baño a diferentes densidades de corriente.

Muestra	Tipo y concentración de aditivo	Densidad de corriente	Composición elemental (% en peso) del recubrimiento					
			Zn	error	Ti	error	O	error
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	2 A/dm <sup>2</sup>	99,00	1,36	0,30	7,01	0,64	11,6
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	4 A/dm <sup>2</sup>	98,92	1,37	0,59	4,82	0,49	11,93
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	10 A/dm <sup>2</sup>	99,43	1,37	0,41	5,61	0,15	25,08
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	20 A/dm <sup>2</sup>	99,23	1,37	0,49	6,79	0,27	16,3
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	2 A/dm <sup>2</sup>	98,9	1,01	0,86	5,14	0,24	37,65
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	4 A/dm <sup>2</sup>	97,57	1,02	0,81	5,25	1,61	12,19
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	10 A/dm <sup>2</sup>	97,59	1,03	0,61	8,72	1,8	12,21
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	20 A/dm <sup>2</sup>	97,26	1,02	0,55	8,86	2,19	10,83
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	2 A/dm <sup>2</sup>	98,38	1,04	0,78	5,92	0,84	14,82
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	4 A/dm <sup>2</sup>	98,06	1,04	0,72	6,16	1,22	12,55
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	10 A/dm <sup>2</sup>	95,38	1,05	0,58	7,72	4,05	9,92
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	20 A/dm <sup>2</sup>	98,86	1,2	0,56	7,57	0,58	15,17
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	2 A/dm <sup>2</sup>	98,41	1,16	0,58	6,87	1,01	12,6
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	4 A/dm <sup>2</sup>	97,76	1,17	0,78	5,6	1,47	11,15
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	10 A/dm <sup>2</sup>	98,94	1,17	0,72	5,08	0,34	19,09
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	20 A/dm <sup>2</sup>	98,86	1,3	0,68	5,26	0,46	15,16

**Tabla A 5** Composición de los depósitos de Zn-TiO<sub>2</sub> a partir de baños de deposición basados en ZnCl<sub>2</sub> con 15g/L de TiO<sub>2</sub>, pH 5.30, densidad de corriente de 2 A/dm<sup>2</sup>, temperatura ambiente sin y con aditivos de baño a diferentes concentraciones de aditivo.

Muestra	Tipo y concentración de aditivo	Concentración de aditivo (g/L)	Composición elemental (% en peso) del recubrimiento					
			Zn	error	Ti	error	O	error
Zn-TiO <sub>2</sub>	Sin aditivo	0	98,52	1,02	<b>0,30</b>	13,56	1,18	12,05
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	0,50	99,07	1,96	<b>0,63</b>	6,20	0,3	14,58
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	0,75	99,14	1,97	<b>0,56</b>	8,16	0,3	14,68
Zn-TiO <sub>2</sub>	L-cisteína	1,00	99,10	1,89	<b>0,69</b>	7,37	0,21	19,1
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	0,50	99,83	2,01	<b>0,17</b>	14,84	0,00	99,99
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	0,75	99,41	2,01	<b>0,39</b>	12,12	0,20	17,75
Zn-TiO <sub>2</sub>	N-acetilcisteína	1,00	98,19	1,02	<b>0,60</b>	6,86	1,21	12,04
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	0,50	99,61	1,89	<b>0,32</b>	12,98	0,07	65,23
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	0,75	99,51	1,90	<b>0,29</b>	19,32	0,2	23,71
Zn-TiO <sub>2</sub>	Tiourea	1,00	99,66	2,00	<b>0,22</b>	18,64	0,12	18,36

#### Anexo 04 “Cálculo del porcentaje de incorporación de partículas de TiO<sub>2</sub> en peso a partir de la composición química elemental del recubrimiento

##### 1. Cálculo del porcentaje de incorporación de partículas de (%TiO<sub>2</sub> en peso) en el recubrimiento a partir de datos de análisis de composición elemental

Los datos de composición química elemental fueron obtenidos en forma de porcentaje en peso a partir del análisis de SEM-EDS.

El contenido de partículas de TiO<sub>2</sub> fue calculado mediante cálculo estequiométrico, a partir del contenido de Ti elemental (en peso) de la siguiente manera:  
Sea %X el porcentaje en peso de Ti en el recubrimiento, luego:

$$\%X \text{ g de Ti} \times \frac{1 \text{ mol de Ti}}{47,9 \text{ g de Ti}} \times \frac{1 \text{ mol de TiO}_2}{1 \text{ mol de Ti}} \times \frac{79,9 \text{ g de TiO}_2}{1 \text{ mol de TiO}_2}$$

Se obtiene 1,668 como factor de conversión (FC), permitiendo hallar %Y que refiere al porcentaje en peso de TiO<sub>2</sub> en el recubrimiento:

$$\%X \text{ g de Ti} \times 1,668 = \%Y \text{ g de TiO}_2$$

##### 2. Ejemplo práctico del cálculo del porcentaje en peso de partículas de TiO<sub>2</sub> (%)

Se tiene el caso de un recubrimiento de Zn-TiO<sub>2</sub> con L-cisteína 1 g/L a 2 A/dm<sup>2</sup> cuyos resultados de composición química elemental obtenida por EDS se observan en la **Tabla A5**.

A partir del dato de %Ti (en peso) se calcula el porcentaje de incorporación de partículas en peso de la siguiente manera:

El porcentaje en peso de Ti fue de 0,86 % y el factor de conversión (FC):1,668.

Se obtuvo:

$$\text{Porcentaje de incorporación de TiO}_2 \text{ en peso} = 0,86\% \times 1,668 = 1,43\%$$