



Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE AGENTES ORGÁNICOS E  
INORGÁNICOS EN EL PROCESO DE ELECTRODÉPÓSITO DE ZINC, SU  
MORFOLOGÍA Y LA GENERACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC”.**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Graciela de Jesús Gutiérrez Ortega

Asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona

Co-Asesor:

Dr. Israel Rodríguez Torres

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto de 2019





Universidad Autónoma de San Luis Potosí

Facultad de Ingeniería

Centro de Investigación y Estudios de Posgrado

**“DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE AGENTES ORGÁNICOS E  
INORGÁNICOS EN EL PROCESO DE ELECTRODEPÓSITO DE ZINC, SU  
MORFOLOGÍA Y LA GENERACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC”.**

**T E S I S**

Que para obtener el grado de:

Maestría en Ingeniería de Minerales

Presenta:

Graciela de Jesús Gutiérrez Ortega

Asesor:

Dr. Roel Cruz Gaona

Co-Asesor:

Dr. Israel Rodríguez Torres

Sinodales

Dr. Roel Cruz Gaona

\_\_\_\_\_

Dr. Israel Rodríguez Torres.

\_\_\_\_\_

Dra. María Isabel Lázaro Báez

\_\_\_\_\_

M.C. Sergio Arturo Castro Larragoitia

\_\_\_\_\_

Dr. Iván Alejandro Reyes Domínguez

\_\_\_\_\_

San Luis Potosí, S. L. P.

Agosto de 2019





FACULTAD DE  
INGENIERÍA

17 de enero de 2019

**ING. GRACIELA DE JESÚS GUTIÉRREZ ORTEGA  
P R E S E N T E.**

En atención a su solicitud de Temario, presentada por los **Dres. Roel Cruz Gaona e Israel Rodríguez Torres**, de la Tesis que desarrollará Usted con el objeto de obtener el Grado de **Maestra en Ingeniería de Minerales**, me es grato comunicarle que en la Sesión del H. Consejo Técnico Consultivo celebrada el día 17 de enero del presente año, fue aprobado el Temario propuesto:

**TEMARIO:**

**"DETERMINACIÓN DEL EFECTO DE AGENTES ORGÁNICOS E INORGÁNICOS EN EL PROCESO DE ELECTRODÉPOSITO DE ZINC, SU MORFOLOGÍA Y LA GENERACIÓN DE ÓXIDO DE ZINC"**

Resumen

Introducción.

1. Antecedentes sobre el proceso de electrodeposición de zinc y el efecto de impurezas
2. Diseño y Metodología experimental para la evaluación del efecto de agentes orgánicos e inorgánicos en el electrodeposición de zinc
3. Resultados y discusión sobre el proceso de electrocristalización de zinc en presencia de impurezas
4. Resultados y discusión sobre el efecto de impurezas en la morfología y la generación de óxido de zinc

Conclusiones.

Referencias.

**"MODOS ET CUNCTARUM RERUM MENSURAS AUDEBO"**

**A T E N T A M E N T E**

**M. I. JORGE ALBERTO PÉREZ GONZÁLEZ**  
**DIRECTOR.**  
DE SAN LUIS POTOSÍ  
FACULTAD DE INGENIERÍA  
DIRECCION

[www.uaslp.mx](http://www.uaslp.mx)

Av. Manuel Nava 8  
Zona Universitaria • CP 78290  
San Luis Potosí, S.L.P.  
tel. (444) 826 2330 al39  
fax (444) 826 2336

Copia. Archivo.  
\*etn

"2019, aniversario 160 de la fundación del Instituto Científico y Literario de San Luis Potosí"

## **Dedicatoria**

Dedico esta tesis a Dios.

A mis padres, María Eugenia y Francisco, y mi hermana Ariana quienes me brindaron todo su apoyo y me dieron la confianza para seguir adelante.

A toda mi familia, tíos y primos que me animaron día con día.

A mis asesores Dr. Roel y Dr. Israel; así como a mis sinodales Dra. María Isabel, Dr. Iván Alejandro y M.C. Sergio Arturo y al resto de los profesores quienes me brindaron las herramientas necesarias para la realización de esta tesis.

A mis amigos Flor Yuliana, Jenny, Mario, Néstor, Francely, Víctor, Arait, Delia, Alejandro, y en general a todos quienes hicieron mi estancia en San Luis más amena.

A los ingenieros Eric Corona, Sergio Palacios y Manuel Núñez quienes me ayudaron a desarrollarme profesionalmente.

## **Agradecimientos**

El presente trabajo de investigación fue realizado en los laboratorios del área de Ingeniería de Minerales del Instituto de Metalurgia de la Universidad Autónoma de San Luis Potosí, bajo la dirección de la Dr. Roel Cruz Gaona, como asesor, y el Dr. Israel Rodríguez Torres como co-asesor, y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 815344.

Asimismo, se reconoce el apoyo del siguiente personal de la universidad:

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez y a la Dra Nubia Verónica Arteaga Larios por su asesoría en el empleo diversos equipos y la implementación de técnicas de análisis.

Al Tec. Francisco Núñez Ruiz por la elaboración de soportes para electrodos y celdas empleadas en los experimentos.

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo por su apoyo para la caracterización de muestras minerales mediante microscopia electrónica de barrido.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar y a la L.Q. Claudia Hernández Galván por su apoyo en la caracterización de muestras minerales mediante difracción de rayos

A la L.Q. Izanami López Acosta por su apoyo para la realización de análisis químicos.

De igual forma agradezco al personal de Industrial Minera México SA de CV por la facilitación de material necesario para el desarrollo de las pruebas experimentales, así como en la facilitación de datos y por transmitirme la experiencia en campo.

## Resumen

La etapa final del proceso industrial de obtención de zinc involucra la electro-obtención de placas de zinc y la fusión de estas para obtener como producto final lingotes de zinc metálico. La electro-obtención es sensible a la presencia de diversas impurezas, ya sea iones metálicos y semimetálicos o bien sustancias orgánicas. Dichas impurezas pueden llegar a provocar la disminución de la eficiencia de corriente y por tal un aumento en la energía consumida, y en algunos casos pueden modificar la calidad del depósito (alterando su pureza y su morfología). La modificación de la calidad del depósito trae consigo problemas en la etapa de fusión, ya que un cambio en la morfología puede propiciar la oxidación superficial de la placa de zinc aumentando así la cantidad de escoria de zinc (dross) generada en la etapa fusión. Debido a que la morfología de un depósito depende de la formación de sus primeros núcleos, en este trabajo se adaptó una metodología de superficies de respuesta para evaluar el efecto conjunto de impurezas orgánicas e iones metálicos sobre parámetros electroquímicos y cinéticos con el fin de determinar las variables que modifican la electrocristalización. Posterior a ello, se determinó el efecto de estos factores sobre la generación de dross mediante pruebas de electro-obtención y fusión. Con lo que se determinó que la presencia de aceite (lubricante) y arsénico + antimonio alteran significativamente la morfología del depósito, generando condiciones que favorecen una mayor oxidación superficial y un atrapamiento de sulfato de zinc, lo que propicia el aumento en la generación de dross en la etapa de fusión. Con estos resultados es posible establecer un control preliminar en la generación de dross al mantener la concentración de las determinadas con efecto significativo en una concentración adecuada.

## Simbología

A ( $mg\ L^{-1}$ )	Aceite
F ( $mg\ L^{-1}$ )	Arsénico + Antimonio
$e_0$ (C)	Carga del electrón
z	Carga de la especie electroactiva
E ( $mg\ L^{-1}$ )	Cobalto
$\mathbb{D}$ ( $cm^2\ s^{-1}$ )	Coefficiente de difusión
$\alpha_{Pr}$	Coefficiente de transferencia de carga del protón
c ( $mol\ cm^{-3}$ )	Concentración de la especie
k ( $J\ K^{-1}$ )	Constante de Boltzman
F (C $mol^{-1}$ )	Constante de Faraday
$K_{Pr}$ ( $mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$ )	Constante de velocidad de reducción del protón
w ( $kWh\ ton^{-1}$ )	Consumo de energía
I (A)	Corriente total
i ( $mA\ cm^{-2}$ )	Densidad de corriente
$i_{max}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	Densidad de corriente máxima
$i_{3D_{Ldc}}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	Densidad de corriente de nucleación 3D limitada por difusión
$i_{Pr}$ ( $mA\ cm^{-2}$ )	Densidad de corriente de la reducción del protón
N ( $cm^{-2}$ )	Densidad de núcleos formados
$N_0$ ( $cm^{-2}$ )	Densidad de sitios activos
$\eta_I$ (%)	Eficiencia de corriente
B ( $mg\ L^{-1}$ )	Floculante
m (g)	Masa del metal depositado
M ( $g\ mol^{-1}$ )	Peso molecular
$E_{co}$ (V)	Potencial de cruce
$E_d$ (V)	Potencial de electrodeposición
$E_n$ (V)	Potencial de nucleación
C ( $mg\ L^{-1}$ )	Resina
NOP (V)	Soprepotencial de nucleación
$n_c$	Tamaño crítico del núcleo
t (s)	Tiempo
$t_{max}$ (s)	Tiempo en el cual se alcanza $i_{max}$
A ( $s^{-1}$ )	Velocidad de nucleación
V (V)	Voltaje de la celda
D ( $g\ L^{-1}$ )	Zinc

## Contenido

Resumen .....	iii
Simbología.....	iv
Índice de Tablas.....	vi
Índice de Figuras .....	vii
Introducción.....	1
Justificación.....	4
Hipótesis.....	5
Objetivo General .....	6
Objetivos Específicos .....	6
1. Antecedentes sobre el proceso de electrodepósito de zinc y el efecto de impurezas.....	7
1.1 Generalidades .....	7
1.2 Proceso de obtención del zinc. ....	9
1.2.1 Proceso de electro-obtención de zinc en IMMSA. ....	12
1.3 Factores que modifican la electrodeposición de zinc. ....	15
1.3.1 Efecto de impurezas sobre la eficiencia de corriente. ....	18
1.3.2 Factores que modifican la electrocristalización.....	21
1.3.3 Efecto de impurezas en la morfología del electrodepósitos .....	25
1.4 Factores que propician la generación de dross durante la fundición del zinc. ....	30
1.5 Metodología de superficie de respuesta (MSR). ....	32
1.6 Análisis de compuestos orgánicos.....	36
2. Diseño y metodología experimental para la evaluación del efecto de agentes orgánicos e inorgánicos en el electrodepósito de zinc. ....	38
2.1 Análisis estadístico de datos de IMMSA.....	39
2.2 Diseño del experimento .....	41
2.3 Mediciones electroquímicas .....	44
2.3.1 Voltamperometría cíclica .....	45
2.3.1 Cronoamperometría.....	46
2.4 Electro-obtención de depósitos de zinc. ....	47
2.5 Caracterización del depósito de zinc. ....	50
2.6 Fusión del depósito de zinc. ....	51



2.7 Desarrollo de un protocolo para el control de impurezas.....	51
3. Resultados y discusión sobre el proceso de electro-cristalización de zinc en presencia de impurezas.....	53
3.1 Voltamperometría cíclica .....	53
3.2 Cronoamperometría.....	71
4. Resultados y discusión sobre el efecto de impurezas en la morfología y la generación de óxido de zinc.....	86
Conclusiones.....	107
Referencias .....	133

### Índice de Tablas

Tabla 1 Propiedades físicas del zinc (Habashi, 1997).....	7
Tabla 2 Valores aceptables de elementos en la solución neutra y en la purificada.....	16
Tabla 3 Factores y niveles de concentración (Cruz y col., 2010).....	20
Tabla 4 Tipos de depósitos obtenidos según la relación entre intensidad de inhibición y transferencia de masa.....	27
Tabla 5 Tipos de morfología del depósito de zinc (Mackinnon y col., 1987).....	28
Tabla 6 ANOVA del efecto de la concentración de zinc, cobalto, cadmio y arsénico +antimonio en la generación de dross a partir datos históricos de IMMSA. ....	39
Tabla 7 Concentraciones máximas y mínimas de especies inorgánicas en IMMSA .....	41
Tabla 8 Factores y niveles utilizados en el experimento .....	42
Tabla 9 Matriz experimental.....	42
Tabla 10 ANOVA para <i>Eco</i> .....	55
Tabla 11 ANOVA del potencial de nucleación .....	58
Tabla 12 ANOVA del sobrepotencial de nucleación .....	58
Tabla 13 ANOVA del <i>Ed</i> .....	65
Tabla 14 Ejemplo de datos cinéticos de la electrocristalización obtenidos por medio del ajuste con el modelo de la Ec. 25. ....	73
Tabla 15 ANOVA del <i>nc</i> . ....	77
Tabla 16 ANOVA de <i>No</i> .....	79
Tabla 17 ANOVA DE $\alpha Pr$ .....	81
Tabla 18 ANOVA para $\mathbb{D}$ .....	83
Tabla 19 Análisis de electrolito de IMMSA.....	86
Tabla 20 Matriz experimental para pruebas de electro-obtención A.....	86
Tabla 21 Eficiencia y energía consumida aparente de las pruebas de electro-obtención A. 87	
Tabla 22 Planos preferenciales para experimentos de la serie A .....	93

Tabla 23 Generación de dross, eficiencia y energía consumida real de las pruebas de electro-obtención A .....	95
Tabla 24 ANOVA para la generación de dross .....	95
Tabla 25 ANOVA para la eficiencia de corriente .....	96
Tabla 26 ANOVA para la energía consumida.....	96
Tabla 27 Factores alias empleados en el diseño factorial.....	98
Tabla 28 Matriz experimental para pruebas de electro-obtención B.....	100
Tabla 29 Dross, eficiencia real y energía consumida predichas.....	100
Tabla 30 Porcentaje de dross, eficiencia y energía consumida real. ....	100
Tabla 31 Planos preferenciales de los depósitos de la serie de electro-obtención B.....	105
Tabla 32 Carbono orgánico total .....	106
Tabla A.1 Tabla general de ANOVA .....	118
Tabla A.2 Métodos de selección de factores para el modelo. ....	123

### Índice de Figuras

Figura 1 Usos finales del zinc (International Lead and Zinc Study Group, 2017).....	8
Figura 2 Producción nacional de zinc primario afinado (Cámara minera de México, 2017). 9	
Figura 3. Diagrama de proceso de Industrial Minera México.....	11
Figura 4. Plano del circuito de electrólisis (Grupo México, 2016) .....	13
Figura 5 a) Diagrama eléctrico de los circuitos norte y sur. b) Conexión de los ánodos y cátodos en la barra equipotencial.....	14
Figura 6 Esquemización del proceso de electrocristalización .....	22
Figura 7 Modificación del crecimiento del cristal por inhibición. ....	26
Figura 8 Micrografías de los cuatro principales tipos de morfología a) intermedia, b) triangular, c) vertical y d) basal (Mackinnon y col., 1987). ....	29
Figura 9. Esquema metodológico para el desarrollo de la experimentación .....	38
Figura 10 a) Gráfica de superficie de respuesta del efecto de cobalto-arsénico + antimonio en la generación dross, considerando una concentración de zinc ( $78.9 \text{ g L}^{-1}$ ) y de cadmio ( $1.92 \text{ mg L}^{-1}$ ); b) Gráfica del efecto cuadrático del zinc en la generación de dross.....	40
Figura 11 Diagrama de celda de tres electrodos con capacidad de 250 mL. WE de disco de aluminio; CE cilíndrico hueco de plomo-plata y RE de $\text{Hg/Hg}_2\text{SO}_4(\text{s})/\text{K}_2\text{SO}_4$ . ....	44
Figura 12 Diagrama de celda de electro-obtención de 5 cm de ancho $\times$ 15 cm de largo $\times$ 10 cm de profundidad. Con un cátodo de aluminio y dos ánodos de plomo-plata.....	48
Figura 13 Voltamperograma típico de electrodepósito de zinc obtenido a una velocidad de barrido de $20 \text{ mV s}^{-1}$ , temperatura de $36^\circ\text{C}$ con $76 \text{ g L}^{-1}$ zinc y $160 \text{ g L}^{-1}$ de $\text{H}_2\text{SO}_4$ .....	54
Figura 14 Gráfica de contorno de respuesta en función de aceite-arsénico + antimonio, considerando una concentración de $75 \text{ mg L}^{-1}$ de aceite, $75 \text{ mg L}^{-1}$ de resina, $78.5 \text{ g L}^{-1}$ de zinc, y $0.375 \text{ mg L}^{-1}$ de cobalto.....	56
Figura 15 Voltamperogramas experimentos RUN14 ( $75 \text{ mg L}^{-1}$ aceite, $50 \text{ mg L}^{-1}$ floculante, $75 \text{ mg L}^{-1}$ resina, $78.5 \text{ g L}^{-1}$ zinc, $0.7 \text{ mg L}^{-1}$ cobalto, $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ arsénico+ antimonio) y	

RUN23 (75 mg L <sup>-1</sup> aceite, 100 mg L <sup>-1</sup> floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 g L <sup>-1</sup> zinc, 0.7 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.05 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).....	57
Figura 16 Variación del <i>En</i> en función de la concentración a) zinc b) arsénico + antimonio .....	59
Figura 17 Gráfica de contorno del <i>en</i> en función de la variación de zinc-aceite, con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de resina, 0.375 mg L <sup>-1</sup> de cobalto y 0.03 mg L <sup>-1</sup> de arsénico + antimonio.....	61
Figura 18 Voltamperograma experimentos RUN32 (50 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> resina, 97 g L <sup>-1</sup> zinc, 0.7 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L <sup>-1</sup> arsénico + antimonio). RUN33 (100 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> resina, 97 zinc g L <sup>-1</sup> ,0.7 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).....	62
Figura 19 Gráficas de contorno de la respuesta de <i>En</i> en función de la interacción a) Aceite–Arsénico + Antimonio con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de resina, 78.5 g L <sup>-1</sup> de zinc y 0.038 mg L <sup>-1</sup> de cobalto b) Resina–Arsénico + Antimonio con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite, 78.5 g L <sup>-1</sup> de zinc y 0.038 mg L <sup>-1</sup> de cobalto.....	63
Figura 20 Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio–aceite. RUN29 (100 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 50 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.05 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN37 (100 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 50 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.01 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); y b) arsénico + antimonio-resina RUN8 (75 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup> resina, 60 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.01 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN11 (75 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup> resina, 60 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.05 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).....	64
Figura 21 Gráficas de contorno de <i>Ed</i> en función las interacciones a) aceite-zinc con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de resina, 0.375 mg L <sup>-1</sup> de cobalto y 0.375 mg L <sup>-1</sup> de arsénico + antimonio b) resina-arsénico + antimonio con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite, 78.5 g L <sup>-1</sup> de zinc y 0.375 mg L <sup>-1</sup> de cobalto. ....	66
Figura 22 Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio–resina. RUN25 (100 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.05 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN37 (100 mg L <sup>-1</sup> aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.375 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.01 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).....	68
Figura 23 Gráfica de contorno de <i>Ed</i> en función la interacción resina-cobalto con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite, 78.5 g L <sup>-1</sup> de zinc y 0.03 mg L <sup>-1</sup> de arsénico + antimonio.....	69
Figura 24 Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio–resina. RUN34 (75 mg L <sup>-1</sup> aceite, 50 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup>	

resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.7 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN47 (75 mg L <sup>-1</sup> aceite, 50 mg L <sup>-1</sup> floculante, 100 mg L <sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L <sup>-1</sup> , 0.05 mg L <sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L <sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).....	70
Figura 25 Familia de transitorios de corriente de zinc obtenidas a partir de un electrolito con 97 g L <sup>-1</sup> de zinc, 0.7 mg L <sup>-1</sup> de cobalto, 0.03 mg L <sup>-1</sup> de arsénico + antimonio, 50 mg L <sup>-1</sup> de aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de resina.....	72
Figura 26 Transitorio de corriente con gráfica de ajuste a diferentes corrientes para los potenciales a) -0.98 V vs SHE b) -1.00 V vs SHE y c) -1.01 V vs SHE.....	73
Figura 27 Ejemplo de gráfica que muestra la variación de <i>A</i> con base a los datos de la Tabla 15. ....	75
Figura 28 Ejemplo de gráficas que muestran la variación de <i>KPr</i> en función del potencial aplicado con base a los datos de la Tabla 15. ....	75
Figura 29 Gráfica de la variación del <i>No</i> en función del potencial aplicado .....	76
Figura 30 Gráfica de superficie de respuesta de <i>nc</i> en función de la concentración del zinc y del arsénico + antimonio con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite, 75 mg L <sup>-1</sup> de resina y 0.0375 mg L <sup>-1</sup> de cobalto.....	78
Figura 31 Gráfica de superficie de respuesta de <i>nc</i> en función del floculante y aceite con una concentración de 75 mg L <sup>-1</sup> de resina, 78.5 g L <sup>-1</sup> de zinc, 0.03 mg L <sup>-1</sup> de arsénico + antimonio y 0.0375 mg L <sup>-1</sup> de cobalto.....	78
Figura 32 Efecto de la variación de aceite en la formación de sitios activos <i>No</i> . (Las líneas punteadas son de frontera y los puntos rojos son de diseño).....	80
Figura 33 Representación del efecto del aceite a) densidad de sitios activos disponibles ( <i>No</i> ) b) Disminución de la velocidad de nucleación ( <i>A</i> ) por lo que los núcleos formados son menos y con menor estabilidad c) Crecimiento de pocos núcleos generan una superficie porosa..	80
Figura 34 Variación de <i>αPr</i> en función de la concentración de a) cobalto b) zinc.....	82
Figura 35 Variación de <i>ℙ</i> en función de la concentración de a) zinc b) aceite.....	83
Figura 36 a) depósito obtenido en condiciones controladas de planta b) depósito tipo poroso obtenido en las pruebas de electro-obtención A c) depósito tipo granular obtenido en las pruebas de electro-obtención A. ....	88
Figura 37 Micrografías de un depósito obtenido de un electrolito en condiciones controladas a) a 450 aumentos b) a 1200 aumentos.....	89
Figura 38 Micrografías obtenidas con el microscopio Philips XL30 de a) E2-A a 48 aumentos b) E2-A a 1520 aumentos c) E3-A a 50 aumentos d) E3-A a 798 aumentos e) E4-A a 34 aumentos f) E4-A a 1094 aumentos g) E6-A a 38 aumentos h) E6-A a 1247 aumentos. ....	91
Figura 39 Micrografías obtenidas con el microscopio Phillips XL30 de a) E1-A a 40 aumentos b) E1-A a 1268 aumentos c) E5-A a 40 aumentos d) E5-A a 624 aumentos e) E7-A a 39 aumentos f) E7-A a 624 aumentos g) E8-A a 39 aumentos h) E8-A a 1248 aumentos. ....	92
Figura 40 Difractograma del depósito obtenido en condiciones controladas de operación.	93

Figura 41 Difractogramas de los depósitos obtenidos de la serie de experimentos A. a) E1-A b) E2-A (c) E3-A d) E4-A e) E5-A f) E6-A g) E7-A h) E8-A. (*) representa las señales características del zinc. ....	94
Figura 42 Efecto del arsénico + antimonio sobre a) generación de dross (%) b) eficiencia real (%) c) energía consumida real (kW h). Cada una con valores de 86.35 g L <sup>-1</sup> de zinc, 0.41 mg L <sup>-1</sup> de cobalto y 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite. ....	96
Figura 43 Gráficas de predichos (—) vs obtenidos (- - -) a) generación de dross b) eficiencia real c) energía consumida real. ....	101
Figura 44 Tipos de morfología obtenidas a) E1-B, b) E2-B, c) E3-B d) E4-B .....	102
Figura 45 Micrografías tomadas con Jeol JSM-6610 LV a) E1 a 600 aumentos, b) E1 a 1500 aumentos, c) E2 a 650 aumentos, d) E2 a 1500 aumentos, e) E4 a 1200 aumentos, f) E4 a 2200 aumentos. ....	104
Figura 46 Difractogramas de los depósitos a) E1-B b) E2-B c) E3-B y d) E4-B.....	105
Figura A.1 Gráfica de una de distribución normal. ....	114
Figura A.2 Gráfica de una distribución ji-cuadrada .....	114
Figura A.3 Gráfica de una distribución <i>t</i> . ....	115
Figura A.4 Gráfica de una distribución <i>F</i> .....	115
Figura A.5 Definición de factores en el diseño de experimento. ....	119
Figura A.6 Definición de variable respuesta. ....	119
Figura A.7 Matriz experimental con el valor de la variable respuesta.....	120
Figura A.8 Selección de transformación para utilizar en el modelo de regresión.....	121
Figura A.9 Resumen de ajuste (resumen y suma de cuadrados) .....	121
Figura A.10 Resumen de ajuste (Falta de ajuste y resumen de estadísticos) .....	122
Figura A.11 Selección de modelo .....	122
Figura A.12 Selección automática para ajuste de modelo.....	123
Figura A.13 ANOVA .....	124
Figura A.14 Modelos de regresión en factores codificados .....	125
Figura A.15 Modelos de regresión en factores actuales.....	125
Figura A.16 Gráficas de diagnóstico (normal de residuos, residuos vs predichos).....	127
Figura A.17 Gráficas de diagnóstico (residuos vs run, predichos vs actual).....	127
Figura A.18 Gráficas de diagnóstico (Box-Cox, residuos vs factor).....	128
Figura A.19 Ejemplo de gráfico de contorno .....	129
Figura A.20 a) Señal tipo triangular aplicada en voltamperometría cíclica b) Ejemplo de voltamperograma .....	132
Figura A.21 a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico b) Patrón de respuesta c) Procesamiento de datos. ....	132

## Introducción

El zinc es uno de los metales no ferrosos más usados. De acuerdo con reportes publicados por International Lead and Zinc Study Group (2017), la demanda del metal se registró en 13,684,000 ton, de las cuales el 50% fue destinado a la industria de la galvanización (International Lead and Zinc Study Group, 2017).

La forma más común de obtener este metal es mediante el proceso denominado RLE (de sus siglas en inglés para Roast, Leaching, Electrowinning), a pesar de que la etapa de electro-obtención es un proceso utilizado desde hace varios años a nivel industrial, continúa presentando problemas de eficiencia de corriente en el proceso catódico. La disminución en la eficiencia de corriente se debe principalmente a la presencia de impurezas, las cuales pueden ser iones metálicos y semimetálicos o sustancias orgánicas e implica un aumento en el consumo de energía e incremento de costos (Recéndiz y col, 2007).

Algunas de las impurezas inorgánicas que presentan un mayor efecto perjudicial son: el cadmio, el cual aunque no afecta significativamente la eficiencia de corriente, se llega a co-depositar contaminando el producto final; el antimonio que llega a reducir 35% la eficiencia de corriente por cada  $1 \text{ mg L}^{-1}$  que aumente en la solución; el cobalto por su parte puede llegar a disminuir la eficiencia de corriente en un 15% por cada  $10 \text{ mg L}^{-1}$  aumentados en solución y llega a provocar la picaduras en el electrodeposición de zinc (Sinclair, 2005).

Se han establecido intervalos de concentración donde el efecto adverso de estos elementos es mínimo, por lo que al mantener la concentración de las especies en la solución electrolítica en el intervalo correspondiente se minimizan los problemas (Porter, 1991).

Actualmente existe información sobre las consecuencias de la presencia de agentes orgánicos en el proceso de electro-obtención de zinc. Se ha demostrado que la eficiencia de corriente y la calidad del depósito (morfología y sus propiedades físicas) se modifican en presencia de extractantes, surfactantes y floculantes, añadidos en diferentes etapas del proceso hidrometalúrgico. Además, los aceites lubricantes utilizados en manteamiento de los equipos pueden contaminar el electrolito y alterar la morfología del depósito. En general, los efectos de los agentes orgánicos son atribuidos a su posible adsorción sobre la superficie del electrodo, afectando así la cinética de la reducción del ion zinc (Alfantazi y Dreisinger, 2003; Dhak y col., 2011; Majuste y col., 2015).

Es necesario señalar que la mayoría de los estudios sobre el impacto de impurezas orgánicas o inorgánicas en el proceso de electro-obtención de zinc, consideran el efecto de forma aislada; es decir, no suele tomarse en cuenta la posible interacción entre éstas. Sin embargo, el efecto aislado de estas impurezas no necesariamente representa un caso práctico, debido a que la composición del concentrado de mineral de zinc alimentado al proceso contiene minerales trazas en concentraciones variadas, lo que adicional a reactivos y aditivos utilizados durante el proceso, resulta en electrolitos de composiciones complejas. Además de las diferencias en composición, cada planta electrolítica industrial opera bajo condiciones distintas, tales como densidades de corriente o tiempos de operación, por lo que el efecto de las impurezas será diferente de una planta electrolítica a otra.

Una forma útil de evaluar el efecto conjunto de diversos factores sobre un determinado parámetro es utilizando la metodología de superficie de respuesta (MSR) en el diseño experimental. La MSR consiste en la utilización de un conjunto de técnicas matemáticas y estadísticas para el modelado y análisis de problemas, en los que el parámetro de interés (variable de respuesta) recibe influencia de diversas variables. Esto

permite determinar un modelo matemático que ajuste de mejor manera los datos recolectados del diseño seleccionado, y a la vez determinar el valor de los factores experimentales que producen el valor óptimo (máximo o mínimo) de la respuesta (Montgomery, 2004; Hernández, 2007).

Cruz y col. (2010) emplearon un diseño de superficie de respuesta tipo diseño central compuesto (DCC), para un estudio de la electro-obtención de zinc, en la planta electrolítica de Industrial Minera México (IMMSA) en San Luis Potosí. A través de este estudio se cuantificó el efecto que diversos factores (concentración de zinc, ácido sulfúrico, goma arábica, carbonato de estroncio, hierro, cobalto, manganeso, antimonio, arsénico e iones amonio) sobre la eficiencia de corriente y el sobrepotencial catódico de la electro-obtención, determinando que la concentración de zinc, la goma arábica y el efecto conjunto de arsénico + antimonio modifican el sobrepotencial catódico; mientras que el carbonato de estroncio, el cobalto y el arsénico + antimonio afectan la eficiencia de corriente.

Además de la disminución en la eficiencia de corriente debido al contenido de distintas impurezas, se ha registrado empíricamente que la presencia de algunas de éstas en el electrolito incrementa la generación de escorias de óxido de zinc (mejor conocidas como dross) durante la fusión del zinc catódico, lo que ocasiona una pérdida adicional en la productividad del proceso, ya que la cantidad de zinc transformado en lingotes es menor.

El presente estudio pretende dilucidar el efecto en conjunto de impurezas orgánicas e inorgánicas, y la variación de la concentración de zinc en el electrolito, sobre la generación de dross durante la etapa de fusión y moldeo de lingotes. Asimismo, se plantea relacionar el grado de producción de dross con las características morfológicas



del electrodeposito metálico obtenido, y por tal con el proceso de electro-cristalización de zinc.

### **Justificación**

En la planta electrolítica de zinc de Industrial Minera México (IMMSA), las concentraciones de los elementos perjudiciales para el proceso de electro-obtención son monitoreadas continuamente y son tomadas como parámetros de control para mantenerlas dentro del intervalo donde los efectos negativos sean mínimos o nulos.

A pesar de este control, en el primer trimestre del 2016 se presentó una disminución en la eficiencia de corriente, además se produjo una disminución en la cantidad de lingotes del metal producidos debido al incremento en la cantidad promedio de dross producido durante la fusión asociado a un cambio en la morfología del depósito (alta porosidad).

Se presume que este comportamiento se debió a la presencia de un contaminante de carácter orgánico dentro del circuito de electro-obtención, dado que las concentraciones de impurezas inorgánicas se encontraban dentro de los límites de operación deseable. Sin embargo, se desconoce la naturaleza y concentración de la sustancia orgánica que provocó dicha problemática.

Con el fin de identificar el contaminante que ocasionó los problemas arriba descritos, en este trabajo se consideró necesario evaluar las sustancias orgánicas utilizadas en la operación del circuito de electro-obtención, y que posiblemente pudieran alterar el proceso de electrodeposición de zinc, modificando la morfología de éste. Las impurezas orgánicas que se consideraron fueron: i) aceite Mobil DTE™ 20 Series, utilizado como lubricante de equipos mecánicos y en su mantenimiento; ii) floculante Magnafloc® 155,

añadido en etapa de lixiviación de la solución electrolítica; y iii) resina Dion® 3824 Flake sustancia empleada en la elaboración de líneas o canales de alimentación al circuito de electrolisis.

Además, es importante determinar si existe una interacción entre impurezas orgánicas e inorgánicas presentes en la solución electrolítica, que potencialice los efectos adversos que generan cada una de ellas.

Por lo anterior se considera necesario realizar la evaluación del efecto simple y/o sinérgico de las impurezas orgánicas e inorgánicas sobre el proceso de electrodeposición de zinc y las características morfológicas que condicionen la generación de dross, bajo condiciones similares a las de operación. Para lo cual, se propone evaluar el efecto de diversas impurezas implementado un diseño de experimentos de MSR para el análisis de parámetros cinéticos de la reducción electroquímica de zinc, infiriendo un cambio en la morfología del electrodeposito que será verificado en pruebas de electro-obtención. De esta forma, se pretende establecer las especies que favorecen la generación de dross durante la fusión del electrodeposito de zinc y las condiciones químicas y morfológicas que lo provocan.

## **Hipótesis**

El análisis de los parámetros cinéticos de la electrodeposición de zinc bajo diferentes condiciones de concentración de impurezas (orgánicas e inorgánicas), mediante la aplicación de un diseño experimental de metodología de superficie de respuesta, permitirá predecir las condiciones químicas y morfológicas del electrodeposito que favorecen la generación de dross en la producción de zinc.

## **Objetivo General**

Evaluar los efectos de la concentración de iones metálicos, semimetálicos y de agentes orgánicos en la solución electrolítica, sobre la cristalización, la calidad del electrodepósito y la generación de óxido de zinc durante el proceso de recuperación de zinc, ya sea por efecto simple o por una interacción entre impurezas.

## **Objetivos Específicos**

- Establecer los factores y niveles de un diseño de experimentos para evaluar parámetros cinéticos de la electrodeposición de zinc.
- Determinar el efecto simple o sinérgico de las impurezas inorgánicas y orgánicas sobre los parámetros cinéticos de la electrodeposición de zinc a partir de soluciones sintéticas utilizando técnicas electroquímicas.
- Evaluar el efecto simple o sinérgico de impurezas inorgánicas y orgánicas en la generación de dross durante la fusión del electrodepósito de zinc obtenido a partir de electrolito de proceso modificado con base en los factores con el mayor efecto en los parámetros cinéticos de la electrodeposición del zinc.

## 1. Antecedentes sobre el proceso de electrodeposición de zinc y el efecto de impurezas

### 1.1 Generalidades

El zinc es el 24vo elemento más abundante en la corteza terrestre, y se presenta en la naturaleza principalmente como sulfuro, pero en ciertas áreas, existe como óxido, carbonato y silicato (Fugleberg, 1999). En la tabla 1 se muestran las propiedades físicas principales del zinc.

**Tabla 1** Propiedades físicas del zinc (Habashi, 1997).

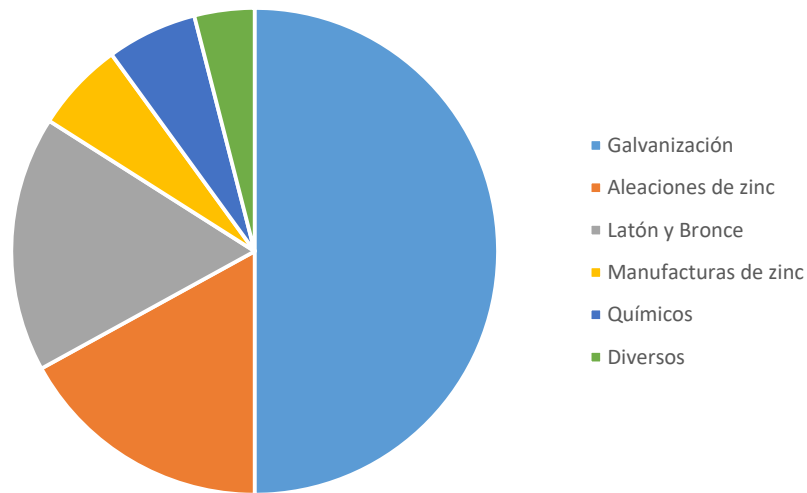
<b>Peso molecular</b>	65.39 g mol <sup>-1</sup>
<b>Estructura cristalina</b>	$\alpha$ -Zn FCC* (tipo diamante) $\beta$ -Zn tetragonal
<b>Densidad <math>\beta</math>-Zn</b>	A 20 °C 7.286 g cm <sup>-3</sup> A 100 °C 7.32 g cm <sup>-3</sup> A 230 °C 7.49 g cm <sup>-3</sup>
<b>Densidad <math>\alpha</math>-Zn</b>	A 25 °C 5.765g cm <sup>-3</sup>
<b>Punto de fusión</b>	505.6 K
<b>Punto de ebullición</b>	1180 K

\*FCC=cúbica centrada en las caras

Otra propiedad del zinc, y por la cual es empleado principalmente para la galvanización del hierro y el acero, es su bajo potencial estándar, que al ser más negativo que el del hierro, puede ser usado como ánodo de sacrificio y recubrimiento. Al reaccionar con la atmósfera se forma una capa pasiva de carbonato de zinc que protege de la corrosión al hierro (Habashi, 1997).

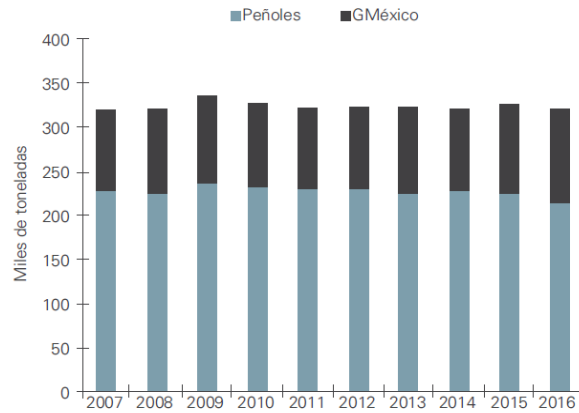
Asimismo, este metal se usa en baterías Zn-C, en la industria aeroespacial para misiles y cápsulas espaciales por su óptimo rendimiento por unidad de peso, y como reactivo en la purificación de soluciones por cementación (proceso Merrill-Crowe) en la metalurgia de metales preciosos (International zinc association, 2017).

Debido a los usos variados del zinc, mostrados en la figura 1, la demanda mundial de este metal ascendió en 2017 a 13,684,000 ton, siendo México uno de los principales productores, situándose en la quinta posición, con un 5.2% en la producción minera de zinc; en tanto que en la producción de zinc refinado ocupó el noveno lugar con una participación del 2.3% (320 mil ton) (International Lead and Zinc Study Group, 2017; Cámara minera de México, 2017).



**Figura 1** Usos finales del zinc (International Lead and Zinc Study Group, 2017).

En México solo existen dos plantas de zinc refinado, la primera en Torreón (Met-Mex Peñoles), y la segunda en San Luis Potosí (Industrial Minera México SA de CV, filial de Grupo México). Las cantidades producidas de zinc refinado de estos dos sitios se presentan en la figura 2 (Cámara minera de México, 2017).



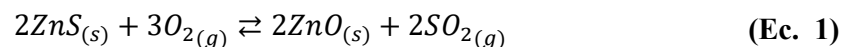
**Figura 2** Producción nacional de zinc primario afinado (Cámara minera de México, 2017).

De la producción total de IMMSA de Grupo México, aproximadamente el 60% es distribuido a nivel nacional y 40% restante es exportado. Grupo México cuenta con diversos productos de acuerdo con el mercado. Estos productos cumplen con las características necesarias para la fabricación de aceros y alambres, donde el zinc es utilizado en la galvanización de los productos; para la elaboración de aleaciones de cobre, y para la obtención de productos químicos de zinc grado alimenticio y farmacéutico.

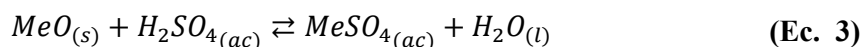
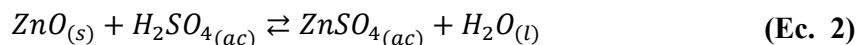
## 1.2 Proceso de obtención del zinc.

Aproximadamente el 80% del zinc es obtenido mediante el proceso denominado RLE el cual consta de un tratamiento térmico (tostación) seguido de un proceso hidrometalúrgico (lixiviación seguida de una electro-obtención). Este proceso realizado en IMMSA se esquematiza en la figura 3, y las cinco etapas principales son descritas a continuación (Manual de electrolisis fusión y moldeo de Grupo México, 2009; Porter,1991):

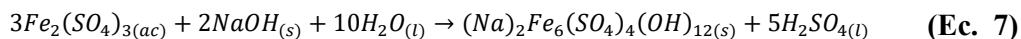
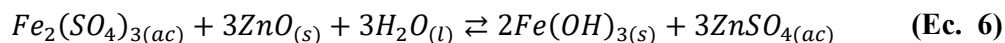
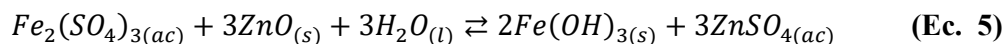
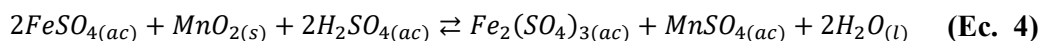
1. **Tostación** del mineral de sulfuro de zinc para obtener óxido de zinc (Ec. 1) utilizando un horno de lecho fluidizado con aire.



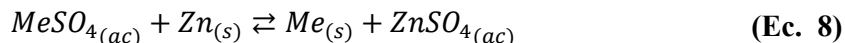
2. **Lixiviación** del óxido de zinc generado en tostación utilizando ácido sulfúrico (Ec. 2). Debido a que otros metales (Me), como cadmio, cobre, cobalto, plomo y hierro pueden estar presentes en forma de óxidos, estos también son lixiviados (Ec. 3).



En esta etapa se agrega dióxido de manganeso y óxido de zinc para retirar el hierro disuelto por medio de precipitación como hidróxido férrico y jarosita ( $NaFe_3(SO_4)_2(OH)_6$ ) (Ec. 4, 5, 6 y 7):



3. **Purificación** de la solución de lixiviación mediante cementación utilizando polvo de zinc (Ec. 8) para eliminar cobre, cobalto y cadmio de la solución.



4. **Electro-obtención** del zinc contenido en la solución purificada donde se obtiene zinc de 99.9% de pureza, teniendo también la reducción del protón como reacción secundaria (Ec. 9 y 10).



5. **Fusión y moldeo** de lingotes de zinc afinado y aleaciones de zinc en diferentes formas y calidades de acuerdo con las necesidades del cliente.

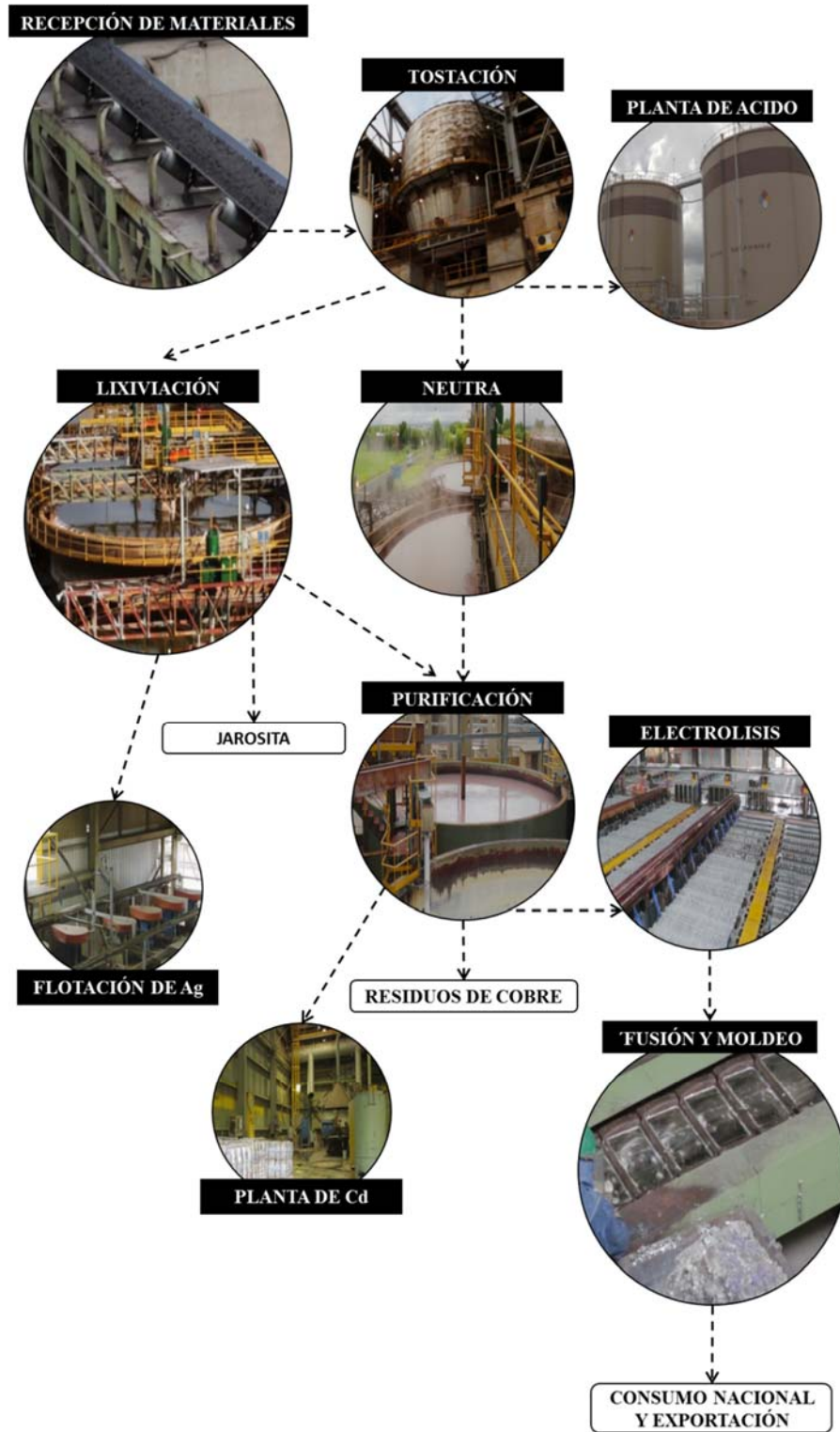


Figura 3. Diagrama de proceso de Industrial Minera México.

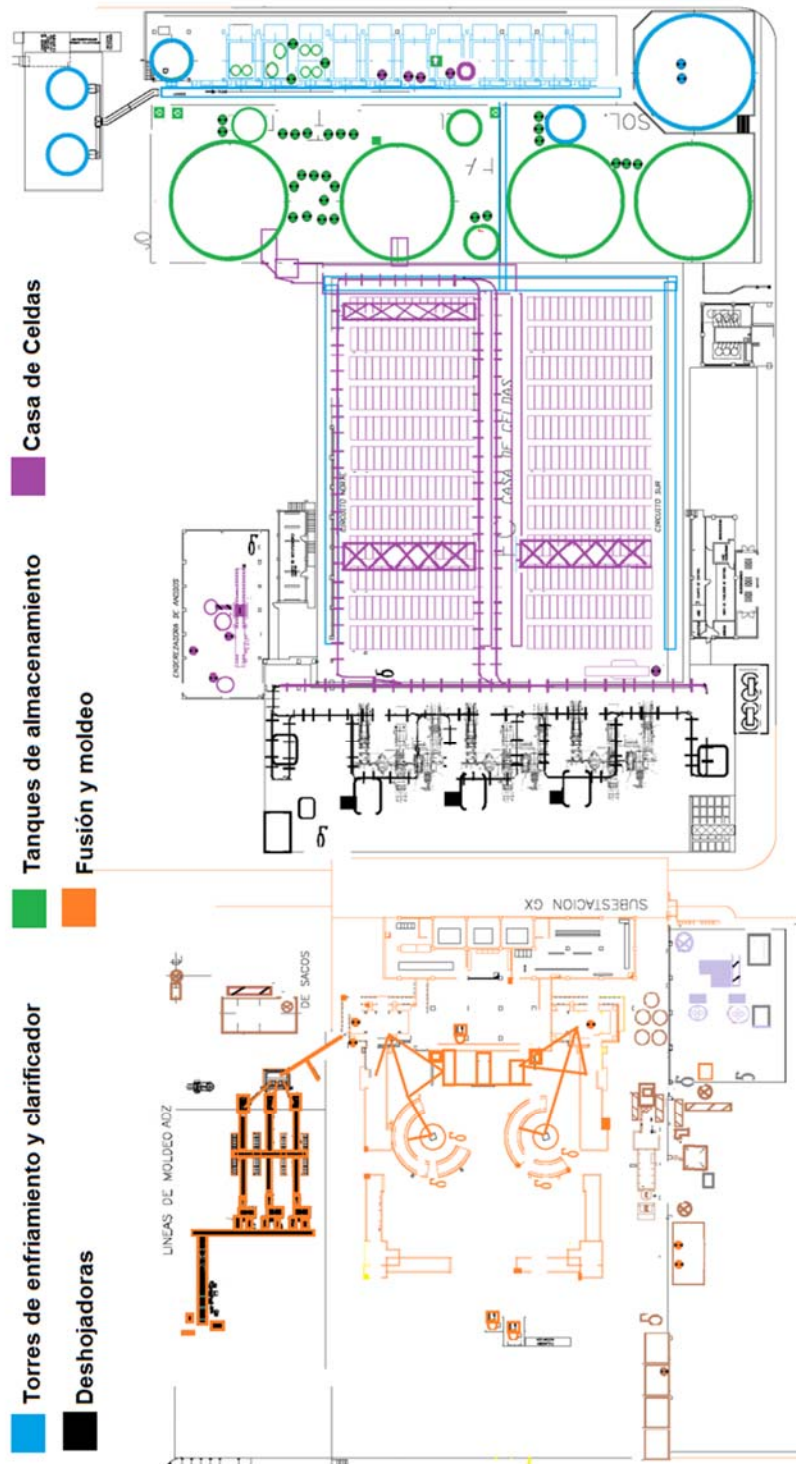


### 1.2.1 Proceso de electro-obtención de zinc en IMMSA.

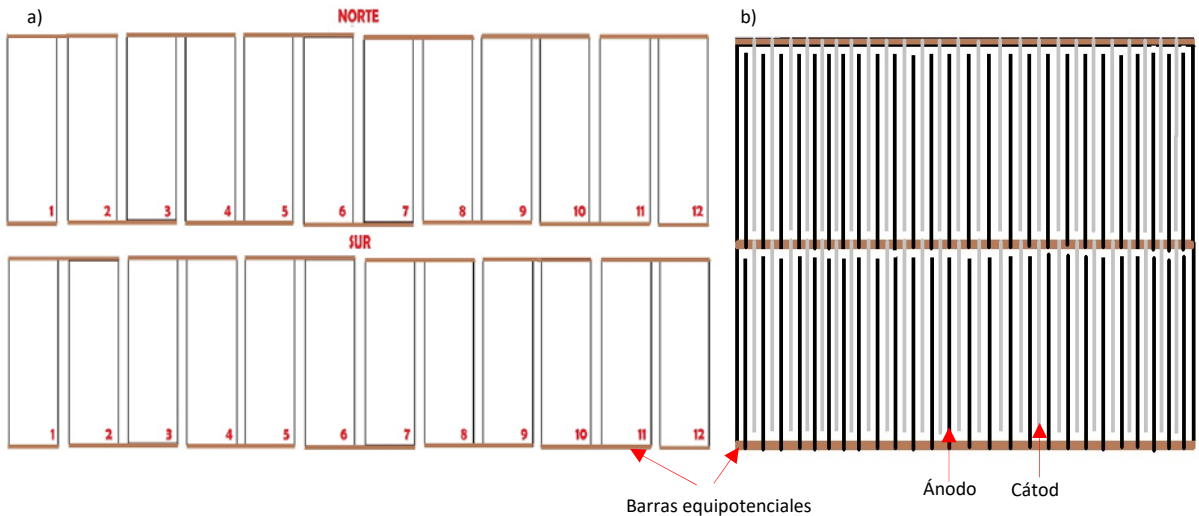
El proceso de electro-obtención de zinc en Industrial Minera México (IMMSA), de cuya etapa se presenta el plano en la figura 4, comienza con la entrada de la solución purificada proveniente de área de purificación, con una concentración entre 155 y 160 g L<sup>-1</sup> de zinc. Esta solución es enviada a tres torres de enfriamiento para reducir la temperatura desde 75 °C hasta 45 °C, y después es dirigida a un clarificador donde, mediante la adición de floculante Magnafloc® 155, se precipitan lodos de sulfato de calcio los cuales son enviados a la presa de jales (Manual de electrolisis fusión y moldeo de Grupo México, 2003).

Una vez que la solución purificada pasó por el clarificador es mezclada con electrolito agotado en las canaletas de alimentación (elaboradas de fibra de vidrio y resina Dion® 3824). El electrolito agotado tiene una concentración de 60–75 g L<sup>-1</sup> de zinc y una temperatura entre el intervalo de 36-38 °C; adicionalmente se agrega a la solución carbonato de estroncio con el fin de disminuir la cantidad de plomo depositado en el zinc catódico. Esta mezcla con concentración de 70–80 g L<sup>-1</sup> de zinc y 160–180 g L<sup>-1</sup> de ácido sulfúrico es alimentada a la casa de celdas donde se electrodeposita el zinc.

La solución electrolítica circula por 384 celdas distribuidas en dos circuitos de 12 filas con 16 celdas cada una. Las celdas son de concreto polimérico; contienen 44 cátodos de aluminio (1205 mm de largo × 775 mm de ancho × 6 mm de espesor) y 45 ánodos de plomo-plata (1200 mm de largo × 715 mm de ancho × a 8 de espesor). Los electrodos están separados 22 mm, y conectados eléctricamente en modo monopolar en serie a través de colectores de corriente de cobre (barras equipotenciales) como se muestra en la figura 5.



**Figura 4.** Plano del circuito de electrólisis (Grupo México, 2016)



**Figura 5** a) Diagrama eléctrico de los circuitos norte y sur. b) Conexión de los ánodos y cátodos en la barra equipotencial

Un sistema de transformadores y rectificadores de corriente hace circular la corriente a través de los electrodos y la solución electrolítica. La densidad de corriente varía entre 400–500 A m<sup>-2</sup> (740-925 A por cátodo de aluminio), mientras que el intervalo de voltaje de celda es de 3.37 a 3.41 Volts por celda, resultando en una energía consumida promedio de 2970 kW h ton<sup>-1</sup> de zinc catódico producido.

Después de completar el tiempo de electrodeposición de zinc en los cátodos, el zinc electrodepositado es lavado y separado del cátodo para después ser fundido y moldeado obteniendo lingotes de zinc refinado o aleaciones de zinc. La fusión se realiza en dos hornos de inducción de baja frecuencia con energías de 1800 kW a una temperatura de operación de 520° C; cada horno con capacidad de fusión promedio de 20 ton h<sup>-1</sup> de zinc catódico. La energía consumida en este proceso es de 100–120 kW h ton<sup>-1</sup> de zinc fundido.

Antes y durante el proceso de fusión las láminas de zinc pueden oxidarse, provocando la formación de dross en el horno de fusión; para separar este dross del metal fundido es necesario agregar cloruro de amonio. En condiciones típicas, el dross total generado se presenta entre 1 y 2.5% del metal fundido y se remueve manualmente. El metal fundido se bombea, según sea el caso, a las máquinas lingoteras o las moldeadoras de jumbos para su posterior comercialización (Porter, 1991; Manual de electrolisis fusión y moldeo de Grupo México, 2003).

La etapa de electro-obtención de zinc es sensible a la presencia de impurezas, por lo que en la siguiente sección se analiza el efecto de algunas sustancias contaminantes sobre la eficiencia de corriente, así como en el proceso de electrodeposición y la morfología del depósito.

### **1.3 Factores que modifican la electrodeposición de zinc.**

Las etapas de lixiviación y purificación del electrolito, previas a la electro-obtención, son de suma importancia debido a que la electrodeposición de zinc es sensible a la presencia de impurezas inorgánicas y orgánicas. Los elementos perjudiciales en las celdas electrolíticas pueden clasificarse en dos grupos: impurezas catódicas y anódicas. Algunas de ellas se enlistan a continuación: (Sinclair, 2005):

1. Manganeso. Carece de impacto en el proceso catódico, sin embargo, aumenta la densidad y viscosidad de la solución e incrementa el voltaje de la celda.
2. Cadmio. No tiene efecto en la electro-obtención del zinc, pero puede llegar a co-depositarse con el zinc contaminando el producto final.
3. Cobalto. Reduce la eficiencia de corriente hasta en un 15% por un incremento de  $10 \text{ mg L}^{-1}$ , el exceso de cobalto provoca picaduras en el electrodepósito.

4. Cobre. Es reducido preferencialmente, reduce el sobrevoltaje del hidrogeno reduciendo así la eficiencia de corriente hasta en un 5% por cada 1 mg L<sup>-1</sup>.
5. Antimonio. Reduce la eficiencia hasta en un 35% por cada 1 mg L<sup>-1</sup> y el depósito se oscurece.
6. Arsénico. La presencia de este produce la obtención de depósitos d zinc irregulares. Tiene un menor efecto que el antimonio (relación de 5:1) en el descenso de la eficiencia de corriente.

Las impurezas anódicas involucran todos los aniones (excepto los sulfatos), y estas están asociadas a la corrosión en la celda, el cátodo y el ánodo. Un ejemplo de esto es el anión Cl<sup>-</sup> que de acuerdo con Kashida y col (2017) por señala que la densidad de corriente de la electrodeposición de zinc aumenta conforme aumenta la concentración del Cl<sup>-</sup> lo que indica que los iones de cloruro promueven el proceso de transferencia de carga para la deposición de zinc, sin embargo, el aumento de la concentración también provoca la aparición de cavidades en el depósito a causa de la generación de hidrógeno.

Con el fin de minimizar los efectos negativos de los elementos arriba descritos, se han establecido límites de concentración en la solución purificada, los cuales se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2** Valores aceptables de elementos en la solución neutra y en la purificada (Porter, 1991).

	<b>Solución Neutra pH 4.5-5.2 (mg L<sup>-1</sup>)</b>	<b>Solución purificada pH 4.5-5.5 (mg L<sup>-1</sup>)</b>
<i>Zinc</i>	100000-180000	110000-180000
<i>Manganeso</i>	2500-20000	2500-20000
<i>Cadmio</i>	10-500	0.1-0.5
<i>Cobre</i>	10-600	0.02-0.5
<i>Hierro</i>	1-10	1-10
<i>Cobalto</i>	2-20	0.1-1
<i>Níquel</i>	1-10	0.02-0.1
<i>Arsénico</i>	0.1-0.5	0.1-0.2
<i>Antimonio</i>	0.1-0.5	0.01-0.1
<i>Germanio</i>	10-100	0.001-0.01

Por otra parte, la presencia de compuestos orgánicos en el electrolito también ocasiona cambios en la eficiencia de corriente y en la calidad del metal electrodepositado. Esto se ha relacionado con la adsorción de las moléculas orgánicas, lo que puede afectar la cinética de reducción del zinc (Ec. 9) debido al bloqueo de una fracción de sitios activos disponibles para la nucleación. Este bloqueo ocasiona un incremento en la resistencia a la polarización del cátodo, produciendo un incremento en el voltaje de la celda. Además, la viscosidad aumenta con la presencia de agentes orgánicos lo que afecta la transferencia de masa en la interfase del cátodo (Majuste y col., 2015).

Dependiendo de la naturaleza del compuesto orgánico se pueden establecer varios efectos (Winand, 1992):

1. Si es adsorbido en el cátodo y no es afín al agua, tiene un comportamiento fuertemente inhibidor de la reacción catódica.
2. Si es adsorbido en el cátodo, pero tiene una afinidad al agua, tiene una baja inhibición en la reacción catódica, o bien eventualmente se convierte en un agente activador.
3. Si no es adsorbido en el cátodo y tiene una afinidad al agua, la inhibición sobre el proceso catódico es débil.
4. Si no es adsorbido en el cátodo y no tiene afinidad al agua carece de efecto.

Tanto las impurezas inorgánicas como las orgánicas tienden a inhibir el proceso catódico teniendo cuatro efectos principales (Winand, 1992):

1. Catálisis negativa de una reacción previa o posterior, induciendo así un cambio en el sobrepotencial de reacciones electroquímicas distintas a la electrodeposición de zinc.

2. Reducción electroquímica simultánea del inhibidor, lo que resulta en una disminución en la densidad de corriente parcial para la producción catódica de zinc y, por lo tanto, de la eficiencia real, además de una contaminación del metal por descomposición de los residuos de la molécula inhibidora.
3. Cambio en la morfología (estructura metalográfica y en la textura cristalográfica) del electrodeósito de zinc.
4. Cambios en los valores de los diferentes tipos de sobrepotencial: i) sobrepotencial de transferencia de carga; el cambio en este se puede reflejar en la variación del valor del coeficiente de transferencia de carga. ii) sobrepotencial de transferencia de masa; su alteración se observa en el cambio en el coeficiente de difusión. iii) sobrepotencial de cristalización; el cambio se observa en la frecuencia de nucleación; y iv) sobrepotencial de reacción química, el cual puede modificarse por una posible complejación de la especie activa con el agente inhibidor.

Aunque estos efectos han sido estudiados para sistemas a nivel industrial, su impacto es diferente de una planta electrolítica a otra.

### **1.3.1 Efecto de impurezas sobre la eficiencia de corriente.**

Existen trabajos sobre el efecto de iones metálicos durante la electrodeposición de zinc, uno de ellos es el realizado por Ault y Frazer. (1988) quienes estudiaron el efecto del Pb, Cu, Ni, Co, Sb en la eficiencia de corriente y la orientación cristalográfica. Los resultados mostraron que todos los elementos estudiados disminuyen el tamaño de grano y, con excepción del Cu, todos cambian la orientación preferencial del depósito (Anexo 1) a una predominantemente basal (con planos preferenciales (004) y (002)) y con respecto al obtenido a partir de una solución libre de impurezas (con planos preferenciales

(102) y (103) y (104)). Por otra parte, solo el Sb presenta un efecto negativo significativo sobre la eficiencia de corriente.

Morrison y col. (1992) partiendo de un electrolito optimizado conteniendo  $60 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $200 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $1 \text{ mg L}^{-1}$  de saponina,  $5 \text{ mg L}^{-1}$  de inhibidor de niebla Dowfroth y  $13 \text{ g L}^{-1}$   $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , analizaron el efecto individual y en conjunto de Co, As y Fe. Los autores concluyeron que As y Co de manera individual (ambos a concentraciones de  $5 \text{ mg L}^{-1}$ ) afectan la eficiencia de corriente disminuyéndola a valores de 79%, mientras que de manera conjunta parece existir un efecto negativo mayor al interaccionar As con Fe.

Con respecto a compuestos orgánicos, se ha evaluado (Dhak y col., 2011) el efecto sobre la eficiencia de corriente de supresores de niebla (Dowfroth 250 y Tennanfroth 250) y de saponina. Los resultados mostraron que para una concentración alta de Dowfroth 250 (15 ppm) y baja de saponina (5 ppm) se obtienen eficiencias del 82.39%, y para concentraciones altas de Tennanfroth (15 ppm) y altas de saponina (15 ppm) la eficiencia de corriente es de 80.3%.

En algunos casos se ha encontrado que la presencia de sustancias orgánicas puede modificar el efecto de diversos elementos, como lo es el caso de hidroxietil-butil-2diol-1,4 (EAA), que al ser añadido a un electrolito conteniendo Sb, disminuye la redisolución del zinc electrodepositado provocada por éste, mejorando así la eficiencia de corriente (Ivanov, 2004).

Para la electro-obtención de zinc en IMMSA, Cruz y col. (2010) obtuvieron una ecuación a partir del análisis de varianza (ANOVA, por sus siglas en inglés) para evaluar la eficiencia de corriente y el potencial de celda. El diseño de experimentos fue obtenido



aplicando la metodología de superficie de respuesta considerando nueve variables en el electrolito con tres niveles de concentración para cada una (tabla 3).

**Tabla 3** Factores y niveles de concentración (Cruz y col., 2010)

Factor	Nivel de concentración		
	Bajo	Medio	Alto
Zinc (g L <sup>-1</sup> )	55	70	85
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g L <sup>-1</sup> )	170	180	190
Goma arábica (mg L <sup>-1</sup> )	0.5	5.5	9
SrCO <sub>3</sub> (mg L <sup>-1</sup> )	20	110	200
Fe (mg L <sup>-1</sup> )	5	12.5	20
Co (mg L <sup>-1</sup> )	0.1	0.25	0.5
Mn (mg L <sup>-1</sup> )	6	8	10
Sb + As (mg L <sup>-1</sup> )	0.01	0.055	0.1
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> (g L <sup>-1</sup> )	1	3.5	6

El ANOVA mostró que las variables con un efecto significativo; es decir, con valor de p-value menor a 0.05, sobre el sobrepotencial catódico fueron, el zinc, goma arábica y arsénico + antimonio, así como las interacciones zinc-ácido sulfúrico y hierro-amonio. Por otra parte, la eficiencia de corriente es principalmente afectada por la acción individual de carbonato de estroncio, cobalto, y arsénico + antimonio, así como por la sinergia entre manganeso-ion amonio.

Una vez identificadas las variables con el efecto más significativo se obtuvieron los modelos matemáticos para predecir el sobrepotencial catódico (Ec. 11) y la eficiencia de corriente (Ec. 12).

$$\begin{aligned}
 [\text{Sobrepotencial catódico} + 0.12]^2 = & 7.81 \times 10^{-3} + 1.01 \times 10^{-4} [\text{Zn}] \\
 & -1.09 \times 10^{-4} [\text{H}_2\text{SO}_4] - 1.90 \times 10^{-4} [\text{GA}] - 1.78 \times 10^{-4} [\text{Fe}] \\
 & -7.30 \times 10^{-4} [\text{Co}] + 9.11 \times 10^{-3} [\text{Sb} + \text{As}] + 1.81 \times 10^{-4} [\text{NH}_4^+] \\
 & +1.74 \times 10^{-6} [\text{Zn}][\text{H}_2\text{SO}_4] - 1.13 \times 10^{-5} [\text{Fe}][\text{NH}_4^+] \\
 & -2.75 \times 10^{-6} [\text{Zn}]^2 + 8.43 \times 10^{-6} [\text{Fe}]^2
 \end{aligned} \tag{Ec. 11}$$

$$\begin{aligned}
[Eficiencia\ de\ corriente]^3 = & 3.06 \times 10^6 + 3.00 \times 10^4 [Zn] - 1.65 \times \\
& 10^4 [GA] - 4.47 \times 10^4 [SrCO_3] + 1.61 \times 10^4 [Fe] - 4.32 \times 10^4 [Co] + \\
& 2.91 \times 10^4 [Mn] - 8.67 \times 10^4 [Sb + As] + 7.85 \times 10^3 [NH_4^+] + 3.78 \times \\
& 10^4 [Zn][GA] + 3.96 \times 10^4 [Zn][Fe] - 4.06 \times 10^4 [Zn][Co] - 5.65 \times \\
& 10^4 [Mn][NH_4^+] + 1.80 \times 10^5 [Mn]^2 - 1.29 \times 10^5 [NH_4^+]^2
\end{aligned} \tag{Ec. 12}$$

Sustituyendo los valores de concentración de las diferentes especies en el electrolito en las ecuaciones 11 y 12, es posible predecir la energía consumida (Ec.13):

$$Energía\ consumida\ (kW\ ton^{-1}) = \frac{-2F \times \text{sobrepotencial catódico}}{M \times \text{eficiencia de corriente}} \tag{Ec. 13}$$

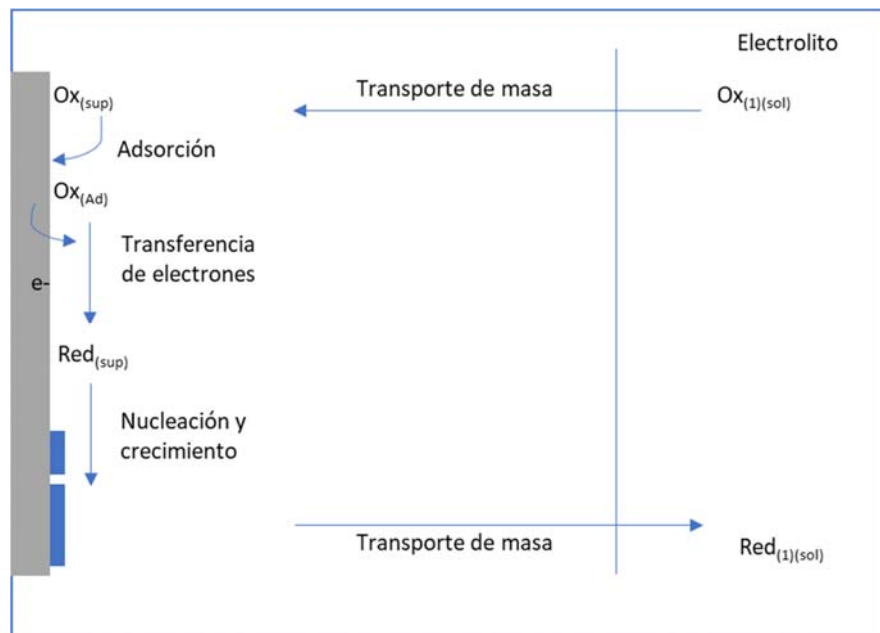
dónde  $M$  es la masa molar del zinc ( $65.39\ g\ mol^{-1}$ ), y  $F$  es la constante de Faraday ( $96485\ C\ mol^{-1}$ ).

Si bien Cruz y col. (2010) demostraron y cuantificaron el efecto de varias sustancias inorgánicas presentes en el electrolito sobre el sobrepotencial catódico y la eficiencia de corriente, dicho estudio no consideró su influencia en la morfología del metal. Asimismo, el efecto de sustancias orgánicas contaminantes latentes dentro del circuito de electro-obtención de zinc no ha sido, hasta el momento, estudiado sistemáticamente en la planta de IMMSA, por lo que su consideración e inclusión permitiría obtener una descripción más detallada del proceso de electrodeposición de zinc bajo la presencia de contaminantes orgánicos e inorgánicos.

### 1.3.2 Factores que modifican la electrocristalización.

El proceso de electrocristalización, durante la electrodeposición de un metal, involucra dos etapas: nucleación y cristalización (figura 6). La primera es el camino que sigue un ion desde la solución y se incorpora a las redes cristalinas del metal que constituye el electrodo (transporte de masa), y la segunda se refiere al proceso conjunto

mediante el cual los iones depositados se enlazan para hacer crecer los cristales primitivos en un nuevo cristal (nucleación y crecimiento) (Bockris y Reddy, 1979).



**Figura 6** Esquematación del proceso de electrocristalización

De manera pragmática se busca correlacionar las formas cristalinas observadas con un parámetro físico medible; en la cristalización física este parámetro suele ser la sobresaturación de la especie que se reduce, y de forma análoga en la electrocristalización de metales este parámetro es el sobrepotencial catódico (Winand, 1991).

Por lo general, en los estudios experimentales cinéticos de formación de fases metálicas sobre electrodos se relaciona la corriente observada con el número de núcleos, para ello se aplican potenciales desde un valor positivo a otro negativo, con respecto al potencial reversible de la reacción de electrodeposición.

En condiciones a potencial constante (potenciostáticas) se considera que la velocidad de nucleación ( $A \text{ (s}^{-1}\text{)}$ ) en estado estacionario mantiene un valor constante que depende del potencial aplicado. Este valor puede obtenerse mediante el análisis de la corriente, que representa la velocidad global del proceso de electrodeposición. Para una

superficie real a potencial constante, la velocidad de aparición de núcleos ( $dN/dt$ ) por densidad numérica de sitios activos para la nucleación ( $N_o$  ( $cm^{-2}$ )) se puede expresar según la ecuación 14:

$$\frac{dN}{dt} = (N_o - N)A \quad \text{(Ec. 14)}$$

integrando desde  $N = 0$  para  $t = 0$  proporciona la densidad numérica de núcleos ( $N$  ( $cm^{-2}$ )), en función del tiempo, según la ecuación 15.

$$N = N_o[1 - \exp(-At)] \quad \text{(Ec. 15)}$$

Para valores muy pequeños de  $A$  ( $\ll 1/t$ ), esta ecuación se simplifica a  $N = N_oAt$  y se asume que la nucleación es progresiva; mientras que para  $N = N_o$  los valores de  $A$  ( $\gg 1/t$ ) son elevados, en cuyo caso el número máximo de núcleos se alcanza inmediatamente después de la perturbación del potencial, y la nucleación se considera instantánea (Scharifker y Mostany, 2003).

Se han desarrollado expresiones para el análisis de transitorios de corriente,  $I(t)$ , por medio de las cuales se pueden definir los tipos de nucleación (Milan y Mordechay, 1998). Por ejemplo, para la nucleación instantánea con crecimiento 2D (bidimensional) se tiene

$$\ln\left(\frac{i}{t}\right) = a - bt^2 \quad \text{(Ec. 16)}$$

y para la nucleación progresiva con crecimiento 2D se tiene

$$\ln\left(\frac{i}{t^2}\right) = c - bt^3 \quad \text{(Ec. 17)}$$

donde  $t$  es tiempo (s),  $i$  es densidad de corriente ( $mA\ cm^{-2}$ ),  $a, b, c$  y  $d$  son constantes numéricas ajustadas.

Para un crecimiento 3D para nucleación instantánea se tiene

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{3.8181}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-1.2564\left(\frac{t}{t_m}\right)\right]\right\}^2 \quad (\text{Ec. 18})$$

y para nucleación progresiva con crecimiento 3D se tiene

$$\left(\frac{i}{i_m}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_m} \left\{1 - \exp\left[-2.3367\left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right]\right\}^2 \quad (\text{Ec. 19})$$

donde  $i$  es densidad de corriente e  $i_{max}$  es la densidad de corriente máxima ( $\text{mA cm}^{-2}$ ),  $t$  es tiempo y  $t_{max}$  es el tiempo que corresponde a la densidad de corriente máxima.

Mahmud (2010) menciona que las características de la nucleación son importantes porque influyen en la calidad final del depósito. Es decir, la evolución del depósito está condicionada por las propiedades de los primeros núcleos sobre el metal base; por lo que lograr evaluar algunas de estas características, tales como la dimensionalidad del depósito (2D o 3D) o parámetros cinéticos (velocidad de nucleación  $A$ ; densidad de sitios activos,  $N_o$ ) ayudarían a predecir la calidad del depósito final.

De acuerdo con Mahmud (2010), los efectos en la calidad del depósito se pueden clasificar en dos tipos de colisión entre núcleos: colisión blanda y colisión dura. La colisión blanda o “soft collision” se da cuando los núcleos sobre la superficie crecen hacia la solución y existe una gran distancia entre ellos; de esta manera, la posterior deposición masiva se producirá sobre una base deficiente caracterizada por depósitos porosos. Cuando la cantidad de núcleos sobre la superficie del electrodo es mayor se promueve una mayor área específica de cada núcleo facilitando el contacto entre núcleos teniendo así la “colisión dura” o “hard collision”, obteniendo un depósito con mayor refinamiento de grano.

Algunos estudios se han enfocado en determinar los parámetros cinéticos de la nucleación de zinc, y cómo estos varían al modificar pH o bien, al adicionar agentes orgánicos como abrillantadores y/o niveladores.

Un ejemplo de ello es el estudio realizado por Raessi y col. (2003), en el cual se evaluó el mecanismo de nucleación del zinc sobre un electrodo de acero al carbón considerando cambios de pH y temperatura. Los resultados mostraron que solo la modificación de pH genera un cambio en el mecanismo de nucleación; observando que a pH 2 la nucleación es instantánea, y a pH 4 la nucleación se vuelve progresiva, atribuyendo este comportamiento a la adsorción de hidróxido de zinc sobre el electrodo disminuyendo así los sitios activos.

Trejo y col. (2001) estudiaron el efecto de etilenglicol (EG) y polietilenglicol (PEG) de distintos pesos moleculares (400, 8000 y 20000 g mol<sup>-1</sup>) para la electrodeposición de zinc, concluyendo que el mecanismo de nucleación es instantáneo en ausencia de aditivo, y para EG y PEG 400 g mol<sup>-1</sup>; no obstante, cuando el peso molecular se incrementa a 8000 y 20000 g mol<sup>-1</sup>, la nucleación sigue un comportamiento progresivo hasta alcanzar la corriente máxima, cambiando después de este punto a nucleación instantánea. Además, los núcleos formados aumentan de forma exponencial conforme el potencial aplicado se incrementa, mientras que sufren una disminución en presencia de los agentes orgánicos.

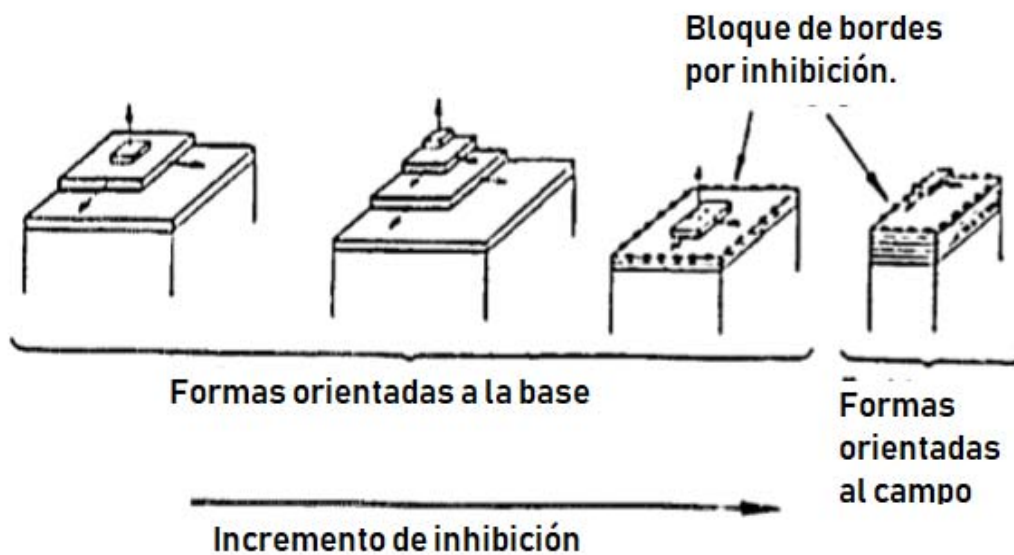
### **1.3.3 Efecto de impurezas en la morfología del electrodepósitos**

El electrodeposito obtenido depende de factores tales como, densidad de corriente (*i*), concentración del ion metálico, hidrodinámica, temperatura, pH, presencia de otros

cationes y aniones, complejantes, inhibidores, tipo de sustrato, entre otros (Winand, 1991).

La inhibición de la electrodeposición del metal es debida a la presencia de sustancias diferentes al catión metálico a depositar o su correspondiente adatomos, en la superficie del electrodo, en la doble capa o en la capa de difusión. Estas sustancias llamadas inhibidoras impiden el proceso catódico al ocupar sitios activos, adsorbiéndose física o químicamente en la superficie del electrodo, lo que influye en la estructura metalográfica, la textura cristalográfica y el sobrepotencial (Winand, 1991).

La electrodeposición a nivel industrial ocurre de forma policristalina, en la cual varios tipos de cristales son desarrollados al mismo tiempo. Un crecimiento lateral puede detenerse debido a la falta de densidad de corriente local o a la presencia del siguiente cristal (figura 7).



**Figura 7** Modificación del crecimiento del cristal por inhibición.

Con base en la competencia entre crecimiento lateral y vertical, y teniendo en cuenta la eventual nucleación tridimensional si hay suficiente energía disponible, los depósitos obtenidos se pueden clasificar en cuatro tipos principales; la tabla 4 muestra en qué condiciones se presenta cada tipo. (Winand, 1991):

- Tipo cristales aislados orientados al campo (FI), característico por la formación de dendritas.
- Tipo reproducción orientada a la base (BR), suelen ser depósitos homogéneos cuyo tamaño y rugosidad aumentan con el espesor.
- Tipo intermedio (Z), es un crecimiento intermedio entre BR y FT.
- Tipo textura orientada al campo (FT), son depósitos homogéneos de grano pequeño.
- Tipo dispersión no orientada (UD), depósitos homogéneos de tamaño de grano pequeño, cuyos cristales nuevos son generados en todo el espesor del depósito.

**Tabla 4** Tipos de depósitos obtenidos según la relación entre intensidad de inhibición y transferencia de masa.

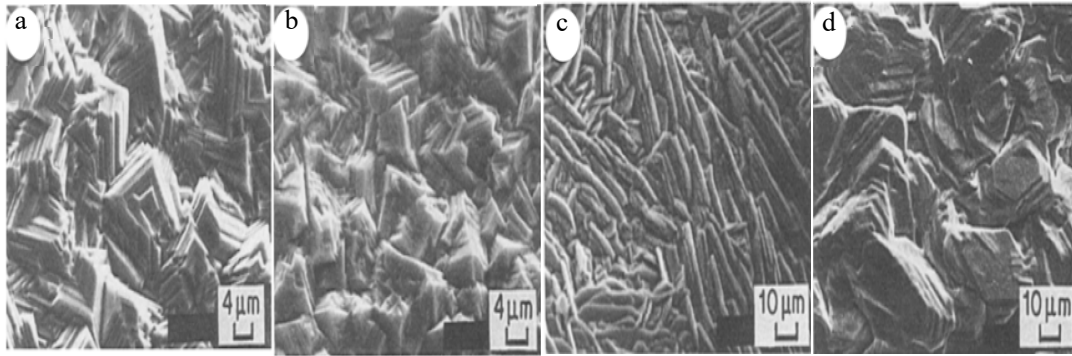
		$i \text{ (mA cm}^{-2}\text{)} / c_{Me^{z+}} \text{ (mol cm}^{-3}\text{)}$				
		Muy baja	Baja	Medio	Alto	Muy alto
Intensidad de inhibición	Muy bajo	Sin depósito o FI	BR (2D)	BR (2D)	FI dendritas	FI Polvo
	Baja	BR (2D)	BR (2D)	BR (2D)	FI (3D)	FI polvo o UD
	Media	BR (2D)	BR	Z o FT	FT	UD
	Alta	Z	FT (3D)	FT (3D)	UD	UD en polvo
	Muy Alta	FT	UD (3D)	UD (3D)	Evolución de hidrogeno o descarga de otro ion	



Para el caso de la electrodeposición del zinc, Mackinnon y col. (1987) caracterizaron el efecto en la morfología y orientación que tienen quince impurezas (Co, Ni, Cu, Cd, Ga, In, Tl, Ge, Sn, Pb, As, Sb, Bi, Se, Te) y la interacción que estas tienen con pegamento de origen animal, registrando cuatro morfologías (figura 8): intermedia, triangular, vertical, y basal. Cada una con distintas orientaciones preferenciales, las cuales son descritas en la tabla 5. De estos tipos de morfologías, la intermedia con orientación (114), (112) y (102), que consiste en hexágonos bien definidos, es característica del depósito obtenido de un electrolito conteniendo únicamente zinc, y corresponde a elevadas eficiencias de corriente, mientras que la basal (002), (103), (105) corresponde a eficiencias de corriente bajas.

**Tabla 5** Tipos de morfología del depósito de zinc (Mackinnon y col., 1987).

<b>Impureza que lo provoca</b>	<b>Tipo de morfología</b>	<b>Alineación de los cristales al sustrato de aluminio</b>	<b>Orientación preferencial</b>
<b>Zn libre de impurezas, Co, Ni, Cu, Ga, Ge, As (III), Cd e In.</b>	Intermedia	30-70°	(114), (112), (102)
<b>Pb, Tl y bajas concentraciones de pegamento de origen animal</b>	Triangular	70°	(101)
<b>Altas concentraciones de goma, y Pb + de pegamento de origen animal</b>	Vertical	70-90°	(100), (110)
<b>Sb, Se, Te, As (V), Bi y bajas concentraciones de Sn</b>	Basal	0-30°	(002), (103), (105)



**Figura 8** Micrografías de los cuatro principales tipos de morfología a) intermedia, b) triangular, c) vertical y d) basal (Mackinnon y col., 1987).

De forma similar, Mureşan y col. (1996) estudiaron el cambio en la morfología y el sobrepotencial de nucleación en presencia de Cd, Cu y Fe; observando que el Cd produce una disminución en el tamaño de grano y en el sobrepotencial de nucleación, en cambio la presencia de Fe incrementa el sobrepotencial de nucleación sin modificar significativamente la morfología del depósito, mientras que el Cu resulta ser el elemento más perjudicial provocando que el zinc no se adhiera porque se electrodeposita en su lugar.

Majuste y col. (2015, 2017a) evaluaron los efectos de colectores usados en flotación, floculantes empleados en el espesador, y aceite lubricante como impureza del proceso, en una planta de electro-obtención de zinc (Votorantim Metais; Três Marias, Brasil). Los resultados indicaron que cuando el electrolito contiene el colector que presenta el grupo amina, o el lubricante con el grupo de hidrocarburos no polares, se presenta un efecto negativo sobre la eficiencia de corriente, la energía consumida, el voltaje de celda, así como en la calidad del electrodeposición. Mientras que el colector con el grupo carboxilo y el floculante con el grupo amida, producen un ligero aumento en la eficiencia de corriente; no obstante, el floculante ocasionó una alteración en el crecimiento de los cristales de zinc.

Los trabajos anteriores, además de confirmar el perjuicio de estas sustancias sobre la eficiencia de corriente y el consumo de energía, muestran las modificaciones que ejercen estos compuestos orgánicos en la morfología y textura cristalográfica del zinc electrodepositado, así como la consecuencia que esta alteración provoca en la etapa final del proceso de electro-obtención (Majuste y col., 2017b).

Como se mencionó, la etapa final del proceso de producción de zinc comprende la fusión y moldeo de las láminas de zinc electrodepositado donde una parte del zinc se pierde como dross. En la sección siguiente se mencionan algunos de los factores que promueven la pérdida de zinc en forma de dross.

#### **1.4 Factores que propician la generación de dross durante la fundición del zinc.**

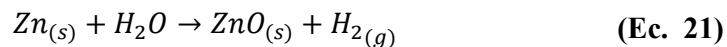
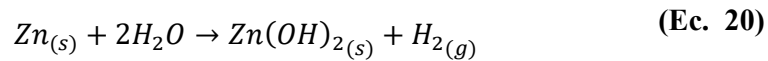
La formación de dross es inherente en las operaciones de fundición de metales no ferrosos como aluminio, cobre y zinc. Representa energía no productiva o desperdiciada, y en caso de comercializarse, se vende por un 10 o 20% del precio de venta de lingotes. Por esto, la rentabilidad de una operación no ferrosa es afectada por la cantidad de dross generado durante el proceso (Modern Equipment Co., Inc., 2007).

Para el caso de la fundición de los cátodos de zinc, el dross consiste principalmente en óxido de zinc debido a la oxidación superficial de las placas en los hornos de fundición. El dross está constituido principalmente de óxido de zinc que forma una capa de polvo sobre la superficie del metal fundido, y en menor proporción pueden existir fases de cloruros, hidróxido; sulfato y zinc metálico atrapado en el dross. Algunos factores que influyen en la formación de dross de acuerdo con Meyer y Steenkamp (2010) son:

- Espesor de las placas de zinc electrodepositado. Al aumentar el espesor de la placa la relación del área entre volumen disminuye, por lo que la proporción de

dross generado se reduce, debido a la disminución del área expuesta a la oxidación por unidad de peso.

- Tratamiento térmico previo. Es posible que el hidrógeno sea atrapado en el zinc durante la electrodeposición, liberándose de forma abrupta durante la fusión, provocando la dispersión de partículas finas de zinc fácilmente oxidables. Un tratamiento térmico del electrodepósito previo a la fundición puede disminuir la cantidad de hidrógeno en la lámina.
- Agua. El agua puede causar oxidación en las láminas de zinc cuando estas se encuentran apiladas o cuando se cargan al horno de acuerdo con las reacciones 20 y 21.



- Electrolito. La presencia de electrolito en la lámina de zinc contribuye a la generación de dross debido a que este se solidifica sobre la superficie del electrodepósito según la reacción de la Ec. 22.



- Turbulencia. Al alimentar el zinc metálico al horno se puede ocasionar turbulencia, exponiendo así el zinc fundido a la atmósfera oxidante dentro del horno. Esta turbulencia también puede causar la destrucción del revestimiento del horno el cual forma parte del dross generado.

Meyer y Steenkamp (2010) mediante un estudio de superficie de respuesta usando un diseño factorial completo de dos niveles ( $2^k$ ) evaluaron los cinco factores descritos arriba. Como resultado obtuvieron la ecuación 23, la cual describe el porcentaje de zinc

perdido en función de un tratamiento térmico previo (A), espesor de la placa (B), agua (C), electrolito (D) y turbulencia (E).

$$\% \text{ de zinc perdido} = 2.789 - 0.416A - 0.404B + 0.172C + 0.233AB + 0.297D - 0.302DE \quad (\text{Ec. 23})$$

Como lo muestran resultados del trabajo de Meyer y Steenkamp (2010) y los del estudio sobre el efecto de impurezas en el sobrepotencial catódico y la eficiencia de corriente presentados por Cruz et al. 2010, la aplicación de e la metodología de superficie de respuesta es una herramienta útil en el estudio de estos sistemas. Dada esta aplicabilidad se abordarán sus principios en la sección siguiente.

### **1.5 Metodología de superficie de respuesta (MSR).**

Cualquier problema experimental incluye dos aspectos: el diseño del experimento, y el análisis estadístico de datos (Anexo 2). El primero es el proceso para planear el experimento de tal forma que se capturen datos confiables, válidos y representativos que puedan ser analizados a través de métodos estadísticos para obtener conclusiones válidas y objetivas. Lo segundo consiste en evaluar si los efectos muestrales son lo suficientemente grandes para garantizar diferencias poblacionales, mediante métodos estadísticos inferenciales. La técnica estadística central en el análisis de los experimentos es el análisis de varianza (ANOVA). La idea general de esta técnica es separar la variación total en las partes con las que contribuye cada fuente de variación en el experimento (Montgomery, 2004; Gutiérrez y de la Vara, 2012).

Las pautas generales para diseñar el experimento son:

1. Identificación y definición del problema.

2. Selección de los factores, los niveles y los rangos.
3. Selección de la variable de respuesta.
4. Elección del diseño experimental.
5. Realización del experimento.
6. Análisis estadístico de los datos obtenidos.
7. Conclusiones y recomendaciones.

Para seleccionar el tipo de experimento es necesario tomar en cuenta el objetivo del experimento, el número de factores a estudiar, el número de niveles probados en cada factor, los efectos que interesa investigar (relación factores-respuesta), y el costo del experimento en función del tiempo y precisión deseada (Gutiérrez y de la Vara, 2012).

Con base en el objetivo del experimento, los diseños experimentales pueden clasificarse en:

1. Diseños para comparar dos o más tratamientos.
2. Diseños para la optimización de una mezcla.
3. Diseños para hacer el producto o proceso insensible a factores no controlables.
4. Diseños para estudiar el efecto de varios factores sobre la(s) respuesta(s).
5. Diseños para determinar el punto óptimo de operación del proceso.

Para determinar los valores óptimos dentro de la operación de un proceso se suelen utilizar los diseños de un solo factor a la vez (OFAT), debido a la facilidad con que son conducidos, y el poco conocimiento estadístico que se requiere para su ejecución y análisis, por lo que pueden sugerir “soluciones rápidas” al problema. Sin embargo, este tipo de experimentos frecuentemente son poco confiables, ineficientes, con consumo alto de tiempo y quizá proporcionen falsas condiciones óptimas de operación. Para lograr establecer los niveles óptimos de los factores estudiados y así mejorar el proceso, es

necesario el uso de otras metodologías como la de superficie de respuesta (MSR) que permite el uso racional de los recursos disponibles para llevar a cabo el experimento (Hernández, 2007).

La MSR comprende la ejecución de una serie de experimentos que producirán una adecuada y confiable medición de la respuesta de interés cuando esta presenta una curvatura. La técnica permite construir un modelo matemático que ajuste los datos recolectados, a través de la conducción apropiada de pruebas de hipótesis concernientes a los parámetros del modelo; y también encontrar los valores de los factores experimentales que producen el valor óptimo (máximo o mínimo) de la respuesta (Hernández, 2007).

Los diseños de MSR suelen basarse en diseños factoriales modificados, diferenciándose de éstos por los términos cuadráticos que permiten modelar la curvatura en la respuesta, lo cual es útil para mapear una región, encontrar las variables que optimizan la respuesta y seleccionar condiciones de operación óptimas. Los diseños de MSR más comunes son (Minitab Inc., 2017):

- Diseños centrales compuestos (DCC): derivan de un diseño factorial o factorial fraccionado con puntos centrales, ampliado con un grupo de puntos axiales que permiten estimar la curvatura de la gráfica de respuesta. Estos puntos pudieran no encontrarse en la región de interés, o ser imposibles de ejecutar porque se encuentran más allá de los límites de operación segura. Los factores en este tipo de metodología pueden llegar a tener 5 niveles por cada uno. Es necesario especificar dos parámetros en este el DCC, la distancia  $\alpha$  de las corridas axiales al centro del diseño dictada por la región de interés y el número de puntos centrales.

- Diseños de Box-Behnken: tienen menos puntos de diseño que los DCC, resultando menos costoso ejecutarlos con el mismo número de factores. Siempre tienen 3 niveles por cada factor y a diferencia de los DCC no se incluyen corridas donde todos los factores estén en su valor extremo. Estos diseños se forman combinando factoriales  $2^k$  con diseños de bloques incompletos.

Estas clases de diseño de experimentos basados en la MSR se han utilizado en estudios para evaluar simultáneamente más de dos factores y lograr una optimización del proceso. Tal es el caso del estudio realizado por Shalchian y col. (2015), en el que mediante la implementación de un DCC evaluaron en tres niveles para cada factor en la lixiviación de baterías gastadas de Zn-C, con el fin de optimizar la respuesta de electro-obtención de zinc, maximizando la recuperación del metal y minimizando la recuperación de manganeso. Mientras que Zor y col. (2015) emplearon un diseño tipo Box-Behnken para encontrar las condiciones óptimas de operación en el recubrimiento de zinc tomando en cuenta tres factores; velocidad de agitación, temperatura y tiempo de recubrimiento. Mediante el análisis estadístico de los datos recolectados se obtuvieron las mínimas velocidades de corrosión y, en consecuencia, se establecieron las condiciones para obtener el recubrimiento de zinc con mayor resistencia a la corrosión.

Lo anterior descrito evidencia que la utilización de un diseño de experimentos a partir de MSR para la electrodeposición de zinc, puede permitir no solo evaluar un alto número de variables con un número reducido de experimentos, sino también obtener un modelo matemático con el cual es posible estimar el valor de la variable respuesta en función de los factores.



En el presente trabajo se plantea la hipótesis que algunas impurezas inorgánicas, orgánicas y la posible interacción entre ellas propician un cambio en la morfología del electrodepósito de zinc, y con ello un efecto en la generación de dross. Entonces, para establecer un protocolo de control con base en un modelo matemático que permita predecir la cantidad de dross producido, es necesario determinar el efecto de la concentración e interacción de los elementos inorgánicos y orgánicos que pudiera presentarse en el sistema.

Dentro de IMMSA se analizan las impurezas inorgánicas; sin embargo, para la determinación de impurezas orgánicas no se cuenta con un protocolo establecido. Con el fin de proponer un método factible para medir la concentración de impurezas orgánicas se describe a continuación una técnica empleada en la determinación de compuestos orgánicos.

### **1.6 Análisis de compuestos orgánicos.**

La determinación de compuestos orgánicos puede realizarse de manera cuantitativa para compuestos específicos mediante métodos cromatográficos, como la cromatografía de gases (GC) o la cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC). Otra técnica que ayuda a determinar de manera cuantitativa los compuestos orgánicos, cuando estos contienen grupos absorbentes, es la espectrometría por absorción molecular ultravioleta y visible basada en la medición la absorción de radiación visible es resultado de la excitación de los electrones de enlace. (Skoog, 2008)

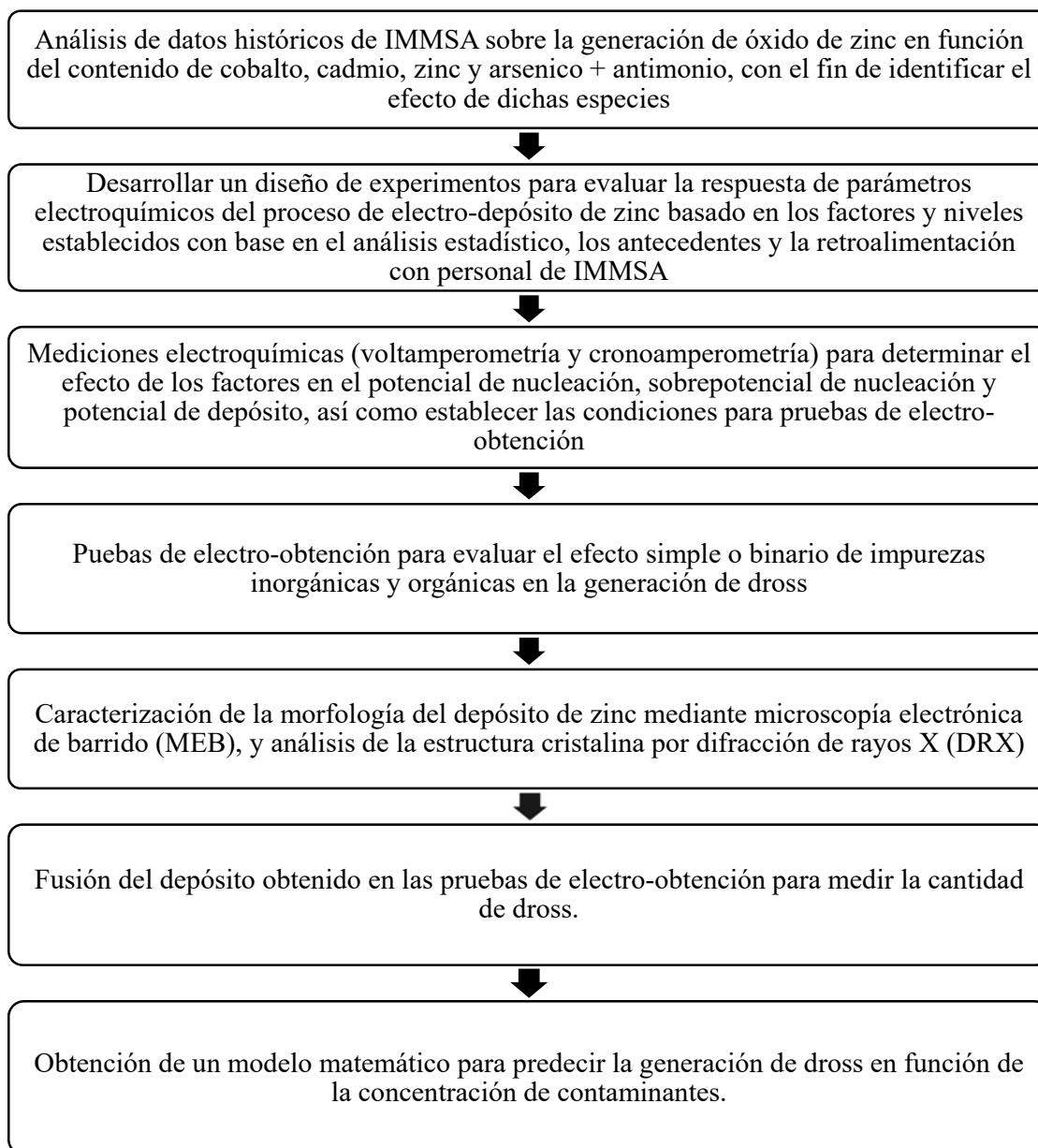
Sin embargo, estas técnicas pueden llegar a ser complejas y las propiedades del electrolito pueden limitar su aplicabilidad, una técnica no específica o indirecta es la determinación del carbono orgánico total (TOC), ya que esta técnica no determina qué

compuestos están presentes específicamente, sino que proporciona el contenido global del carbono orgánico que se encuentra en los compuestos presentes en la muestra.

Existen varios métodos para la medición de TOC, sin embargo, todos tienen dos objetivos en común: 1) oxidar el carbono orgánico a dióxido de carbono mediante agentes químicos, combustión, exposición a radiación ionizante, o exposición a calor; 2) medir el dióxido de carbono generado, ya sea por conductividad o por la técnica de infrarrojo no dispersivo (Baird y col., 2012).

## 2. Diseño y metodología experimental para la evaluación del efecto de agentes orgánicos e inorgánicos en el electrodeposición de zinc.

Para el desarrollo de este trabajo de investigación la estrategia metodológica propuesta se esquematiza en la figura 9.



**Figura 9.** Esquema metodológico para el desarrollo de la experimentación

## 2.1 Análisis estadístico de datos de IMMSA

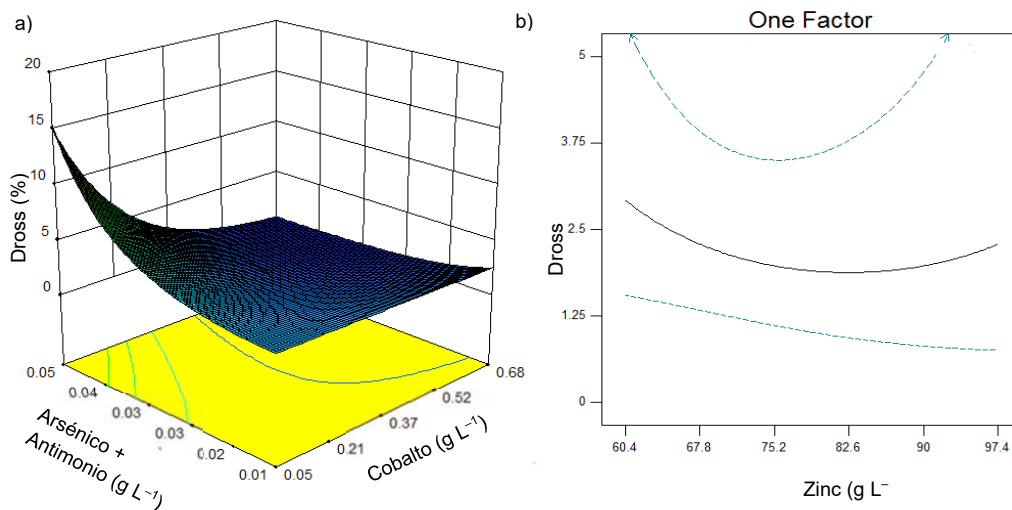
Para delimitar los factores de carácter inorgánico a estudiar, se realizó un análisis de varianza (ANOVA) a partir de los datos reportados por el área de electrólisis y laboratorio de proceso de IMMSA, en el periodo 2015–2017. El ANOVA se realizó con el programa estadístico Design-Expert®, se consideraron como factores la concentración de cobalto, cadmio, arsénico + antimonio, así como zinc en el electrolito y como variable dependiente el porcentaje de dross generado en la etapa de fusión y moldeo. Los factores fueron seleccionados a partir del comportamiento de las especies durante el periodo de 2016 en que la generación de dross se incrementó.

En la tabla 6 se muestra que los factores significativos fueron la concentración de cobalto, la interacción entre el arsénico + antimonio-cobalto y el efecto cuadrático de la concentración de zinc, ya que todos ellos presentan un p-value < 0.05, de acuerdo con los criterios que se describe en el ANEXO 2.

**Tabla 6** ANOVA del efecto de la concentración de zinc, cobalto, cadmio y arsénico +antimonio en la generación de dross a partir datos históricos de IMMSA.

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrados medios	F-value	p-value
<b>Modelo</b>	13.23	14	0.94	3.40	0.0000
<i>A-Cobalto</i>	<b>1.42</b>	<b>1</b>	<b>1.42</b>	<b>5.11</b>	<b>0.0240</b>
<b>B-Cadmio</b>	0.09	1	0.09	0.34	0.5592
<b>C-Zinc</b>	0.04	1	0.04	0.14	0.7078
<b>D-Arsénico+ Antimonio</b>	0.00	1	0.00	0.00	0.9569
<b>AB</b>	0.55	1	0.55	1.97	0.1613
<b>AC</b>	0.31	1	0.31	1.13	0.2891
<i>AD</i>	<b>2.47</b>	<b>1</b>	<b>2.47</b>	<b>8.88</b>	<b>0.0030</b>
<b>BC</b>	0.62	1	0.62	2.24	0.1346
<b>BD</b>	0.04	1	0.04	0.14	0.7044
<b>CD</b>	0.14	1	0.14	0.50	0.4810
<b>A<sup>2</sup></b>	0.00	1	0.00	0.00	0.9511
<b>B<sup>2</sup></b>	0.90	1	0.90	3.25	0.0719
<i>C<sup>2</sup></i>	<b>2.44</b>	<b>1</b>	<b>2.44</b>	<b>8.79</b>	<b>0.0031</b>
<i>D<sup>2</sup></i>	<b>1.07</b>	<b>1</b>	<b>1.07</b>	<b>3.84</b>	<b>0.0503</b>
<i>Residual</i>	202.28	728	0.28		
<i>Suma de cuadrados total</i>	215.51	742			

Con base en los resultados se construyó una gráfica de superficie de respuesta de la variación de dross en función de los cambios de las concentraciones de arsénico + antimonio y de cobalto (figura 10a), manteniendo constantes las concentraciones de zinc y cadmio. La gráfica muestra un mayor efecto en el porcentaje de producción de dross al incrementar la concentración de arsénico + antimonio, en comparación al efecto del cobalto; alcanzando 15% de generación de dross para concentraciones máximas de 0.05 mg L<sup>-1</sup> de arsénico + antimonio. Por otro lado, la gráfica del efecto cuadrático que presenta el zinc (figura 10b) permite obtener la curvatura de la gráfica que señala el punto de menor generación de dross asociada a la variación del contenido de zinc.



**Figura 10** a) Gráfica de superficie de respuesta del efecto de cobalto-arsénico + antimonio en la generación dross, considerando una concentración de zinc (78.9 g L<sup>-1</sup>) y de cadmio (1.92 mg L<sup>-1</sup>); b) Gráfica del efecto cuadrático del zinc en la generación de dross.

El análisis de los resultados de la tabla 7 permitió definir los factores con mayor efecto en la generación de dross con base en el valor p-value (Anexo 2), por lo que de esta manera se consideró que la presencia de cadmio en el electrolito y sus interacciones asociadas, no afectarán de manera significativa el proceso, siendo eliminado del diseño de experimento a emplear.

## 2.2 Diseño del experimento

Para llevar a cabo las mediciones electroquímicas y determinar el efecto de cada factor (especie) sobre los parámetros electroquímicos y de nucleación del proceso de deposición de zinc, se aplicó un diseño de experimentos con MSR tipo Box-Behnken con tres niveles para cada factor, debido a que este tipo de diseño permite evaluar simultáneamente varios factores con un menor número de experimentos.

Los factores inorgánicos incluidos en el diseño de experimento fueron seleccionados mediante el ANOVA de datos históricos presentado en la sección anterior; los niveles de estos elementos se definieron con base en las concentraciones máximas y mínimas reportadas durante el periodo 2015–2017 y los cuales se muestran en la tabla 7.

**Tabla 7** Concentraciones máximas y mínimas de especies inorgánicas en IMMSA

<b>Factor</b>	<b>Máximo</b>	<b>Mínimo</b>
<b>Zinc (g L<sup>-1</sup>)</b>	97	60
<b>Cobalto (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0.7	0.05
<b>Arsénico + Antimonio (mg L<sup>-1</sup>)</b>	0.05	0.01

Los agentes orgánicos fueron seleccionados con base en investigación de campo en la que se concluyó que las sustancias con mayor posibilidad de estar presentes en el proceso electrolítico son:

- Floculante Magnafloc® 133; añadido para eliminar sulfato de calcio de la solución proveniente de purificación antes de ser mezclada con el electrolito agotado.
- Aceite Móvil DTE™ 20 Series; lubricante utilizado en el mantenimiento y funcionamiento de grúas de extracción de cátodos y ánodos, y en de las maquinas deshojadoras.

- Resina Dion® 3824 Flake, empleada en la fabricación y mantenimiento de canaletas de circulación de electrolito.

Los niveles de concentración para las sustancias orgánicas se eligieron con base en lo reportado por Majuste y col. (2015), quienes evaluaron el efecto de la presencia de aceite, floculante y colectores sobre la morfología del zinc electrodepositado; cada uno con concentraciones de 50 y 100 mg L<sup>-1</sup>.

La tabla 8 muestra el resumen de los factores, niveles y codificación utilizados en el diseño de experimentos Box-Behken, resultando una matriz de 54 pruebas, mostradas en la tabla 9, las cuales se ejecutaron de forma aleatoria.

**Tabla 8** Factores y niveles utilizados en el experimento

Factor	Símbolo	Niveles y codificación		
		-1	0	+1
Aceite (mg L <sup>-1</sup> )	A	50	75	100
Floculante (mg L <sup>-1</sup> )	B	50	75	100
Resina (mg L <sup>-1</sup> )	C	50	75	100
Zinc (g L <sup>-1</sup> )	D	60	78.5	97
Cobalto (mg L <sup>-1</sup> )	E	0.05	0.375	0.70
Arsénico + Antimonio (mg L <sup>-1</sup> )	F	0.01	0.03	0.05

**Tabla 9** Matriz experimental

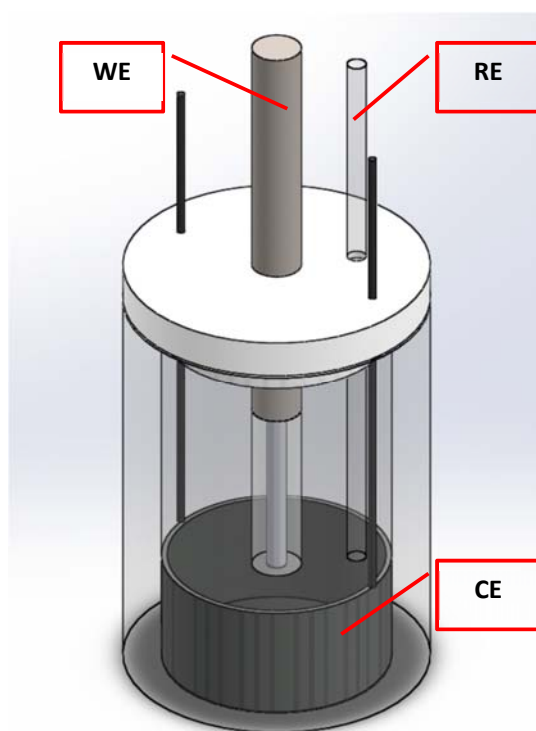
Número de experimento	Run	Aceite (mg L <sup>-1</sup> )	Floculante (mg L <sup>-1</sup> )	Resina (mg L <sup>-1</sup> )	Zinc (g L <sup>-1</sup> )	Cobalto (mg L <sup>-1</sup> )	Arsénico + Antimonio (mg L <sup>-1</sup> )
26	1	100	75	75	60.0	0.050	0.03
41	2	50	75	50	78.5	0.375	0.01
13	3	75	50	50	78.5	0.700	0.03
23	4	75	75	50	97.0	0.375	0.05
14	5	75	100	50	78.5	0.700	0.03
51	6	75	75	75	78.5	0.375	0.03
30	7	100	75	75	60.0	0.700	0.03
18	8	75	75	100	60.0	0.375	0.01
33	9	75	50	75	78.5	0.050	0.01
20	10	75	75	100	97.0	0.375	0.01
22	11	75	75	100	60.0	0.375	0.05
29	12	50	75	75	60.0	0.700	0.03

47	13	50	75	100	78.5	0.375	0.05
39	14	75	50	75	78.5	0.700	0.05
28	15	100	75	75	97.0	0.050	0.03
35	16	75	50	75	78.5	0.700	0.01
17	17	75	75	50	60.0	0.375	0.01
1	18	50	50	75	60.0	0.375	0.03
24	19	75	75	100	97.0	0.375	0.05
43	20	50	75	100	78.5	0.375	0.01
54	21	75	75	75	78.5	0.375	0.03
49	22	75	75	75	78.5	0.375	0.03
40	23	75	100	75	78.5	0.700	0.05
38	24	75	100	75	78.5	0.050	0.05
48	25	100	75	100	78.5	0.375	0.05
9	26	75	50	50	78.5	0.050	0.03
19	27	75	75	50	97.0	0.375	0.01
8	28	100	100	75	97.0	0.375	0.03
46	29	100	75	50	78.5	0.375	0.05
34	30	75	100	75	78.5	0.050	0.01
50	31	75	75	75	78.5	0.375	0.03
31	32	50	75	75	97.0	0.700	0.03
32	33	100	75	75	97.0	0.700	0.03
15	34	75	50	100	78.5	0.700	0.03
10	35	75	100	50	78.5	0.050	0.03
27	36	50	75	75	97.0	0.050	0.03
42	37	100	75	50	78.5	0.375	0.01
21	38	75	75	50	60.0	0.375	0.05
6	39	100	50	75	97.0	0.375	0.03
16	40	75	100	100	78.5	0.700	0.03
53	41	75	75	75	78.5	0.375	0.03
5	42	50	50	75	97.0	0.375	0.03
4	43	100	100	75	60.0	0.375	0.03
37	44	75	50	75	78.5	0.050	0.05
2	45	100	50	75	60.0	0.375	0.03
12	46	75	100	100	78.5	0.050	0.03
11	47	75	50	100	78.5	0.050	0.03
7	48	50	100	75	97.0	0.375	0.03
25	49	50	75	75	60.0	0.050	0.03
3	50	50	100	75	60.0	0.375	0.03
45	51	50	75	50	78.5	0.375	0.05
36	52	75	100	75	78.5	0.700	0.01
52	53	75	75	75	78.5	0.375	0.03
44	54	100	75	100	78.5	0.375	0.01



### 2.3 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas (Anexo 3) se hicieron empleando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Cada prueba se efectuó en una celda de vidrio enchaquetada de 250 mL. El sistema (figura 11) constó de un electrodo de trabajo (WE) de disco de aluminio con un diámetro de 5 mm, un cilindro hueco de plomo-plata como contraelectrodo (CE), y un electrodo de referencia (RE) de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sin embargo, todos los potenciales serán reportados vs el electrodo estándar de hidrógeno, ESH. El barrido o pulso de potencial a aplicar se realizó usando un potenciostato/galvanostato (Princeton Applied Research® modelo VersaStat 3F).



**Figura 11** Diagrama de celda de tres electrodos con capacidad de 250 mL. WE de disco de aluminio; CE cilíndrico hueco de plomo-plata y RE de Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>(s)/K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El electrolito empleado fue una solución sintética de concentración constante de ácido sulfúrico, pero variando el contenido de los elementos bajo estudio de acuerdo al diseño de experimentos tipo Box-Behnken en sus tres niveles. La solución se preparó con

agua desionizada y ácido sulfúrico de 99% de pureza y adicionando la sal correspondiente de cada elemento para obtener la concentración deseada y la composición elegida.

### 2.3.1 Voltamperometría cíclica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas para determinar el efecto de las variables estudiadas sobre el potencial de cruce ( $E_{co}$ ), el potencial de nucleación ( $E_n$ ), el sobrepotencial de nucleación ( $NOP$ ) y el potencial de electrodeposición ( $E_d$ ).

El sobrepotencial de nucleación resulta de la diferencia entre  $E_{co}$  y  $E_n$  y esta dado por la ecuación 24. El  $E_{co}$  representa el potencial de equilibrio entre las especies  $Zn^0$  y  $Zn^{2+}$  coexistiendo en la interfase, mientras que el  $E_n$  es aquel en el que los primeros núcleos del zinc aparecen en la superficie del cátodo y corresponde al potencial en el que la densidad de corriente alcanza un valor de  $10 \text{ mA cm}^{-2}$  ya que a partir de este punto la corriente incrementa en forma importante indicando el crecimiento de los núcleos del metal depositado.

$$NOP = E_{co} - E_n \quad (\text{Ec. 24})$$

El  $E_d$  se define como el valor de potencial dónde ocurre la electrodeposición de zinc a una velocidad similar a la utilizada a nivel industrial, equivalente a una densidad de corriente promedio de  $48 \text{ mA cm}^{-2}$  ( $480 \text{ A m}^{-2}$ ).

Cada voltamperometría se realizó a una velocidad de barrido de  $0.02 \text{ V s}^{-1}$  a partir del potencial de circuito abierto ( $OCP$ ), haciendo un barrido hacia valores más negativos hasta un primer punto de inversión para depositar zinc ( $\lambda_1$ ), en el cual se invierte la dirección del barrido de potencial hacia valores más positivos dónde ocurre la redisolución del zinc.

Una vez realizadas las voltamperometrías se realizó el análisis estadístico, mediante ANOVA, para determinar el efecto que los agentes orgánicos (aceite, resina y floculante) e inorgánicos (zinc, cobalto y arsénico + antimonio), tienen sobre el valor de los potenciales arriba descritos.

### 2.3.1 Cronoamperometría

Las cronoamperometrías se llevaron a cabo a valores de potencial seleccionados a partir de los voltamperogramas, en el intervalo entre el potencial de equilibrio o de cruce hasta potenciales más negativos que el de electrodeposición. Este intervalo se define con el fin de abarcar las diversas condiciones de control cinético en el electrodeposición. Cada pulso de potencial se aplicó durante 30 s, tiempo en el cual fue posible obtener la respuesta del proceso de nucleación y crecimiento del depósito de zinc.

Para determinar los parámetros cinéticos de nucleación para cada caso, se efectuó el análisis de los transitorios de corriente (cronoamperogramas) mediante el ajuste al modelo descrito por las ecuaciones de la 25 a la 27, reportado por Aguilar y col. (2010). Este modelo considera que la nueva fase está formada por una nucleación múltiple con un crecimiento tridimensional limitado por transferencia de masa ( $i_{3D_{i-dc}}$ ), y otro proceso faradaico ocurriendo simultáneamente sobre la superficie de la nueva fase, el cual para este sistema de estudio se atribuyó a la reducción del protón sobre el zinc ( $i_{pr}$ ).

$$i(t) = i_{3D_{i-dc}} + i_{pr} \quad (\text{Ec. 25})$$

La nucleación 3D limitada por difusión es descrita por la ecuación 26 desarrollada por Scharifker y Mostany (1984), donde  $D$  es el coeficiente de difusión ( $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ ),  $z$  es la carga del ion zinc,  $F$  la constante de Faraday ( $\text{C mol}^{-1}$ ),  $c$  es la concentración del zinc ( $\text{mol cm}^{-3}$ ), y  $t$  es el tiempo (s).

$$i_{3Di-dc}(t) = \frac{zF\mathbb{D}^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{-1/2}}\theta \quad (\text{Ec. 26})$$

La contribución de la reducción del protón está correlacionada por la ecuación 27, donde  $z_{Pr}$  es la carga del protón, y  $K_{Pr}$  es la constante de reducción del proton (mol  $\text{cm}^{-2} \text{s}^{-1}$ ).

$$i_{Pr}(t) = z_{Pr}FK_{Pr}\theta \quad (\text{Ec. 27})$$

En ambas ecuaciones el término  $\theta$  (adimensional) está descrito por la ecuación 28 siendo  $N_o(\text{cm}^{-2})$  la densidad de sitios activos,  $A(\text{s}^{-1})$  la velocidad de nucleación, y  $k = \left(\frac{8\pi cM}{\rho}\right)^{1/2}$ ; donde  $\rho(\text{g cm}^{-3})$  es la densidad del metal depositado y  $M(\text{g mol}^{-1})$  el peso molecular.

$$\theta = \left[ 1 - \exp\left(-N_o\pi kD\left(t - \frac{(1 - \exp(-At))}{A}\right)\right)\right] \quad (\text{Ec. 28})$$

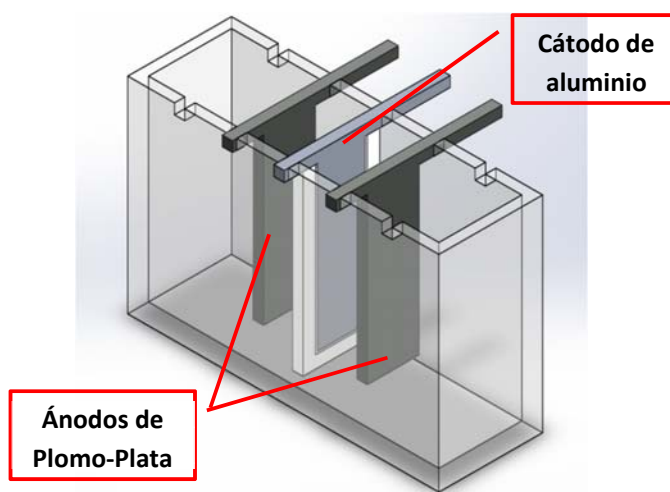
Los parámetros cinéticos  $N_o$ ,  $A$ ,  $\mathbb{D}$  y  $K_{Pr}$  determinados para cada condición se evaluaron estadísticamente mediante ANOVA para determinar el efecto de los factores evaluados sobre cada uno de ellos.

## 2.4 Electro-obtención de depósitos de zinc.

Para determinar el efecto de las sustancias orgánicas e inorgánicas sobre la morfología del depósito de zinc y en la generación del dross se realizaron pruebas de electro-obtención siguiendo un diseño factorial de resolución III. En estas pruebas se empleó electrolito del circuito de electrólisis de IMMSA el cual fue modificado tomando

en cuenta los factores con efecto significativo, determinados por los parámetros electroquímicos y cinéticos en las pruebas voltamperométricas y cronoamperométricas.

El reactor utilizado consistió en una celda de acrílico de 5 cm de ancho  $\times$  15 cm de largo  $\times$  10 cm de profundidad, el nivel de electrolito se mantuvo en 7 cm. Como cátodo se empleó una placa de aluminio (99.9 % de pureza) de 8.0 cm de largo  $\times$  2.5 cm de ancho  $\times$  0.5 cm de espesor y se colocó una protección de teflón en las partes laterales del cátodo para evitar la electrodeposición de zinc en esa sección, el área activa del electrodo fue de  $14.69 \text{ cm}^2$ . Como ánodos se usaron dos placas de plomo-plata de las mismas dimensiones. Los electrodos se colocaron a una distancia de 3 cm tal como se muestra en la figura 12



**Figura 12** Diagrama de celda de electro-obtención de 5 cm de ancho  $\times$  15 cm de largo  $\times$  10 cm de profundidad. Con un cátodo de aluminio y dos ánodos de plomo-plata.

Para reproducir lo mejor posible las condiciones del proceso de electro-obtención, la electrólisis de zinc se realizó durante un periodo de 24 h aplicando una densidad de corriente de  $480 \text{ A m}^{-2}$ , utilizando una fuente de poder Rapid Power® (modelo SPSAA100012) de 10 A y 12 V de capacidad de salida. Con base en el tiempo de

residencia requerido para emular el sistema industrial, el electrolito se renovó en periodos de 12 h para completar una electrólisis de 24 horas.

El electrolito permaneció en recirculación usando un contenedor de 4 L por medio de una bomba peristáltica Cole Parmer® (modelo 77200-60) a un flujo de 70 mL min<sup>-1</sup> y manteniendo un volumen de 600 mL de electrolito en la celda. La temperatura se mantuvo en 36±2 °C por medio de un baño con calentamiento con recirculación HAAKE P5® (modelo 003-9774) dónde fue sumergido el contenedor de electrolito.

Antes de cada ensayo el cátodo de aluminio fue pesado y pulido con papel abrasivo de SiC de grano 600, para después lavarlo con agua destilada. Después de cada prueba, el cátodo se retiró inmediatamente de la celda, se lavó con agua desionizada y el depósito se removió mecánicamente para su posterior secado y pesado (Kerby y col.,1977).

El efecto de los compuestos orgánicos y de los inorgánicos en la eficiencia de corriente y el consumo de energía, se evaluó utilizando las ecuaciones 29 y 30:

$$m = \frac{ItM}{nF} \eta_I \quad \text{(Ec. 29)}$$

$$w = \frac{nFU}{M\eta_I} \quad \text{(Ec. 30)}$$

donde  $m$  es la masa del metal depositado (g),  $I$  es la corriente total (C s<sup>-1</sup>),  $t$  es el tiempo (s),  $M$  es la masa molar del zinc (65.39 g mol<sup>-1</sup>),  $nF$  es la constante de Faraday (96485 C mol<sup>-1</sup>) por mol de iones consumidos,  $\eta_I$  es la eficiencia de corriente (%),  $w$  es el consumo de energía (kW h t<sup>-1</sup>) y  $U$  el voltaje de celda (V) (Popov y col, 2012).

## 2.5 Caracterización del depósito de zinc.

La morfología de los depósitos de zinc obtenidos en cada prueba de electro-obtención se analizó por microscopía electrónica de barrido (MEB) empleando la de espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS) con lo que se obtuvo la composición del depósito, utilizando un microscopio Jeol® (modelo 6610 LV) y un Philips® (modelo XL30). Las micrografías se obtuvieron usando un voltaje de aceleración de 20 kV.

La estructura cristalina de los depósitos de Zn se analizó por difracción de rayos X (DRX), utilizando un difractómetro de rayos X Bruker® (modelo Advance) con radiación de Cu K $\alpha$ 1 ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ). Los patrones de DRX se midieron en el intervalo  $2\theta$  de 10-120° usando una velocidad de exploración de 0.2 grados  $\text{min}^{-1}$  (Majuste y col., 2015).

Empleando el método desarrollado por Muresan (1992) se calculó el coeficiente de textura de calidad de acuerdo a la ecuación 31; donde  $I(hkl)$  es la intensidad de cada pico obtenidos mediante DRX,  $\sum I$  es la suma de la intensidad de los picos, los subíndices  $s$  y 0 denotan el valor obtenido para la muestra y el estandar obtenido del PDF-00-004-0831 respectivamente. Si  $QC$  es mayor que la unidad significa que los granos metálicos están orientados preferentemente con un eje  $hkl$  perpendicular a la superficie del depósito.

$$QC [hkl] = \frac{I_s(hkl)}{\sum I_s} \bigg/ \frac{I_0(hkl)}{\sum I_0} \quad (\text{Ec. 31})$$

## **2.6 Fusión del depósito de zinc.**

Los electrodepósitos obtenidos de la serie de pruebas de electro-obtención previamente caracterizados fueron pesados cada uno para calcular la cantidad de cloruro de amonio necesario para tener una relación de 1 kg  $\text{NH}_4\text{Cl}$   $\text{ton}^{-1}$  de zinc (Meyer y Steenkamp, 2010) y el cual permite una mejor remoción del dross. El horno de fusión Thermo Scientific® se llevó a una temperatura de 530°C una vez alcanzada esta temperatura se introdujo el crisol con el electrodepósito de zinc y  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a temperatura ambiente y se fundieron durante 30 min.

Transcurrido el tiempo de fundición el crisol se mantuvo dentro del horno para mantener una temperatura que permitiera remover el manualmente el dross. Una vez frío el metal fundido fue pesado y por diferencia de peso se obtuvo el porcentaje de óxido de zinc en relación con el total recuperado mediante electrolisis, determinando así la variable de respuesta para el análisis del efecto que la variación de cada factor tiene en la generación de dross en la etapa fusión del zinc.

## **2.7 Obtención de modelos matemáticos de predicción.**

A partir de los resultados obtenidos en las pruebas de electro-obtención considerando como variable de respuesta la generación de óxido de zinc durante la fusión, la eficiencia real y la energía consumida real de los depósitos, se hizo un análisis de varianza (ANOVA). Los factores introducidos en el análisis fueron los que mostraron una influencia en los potenciales de nucleación y electrodepósito del zinc, así como en los parámetros cinéticos de electrocristalización, en la sección de mediciones electroquímicas.



Con los resultados obtenidos del ANOVA se obtuvo un modelo predictivo de generación de dross, eficiencia real y energía consumida real en función de la concentración de las sustancias orgánicas y cationes metálicos evaluados, el cual permitirá diseñar un protocolo de control de las concentraciones de estas sustancias

### 3. Resultados y discusión sobre el proceso de electro-cristalización de zinc en presencia de impurezas.

#### 3.1 Voltamperometría cíclica

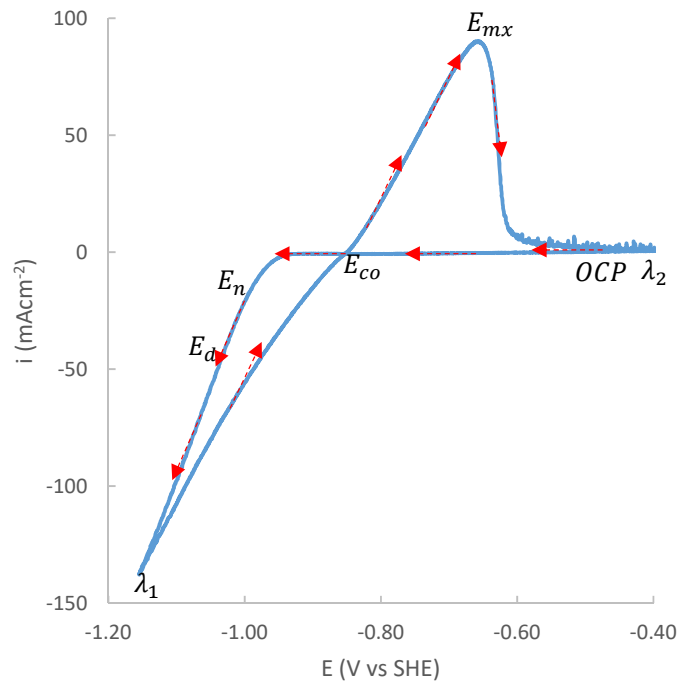
Partiendo de la matriz experimental Box-Bheken se llevaron a cabo mediciones electroquímicas empleando voltamperometría cíclica y cronoamperometría, los resultados se pueden ver en anexos 2. A partir de las voltamperometrías cíclicas se obtuvo el potencial de cruce ( $E_{co}$ ), potencial de nucleación ( $E_n$ ), sobrepotencial de nucleación ( $NOP$ ), y potencial de electrodeposición ( $E_d$ ).

La figura 13 muestra un voltamperograma de la electrodeposición de zinc para un barrido de potencial de  $0.02 \text{ V s}^{-1}$ . El voltamperograma comienza desde el potencial a circuito abierto ( $OCP = -0.56 \text{ V vs SHE}$ ) y se desplaza hacia valores de potencial más negativos con densidades de corriente cercanas a cero hasta el llegar al  $E_n$ .

El ( $E_n$ ) es el potencial donde la deposición del zinc comienza; es decir, cuando los primeros núcleos de zinc se forman sobre la superficie del electrodo. Para establecer una base de comparación se estableció como el potencial donde la densidad de corriente es  $10 \text{ mA cm}^{-2}$ . A partir de este punto la corriente se incrementa alcanzando un valor de  $48 \text{ mA cm}^{-2}$ , cuyo potencial será denominado ( $E_d$ ); el valor de corriente equivale a una densidad de corriente de operación promedio (Sinclair, 2005).

Conforme el barrido de potencial continúa la corriente sigue aumentando hasta el primer potencial de inversión ( $\lambda_1$ ), punto donde el barrido de potencial cambia de dirección hacia valores positivos. A partir de ( $\lambda_1$ ) la corriente catódica disminuye, pero siempre es mayor (para un mismo valor de potencial) que la obtenida en el barrido directo, alcanzando un cruce entre ambas curvas a corriente cercana a cero. Dicho punto es  $E_{co}$  y

representa el potencial de equilibrio, el cual presenta un valor cercano a  $-0.84 V vs SHE$ . En este potencial las especies  $Zn^0$  y  $Zn^{2+}$  coexisten en la interfase. La diferencia entre  $E_{co}$  y  $E_n$  define el sobrepotencial de nucleación,  $NOP$ . Ligeramente después del potencial de equilibrio la corriente se vuelve anódica indicando que el zinc electrodepositado se redisuelve llegando a un máximo ( $E_{mx}$ ), posterior al cual la corriente disminuye abruptamente, lo que indica que todo el zinc se redisolvió. Conforme el barrido de potencial continúa la corriente decrece casi hasta cero, y una vez alcanzado el segundo punto de inversión ( $\lambda_2$ ), el barrido nuevamente se da en dirección negativa hasta regresar al  $OCP$



**Figura 13** Voltamperograma típico de electrodeposición de zinc obtenido a una velocidad de barrido de  $20 \text{ mV s}^{-1}$ , temperatura de  $36^\circ\text{C}$  con  $76 \text{ g L}^{-1}$  zinc y  $160 \text{ g L}^{-1}$  de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Los valores registrados de los distintos potenciales obtenidos los diferentes contenidos de especies orgánicas e inorgánicas en el electrolito, se analizaron estadísticamente con el fin de identificar los factores que modifican cada uno de los

parámetros, y los resultados se muestran a continuación. En el caso del  $E_{co}$ , el ANOVA, descrito en la tabla 10, mostró como factores significativos ( $p\text{-value} < 0.05$ ), el zinc (D) y la interacción de floculante-arsénico + antimonio (BF).

**Tabla 10** ANOVA para  $E_{co}$

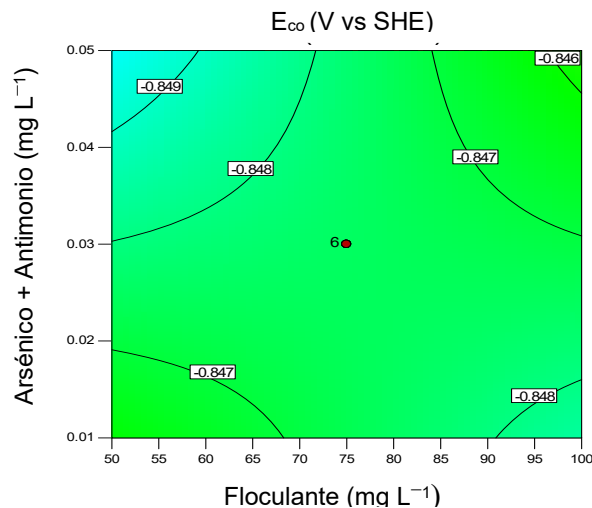
Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F value	p-value
<b>Model</b>	9.39E-04	9	1.04E-05	12.76	0.0000
A-Aceite	4.42E-06	1	4.42E-06	0.54	0.4659
B-Floculante	9.95E-06	1	9.95E-06	1.22	0.2760
C-Resina	2.79E-07	1	2.79E-07	0.03	0.8544
<b>D-Zinc</b>	<b>8.01E-04</b>	<b>1</b>	<b>8.01E-04</b>	<b>97.98</b>	<b>0.0000</b>
F-Arsénico + Antimonio	2.26E-06	1	2.26E-06	0.28	0.6014
AF	3.03E-05	1	3.03E-05	3.70	0.0609
<b>BF</b>	<b>3.87E-05</b>	<b>1</b>	<b>3.87E-05</b>	<b>4.75</b>	<b>0.0346</b>
CF	2.80E-05	1	2.80E-05	3.43	0.0708
A <sup>2</sup>	2.39E-05	1	2.39E-05	2.92	0.0943
<b>Residual</b>	3.60E-04	44	3.18E-06		
<b>Falta de ajuste</b>	3.32E-04	39	8.51E-06	1.53	0.3404
<b>Error</b>	2.79E-05	5	5.57E-06		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	1.30E-03	53			

La ecuación 32 es el modelo de regresión dada en factores codificados, es importante señalar que la expresión se puede dar en función de los valores reales de los factores, sin embargo, el impacto relativo es más fácilmente visualizado cuando se emplean los factores codificados, ya que estos son independientes del nivel de concentración de los diferentes factores analizados (centésimas de  $\text{mg L}^{-1}$  para cobalto y arsénico y decenas de  $\text{mg L}^{-1}$  para los orgánicos).

$$\begin{aligned}
 (E_{co} + 0.94)^{0.22} = & 5.9 \times 10^{-1} + 4.29 \times 10^{-4}[A] + 4.54 \times 10^{-4}[B] + & \text{(Ec. 32)} \\
 & 1.08 \times 10^{-4}[C] + 5.78 \times 10^{-3}[D] - 3.07 \times 10^{-4}[F] + 1.95 \times 10^{-3}[AF] + \\
 & 2.20 \times 10^{-3}[BF] + 1.32 \times 10^{-3}[CF] + 1.34 \times 10^{-3}[A^2]
 \end{aligned}$$

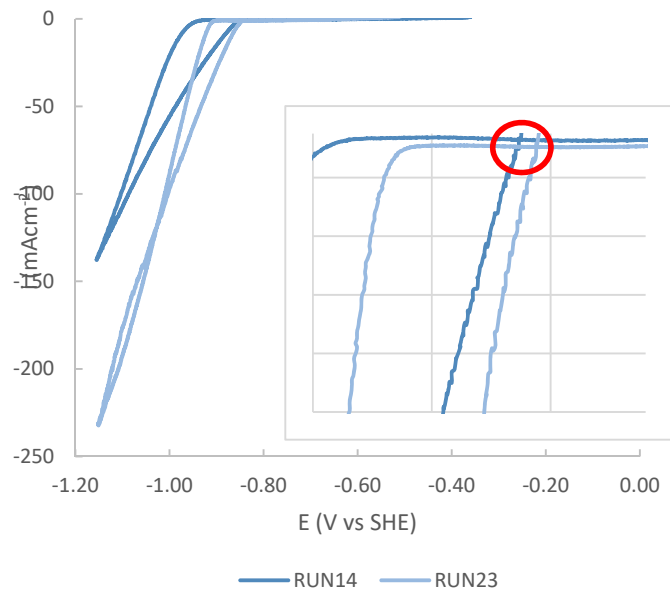
De acuerdo a los coeficientes, el arsénico + antimonio [ $A$ ] desplaza el  $E_{co}$  hacia valores más negativos en una proporción mayor (su coeficiente es de mayor magnitud), es decir presenta un efecto perjudicial porque se requerirá más energía para la electrodeposición. En tanto que el zinc [ $D$ ] y el floculante [ $B$ ] tendrían de manera individual un efecto favorecedor.

Por su parte la interacción floculante-arsénico + antimonio [ $BF$ ] presenta un efecto favorecedor pero en menor magnitud que le floculante de manera individual. De acuerdo a la figura 14, para una concentración baja de floculante y un incremento de la presencia de arsénico + antimonio, el valor del  $E_{co}$  se hace más negativo; por otro lado al incrementar la concentración de floculante, para valores máximos de arsénico + antimonio, el valor del  $E_{co}$  es más positivo. Sin embargo los cambios que se presenta en el  $E_{co}$  son mínimos, siendo menor a  $\pm 0.01$  mV de acuerdo al promedio obtenido en los 54 experimentos, con lo que se puede afirmar que el valor del  $E_{co}$  de  $-0.846 \pm 0.010$  V vs SHE representa adecuadamente el valor del potencial de equilibrio entre las especies  $Zn^{2+}$  y  $Zn^0$ .



**Figura 14** Gráfica de contorno de respuesta en función de aceite-arsénico + antimonio, considerando una concentración de 75 mg L<sup>-1</sup> de aceite, 75 mg L<sup>-1</sup> de resina, 78.5 g L<sup>-1</sup> de zinc, y 0.375 mg L<sup>-1</sup> de cobalto.

Un ejemplo del efecto de la concentración de floculante se observa en la figura 15, donde se muestra la comparación de dos voltamperogramas ambos obtenidos para concentraciones máximas de arsénico + antimonio ( $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ ) y para dos niveles de concentración de floculante ( $50$  a  $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) (como lo discutido en la figura anterior). Se observa que, no obstante que los voltamperogramas exhiben una diferencia notable en la sección catódica (lo que representa la modificación del  $E_n$  y  $E_d$ ), el cambio para el  $E_{co}$  resulta menor a  $0.007 \text{ V}$ , con lo que puede considerarse que no existe una modificación en el potencial de equilibrio cuando varía la concentración de floculante.



**Figura 15** Voltamperogramas experimentos RUN14 ( $75 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $78.5 \text{ g L}^{-1}$  zinc,  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio) y RUN23 ( $75 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $78.5 \text{ g L}^{-1}$  zinc,  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio).

Los análisis de varianza para el  $E_n$  y el  $NOP$  se muestran en las tablas 11 y 12 respectivamente. De acuerdo a los resultados, se puede encontrar una consistencia entre las variables de p-value menor a 0.05 para ambos parametros, esto debido a que al no observar un cambio considerable en el  $E_{co}$  el  $NOP$  solo dependerá del cambio del  $E_n$ .

**Tabla 11** ANOVA del potencial de nucleación

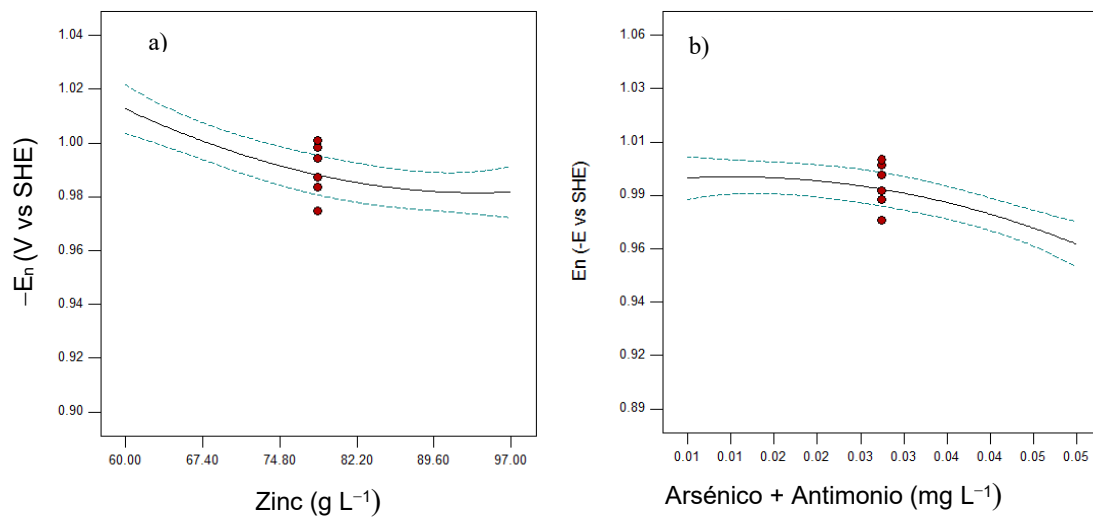
<b>Factor</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F value</b>	<b>p-value</b>
<b>Modelo</b>	1599.65	9	177.74	11.51	0.0000
<b>A-Aceite</b>	6.93	1	6.93	0.45	0.5062
<b>C-Resina</b>	16.06	1	16.06	1.04	0.3133
<b>D-Zinc</b>	<b>614.75</b>	<b>1</b>	<b>614.75</b>	<b>39.83</b>	<b>0.0000</b>
<b>F-Arsénico + Antimonio</b>	<b>326.34</b>	<b>1</b>	<b>326.34</b>	<b>21.14</b>	<b>0.0000</b>
<b>AD</b>	<b>152.44</b>	<b>1</b>	<b>152.44</b>	<b>9.88</b>	<b>0.0030</b>
<b>AF</b>	<b>101.75</b>	<b>1</b>	<b>101.75</b>	<b>6.59</b>	<b>0.0137</b>
<b>CF</b>	<b>134.01</b>	<b>1</b>	<b>134.01</b>	<b>8.68</b>	<b>0.0051</b>
<b>D<sup>2</sup></b>	<b>158.84</b>	<b>1</b>	<b>158.84</b>	<b>10.29</b>	<b>0.0025</b>
<b>F<sup>2</sup></b>	<b>44.87</b>	<b>1</b>	<b>44.87</b>	<b>2.91</b>	<b>0.0953</b>
<b>Residual</b>	679.18	44	15.44		
<b>Falta de ajuste</b>	640.25	39	16.42	2.11	0.2068
<b>Error</b>	38.93	5	7.79		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	2278.83	53			

**Tabla 12** ANOVA del sobrepotencial de nucleación

<b>Factor</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F value</b>	<b>p-value</b>
<b>Modelo</b>	1.12 E-03	9	1.24 E-04	7.72	0.0000
<b>A-Aceite</b>	1.04 E-07	1	1.04 E-07	0.01	0.9364
<b>C-Resina</b>	3.86 E-06	1	3.86 E-06	0.24	0.6270
<b>D-Zinc</b>	<b>2.53 E-04</b>	<b>1</b>	<b>2.53 E-04</b>	<b>15.68</b>	<b>0.0003</b>
<b>F-Arsénico + Antimonio</b>	<b>3.53 E-04</b>	<b>1</b>	<b>3.53 E-04</b>	<b>21.87</b>	<b>0.0000</b>
<b>AD</b>	<b>1.07 E-04</b>	<b>1</b>	<b>1.07 E-04</b>	<b>6.63</b>	<b>0.0134</b>
<b>AF</b>	<b>8.26 E-05</b>	<b>1</b>	<b>8.26 E-05</b>	<b>5.12</b>	<b>0.0286</b>
<b>CF</b>	<b>1.11 E-04</b>	<b>1</b>	<b>1.11 E-04</b>	<b>6.87</b>	<b>0.0120</b>
<b>D<sup>2</sup></b>	<b>9.86 E-05</b>	<b>1</b>	<b>9.86 E-05</b>	<b>6.11</b>	<b>0.0174</b>
<b>F<sup>2</sup></b>	<b>7.03 E-05</b>	<b>1</b>	<b>7.03 E-05</b>	<b>4.36</b>	<b>0.0426</b>
<b>Residual</b>	1.10 E-04	44	1.61E-5		
<b>Falta de ajuste</b>	6.69 E-04	39	1.71E-5	2.09	0.2101
<b>Error</b>	4.10 E-05	5	8.21E-6		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	1.83 E-03	53			

Las ecuación 33 expresada en términos codificados, permite identificar el efecto de cada factor sobre  $E_n$ . Para los factores con efecto significativo se observa que el arsénico + antimonio [ $F$ ] y el zinc [ $D$ ] de forma individual favorecen el valor de  $E_n$ , ya que numericamente  $(E_n)^{-1.63}$  es desplazado hacia valores más positivos conforme la concentración de alguno de ellos aumenta. Este comportamiento se muestra mejor en las figuras 16a y 16b; ambas gráficas presentan una curvatura provocada por el efecto cuadrático de cada elemento, siendo convexa para el zinc y concava para el arsénico + antimonio.

$$(E_n + 1.13)^{-1.63} = 24.67 - 0.54[A] + 0.82[C] - 5.06[D] - 3.69[F] + 3.09[AD] - 3.57[AF] - 2.89[CF] + 3.52[D^2] - 1.87[F^2] \quad (\text{Ec. 33})$$



**Figura 16** Variación del  $E_n$  en función de la concentración a) zinc b) arsénico + antimonio

A partir de la ecuación 34 (expresada en términos codificados) y debido a que el  $NOP$  solo dependerá del desplazamiento del  $E_n$ , el aumento en la concentración de arsénico + antimonio [ $F$ ] o zinc [ $D$ ] ocasionarán una disminución en el valor del  $NOP$ . Esta predicción en la disminución del  $NOP$  beneficiaría la electro-obtención de zinc ya

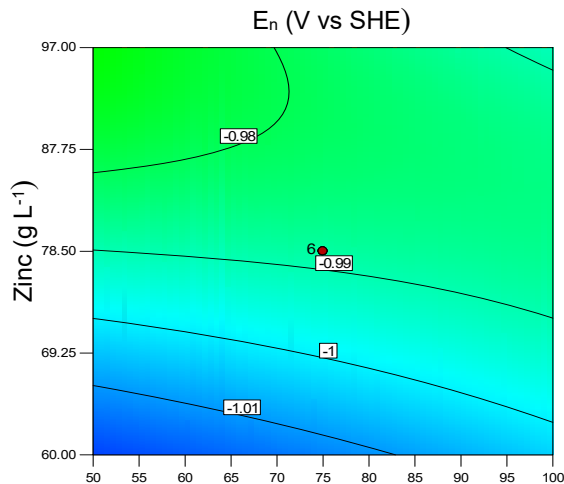


que se requeriría una menor cantidad de energía para la formación de los primeros núcleos de zinc sobre la superficie del electrodo.

$$\begin{aligned}
 (NOP)^2 = & 2.01 \times 10^{-2} - 6.58 \times 10^{-5}[A] + 4.01 \times 10^{-4}[C] \\
 & -3.25 \times 10^{-3}[D] - 3.83 \times 10^{-3}[F] + 2.59 \times 10^{-3}[AD] \\
 & -3.21 \times 10^{-3}[AF] - 2.63 \times 10^{-3}[CF] + 2.77 \times 10^{-3}[D^2] \\
 & -2.34 \times 10^{-3}[F^2]
 \end{aligned}
 \tag{Ec. 34}$$

Por otro lado, las interacciones aceite-arsénico + antimonio  $[AF]$  y resina-arsénico + antimonio  $[CF]$  presentan el mismo efecto que el arsénico + antimonio  $[F]$ , pero a diferente magnitud; es decir el valor del ( $E_n$ ) es desplazado hacia valores más positivos cuando la concentración de arsénico + antimonio se incrementa y la concentración de los orgánicos permanece constante.

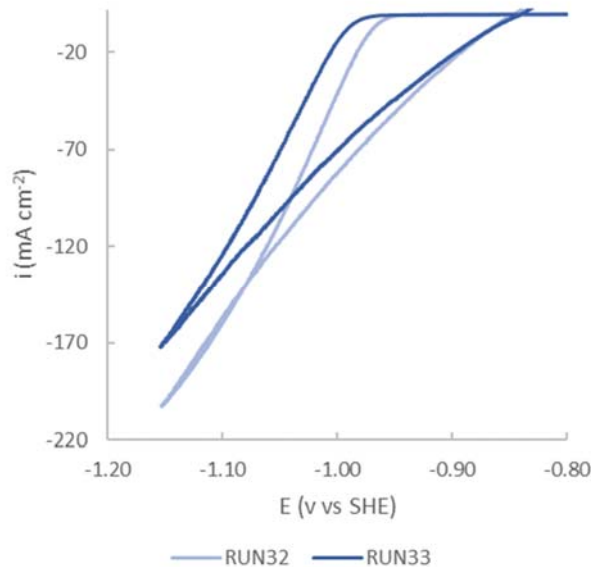
Mientras que la interacción aceite-zinc  $[AD]$  ocasiona un efecto inverso, ya que desplaza el  $E_n$  hacia valores más negativos aumentando así el  $NOP$  cuando aumenta la concentración, lo cual se muestra en la figura 17. Cuando el zinc interacciona con el aceite, la presencia de este último ocasiona que el  $E_n$  aumente (sea más negativo) y por ende que el  $NOP$  se incremente. Este efecto desfavorable que presenta el aceite es más evidente cuando la concentración de zinc disminuye; sugiriendo que a concentraciones bajas de zinc el efecto inhibitor del aceite por bloqueo de sitios sería mayor que a concentraciones altas.



**Figura 17** Gráfica de contorno del  $\epsilon$  Aceite ( $\text{mg L}^{-1}$ ) ariación de zinc-aceite, con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de resina,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto y  $0.03 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio.

El efecto no deseado que el aceite presenta de forma individual sobre el *NOP* fue estudiado por Majuste y col. (2015). Ellos determinaron que al incrementar la concentración de aceite de 0 a  $100 \text{ mg L}^{-1}$  en el electrolito, el *NOP* aumenta de  $0.74$  a  $1.14 \text{ V vs SHE}$ , sugiriendo que este agente orgánico inhibe la nucleación debido al probable bloqueo de sitios activos como consecuencia de la adsorción física de las moléculas orgánicas sobre el electrodo; esta inhibición provocaría una disminución en la eficiencia de corriente y un cambio en la morfología del depósito.

En la figura 18 se presentan dos voltamperogramas obtenidos a partir de electrolito con concentraciones altas de zinc ( $97 \text{ g L}^{-1}$ ), pero con distintas concentraciones de aceite. El marcado como RUN33 que corresponde a la concentración máxima de aceite ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ), presenta un *NOP* de  $0.1530 \text{ V vs SHE}$ , mientras que el voltamperograma marcado como RUN32, con valores mínimos de aceite ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ), muestra un *NOP* de  $0.1275 \text{ V vs SHE}$ ; confirmando así el efecto desfavorable cuando aumenta la concentración de aceite.

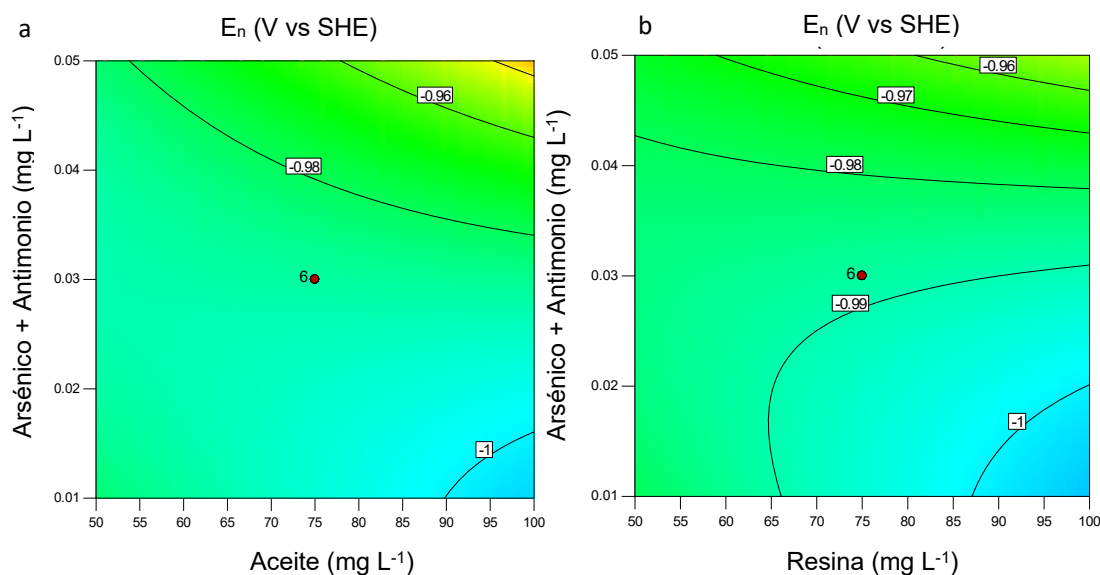


**Figura 18** Voltamperograma experimentos RUN32 (50 mg L<sup>-1</sup> aceite, 75 mg L<sup>-1</sup> floculante, 75 mg L<sup>-1</sup> resina, 97 g L<sup>-1</sup> zinc, 0.7 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L<sup>-1</sup> arsénico + antimonio). RUN33 (100 mg L<sup>-1</sup> aceite, 75 mg L<sup>-1</sup> floculante, 75 mg L<sup>-1</sup> resina, 97 zinc g L<sup>-1</sup>, 0.7 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L<sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).

La figura 19a muestra el efecto conjunto del aceite con arsénico + antimonio sobre  $E_n$ , observándose que para concentraciones máximas de aceite y mínimas de arsénico + antimonio, el  $E_n$  es  $-1.0$  V (el más negativo) debido probablemente a que la cantidad de sitios bloqueados aumenta con la concentración de aceite. Cuando el arsénico + antimonio se incrementa para una concentración constante de aceite (100 mg L<sup>-1</sup>), el potencial es ligeramente más positivo. Estos efectos pudieran indicar un cambio en el crecimiento de zinc y como tal una modificación en la morfología.

De acuerdo con el trabajo realizado por Mackinnon y col. (1987), la presencia tanto de As (V) y de Sb de forma individual disminuyen el  $E_n$  (valores más positivos); mientras que, como se mencionó anteriormente, Majuste y col. (2015) encontraron que el  $E_n$  se incrementa en presencia de aceite, lo cual justificaría el comportamiento conjunto de estas especies.

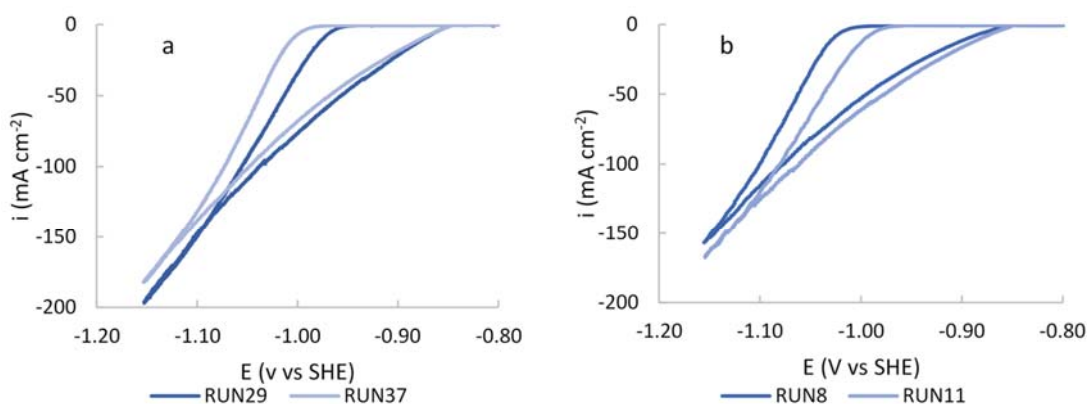
Un resultado similar al anterior se observa en la figura 19b debido a la interacción de resina-arsénico + antimonio, ya que para una concentración máxima de resina, el potencial se desplaza ligeramente hacia valores más positivos cuando aumenta la presencia de arsénico + antimonio. Esto sugiere que la resina, al igual que el aceite, podría adsorberse sobre la superficie del cátodo, indicando que los agentes orgánicos tendrán un efecto similar en la posible alteración de la morfología



**Figura 19** Gráficas de contorno de la respuesta de  $E_n$  en función de la interacción a) Aceite–Arsénico + Antimonio con una concentración de 75 mg L<sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L<sup>-1</sup> de resina, 78.5 g L<sup>-1</sup> de zinc y 0.038 mg L<sup>-1</sup> de cobalto b) Resina–Arsénico + Antimonio con una concentración de 75 mg L<sup>-1</sup> de floculante, 75 mg L<sup>-1</sup> de aceite, 78.5 g L<sup>-1</sup> de zinc y 0.038 mg L<sup>-1</sup> de cobalto

La figura 20a muestra voltamperogramas obtenidos de electrolito con una concentración máxima de aceite (100 mg L<sup>-1</sup>), pero con niveles diferentes de arsénico + antimonio, obteniendo un valor de  $E_n = -1.0049 V vs SHE$  y un  $NOP = 0.1598 V$  cuando existe 0.01 mg L<sup>-1</sup> de arsénico + antimonio (RUN37) en la solución, mientras que para 0.05 mg L<sup>-1</sup> de arsénico + antimonio (RUN29) se tiene  $E_n = -0.9746 V vs SHE$  y un  $NOP = 0.1277 V$ .

La figura 20b por su parte muestra la interacción de la resina y el arsénico + antimonio; el experimento RUN11 fue obtenido considerando concentraciones máximas tanto de resina ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) como arsénico + antimonio ( $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ ) con lo que se obtiene  $E_n = -0.9958 \text{ V vs SHE}$  y un  $NOP = 0.1464 \text{ V}$ , entretanto para RUN8 con concentración máxima de resina y mínima de arsénico + antimonio ( $0.01 \text{ mg L}^{-1}$ ) se determinó un  $E_n = -1.0272 \text{ V vs SHE}$  y un  $NOP = 0.1742 \text{ V}$ .



**Figura 20** Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio–aceite. RUN29 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $78.5 \text{ zinc g L}^{-1}$ ,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio); RUN37 ( $100 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $78.5 \text{ zinc g L}^{-1}$ ,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio); y b) arsénico + antimonio-resina RUN8 ( $75 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $60 \text{ zinc g L}^{-1}$ ,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio); RUN11 ( $75 \text{ mg L}^{-1}$  aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  floculante,  $100 \text{ mg L}^{-1}$  resina,  $60 \text{ zinc g L}^{-1}$ ,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  cobalto,  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  arsénico+ antimonio).

El ANOVA de la tabla 13 muestra los resultados obtenidos sobre el efecto sobre el  $E_d$ . De forma similar al  $E_n$  y al  $NOP$ , los factores con efecto significativo fueron arsénico + antimonio, zinc, efecto cuadrático del zinc, y las interacciones aceite-zinc y resina-arsénico + antimonio.

Además, se encontró que la interacción resina-cobalto tiene un efecto sobre esta variable de respuesta. En relación con ello, Mackinnon y col. (1987) observaron que el cobalto tiene un efecto en el sobrepotencial de depósito (*DOP*), el cual disminuye con la presencia de cobalto en la solución en relación con el comportamiento que se presenta cuando se tiene una solución libre de cobalto.

**Tabla 13** ANOVA del  $E_d$

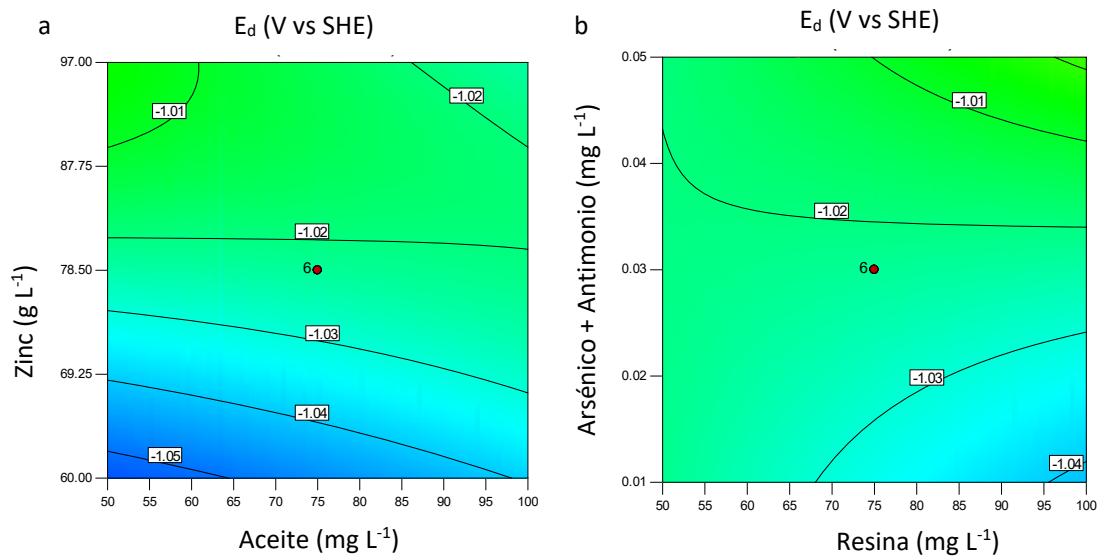
<b>Factor</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F value</b>	<b>p-value</b>
<b>Modelo</b>	3460.03	10	346.00	7.26	0.0000
A-Aceite	13.13	1	13.13	0.28	0.6023
C-Resina	12.62	1	12.62	0.26	0.6095
<b>D-Zinc</b>	<b>1556.17</b>	<b>1</b>	<b>1556.17</b>	<b>32.65</b>	<b>0.0000</b>
<b>E-Cobalto</b>	<b>4.43</b>	<b>1</b>	<b>4.43</b>	<b>0.093</b>	<b>0.7619</b>
<b>F-Arsénico + Antimonio</b>	<b>535.39</b>	<b>1</b>	<b>535.39</b>	<b>11.23</b>	<b>0.0017</b>
<b>AD</b>	<b>297.57</b>	<b>1</b>	<b>297.57</b>	<b>6.24</b>	<b>0.0164</b>
AF	162.44	1	162.44	3.41	0.0718
<b>CE</b>	<b>205.93</b>	<b>1</b>	<b>205.93</b>	<b>4.32</b>	<b>0.0436</b>
<b>CF</b>	<b>284.06</b>	<b>1</b>	<b>284.06</b>	<b>5.96</b>	<b>0.0188</b>
<b>D<sup>2</sup></b>	<b>388.27</b>	<b>1</b>	<b>388.27</b>	<b>8.15</b>	<b>0.0066</b>
Residual	2049.30	43	47.66		
Falta de ajuste	1880.21	38	49.48	1.46	0.3612
Error	169.09	5	33.82		
Suma de cuadrados totales	25509.34	53			

Los factores de la ecuación 35 indica el efecto de cada factor sobre el  $E_d$  la cual presenta una transformada exponencial inversa, por lo que el arsénico + antimonio [*F*], el zinc [*D*], las interacciones resina-arsénico + antimonio [*CF*] y resina-cobalto [*CE*] desplazarán el  $E_d$  hacia valores más positivos cuando se incrementa la concentración de cada factor; mientras que la relación aceite-zinc [*AD*] lo volverá más

negativo. Con lo que respecta al efecto cuadrático del zinc, éste desfavorece el  $E_d$  ya que lo vuelve más negativo al aumentar su valor.

$$(E_d + 1.17)^{-1.84} = 35.29 - 0.74[A] + 0.73[C] - 8.05[D] + 0.43[E] - 4.72[F] + 4.31[AD] - 4.51[AF] - 5.07[CE] - 4.21[CF] + 5.40[D^2] \quad (\text{Ec. 35})$$

Las figuras 21a y 21b muestran las gráficas de contorno de la respuesta en función de las interacciones aceite-zinc y resina-arsénico + antimonio las cuales presentan un comportamiento similar al del  $E_n$ . Para una concentración constante de la sustancia orgánica (aceite o resina) y un nivel bajo de zinc o arsénico + antimonio, el valor de  $E_d$  presenta valores más negativos, y conforme la concentración del alguno de los iones aumenta el potencial se desplaza hacia valores más positivo,

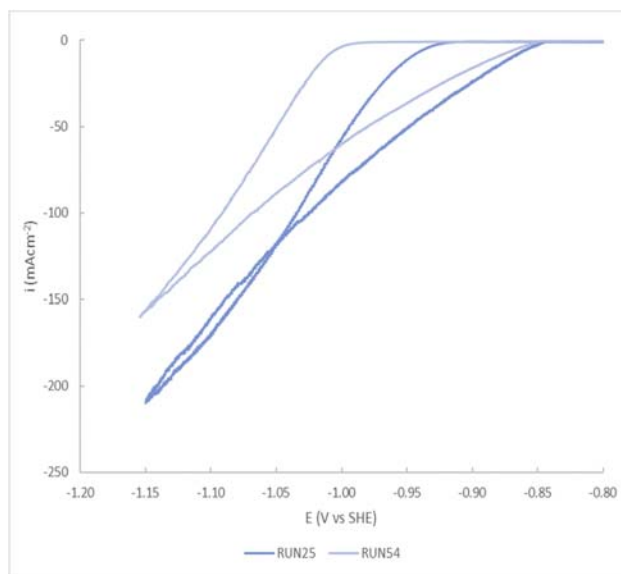


**Figura 21** Gráficas de contorno de  $E_d$  en función las interacciones a) aceite-zinc con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de resina,  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto y  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio b) resina-arsénico + antimonio con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de aceite,  $78.5 \text{ g L}^{-1}$  de zinc y  $0.375 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto.

El comportamiento que la figura 21a se puede complementar con lo observado en la figura 18, en la cual el voltamperograma marcado como RUN33 corresponde a la concentración máxima de aceite ( $100 \text{ g L}^{-1}$ ), presenta un  $E_d$  de  $-1.0307 \text{ V vs SHE}$ , mientras que el voltamperograma marcado como RUN32, con valores mínimos de aceite ( $50 \text{ g L}^{-1}$ ), muestra un  $E_d$  de  $-1.0049 \text{ V vs SHE}$ ; confirmando así el efecto desfavorable cuando aumenta la concentración de aceite. Con ello se puede inferir que el efecto de desfavorecedor del aceite es perjudicial en la nucleación se continua reflejando en la etapa de crecimiento lo cual se vera reflejado en una alteración de la morfología del depósito obtenido.

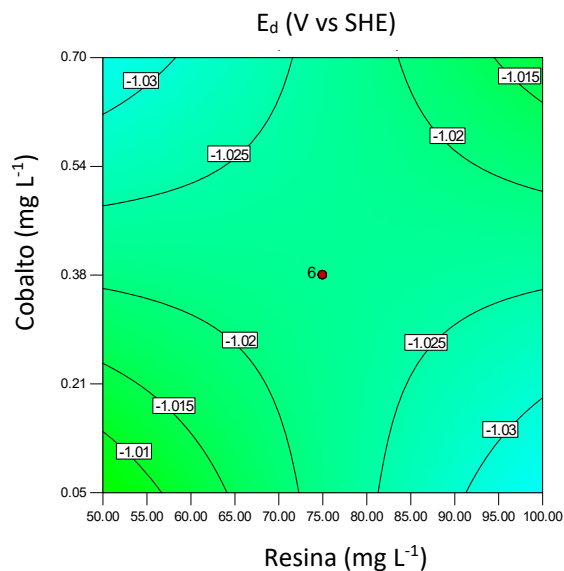
La figura 22 muestra voltamperogramas obtenidos de electrolito con una concentración máxima de resina ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ), pero con niveles diferentes de arsénico + antimonio, obteniendo para RUN54 un valor de  $E_d = -1.0477 \text{ V vs SHE}$  cuando arsénico + antimonio presenta una concentración de  $0.01 \text{ mg L}^{-1}$  de en la solución, mientras que para RUN25 con  $0.05 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio se tiene  $E_n = -0.9914 \text{ V vs SHE}$ , este voltamperograma presenta un cruce adicional en  $-1.05 \text{ V vs SHE}$ , este cruce de acuerdo con Nayana y Venkatesha (2011) indica la formación de centros de crecimiento estables de cristales de zinc en la superficie del electrodo.





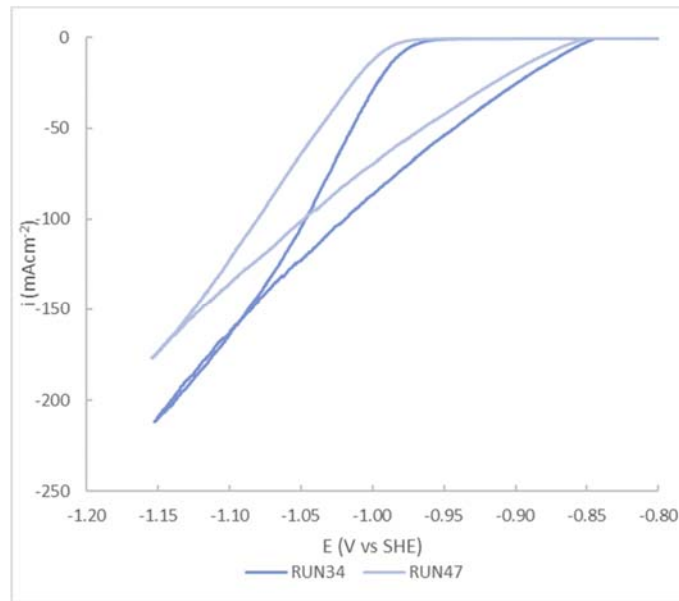
**Figura 22** Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio-resina. RUN25 (100 mg L<sup>-1</sup> aceite, 75 mg L<sup>-1</sup> floculante, 100 mg L<sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L<sup>-1</sup>, 0.375 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.05 mg L<sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN37 (100 mg L<sup>-1</sup> aceite, 75 mg L<sup>-1</sup> floculante, 100 mg L<sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L<sup>-1</sup>, 0.375 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.01 mg L<sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).

La figura 23 representa la gráfica de contorno de la interacción entre cobalto y resina, la cual forma un patrón minimax. A partir del centro del diseño, al aumentar o disminuir simultáneamente la concentración de ambos factores, se produce el desplazamiento hacia valores más positivos del  $E_d$ . Mientras que al aumentar la concentración de cualquiera de los factores y reducir la del otro, el  $E_d$  se desplaza hacia valores más negativos. El potencial de  $-1.03$  V vs SHE puede ser debido al aumento de concentración de cobalto y que provoque la redisolución del zinc, como ha sido reportado por Adhia, 1969. Mientras que los potenciales más negativos asociados al aumento de la concentración de resina, podrían deberse a la adsorción de esta sobre la superficie del cátodo, tal como sucede con el desplazamiento  $E_n$  a causa del aumento en la concentración de aceite o resina.



**Figura 23** Gráfica de contorno de  $E_d$  en función la interacción resina-cobalto con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de aceite,  $78.5 \text{ g L}^{-1}$  de zinc y  $0.03 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio

La figura 24 muestra dos los voltamperogramas obtenidos a concentración máxima de resina ( $100 \text{ mg L}^{-1}$ ) y modificando la concentración del cobalto; obteniendo que para RUN47 con un nivel bajo de cobalto ( $0.05 \text{ mg L}^{-1}$ ) se tiene un efecto desfavorable en el proceso presentado un  $E_d = -1.0347 \text{ V vs SHE}$ , entretanto para RUN34 con concentración máxima de cobalto ( $0.07 \text{ mg L}^{-1}$ ) el  $E_d$  resulta ser de  $-1.0131 \text{ V vs SHE}$ .



**Figura 24** Voltamperogramas que muestran el efecto de las interacciones de impurezas a) arsénico + antimonio-resina. RUN34 (75 mg L<sup>-1</sup> aceite, 50 mg L<sup>-1</sup> floculante, 100 mg L<sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L<sup>-1</sup>, 0.7 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L<sup>-1</sup> arsénico+ antimonio); RUN47 (75 mg L<sup>-1</sup> aceite, 50 mg L<sup>-1</sup> floculante, 100 mg L<sup>-1</sup> resina, 78.5 zinc g L<sup>-1</sup>, 0.05 mg L<sup>-1</sup> cobalto, 0.03 mg L<sup>-1</sup> arsénico+ antimonio).

Con los resultados obtenidos se puede establecer que, un aumento en la concentración zinc o arsénico + antimonio favorecerá el proceso de electrodeposición del zinc, ya que estos factores desplazan el  $E_n$  (lo que disminuye el  $NOP$ ) y  $E_d$  hacia valores más positivos, lo que supondría una disminución del requerimiento energético para lograr tanto la formación de los primeros núcleos de zinc como del crecimiento de este. La interacción resina-arsénico + antimonio contribuiría al mismo efecto que los anteriores, así como la interacción resina-cobalto; ambas interacciones favorecen el proceso ( $E_d$  es desplazado hacia valores positivos).

Caso contrario, un aumento en la concentración de aceite sería perjudicial para el proceso ya que desplaza del  $E_n$  hacia valores más negativos, lo que aumenta el  $NOP$  y por tanto el requerimiento energético. Así, el mantener una concentración mínima de este factor sería benéfico en el proceso de electro-obtención.

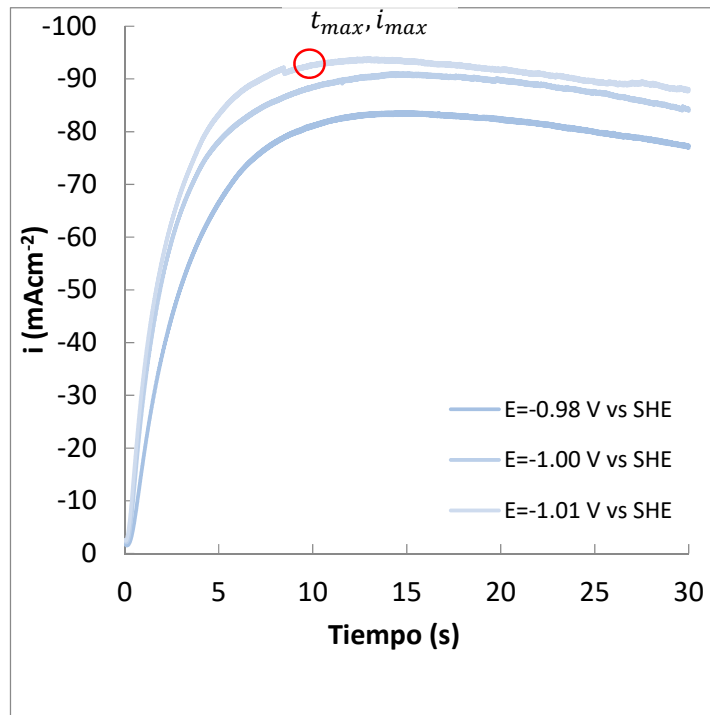
Con respecto al floculante y sus interacciones, el análisis ANOVA indicó que la significancia era en el potencial de cruce. No obstante, el análisis de la ecuación codificada del  $E_{CO}$  mostró un cambio mínimo cuando la concentración floculante-arsénico + antimonio aumentaba, lo cual fue corroborado experimentalmente.

### 3.2 Cronoamperometría

Mediante la técnica de cronoamperometría (Anexo 3) se obtuvieron curvas de densidad de corriente contra tiempo (o transitorios de corriente) con las cuales fue posible evaluar el tipo de nucleación y determinar los parámetros cinéticos asociados al proceso de electrodeposición a partir de la aplicación de modelos reportados en la literatura.

La figura 25 muestra un ejemplo de la familia de transitorios de corriente obtenidos durante la aplicación de un pulso de potencial suficientemente catódico para observar la nucleación. El sistema presentado corresponde 97 g L<sup>-1</sup> de zinc, 0.7 mg L<sup>-1</sup> de cobalto, 75 mg L<sup>-1</sup> de floculante, 0.03 mg L<sup>-1</sup> de arsénico + antimonio, 75 mg L<sup>-1</sup> de resina, 50 mg L<sup>-1</sup> de aceite, donde la concentración de aceite fue mínima porque este factor, de acuerdo al análisis de la sección anterior, desfavorecería el proceso de electro-obtención.

La nucleación se caracteriza por el incremento de corriente debido al incremento del área por la generación de los sitios activos o núcleos de zinc. El proceso de nucleación llega a un máximo, caracterizado por la densidad de corriente máxima, a un tiempo  $t_{max}$ ; posteriormente se observa un decaimiento relacionado con el control por difusión de la especie electroactiva (López Granada, 2002).



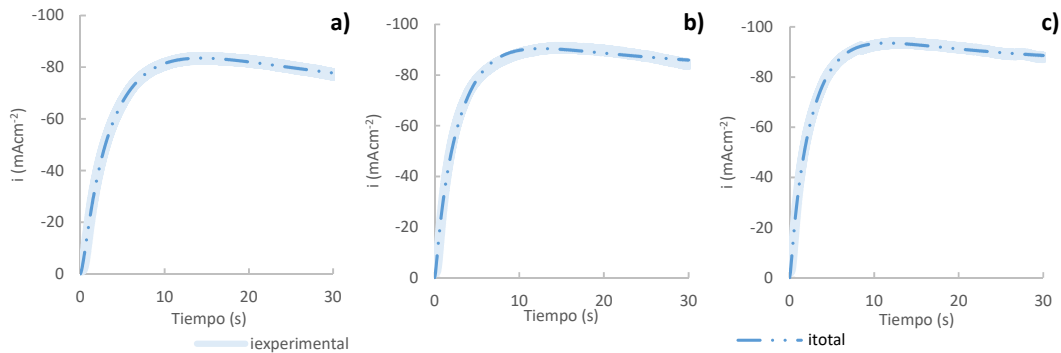
**Figura 25** Familia de transitorios de corriente de zinc obtenidas a partir de un electrolito con  $97 \text{ g L}^{-1}$  de zinc,  $0.7 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto,  $0.03 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio,  $50 \text{ mg L}^{-1}$  de aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de resina.

La evaluación de los transitorios de corriente fue hecha con el modelo descrito por la ecuación 23, el cual considera que la corriente total está conformada por un proceso de nucleación 3D del zinc limitado por difusión ( $i_{3Di-dc}$ ), y la reducción acoplada del protón ( $i_{pr}$ ) (Aguilar y col., 2007). A partir de un ajuste no lineal de los datos experimentales se obtuvieron los parámetros de nucleación,  $N_o$ ,  $A$ ,  $D$  y  $K_{pr}$ . El ajuste se realizó mediante el programa Origin® versión 8 observando que los parámetros estadísticos ( $R^2$ ,  $Chi^2$ , suma de cuadrados) que determinan un buen ajuste matemático, fueran adecuados. La tabla 14 muestra los parámetros obtenidos para los ajustes presentados en la figura 26 (a, b, c) correspondientes a la familia de transitorios de la figura 25, así como los parámetros estadísticos de su ajuste.

**Tabla 14** Ejemplo de datos cinéticos de la electrocristalización obtenidos por medio del ajuste con el modelo de la Ec. 25.

		Potencial (V vs SHE)		
		-0.98	-1.00	-1.01
<b>Párametros de nucleación</b>	$A (s^{-1})$	1.73	5.52	5.99
	$N_o (cm^{-2})$	$1.18 \times 10^5$	$7.14 \times 10^5$	$9.88 \times 10^5$
	$\mathbb{D} (cm^2 s^{-1})$	$8.70 \times 10^{-7}$	$2.14 \times 10^{-7}$	$1.75 \times 10^{-7}$
	$K_{pr} (mol cm^2 s^{-1})$	$5.24 \times 10^{-7}$	$7.49 \times 10^{-7}$	$7.91 \times 10^{-7}$
<b>Párametros estadísticos</b>	$R^2$	0.99	0.99	0.99
	$Chi^2$	0.09	0.17	1.38
	<i>Suma de cuadrados</i>	276.38	494.61	4131.18

$A$ : velocidad de nucleación;  $N_o$ : número de sitios activos;  $\mathbb{D}$ : coeficiente de disusión;  $K_{pr}$ : constante de velocidad de la reacción de reducción del protón



**Figura 26** Transitorio de corriente con gráfica de ajuste a diferentes corrientes para los potenciales a)  $-0.98$  V vs SHE b)  $-1.00$  V vs SHE y c)  $-1.01$  V vs SHE

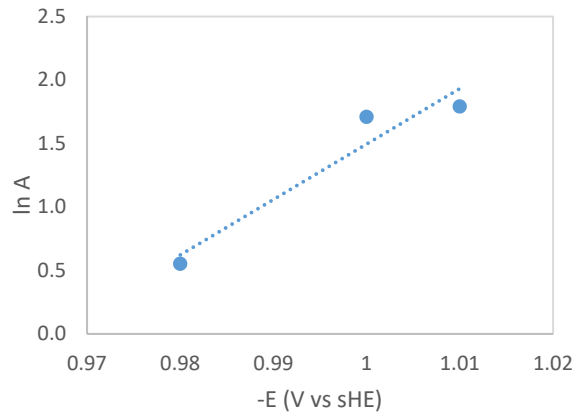
La tabla 14 a través de los parámetros estadísticos, y la figura 26 considerando las curvas experimental y de ajuste; indican que el modelo elegido describe correctamente los transitorios de corriente para los tres potenciales de electrodeposición. Así, para establecer las variables de respuesta a analizar, a partir de los parámetros cinéticos calculados ( $A$ ,  $N_o$ ,  $\mathbb{D}$ , y  $K_{pr}$ ), se emplearon algunas correlaciones de los parámetros cinéticos en función de la variación del potencial aplicado. Dichas correlaciones se consideran mas representativas de la cinética del proceso que el uso parámetros cinéticos aislado, determinados a una determinando valor de potencial impuesto. Las correlaciones empleadas se describen en los siguientes parrafos.

De acuerdo a la teoría atomística de nucleación, es posible estimar el tamaño crítico del núcleo ( $n_c$ ) a partir de la relación entre velocidad de nucleación,  $A$ , y el potencial aplicado en cada transitorio,  $E$ , de acuerdo con la ecuación 36 (Aguilar y col., 2010).

$$n_c = \left( \frac{kT}{ze_0} \right) \left( \frac{d \ln A}{dE} \right) - \alpha_{zn} \quad (\text{Ec. 36})$$

donde  $k$  ( $J K^{-1}$ ) es la constante de Boltzmann,  $T$  ( $K$ ) es la temperatura absoluta,  $e_0$  ( $C$ ) es la carga eléctrica del electrón y  $\alpha_{zn}$  es el coeficiente transferencia de energía de la reducción del zinc. Este tamaño crítico del núcleo es definido como un conglomerado cuya probabilidad de crecer es menor o igual a un medio y que, al incorporar un átomo adquiere una probabilidad de crecer mayor que un medio, por lo que al aumenar el valor del tamaño crítico del núcleo, éste crecerá con mayor estabilidad (Scharifker y Mostany, 2003).

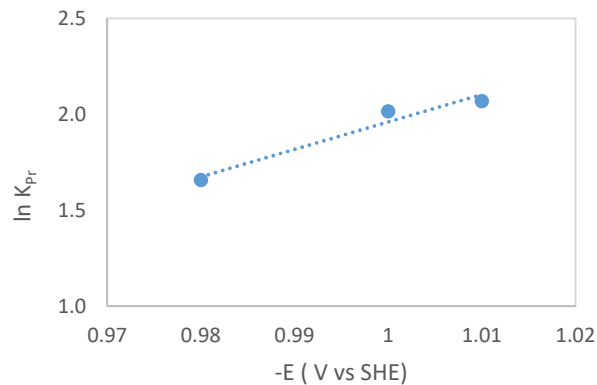
Debido a la relación directa entre  $\frac{d \ln A}{dE}$  y  $n_c$ , se consideró realizar el ANOVA a valores de  $n_c$  calculados a partir de los valores de  $A$  obtenidos en los ajustes. De esta forma se buscó evaluar el efecto de cada factor bajo estudio (zinc, cobalto, arsénico + antimonio, aceite, resina y floculante) sobre el valor medio o global de  $A$  para el intervalo de potencial aplicado. Para ello se trazaron las curvas  $\ln A$  vs  $E$  para cada uno de los experimentos (como se muestra en el ejemplo de la figura 27), y a partir del valor de la pendiente y utilizando la ecuación 36 se estimó el valor de  $n_c$ .



**Figura 27** Ejemplo de gráfica que muestra la variación de  $A$  con base a los datos de la Tabla 15.

Por otra parte, asumiendo que  $K_{pr}$  sigue el modelo propuesto por Butler-Volmer de acuerdo a la ecuación 37, es posible estimar el valor del coeficiente de transferencia de carga de la reducción del protón ( $\alpha_{pr}$ ) usando la pendiente obtenida de la gráfica  $\ln K_{pr}$  vs  $E$  (figura 28), considerando  $z = 1$  y  $T = 309 K$ . A partir de este parámetro se puede inferir si la reducción del protón se favorece bajo las condiciones del sistema.

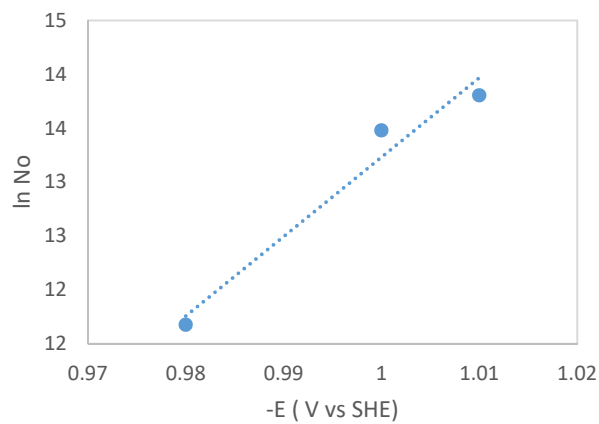
$$K_{pr} = K_{pr}^0 \exp \left[ \frac{-\alpha_{pr} z F E}{RT} \right] \quad (\text{Ec. 37})$$



**Figura 28** Ejemplo de gráficas que muestran la variación de  $K_{pr}$  en función del potencial aplicado con base a los datos de la Tabla 15.



Por otro lado, las gráficas de  $\ln N_o$  vs  $E$  no presentaron en todos los casos una relación lineal; sin embargo, la tendencia en la mayoría de los casos es un incremento en función del potencial impuesto (figura 29), por lo que se consideró como variable de respuesta el promedio de los valores de la densidad de sitios activos ( $\overline{N_o}$ ) obtenidos en los potenciales más negativos.



**Figura 29** Gráfica de la variación del  $N_o$  en función del potencial aplicado

El análisis del efecto de los factores de composición se realizó a partir del ANOVA para  $n_c$ ,  $\overline{N_o}$ ,  $\alpha_{pr}$  y  $\mathbb{D}$ . La tabla 15 muestra el ANOVA para  $n_c$ , siendo las interacciones zinc-arsénico + antimonio [ $DF$ ] y aceite-floculante [ $AB$ ], los factores con efecto.

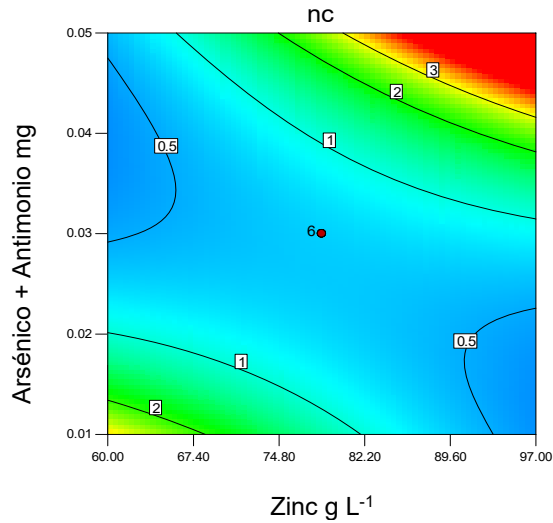
La interacción zinc-arsénico + antimonio presentan un efecto positivo sobre el  $n_c$  cuando ambas concentraciones aumentan; para el caso donde alguna de ellas disminuye el  $n_c$  decrece (figura 30). Esto se relaciona directamente con un aumento en la  $A$  al incrementar la concentración de zinc y del arsénico + antimonio; sin embargo,

considerando que se ha comprobado que el zinc se residuelve debido a la presencia de arsénico + antimonio, este efecto favorable podría estar en función de otros fenómenos.

**Tabla 15** ANOVA del  $n_c$ .

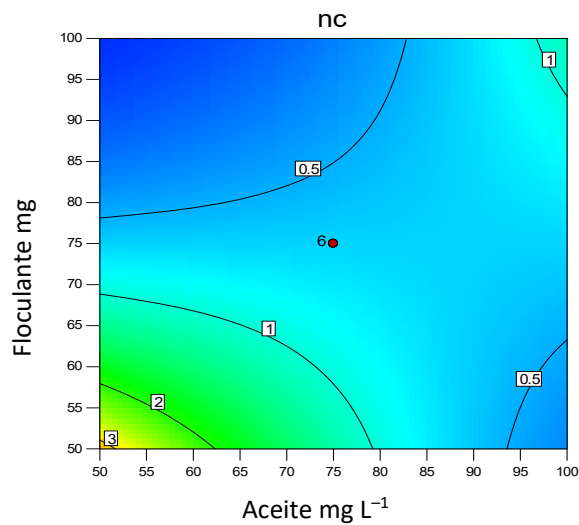
Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F value	p-value
Modelo	39.5494	11	3.5954	2.5519	0.0143
A-Aceite	0.0049	1	0.0049	0.0035	0.9533
B-Floculante	4.8660	1	4.8660	3.4537	0.0701
C-Resina	0.3348	1	0.3348	0.2376	0.6285
D-Zinc	1.0207	1	1.0207	0.7244	0.3995
E-Cobalto	0.2771	1	0.2771	0.1967	0.6597
F-Arsénico +Antimonio	2.6994	1	2.6994	1.9160	0.1736
<b>AB</b>	<b>5.9030</b>	<b>1</b>	<b>5.9030</b>	<b>4.1898</b>	<b>0.0470</b>
AC	3.8820	1	3.8820	2.7553	0.1044
AE	4.4671	1	4.4671	3.1706	0.0822
<b>DF</b>	<b>7.8533</b>	<b>1</b>	<b>7.8533</b>	<b>5.5741</b>	<b>0.0229</b>
<b>F<sup>2</sup></b>	<b>8.2411</b>	<b>1</b>	<b>8.2411</b>	<b>5.8493</b>	<b>0.0200</b>
Residual	59.1743	42	1.4089		
Lack of Fit	58.6387	37	1.5848	14.7938	0.0034
Pure Error	0.5356	5	0.1071		
Cor Total	98.7237	53			

El efecto positivo del zinc en la *A* ha sido observado por Raessi y col (2003), quienes determinaron que a mayor concentración de zinc la nucleación cambia de progresiva a instantánea, presentando *A* mayores. Asimismo, Trejo y col. (2001) en un estudio sobre la influencia de polietilenglicol (PEG) de diferentes pesos moleculares en el mecanismo de nucleación de zinc, observaron un aumento de *A* conforme disminuye el *NOP*; este comportamiento también es detectado en este trabajo al aumentar la concentración de zinc o arsénico + antimonio.



**Figura 30** Gráfica de superficie de respuesta de  $n_c$  en función de la concentración del zinc y del arsénico + antimonio con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de floculante,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de aceite,  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de resina y  $0.0375 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto

Por otro lado, tanto el floculante como el aceite disminuyen el  $n_c$  tal como se muestra en la figura 31, y por consiguiente también desfavorecerán la  $A$ , lo cual concuerda con lo obtenido en las pruebas de voltamperometría, donde la presencia de aceite provoca un aumento en el  $NOP$ . Este efecto negativo en la cinética podría estar asociado con un efecto bloqueador en la interfase ya sea por la presencia de aceite o del floculante.



**Figura 31** Gráfica de superficie de respuesta de  $n_c$  en función del floculante y aceite con una concentración de  $75 \text{ mg L}^{-1}$  de resina,  $78.5 \text{ g L}^{-1}$  de zinc,  $0.03 \text{ mg L}^{-1}$  de arsénico + antimonio y  $0.0375 \text{ mg L}^{-1}$  de cobalto

La evaluación del efecto de los factores de composición del electrolito sobre el número de sitios activos promedio ( $\bar{N}_o$ ) se muestra en la tabla 16. De acuerdo con los valores de p-value, se observa que únicamente el aceite presenta un efecto individual significativo, y como lo muestra la gráfica de la figura 32 resulta en un efecto favorecedor, ya que, al aumentar la concentración de aceite, la cantidad de sitios activos disponibles para la nucleación aumenta.

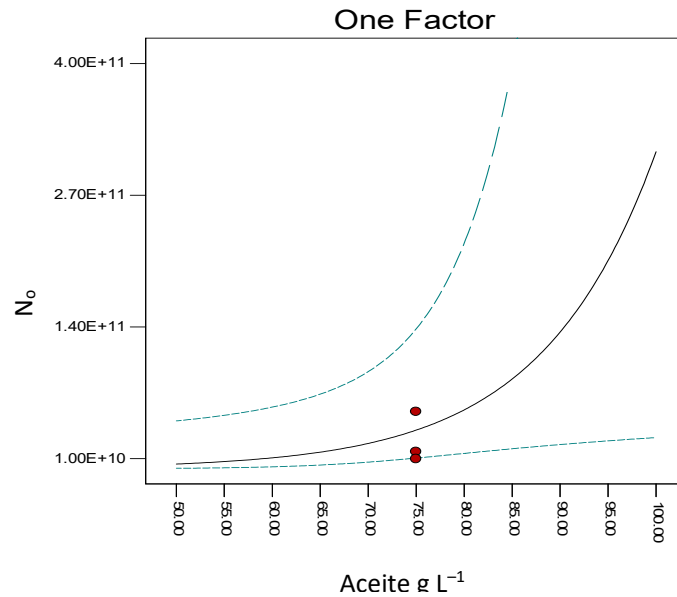
**Tabla 16** ANOVA de ( $\bar{N}_o$ )

<i>Factor</i>	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F value	p-value Prob > F
<i>Modelo</i>	77.5045	6	12.9174	3.1596	0.0110
<b><i>A-Aceite</i></b>	<b>20.0354</b>	<b>1</b>	<b>20.0354</b>	<b>4.9007</b>	<b>0.0317</b>
<i>C-Resina</i>	10.3012	1	10.3012	2.5197	0.1191
<i>D-Zinc</i>	0.4425	1	0.4425	0.1082	0.7436
<i>E-Cobalto</i>	15.0421	1	15.0421	3.6793	0.0612
<i>CE</i>	16.1609	1	16.1609	3.9530	0.0526
<i>DE</i>	15.5223	1	15.5223	3.7968	0.0573
<i>Residual</i>	192.1499	47	4.0883		
<i>Falta de ajuste</i>	184.8588	42	4.4014	3.0183	0.1088
<i>Error</i>	7.2911	5	1.4582		
<i>Suma de cuadrados totales</i>	269.6544	53			

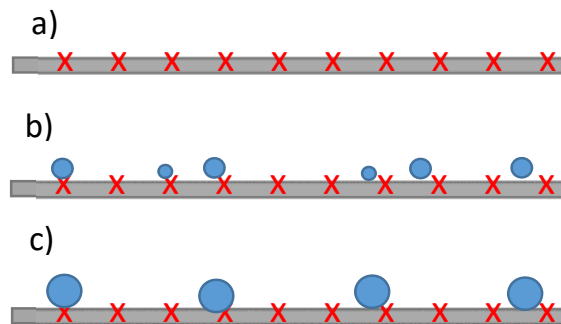
En forma similar a este trabajo, Nayana y Venkatesha (2011) estudiando el efecto de la presencia de reactivos orgánicos (bromuro de cetiltrimetilamonio, ácido acético y salicilaldehído), observaron un aumento de  $N_o$  y la disminución de la  $A$ .

Este comportamiento de disminución de la  $A$  y aumento de  $N_o$  debido a la presencia de aceite podría propiciar un cambio en la morfología del depósito, dando lugar a un crecimiento irregular de los cristales formados llegando a provocar un crecimiento

detrítico, tal como se ejemplifica en la figura 33. Primeramente, se tienen una cantidad alta de  $N_o$ , después debido a la disminución de la  $A$  se propiciará una cantidad menor de núcleos estables; y sobre estos núcleos habrá un crecimiento irregular que puede generar porosidad.



**Figura 32** Efecto de la variación de aceite en la formación de sitios activos ( $N_o$ ). (Las líneas punteadas son de frontera y los puntos rojos son de diseño)



**Figura 33** Representación del efecto del aceite a) densidad de sitios activos disponibles ( $N_o$ ) b) Disminución de la velocidad de nucleación ( $A$ ) por lo que los núcleos formados son menos y con menor estabilidad c) Crecimiento de pocos núcleos generan una superficie porosa.

El ANOVA realizado para los valores de  $\alpha_{pr}$  obtenidos bajo las diferentes condiciones se presenta en la tabla 17. A partir de estos datos se determinó que el zinc y el cobalto son los factores que presentan un efecto significativo para la cinética de la reducción del protón. El efecto en la reacción de evolución de hidrógeno se considera importante porque la alta generación de ese gas disminuye la eficiencia de corriente y puede generar defectos en el depósito metálico por atrapamiento del gas.

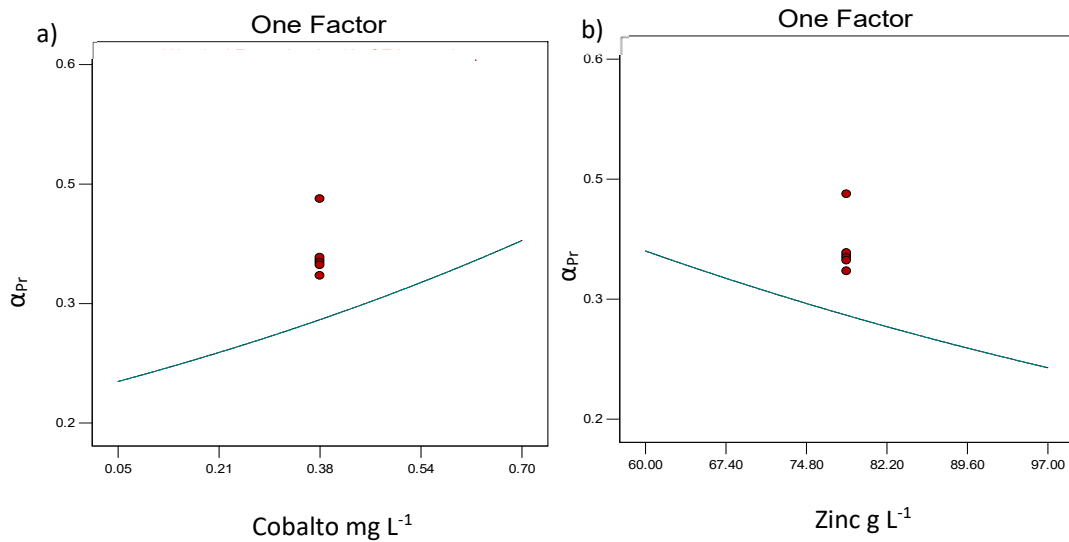
**Tabla 17 ANOVA DE  $\alpha_{pr}$**

<b>Factor</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>F value</b>	<b>p-value</b>
<b>Modelo</b>	0.8087	6	0.1348	3.9206	0.0029
<b>A-Aceite</b>	0.0323	1	0.0323	0.9398	0.3373
<b>C-Resina</b>	0.0853	1	0.0853	2.4827	0.1218
D-Zinc	<b>0.1887</b>	<b>1</b>	<b>0.1887</b>	<b>5.4901</b>	<b>0.0234</b>
E-Cobalto	<b>0.2760</b>	<b>1</b>	<b>0.2760</b>	<b>8.0301</b>	<b>0.0068</b>
AC	0.1030	1	0.1030	2.9963	0.0900
CE	0.1232	1	0.1232	3.5845	0.0645
<b>Residual</b>	1.6157	47	0.0344		
<b>Falta de ajuste</b>	1.6104	42	0.0383	36.5902	0.0004
<b>Error</b>	0.0052	5	0.0010		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	2.4243	53			

De acuerdo a las gráficas de las figuras 34 a y b se puede inferir que el aumento en la concentración de cobalto (34a) propicia la cinética de reducción del protón, mientras que el aumento en la concentración del zinc (34b) produce un efecto contrario, es decir, el aumento de la presencia de cobalto propiciará la evolución de hidrógeno.

Cachet y col (1998) encontraron resultados similares, tras evaluar el efecto del cobalto mediante curvas de polarización en estado estacionario, observando que a potenciales catódicos bajos el aumento en la concentración de este ion provoca la

aparición de un pico relacionado a la evolución del hidrógeno e incrementa el rango de potencial en el que ocurre este fenómeno. Además, mediante espectroscopía de impedancia determinaron que la etapa controlante de la evolución del hidrógeno es un proceso de adsorción lento asociado a una fuerte inhibición por especies de zinc adsorbidas.

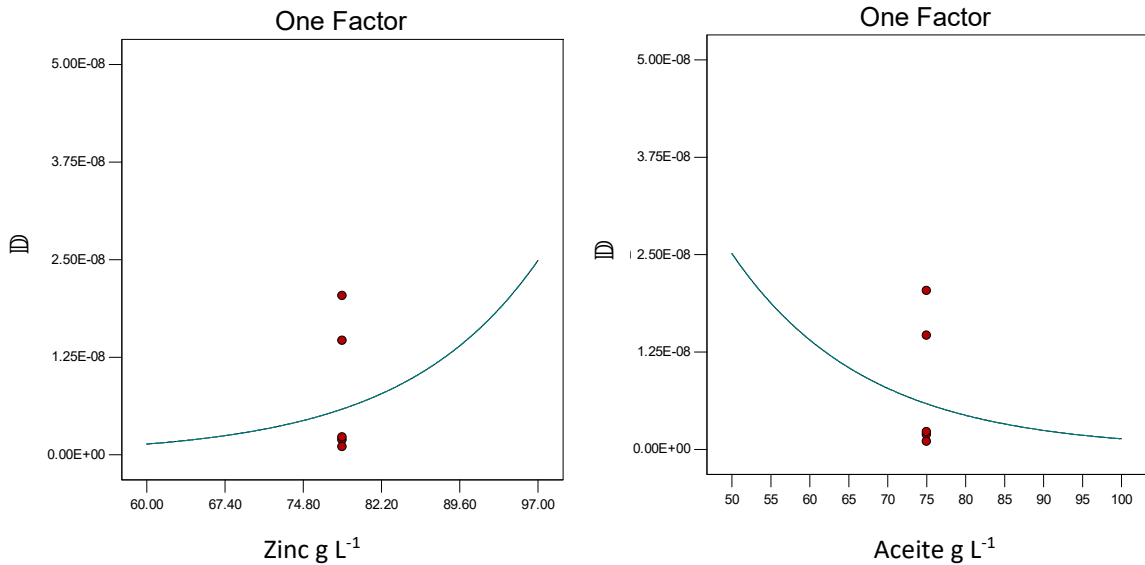


**Figura 34** Variación de  $\alpha_{Pr}$  en función de la concentración de a) cobalto b) zinc

Por último, al evaluar el efecto de las sustancias sobre el coeficiente de difusión, se encontró mediante el ANOVA de la tabla 18 que, los factores con efecto significativo individual son el aceite y el zinc. Con base en la gráfica de la figura 35a se tiene que al aumentar la concentración de zinc el valor de  $\mathbb{D}$  presenta un aumento, mientras que la figura 35b muestra que cuando el contenido de aceite incrementa en el sistema el  $\mathbb{D}$  disminuye.

**Tabla 18** ANOVA para  $\mathbb{D}$ .

Factor	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F value	p-value
Modelo	173.7108	6	28.9518	2.4379	0.0391
<b>A-Aceite</b>	<b>50.7853</b>	<b>1</b>	<b>50.7853</b>	<b>4.2764</b>	<b>0.0442</b>
B-Floculante	26.2186	1	26.2186	2.2077	0.1440
C-Resina	5.4003	1	5.4003	0.4547	0.5034
<b>D-Zinc</b>	<b>50.1801</b>	<b>1</b>	<b>50.1801</b>	<b>4.2254</b>	<b>0.0454</b>
E-Cobalto	36.9664	1	36.9664	3.1128	0.0848
F-Arsénico +Antimonio	4.1601	1	4.1601	0.3503	0.5568
Residual	558.1622	47	11.8758		
Falta de ajuste	544.0426	42	12.9534	4.5870	0.0471
Error	14.1196774	5	2.8239		
Suma de cuadrados totales	731.873037	53			



**Figura 35** Variación de  $\mathbb{D}$  en función de la concentración de a) zinc b) aceite

La disminución del  $\mathbb{D}$  por la presencia del aceite es acorde con lo reportado por Trejo y col (2001) y por Nayana y Venkatesha (2011); ambos señalan que la presencia de sustancias orgánicas provoca la disminución del coeficiente de difusión. Por un lado Trejo



y col (2001) asocian esta disminución a un cambio en la viscosidad cinemática, la cual crece al aumentar el peso molecular del compuesto orgánico añadido; mientras que Nayana y Venkatesha (2011) relacionan este decremento a un bloqueo de sitios debido a la adsorción en la superficie del electrodo, disminuyendo el camino libre para la difusión lateral de adiones metálicos.

Con los resultados obtenidos se puede establecer que de los agentes orgánicos estudiados, el aceite es el que presenta un mayor efecto en el proceso de electrocristalización del zinc al modificar  $N_o$ ,  $\mathbb{D}$  y  $A$ , sugiriendo que al estar presente se modificará la morfología de los depósitos de zinc. Además, el aumento en la concentración de aceite eleva el  $NOP$ , lo que representaría un incremento en la energía consumida del proceso de electrodeposición, por lo que se considero necesario evaluar este factor en las pruebas de electro-obtención masiva.

Debido a que el floculante tiene un efecto similar al aceite sobre  $A$ , se decidió no considerar este factor en las pruebas posteriores (la concentración se mantuvo constante), además de que éste no afecta el resto de los parámetros evaluados, y que a nivel de planta se ha logrado establecer la dosificación óptima de operación, a diferencia del aceite que sí es un agente contaminante del cual no se tiene un control establecido.

Por otro lado, la variación en la concentración de zinc modifica los parámetros de electrocristalización,  $A$ ,  $\alpha_{pr}$  y  $\mathbb{D}$ , de tal forma que un aumento en su concentración mejoraría el proceso de electrodeposición, ya que se propicia un incremento de  $A$  favoreciendo una cantidad mayor de núcleos lo que permitiría obtener depósitos más homogéneos. Un efecto similar se observaría al favorecer el transporte de masa hacia la interfase, así como limitar la reacción de evolución del protón.

El arsénico + antimonio modifica la  $A$  y el cobalto el  $\alpha_{pr}$ , por lo que estos, al igual que el aceite, podrían ocasionar un cambio en la morfología; además ambos afectan el  $E_d$  lo que reafirmaría el efecto perjudicial en la electro-obtención, trayendo consigo un déficit en la eficiencia de corriente. Por lo anterior también se considero necesario evaluar la variación del zinc, arsénico + antimonio y cobalto mediante las pruebas de electro-obtención cuyos resultados se describen en el siguiente capítulo.

#### 4. Resultados y discusión sobre el efecto de impurezas en la morfología y la generación de óxido de zinc.

Las pruebas de electro-obtención fueron realizadas considerando como factores: aceite, zinc, arsénico + antimonio y cobalto, utilizando electrolito de alimentación a la casa de celdas de IMMSA, cuya composición se muestra en la tabla 19.

**Tabla 19** Análisis de electrolito de IMMSA

<b>Compuesto</b>	<b>Concentración actual</b>
<b>Zinc (<math>g L^{-1}</math>)</b>	75.7
<b>Cobalto (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	0.12
<b>Arsénico + Antimonio (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	0.01
<b>Manganeso (<math>g L^{-1}</math>)</b>	8.06
<b>Sulfatos totales (<math>g L^{-1}</math>)</b>	154.31

Debido a que las condiciones de las pruebas (tiempo de electrolisis y volumen de electrolito) representan un importante consumo de tiempo y material de trabajo, para esta sección se empleó el diseño de experimentos tipo factorial fraccionado (cuya matriz experimental se muestra en la tabla 20), el cual maneja dos niveles para cada factor, y un menor número de pruebas requeridas. Se consideró como nivel bajo la concentración de operación (tabla 19) de zinc, cobalto y arsénico + antimonio, y como nivel alto el valor máximo encontrado en el análisis histórico del electrolito. Para el aceite, el nivel bajo se definió en  $50 mg L^{-1}$  y el nivel alto en  $100 mg L^{-1}$ .

**Tabla 20** Matriz experimental para pruebas de electro-obtención A.

<b>Experimento</b>	<b>Zinc [A*] (<math>g L^{-1}</math>)</b>	<b>Cobalto [B] (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	<b>Arsénico + Antimonio [C] (<math>mg L^{-1}</math>)</b>	<b>Aceite [D] (<math>mg L^{-1}</math>)</b>
<b>E1-A</b>	97	0.70	0.05	100
<b>E2-A</b>	97	0.70	0.01	50
<b>E3-A</b>	75.7	0.70	0.01	100
<b>E4-A</b>	97	0.12	0.01	100
<b>E5-A</b>	75.7	0.12	0.05	100
<b>E6-A</b>	75.7	0.12	0.01	50
<b>E7-A</b>	97	0.12	0.05	50
<b>E8-A</b>	75.7	0.70	0.05	50

\*La letra en [] representa la codificación del factor en el diseño de experimentos.

En cada experimento se aplicó una densidad de corriente de  $480 \text{ A m}^{-2}$  durante un tiempo de operación de 24 h, pasado este tiempo, el depósito obtenido fue removido, lavado con agua destilada y secado a condiciones ambientales. El depósito seco fue pesado con el fin de determinar la cantidad de zinc depositado y calcular la eficiencia de corriente y energía consumida aparentes (tabla 21), denominadas así ya que se calculan a partir de la masa de depósito y no del metálico recuperado al final del proceso de fusión (ecuaciones 27 y 28).

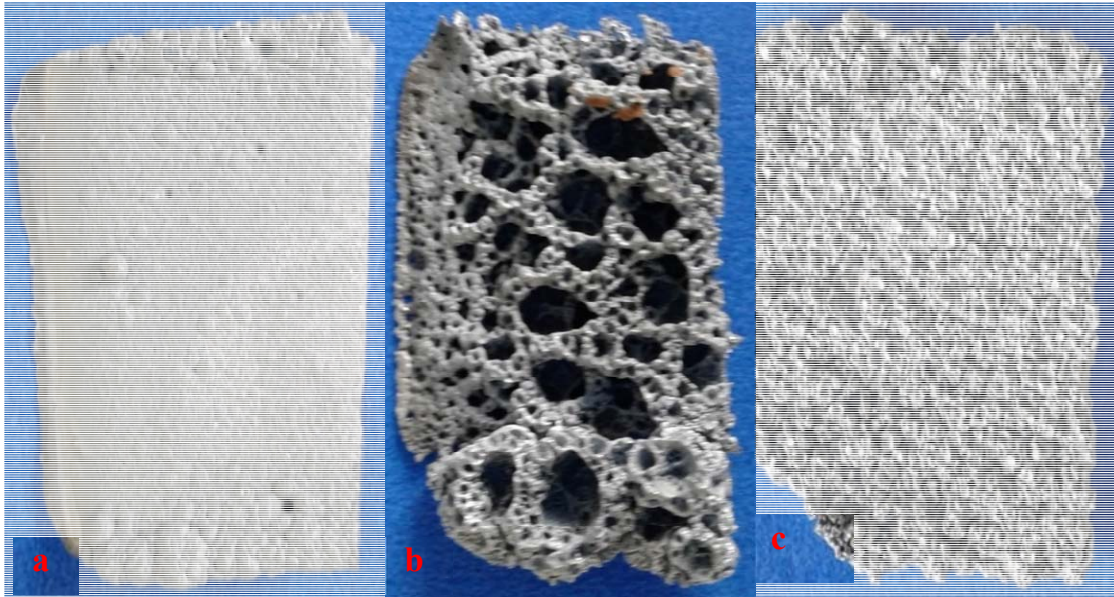
**Tabla 21** Eficiencia y energía consumida aparente de las pruebas de electro-obtención A

<b>Experimento</b>	<b>Eficiencia aparente (%)</b>	<b>Energía consumida aparente (kWh ton<sup>-1</sup>)</b>
<b>E1-A</b>	87.11	9951.96
<b>E2-A</b>	93.07	9393.80
<b>E3-A</b>	88.81	9968.78
<b>E4-A</b>	93.75	9521.71
<b>E5-A</b>	86.12	9985.96
<b>E6-A</b>	90.94	9735.52
<b>E7-A</b>	86.68	10067.45
<b>E8-A</b>	72.11	12195.38

Los depósitos obtenidos en los experimentos de electro-obtención se pueden agrupar en dos tipos de acuerdo a su apariencia observada a simple vista. En la figura 36 se presentan muestras de los dos tipos obtenidos y su comparación con un depósito obtenido a condiciones controladas de operación (figura 36a).

El depósito mostrado en la figura 36b es tipo poroso, esta porosidad puede ser debida a la aparición aislada de los primeros núcleos de zinc lo que ocasiona que la posterior deposición masiva sea sobre una base deficiente de cristales de zinc. O bien, a la elevada evolución de hidrógeno que conlleva un atrampamiento de burbujas en la superficie del depósito que al desprenderse generan el tipo de morfología porosa. La

figura 36c muestra el tipo de depósito de apariencia granular, este depósito es quebradizo, lo cual se constato al remover el metal del cátodo.

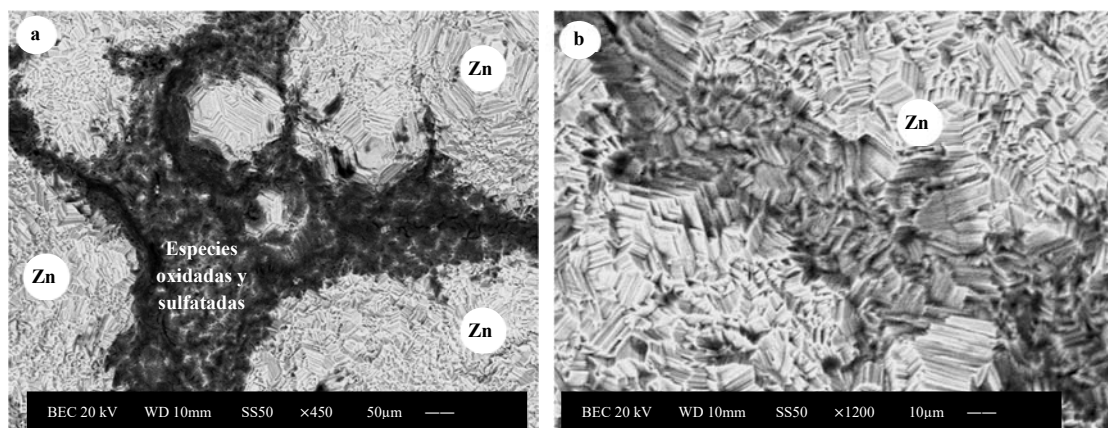


**Figura 36** a) depósito obtenido en condiciones controladas de planta b) depósito tipo poroso obtenido en las pruebas de electro-obtención A c) depósito tipo granular obtenido en las pruebas de electro-obtención A.

Para complementar la caracterización de los depósitos obtenidos en cada experimento se emplearon las técnicas de MEB y DRX para determinar, por un lado el tipo de morfología de acuerdo a lo descrito por Mackinnon y col. (1987), y por otro la textura cristalográfica.

La figura 37a presenta la micrografía del depósito obtenido a condiciones controladas, en ella se logran distinguir dos fases; la primera se presenta en mayor proporción, con una tonalidad gris claro, y una composición de 100% de zinc de acuerdo al análisis EDS. Mientras que el análisis puntual de las zonas de color gris oscuro indica contenidos de 83.49%-wt de zinc, 13.67%-wt de oxígeno y 2.84%-wt de azufre, lo cual indicaría la oxidación parcial de la superficie y la presencia en menor proporción de sulfato de zinc debido a electrolito remanente en la superficie. Una imagen generada a

mayores aumentos permite observar que se presenta una morfología tipo intermedia correspondiente a eficiencias de corriente altas (figura 37b).



**Figura 37** Micrografías de un depósito obtenido de un electrolito en condiciones controladas a) a 450 aumentos b) a 1200 aumentos.

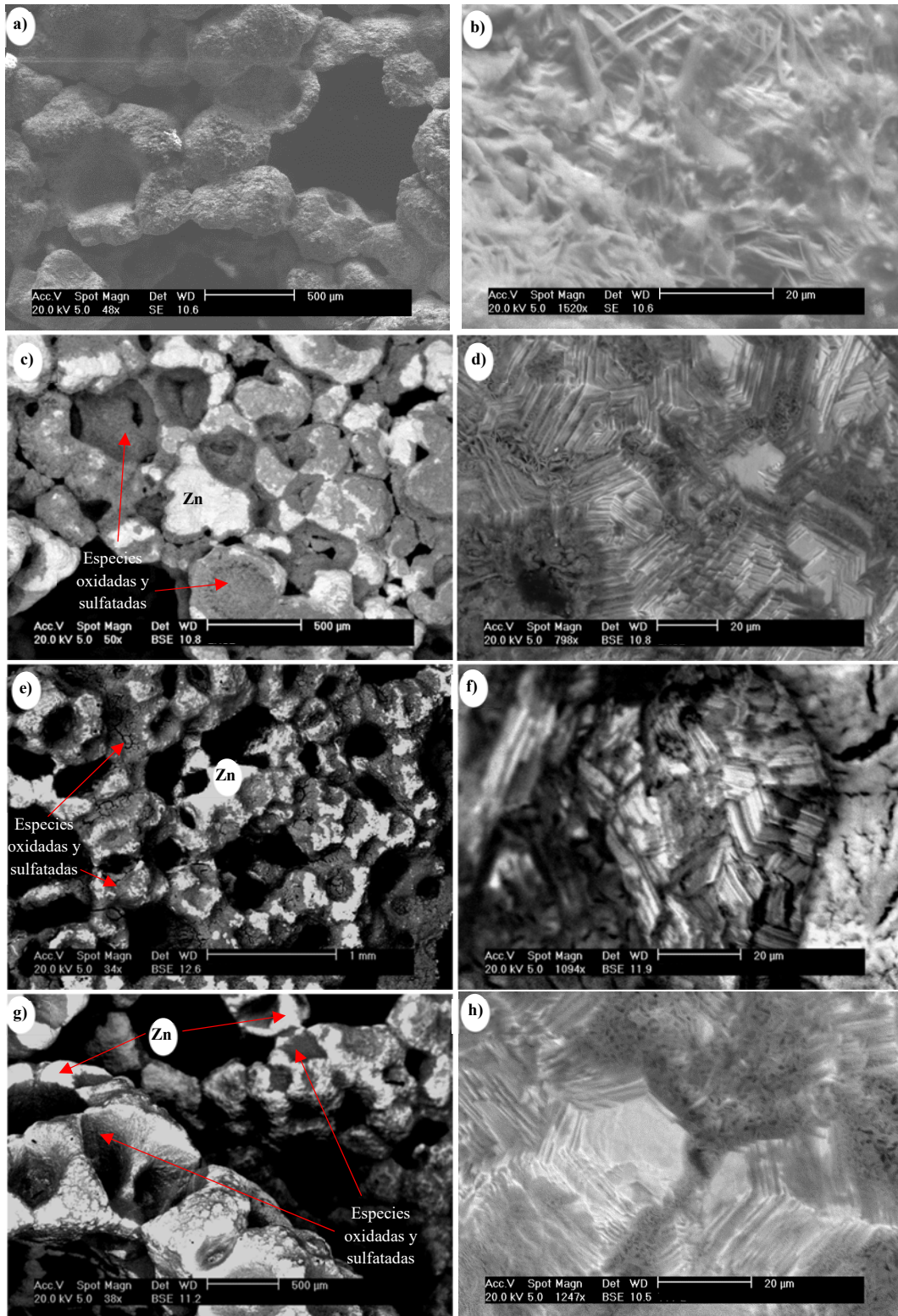
Las micrografías de los depósitos con apariencia porosa se muestran en la figura 38, en las cuales se observan zonas con un tipo de morfología vertical (figura 38b), intermedia (figura 38d y 38f) y basal (figura 38h). De forma similar a la figura 37, existen dos zonas, una clara perteneciente a zonas con 100%-wt de zinc y otra oscura con presencia de azufre y oxígeno. El análisis EDS en las zonas oscuras indica una composición promedio de 16.1%-wt de oxígeno, 14.2 %-wt de azufre y 69.7%-wt de zinc, por lo que además de la oxidación de la superficie, existe la presencia de sales de sulfato de zinc cristalizadas sobre el depósito, debido probablemente a un atrapamiento de electrolito en los poros generados. Además, es posible que una porción del agua de lavado se mantenga en los poros provocando una oxidación de la parte interna de estos. Tanto la presencia excesiva de sulfato de zinc como la posible oxidación interna de los poros, ocasionaría un aumento considerable en la generación de dross.

La figura 39 muestra las micrografías de los depósitos de apariencia granular, observando que en su mayoría la morfología es de tipo basal (figuras 39b, 39f y 39h) y

en algunas zonas se vuelve vertical (figura 39d). Estos depósitos también presentan zonas con 100%-wt de zinc (claras) y otras con contenido de azufre y oxígeno (oscuras). El análisis por EDS de las zonas oscuras indica una composición promedio de oxígeno de 20.81%-wt, 5.9 %-wt de azufre y 73.3%-wt de zinc; en este caso la presencia de sales de sulfato de zinc es menor con respecto a los depósitos porosos, debido probablemente a una remoción mejor del electrolito durante el lavado. No obstante, al presentar una superficie irregular, en comparación a un depósito homogéneo, el área superficial disponible para oxidar aumenta, lo que ocasionaría mayor cantidad de dross generado en la etapa de fusión.

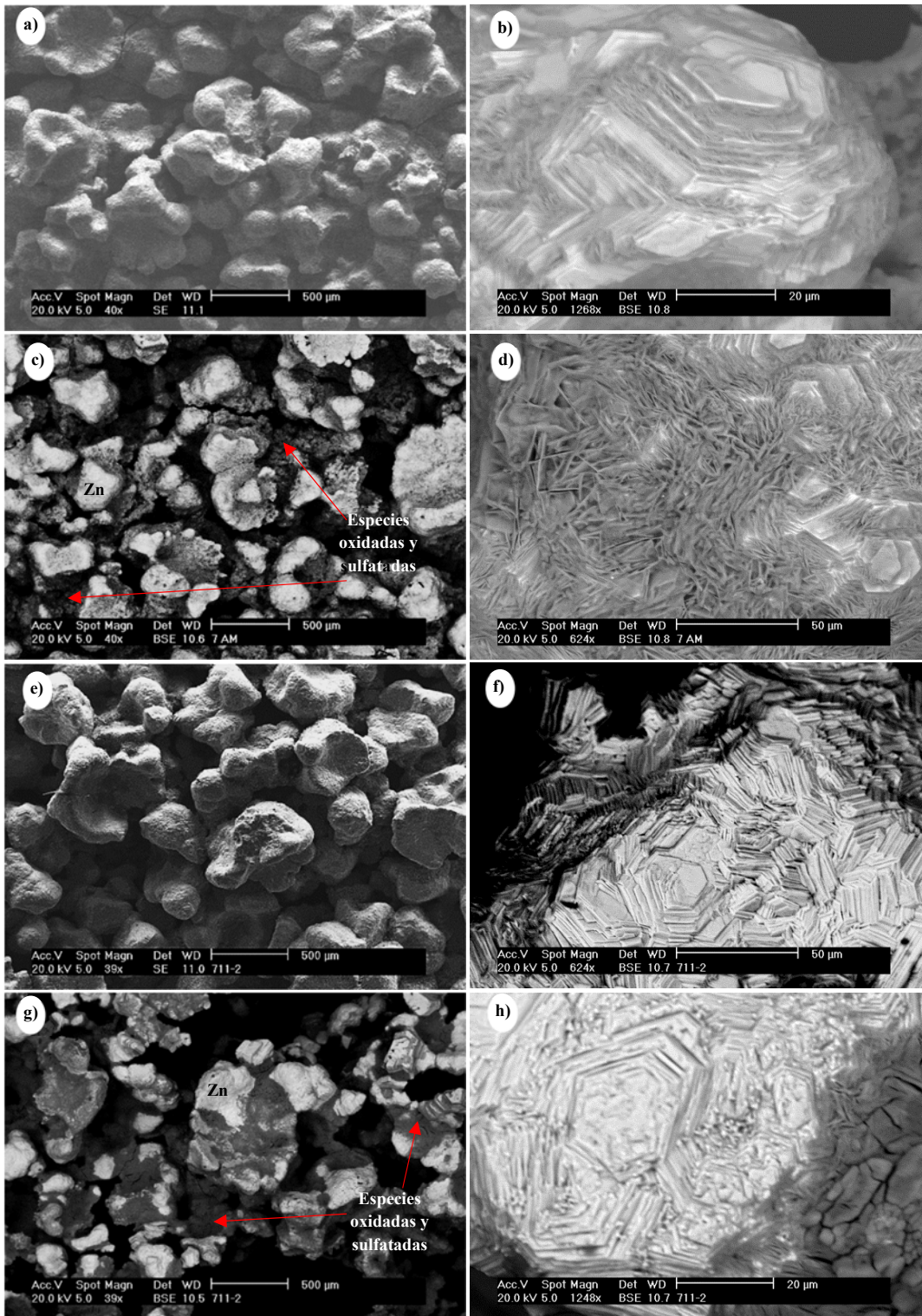
La figura 40 muestra el difractograma de DRX del depósito obtenido en condiciones controladas de operación, mientras que la figura 41 corresponde a los difractogramas de los depósitos obtenidos en las condiciones de evaluación del presente estudio. Utilizando la ecuación 31 fue posible calcular el  $QC$  para determinar la orientación preferencial. Por un lado, el depósito a condiciones controladas presentó como planos preferenciales (2 0 1), (1 1 2), los cuales de acuerdo Mackinnon y col (1987) pertenecen a una morfología tipo intermedia lo que concuerda con lo observado en MEB. Adicionalmente, presenta el plano preferencial (1 1 0) perteneciente a una morfología tipo vertical sugiriendo un cambio de morfología en algunas zonas.

Debido al crecimiento irregular de algunos depósitos obtenidos en la serie de experimentos de electro-obtención, los difractogramas obtenidos (figura 41) presentan en su mayoría una señal de estructura amorfa. Para los experimentos E2-A, E4-A y E6-A fue posible calcular el  $QC$  para determinar las orientaciones preferenciales (tabla 22). Los planos detectados fueron: (1 0 2) que pertenece a una morfología intermedia, el (1 0 3) a una basal y la (1 1 0) a una vertical, lo que comprueba lo observado en las micrografías de la figura 38.

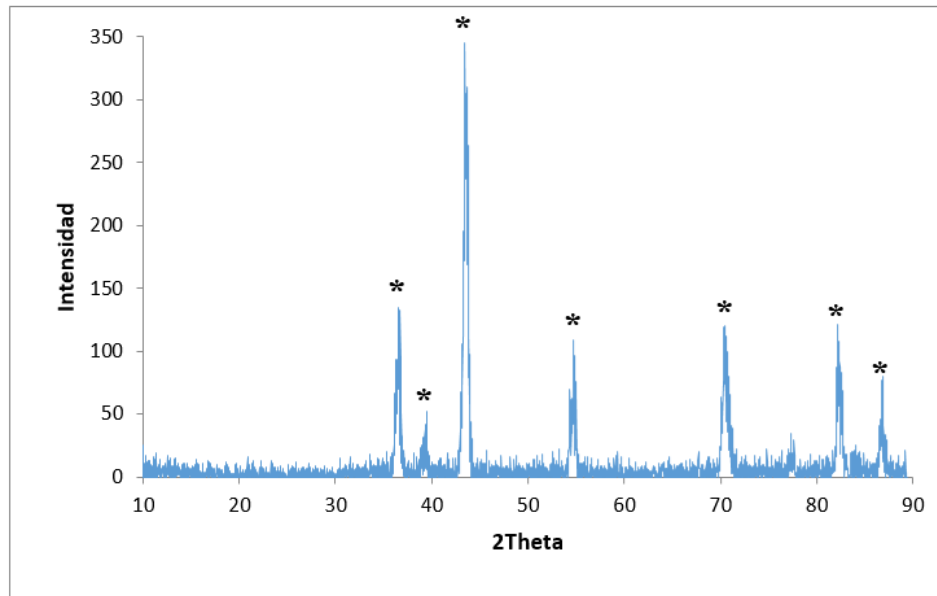


**Figura 38** Micrografías obtenidas con el microscopio Philips XL30 de a) E2-A a 48 aumentos b) E2-A a 1520 aumentos c) E3-A a 50 aumentos d) E3-A a 798 aumentos e) E4-A a 34 aumentos f) E4-A a 1094 aumentos g) E6-A a 38 aumentos h) E6-A a 1247 aumentos.





**Figura 39** Micrografías obtenidas con el microscopio Phillips XL30 de a) E1-A a 40 aumentos b) E1-A a 1268 aumentos c) E5-A a 40 aumentos d) E5-A a 624 aumentos e) E7-A a 39 aumentos f) E7-A a 624 aumentos g) E8-A a 39 aumentos h) E8-A a 1248 aumentos.

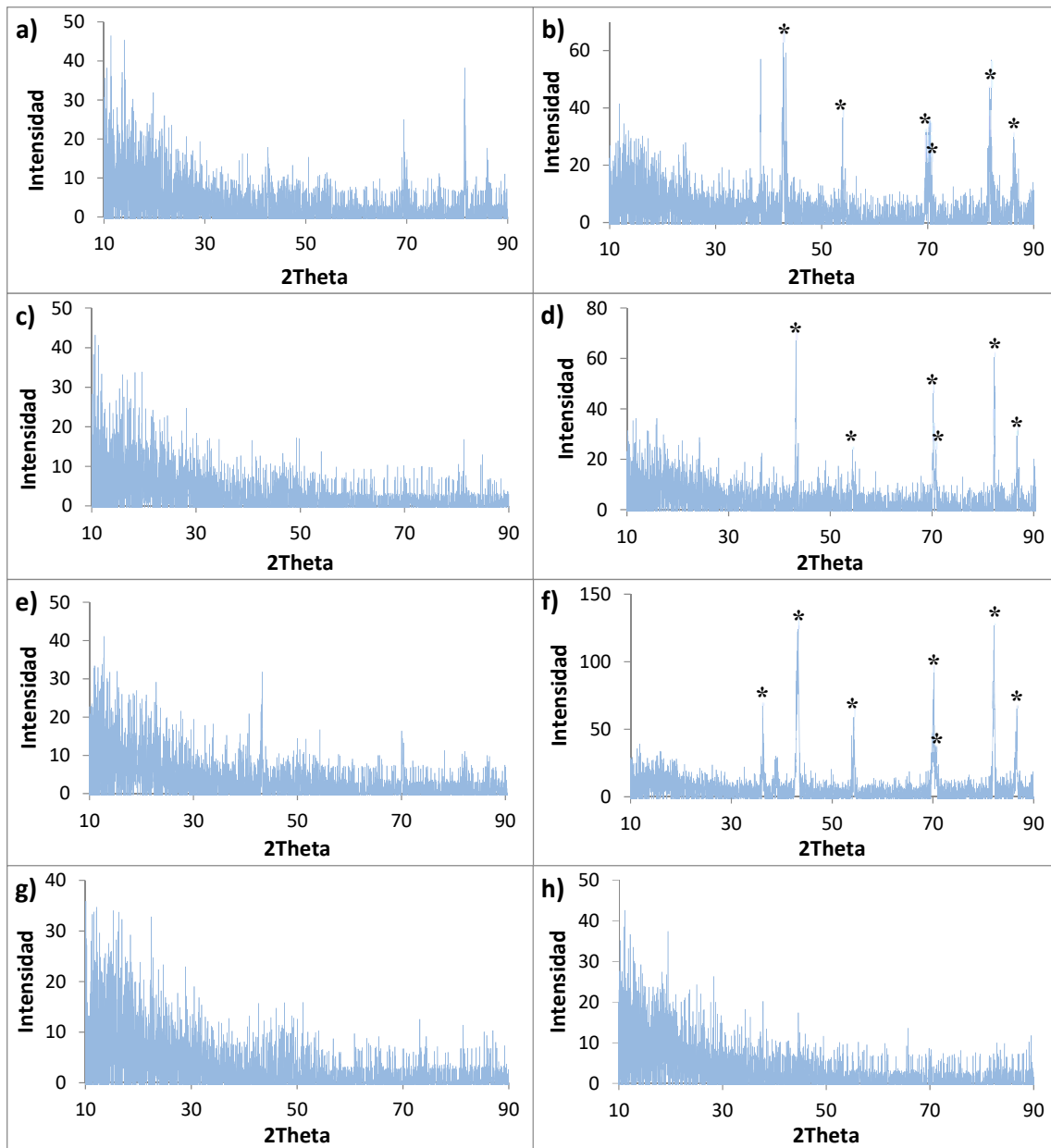


**Figura 40** Difractograma del depósito obtenido en condiciones controladas de operación.

**Tabla 22** Planos preferenciales para experimentos de la serie A

<b>Experimento</b>	<b>Plano preferencial</b>
E2-A	(1 0 3), (1 1 0), (1 0 4)
E4-A	(1 1 0), (1 0 1), (1 0 2)
E6-A	(0 0 4), (1 0 2), (2 0 1)

Una vez caracterizados los depósitos, estos fueron fundidos para obtener el porcentaje de dross generado, y calcular la eficiencia y energía consumida en función del zinc recuperado después de la fundición, las cuales se denominan eficiencia de corriente y energía consumida reales (tabla 23).



**Figura 41** Difractogramas de los depósitos obtenidos de la serie de experimentos A. a) E1-A b) E2-A (c) E3-A d) E4-A e) E5-A f) E6-A g) E7-A h) E8-A. (\*) representa las señales características del zinc.

La generación de dross, la eficiencia de corriente real y la energía consumida real fueron analizadas estadísticamente como variables de respuesta. Los ANOVA (tablas 24, 25 y 26) de todas las respuestas muestran como factor con efecto significativo al arsénico + antimonio, indicando un efecto positivo para la generación de dross y la energía

consumida, y un efecto negativo para la eficiencia de corriente, tal como se muestra en la figura 42.

**Tabla 23** Generación de dross, eficiencia y energía consumida real de las pruebas de electro-obtención A

Experimento	Generación de dross (%)	Eficiencia real (%)	Energía consumida real (kW h t <sup>-1</sup> )
E1-A	77.06	19.98	43390.54
E2-A	49.92	46.61	18756.00
E3-A	45.78	48.16	18384.27
E4-A	53.01	44.06	20262.30
E5-A	66.29	29.03	29625.32
E6-A	47.11	48.10	18406.22
E7-A	58.97	35.56	24538.01
E8-A	68.38	22.80	38572.72

Cabe que señalar que los valores de generación de dross obtenidos son elevados en comparación con valores promedios de planta, lo cual podría ser debido a que el espesor del depósito obtenido en este estudio es menor con respecto a los obtenidos a nivel planta, ya que conforme el espesor disminuye se incrementa la relación entre el área superficial expuesta a la oxidación por unidad de masa del depósito sujeta a fundición (Meyer y Steenkamp, 2010).

**Tabla 24** ANOVA para la generación de dross

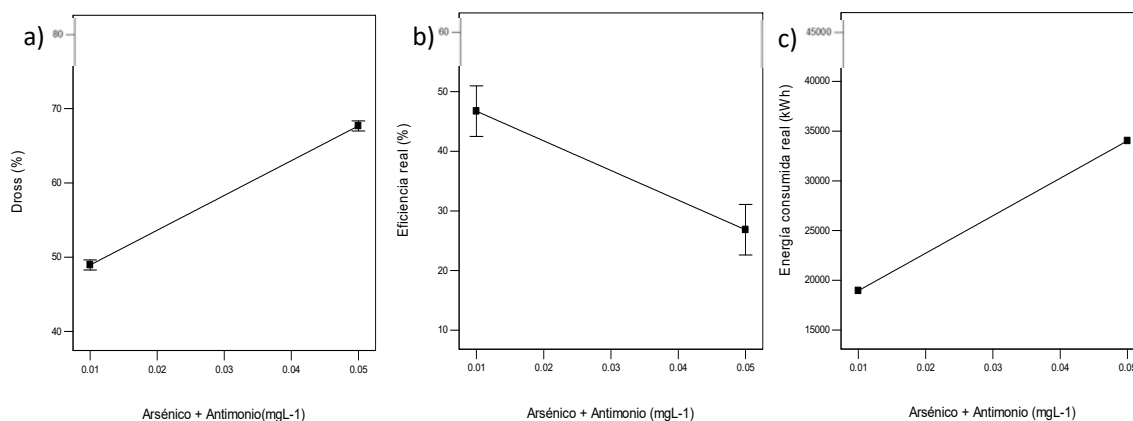
Modelo	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-value	p-value
<b>Modelo</b>	832.73	4	208.18	9.49	0.0474
<b>A-Zinc</b>	16.25	1	16.25	0.74	0.4527
C-Arsénico +Antimonio	<b>701.36</b>	<b>1</b>	<b>701.36</b>	<b>31.97</b>	<b>0.0110</b>
<b>D-Aceite</b>	39.43	1	39.43	1.80	0.2725
<b>AD</b>	75.69	1	75.69	3.45	0.1602
<b>Residual</b>	65.81	3	21.94		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	898.54	7			

**Tabla 25** ANOVA para la eficiencia de corriente

Modelo	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-value	p-value
<b>Modelo</b>	883.7064	4	220.9266	10.5582	0.0410
<b>A-Zinc</b>	0.4388	1	0.4388	0.0210	0.8940
<b>C-Arsénico +Antimonio</b>	<b>791.1300</b>	<b>1</b>	<b>791.1300</b>	<b>37.8085</b>	<b>0.0087</b>
<b>D-Orgánico</b>	17.5561	1	17.5561	0.8390	0.4272
<b>AD</b>	74.5814	1	74.5814	3.56423	0.1555
<b>Residual</b>	62.7740	3	20.9247		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	946.4803	7			

**Tabla 26** ANOVA para la energía consumida

Modelo	Suma de cuadrados	Grados de libertad	Cuadrado medio	F-value	p-value
<b>Modelo</b>	578991992	4	144747998	4.5272	0.1225
<b>A-Zinc</b>	479378.37	1	479378.37	0.0150	0.9103
<b>C-Arsénico +Antimonio</b>	454779873	<b>1</b>	<b>454779873</b>	<b>14.2240</b>	<b>0.0326</b>
<b>D-Orgánico</b>	16215013.3	1	16215013.3	0.5072	0.5278
<b>AD</b>	107517728	1	107517728	3.3628	0.1640
<b>Residual</b>	95918390.5	3	31972796.8		
<b>Suma de cuadrados totales</b>	674910383	7			



**Figura 42** Efecto del arsénico + antimonio sobre a) generación de dross (%) b) eficiencia real (%) c) energía consumida real (kW h). Cada una con valores de 86.35 g L<sup>-1</sup> de zinc, 0.41 mg L<sup>-1</sup> de cobalto y 75 mg L<sup>-1</sup> de aceite.

A partir de los ANOVA se obtuvieron las ecuaciones de regresión para el porcentaje de dross, la eficiencia y la energía consumida real, en función de las concentraciones de zinc, arsénico + antimonio y aceite (ecuaciones 38, 40 y 41). Para el caso del porcentaje de generación de dross también se presenta la ecuación en función de valores codificados (ecuación 39), con el fin de tener una mejor visualización de la magnitud del efecto de cada variable. Los modelos obtenidos pueden ser empleados para predecir una aproximación del valor de respuesta en función de la concentración de las especies evaluadas.

$$\begin{aligned} \text{Dross (\%)} = & 100.8722 - 0.7326[\text{Zinc}] \\ & +468.1606[\text{Arsénico} + \text{Antimonio}] - 0.9088[\text{Aceite}] \\ & +0.0116[\text{Zinc} \times \text{Aceite}] \end{aligned} \quad \text{(Ec. 38)}$$

$$\text{Dross (\%)} = 58.31 + 1.43[A] + 9.36[C] + 2.22[D] + 3.08[A \times D] \quad \text{(Ec. 39)}$$

$$\begin{aligned} \text{Eficiencia real (\%)} = & -16.2221 + 0.8381[\text{Zinc}] \\ & -497.2204[\text{Arsénico} + \text{Antimonio}] + 0.9310[\text{Aceite}] \\ & -0.0115[\text{Zinc} \times \text{Aceite}] \end{aligned} \quad \text{(Ec. 40)}$$

$$\begin{aligned} \text{Energía consumida real (\%)} = & 98098.63 - 1009.7[\text{Zinc}] \\ & +376986.4[\text{Arsénico} + \text{Antimonio}] - 1132.01[\text{Aceite}] \\ & +13.7691[\text{Zinc} \times \text{Aceite}] \end{aligned} \quad \text{(Ec. 41)}$$

Es importante señalar que con el tipo de diseño de experimentos empleado para estas pruebas de electro-obtención, sólo es posible determinar los factores principales que afectan las variables de respuesta, de ahí que el arsénico + antimonio sobresale como el único factor significativo en estas pruebas. Sin embargo, a partir de los coeficientes del modelo en función de los factores codificados (ecuación 39) para el % de dross generado, se puede determinar que el aceite y su interacción con el zinc representan la tercera parte del efecto global de incremento en la generación de dross, contra un 60% que representa el arsénico + antimonio. Adicionalmente, el efecto del aceite en la generación de dross puede ser visualizado con base en su impacto en la morfología del depósito, ya que los

depósitos obtenidos con contenido alto de aceite y concentración baja de arsénico + antimonio en el electrolito (experimentos E3-A y E4-A), presentan una porosidad alta, lo que amplía el área disponible para una oxidación. Por otra parte, las características del depósito obtenido a valores altos de arsénico + antimonio y bajos de aceite, sugieren que debido a la redisolución del zinc por el arsénico + antimonio, se producen depósitos de bajo espesor, lo cual, aunado a la irregularidad del depósito, incrementa la relación de superficie a oxidar durante el proceso de fundición.

Cabe señalar que, si bien el cobalto es eliminado del ANOVA al emplear un algoritmo de selección de retroceso (backward en Anexo 2) debido que de acuerdo con el análisis estadístico carece de efecto, dicho resultado es probablemente debido a un efecto *alias*, el cual se produce cuando algunos factores presentan confusión estadística con otros. Los factores que presentan alias para ese sistema se muestran en la tabla 27. Por lo tanto, no es posible descartar categóricamente el efecto del cobalto, el cual, con base al estudio electroquímico, favorece la evolución de hidrógeno, lo que generaría un depósito de porosidad alta, tal como fue observado para los experimentos E2-A y E3-A, sin embargo, este último presenta también un valor alto de aceite, lo cual pudiera ser una de las razones de la confusión entre efectos.

**Tabla 27** Factores alias empleados en el diseño factorial

<b>Factor Estimado</b>	<b>Factor Estimado Codificado</b>	<b>Factores Alias</b>
<b>[Intercepción]</b>	[Intercepción]	Intercepción
<b>Zinc</b>	[A]	BCD
<b>Cobalto</b>	[B]	ACD
<b>Arsénico + Antimonio</b>	[C]	ABD
<b>Aceite</b>	[D]	ABC
<b>Zinc × Cobalto</b>	[AB]	CD
<b>Zinc × Arsénico + Antimonio</b>	[AC]	BD
<b>Zinc × Aceite</b>	[AD]	BC

Con base a lo anterior, sería recomendable aplicar un diseño de experimentos más robusto, para estudios posteriores, que permita establecer tanto los efectos principales como los efectos binarios con mayor precisión. De tal forma que un diseño tipo superficie de respuesta genere modelos predictivos de mayor confianza a partir de los cuales se pudiera establecer protocolos de control para las impurezas que favorecen la generación de dross. En este trabajo no se consideró desarrollar este tipo de diseño de experimentos debido al alcance del trabajo y material requerido, además de que se necesitaría cuatro veces el trabajo realizado con los diseños factoriales fraccionados empleados.

No obstante, para validar los modelos de predicción obtenidos (ecuaciones 38, 40 y 41) se realizó una segunda serie (B) de experimentos de electro-obtención, variando la concentración del zinc, arsénico + antimonio y aceite como se muestra en la tabla 28. A partir de los modelos de predicción ya obtenidos se calculó el valor de cada una de las variables de respuesta (tabla 29), y estas variables calculadas fueron comparadas (figura 43) con los valores experimentales obtenidos en las pruebas de electro-obtención de la serie B (tabla 30).

La comparación muestra que para los casos donde las impurezas (arsénico + antimonio y aceite) se incrementan (E1-B, E2-B y E4-B), el valor predicho es más cercano al valor real. Sin embargo, cuando las impurezas se mantienen en su nivel bajo y el contenido de zinc se incrementa, la predicción sobrestima la generación de dross y el consumo energético, y por consiguiente subestima la eficiencia de corriente. Esta desviación entre los valores predichos y reales podría estar asociada a la confusión que presenta el diseño entre las interacciones zinc-aceite y cobalto-arsénico + antimonio (tabla 28), ya que al no modificar en estas pruebas el contenido de cobalto su posible efecto no se ve reflejado en los valores obtenidos.



**Tabla 28** Matriz experimental para pruebas de electro-obtención B

Experimento	Zinc (g L <sup>-1</sup> )	Arsénico + Antimonio (mg L <sup>-1</sup> )	Aceite (mg L <sup>-1</sup> )
E1-B	78.5	0.01	75
E2-B	78.5	0.05	0
E3-B	97	0.01	0
E4-B	97	0.05	75

**Tabla 29** Dross, eficiencia real y energía consumida predichas

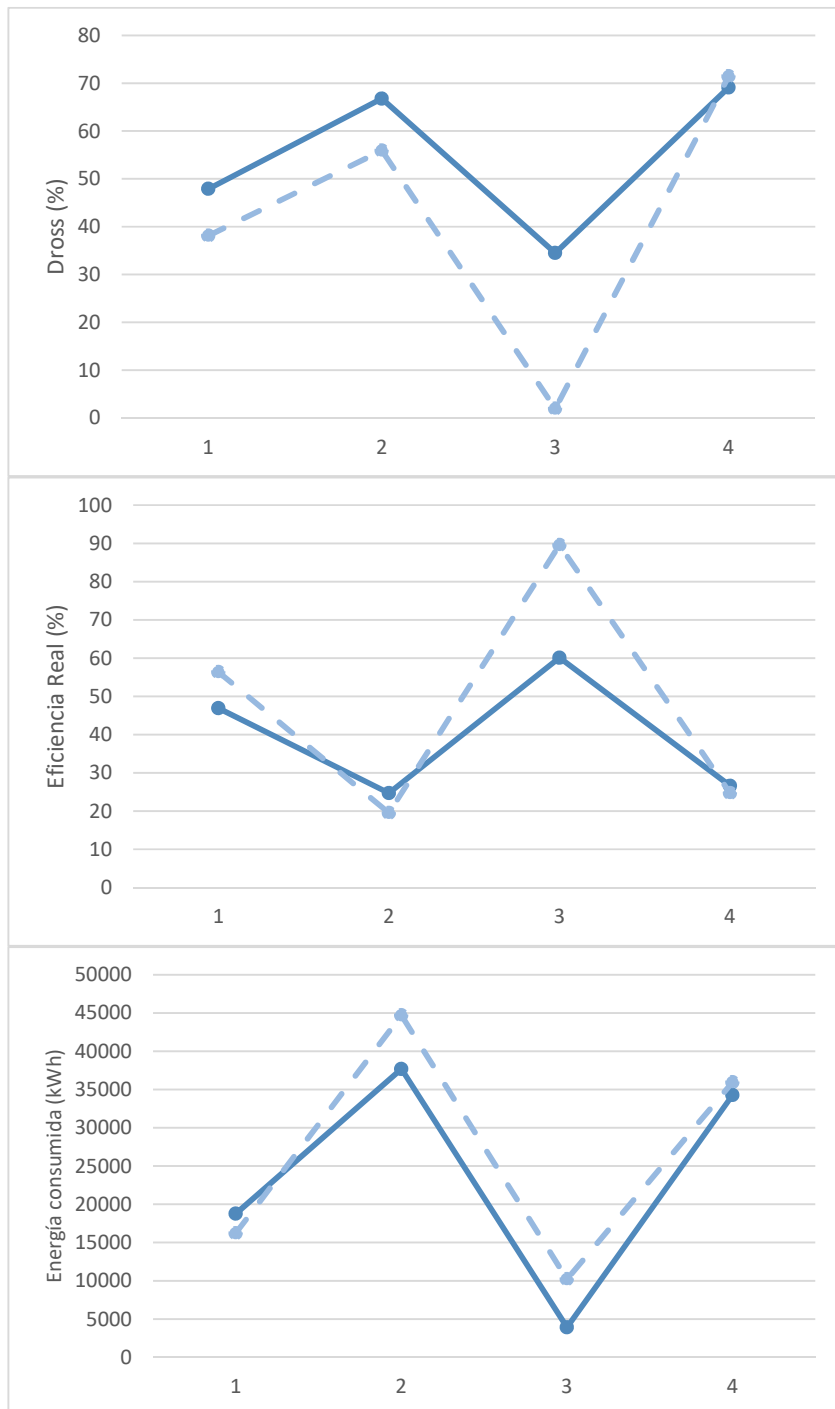
Experimento	Dross (%)	Eficiencia real (%)	Energía consumida (kWh ton <sup>-1</sup> )
E1-B	47.90	46.90	18771.76
E2-B	66.77	24.71	37686.72
E3-B	34.49	60.10	3927.87
E4-B	69.10	26.61	34276.44

**Tabla 30** Porcentaje de dross, eficiencia y energía consumida real.

Experimento	Dross (%)	Eficiencia real (%)	Energía real (kWh ton <sup>-1</sup> )
E1-B	38.10	56.37	16228.64
E2-B	55.92	19.52	44705.28
E3-B	1.93	89.59	10210.91
E4-B	71.46	24.71	35949.98

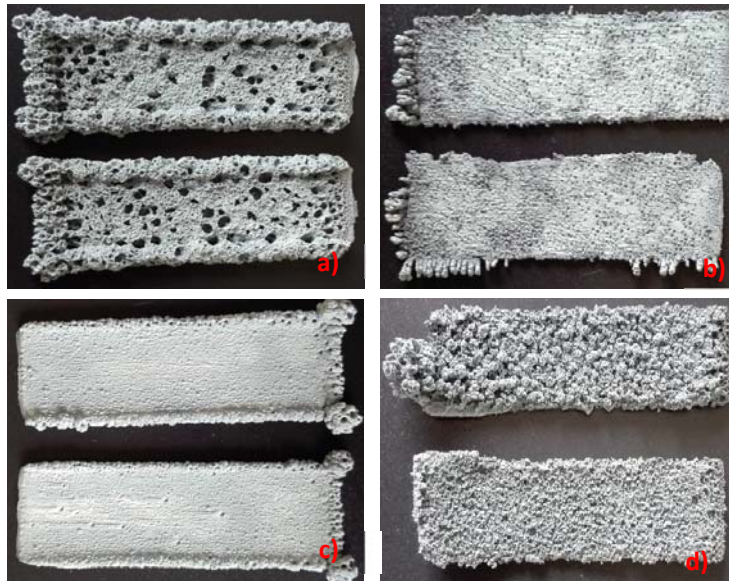
La figura 44 muestra los depósitos obtenidos en los experimentos de validación. El depósito E1-B presenta una apariencia similar al tipo poroso de la serie A, mostrando una apariencia como de malla, esto debido al cambio en el proceso de electrocristalización que provoca el aceite, el cual al aumentar el  $N_o$  y disminuir  $A$ , generaría núcleos aislados en la superficie por lo que el depósito másivo se produce en una superficie deficiente de cristales originando un crecimiento vertical poroso.

Por otro lado, el depósito E2-B es el de menor espesor y con perforaciones pequeñas, las cuales son debidas probablemente a poros generados por la evolución del hidrógeno y/o la redisolución del zinc por presencia de arsénico + antimonio.



**Figura 43** Gráficas de predichos (—) vs obtenidos (- - -) a) generación de dross b) eficiencia real c) energía consumida real.

El depósito E3-B es homogéneo con una coloración gris opaca con zonas de color blanco, y es similar al depósito obtenido con condiciones controladas de planta, y presenta alta eficiencia de corriente y baja generación de dross. Finalmente, el depósito E4-B presentan un crecimiento granular, que con base a lo establecido anteriormente es resultante del efecto que presenta el incremento conjunto de aceite y arsénico + antimonio.



**Figura 44** Tipos de morfología obtenidas a) E1-B, b) E2-B, c) E3-B d) E4-B

En la figura 45 se presentan las micrografías de los 4 depósitos obtenidos, para los cuales se observan dos zonas: una clara donde el análisis EDS indica la presencia de zinc (100%-wt), y otra de color oscuro donde se determinó la presencia de azufre y oxígeno.

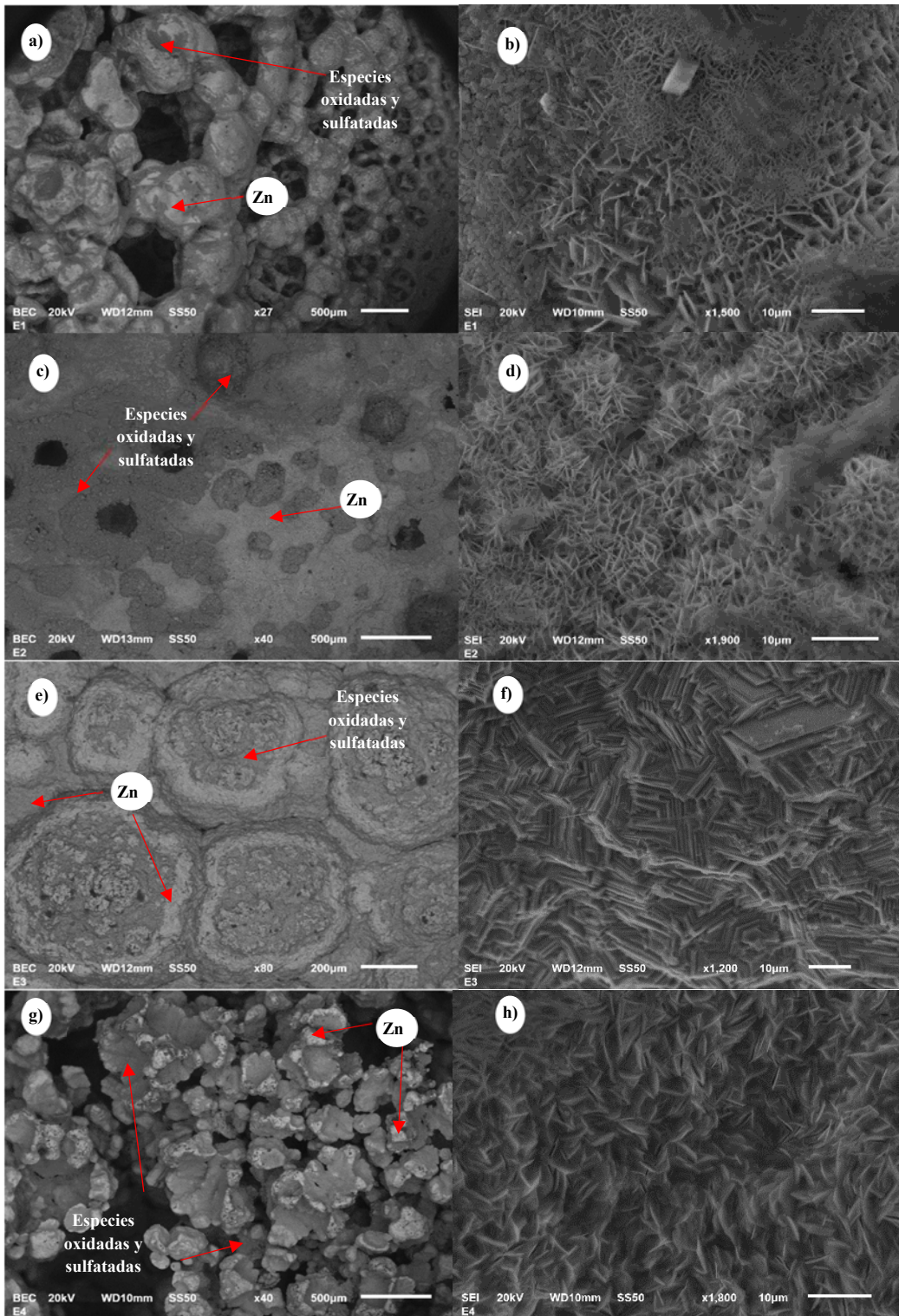
Para E1-B, figuras 45 a) y b), se observan zonas con una morfología vertical y otras zonas que parecen amorfas, y el análisis EDS indica 37.87%-wt zinc, 41.84%-wt de oxígeno, 16.31%-wt de azufre, lo cual es debido a una oxidación mayor de la superficie, así como a la presencia de sulfato de zinc cristalizado que fue atrapado en los poros.

Para el depósito E2-B, figuras 45 c) y d), los cristales están orientados verticalmente, y el análisis por EDS muestra que la superficie se encuentra mayormente oxidada. La composición fue de 66.14%-wt zinc, 29.12%-wt de oxígeno, y la cantidad de azufre es apenas del 4.74%-wt, lo que sugiere que el sulfato de zinc cristalizado en la superficie es menor.

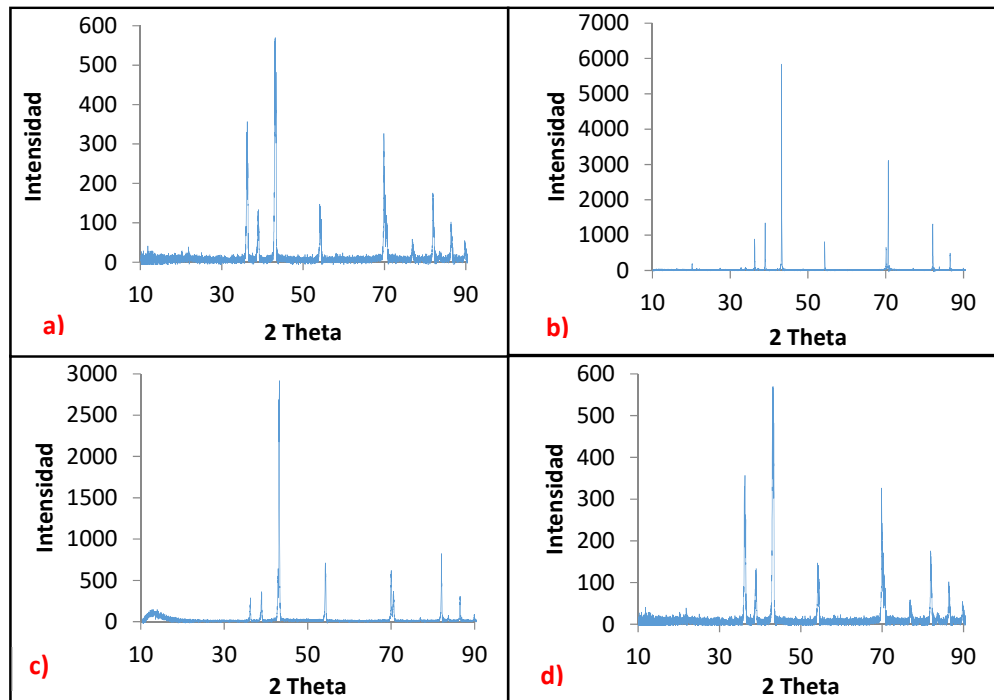
Para el depósito E3-B, figuras 45 e) y f), la morfología es de tipo intermedia característica de un depósito obtenido a partir de un electrolito libre de impurezas, lo que concuerda con la alta eficiencia de corriente y la baja generación de dross. El análisis por EDS señala 89.37%-wt de zinc y 10.63%-wt de oxígeno, lo que indicaría la oxidación de ciertas zonas, siendo un porcentaje bajo de la superficie.

En el caso de E4-B, figuras 45 g) y h), de forma similar a E1-B, se observan principalmente zonas con morfología tipo vertical, y otras menores de tipo intermedio. Con el análisis EDS se pueden distinguir fases con 37.40%-wt zinc, 44.41%-wt de oxígeno y 11.48%-wt de azufre, así como otras con únicamente zinc (89.37%-wt) y de oxígeno (10.63%-wt), lo que indicaría una menor cantidad de sulfato de zinc cristalizado en la superficie.

En la figura 46 se encuentran los difractogramas de los depósitos, los cuales muestran únicamente la presencia de zinc. Empleando la ecuación 38, se obtuvieron los planos preferenciales mostrados en la tabla 31. Los planos (103), (002) y (105) pertenece a la morfología basal y los planos (102), (112) y (114) de E3-B pertenecen a la morfología tipo intermedia lo que concuerda a lo observado por MEB.



**Figura 45** Micrografías tomadas con Jeol JSM-6610 LV a) E1 a 600 aumentos, b) E1 a 1500 aumentos, c) E2 a 650 aumentos, d) E2 a 1500 aumentos, e) E4 a 1200 aumentos, f) E4 a 2200 aumentos.



**Figura 46** Difractogramas de los depósitos a) E1-B b) E2-B c) E3-B y d) E4-B

**Tabla 31** Planos preferenciales de los depósitos de la serie de electro-obtención B.

Experimento	Plano preferencial
E1	(004), (103), (002)
E2	(104), (200), (112)
E3	(203), (102) y (114)
E4	(203), (004), (105)

A partir de los resultados se puede establecer que, el incremento de la concentración de las impurezas de arsénico + antimonio y aceite (posiblemente también debido a la presencia de cobalto) en el electrolito favorecen la generación de dross y la disminución del rendimiento energético del proceso. Con el fin de proponer una estrategia de seguimiento y control del efecto de tales impurezas es necesario proponer un método de análisis. El arsénico + antimonio es comúnmente controlado en el proceso de purificación y analizado cotidianamente, se debe considerar también la determinación de forma cotidiana del contenido de aceite (y otros orgánicos) en el electrolítico, con el fin de evitar que la acumulación de estos agentes alcance valores que produzcan un efecto

sobre el proceso de electro-obtención ya sea de manera individual o sinérgico, y a su vez conlleven una generación elevada de dross. Para lo cual, es necesaria una técnica de análisis sencilla (rápida) y confiable para estas especies orgánicas, de ahí que se recomienda la determinación del carbono orgánico total (TOC). Esta técnica provee únicamente resultados cuantitativos, pero por su simplicidad es más factible de implementar como análisis rutinario que la cromatografía. En la tabla 32 se presentan los resultados del análisis de una muestra de electrolito en condiciones estándares y otra adicionada con 100 mg L<sup>-1</sup> de aceite. Los resultados permiten observar un aumento en la cantidad de C al aumentarla concentración de aceite por lo que lo convierte en un método viable de análisis. Para lograr un control dentro de IMMSA sería desarrollar una estrategia de monitoreo aleatorio durante un periodo de tiempo, entre otras acciones que permitan estandarizar la cuantificación de orgánicos en el electrolito por medio de la determinación de TOC.

**Tabla 32** Carbono orgánico total

<b>Muestra</b>	<b>Carbono orgánico total</b>
Agua	0.536
Electrolito con 0 mg L <sup>-1</sup> de aceite	1.425
Electrolito con 75 mg L <sup>-1</sup> de aceite	1.767

## Conclusiones

El presente estudio estuvo encaminado en evaluar el efecto (simple o sinérgico) de la concentración de iones inorgánicos y agentes orgánicos presentes en la solución electrolítica, sobre la calidad del electrodeósito y la generación de óxido de zinc durante el proceso de recuperación de zinc. Para ello, el trabajo se organizó en dos partes una primera en la que se determinaron mediante el empleo de técnicas electroquímicas el efecto de la concentración de las especies en estudio sobre los parámetros electroquímicos y de electrocristalización. De esta forma se determinó que la presencia en el electrolito de aceite, y niveles por encima de los normales de arsénico + antimonio y cobalto y así como la variación de la concentración de zinc, presentan mayor efecto en el proceso de electrocristalización, señalado por efecto simple o por interacción entre ellos sobre los parámetros de electrocristalización ( $A$ ,  $N_o$ ,  $\alpha_{pr}$  y  $\mathbb{D}$ ).

Considerando que el cambio en los parámetros cinéticos de electrocristalización condiciona la morfología final del depósito y por ende un posible aumento en la generación de dross, los factores que afectan dichos parámetros fueron evaluados en la segunda parte del estudio, la cual consistió en el desarrollo de pruebas de electro-obtención a nivel banco con el fin de corroborar los efectos de dichos factores sobre la morfología del depósito. De esta forma se comprobó el efecto negativo del arsénico + antimonio y del aceite en las características morfológicas de los depósitos. Con base en el tipo de depósito obtenido se correlacionó el efecto de los factores de concentración en la generación de dross y por consiguiente en la eficiencia del proceso de electro-obtención. De tal forma se estableció que la presencia de arsénico + antimonio propicia la obtención de depósitos de bajo espesor favoreciendo el incremento de la relación entre el área superficial expuesta a la oxidación por unidad de masa de depósito fundido, propiciando un aumento en la generación de dross. Además, la presencia de aceite (y/o



posiblemente el cobalto), provoca un depósito poroso con lo que el área superficial expuesta a la oxidación presenta un aumento que repercute en un incremento de la generación de dross. Conjuntamente, la morfología tipo porosa favorece la acumulación de sulfato de zinc en los depósitos porosos, lo cual contribuye a la generación de dross.

Por otra parte, aunque el análisis estadístico de los datos de las pruebas de electro-obtención señala que el cobalto carece de efecto sobre la generación de dross, la eficiencia de corriente y en la energía consumida, su efecto no puede ser totalmente descartado, debido a que el diseño empleado presenta confusión (*alias*) del cobalto con el efecto de otros factores. Dicha confusión llevó a no considerar al cobalto como factor con efecto, por lo que solo se consideró al contenido de zinc como factor con efecto en la generación de dross, sin embargo, las pruebas de validación de los modelos de predicción permitieron detectar una sobreestimación del efecto del zinc en el sistema, causada por la confusión que presentan los efectos conjuntos de zinc-aceite y cobalto-arsénico + antimonio. Por lo tanto, sería conveniente el empleo de un diseño de experimentos más robusto (tal como un diseño factorial completo o bien un DCC con la realización de réplicas y formación de bloques) para evaluar en forma más adecuada el efecto simple o sinérgico de cada una de las especies que el estudio electroquímico señala con influencia en el proceso de electrocristalización. No obstante, el análisis estadístico obtenido a partir de los experimentos de electro-obtención permitió obtener modelos estadísticos en función de los factores principales, con los cuales fue posible hacer una buena estimación de la generación de dross, de la eficiencia de corriente y de la energía consumida a nivel industrial.

Para complementar el protocolo de control de impurezas aplicado en IMMSA se sugiere el empleo de la técnica TOC para la determinación cuantitativa de orgánico presente en el electrolito, que junto con los análisis diarios de la determinación de la

concentración de zinc y arsénico + antimonio permitirá el empleo de los modelos matemáticos definidos.

## Anexos

### A1. Textura cristalográfica

La textura cristalográfica u orientación preferencial de los cristales que conforman un policristal es uno de los aspectos primarios que caracterizan la estructura de este tipo de material. Es posible clasificar la textura de una muestra tomando en cuenta las componentes principales de textura presentes. Así, se tienen texturas típicas de materiales con celdas FCC (cúbica centrada en las caras) y BCC (cúbica centrada en el cuerpo), además de que se pueden distinguir texturas de deformación y de recristalización (Fuentes y col., 1998).

De manera particular, el zinc cristaliza en el sistema hexagonal y presenta la siguiente familia de planos ( $hkl$ ) (Bengochea, 2003):

- Basales (002)
- Piramidales de 1 posición (101)
- Piramidales de 1 posición (102)
- Piramidales de 1 posición (103)
- Piramidales de 2 posición (112)
- Piramidales de 1 posición (100)

Para metales como el níquel o cobalto, la textura está bien definida y el plano de crecimiento ( $hkl$ ) se detecta fácilmente mediante difracción de rayos x de la muestra, donde el plano preferencial ( $hkl$ ) tendrá una mayor intensidad en el difractograma. Sin embargo, en algunos casos el pico más intenso no siempre corresponde al plano preferencial, como es el caso de una amplia dispersión angular donde el plano principal

puede inducir un aumento de los picos de difracción correspondientes al eje del cristal formando un pequeño ángulo con el eje del plano.

Un método alternativo es el desarrollado por Muresan (1992), en el cual para cada pico de difracción de la muestra se calcula una intensidad relativa, dividiendo la intensidad del pico ( $I_s(hkl)$ ) entre la suma de las intensidades de los picos ( $\sum I_s$ ). La misma operación es realizada para los valores estándares obtenidos de la bases de datos. Una vez calculadas las intensidades relativas de la muestra y la estándar, se calcula el cociente entre ellas para obtener el coeficiente de textura de calidad ( $QC$ ). Si  $QC$  es mayor que la unidad significa que los granos metálicos están orientados preferentemente hacia ese plano.

#### **A2.1 Conceptos básicos de estadística.**

**Aleatorización.** Determinación al azar tanto de la asignación del material experimental como el orden en que se realizarán las corridas o ensayos individuales del experimento.

**Confusión (alias).** Se da cuando la comparación entre los niveles de un factor puede representar también la comparación entre los niveles de otro factor.

**Control.** Nivel del factor tratamiento que representa ausencia de “tratamiento”.

**Error experimental.** Compuesto por los errores de tratamiento, de muestreo y de medición y aunque en la práctica generalmente son indistinguibles, es importante reconocerlos para tratar de minimizarlos.

**Error de medición:** Error relacionado a la obtención del dato. Podría ser introducido por parte del operario que obtiene el dato o por el instrumento de medición.

**Error de muestreo:** Está relacionado con la variación de las unidades experimentales que es de esperarse exista aun y cuando toda otra fuente de variación se encuentre controlada

**Error de tratamiento:** Es el error que se podría cometer al no poder aplicar el mismo tratamiento de manera exactamente igual en las unidades experimentales.

**Factores.** Son todas las fuentes de variación reconocidas previamente por el investigador.

**Grados de libertad:** cantidad de información suministrada por los datos que se pueden utilizar para estimar los valores de parámetros de población desconocidos y calcular la variabilidad de esas estimaciones. Este valor se determina según el número de observaciones de la muestra y el número de parámetros del modelo.

**Hipótesis:** es una aseveración que proporciona información relacionada con la población bajo estudio. En estadística se utilizan parámetros para identificar el comportamiento de la población bajo investigación, asumiendo que la variable aleatoria tiene asociada una función de distribución de probabilidad.

**Hipótesis alternativa:** representa el objetivo de la investigación.

**Hipótesis nula:** nulifica el objetivo de la investigación.

**Media ( $\mu$ ):** medida de la tendencia central de una distribución de probabilidad, puede denominarse también como el valor esperado.

**Nivel.** Cada uno de los valores que asume un factor.

**Nivel de significación ( $\alpha$ ).** Umbral que permite determinar si el resultado de un estudio se puede considerar estadísticamente significativo después de realizar las pruebas estadísticas planificadas. Generalmente se presenta valores de 0.10, 0.05 o 0.01

**P-value.** Es el nivel de significación menor que llevaría a rechazar la hipótesis nula.

**Tratamientos.** Conjunto de acciones realizadas sobre las unidades experimentales. Si el experimento es de un solo factor los tratamientos son los distintos niveles del factor. Si el experimento es de más de un factor los tratamientos surgen de la combinación de los niveles de los factores intervinientes.

**Unidad experimental.** Es la mínima porción del material experimental sobre el cual un tratamiento puede ser aplicado.

**Unidad observacional.** Es la porción de la unidad experimental que se mide u observa. En muchos estudios, la unidad experimental coincide con la unidad observacional, pero en otros, una unidad experimental puede representar un conjunto de unidades observacionales.

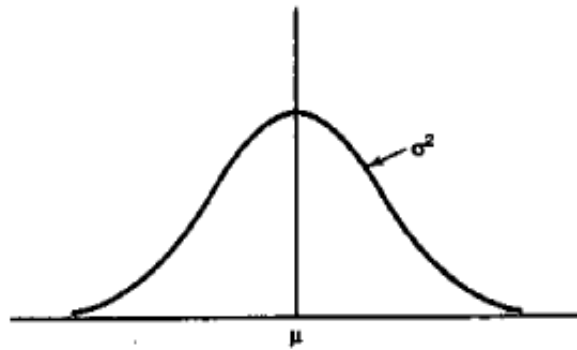
**Varianza ( $\sigma^2$ )** Es la variabilidad o dispersión de una función de probabilidad con respecto al valor esperado.

## **A2.2 Inferencia estadística**

El objetivo de la inferencia estadística es sacar conclusiones acerca de una población utilizando una muestra de ésta. En la inferencia estadística se utiliza profusamente cantidades calculadas a partir de las observaciones de la muestra. Un estadístico se define como cualquier función de las observaciones de una muestra que no contiene parámetros desconocidos. Entonces la media muestral ( $\bar{y}$ ) y la varianza muestral ( $S^2$ ) son estadísticos.

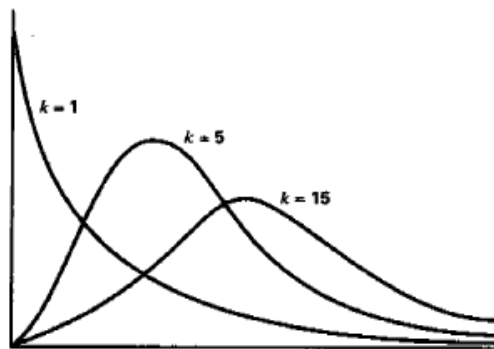
En muchas ocasiones la distribución de probabilidad de un estadístico particular puede determinarse si se conoce la distribución de probabilidad de la población de la que se tomó la muestra. A la distribución de probabilidad de un estadístico se le llama la distribución de muestreo. Existen diversas distribuciones de muestreo entre las cuales se encuentran:

- Distribución normal (figura A.1): se considera que  $z$  es una variable estandarizada con media igual a cero y varianza igual a uno cuyo estadístico es  $z = \frac{\bar{x} - \mu}{\sigma / \sqrt{n}}$ .



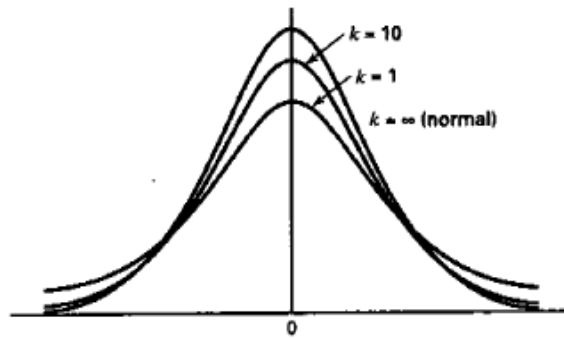
**Figura A.1** Gráfica de una de distribución normal.

- Distribución ji-cuadrada. (figura A.2): es la distribución muestral de  $s^2$  y tiene como estadístico  $X^2 = \frac{(n-1)s^2}{\sigma^2}$  con grados de libertad igual a  $n - 1$ .



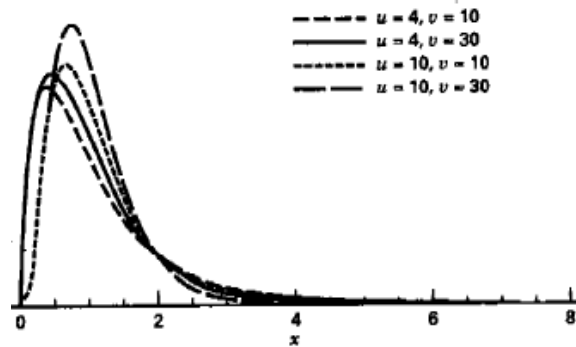
**Figura A.2** Gráfica de una distribución ji-cuadrada

- Distribución  $t$  (A.3): Esta distribución es similar a la  $z$  difiriendo en que la varianza de  $t$  depende del tamaño de la muestra y siempre es mayor a uno, y cuando el tamaño de la muestra tiende a infinito las dos distribuciones serán las mismas. El estadístico de esta distribución esta dado por  $t = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}}$



**Figura A.3** Gráfica de una distribución  $t$ .

- Distribución  $F$  (figura A.4): es empleada para comparar las varianzas de dos poblaciones. La variable aleatoria se define como el cociente de dos variables aleatorias ji-cuadradas independientes, cada una dividida entre sus respectivos grados de libertad.



**Figura A.4** Gráfica de una distribución  $F$ .

A partir de las distribuciones se pueden realizar pruebas de hipótesis que consisten en calcular el valor  $z$ , ji-cuadrada,  $t$  o  $F$  y compararlo con valores porcentuales establecidos de acuerdo con el nivel de significancia y los grados de libertad.

Los datos de experimentos comparativos simples se realizan utilizando procedimientos de pruebas de hipótesis e intervalos de confianza para comparar las medias de dos tratamientos. El procedimiento general en la prueba de hipótesis es especificar un valor de la probabilidad  $\alpha$  (nivel de significación). Una manera de reportar



los resultados de la prueba de hipótesis es estableciendo que la hipótesis nula fue rechazada o no para un valor  $\alpha$  específico, sin embargo, en la práctica se ha adoptado el enfoque del valor P (p-value). Un ejemplo de prueba de hipótesis se da a continuación.

Ejemplo. Un fabricante de televisores afirma que su producto posee una vida media, sin defectos, de 3 años. Tres familias en una comunidad compraron el televisor y se observa que los tres equipos fallan antes de los tres años, con tiempos hasta antes de la falla de 2.5, 1.9 y 2.9 años, respectivamente. ¿Presentan los datos evidencia suficiente para contradecir la afirmación del fabricante? Realice la prueba con un nivel de significancia de 0.05.

H<sub>0</sub>: La vida media sin defecto de los televisores es de por lo menos 3 años ( $\mu \geq 3$ )

H<sub>A</sub>: La vida media sin defecto de los televisores es menor a 3 años ( $\mu < 3$ )

La media de la muestra es 2.43. La desviación estándar se obtiene de los datos:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x-\bar{x})^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{(2.5-2.43)^2+(1.9-2.43)^2+(2.9-2.43)^2}{3-1}} = 0.5033$$

Considerando  $\alpha = 0.05$ ,  $1 - \alpha = 0.95$ ,  $z = -1.645$ ,

$$\text{se despeja } \bar{x} - \mu = z \times \frac{s}{\sqrt{n}} \text{ de } z = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}}$$

y se realiza el cálculo:

$$\bar{x} - \mu = -1.645 \times \frac{0.5033}{\sqrt{3}} = -0.4780$$

$$\text{Se obtiene } z = \frac{\bar{x} - \mu}{\frac{s}{\sqrt{n}}} = \frac{2.43 - 3}{\frac{0.5033}{\sqrt{3}}} = -1.9616$$

Con este valor de  $z$  se obtiene a partir de tablas un valor de  $p\text{-value} = 0.0249$ . Se rechaza la hipótesis nula ( $H_0$ ) debido a que  $p\text{-value}$  es menor que el nivel de significancia y a que el promedio de la muestra es menor que el valor esperado.

### **A2.3 Análisis de varianza (Analysis of Variance ANOVA)**

Un ANOVA prueba la hipótesis de que las medias de dos o más poblaciones son iguales. Los ANOVA evalúan la importancia de uno o más factores al comparar las medias de la variable de respuesta en los diferentes niveles de los factores. La hipótesis nula establece que todas las medias de los niveles de los factores son iguales mientras que la hipótesis alternativa establece que al menos una es diferente.

Los análisis ANOVA requieren datos de poblaciones que sigan una distribución aproximadamente normal con varianzas iguales entre los niveles de factores. El nombre "análisis de varianza" se basa en el enfoque en el cual el procedimiento utiliza las varianzas para determinar si las medias son diferentes. El procedimiento funciona comparando la varianza entre las medias de los grupos y la varianza dentro de los grupos como una manera de determinar si los grupos son todos parte de una población más grande o poblaciones separadas con características diferentes. La tabla A.1 muestra una representación general del desarrollo de un ANOVA.

**Tabla A.1** Tabla general de ANOVA

<b>Fuente de variación</b>	<b>Suma de cuadrados</b>	<b>Grados de libertad</b>	<b>Cuadrado medio</b>	<b>Fo</b>
<b>Entre tratamientos</b>	$SS_{Tratamientos} = n \sum_{i=1}^a (\bar{y}_i - \bar{y} \dots)^2$	$a - 1$	$MS_{Tratamiento} = \frac{SS_{Tratamientos}}{a - 1}$	$F_0 = \frac{MS_{Tratamiento}}{MS_E}$
<b>Error (dentro de tratamientos)</b>	$SS_E = SS_T - SS_{Tratamientos}$	$N - a$	$MS_E = \frac{SS_E}{N - a}$	
<b>Total</b>	$SS_T = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^n (y_{ij} - \bar{y} \dots)^2$	$N - 1$		

## A2.4 Desarrollo de MSR Box-Behnken utilizando Design Expert® 10.0.7.

A continuación, se describen los pasos para realizar una metodología de respuesta Box-Behnken mediante el software Design Expert® 10.0.7. (Manual de usuario de Design Expert® 10.0.7.)

1. Definición de factores. Una vez elegido el tipo de superficie de respuesta a emplear se define el tipo y número de factores, así como el nivel bajo y alto de cada uno de ellos (figura A.5).

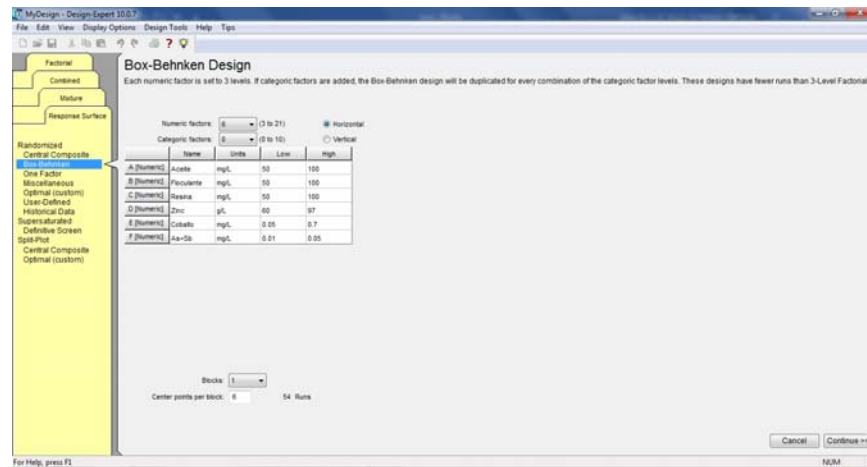


Figura A.5 Definición de factores en el diseño de experimento.

2. Definición de variable respuesta. Se nombra y asigna unidades a la variable respuesta (figura A.6).

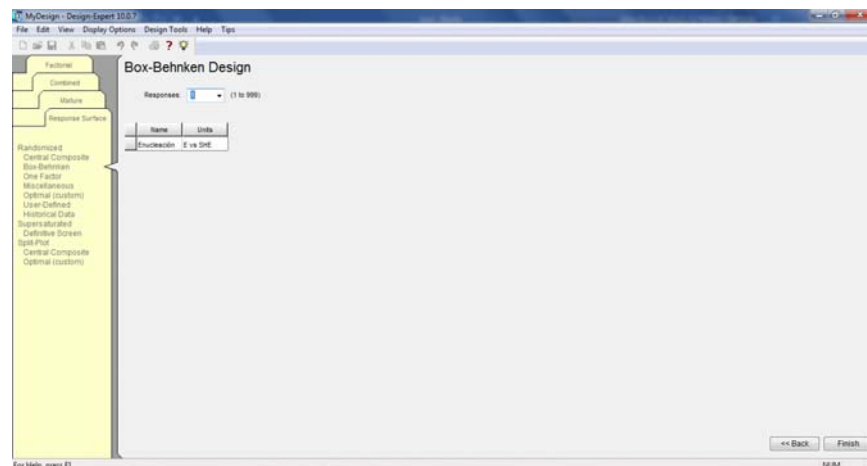


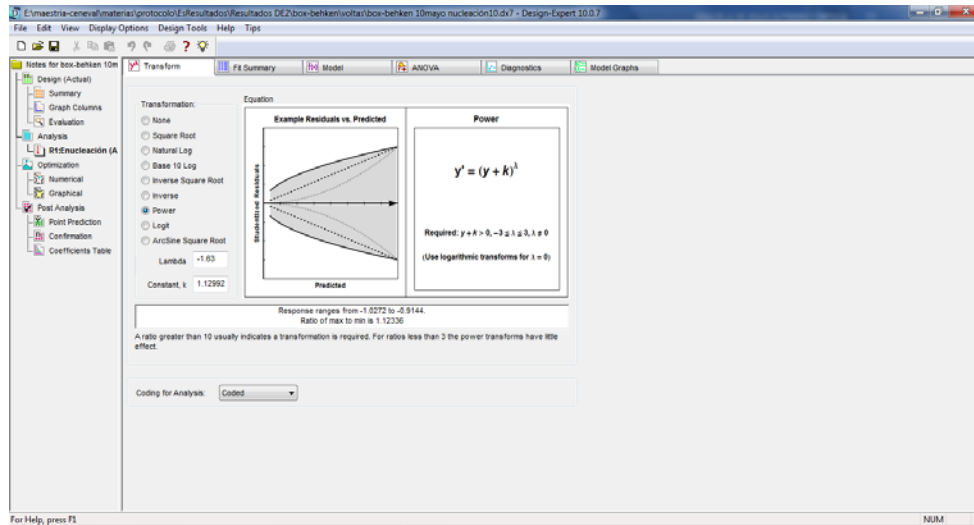
Figura A.6 Definición de variable respuesta.

3. Desarrollo experimental. El programa proporciona la matriz experimental en la que se muestra el número de experimento, el orden de realización, el nivel de cada factor y una columna de la variable respuesta. Una vez realizado cada experimento, el valor obtenido de la variable respuesta ingresa a la matriz. En la figura A.7 se observa como ejemplo la matriz experimental empleada en las mediciones electroquímicas y considerando el valor de  $E_n$  como respuesta.

Run	Factor 1 A:Acidita mg/L	Factor 2 B:Frecuencia mg/L	Factor 3 C:Reactiva mg/L	Factor 4 D:Zinc g/L	Factor 5 E:Carbona mg/L	Factor 6 F:Ala+SO mg/L	Response 1 Enucleación E vs SHE
1	100.00	75.00	75.00	60.00	0.05	0.03	-0.97
2	50.00	75.00	50.00	78.50	0.38	0.01	-0.97
3	75.00	50.00	50.00	78.50	0.70	0.03	-0.97
4	75.00	75.00	50.00	97.00	0.38	0.05	-0.96
5	75.00	100.00	50.00	78.50	0.70	0.03	-1.00
6	75.00	75.00	75.00	78.50	0.38	0.03	-1.00
7	100.00	75.00	75.00	60.00	0.70	0.03	-1.01
8	75.00	75.00	100.00	60.00	0.38	0.01	-1.03
9	75.00	50.00	75.00	78.50	0.05	0.01	-1.02
10	75.00	75.00	100.00	97.00	0.38	0.01	-1.01
11	75.00	75.00	100.00	60.00	0.38	0.05	-1.00
12	50.00	75.00	75.00	60.00	0.70	0.03	-1.02
13	50.00	75.00	100.00	78.50	0.38	0.05	-0.95
14	75.00	50.00	75.00	78.50	0.70	0.05	-0.96
15	100.00	75.00	75.00	97.00	0.05	0.03	-0.99
16	75.00	50.00	75.00	78.50	0.70	0.01	-0.99
17	75.00	75.00	50.00	60.00	0.38	0.01	-1.01
18	50.00	50.00	75.00	60.00	0.38	0.03	-1.02
19	75.00	75.00	100.00	97.00	0.38	0.05	-0.91
20	50.00	75.00	100.00	78.50	0.38	0.01	-0.96
21	75.00	75.00	75.00	78.50	0.38	0.03	-0.99
22	75.00	75.00	75.00	78.50	0.38	0.03	-0.99
23	75.00	100.00	75.00	78.50	0.70	0.05	-0.92
24	75.00	100.00	75.00	78.50	0.05	0.05	-0.97
25	100.00	75.00	100.00	78.50	0.38	0.05	-0.95
26	75.00	50.00	50.00	78.50	0.05	0.03	-0.94

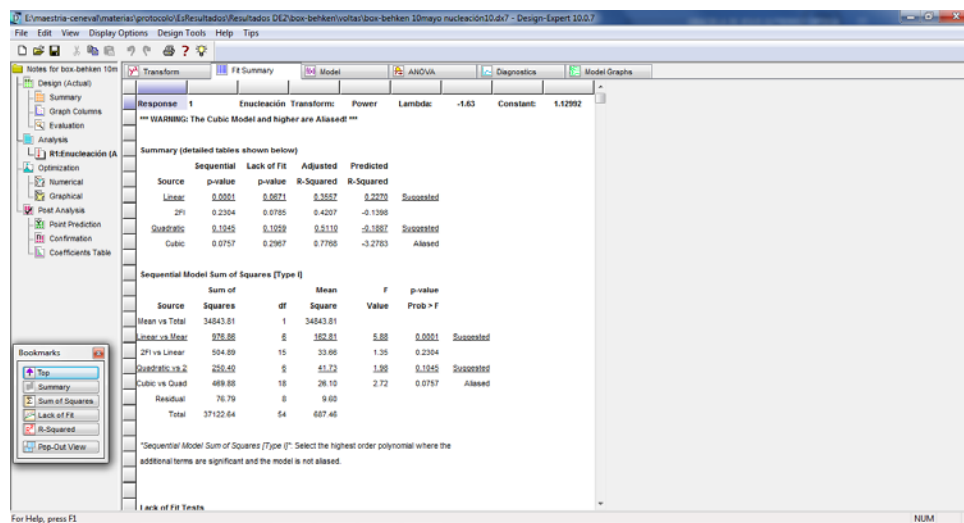
Figura A.7 Matriz experimental con el valor de la variable respuesta

4. Transform. La transformación es necesaria si el error es una función de la magnitud de la respuesta. La mayoría de las transformaciones de datos pueden describirse mediante la función de potencia la cual proporciona una escala que satisface el requisito de varianza igual del modelo estadístico. En primera instancia se debe escoger la opción “none”, al realizar el diagnóstico, el diagrama de Box-Cox proporcionará de ser necesario una transformación recomendada. En la figura A.8 se muestra el ejemplo del  $E_n$  en el cual el diagnóstico Box-Cox sugirió una transformada de potencia con  $\lambda = -1.63$ .



**Figura A.8** Selección de transformación para utilizar en el modelo de regresión.

5. Fit Summary. El programa realiza cálculos de regresión para ajustar todos los modelos polinómicos a la respuesta seleccionada, proporcionando los valores de regresión de los modelos polinómicos de la respuesta seleccionada, valores de p-value, de falta de ajuste y valores R para comparar los modelos. Si se detecta un modelo estadísticamente significativo, el programa subrayará y anotará el modelo "Sugerido". Las figuras A.9 y A.10 muestran el resumen de ajuste el cual sugiere dos modelos polinómicos el lineal y el cuadrático.



**Figura A.9** Resumen de ajuste (resumen y suma de cuadrados)

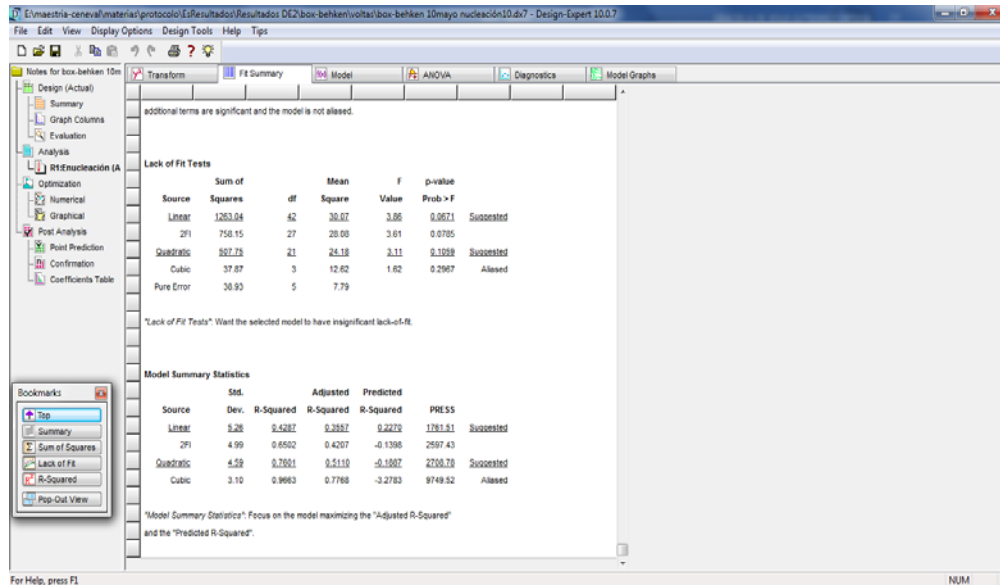


Figura A.10 Resumen de ajuste (Falta de ajuste y resumen de estadísticos)

6. Model. El programa da como modelo predeterminado el sugerido en “fit summary” (figura A.11).

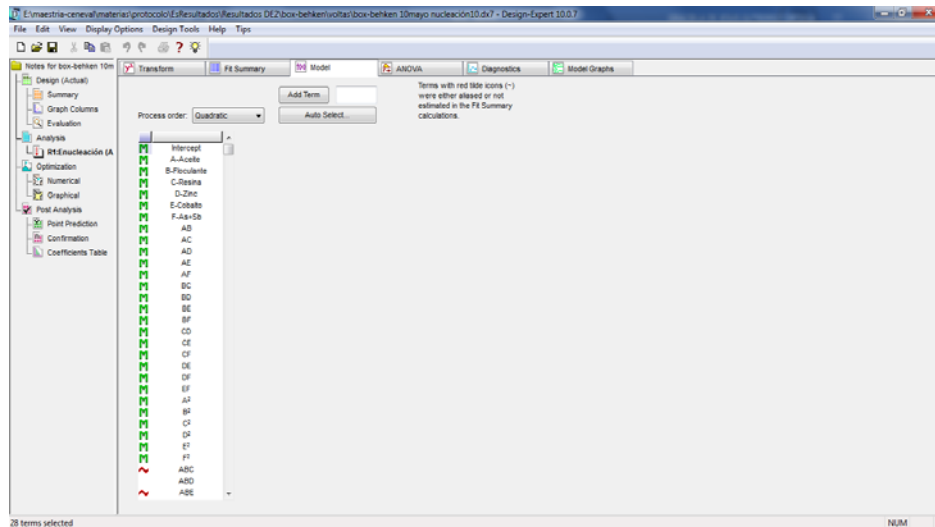
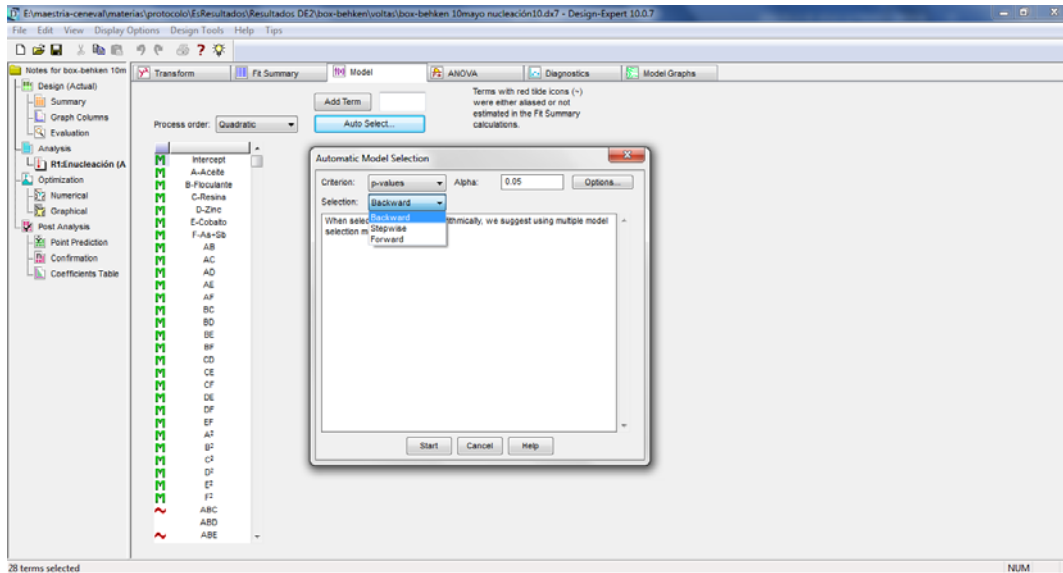


Figura A.11 Selección de modelo

En muchas situaciones se dispone de un conjunto grande de factores, por lo que es necesario conocer que factores deben entrar en el modelo de regresión. Para ello el programa tiene la opción de “selección automática” (figura A.12), la cual permite elegir algorítmicamente los términos que se deben mantener en el modelo.



**Figura A.12** Selección automática para ajuste de modelo.

Existen cuatro métodos de selección (forward, backward, stepwise, all hierachical) elegido dependiendo del criterio elegido (AICc, BIC, valor p y R-cuadrado ajustada) de acuerdo con la tabla A.2.

**Tabla A.2** Métodos de selección de factores para el modelo.

<i>Criterio</i>	<b>Método de selección.</b>			
	Forward	Backward	Stepwise	All Hierahical
<i>AICc</i>	Si*	Si	No	No
<i>BIC</i>	Si*	Si	No	No
<i>p-value</i>	Si	Si*	Si	No
<i>R-Cuadrada ajustada</i>	No	No	No	SI

\*Mejor método para el criterio empleado.



El criterio AICc se emplea en un diseño pequeño mientras que el BIC se emplea en diseños más grandes. El p-value es el criterio estándar el cual busca términos importantes para mantener, y términos insignificantes para eliminar del modelo. El criterio de R-cuadrada ajustada se relaciona con qué tan bien el modelo actual explica los datos con un ajuste para evitar demasiados términos.

Los métodos de selección realizan el ajuste de diferentes formas: el forward (selección hacia adelante) agrega términos a un modelo que mejore el criterio; el backward (selección hacia atrás) elimina términos de un modelo que son perjudiciales para el criterio; el stepwise (selección gradual) primero incluye términos que mejoran el criterio, luego vuelve a verificar para ver si es necesario eliminar algún término; y el all hierarchical (selección jerárquica) verifica todos los modelos posibles que mantienen la jerarquía, manteniendo el que tiene el mejor puntaje de criterio.

7. ANOVA. El análisis de varianza permite identificar los factores con efecto significativo a partir del valor de p-value. Adicionalmente el software proporciona estadísticos descriptivos (R-cuadrada) que permiten realizar una verificación secundaria de la utilidad del modelo (figura A.13).

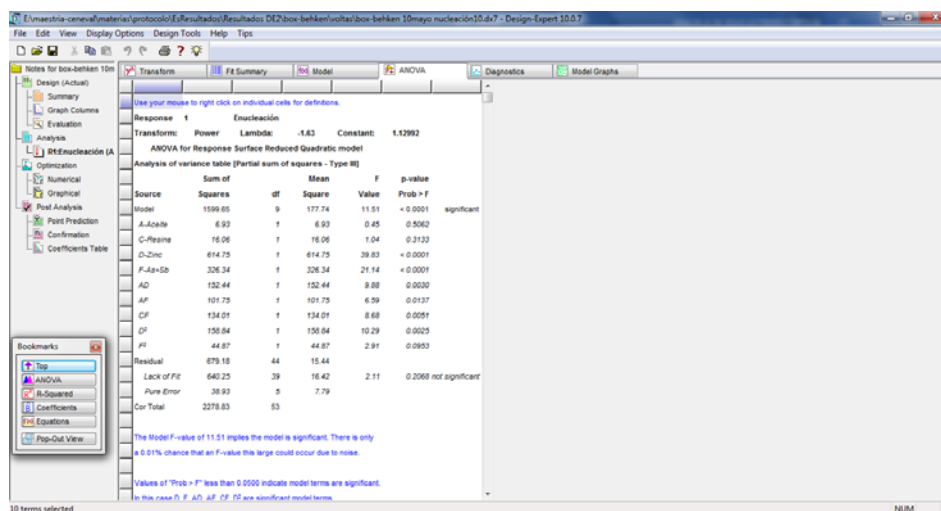


Figura A.13 ANOVA

Se presentan dos ecuaciones del modelo, la primera en función de factores codificados (figura A.14) por defecto los niveles altos se codifican como +1 y los niveles bajos como -1. La ecuación en factores codificados se emplea para identificar el impacto relativo de los factores al comparar los coeficientes de los factores. La segunda ecuación está dada en términos reales (figura A.15); esta se rescala para incluir las unidades de medida del factor.

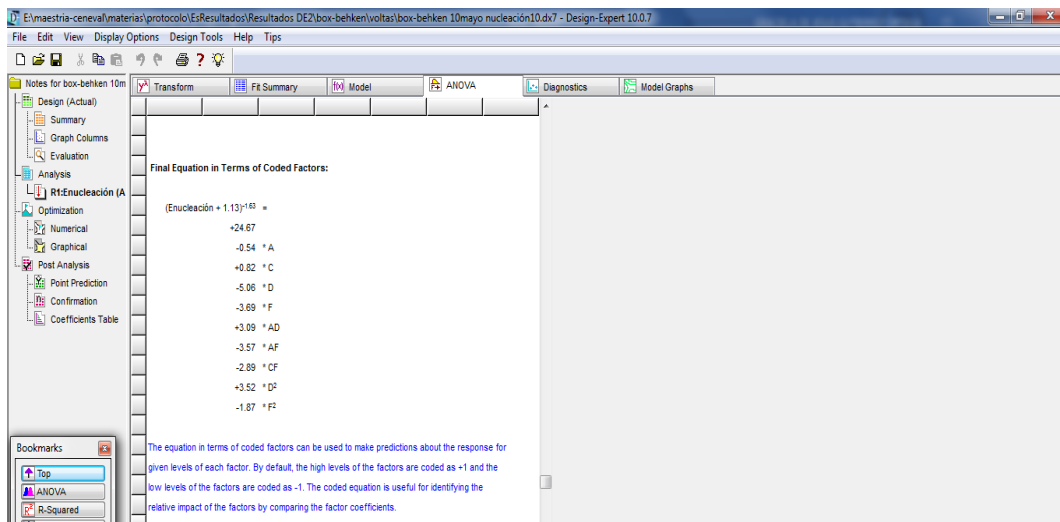


Figura A.14 Modelos de regresión en factores codificados

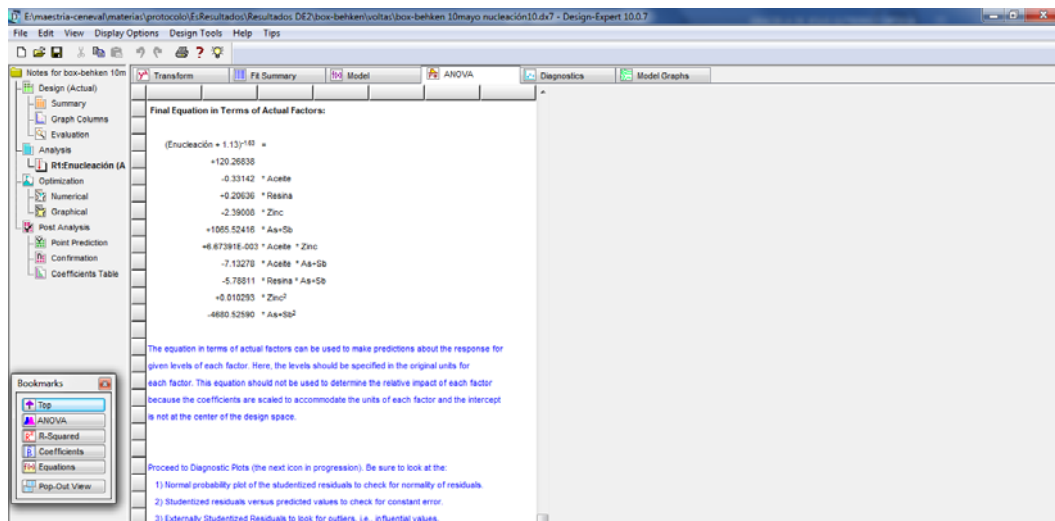
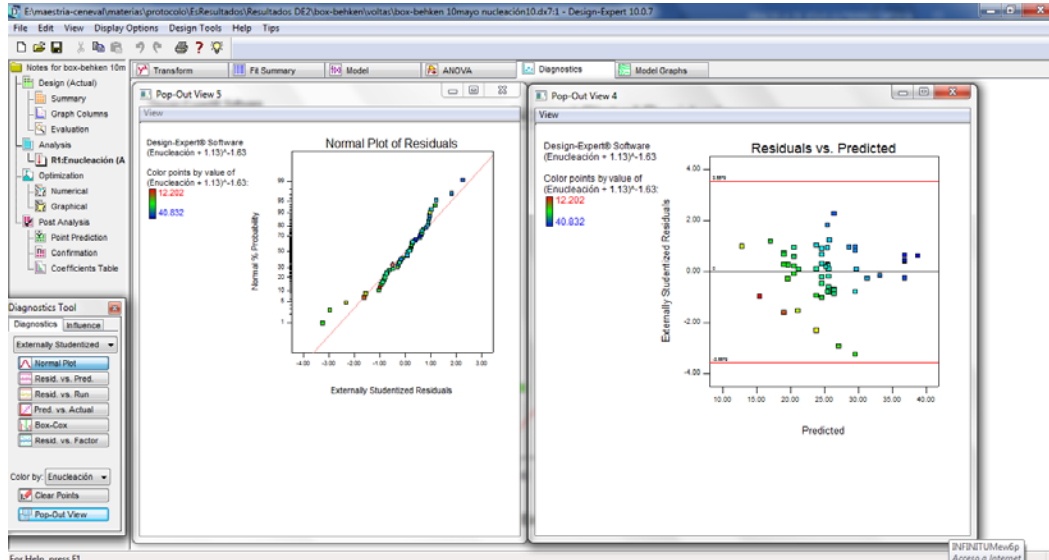


Figura A.15 Modelos de regresión en factores actuales

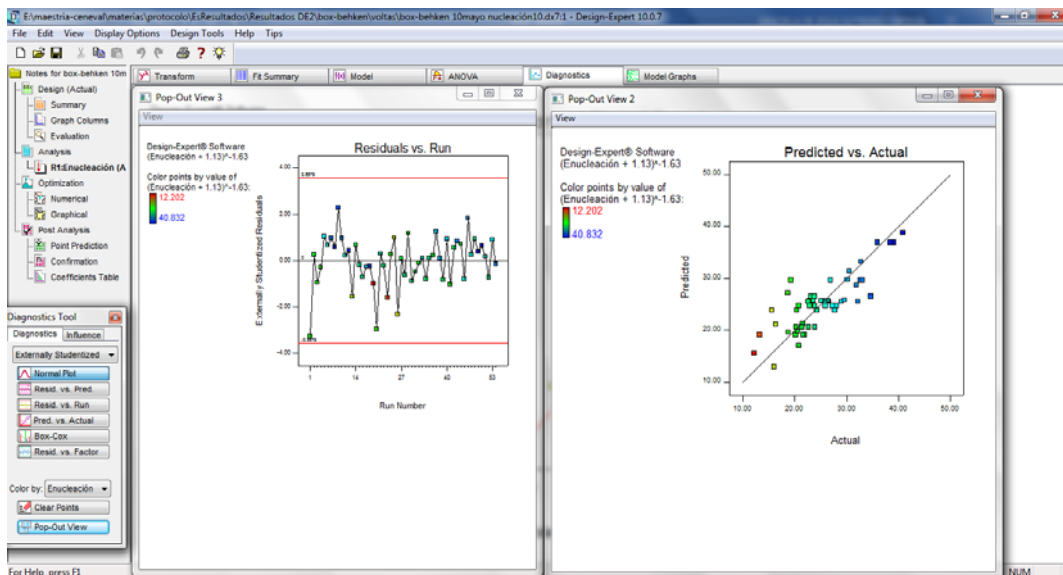
8. Diagnostics. Esta sección contiene gráficos de diagnóstico descritos a continuación:

- Gráfico normal de residuos (figura A.16): esta gráfica indica si los residuos siguen una distribución normal, en cuyo caso los puntos seguirán una línea recta.
- Residuos vs predichos (figura A.16): ésta es una gráfica de los residuos contra los valores de respuesta pronosticados. Es una verificación visual para el supuesto de varianza constante. También se utiliza para examinar los valores atípicos los cuales son ejecuciones con residuos fuera de los límites (líneas rojas) incorrecto o alguna combinación de ambos.
- Residuos vs Run (orden de ejecución) (figura A.17): esta gráfica proporciona una verificación de los factores que pudieran causar una confusión en la interpretación de las relaciones entre variables que pueden haber influido en la respuesta durante el experimento.
- Predicho vs real (figura A.17): es un gráfico de los valores de respuesta observados (reales) contra los valores de respuesta pronosticados. Ayuda a detectar observaciones que el modelo no predice bien.
- Gráfica Box-Cox (figura A.18): proporciona una guía para seleccionar la transformación correcta de la ley de potencia. Se enumera una transformación recomendada, basada en el mejor valor lambda, que se encuentra en el punto mínimo de la curva generada por el logaritmo natural escalado de la suma de cuadrados de los residuos.

- Residuos vs Factor (figura A.18): es una gráfica de los residuos versus cada factor en el diseño. Proporciona una verificación visual de la variación restante después de que el modelo se haya ajustado.



**Figura A.16** Gráficas de diagnóstico (normal de residuos, residuos vs predichos)



**Figura A.17** Gráficas de diagnóstico (residuos vs run, predichos vs actual)

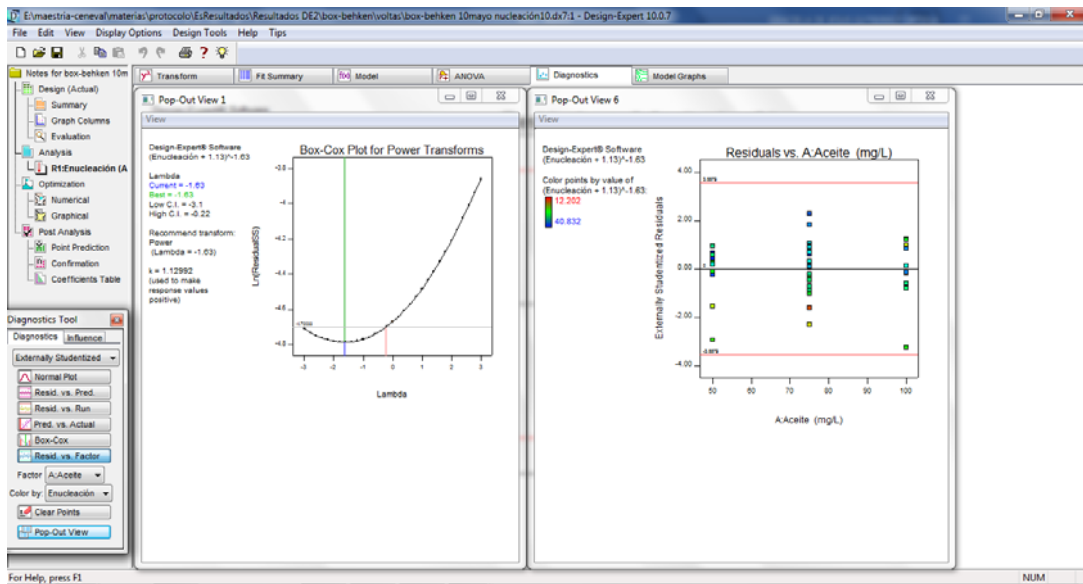


Figura A.18 Gráficas de diagnóstico (Box-Cox, residuos vs factor)

Model Graphs (figura A.19): en esta sección se proporcionan varios gráficos para ayudar a interpretar el modelo seleccionado. Los gráficos principales son:

- De un factor
- Interacción
- Cubo
- Contorno
- Superficie 3D.

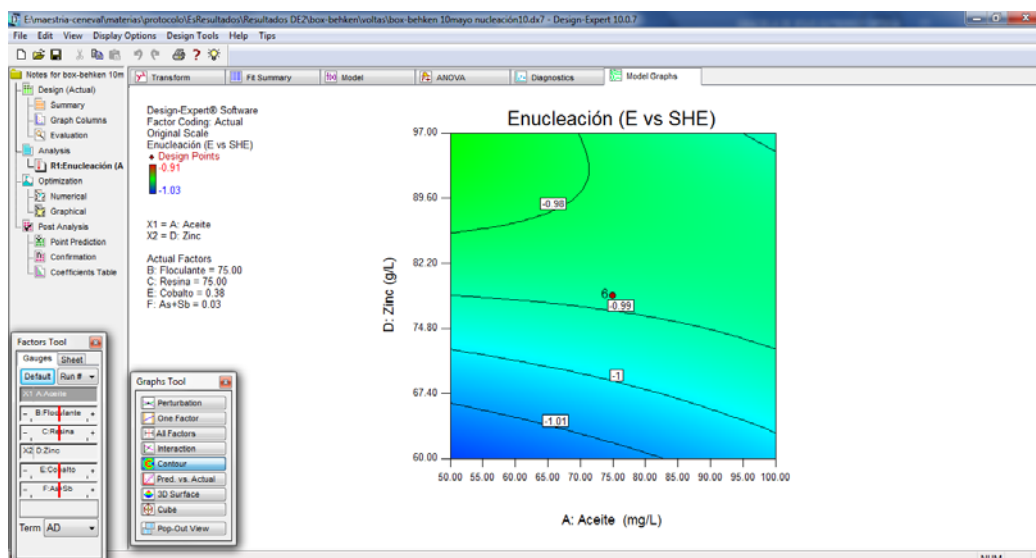


Figura A.19 Ejemplo de gráfico de contorno

## A2.5 Tabla de resultados MSR

Tabla A.3 Resultados MSR voltamperometría y cronoamperometría

Número de experimento	Run	$E_{co}$	$E_n$	$E_d$	$NOP$	$n_c$	$(\bar{N}_o)$	$\alpha_{Pr}$	ID
26	1	-0.8478	-0.9671	-1.0164	0.1193	12.14	1.48E+07	7.38E-01	4.57E-08
41	2	-0.8417	-0.9736	-1.0273	0.1319	19.57	4.15E+08	9.72E-01	3.60E-09
13	3	-0.8442	-0.9725	-1.0257	0.1283	6.01	2.39E+10	4.12E-01	1.53E-11
23	4	-0.8438	-0.9641	-1.0103	0.1203	11.95	2.94E+05	5.53E-01	7.18E-07
14	5	-0.8442	-0.9997	-1.0431	0.1555	0.18	3.66E+12	2.49E-01	6.69E-12
51	6	-0.8457	-0.9983	-1.0420	0.1526	0.33	3.75E+12	3.64E-01	1.88E-09
30	7	-0.8488	-1.0130	-1.0558	0.1642	0.73	2.64E+09	5.00E-01	5.27E-11
18	8	-0.8530	-1.0272	-1.0606	0.1742	1.17	7.17E+08	3.40E-01	1.61E-10
33	9	-0.8491	-1.0163	-1.0524	0.1672	7.89	7.02E+11	1.92E-01	5.96E-08
20	10	-0.8432	-1.0104	-1.0475	0.1672	0.88	3.63E+11	3.05E-01	1.46E-11
22	11	-0.8494	-0.9958	-1.0352	0.1464	0.32	2.45E+11	3.96E-01	8.83E-12
29	12	-0.8534	-1.0233	-1.0560	0.1699	0.58	8.06E+10	3.59E-01	1.61E-08
47	13	-0.8484	-0.9500	-0.9981	0.1016	3.26	3.61E+10	2.93E-01	4.02E-10

39	14	-0.8521	-0.9783	-1.0377	0.1262	8.87	3.63E+08	4.49E-01	3.77E-10
28	15	-0.8389	-0.9914	-1.0333	0.1525	12.21	4.20E+09	2.52E-01	3.08E-08
35	16	-0.8454	-0.9871	-1.0183	0.1417	0.80	3.16E+11	4.20E-01	9.84E-08
17	17	-0.8524	-1.0070	-1.0419	0.1546	0.88	2.82E+11	4.21E-01	8.51E-13
1	18	-0.8484	-1.0189	-1.0484	0.1705	0.14	1.18E+10	2.00E-01	1.25E-07
24	19	-0.8417	-0.9144	-0.9497	0.0727	11.98	6.42E+06	5.74E-01	1.13E-07
43	20	-0.8457	-0.9638	-0.9979	0.1181	9.47	8.19E+06	2.41E-01	2.03E-07
54	21	-0.8472	-0.9941	-1.0321	0.1469	8.91	3.29E+12	3.76E-01	2.24E-09
49	22	-0.8484	-0.9871	-1.0202	0.1387	0.73	1.25E+10	3.82E-01	2.04E-08
40	23	-0.8460	-0.9247	-0.9643	0.0787	8.44	3.44E+10	9.55E-01	1.17E-09
38	24	-0.8435	-0.9716	-0.9985	0.1281	1.21	1.22E+05	2.05E-01	8.66E-07
48	25	-0.8445	-0.9477	-0.9914	0.1032	6.27	4.84E+10	4.19E-01	5.41E-12
9	26	-0.8497	-0.9447	-0.9776	0.0950	0.72	2.79E+06	6.79E-02	1.01E-06
19	27	-0.8442	-0.9779	-1.0110	0.1337	-0.04	9.34E+08	1.80E-01	3.80E-08
8	28	-0.8457	-0.9859	-1.0201	0.1402	0.34	5.63E+14	2.15E-01	2.66E-08
46	29	-0.8469	-0.9746	-1.0117	0.1277	12.33	4.70E+10	2.91E-01	1.37E-11
34	30	-0.8469	-0.9847	-1.0168	0.1378	0.06	3.05E+11	4.72E-01	3.66E-08
50	31	-0.8491	-0.9834	-1.0208	0.1343	0.94	2.41E+12	3.85E-01	7.59E-08
31	32	-0.8445	-0.9720	-1.0049	0.1275	0.20	6.06E+05	2.08E-01	2.67E-07
32	33	-0.8417	-0.9947	-1.0307	0.1530	0.28	8.40E+09	1.71E-01	9.72E-08
15	34	-0.8442	-0.9822	-1.0131	0.1380	0.51	6.89E+08	2.93E-01	5.92E-08
10	35	-0.8491	-0.9886	-1.0236	0.1395	0.35	1.90E+08	1.01E-01	4.88E-07
27	36	-0.8429	-0.9772	-1.0108	0.1343	0.25	2.26E+10	1.34E-01	6.25E-08
42	37	-0.8451	-1.0049	-1.0354	0.1598	0.10	4.39E+07	2.46E-01	6.44E-08
21	38	-0.8534	-1.0061	-1.0444	0.1527	0.20	8.14E+08	4.38E-01	5.99E-08
6	39	-0.8423	-0.9832	-1.0159	0.1409	0.16	8.31E+10	1.82E-01	2.96E-09
16	40	-0.8451	-1.0031	-1.0373	0.1580	0.19	5.74E+09	5.08E-01	1.32E-08
53	41	-0.8484	-0.9745	-1.0131	0.1261	7.53	7.11E+09	3.79E-01	1.46E-08
5	42	-0.8445	-0.9824	-1.0205	0.1379	8.95	1.73E+09	2.71E-01	2.43E-10
4	43	-0.8518	-1.0120	-1.0426	0.1602	1.35	1.67E+11	4.47E-01	4.57E-09
37	44	-0.8500	-0.9790	-1.0216	0.1290	9.37	2.70E+11	2.31E-01	6.37E-10

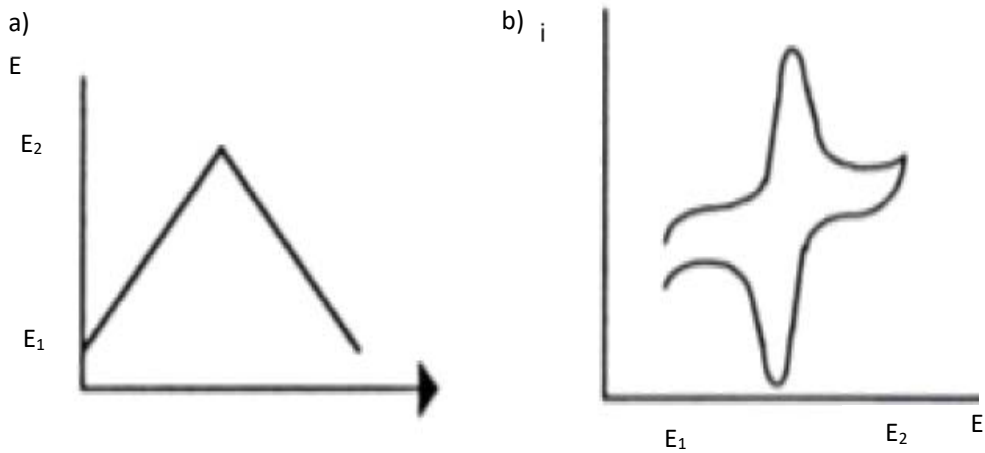
2	45	-0.8527	-0.9972	-1.0333	0.1445	8.03	9.46E+11	3.17E-01	1.14E-12
12	46	-0.8478	-1.0110	-1.0462	0.1632	0.80	3.37E+09	3.40E-01	3.25E-08
11	47	-0.8497	-0.9960	-1.0347	0.1463	6.01	9.62E+09	2.88E-01	1.27E-09
7	48	-0.8417	-0.9872	-1.0233	0.1455	0.00	1.30E+09	2.64E-01	1.80E-07
25	49	-0.8506	-1.0231	-1.0583	0.1725	0.22	2.59E+08	2.14E-01	3.58E-08
3	50	-0.8521	-1.0245	-1.0628	0.1724	-0.08	9.49E+09	3.96E-01	9.97E-08
45	51	-0.8481	-0.9940	-1.0295	0.1459	0.29	1.32E+09	2.05E-01	2.49E-07
36	52	-0.8475	-0.9868	-1.0207	0.1393	0.71	2.42E+10	3.32E-01	1.16E-07
52	53	-0.8506	-1.0008	-1.0404	0.1502	0.45	3.81E+10	4.50E-01	1.01E-09
44	54	-0.8484	-1.0123	-1.0477	0.1639	0.64	1.62E+11	4.91E-01	1.90E-08

### A3 Técnicas electroquímicas.

La voltamperometría cíclica es una de las técnicas que más se emplea para estudiar mecanismos de reacción, ya que aporta información rápida acerca del comportamiento redox de las especies y de las reacciones químicas en que participan. La señal que se aplica al emplear la voltamperometría cíclica es de tipo triangular (figura A.20a), es decir, a un número  $n$  de ciclos, sobre un electrodo estacionario, estático y en régimen de difusión pura (sin agitar), de uno o varios analitos, obteniendo como respuesta consecuente se llama voltamperograma cíclico (figura A.20b) y representa el comportamiento de la corriente leída con respecto al potencial aplicado (Baeza, 2010).

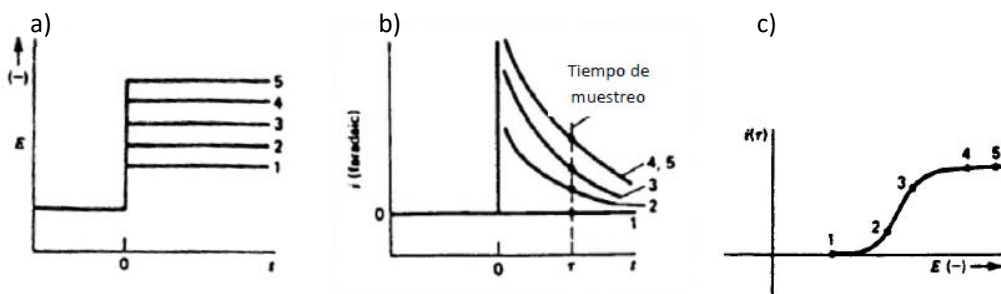
Esta técnica permite electrolizar una especie e invertir el potencial para comprobar la formación de su par redox, de esta forma es posible dilucidar mecanismos de reacción. Al variar la velocidad de barrido se puede estudiar la cinética de las reacciones o bien, detectar la aparición de especies intermedias en el proceso (Baeza, 2010).





**Figura A.20** a) Señal tipo triangular aplicada en voltamperometría cíclica b) Ejemplo de voltamperograma

En la cronoamperometría se aplica un pulso de potencial y se estudia la variación de la corriente con respecto al tiempo. La figura A.21 presenta el programa de perturbación para un experimento básico imposición de potencial, iniciando desde un potencial  $E_1$  en un valor en el cual no ocurran procesos faradaicos (sin reacción electroquímica). Después se imponen pulsos de potencial próximo a un valor  $E_5$  donde la cinética de electro-reducción de la especie es tan rápida que éste no puede coexistir en la superficie del electrodo al electrodo. Se dice que  $E_5$  es la región limitada por la transferencia por la difusión (Baeza, 2010).



**Figura A.21** a) Programa de perturbación del pulso cronoamperométrico b) Patrón de respuesta c) Procesamiento de datos.

## Referencias

- Aguilar-Sánchez, M., Palomar-Pardavé, M., Romero-Romo, M., Ramírez-Silva, M., Barrera, E., & Scharifker, B. R. (2010). Electrochemical nucleation and growth of black and white chromium deposits onto stainless steel surfaces. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 128-132.
- Alfantazi, A. M., & Dreisinger, D. B. (2003). An investigation on the effects of orthophenylene diamine and sodium lignin sulfonate on zinc electrowinning from industrial electrolyte. *Hydrometallurgy*, 99-107.
- Ault, A. R., & Frazer, E. J. (1988). Effects of certain impurities on zinc electrowinning in high-purity synthetic solutions. *Journal of applied electrochemistry*, 583-589.
- Baird, R., Eaton, A., & Clesceri, L. (2012). *Standard methods for the examination of water and wastewater* (Vol. 10). (E. W. Rice, Ed.) Washington, DC: American Public Health Association.
- Bengochea, L., Mas, G., Insausti, J., Lucaioli, A., & Iurman, L. (2003). Aplicación de la DRX en el estudio de las características cristalinas de la recubierta de cinc en chpas de acero. *Jornadas SAM/CONAMET/Simposio Materia 2003*, (pp. 8-6).
- Bockris, J., & Reddy, A. (1979). *Electroquímica moderna* (Vol. 2). Barcelona: Reverté.
- Cachet, C., Wiart, R., & Dobreb, T. (1998). Influence of  $\text{Co}^{2+}$  ions on cathode behaviour during zinc electrowinning. *Journal of applied electrochemistry*, 1195-1203.
- Cámara minera de México. (2017). *Informe anual 2016*.
- Cruz, R., Castro, S., González-García, R., Alvarado, L., Ramos, B., Lara, R., & Bolaños, J. (2010). Prediction models of current efficiency and cathodic overpotential for the zinc electrodeposition process. 1191-1201.
- Dhak, D., Mahon, M., Asselin, E., & Alfantazi, A. (2011). The effects of mixtures of acid mist suppression reagents on zinc electrowinning from spent electrolyte solutions. *Hydrometallurgy*, 1-10.
- Fuentes Cobas, L., Cruz Gandarilla, F., Caleyó Cereijo, F., & Palacios Gómez, J. (1998). Textura cristalográfica. *Revista Mexicana de Física*, 44, 222-230.
- Fugleberg, S. (1999). *Finnish expert report on best available techniques in zinc production*.
- Grupo México. (2003, junio). Manual general de electrolisis, fusión y moldeo.
- Grupo México. (2009, febrero). Manual general de área húmeda.
- Gutiérrez Pulido, H., & De la Vara Salazar, R. (2008). *Análisis y diseño de experimentos*. México: McGraw-Hill Interamericana.
- Habashi, F. (1997). *Handbook of Extractive Metallurgy. Volume II: Primary Metals, Secondary Metals, Light Metals*.

- Hernández Cruz, E. E. (2007). Estudio Comparativo de Diseños Experimentales de Superficie.
- International Lead and Zinc Study Group. (2017, Enero 1). *International Lead and Zinc Study Group*. Retrieved from <http://www.ilzsg.org/static/home.aspx>
- International zinc association. (2017). *International zinc association: compounds*. Retrieved from International zinc association: <https://www.zinc.org/versatile/>
- Ivanov, I. (2004). Increased current efficiency of zinc electrowinning in the presence of metal impurities by addition of organic inhibitors. *Hydrometallurgy*, 377-385.
- Kashida, K., Oue, S., & Nakano, H. (2017). Effect of chloride ions in electrowinning solutions on zinc deposition behavior and crystal texture. *Materials transactions*, M-M2017827.
- Kerby, R. C., Jackson, H. E., O'keefe, T. J., & Wang, Y. M. (1977). Evaluation of organic additives for use in zinc electrowinning. *Metallurgical Transactions B*, 8(3), 661-668.
- López Granada, M. (2002). Estudio electroquímico de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino.
- Mackinnon, D. J., Brannen, J. M., & Fenn, P. L. (1987). Characterization of impurity effects in zinc electrowinning from industrial acid sulphate electrolyte. *Journal of applied electrochemistry*, 1129-1143.
- Mahmud, Z. (2010). Influencia de los aditivos utilizados en el cincado en medio ácido.
- Majuste, D., Bubani, F. C., Bolmaro, R. E., Martins, E. C., Cetlin, P. R., & Ciminelli, V. T. (2017a). Effect of organic impurities on the morphology and crystallographic texture of zinc electrodeposits. *Hydrometallurgy*, 330-338.
- Majuste, D., Bubani, F. C., Martins, E. C., Cetlin, P. R., & Ciminelli, V. T. (2017b). A novel device for testing the mechanical behavior of metal electrodeposits during cathode stripping. *Hydrometallurgy*, 393-398.
- Majuste, D., Martins, E. C., Souza, A. D., Nicol, M. J., & Ciminelli, V. T. (2015). Role of organic reagents and impurity in zinc electrowinning. *Hydrometallurgy*, 190-198.
- Meyer, A., & Steenkamp, J. (2010). Optimizing yield of metallic zinc tapped from a zinc smelter by studying factors causing zinc losses to dross. *The Journal of The Southern African Institute of Mining and Metallurgy*, 169-174.
- Milan, P., & Mordechay, S. (1998). *Fundamentals of electrochemical deposition*.
- Minitab Inc. (2017). *Soporte Minitab(R) 18*. Retrieved from ¿Qué son los diseños de superficie de respuesta, los diseños centrales compuestos y los diseños de Box-Behnken?: <https://support.minitab.com/es-mx/minitab/18/help-and-how-to/modeling-statistics/doe/supporting-topics/response-surface-designs/response-surface-central-composite-and-box-behnken-designs/>

- Modern Equipment Co., Inc. (2007, Enero). *Industry Cortex*. Retrieved from Doe Intro To Implementation Dross Reduction:  
<http://www.industrycortex.com/datasheets/profile/1933404>
- Montgomery, D. C. (2004). *Diseño y Análisis de Experimentos*. México, D.F.: Limusa.
- Morrison, R., McKinnon, D., Uceda, D., Warren, P., & Moulard, J. (1992). The effect of some trace metal impurities on electrowinning of zinc from Kidd Creek electrolyte. *Hydrometallurgy*, 413-430.
- Muresan, L., Oniciu, L., Froment, M., & Maurin, G. (1992). Inhibition of lead electrocrystallization by organic additives. *Electrochimica Acta*, 37(12), 2249-2254.
- Muresan, L., Maurin, G., Oniciu, L., & Gaga, D. (1993). Influence of metallic impurities on zinc electrowinning from sulphate electrolyte. *Hydrometallurgy*, 345-354.
- Nayana, K., & Venkatesha, T. (2011). Synergistic effects of additives on morphology, texture and discharge mechanism of zinc during electrodeposition. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 98-107.
- Palomar-Padavé, M., Scharifker, B., Arce, E., & Romero-Romo, M. (2005). Nucleation and diffusion-controlled growth of electroactive centers. Reduction of protons during cobalt electrodeposition. *Electrochimica Acta*, 50, 4736-4745.
- Popov, K. I., Djokic, S. S., & Grgur, B. N. (2002). *Fundamental aspects of electrometallurgy*. New York.
- Porter, F. (1991). *Zinc Handbook: properties, processing and use in design*. New York: Dekker.
- Raessi, K., Saatchi, A., & Golozar, M. A. (2003). Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited zinc. *Journal of Applied Electrochemistry*, 635-642.
- Récendiz, A., González, I., & Nava, J. L. (2007). Current efficiency studies of the zinc electrowinning process on aluminum rotating cylinder electrode (RCE) in sulfuric acid medium: Influence of different additives. *Electrochimica Acta* 52, 6880-6887.
- Scharifker, B. R., & Mostany, J. (2003). Electrocrystalización de metales con actividad electrocatalítica. In *Electroquímica y Electrocatálisis* (pp. 91-141).
- Scharifker, B., & Mostany, J. (1984). Three-dimensional nucleation with diffusion controlled growth. Part I. Number density of active sites and nucleation rates per site. *J. Electroanal. Chem*, 177, 13-23.
- Shalchian, H., Rafsanjani-Abbasi, A., Vahdati-Khaki, J., & Babakhani, A. (2015). Selective Acidic Leaching of Spent Zinc-Carbon Batteries Followed by Zinc Electrowinning. *Metallurgical and materials transactions B*, 38-47.
- Sinclair, R. J. (2005). *The Extractive Metallurgy of Zinc*. Carlton Victoria, Australia: The Australasian Institute of Mining and Metallurgy.

- Skoog, D. A., Holler, F. J., & Crouch, S. R. (2008). *Principios de análisis instrumental*. Cengage Learning.
- Trejo, G., Ortega B., R., & Meas V., Y. (1998). Nucleation and Growth of Zinc from Chloride Concentrated Solutions. *J. Electrochem, Soc.*, 145(12), 4090-4097.
- Trejo, G., Ruiz, H., Ortega Borges, R., & Meas, Y. (2001). Influence of polyethoxylated additives on zinc electrodeposition from acidic solutions. *Journal of Applied Electrochemistry*, 685-692.
- Winand, R. (1991). Electrocrystallization: fundamental considerations and application to high current density continuous steel sheet plating. *Journal of applied electrochemistry*, 377-385.
- Winand, R. (1992). Electrocrystallization-theory and applications. *Hydrometallurgy*, 567-598.
- Zor, S., Erten, Ü., & Bingöl, D. (2015). Investigation of the effect of physical conditions of a coating bath on the corrosion behavior of zinc coating using response surface methodology. *Protection of metals and physical chemistry of surface*, 51(2), 304-309.