



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE SAN LUIS POTOSÍ



Estudio electroquímico y de caracterización del efecto del plomo en la electrólisis de zinc en medio alcalino

TESIS

Que para obtener el grado de
Maestro en Metalurgia e Ingeniería de Materiales

PRESENTA:

I.Q. WENDY HERNÁNDEZ VENTURA

ASESOR:

DRA. MARÍA ISABEL LÁZARO BÁEZ

Beca CONACyT: Número de apoyo 705352 - CVU 896807

San Luis Potosí, S.L.P. Febrero 2022

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 Dra. María Isabel Lázaro Báez y con el apoyo de CONACYT a través de la beca de maestría número 705352.

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

A la L.Q. Martha Imelda Franco Vázquez por su apoyo en el desarrollo de diversas pruebas en el laboratorio de hidrometalurgia.

Al Ing. Fernando Rodríguez Juárez por su apoyo en la caracterización por microscopia electrónica de barrido.

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

Al M. en I. Francisco Galindo Murillo por su apoyo en la preparación de muestra para caracterización.

A la M.M.I.M. Rosa Lina Tovar Tovar por su apoyo en la caracterización mediante difracción de rayos X.

Al Tec. Francisco Núñez Ruiz por su apoyo en la construcción de los electrodos.

Dedicatoria.

A mis familiares, que siempre están presentes y que son un respaldo en mi vida, gracias por su apoyo y comprensión. A mi sobrina Darlita que es un motivo de alegría e inspiración.

A quienes están en momentos alegres y en momentos difíciles por igual. A mis amigos y a Victoria, gracias por acompañarme y animarme.

A la Dra. María Isabel Lázaro Báez por todo el apoyo y paciencia brindada al realizar este trabajo, así mismo a mis compañeros de laboratorio y en general a todo el personal del instituto que de una u otra forma tuvieron a bien apoyarme durante el tiempo de la maestría.

Resumen

Debido a sus propiedades, el zinc (Zn) es un elemento muy usado en la industria, sobre todo para aleaciones y galvanizado. Por lo que, debido a que típicamente proviene de un recurso no renovable, como son los sulfuros minerales, es necesario recurrir a técnicas de recuperación a partir de fuentes secundarias. Los polvos de horno de arco eléctrico (EAFD por sus siglas en inglés) son una posible fuente secundaria, pero el contenido de diferentes óxidos metálicos de elementos potencialmente tóxicos (EPT) es una limitante. El Zn puede extraerse de los EAFD mediante lixiviación alcalina, pero en este proceso también se disuelve plomo (Pb), lo cual dificulta la etapa de recuperación final por electrólisis. Esto último, se debe a que la reducción del Pb(II) está favorecida termodinámicamente con respecto a la de Zn(II). No obstante, el Pb puede tener un efecto positivo cuando se utiliza en concentraciones en el intervalo de 40 ppm (Youcai y col., 2013) a 207.2 ppm (Otani y col., 2017) ya que favorece las características morfológicas del depósito de Zn.

Para ampliar el conocimiento que se tiene con respecto al efecto de la concentración de Pb(II) en el proceso de electrólisis de Zn(II) en medio alcalino, se realizó un estudio electroquímico a nivel de micro y macroelectrólisis. Esto permitió evaluar entre otras cosas, el efecto de la reacción de evolución de hidrógeno (HER por sus siglas en inglés para hydrogen evolution reaction) y el efecto de la concentración de Pb(II) en la eficiencia de corriente del proceso de reducción de Zn(II). Asimismo, se evaluó el efecto del Pb(II) en la morfología de los depósitos de Zn obtenidos.

A partir de un estudio voltamperométrico se determinó que la reacción de HER está favorecida a potenciales más negativos que -1.46V y al incrementar la temperatura por encima de $40\text{ }^{\circ}\text{C}$, aunque esto es más notable a bajas concentraciones de Zn. Mediante un análisis cronoamperométrico se determinó que densidades de corriente menores de 250 A/m^2 desfavorecen la reacción de HER, lo cual fue evidenciado en pruebas de macroelectrólisis en donde se determinó que bajo estas condiciones se producen depósitos

con formación de dendritas microscópicas, mientras que al incrementar la densidad de corriente se favorece la formación de dendritas de mayor tamaño y depósitos que son difíciles de retirar de la superficie del electrodo.

En general, se determinó que el efecto positivo del Pb solo se obtiene a concentraciones por debajo de 100 ppm y para densidades de corriente menores de 250 A/m². Estas condiciones, también se relacionan con el favorecer la formación de dendritas microscópicas, que cuando se agrupan dan la apariencia de un depósito de Zn de forma nodular, que exhibe características de nucleación instantánea. Asimismo, se observó que hay una inhibición de la oxidación del Zn depositado, con lo cual se favorece el crecimiento del depósito de Zn.

ÍNDICE

Resumen	3
Índice de figuras	7
Índice de tablas.....	12
Introducción	13
Planteamiento del problema.....	14
1. Antecedentes del proceso de electrólisis del Zn.....	16
1.1. Polvos de horno de arco eléctrico (EAFD).....	16
1.2. Recuperación de Zinc de los EAFD	17
1.3. Solubilidad de zinc.....	20
1.4. Electrólisis de Zn en medio alcalino	24
1.5. Efecto de Pb en la electrólisis de Zn en medio alcalino	25
1.6. La reacción HER en el proceso de electrólisis de zinc	27
1.7. Morfología del depósito de zinc.....	28
1.8. Efecto del plomo en la morfología de depósito del zinc.....	31
Justificación	34
1.9. Hipótesis.....	34
1.10. Objetivos	35
2. Metodología para estudio electroquímico y de caracterización de depósitos	36
2.1. Preparación y análisis de soluciones.....	36
2.2. Sistema para estudio de microelectrólisis	36
2.3. Sistema para estudio de macroelectrólisis	39
2.4. Técnicas de caracterización del sustrato de Zn para el estudio del efecto del Pb	41
2.4.1. Microscopía óptica.....	41
2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	42
2.4.3. Difracción de rayos X (DRX)	43
3. Estudio electroquímico de Zn y Pb en medio alcalino	44
3.1. Estudio voltamperométrico de Zn y Pb en medio alcalino	44
3.1.1. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo Al316 en solución alcalina	44

3.1.2. Estudio voltamperométrico de Zn en medio alcalino	46
3.1.3. Estudio voltamperométrico de Pb (II) en medio alcalino	56
3.1.4. Efecto del Pb(II) en la reducción de Zn(II) en medio alcalino	64
3.2. Comportamiento cronoamperométrico de un electrodo Al316 en solución alcalina..	68
3.3. Generación de depósitos mediante pruebas de macro electrólisis	73
4. Caracterización de depósitos.	77
4.1. Caracterización de depósitos obtenidos en pruebas de microelectrólisis, mediante microscopía óptica.....	77
4.2. Caracterización de depósitos obtenidos por macroelectrólisis mediante MEB	80
4.2.1. Caracterización de depósitos obtenidos a una densidad de corriente de 250 A/m ²	81
4.2.1.1. Análisis químico elemental por EDS (Mapeo).....	85
4.2.2. Caracterización de depósitos obtenidos a una densidad de corriente de 600 A/m ² .	90
4.3. Caracterización de depósitos obtenidos en pruebas de macroelectrólisis, mediante difracción de rayos X	96
Conclusiones.....	100
Referencias	101

Índice de figuras

Figura 1.1. Micrografía de EAFD (imagen 10000x), modificado de (Grillo y col. 2014)	16
Figura 1.2. Aplicaciones industriales del Zn (IZA, 2015)	18
Figura 1.3. Diagramas de Pourbaix construidos mediante el software HSC versión 5.1 a) Sistema Zn-H ₂ O, b) Sistema Pb-H ₂ O para una concentración 1M de especies solubles a 25 °C.	21
Figura 1.4. efecto de la concentración de los iones OH ⁻ en la solubilidad experimental del zinc a 23° C. Modificado de (Zhang, 1996).	22
Figura 1.5. efecto de la concentración de los iones OH ⁻ en la solubilidad experimental del plomo a 23° C. Modificado de (Zhang, 1996).	23
Figura 1.6. Esquema de un sistema de electrodeposición simple. Modificado de Díaz (2008)	24
Figura 1.7. Ejemplo de depósitos dendríticos de Zn. Tomado de Otani y col. 2017.	29
Figura 1.8. Efecto de la concentración de Zn en la morfología de los depósitos de Zn obtenidos después de 40 min a una densidad de corriente de 1000 A/m ² a) 10 g/L, b) 25 g/L y c) 40 g/L. Tomado de Youcai y col. 2013	30
Figura 1.9. Efecto de la concentración de NaOH en la morfología de los depósitos de Zn obtenidos después de 40 min a una densidad de corriente de 1000 A/m ² a) 150 g/L, b) 250 g/L y c) 300 g/L Tomado de Youcai y col. 2013	30
Figura 1.10. Evolución morfológica de los electrodepósitos de Zn como una función de la densidad de carga (C cm ⁻²) (a) sin adición de Pb, (b) con adición de 207 ppm de Pb. Tomado de Otani y col. (2017)	32
Figura 1.11. Micrografías electrónicas de partículas de polvo de zinc (Justinijanović y col., 1973).....	33
Figura 2.1. (a) Sistema de tres electrodos en una celda de vidrio con chaqueta para recirculación. (b) electrodo de trabajo de disco de acero inoxidable 316 (Al316).	38
Figura 2.2. Sistema para macroelectrólisis. Electrodo de placas de Al316 en celda de acrílico.....	40
Figura 3.1. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25 °C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	44
Figura 3.2. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH con una velocidad de barrido de 5 mV/s. ...	45

Figura 3.3. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.....	46
Figura 3.4. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 30 g/L de Zn(II) en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	47
Figura 3.5. Efecto del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316, en solución 30 g/L de Zn(II) en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	48
Figura 3.6. Efecto de la concentración de Zn(II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316, a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	50
Figura 3.7. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 10 g/L de Zn, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	51
Figura 3.8. Ampliación de la zona de reducción de Zn (II) de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.7	52
Figura 3.9. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn, con una velocidad de barrido de 5 mV/s	53
Figura 3.10. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 30 g/L de Zn y 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	54
Figura 3.11. Efecto del potencial de inversión catódico en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn en 6M de NaOH a 25° C y 1000 rpm, con una velocidad de barrido de 5 mV/s	55
Figura 3.12. Efecto del potencial de inversión catódico en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 400 ppm en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.	56
Figura 3.13. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II). De los voltamperogramas presentados en la figura 3.13	57
Figura 3.14. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 400 ppm en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.....	58
Figura 3.15. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II). De los voltamperogramas presentados en la figura 3.15	59

Figura 3.16. Efecto de la concentración de Pb(II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s..... **¡Error! Marcador no definido.**61

Figura 3.17. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II). De los voltamperogramas presentados en la figura 3.17 ... **¡Error! Marcador no definido.**61

Figura 3.18. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 200 ppm de Pb en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Figura 3.19. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II). De los voltamperogramas presentados en la figura 3.19 ... **¡Error! Marcador no definido.**62

Figura 3.20. Efecto del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 200 ppm de Pb en NaOH 6M a 25° C a una velocidad de barrido de 5 mV/s..... **¡Error! Marcador no definido.**63

Figura 3.21. Efecto de la concentración de Pb (II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo Al316 en solución de 30 g/L de Zn (II) en NaOH 6M a 25° C a una velocidad de barrido de 5 mV/s..... **¡Error! Marcador no definido.**65

Figura 3.22. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn (II) 200 ppm de Pb(II), velocidad de barrido de 5 mV/s66

Figura 3.23. Ampliación de la zona de reducción de Pb (II); a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II), de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.24. **¡Error! Marcador no definido.**67

Figura 3.24. Efecto de la velocidad de rotación de un electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 30 g/L de Zn y 200 ppm de Pb en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s. **¡Error! Marcador no definido.**68

Figura 3.25. Comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25° C para un pulso de potencial de -1.36V69

Figura 3.26. Efecto de la temperatura en el comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH para un pulso de potencial de -1.36V. **¡Error! Marcador no definido.**70

Figura 3.27. Efecto de la temperatura en el comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en soluciones de 10 y 30 g/L de Zn en 6M de NaOH para un pulso de potencial de -1.36V..... **¡Error! Marcador no definido.**71

Figura 3.28. Efecto de la concentración de Pb(II) en el comportamiento cronoamperométrico obtenido con un pulso de potencial de -1.36 V sobre un electrodo de

Al316 en soluciones de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C. **¡Error! Marcador no definido.**72

Figura 3.29. Curvas adimensionales para determinar el efecto de la concentración de Pb(II) en el tipo de nucleación obtenida. **¡Error! Marcador no definido.**73

Figura 3.30. Efecto del potencial aplicado en el comportamiento cronoamperométrico en un electrodo de Al316 en soluciones de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C. **¡Error! Marcador no definido.**74

Figura 3.31. Efecto de la concentración de Pb(II) en la eficiencia de corriente registrada en pruebas de macroelectrólisis de Zn..... **¡Error! Marcador no definido.**76

Figura 4.1. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico para los aumentos que se indican en cada caso y que corresponden a depósitos sobre un electrodo de disco Al316 obtenidos mediante un barrido lineal de potencial (Tabla 2.2) a) Zn a 200x, b) Pb a 500x, c) Zn-Pb..... **¡Error! Marcador no definido.**78

Figura 4.2. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico y que corresponden a depósitos obtenidos sobre un electrodo de disco Al316 por aplicación de un pulso de potencial de -1.36 V (Tabla 2.2) a) H₂, b) Pb, c) Zn y d) Zn-Pb, todas las imágenes fueron obtenidas para aumentos de 200x..... **¡Error! Marcador no definido.**79

Figura 4.3. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico y que corresponden a depósitos obtenidos sobre un electrodo de disco Al316 por aplicación de un pulso de potencial de -1.46 V (Tabla 2.2) a) H₂, b) Pb, c) Zn y d) Zn-Pb, todas las imágenes fueron obtenidas para aumentos de 200X **¡Error! Marcador no definido.**80

Figura 4.4. Microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn; a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, y c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb y f) 400 ppm de Pb, a 1000X. **¡Error! Marcador no definido...**82

Figura 4.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn, a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb y f) 400 ppm de Pb, a 1000X. **¡Error! Marcador no definido..**84

Figura 4.6. Mapeo elemental de muestra obtenida por macro electrólisis con soluciones sin presencia de Pb. a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O. **¡Error! Marcador no definido..**85

Figura 4.7. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 20 ppm de Pb. a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O..... **¡Error! Marcador no definido.**86

Figura 4.8. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 50 ppm de Pb. a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O..... **¡Error! Marcador no definido.**87

Figura 4.9. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 100 ppm de Pb (II). a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O. **¡Error! Marcador no definido.**87

Figura 4.10. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 200 ppm de Pb(II). a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O. **¡Error! Marcador no definido.**88

Figura 4.11. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 400 ppm de Pb. a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O..... **¡Error! Marcador no definido.**88

Figura 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn, a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb y f) 400 ppm de Pb (600 A/m²)..... **¡Error! Marcador no definido.**91

Figura 4.13. Microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósito de Zn, 100 ppm de Pb a 10,000X. **¡Error! Marcador no definido.**92

Figura 4.14. Fotografías de depósitos de Zn generados por macroelectrólisis a diferentes densidades de corriente, en ausencia y presencia de Pb(II); a) Zn a 250 A/m², b) Zn a 600 A/m², c) Zn-Pb a 250 A/m² y d) Zn-Pb a 600 A/m²93

Figura 4.15. Propuesta de formación del depósito de Zn, con respecto a la concentración de Pb (II) en solución y la densidad de corriente.....95

Figura 4.16. Difracción de rayos X, para muestras obtenida por macro electrólisis, a) 0, b) 20, 50, 100, 200 y 400 ppm de Pb. **¡Error! Marcador no definido.**97

Figura 4.17. Difracción de rayos X, para depósitos obtenidos en pruebas de macro electrólisis a una densidad de corriente de 600 A/m² **¡Error! Marcador no definido.**98

Índice de tablas

Tabla 2.1. Variables experimentales usadas para microelectrólisis.....	37
Tabla 2.2. Condiciones para la obtención de imágenes por el microscopio óptico.....	42
Tabla 3.1. Valores de carga correspondientes a los picos de oxidación de Zn (A2) de los voltamperogramas de la figura 3.5.	49
Tabla 3.2. Efecto de la concentración de Pb (II) en la cantidad de depósito obtenido en pruebas de macroelectrólisis con solución de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C, 250 A/m ²	74
Tabla 3.3. Efecto de la concentración de Pb (II) en la cantidad de depósito obtenido en pruebas de macroelectrólisis con solución de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C, 600 A/m ²	75
Tabla 4.1. Valores de porcentaje de Zn, O y Pb, de las zonas de la muestra en que fueron llevados a cabo los mapeos elementales mediante EDS	89
Tabla 4.2. Resultados de análisis semicuantitativo a partir de los difractogramas de las Figuras 4.16 y 4.17.....	99

Introducción

El zinc (Zn) es un elemento ampliamente utilizado en la industria para distintas aplicaciones como por ejemplo aleaciones y galvanizado. Por lo anterior, y debido a que comúnmente el Zn proviene de un recurso no renovable como el mineral esfalerita (ZnS), se ha estudiado la recuperación de este metal a partir de polvos de horno de arco eléctrico (EAFD por sus siglas en inglés para Electric Arc Furnace Dust) y otras fuentes secundarias (IZA, 1993; Anyadike, 2014; IZA, 2018). Los EAFD son desechos de la industria del acero y por cada tonelada de acero producida se generan de 15 a 20 kg de polvos. La generación de estos desechos es importante ya que, contienen cantidades residuales de elementos con valor económico. Entre los elementos de valor se encuentra el zinc (Zn), cuyo contenido puede ser de entre 7 y hasta 40% del contenido total (Grillo y col., 2014; Khattab y col., 2017).

La recuperación del Zn a partir de EAFD está limitada por la presencia de otros elementos como el hierro (Fe), ya que cuando los polvos se disuelven en medio ácido, el Zn y Fe, que generalmente se encuentran en forma de óxidos (ZnO y Fe₂O₃) tienden a disolverse de manera conjunta. Por lo cual, se propone alternativamente a esto, el uso de un medio alcalino. Lo anterior, es también respaldado por el hecho de que en este medio es posible ahorrar hasta un 20% de la energía consumida en el proceso de electrólisis, comparado con el proceso convencional que se desarrolla en medio ácido (Gürmen y Emre 2003). Sin embargo, una limitante para el medio alcalino es la posible disolución conjunta de Zn y Pb, ya que el potencial de reducción de este último está favorecido termodinámicamente con

respecto al Zn, lo cual tendría implicaciones en el proceso de electrólisis: i) su deposición en el cátodo está más favorecida, por lo que afectaría la pureza del depósito de Zn, ii) el sobrepotencial de reducción de iones hidrógeno sobre Pb es menor que sobre Zn, lo cual tendría consecuencias para la eficiencia de corriente (Otani y col., 2017).

No obstante, hay reportes que indican que el Pb puede tener un efecto positivo cuando se utiliza en concentraciones en el intervalo de 40 ppm (Youcai y col., 2013) a 207.2 ppm (Otani y col., 2017) ya que favorece las características morfológicas del depósito de Zn.

Pruebas de lixiviación en medio alcalino han demostrado que en función de la concentración de hidróxido de sodio (NaOH), porcentaje de sólidos y temperatura, es posible obtener hasta un 92% de extracción de zinc (Al-makhadmeh y Batiha, 2018); sin embargo, al igual que se disuelve el Zn, también puede disolverse Pb con concentraciones que son función de su contenido en los EAFD.

Dado que la concentración de plomo que pudiera estar en solución, que en medio alcalino se propone es el ion $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$, es relativamente baja (<400 ppm, Gasca 2016), esto podría suprimir la necesidad de un proceso de purificación. Lo anterior, es importante dada la dificultad de separar a Zn y Pb en medio alcalino. Sin embargo, es importante conocer el efecto que puede tener en el proceso de electrólisis, aún si su concentración es baja. Por lo que se consideró importante evaluar el efecto del ion $\text{Pb}(\text{OH})_4^{2-}$ en términos de la recuperación de Zn y morfología del depósito.

Planteamiento del problema

La recuperación del zinc a partir de EAFD se ve afectada debido al contenido de óxidos metálicos de elementos considerados elementos potencialmente tóxicos (EPT). Los componentes principales de los EAFD son el zinc (Zn) y el hierro (Fe), pero también se puede encontrar en menores cantidades elementos como el plomo (Pb) y cromo (Cr); los cuales confieren a los polvos el carácter de desechos tóxicos según la norma NOM-052-SEMARNAT-2005.

El Zn puede extraerse de los EAFD mediante lixiviación alcalina, pero en este proceso también se disuelve plomo en cantidades mayores a las permitidas en la norma NOM-052-SEMARNAT-2005, que establece como concentraciones máximas, 5.0 ppm Pb, 5.0 ppm Cr. Posterior al proceso de extracción, el zinc es recuperado mediante electrólisis, en este proceso el potencial de reducción del plomo está favorecido con respecto al potencial de reducción de zinc, además la zona de reducción del zinc coincide con la reacción de HER de sus siglas en inglés para hydrogen evolution reaction), lo que afecta la eficiencia de corriente. Partiendo de reportes en los que se determinó que pequeñas concentraciones de plomo causan un refinamiento de grano en el depósito de zinc (Otani y col., 2017; You y col., 2018), se busca comprender el efecto del plomo en la recuperación del zinc con el objetivo de establecer una concentración límite o “requerida” de iones de Pb(OH)_4^{2-} para asegurar que no se afectará la eficiencia de corriente y hasta qué punto esto está efectivamente en correlación con la morfología de los depósitos.

1. Antecedentes del proceso de electrólisis del Zn

1.1. Polvos de horno de arco eléctrico (EAFD)

Los EAFD son residuos generados en la producción de acero, se estima que por cada tonelada producida de acero se generan de 15 a 20 kg de EAFD. Los EAFD son polvos que involucran partículas con diámetros menores a $10\ \mu\text{m}$, con una morfología que es predominantemente esférica, con presencia de aglomerados y una densidad de entre 1.1 y $2.5\ \text{g}/\text{cm}^3$. Detalles de esto se pueden apreciar en una micrografía (Figura 1.1) de EAFD obtenida mediante microscopía electrónica de barrido (MEB).

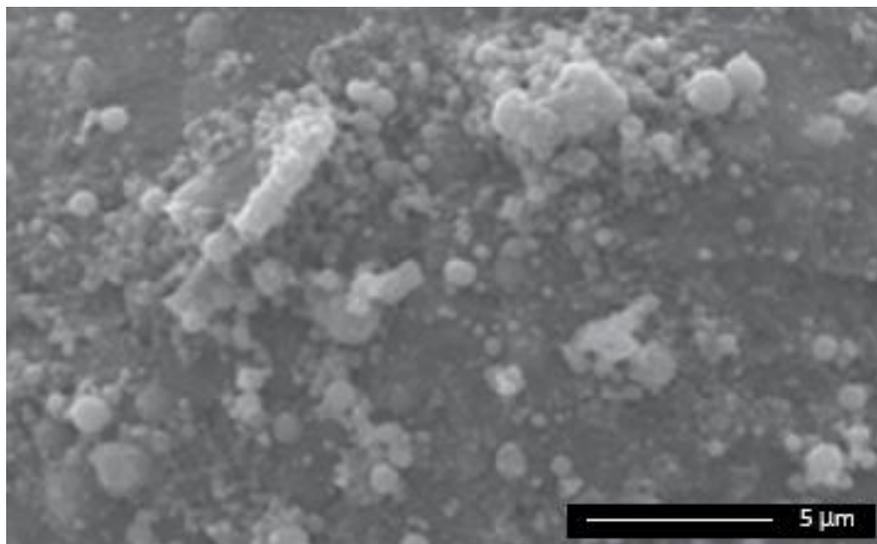


Figura 1.1. Micrografía de EAFD (imagen obtenida a un aumento de $10000\times$), modificada de (Grillo y col. 2014).

La composición de los EAFD es principalmente de óxidos, así como cloruros, fluoruros, sulfatos y sulfuros de hierro, zinc, cobre, plomo, cadmio, níquel y cromo, siendo el zinc y el hierro los de mayor concentración, ya que ambos suman una composición de entre el 50 y 60% del total de los polvos, aunque la composición y sus propiedades físicas varían con respecto al lugar y proceso en que son obtenidos (Grillo y col., 2014; Walburga y col., 2017; Al-makhadmeh y Batiha, 2018).

Los polvos de horno de arco eléctrico son considerados como residuos peligrosos debido a su contenido de elementos tóxicos tales como plomo y cromo (Martins y col., 2008; Li y col., 2010; Khattab y col., 2017). La SEMARNAT en su norma NOM-052-SEMARNAT-2005 estipula que un residuo peligroso es considerado así, si tiene características de:

- Corrosividad
- Reactividad
- Explosividad
- Toxicidad ambiental
- Inflamabilidad
- Biológico-Infeciosa

Los EAFD son considerados residuos con toxicidad ambiental porque como ya se mencionó presentan un contenido de Pb mayor a la concentración máxima permitida (DOF, 2018). Los EAFD tienen un contenido de plomo de aproximadamente 0.57 a 1.05 % en peso, o 5,700 a 10,500 ppm (St-Pierre y Piron 1986).

1.2. Recuperación de Zinc de los EAFD

El zinc es la principal razón por la que hay interés en reciclar EAFD, debido a su contenido y a su demanda, la composición estimada de zinc es de entre 7 y 40% (Martins y col., 2008; Hahn y Bojrab 2013; Khattab y col., 2017). El zinc se encuentra principalmente en la forma

de un compuesto tipo franklinita (Fe_2ZnO_4) y cincita (ZnO). A diferencia de la franklinita, el ZnO puede ser disuelto en medios básicos, en procesos de lixiviación, lo que favorece el reciclaje del zinc (Al-makhadmeh y Batiha, 2018). Debido a sus propiedades, el zinc es un elemento muy usado en la industria (Figura 1.2), sobre todo para aleaciones y galvanizado (IZA, 2015). Típicamente, el zinc proviene de un recurso no renovable, como son los sulfuros minerales, lo cual es una de las razones por lo que es necesario recurrir a técnicas de recuperación a partir de fuentes secundarias.

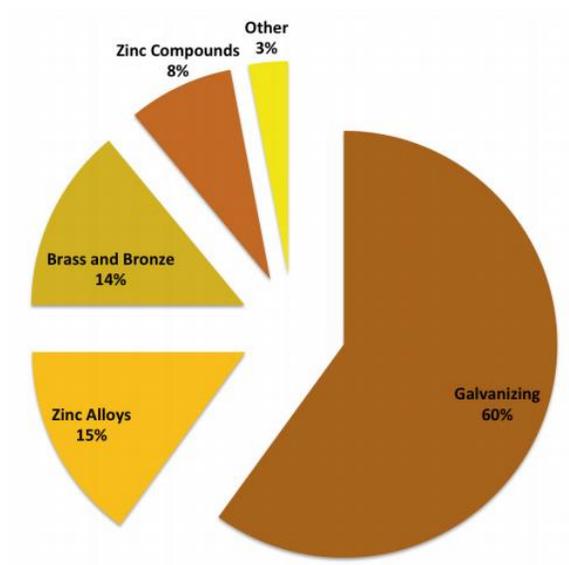
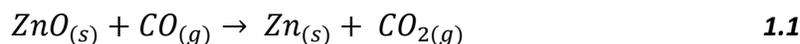


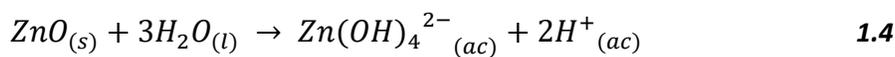
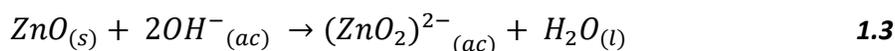
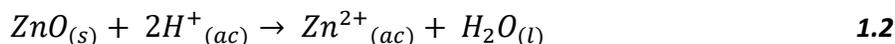
Figura 1.2. Aplicaciones industriales del Zn (IZA, 2015)

Para la recuperación del zinc a partir de lo EAFD, se hace uso de procesos hidrometalúrgicos y procesos pirometalúrgicos. Estos últimos, involucran principalmente al denominado proceso Waelz donde los compuestos de Zn reaccionan con el monóxido de carbono de acuerdo con la reacción 1.1. De manera análoga reaccionan los óxidos de plomo.



En el proceso Waelz los óxidos de metales no ferrosos como Zn y Pb se reducen selectivamente, aunque también se reducen pequeñas cantidades de óxidos de Fe. Aunque el proceso Waelz es uno de los más efectivos y usados en recuperación de Zn, este no logra una recuperación total del Zn, además de generar muchos residuos, (alrededor del 56%) según (Walburga Keglevich y col., 2017).

Los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de Zn a partir de EAFD, son procesos en los que se busca la lixiviación de Zn con el objetivo de producir iones de zinc acuosos. La lixiviación del Zn de los EAFD se puede llevar a cabo en medios ácidos o básicos, de acuerdo con la reacción 1.2 para medio ácido y las reacciones 1.3 y 1.4, para medio básico



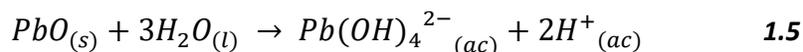
La lixiviación de ZnO en medio alcalino ha sido estudiada por diferentes autores, quienes proponen diferentes condiciones con el fin de obtener la máxima cantidad de Zn en el producto de lixiviación.

Li y col. (2010) reportan 73.4% de Zn lixiviado bajo las siguientes condiciones; 20% de sólidos (EAFD con un contenido de 10.06% de Zn) en solución 6M de NaOH durante 60 minutos a 90 °C y con una velocidad de agitación de 800 rpm. Mientras que Al-makhadmeh y Batiha (2018), lograron obtener un máximo de Zn lixiviado de 92.9%, usando solución 6 M de NaOH

y una concentración de sólidos en solución de 20 g/L (EAFD con un contenido de 25.9% de Zn) por tres horas a 60 ° C. Aunque la diferencia de Zn lixiviado entre los dos estudios es importante, la cantidad de Zn involucrada en las pruebas con mayor recuperación es también mayor, al igual que el tiempo de lixiviación. En este proceso la lixiviación de Zn ocurre de acuerdo con la reacción 1.4.

Un estudio de Mahyar y col. (2018), muestra que incluso disminuyendo la concentración de sólidos en solución a 6 g/L (sólidos con 5.91% de ZnO) con solución 4M de NaOH a una temperatura de 80°C, no se producen mejoras y que solo se alcanza 85.52% de Zn lixiviado.

Por otra parte, es importante considerar que en este proceso al igual que el ZnO, el PbO es disuelto selectivamente por el hidróxido de sodio de acuerdo con la ecuación 1.5.



En un estudio comparativo de la cinética de lixiviación de ZnO y PbO, realizado por Mahyar y col. (2018) se reporta que, bajo las condiciones de lixiviación empleadas, el Pb presenta porcentajes de recuperación muy similares a las del Zn, con valores de 72.15% para un sólido que contenía 5.32% de PbO.

En general, los reportes indican que el aumento de la temperatura y concentración del agente de lixiviación favorecen el porcentaje de Zn lixiviado, al igual que con el Pb, que presenta una solubilidad muy similar a la de Zn como se explica a continuación.

1.3. Solubilidad de zinc

Debido a su estructura electrónica al Zn le es fácil perder dos de sus electrones de valencia y dar lugar a la formación de compuestos iónicos, ya que es más reactivo que la mayoría de los metales porque es más probable que forme iones.

Cuando el zinc metálico se añade a una solución en la que hay iones metálicos, ocurre una reacción de desplazamiento, donde, los átomos de zinc forman iones que desplazan a los iones del otro metal. En el caso de reacciones en medio ácido, el zinc puede reaccionar para formar una sal y gas hidrógeno (H_2).

El zinc es termodinámicamente inestable en soluciones acuosas, la estabilidad de los óxidos e hidróxidos de zinc en soluciones acuosas depende del pH. En la figura 1.3 se presenta un diagrama de Pourbaix para el sistema Zn- H_2O a temperatura ambiente, en donde se observa que el zinc puede disolverse tanto en la zona ácida, como en la zona básica, debido a su carácter anfótero.

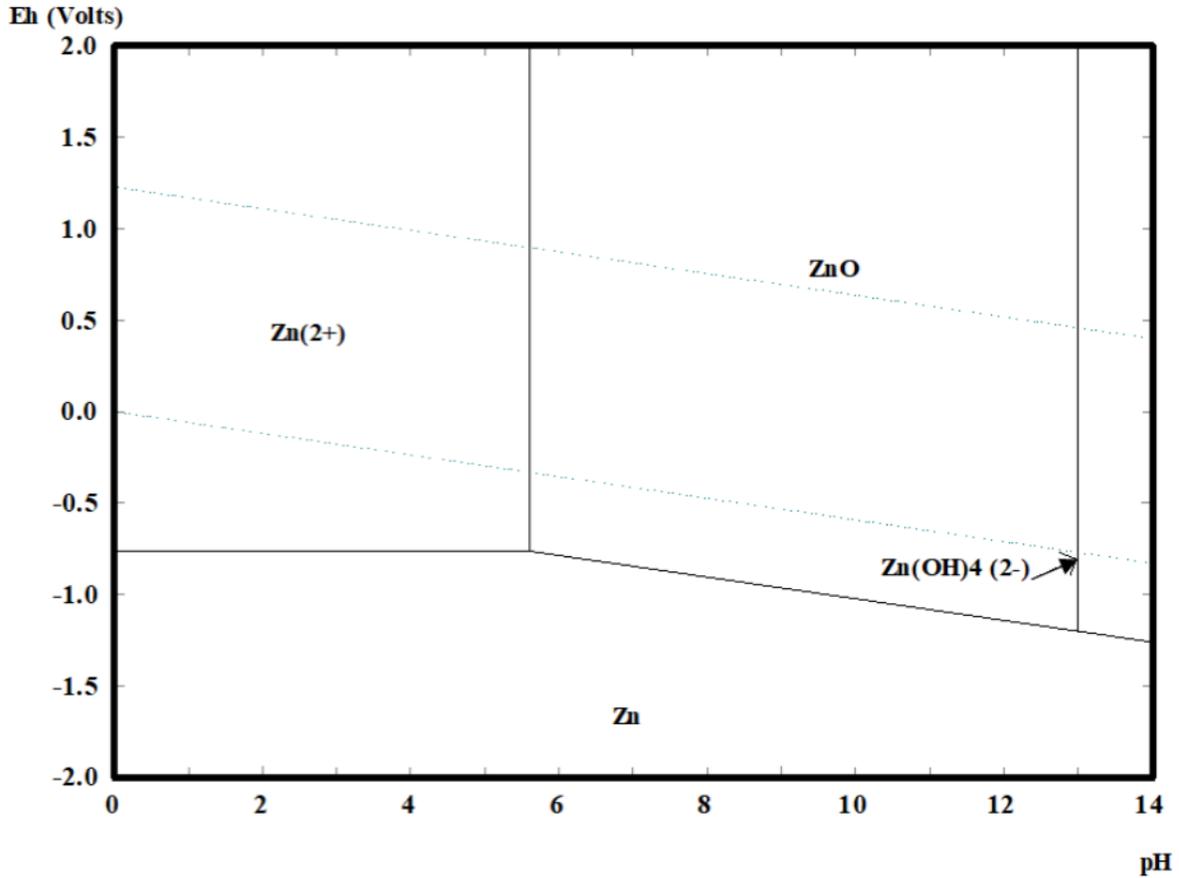


Figura 1.3. Diagrama de Pourbaix construido mediante el software HSC versión 5.1. Sistema Zn- H_2O , para una concentración 1M de especies solubles a 25 °C.

El zinc se disuelve en soluciones ácidas para formar iones de Zn^{2+} y en soluciones alcalinas se da la formación de un complejo tipo zincato $[Zn(OH)_4^{2-}]$. El zinc se disuelve con la evolución del hidrógeno en todo el intervalo de pH y para valores de entre 8.5 a 12 puede llegar a cubrirse con una película de hidróxido que inhibe la disolución.

En la figura 1.4 se puede ver la relación de solubilidad del zinc con respecto a la concentración de iones hidróxido (hidróxido de potasio en este caso) y que para concentraciones de Zn en el intervalo de 10 a 30 g/L requiere concentraciones de al menos 3 a 6 M (Zhang, 1996).

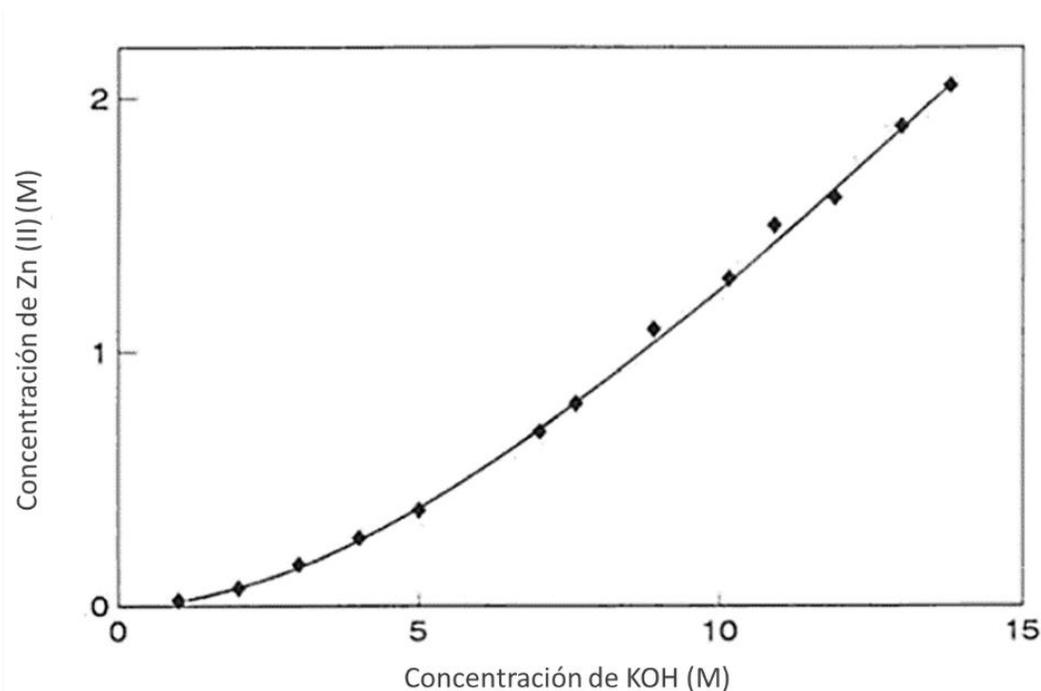


Figura 1.4. Efecto de la concentración de los iones OH^- en la solubilidad experimental del zinc a 23°C . Modificado de (Zhang, 1996).

La conductividad de la solución de una sal de zinc aumenta cuando se incrementa la concentración del Zn(II) , sin embargo, puede disminuir si la viscosidad de la solución aumenta de manera que dificulte la movilidad de las especies de Zn(II) . El coeficiente de difusión del zinc aumenta siempre que se incrementa la temperatura. Como se mencionó, aunque la solubilidad se favorece con el incremento de la concentración de iones OH^- , en el intervalo de pH de 8.5 a 12 se puede formar una película de hidróxido que inhibe la solubilidad. No obstante, la tendencia es que el aumento en pH aumenta también el coeficiente de difusión.

Al igual que el zinc, en medio alcalino el plomo forma complejos, tipo Pb(OH)_4^{2-} , cuya reducción de acuerdo a los diagramas de Eh-pH de la figura 1.5, está más favorecida desde un punto de vista termodinámico. Además, el plomo también cuenta con la capacidad de

ser solubilizado en medios ácidos (en ausencia de sulfatos) y básicos, aunque algunos medios como el ácido clorhídrico o sulfúrico solo lo atacan cuando se encuentra en altas concentraciones.

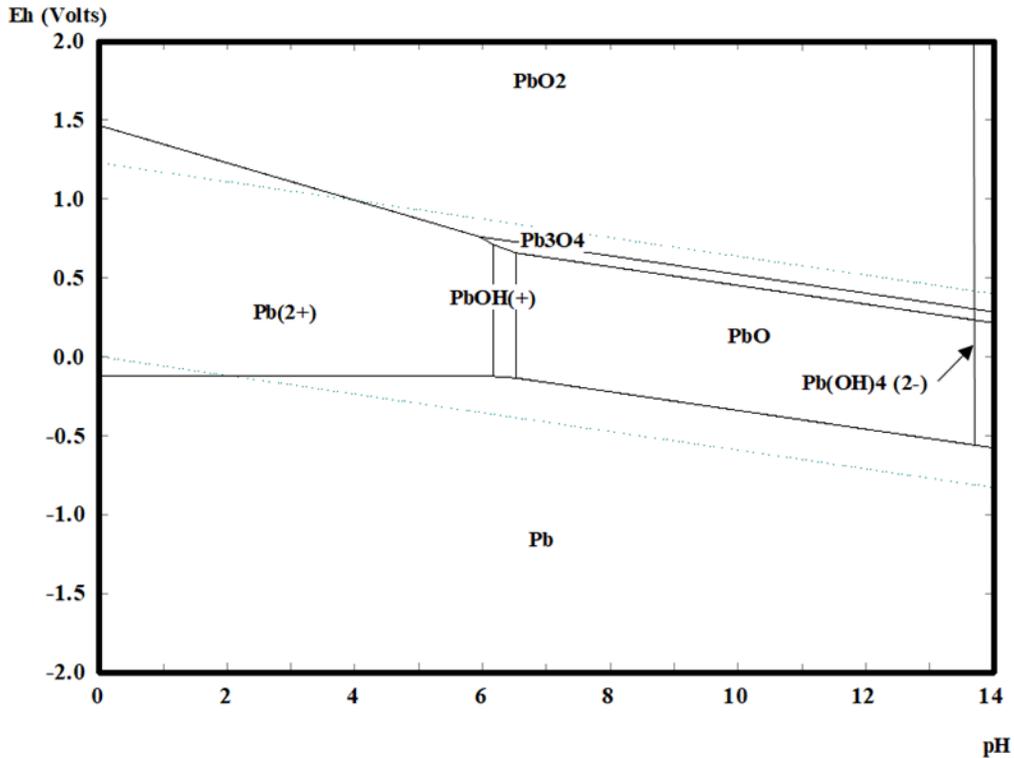


Figura 1.5. Diagrama de Pourbaix construido mediante el software HSC versión 5.1. Sistema Pb- H_2O para una concentración 1M de especies solubles a 25 °C.

Asimismo, el plomo puede ser disuelto por ácidos orgánicos y bases fuertes.

La similitud en propiedades de solubilidad es lo que hace complicada la separación del zinc y del plomo y por ende, la purificación de una solución en la que ambos estén presentes (Gray, 2006; Sancho y col., 2018; Zhang, 1996).

1.4. Electrólisis de Zn en medio alcalino

La electrólisis es un proceso que usa corriente eléctrica para oxidar y reducir especies presentes en un electrolito sobre superficies de sustratos conductores denominados ánodo y cátodo (Figura 1.5).

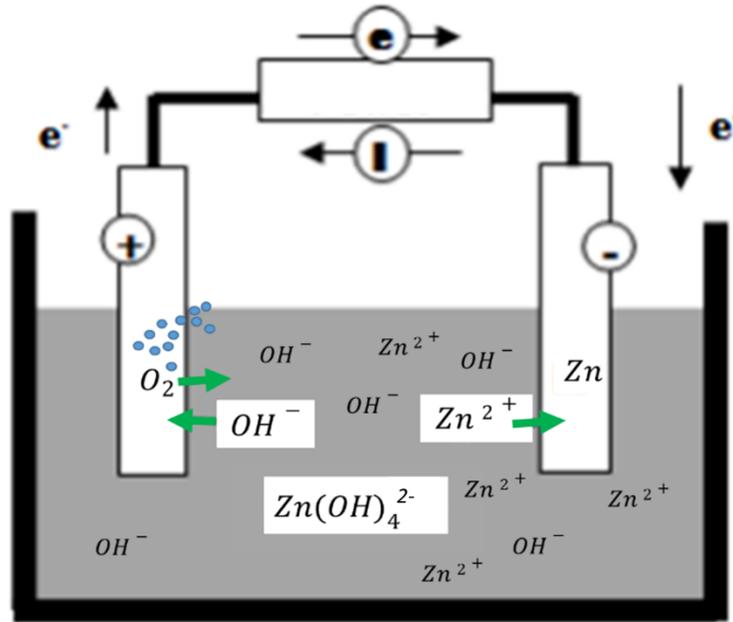


Figura 1.5. Esquema de un sistema de electrodeposición simple. Modificado de Díaz (2008)

El electrolito contiene iones de un elemento metálico que, bajo la aplicación de un campo eléctrico externo, migran al cátodo donde se descargan y pueden ser depositados como átomos sin carga.

En la electrólisis de zinc en medio alcalino, la reacción de reducción en el cátodo (ecuación 1.6) involucra la transformación del ion zincato a zinc metálico.



A su vez, hay una reacción de oxidación en el ánodo (ecuación 1.7), que corresponde a la oxidación del medio, para mantener la neutralidad eléctrica.



1.5. Efecto de Pb en la electrólisis de Zn en medio alcalino

En la etapa final de recuperación del zinc de los EAFD, por electrólisis, se puede tener también la electrodeposición de plomo, ya que es un elemento con una solubilidad similar al zinc en medio alcalino. Wong y Abrantes (2005) reportaron que la electrodeposición de Pb en medio alcalino, en solución 6M de NaOH, tiene lugar a -0.66 V, al igual que en el caso del zinc la electrodeposición de plomo es favorecida con el aumento en su concentración. De acuerdo con valores de potencial estándar de reducción, el proceso de reducción del plomo está más favorecido que el de zinc. Asimismo, esta reacción contribuye a la disminución en el porcentaje de eficiencia de corriente EC (ecuación 1.8) para el proceso de interés que es la recuperación de zinc.

$$\%EC = \frac{j_{Zn}}{j_{Total}} \times 100 \quad 1.8$$

Donde j_{Zn} es la densidad de corriente asociada al depósito de zinc y j_{TOTAL} es la densidad de corriente total aplicada.

Por otro lado, también se encuentra reportado un efecto positivo de la presencia de plomo para la recuperación de zinc debido a que, al estar favorecida la reducción de plomo sobre el cátodo este es modificado en su superficie y la nucleación de la deposición cambia. Lo anterior, modifica la morfología del depósito de zinc.

La reducción del plomo procede de acuerdo con la siguiente reacción (ecuación 1.9).



Morfológicamente, cuando se aumenta la concentración de plomo en solución, la nucleación tiende a ser instantánea, este tipo de nucleación implica que todos los núcleos se forman inicialmente en un período muy corto y posteriormente se da el crecimiento. Otro tipo de nucleación es el progresivo, donde la nucleación y el crecimiento se dan durante toda la deposición y al mismo tiempo. El modelo de Scharifker y Hills, que describe la densidad de corriente (j) para nucleación instantánea se presenta en la ecuación 1.10 y para nucleación progresiva en la ecuación 1.11.

$$j = \frac{zFD^{1/2}c\theta}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-N\pi kDt)] \quad 1.10$$

$$j = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}t^{1/2}} [1 - \exp(-AN_\infty\pi k'Dt^2/2)] \quad 1.11$$

Donde z es la carga de la especie que se deposita, F es la constante de Faraday (96484 C·mol⁻¹), c es la concentración de la especie en la disolución, D es el coeficiente de difusión de la especie, N es la densidad de núcleos, k y k' son constantes adimensionales del material depositado determinadas por la ecuación 1.12.

$$k = k' \sqrt{\frac{8\pi cM}{\rho}} \quad 1.12$$

Donde M es la masa molecular y ρ la densidad del material depositado. A partir de estas ecuaciones se puede elucidar el mecanismo de nucleación según el modelo de Scharifker y Hills, por las ecuaciones 1.13 y 1.14, para nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.

$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.9542}{t/t_{max}} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_{max})]\}^2 \quad 1.13$$

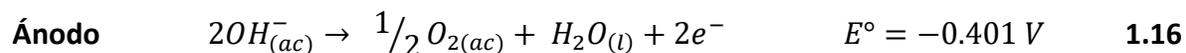
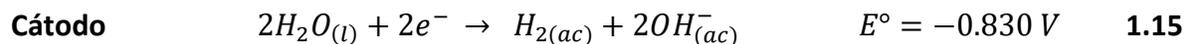
$$\left(\frac{j}{j_{max}}\right)^2 = \frac{1.2254}{t/t_{max}} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_{max})^2]\}^2 \quad \mathbf{1.14}$$

Adicionalmente, la nucleación puede ser analizada mediante la técnica de cronoamperometría al potencial del inicio de la deposición, que produce datos con los que se obtiene una curva adimensional de la relación t/t_{max} vs $(j/j_{max})^2$, en donde los valores denominados **max**, corresponden al valor de corriente y tiempo del máximo observado en un cronoamperograma. Así entonces, los datos graficados se ajustan a las ecuaciones de nucleación instantánea o progresiva (1.13 y 1.14) según los modelos de Sharifker y Hills (Ren y col., 2016).

1.6. La reacción HER en el proceso de electrólisis de zinc

La reacción HER involucra el desprendimiento del hidrógeno que se produce por la electrólisis del agua. Este proceso ha sido ampliamente estudiado debido a al interés por desarrollar sistemas de producción y almacenamiento de energías basados en un combustible no fósil, como es el caso del gas hidrógeno. Sin embargo, en diversos casos de electrólisis de metales, implica además, la disminución de la eficiencia de corriente (EC) del proceso en cuestión.

Así, es importante considerar las reacciones involucradas por electrólisis de agua en medio alcalino que conducen a la reacción de HER en el cátodo (1.15) y adicionalmente, a la reacción OER (siglas en inglés para oxygen evolution reaction) en el ánodo (1.16):



En la electrólisis de Zn, la reacción de HER puede ser considerada como reacción parásita debido a que su valor de potencial de reducción es más positivo que el potencial de reducción de Zn, por lo que es esperado que la eficiencia de deposición de Zn se vea afectada. Tal efecto ha sido corroborado en diversos trabajos (Dundálek y col., Mayhar y col. 2018), en donde se reporta que esto es debido a que la reacción de HER ocurre cerca de la densidad de corriente límite de deposición de zinc. No obstante, el desprendimiento de burbujas ascendentes de la reacción HER, mejoran el transporte de masa del ion zincato, lo que puede compensar, aunque no en su totalidad, la pérdida de eficiencia de corriente. Lo anterior, debido a que el ion zincato se mantiene más cerca de la superficie del electrodo, dando así una convección adicional al proceso. El desprendimiento de burbujas de hidrogeno afecta no solo la eficiencia y el transporte de masa, sino que también interviene en la morfología del depósito. Por otro lado, la cantidad, el tamaño y la velocidad de desprendimiento de las burbujas de hidrógeno, afecta los poros que se forman en el depósito, por lo que el área de la superficie del electrodo en la ocurre el proceso de deposición cambia el crecimiento de estos. Esto último, conlleva a oscilaciones de potencial, así como cambios en la porosidad y estructura del depósito (Nikitin y col., 2020).

1.7. Morfología del depósito de zinc

La morfología del zinc es típicamente dendrítica, que es una estructura que puede ser descrita como una analogía de un árbol con múltiples ramas (Figura 1.7). Esta forma de depósito de zinc puede ser modificada por impurezas como es el caso del plomo (Otani y col. 2017).

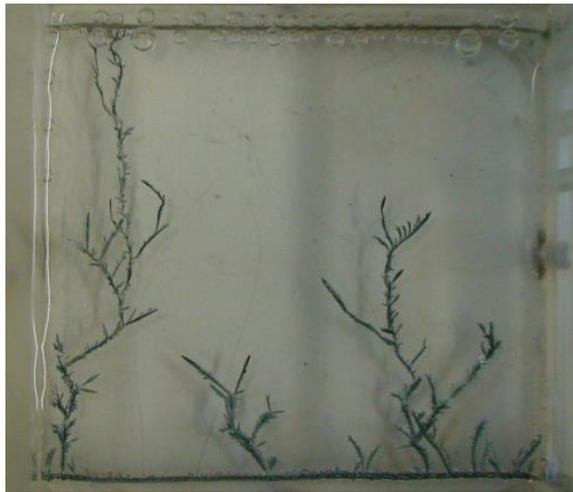


Figura 1.6. Ejemplo de depósitos dendríticos de Zn. Tomado de Otani y col. 2017.

Como se ha mencionado, la concentración de Zn en los EAFD puede variar y depende del lugar o proceso de procedencia, sin embargo, es importante estudiar cómo afecta la concentración de Zn(II) a la morfología del depósito. Según la práctica industrial la concentración de Zn(II) para los procesos de recuperación es de aproximadamente 25 a 30 g/L de Zn (Gürmen y Emre, 2003).

Youcai y col. (2013a) han reportado que la concentración de zinc tiene un efecto directamente proporcional al tamaño de las partículas en la morfología final, como se puede ver en la figura 1.8.

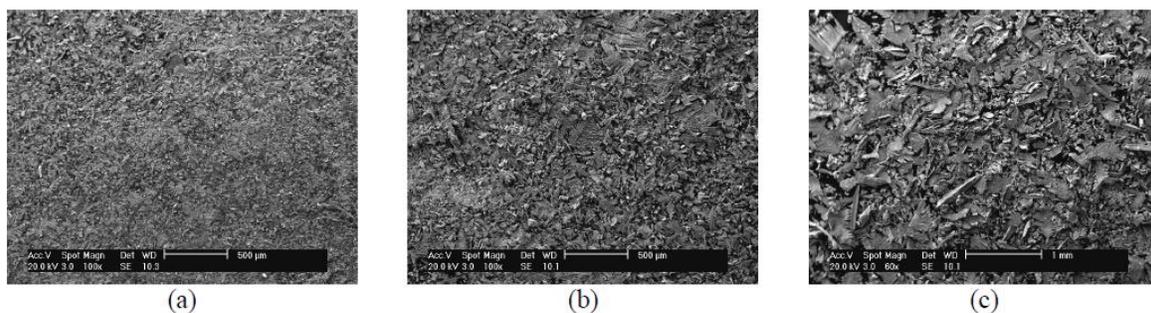


Figura 1.7. Efecto de la concentración de Zn en la morfología de los depósitos de Zn obtenidos después de 40 min a una densidad de corriente de 1000 A/m² a) 10 g/L, b) 25 g/L y c) 40 g/L. Tomado de Youcai y col. 2013a

El tamaño de partícula aumenta con el aumento de la concentración del ion zincato, lo cual es un resultado esperado ya que, la transferencia de masa es proporcional a la concentración de la especie. Por otro lado, a mayores concentraciones de zinc también se observa una mayor EC con valores de hasta 100%. Contrariamente, la concentración de NaOH, donde se hace presente un efecto de refinamiento de grano, tiene un efecto en las partículas, las cuales disminuyen en tamaño a mayor concentración de NaOH (figura 1.9).

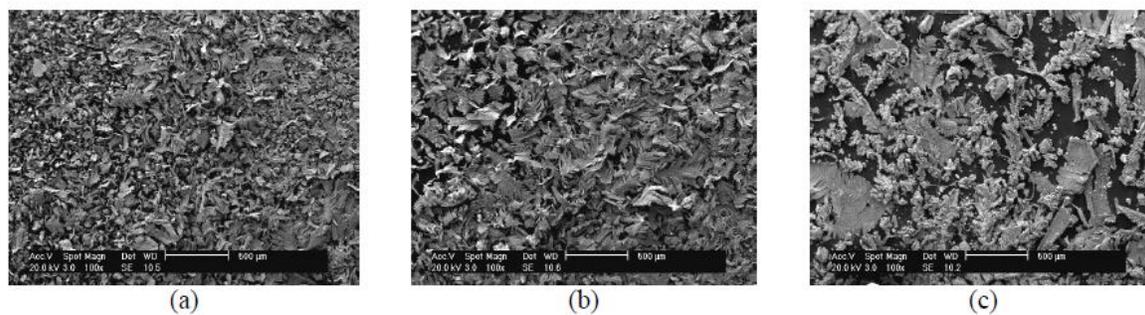


Figura 1.8. Efecto de la concentración de NaOH en la morfología de los depósitos de Zn obtenidos después de 40 min a una densidad de corriente de 1000 A/m² a) 150 g/L, b) 250 g/L y c) 300 g/L Tomado de Youcai y col. 2013a

En la electrodeposición de zinc, además de la reducción del Zn se producen la reacción de HER, que como ya se mencionó es una reacción indeseada o parásita, ya que requiere energía para llevarse a cabo. Un problema importante es que esta reacción tiende a ocurrir cerca del valor de densidad de corriente límite en la deposición de zinc y por tanto es causante de la disminución de eficiencia de corriente (Dundalek y col., 2017; Mahyar y col., 2018). A pesar de lo anterior Dundálek y col. (2017) reportaron que el aumento de las burbujas de hidrógeno favorecen el transporte de masa del ion zincato a la superficie del electrodo, favoreciendo así la reducción de Zn.

1.8. Efecto del plomo en la morfología de depósito del zinc

A pesar del carácter tóxico del plomo y de que hay normas que especifican las cantidades máximas permitidas, se ha reportado que puede ser un agente para la refinación de partículas de zinc y favorecer su electrodeposición. En la figura 1.10, se puede observar el efecto que tiene el plomo en el tamaño de partícula del zinc electrodepositado.

La adición de plomo inhibe la formación epitaxial del zinc, incluso a tiempos cortos de deposición y densidades de carga de 1 C/cm^2 . Un depósito moderado y con crecimiento uniforme durante la deposición podría indicar un cambio en el comportamiento de la nucleación. Según los datos reportados por Youcai y col., (2013), la adición de plomo disminuye el diámetro de los núcleos formados y una concentración de plomo favorable para deposición de Zn se encuentra entre 20 y 40 mg/L, siempre y cuando la concentración de Zn(II) sea de 30 a 40 g/L. Asimismo, estos autores reportan que una concentración de entre 30 a 50 mg/L de Pb(II) produce %EC de entre 95 a 98% usando una concentración de Zn(II) de 25 a 35 g/L.

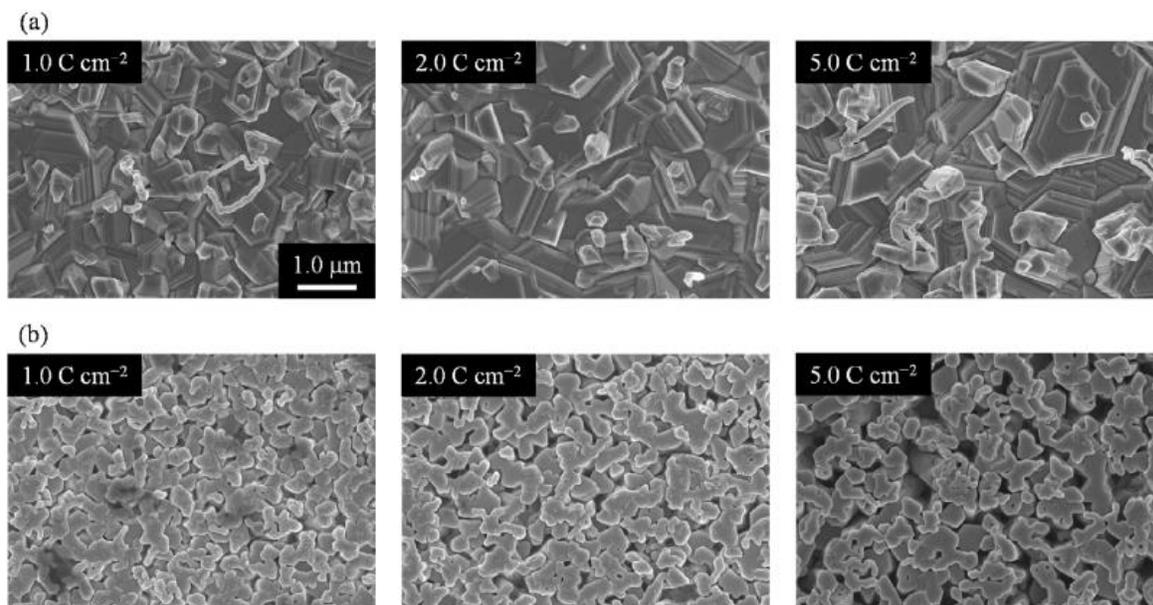


Figura 1.9. Evolución morfológica de los electrodepósitos de Zn como una función de la densidad de carga ($C\text{ cm}^{-2}$) (a) sin adición de Pb, (b) con adición de 207 ppm de Pb. Tomado de Otani y col. (2017)

Aunado a aspectos ambientales, las impurezas de plomo modifican el proceso de electrodeposición de Zn, ya que el potencial de deposición se hace más negativo en presencia de plomo (Otani y col., 2017). Con la adición de plomo se forman depósitos discretos y crecen uniformemente durante la deposición (Otani y col., 2017). Estos depósitos presentan regiones de composición de ambos elementos que se originan en la base del cátodo y regiones de crecimiento particular de Zn o Pb (You y col., 2018).

Mediante micrografías de depósitos de zinc obtenidos en presencia y ausencia de plomo, Justinijanovic y col. (1973) mostraron que se producen diferentes tipos de morfología (figura 1.11), la morfología de Zn tiene una clara tendencia dendrítica en ausencia de Pb como se muestra en la figura 1.11a.

El efecto de la concentración de Pb (298 ppm) es más pronunciado a potenciales cercanos al potencial de reducción de este elemento (figuras 1.11 b) produciendo depósitos no

dendríticos que, sin embargo, adquieren esta forma nuevamente al aplicar potenciales cada vez más negativos como se muestra en las figuras 1.11 c y d. Lo que indica que aunque el Pb juega un papel en la morfología del depósito de Zn, es necesario estudiar el rango de potencial, ya que como se observa, repercute en la forma del depósito, por ejemplo Dundálek y col., (2017) reportaron que el depósito de Zn se modifica de cristalino a dendrítico según se aumenta la densidad de corriente.

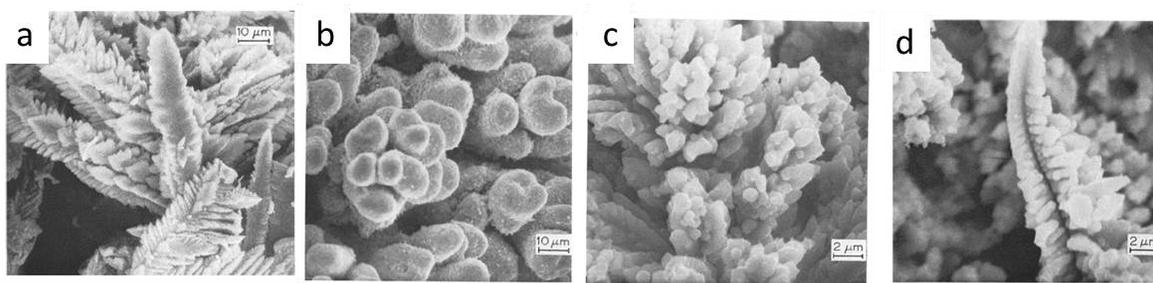


Figura 1.10. Micrografías electrónicas de partículas de polvo de zinc (Justinijanović y col., 1973)

- (a)** Depósito de solución pura de zincato obtenida en el potencial de -2.6 V (1000X)
- (b)** Depósito a partir de una solución de zincato que contiene iones de plomo -1.9 V (1000X)
- (c)** Depósito a partir de una solución de zincato que contiene iones de plomo obtenidos a -2.4 V (5000X)
- (d)** Depósito a partir de una solución de zincato que contiene iones de plomo obtenidos a -2.8 V (5000X)

Justificación

La producción de EAFD es inevitable, ya que se derivan del proceso de obtención del acero, un material de amplio uso en todo el mundo, por ello los EAFD son una fuente secundaria de obtención de zinc, ya que esto contribuye a disminuir el impacto ambiental con respecto a estos desechos. Asimismo, desarrollar procesos de recuperación de zinc es de amplio interés y por ello determinar qué efecto tiene el plomo en este proceso es relevante ya que;

i) las condiciones de solubilidad del plomo son similares a las del zinc

ii) electroquímicamente la reducción del plomo es favorecida, lo cual tiene un efecto en la eficiencia de corriente y

iii) la morfología de zinc es modificada por la presencia de plomo, bajo la hipótesis que el depósito del zinc se da en una capa de plomo sobre el electrodo.

1.9. Hipótesis

La presencia de $Pb(II)$ en procesos de electrólisis de Zn en medio alcalino, tiene un efecto positivo solo para concentraciones por debajo de 50 ppm. A esta concentración, se forma una capa de plomo sobre la superficie del electrodo sobre la cual se logra depositar el zinc. Una mayor concentración de plomo estaría afectando la eficiencia de corriente, ya que el plomo limitaría la reducción del zinc en solución. Además, como la reducción de $Pb(II)$ está más favorecida que la reducción de $Zn(II)$, el potencial de la zona de HER se desplaza a potenciales más negativos.

1.10. Objetivos

Objetivo general

Estudiar el efecto del plomo en la morfología de los depósitos de Zn y su influencia en la recuperación total de Zn en medio alcalino.

Objetivos específicos

- Realizar un estudio electroquímico de la reducción del Zn(II) y Pb(II) en medio alcalino.
- Estudiar el efecto de la concentración de Pb(II) en la morfología de depósitos obtenidos a nivel de micro y macro electrólisis.
- Estudiar el efecto de la concentración de plomo en la eficiencia de corriente.

2. Metodología para estudio electroquímico y de caracterización de depósitos

2.1. Preparación y análisis de soluciones

Para las pruebas de electrólisis se usaron soluciones sintéticas preparadas mediante la disolución de ZnO (Fermont 99.7%) en una solución de 6M de NaOH (Fermont 98.6%), para obtener concentraciones de Zn de 10 y 30 g/L, así como soluciones de Pb con concentraciones de 20, 50, 100, 200 y 400 ppm, preparadas por disolución de PbO en una solución 6 M de NaOH (Jalmek 99.5%). Todas las soluciones se prepararon empleando agua desionizada (18 M Ω).

2.2. Sistema para estudio de microelectrólisis

Para poder comprender el proceso de deposición de Zn y como el Pb le afecta, se usaron además de la concentración principal de Zn (30g/L), 0 y 10 g/L, para así poder estudiar el medio y hacer una comparación del efecto que tiene la concentración, cuando se modifican variables como temperatura (T), velocidad de rotación (rpm) y potencial de inversión negativo (λ -). De igual forma se evaluaron 6 diferentes concentraciones de Pb (0, 20, 50, 100, 200 y 400 ppm), las concentraciones de zinc y plomo fueron definidas con base en reportes en la literatura (Otani y col. 2017; You y col. 2018) y resultados obtenidos en trabajos previos del grupo de investigación (Gasca, 2020). Los cambios en temperatura y rotación se hicieron para modificar la solubilidad de la solución y favorecer la reducción de Zn, la modificación de los potenciales de inversión, tenía como objetivo determinar el potencial con mayor recuperación de Zn con la menor intervención posible de la reacción HER. El estudio de microelectrólisis se realizó bajo las condiciones experimentales, descritas en la tabla 2.1. Las diferentes variables experimentales se determinaron con el fin de obtener las mejores condiciones para la recuperación de zinc en presencia y ausencia de plomo en solución.

Tabla 2.1. Variables experimentales evaluadas en pruebas de microelectrólisis.

[Zn(II)] g/L	[Pb(II)] ppm	Potencial de inversión catódico (V/SHE)	Temperatura (°C)	Velocidad de rotación (rpm)
0, 10, 30	0, 20, 50, 100, 200 y 400	-1.66, -1.56, -1.46 y -1.36	25, 40 y 60	0, 300, 500 y 1000

Para llevar a cabo las pruebas de microelectrólisis, se montó un sistema electroquímico de tres electrodos, consistente en una celda de vidrio con chaqueta de vidrio a través de la cual se recirculó agua calentada mediante un baño de agua marca Thermo scientific AC 200. Los electrodos empleados fueron: electrodo de referencia de calomel Hg/HgCl_2 ($E^\circ = 0.24\text{V}/\text{SHE}$), contraelectrodo de grafito y como electrodos de trabajo, discos de acero inoxidable 316 (AI-316) con un diámetro de 5 mm (Figura 2.1). Los electrodos de disco de acero inoxidable fueron pulidos mecánicamente con papel de carburo de silicio (1200-2000) seguido por pulido a espejo con alúmina (partículas de $1\ \mu\text{m}$). Todos los potenciales se reportan en la escala del electrodo estándar de hidrógeno (SHE por sus siglas en inglés para Standard Hydrogen Electrode).

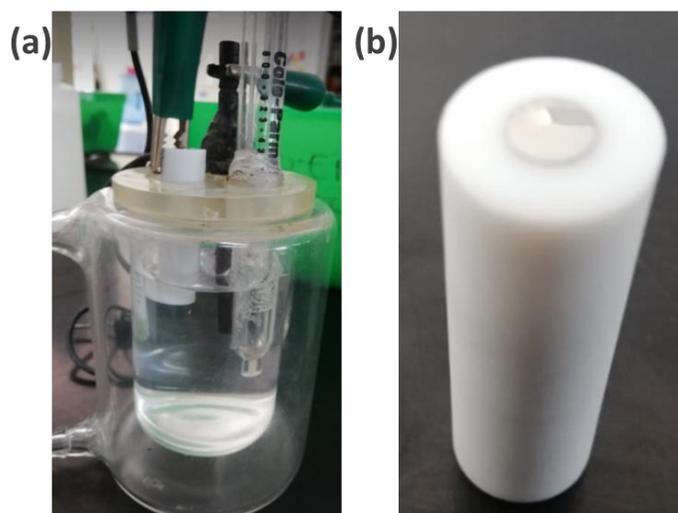


Figura 2.1. (a) Sistema de tres electrodos en una celda de vidrio con chaqueta para recirculación. (b) electrodo de trabajo de disco de acero inoxidable 316 (AI316).

Para las determinaciones electroquímicas se empleó un potenciostato AMETEK acoplado a una computadora con el software VERSA STAT 3F. Después de la determinación del potencial de circuito abierto (OCP) se realizó una evaluación del proceso de reducción de zinc en ausencia y presencia de plomo, mediante voltamperometría y cronoamperometría.

La voltamperometría cíclica es una técnica que permite caracterizar los sistemas electroquímicos mediante la información cualitativa de los procesos de transferencia de electrones y el estudio del comportamiento de un par redox. Se usó voltamperometría cíclica y lineal para estudiar los procesos de reducción de zinc y plomo, así como la zona de HER. En todas las pruebas el barrido de potencial se inició a partir de OCP hacia potenciales negativos, con una velocidad de barrido de 5 mV/s. La ventana de potencial fue establecida de forma que pudieran ser identificadas las zonas catódicas de interés. Asimismo, se realizó inversión del potencial para realizar un barrido hacia valores positivos, con el objetivo de evaluar los depósitos obtenidos mediante la oxidación anódica de estos.

Se realizaron análisis de cronoamperometría para evaluar la variación de la corriente con respecto al tiempo a diferentes valores de potencial, para lo cual se impuso durante un minuto un pulso de potencial con un valor comprendido en la zona de reducción determinada mediante voltamperometría. Esta técnica permitió establecer valores de densidad de corriente a ser evaluados en pruebas de macroelectrólisis. Asimismo, permitió obtener información sobre el tipo de depósito y nucleación, los cuales fueron evaluados mediante los modelos descritos por las ecuaciones 1.13 y 1.14. Asimismo, fue posible contrastar el tipo de depósito obtenido a tiempos cortos mediante control de potencial respecto a los obtenidos en pruebas de macroelectrólisis.

2.3. Sistema para estudio de macroelectrólisis

Para el sistema de estudio de macroelectrólisis se usaron como electrodos, placas de acero inoxidable (A1316) separadas 3 cm entre sí, colocadas en paralelo en una celda de acrílico con un volumen de 0.2 L. Por medio de este sistema se obtuvieron depósitos a partir de soluciones de Zn(II) (30 g/L), de Pb(II) (0, 20, 50, 100, 200 y 400 ppm) y soluciones conteniendo ambos iones. Para estudiar el efecto del plomo en la morfología del zinc, se realizaron depósitos en ausencia y presencia de plomo, el tiempo de depósito en la macroelectrólisis fue de tres horas y la densidad de corriente aplicada fue determinada por cronoamperometría (sección 3.2). Para estas pruebas se empleó una fuente de poder GW Instek modelo GPR-3510HD y BX PRECISION 1745 DC (Figura 2.2). Cada depósito obtenido fue enjuagado y secado usando alcohol etílico, después de retirar el depósito del cátodo, el electrodo fue pulido manualmente con papel de carburo de silicio (600 - 1200) y enjuagado con agua desionizada para ser reutilizado.

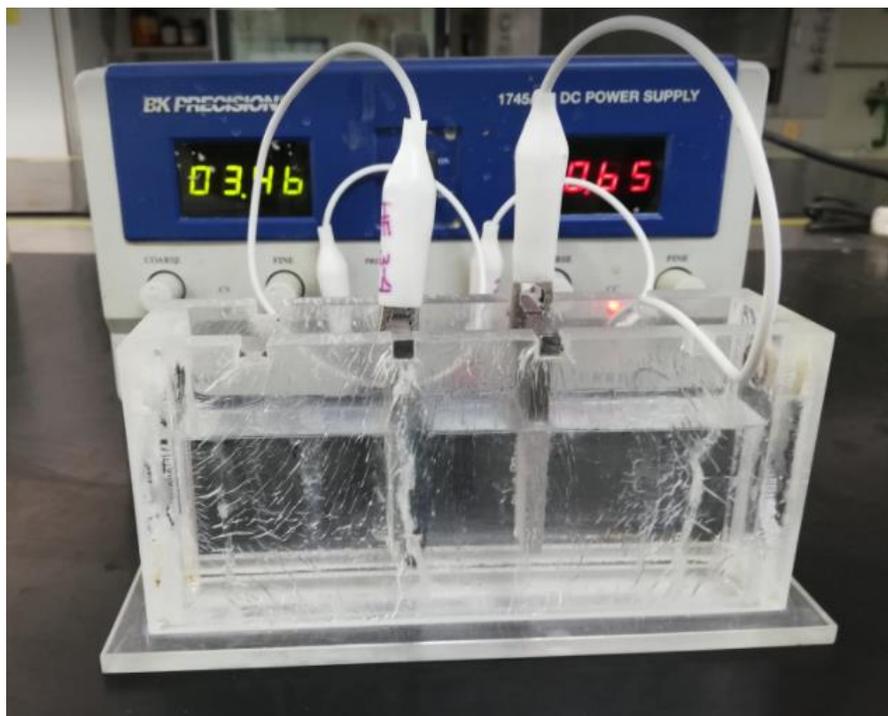


Figura 2.2. Sistema para macroelectrólisis. Electrodos de placas de Al316 en celda de acrílico.

Inmediatamente después de retirar el depósito del cátodo, se procedía a pesar el depósito seco, para hacer un análisis de comparación entre la masa experimental y la masa teórica a partir de la ley de Faraday (Ecuación 2.1).

$$m = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F} \quad 2.1$$

Dónde: **m** es la masa teórica del depósito de Zn, **I** es la corriente aplicada, **t** el tiempo que se aplicó la corriente, **M** la masa atómica del Zn, **n** el número de electrones transferidos y **F** la constante de Faraday (96485 C/mol).

A partir de la masa de depósitos obtenidos por macroelectrólisis se realizó una evaluación de los efectos de la concentración del plomo y densidades de corriente, respectivamente,

en el porcentaje de eficiencia de corriente (%EC). El dato de la masa se utilizó para calcular el valor de j_{Zn} usando la ecuación 2.1 y el %EC se determinó mediante la ecuación 1.8.

2.4. Técnicas de caracterización del sustrato de Zn para el estudio del efecto del Pb

Es necesario estudiar los depósitos de Zn macroscópicamente en cuanto a apariencia y cantidad de la recuperación de Zn, sin embargo, como se ha mencionado la morfología de los depósitos es función de las concentraciones de zinc y plomo en solución. En los depósitos de Zn la morfología predominante es dendrítica, por lo que para analizar los depósitos a escalas micro y nanométricas se debe recurrir a diversas técnicas de caracterización, para conocer morfología y composición química.

2.4.1. Microscopía óptica

Por medio de microscopía óptica se obtuvieron imágenes que revelaron la morfología de los depósitos de zinc y plomo, obtenidos en pruebas de microelectrólisis. Los depósitos fueron obtenidos por voltamperometría lineal desde el OCP hasta -1.36 V y por medio de cronoamperometría aplicando un pulso de potencial por dos minutos a -1.36 y -1.46 V, usando soluciones que contenían 30 g/L de Zn(II) y 200 ppm de Pb en medio alcalino, estas concentraciones fueron seleccionadas con base en la concentración típica de Zn (30g/L, referencia) y una la concentración de Pb(II) de observada en pruebas de lixiviación de EAFD (200 ppm, Gasca, 2016)

En todos los casos, el electrodo de trabajo de Al316 de 5 mm de diámetro, se retiró cuidadosamente de la solución y se enjuagó con alcohol para posteriormente resguardarlo en un desecador. Se obtuvieron imágenes de la morfología de los depósitos individuales de zinc y plomo, así como la mezcla de ambos, usando un microscopio Olympus modelo GX51 con analizador de imagen. En la tabla 2.2 se presentan las especificaciones para las imágenes obtenidas por microscopía óptica.

Tabla 2.2. Condiciones para la obtención de imágenes por el microscopio óptico.

Técnica	Potencial (V/SHE)	Concentración de Zn (g/L)	Concentración de Pb (ppm)
Voltamperometría lineal	OCP a -1.36	30	0
Voltamperometría lineal	OCP a -1.36	0	200
Voltamperometría lineal	OCP a -1.36	30	200
Cronoamperometría	-1.36	0	0
Cronoamperometría	-1.36	0	200
Cronoamperometría	-1.36	30	0
Cronoamperometría	-1.36	30	200
Cronoamperometría	-1.46	0	0
Cronoamperometría	-1.46	0	200
Cronoamperometría	-1.46	30	0
Cronoamperometría	-1.46	30	200

2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Los depósitos obtenidos en pruebas de macroelectrólisis se analizaron por microscopía electrónica de barrido (MEB) para determinar la morfología producida. Esta técnica hace incidir un haz de electrones sobre la muestra para obtener imágenes de la superficie de materiales conductores. También se realizó análisis químico elemental por la técnica de mapeo, por medio de Espectroscopia de Dispersión de Energía por Rayos X (EDS) acoplado al MEB. Los depósitos fueron retirados del electrodo de acero (A1316) y se realizaron cortes transversales para montar tales muestras en frío en resina Epoxi, una vez colocada la muestra en la resina se realizó un desbaste fino con lijas de grano 400 a 1200 y pulido a espejo con paño con partículas abrasivas de Al_2O_3 de 1 y 0.3 μm . Posterior a la preparación, los depósitos se caracterizaron en un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo 6610LV, con resolución nominal de 3.0 nm, filamento de tungsteno, con detector EDX libre de nitrógeno.

2.4.3. Difracción de rayos X (DRX)

Para la caracterización por medio de (DRX) de los depósitos obtenidos, el sólido fue retirado del electrodo y molido cuidadosamente en un mortero. El análisis por difracción de rayos X se realizó con la finalidad de identificar las fases cristalinas presentes, esta técnica no solo identifica los elementos presentes sino también la estructura en que estos se encuentran, por lo que se podrán identificar las diferentes especies de Zn que sean depositados. Esta técnica de caracterización se basa en la difracción de rayos X por los planos de un cristal, lo cual depende de la característica ondulatoria de los rayos X, así como del espaciamiento uniforme de los planos de un cristal. El fenómeno de la difracción puede describirse con la Ley de Bragg (Ecuación 2.2) que predice la dirección en la que se da interferencia constructiva entre haces de rayos X dispersados coherentemente por un cristal:

$$n\lambda = 2d \sin \theta \quad 2.2$$

Para obtener un resultado aproximado de los porcentajes de Zn y ZnO presentes en los depósitos caracterizados por DRX, se utilizó un análisis semicuantitativo basado en picos seleccionados. Para lo anterior, se usó un Difractómetro de Rayos X marca Bruker, modelo D8 Advance DA VINCI y para la identificación de las señales en el difractograma, así como análisis semi-cuantitativo se empleó el software Diffac.EVA Versión 5.1.

3. Estudio electroquímico de Zn y Pb en medio alcalino

3.1. Estudio voltamperométrico de Zn y Pb en medio alcalino

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica y lineal con un electrodo Al316 en soluciones alcalinas. A partir de este estudio se identificaron las zonas de reducción del medio (reacción de HER), Zn(II), y Pb(II), así como las zonas de oxidación de los depósitos obtenidos.

3.1.1. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo Al316 en solución alcalina

Con el objetivo de establecer la ventana de potencial en la que se desarrolla el proceso de HER, se obtuvo un voltamperograma lineal (Figura 3.1) realizando un barrido de potencial desde el OCP hasta un valor de potencial en donde se alcanzará la densidad de corriente límite de este proceso (C1), lo cual ocurrió a un valor de -1.66 V. Asimismo, se observó que esta reacción comienza a ser relevante a partir de -1.15V.

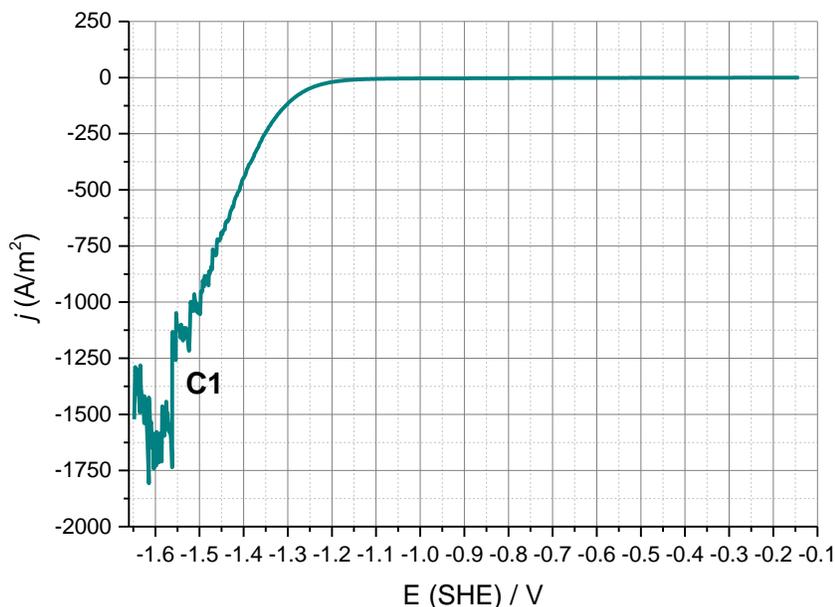


Figura 3.1. Comportamiento voltamperométrico de reducción de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25 °C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Dado que la solubilidad del NaOH es función de la temperatura y dada la alta concentración empleada, se consideró importante evaluar el efecto de este parámetro. Así entonces, en la Figura 3.2 se presentan resultados obtenidos a temperaturas en el intervalo de 25 a 60 °C, en donde se observa que la temperatura favorece la reacción de HER (C1) ya que la densidad de corriente aumenta y el potencial de reducción tiene un ligero desplazamiento positivo.

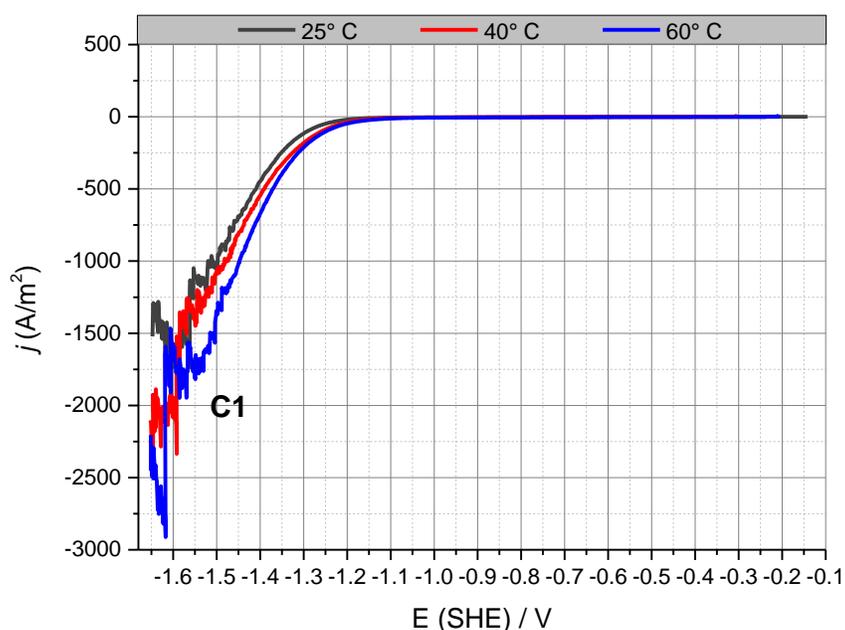


Figura 3.2. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de reducción de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Debido a la formación de burbujas de hidrógeno sobre la superficie del electrodo, la señal voltamperométrica sufre perturbación y se genera ruido en la señal, lo cual impide establecer con claridad una densidad de corriente límite a valores de potencial más negativos de -1.5 V. No obstante, es posible observar que hay un incremento en la densidad de corriente de reducción con el incremento de la temperatura.

Para evaluar los efectos de transporte de masa en el proceso de HER, se obtuvieron voltamperogramas lineales del electrodo de Al316 en una solución 6M de NaOH a 25° C a diferentes velocidades de rotación del electrodo y para un intervalo de potencial de OCP a -1.46 V. En la figura 3.3 se puede observar que el potencial de la zona HER (C1) se hace más negativo, pero se observa que, aunque la densidad de corriente disminuye al aumentar la velocidad de rotación del electrodo, hay una diferencia mínima en la densidad de corriente entre las diferentes velocidades de rotación evaluadas.

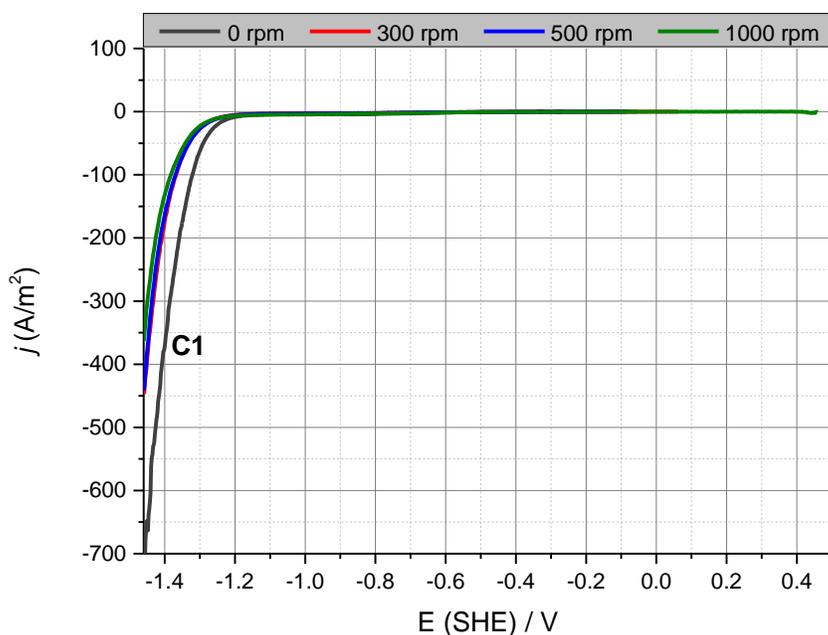


Figura 3.3. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico de reducción obtenido en solución 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

3.1.2. Estudio voltamperométrico de Zn en medio alcalino

Para la identificación de la zona de reducción del ion $Zn(OH)_4^{2-}$ (referido ya solo como Zn(II) a partir de este punto) se obtuvo un voltamperograma cíclico usando un electrodo Al316

en una solución de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25° C, con un potencial de inversión de -1.56 V, el cual se presenta en la figura 3.4.

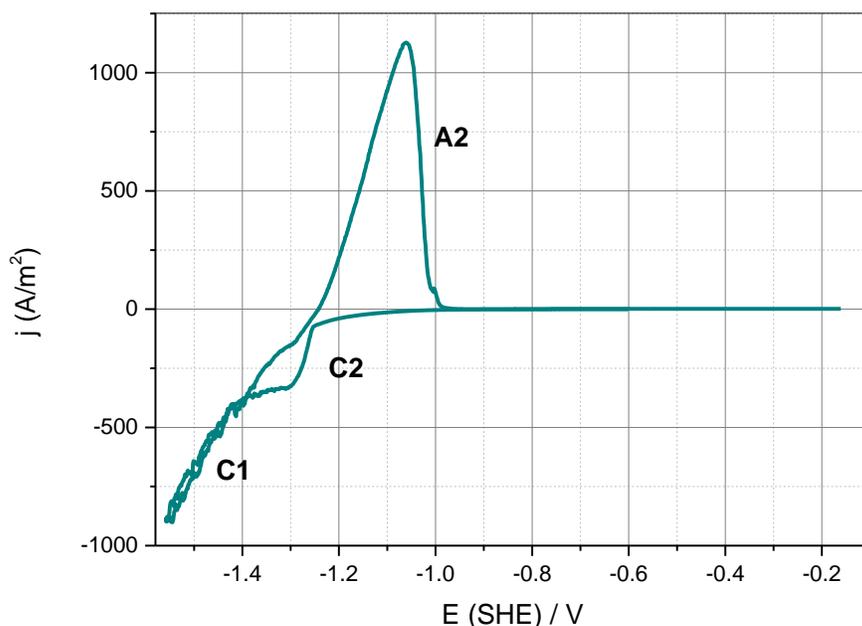


Figura 3.4. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 30 g/L de Zn(II) en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Según el diagrama de Pourbaix, bajo condiciones estándar, la especie Zn(II) es estable a potenciales más positivos que -1.2 V, por lo que se requieren potenciales más negativos a este valor para obtener Zn metálico. Sin embargo, esta reacción coincide con la reacción de HER (C1) según lo mostrado en los voltamperogramas de las figuras 3.1 a 3.3. No obstante, la reducción de Zn(II) a Zn metálico (C2) parece estar definida por una densidad de corriente límite a un potencial de alrededor -1.3 V, que es seguida por la reacción de HER. Al invertir el potencial a valores positivos, se aprecia un pico anódico A2 que correspondería a la oxidación del depósito de Zn obtenido en C2.

El hecho de que el pico A2 sea ancho se atribuye a que posiblemente hay contribución del proceso HER, es decir, oxidación del hidrógeno generado en C1 y que pudo quedar atrapado en el depósito de Zn. Para estudiar el efecto de HER en la reducción del Zn (II), se obtuvieron voltamperogramas a diferentes potenciales de inversión negativos (E_{λ^-}), -1.36, -1.46 y -1.56 V. Los resultados de estas pruebas (la figura 3.5) muestran cierta irreproducibilidad en la densidad de corriente límite de C2, lo cual se atribuye a una generación no uniforme de burbujas de H_2 en la superficie del electrodo que desafortunadamente, fue difícil controlar durante experimentos en los que no se agitó el electrodo.

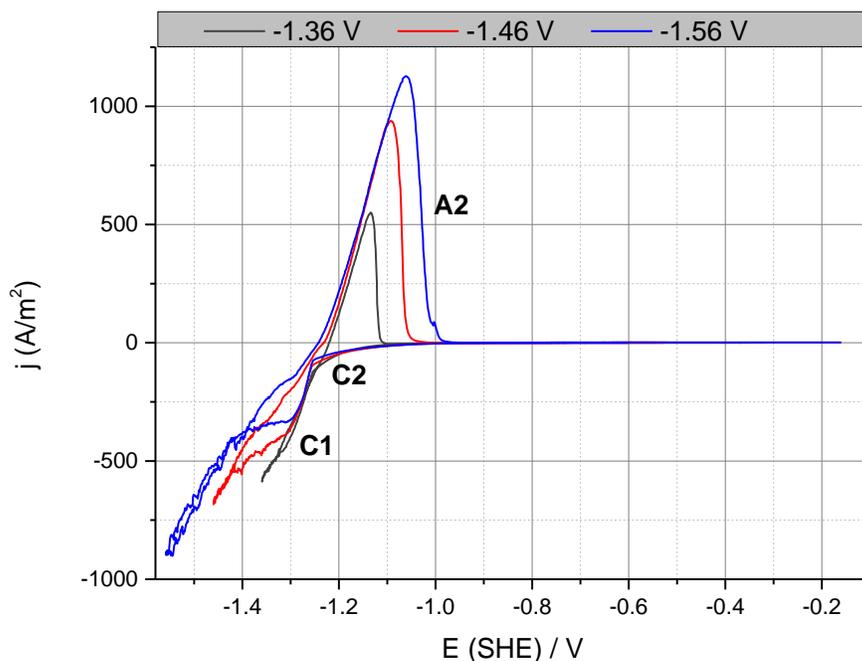


Figura 3.5. Efecto del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316, en solución 30 g/L de Zn(II) en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Cuando se modifica E_{λ^-} es apreciable un incremento en la densidad de corriente de los picos de oxidación A2 (figura 3.5), lo cual es atribuido a la contribución del proceso HER. Para

conocer con mayor detalle el efecto de esta reacción al modificar $E_{\lambda-}$, se evaluó el valor de la carga involucrada, que fue obtenida por integración del área asociada a los picos A2 y los resultados se presentan en la tabla 3.1. El incremento de carga observado es de aproximadamente 0.1 C por cada 0.1 V. De acuerdo con la velocidad de barrido y estimaciones de la densidad de corriente asociada, habría una contribución de aproximadamente 250 A/m² cada 0.1V. Por lo que, a partir de la densidad de corriente límite de Zn que se observa, la contribución en densidad de corriente atribuida al hidrógeno podría substraerse de este valor.

A partir de estos resultados se determinó usar un valor de $E_{\lambda-}$ de -1.47 V para la reducción de Zn (II), ya que a -1.36 V se podría estar limitando la zona de reducción y a -1.56 V se tendría una mayor contribución de HER que resultaría perjudicial para la eficiencia de corriente.

Tabla 3.1. Valores de carga correspondientes a los picos de oxidación de Zn (A2) de los voltamperogramas de la figura 3.5.

E (V)	Carga (A.s)
-1.36	0.052
-1.46	0.158
-1.56	0.264

En la figura 3.6 se presentan los resultados del comportamiento voltamperométrico de un electrodo Al316, a diferentes concentraciones de Zn(II). La densidad de corriente de oxidación del proceso A2 aumenta con el incremento en la concentración de Zn(II) de 10 a 30 g/L.

El proceso HER se modifica en los tres casos, observándose que el sobrepotencial para esta reacción es más negativo en presencia de Zn(II). La reducción de Zn(II) se favorece a una

concentración de 30 g/L y logra apreciarse una densidad de corriente límite a un potencial de -1.3 V.

Por el contrario, a una concentración de 10 g/L de Zn(II) se observa que hay una predominancia del proceso HER, aunque con un mayor sobrepotencial involucrado. El proceso A2 denota que se genera un depósito de Zn, pero como ya se mencionó, esto está limitado por la reacción de HER.

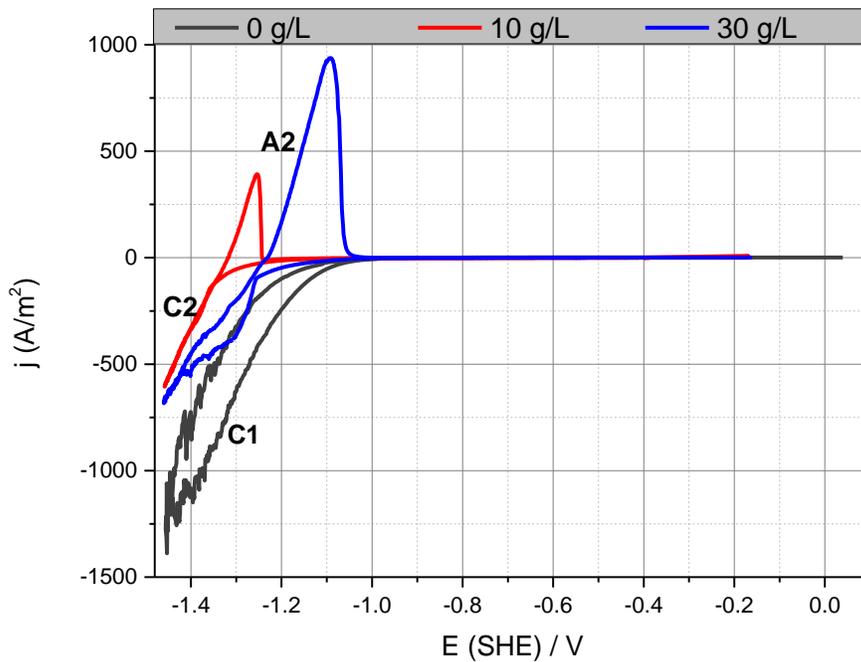


Figura 3.6. Efecto de la concentración de Zn(II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Dado que la solubilidad de Zn(II) en medio alcalino depende de una alta concentración de NaOH en el medio, se consideró importante evaluar el efecto de la temperatura (25, 40 y 60° C), ya que se prevé que un incremento puede favorecer la solubilidad del complejo

formado, evitando así su posible precipitación. Aunque como se muestra en la figura 3.7 esto también favorece la reacción de HER.

Se observó un incremento en la densidad de corriente de oxidación (A2) solo a temperatura mayor de 40 °C y en ningún caso se observó una densidad de corriente límite para la reducción del Zn(II), por lo que esto indicaría predominancia de la reacción de HER.

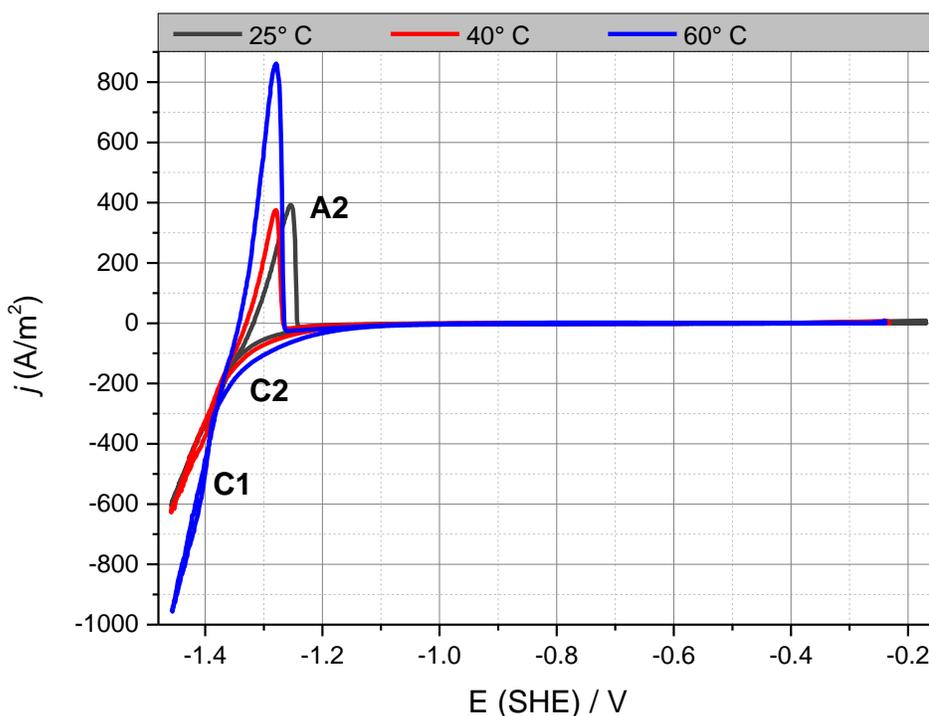


Figura 3.7. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 10 g/L de Zn, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

En la figura 3.8 se presenta una ampliación de la zona de reducción, en donde se observa que hay un aumento en la densidad de corriente para C2, a mayor temperatura. La inflexión del gráfico para una temperatura de 60 °C muestra que la reducción de Zn (II) es más

pronunciada. Por lo que, esto indicaría que si hay un efecto de la temperatura en A2 atribuible a una mayor oxidación de Zn.

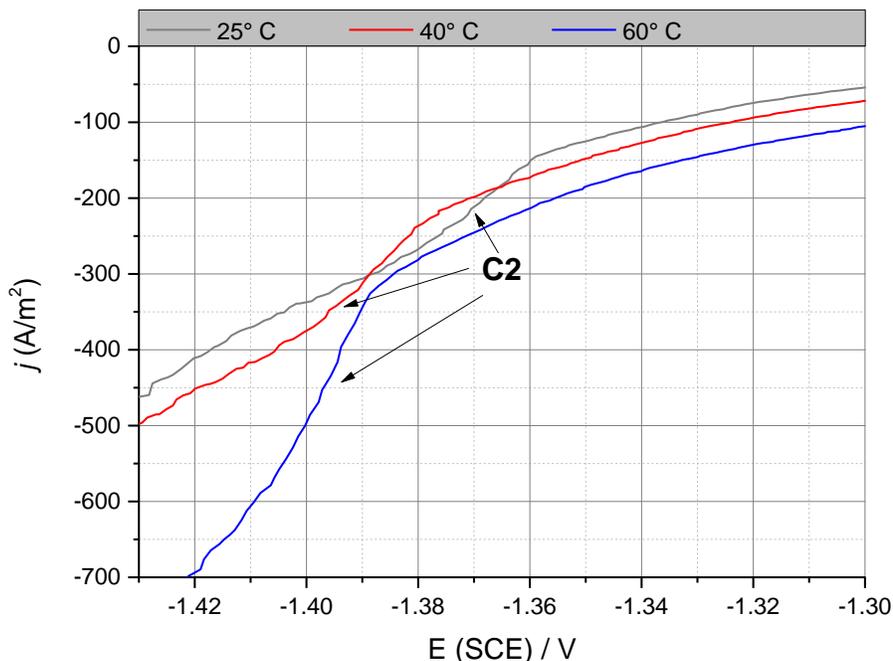


Figura 3.8. Ampliación de la zona de reducción de Zn (II) de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.7.

Aunque el incremento de temperatura favorece el proceso de HER, también es posible considerar que el incremento en corriente de C2 está en relación con que un incremento de temperatura favorece la solubilidad tanto de NaOH como Zn (II) y por lo tanto una mayor disponibilidad de las especies para reducirse.

Para una concentración de 30 g/L de Zn (II) (figura 3.9), el efecto de la temperatura es evidente tanto en el proceso C2 como en A2, en este caso para 40 y 60 ° C, los picos de oxidación A2 alcanzan densidades de corriente similares, por lo que el efecto de la temperatura es más notorio a bajas concentraciones, lo que confirmaría que el aumento en

la temperatura favorece la solubilidad. Aunque también se considera que, en este caso, el ancho del pico A2 parece estar más en relación con la reacción de HER y este efecto se magnifica al incrementar la temperatura.

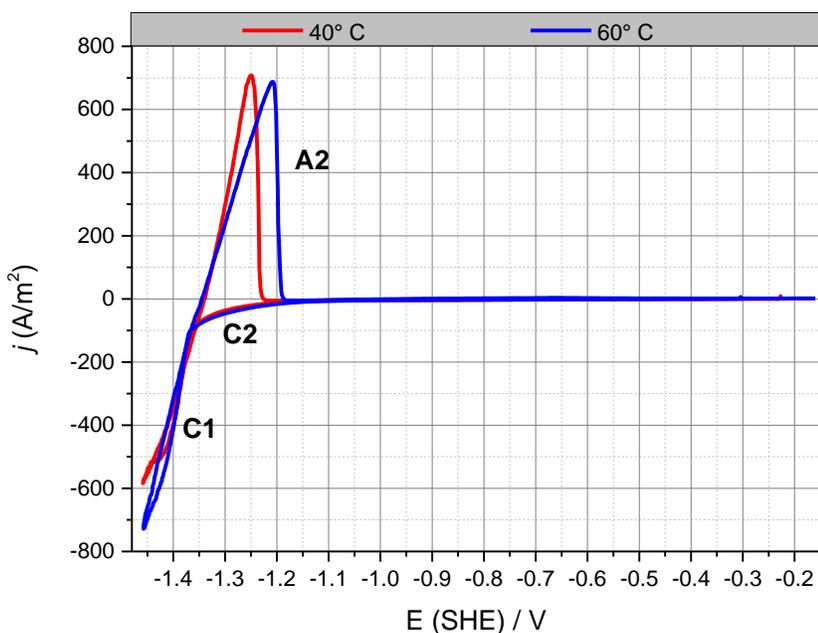


Figura 3.9. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

A continuación, se presentan resultados de pruebas realizadas variando la velocidad de rotación del electrodo Al316 con el fin de favorecer la difusión del Zn (II) en la solución y aumentar su disponibilidad en la superficie del electrodo. En la figura 3.10 se muestran los resultados obtenidos para un potencial de inversión de -1.46 V, en este caso con velocidades de rotación que van de 0 a 1000 rpm.

Se observó un aumento en la densidad de corriente a medida que la velocidad de rotación era mayor, por lo que se puede establecer que, aunque la reacción de HER tiene efecto en

la densidad de corriente, la reducción de Zn(II) es favorecida al incrementar temperatura y velocidad de rotación del electrodo, ya que se traduce en una mayor disponibilidad del Zn(II) para reducirse en la superficie del electrodo. La concentración de la solución es por supuesto importante, pero también se podrían obtener buenos rendimientos de recuperación a mayor temperatura y velocidad, en bajas concentraciones de Zn.

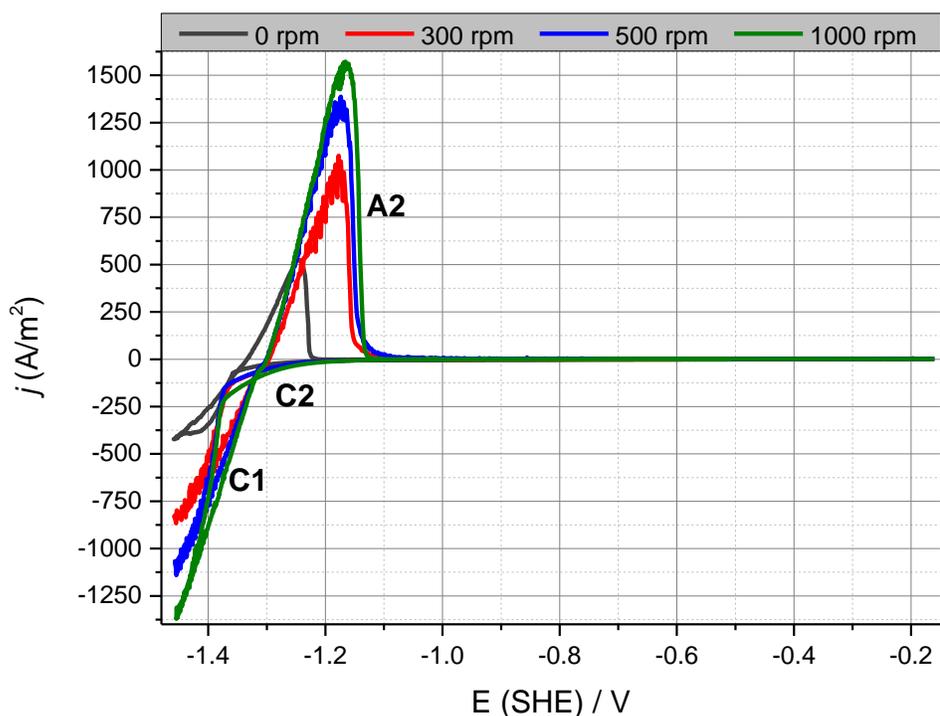


Figura 3.10. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 30 g/L de Zn y 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Cabe señalar que en los experimentos se detectó presencia de burbujas en la superficie del electrodo, las cuales disminuyeron de tamaño y cantidad debido a la agitación. También se pudo identificar que la agitación favorece la reproducibilidad de los experimentos, lo cual

se atribuye a un efecto de mezclado de la solución durante todo el tiempo que duran las pruebas.

Aunque un incremento en la concentración de Zn(II) disminuye el efecto de la reacción de HER, esta sigue siendo relevante, por lo que se consideró importante evaluar nuevamente el efecto del potencial de inversión, esta vez con agitación de 1000 rpm. En la figura 3.11 se presentan resultados de voltamperometrías obtenidas con un electrodo de Al316 en una solución de 30 g/L de Zn (II) en NaOH 6M, agitación de 1000 rpm y potenciales de inversión en el intervalo de -1.31 a -1.46 V, a 25 °C. Se observó una densidad de corriente límite de reducción de Zn(II) a partir de -1.36 V. Por otro lado, el pico de oxidación A2 al igual que la corriente de reducción C2 se magnifican a medida que el potencial es más negativo.

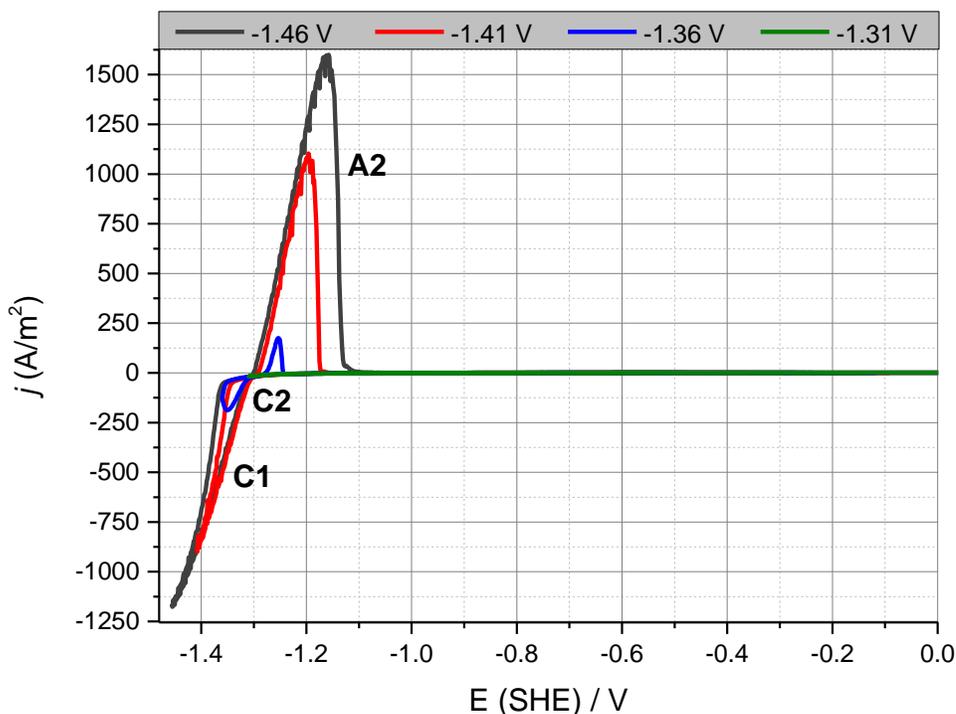


Figura 3.11. Efecto del potencial de inversión catódico en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn en 6M de NaOH a 25° C y 1000 rpm, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

3.1.3. Estudio voltamperométrico de Pb (II) en medio alcalino

Al igual que con el Zn, se realizó un estudio voltamperométrico de la reducción de Pb(OH)_4^{2-} (referido ya solo como Pb (II) a partir de este punto). Para ello se usó también un electrodo Al316 en solución de 400 ppm de Pb (II) en 6M de NaOH. Se evaluaron diferentes potenciales negativos de inversión, con valores de E_{λ} de -1.46, -1.41, -1.36 y -1.31 V. En la figura 3.12 se presentan los resultados obtenidos y al igual que en la figura 3.5, los resultados muestran que en este caso también hay efecto de la reacción de HER, ya que el pico correspondiente a la oxidación del Pb depositado (A3), sufre modificaciones con el valor de E_{λ} estudiado.

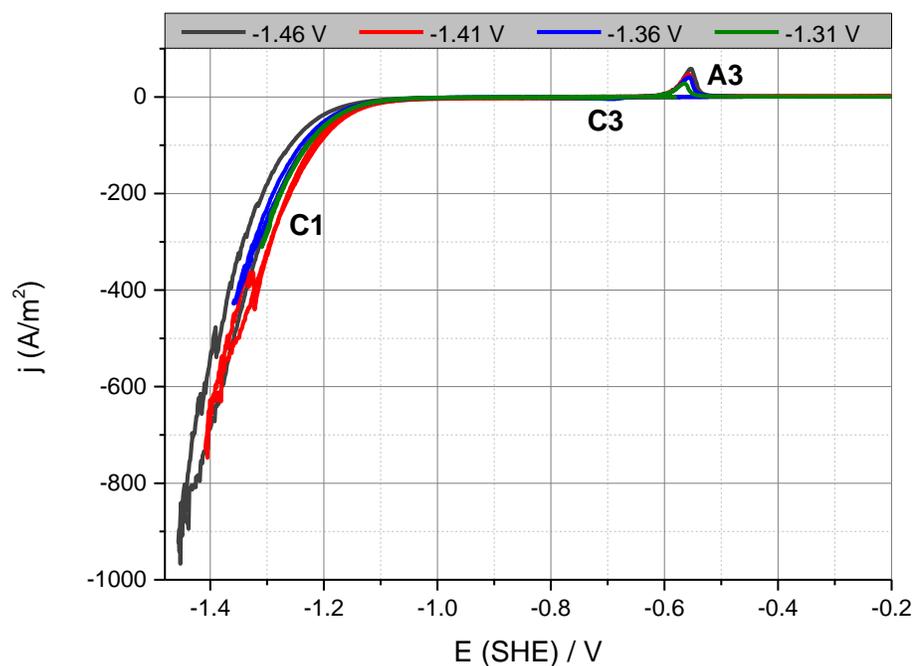


Figura 3.12. Efecto del potencial de inversión catódico en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 400 ppm de Pb (II) en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

En la figura 3.13 se presentan ampliaciones de los picos de reducción y oxidación C3 y A3, respectivamente. La reducción de Pb(II) inicia en un potencial de -0.67 V y aunque se observa una ligera variación en la densidad de corriente de C3, eso no explica el aumento en densidad de corriente observado en A3 al modificar el potencial de inversión, por lo que esto implica que hay una contribución de otro proceso, que en este caso solo puede ser atribuible a la reacción de HER.

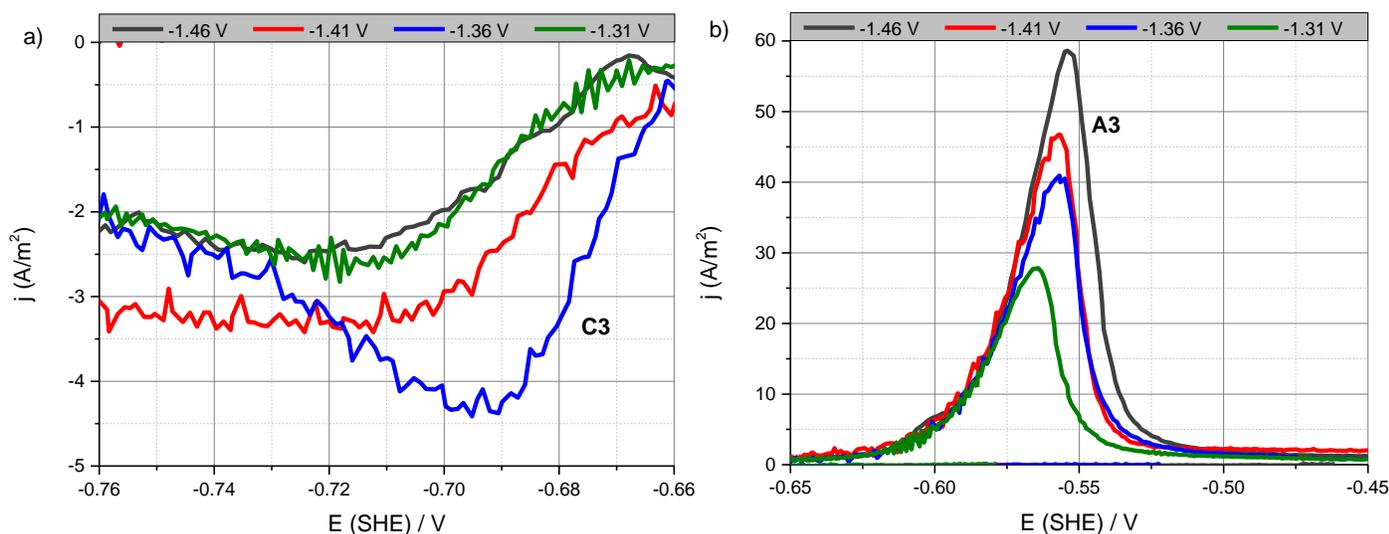


Figura 3.13. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb identificadas en los voltamperogramas presentados en la figura 3.12

A continuación, se presentan los resultados obtenidos al evaluar el efecto de la temperatura, para lo cual se obtuvieron voltamperogramas en una solución de 400 ppm de Pb (II) a 25, 40 y 60° C. En los voltamperogramas de la figura 3.14 se observa que la densidad de corriente de reducción C1 se incrementa, lo cual está en línea con el efecto del Pb depositado en el electrodo, que como se ha reportado anteriormente favorece la reacción de HER (Mahyar y col. 2018; Wong y Abrantes 2005).

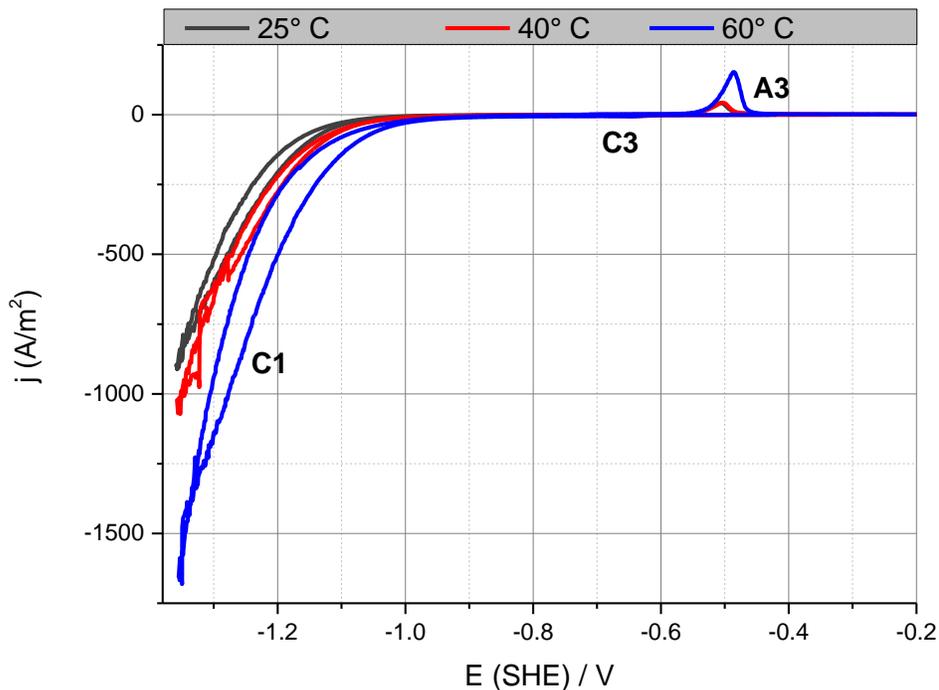


Figura 3.14. Efecto de la temperatura en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 400 ppm de Pb(II) en 6M de NaOH a 25° C para una velocidad de barrido de 5 mV/s.

En el barrido inverso se observa el pico A3 de oxidación del Pb depositado en el electrodo. En cuanto al efecto de la temperatura en el proceso, al igual que para el Zn, el incremento de la temperatura produce un aumento en la densidad de corriente, que también podría estar asociado a una mejora de la solubilidad de Pb(II).

Con el objetivo de tener un mayor detalle de este proceso, se presenta una ampliación de los procesos de reducción y oxidación (Pb(II)/Pb) en la figura 3.15. Se observa que, a todas las temperaturas evaluadas, el proceso de reducción es similar, aunque a 60 °C se define mucho mejor la densidad de corriente límite de reducción C3. Esto último, se atribuye a que a mayor temperatura también pudiera favorecerse una mayor solubilidad del Pb (II).

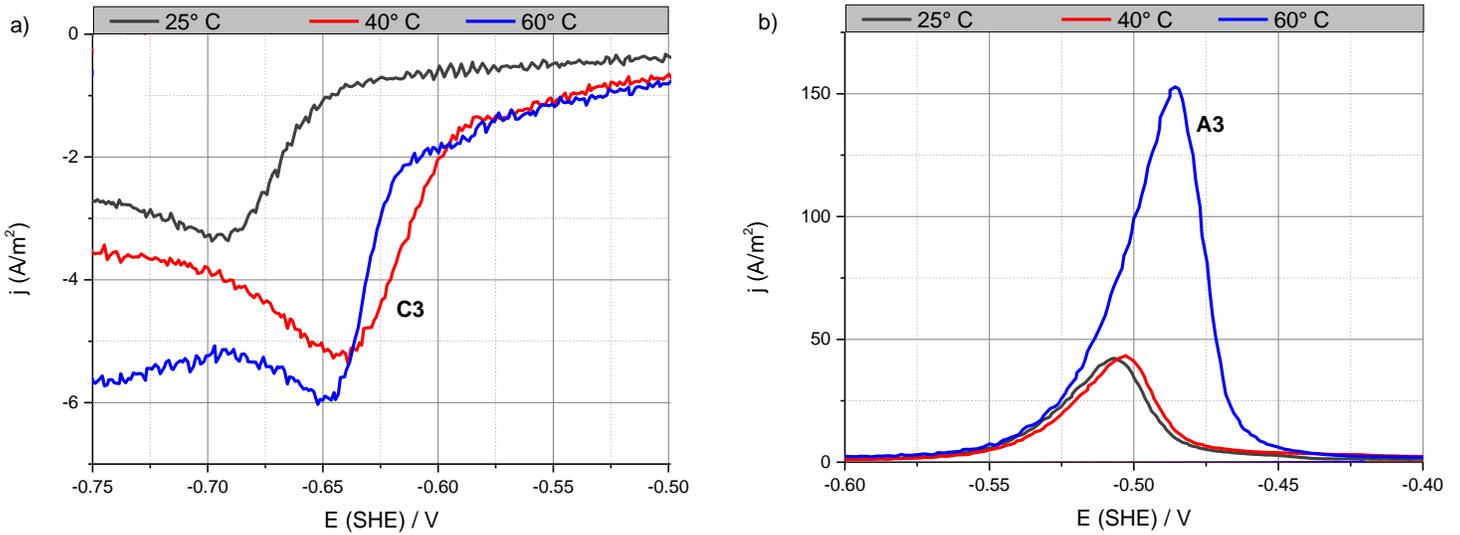
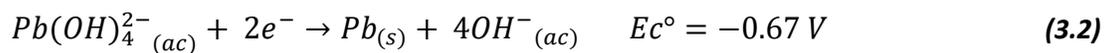


Figura 3.15. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb identificadas en los voltamperogramas presentados en la figura 3.14

Contrariamente, el pico de oxidación A3 se incrementa considerablemente con el aumento en la temperatura, lo cual se pensó podría estar relacionado con una contribución adicional a la reducción electrolítica de Pb (II). Por lo que se analizó la posibilidad de contribución por reducción química de Pb(II) mediante el hidrógeno generado en la reacción de HER, de acuerdo con la reacción 3.1



La reducción del complejo $Pb(OH)_4^{2-}$ a Pb mediante la acción de hidrógeno, ya ha sido reportada por Wong y Abrantes 2005, e involucra la reacción de reducción 3.2 y la reacción de oxidación 3.3. Asimismo, a partir de cálculos de potencial (ec. 3.4), se determinó que el proceso sería termodinámicamente posible, pero un análisis más detallado de tal proceso se encuentra fuera del alcance de este trabajo.



$$E^\circ = E_c^\circ - E_a^\circ = 0.16 V \quad (3.4)$$

Al evaluar el efecto de la concentración de Pb(II), se encontró que hay un aumento en la densidad de corriente de reducción C3 al incrementar la concentración de este ion (figura 3.16). De igual manera, se observa un incremento en la densidad de corriente de A2, lo cual se puede evaluar más claramente en la figura 3.17, donde se presenta una ampliación de los picos de reducción y oxidación, C3 y A3 respectivamente. Aunque el resultado es el esperado, no se observó una tendencia de aumento proporcional con el incremento en la concentración de Pb(II). No obstante, ayudará a contrastar como se modifica el comportamiento cuando se tiene una reducción conjunta de Zn(II) y Pb(II), resultados que se presentan más adelante.

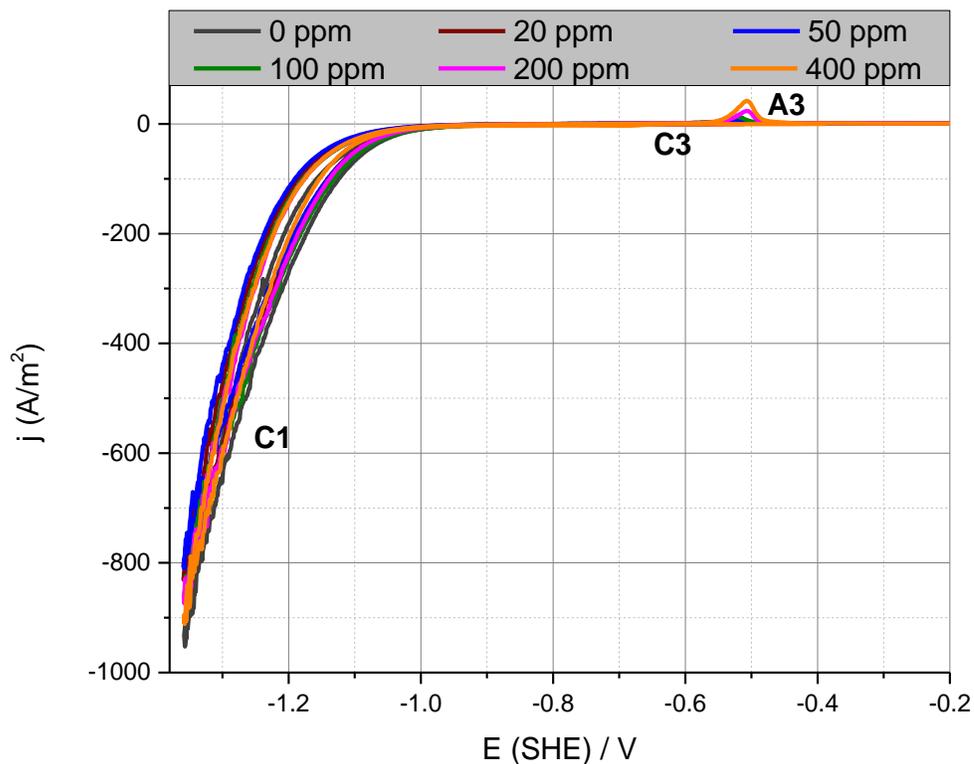


Figura 3.16. Efecto de la concentración de Pb(II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

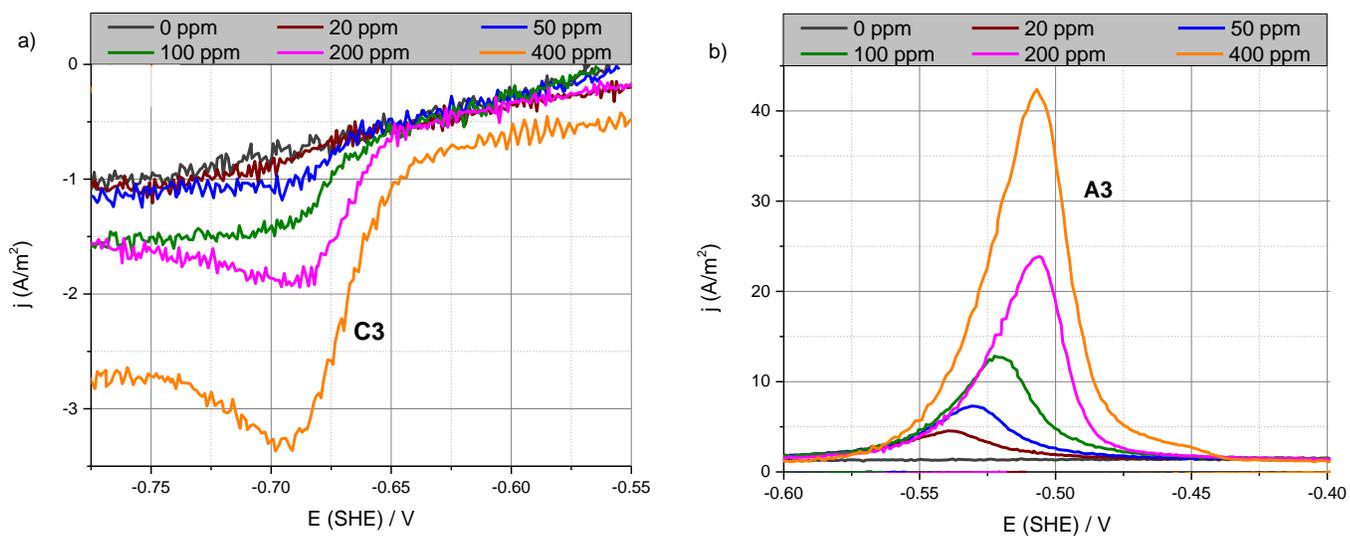


Figura 3.17. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb identificadas en los voltamperogramas presentados en la figura 3.16

Para evaluar el efecto de la velocidad de rotación del electrodo en la figura 3.18 se presentan voltamperogramas obtenidos a 0, 300, 500 y 1000 rpm. El efecto de la velocidad de rotación en la reducción del Pb(II) es similar al efecto observado con Zn(II), la agitación favorece la disponibilidad de las especies de reducción y afecta la reacción de HER, desplazando el potencial de inicio de ésta a valores más positivos e incrementa la densidad de corriente asociada de manera significativa, aunque a partir de 500 rpm parece haberse alcanzado un valor máximo.

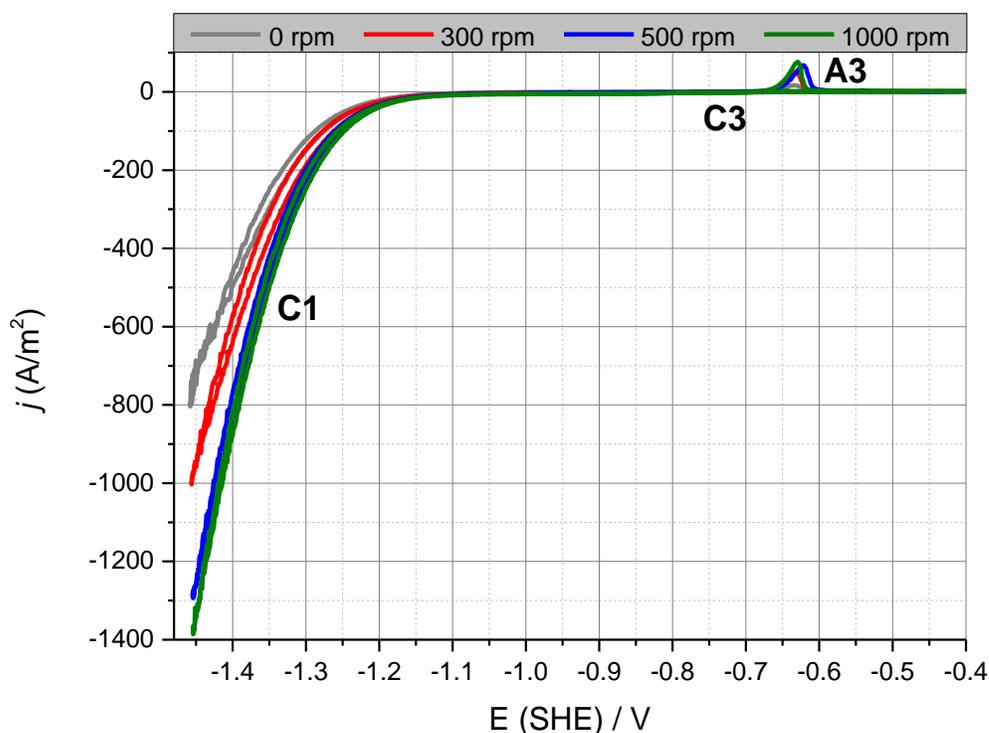


Figura 3.18 Efecto de la velocidad de rotación del electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 200 ppm de Pb en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Ampliaciones de los voltamperogramas de la figura 3.18 muestran que la reducción del Pb(II) (C3) se desplaza a potenciales más negativos y se definen densidades de corriente

límite que incrementan con el aumento en la velocidad de rotación, mostrando con esto que es un proceso controlado por difusión. De igual forma, se observa un incremento en el proceso A3, cuya magnitud no está en proporción con C3, por lo que esto podría sugerir que efectivamente la reacción 3.1 pudiera estar teniendo lugar.

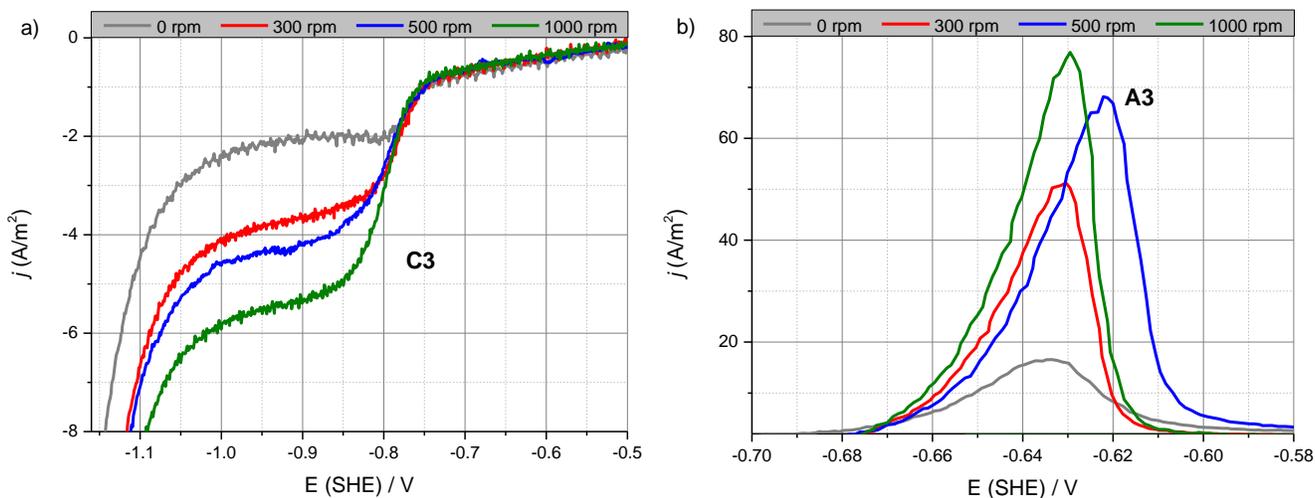


Figura 3.19. Ampliación de a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb identificadas en los voltamperogramas presentados en la figura 3.18

Se estudió el efecto de $E_{\lambda-}$ en los procesos de reducción de Pb(II) y oxidación subsecuente del Pb depositado. En la figura 3.20 se puede observar que el pico A3 atribuido a la oxidación de Pb, se incrementa al aumentar la ventana de potencial en la zona de -0.76 a -0.96 V. Sin embargo, el tamaño de A3 no es comparable con lo observado en el voltamperograma para 200 ppm de Pb (II) de la figura 3.17b, donde se alcanza una corriente de 24 A/m², tomando en cuenta que en el caso de la figura 3.17b el potencial de inversión es -1.36 V se confirma que la reacción de HER, también influye en este proceso.

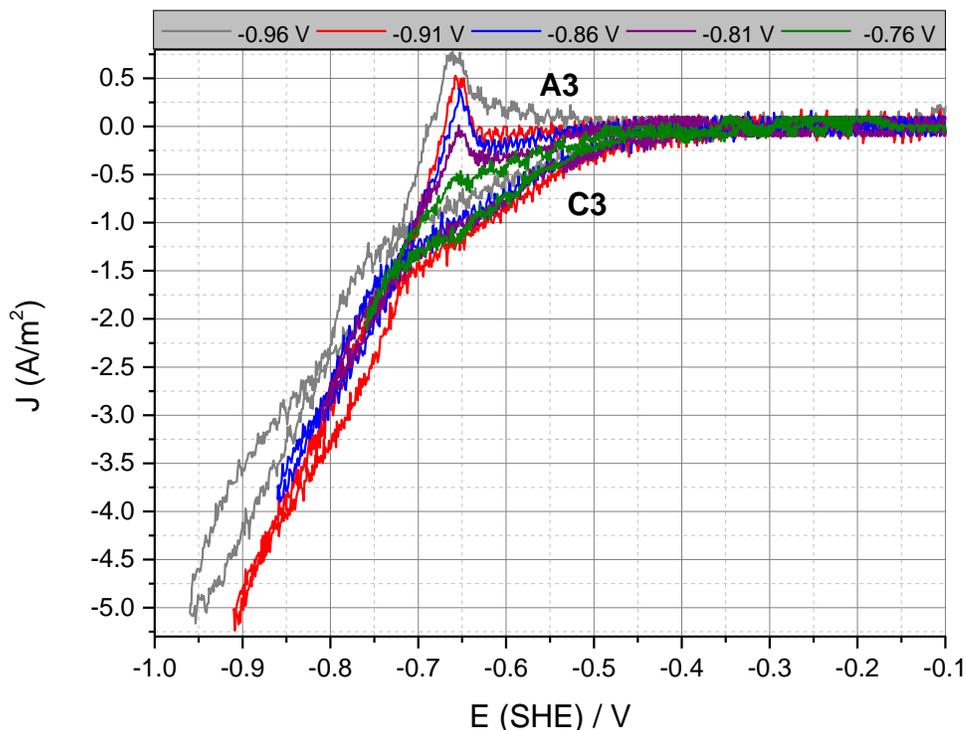


Figura 3.20. Efecto del potencial de inversión en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 200 ppm de Pb en NaOH 6M a 25° C a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

3.1.4. Efecto del Pb(II) en la reducción de Zn(II) en medio alcalino

Posterior a estudiar las zonas de potencial relevantes para los procesos de reducción de Zn(II) y Pb(II), así como el efecto de la reacción HER en estos procesos, se procedió al estudio de la reducción del Zn(II) en presencia de Pb(II). En la figura 3.21 se presentan voltamperogramas obtenidos con un electrodo de Al316, en solución de Zn(II) con diferentes concentraciones de Pb(II), para una ventana de potencial del OCP a -1.46 V. Como se puede ver y en comparación con la figura 3.16, cuando hay Zn (II) en solución, el pico de oxidación de Pb, A3, disminuye con respecto al obtenido en solución libre de Zn (II). Aunque el Pb no es apreciable si se puede ver el efecto que tiene en el pico de oxidación de Zn, A2, ya que el voltamperograma con 0 ppm de Pb, alcanza una mayor corriente de oxidación. En

el voltamperograma a 400 ppm de Pb (II), se puede apreciar una división del pico de oxidación de Zn, A2, al cual se le denominó como A1 ya que es la contribución de HER en la oxidación, y aunque esto no es observable en todos los voltamperogramas, el pico de oxidación, A2, si es más ancho a mayores concentraciones de Pb (II).

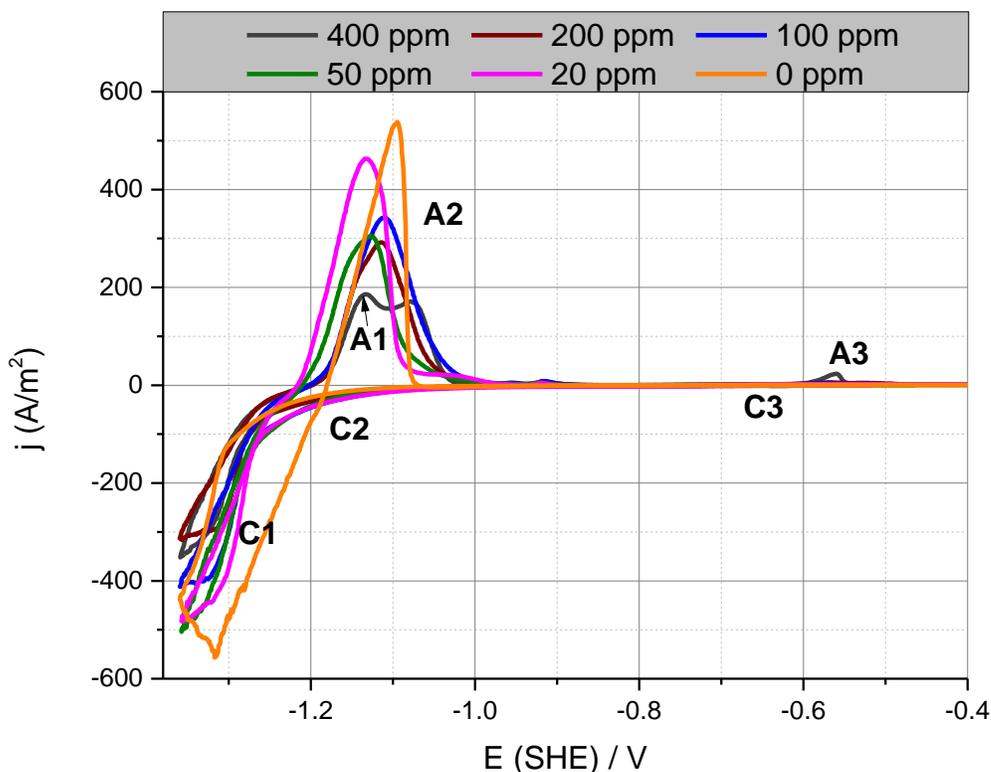


Figura 3.21. Efecto de la concentración de Pb (II) en el comportamiento voltamperométrico de un electrodo Al316 en solución de 30 g/L de Zn (II) en NaOH 6M a 25° C a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

De la misma manera se estudió el efecto de la temperatura y el efecto de rotar el electrodo en soluciones de Zn(II) y Pb(II) para concentraciones de 30 g/L y 200 ppm, respectivamente. En la figura 3.22 se observa que, como en pruebas anteriores al incrementar la temperatura aumenta la densidad de corriente del pico A2, correspondiente a la oxidación del Zn. Asimismo, se observa que el Pb inhibe el pico de oxidación A2 ya que, aunque se ha

reportado que el Pb favorece la deposición de Zn, este efecto es solo apreciable en concentraciones menores a 40 ppm (Youcai y col. 2013).

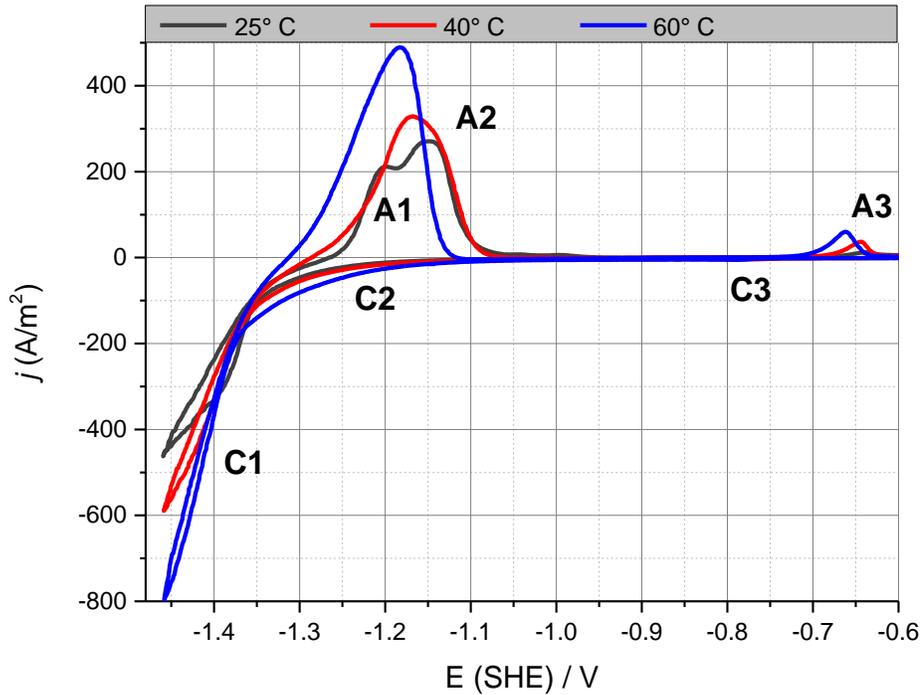


Figura 3.22. Comportamiento voltamperométrico de un electrodo de Al316 en solución de 30 g/L de Zn (II) 200 ppm de Pb(II), velocidad de barrido de 5 mV/s.

La figura 3.23 muestra ampliaciones de las zonas de reducción y oxidación del Pb (procesos C3 y A3, respectivamente) de los voltamperogramas mostrados en la figura 3.22, nuevamente se observa un efecto de la temperatura que produce incrementos en la densidad de corriente alcanzada por C3 y A3. Por lo que se consideró importante evaluar el efecto de rotar el electrodo.

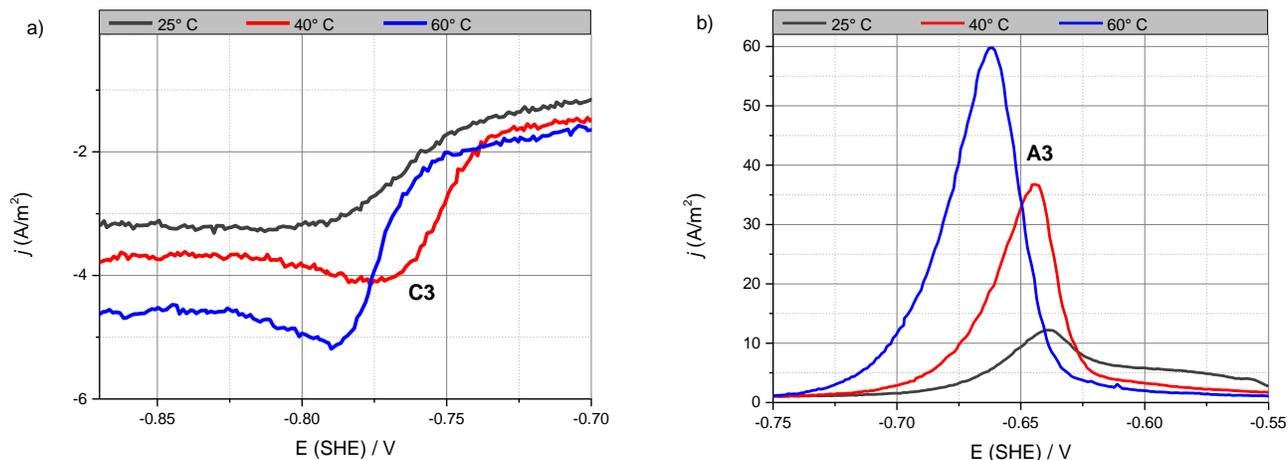


Figura 3.23. Ampliación de la zona de reducción de Pb (II); a) zona de reducción de Pb(II) y b) zona de oxidación de Pb(II), de los voltamperogramas mostrados en la Figura 3.22.

La figura 3.24 muestra el efecto de la velocidad de rotación del electrodo, en el comportamiento voltamperométrico con soluciones de Zn(II) y Pb(II). Al igual que lo observado en las figuras 3.10 y 3.18, la densidad de corriente de reducción y oxidación se incrementa al aumentar la velocidad de rotación. Nuevamente, este resultado sugiere una mayor disponibilidad de especies a reducirse, aunque también se observa que se desplaza la reacción de HER a potenciales más positivos y esto puede explicar porque el pico de oxidación A2 se ensancha.

Un aspecto interesante es que se aprecia un pico de oxidación A1, que es característico de procesos de desorción de H₂, a partir del desplazamiento del pico de oxidación de Zn (A2), se evidencia la oxidación de las moléculas de H₂ absorbidas y que son producto del proceso de reducción C1, tal y como se mostró a partir de la figura 3.1. La adsorción de hidrógeno es importante en la reacción de evolución de hidrógeno (HER). La adsorción y desorción de H₂ involucra tres etapas; la adsorción electroquímica de hidrógeno, la desorción electroquímica y la desorción química (Petrii, 2009). La desorción electroquímica que en la

figura 3.24 se puede percibir a partir de -1.28 V , va a depender de la porosidad de la superficie del electrodo, que, ya que este cambia durante el proceso de electrodeposición, lo cual, también afecta la reacción de HER (Nikitin y col. 2020)

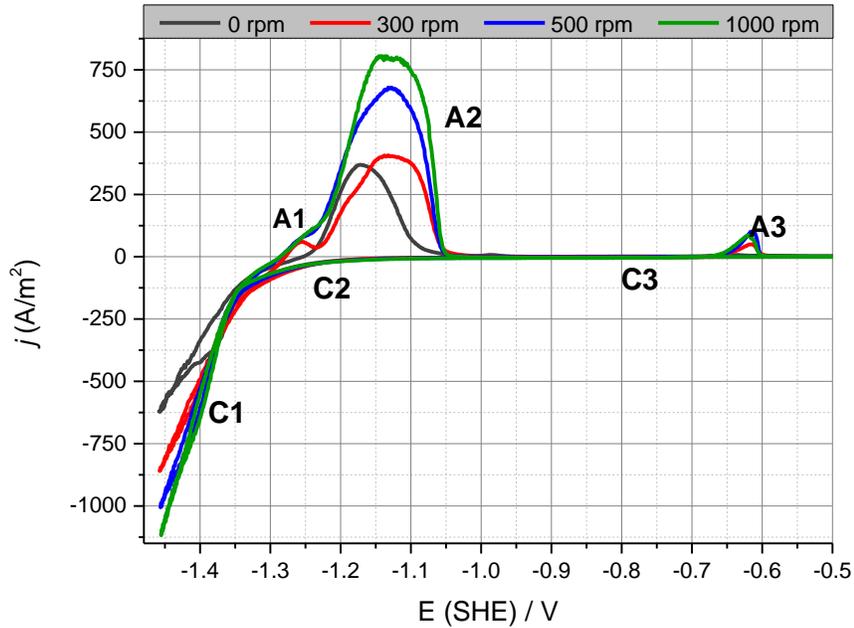


Figura 3.24. Efecto de la velocidad de rotación de un electrodo Al316 en el comportamiento voltamperométrico obtenido en solución de 30 g/L de Zn y 200 ppm de Pb en 6M de NaOH a 25° C, con una velocidad de barrido de 5 mV/s.

3.2. Comportamiento cronoamperométrico de un electrodo Al316 en solución alcalina.

Los resultados de voltamperometría, muestran que a un potencial más negativo que -1.36 V , el proceso de reducción del medio y por ende generación de HER tiene una amplia competencia con el proceso de reducción de Zn(II). Por lo que, para establecer la densidad de corriente a ser empleada en experimentos de macroelectrólisis, se obtuvieron cronoamperogramas tomando este valor como referencia para el pulso de potencial a ser aplicado.

En la figura 3.25 se presentan los resultados de cronoamperometría obtenidos al aplicar un pulso de potencial de -1.36 V por 1 min sobre un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH, donde se observa que la densidad de corriente de reducción alcanzada bajo condiciones de estado estacionario es de aproximadamente 180 A/m^2 , un valor significativo y que está asociado a la reducción del medio. Por lo que esto deberá considerarse para el proceso de reducción de Zn(II).

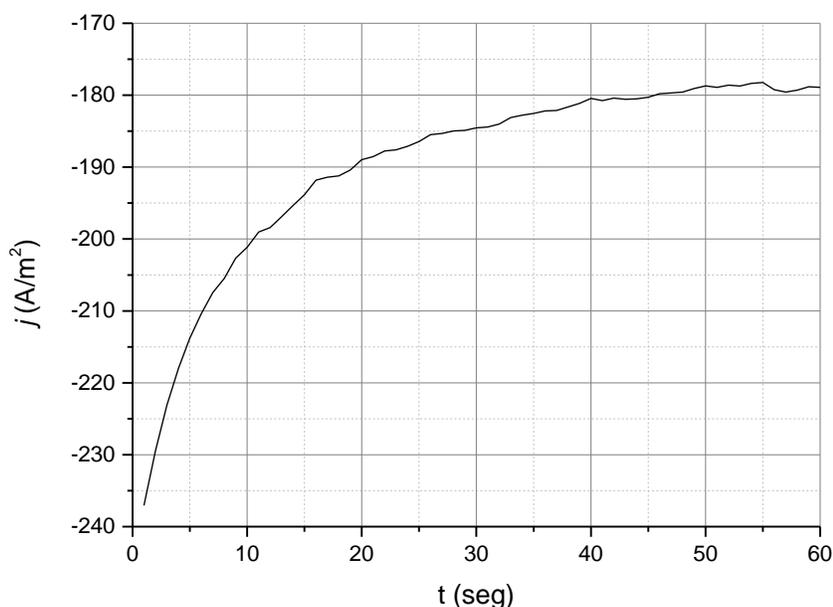


Figura 3.25. Comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH a 25° C para un pulso de potencial de -1.36 V .

Al evaluar el efecto de la temperatura (figura 3.26) se observa que hay un incremento en la densidad de corriente al incrementar la temperatura, lo que sitúa un intervalo de valores de corriente de 180 a 220 A/m^2 . Esto indica que si bien incrementar la temperatura favorece la solubilidad del Zn(II) podría afectar la eficiencia de corriente del proceso de reducción, ya que se favorece también la reducción del medio.

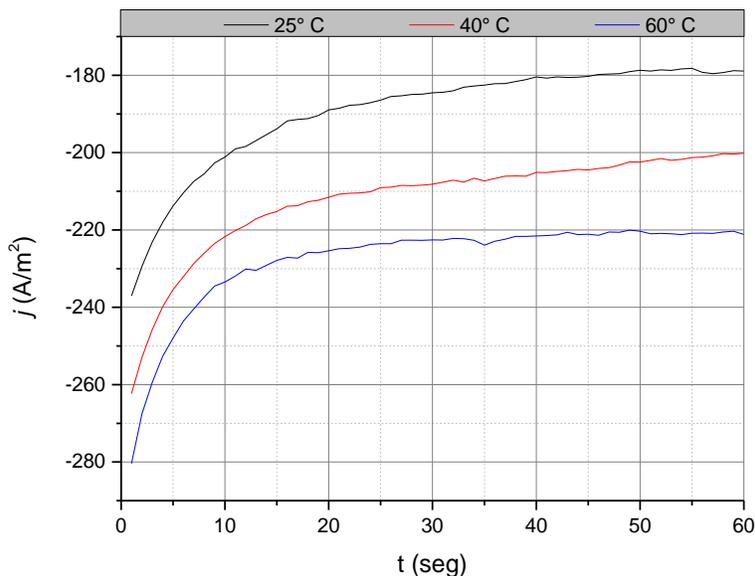


Figura 3.26. Efecto de la temperatura en el comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en solución 6M de NaOH para un pulso de potencial de -1.36V.

Se evaluó el efecto que tiene la temperatura en el comportamiento cronoamperométrico de un electrodo Al316, en soluciones de 10 y 30 g/L de Zn (Figura 3.27). Se observó que para una concentración de 10 g/L el efecto parece ser negativo con una disminución en la densidad de corriente, mientras que para 30 g/L el efecto es positivo, alcanzándose valores de hasta 280 A/m² para una temperatura de 60 °C. Lo anterior, es una evidencia de que hay una competencia entre la reducción del medio y la reducción del Zn(II) que muy seguramente disminuye conforme crece el depósito de zinc, lo cual está más favorecido a mayor concentración de Zn(II).

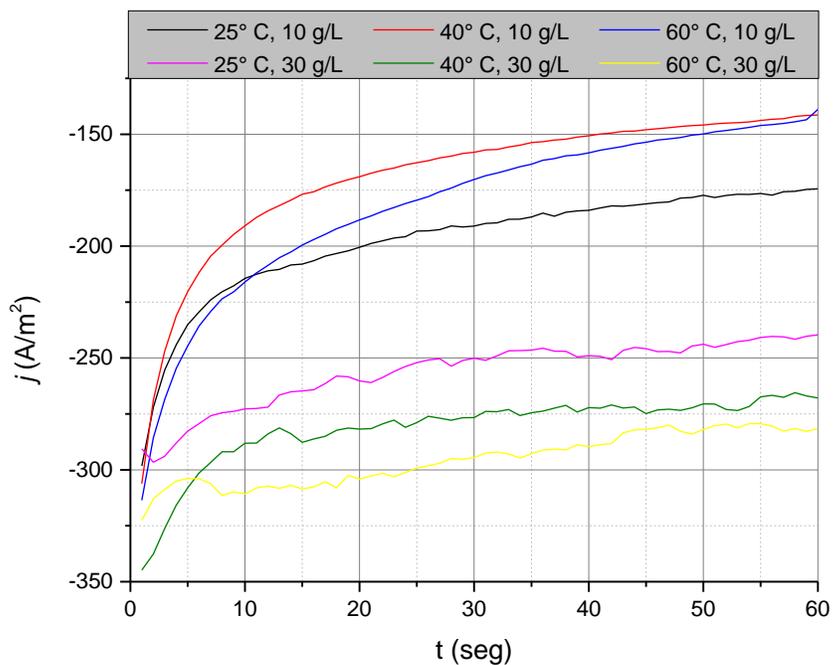


Figura 3.27. Efecto de la temperatura en el comportamiento cronoamperométrico de un electrodo de Al316 en soluciones de 10 y 30 g/L de Zn en 6M de NaOH para un pulso de potencial de -1.36V.

De la misma manera se analizó el efecto del Pb en el comportamiento cronoamperométrico de la reducción de Zn(II) (30 g/L) a 25° C (Figura 3.28). Excepto para una concentración de 20 ppm de Pb(II), en todos los casos se observa un efecto negativo en la densidad de corriente, aunque no hay una tendencia clara, en todos los casos la densidad de corriente disminuye. Por tal motivo, se estableció una densidad de corriente de 250 A/m² para las pruebas de macroelectrólisis.

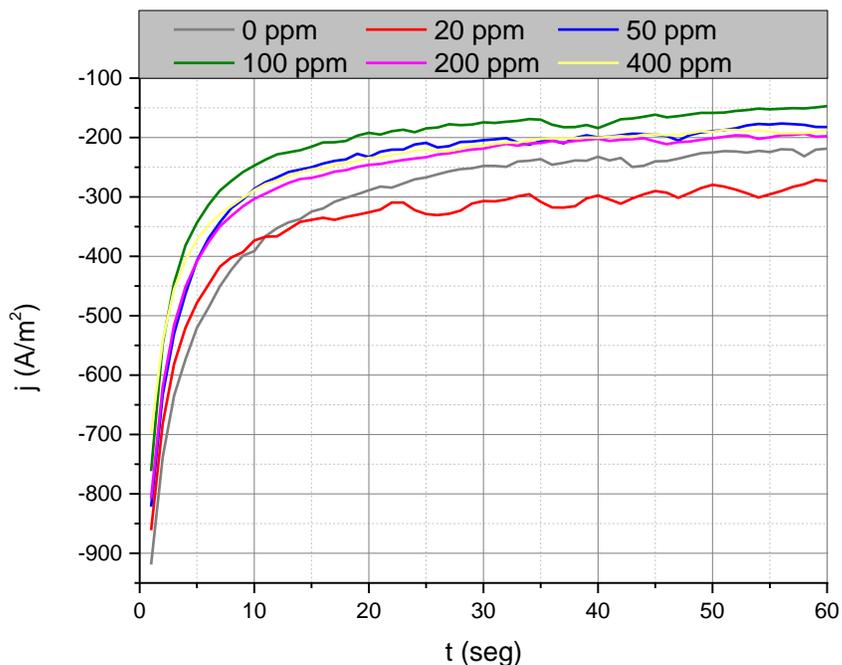


Figura 3.28. Efecto de la concentración de Pb(II) en el comportamiento cronoamperométrico obtenido con un pulso de potencial de -1.36 V sobre un electrodo de Al316 en soluciones de 30 g/L de Zn(II) y $6M$ de NaOH a 25 °C.

A partir de los resultados obtenidos por cronoamperometría, se realizó una evaluación sobre el tipo de nucleación. Para este propósito, se construyó una curva adimensional de la relación t/t_{\max} vs $(i/i_{\max})^2$, con los datos obtenidos por cronoamperometría. La curva resultante se comparó con las curvas características de la nucleación instantánea y progresiva obtenidas a partir de las ecuaciones 1.13 y 1.14, respectivamente.

Los resultados son presentados en la figura 3.29 en donde es posible apreciar que las curvas para 20 y 50 ppm de Pb(II), marcadas en color rojo, se acercan al ajuste de la nucleación instantánea, pero en forma general las curvas adimensionales no se ajustan al modelo de Sharifker y Hills. Esto sugiere que hay una contribución a la corriente adicional a la nucleación 3D y de acuerdo con lo mostrado en el estudio electroquímico, puede estar asociado a la reacción de HER (Dundálek y col., 2017b).

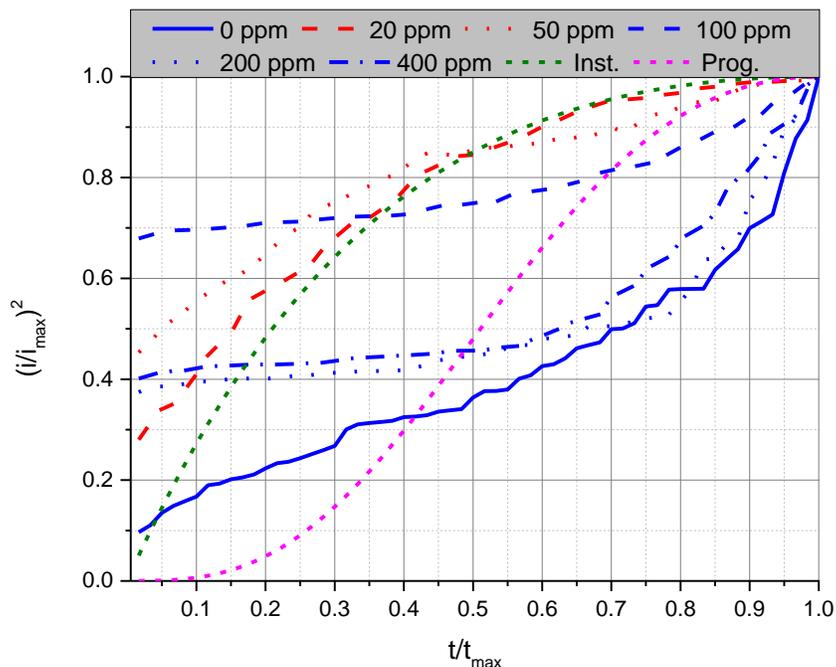


Figura 3.29. Curvas adimensionales para determinar el efecto de la concentración de Pb(II) en el tipo de nucleación obtenida.

3.3. Generación de depósitos mediante pruebas de macro electrólisis

Las densidades de corriente seleccionadas para generar depósitos fueron de 250 y 600 A/m², lo cual fue determinado a partir de las pruebas de cronoamperometría (figura 3.30).

En las tablas 3.2 y 3.3 se encuentran registrados los datos para las masas teóricas obtenidas mediante la ecuación 2.1, así como las obtenidas experimentalmente en pruebas de macroelectrólisis. Los resultados en la tabla 3.2 corresponden a la macroelectrólisis con densidad de corriente de 250 A/m² y mostraron que se obtuvo la mayor masa de depósito de Zn en experimentos en donde no había presencia de Pb(II) en solución. Sin embargo, el depósito obtenido es irregular y queda fuertemente adherido al electrodo, a diferencia de experimentos con pequeñas concentraciones de Pb(II); 20, 50 y 100 ppm, condiciones con las cuales el depósito es mucho más firme y se desprende fácilmente del electrodo. Lo que

implica, que basta con una baja cantidad de Pb para que este cubra la superficie del electrodo y el Zn se deposite sobre éste.

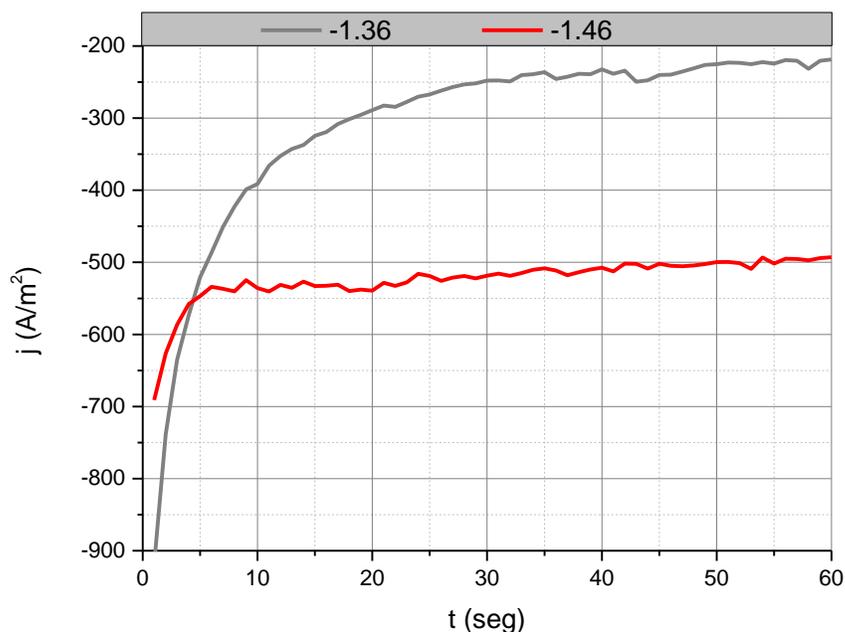


Figura 3.30. Efecto del potencial aplicado en el comportamiento cronoamperométrico en un electrodo de Al316 en soluciones de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C.

Tabla 3.2. Efecto de la concentración de Pb (II) en la cantidad de depósito obtenido en pruebas de macroelectrólisis con solución de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C para una densidad de corriente de 250 A/m².

Concentración de Pb (ppm)	masa teórica (g)	masa exp (g)	% EC
0	0.99	0.99	99.90
20	0.99	0.98	99.01
50	0.99	0.97	97.93
100	0.99	0.94	95.32
200	0.99	0.95	96.50
400	0.99	0.96	97.41

Tabla 3.3. Efecto de la concentración de Pb (II) en la cantidad de depósito obtenido en pruebas de macroelectrólisis con solución de 30 g/L de Zn(II) y 6M de NaOH a 25 °C para una densidad de corriente de 600 A/m².

Concentración de Pb (ppm)	masa teórica (g)	masa exp (g)	% EC
0	2.38	2.26	95.02
20	2.38	2.25	94.60
50	2.38	2.27	95.44
100	2.38	2.30	96.70
200	2.38	2.32	97.54
400	2.38	2.24	94.18

Los resultados en la tabla 3.3 que corresponden a una densidad de corriente de 600 A/m², muestran que la EC (eficiencia de corriente) oscila entre 94 y 98%, valores ligeramente menores a los observados a 250 A/m², esto difiere de lo reportado para densidades de corriente arriba de 1000 A/m² (Youcai y col., 2013), en donde se reporta un efecto negativo. Un efecto importante a mayor densidad de corriente es la formación de dendritas de mayor tamaño con respecto a lo observado a 250 A/m². Por otro lado, el efecto de HER es más notorio y las burbujas funcionan como agitador, manteniendo la solución en movimiento. En la figura 3.31 se presenta un gráfico que muestra el efecto de la concentración de Pb(II) y de la densidad de corriente en el porcentaje de eficiencia de corriente (%EC), el cual fue construido a partir de los datos de las tablas 3.2 y 3.3. El potencial de celda se mantuvo estable en 2.2 V en las pruebas de macroelectrólisis de Zn (II) en ausencia de Pb(II), mientras que en las pruebas con Zn (II) y Pb (II) el potencial de celda osciló entre 2.3 y 2.4 V. Estos valores de potencial son menores a los típicamente registrados en sistemas de electrólisis en medio ácido, los cuales se encuentran en el intervalo de 3.3 a 3.5 V, por lo que esto es un indicador de una ventaja energética en medio alcalino.

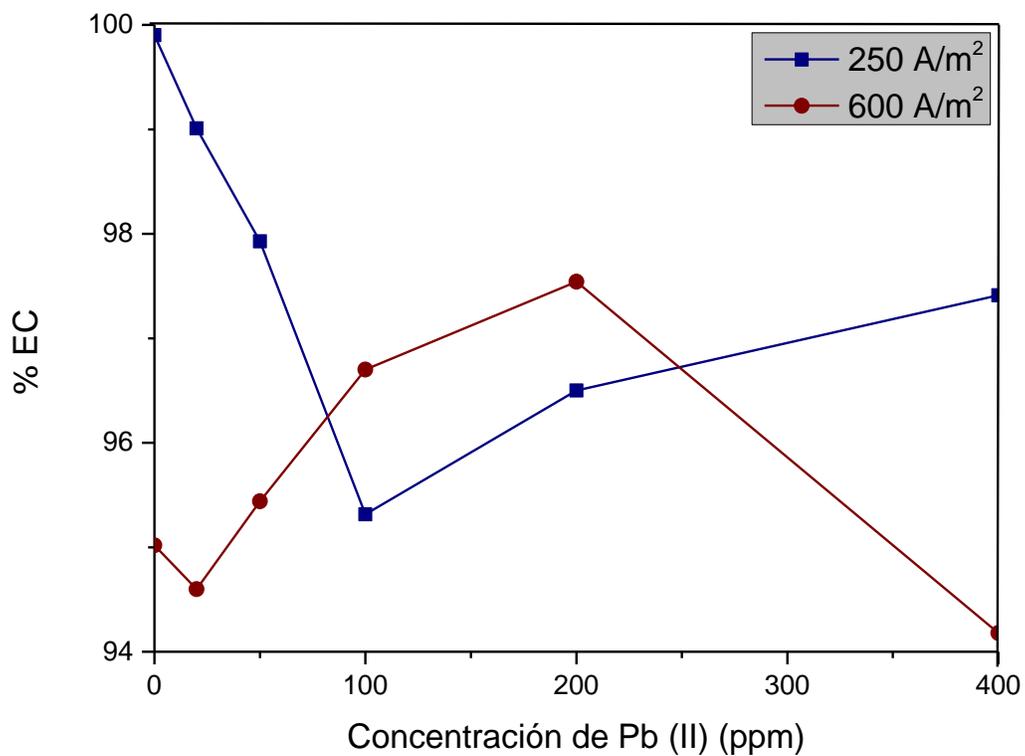


Figura 3.31. Efecto de la concentración de Pb(II) en la eficiencia de corriente registrada en pruebas de macroelectrólisis de Zn

4. Caracterización de depósitos.

4.1. Caracterización de depósitos obtenidos en pruebas de microelectrólisis, mediante microscopía óptica

Posterior al estudio electroquímico se realizó una caracterización de los depósitos obtenidos mediante voltamperometría lineal y cronoamperometría según las condiciones descritas en la sección 2.2.1. A continuación, se presenta un conjunto de imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico, los depósitos se obtuvieron mediante voltamperometrías del electrodo Al316 en una ventana de potencial comprendida del OCP hasta -1.36 V a una velocidad de rotación de 500 rpm que permitió evitar la acumulación de burbujas sobre la superficie del electrodo. Para estas pruebas se emplearon soluciones de Zn(II) con y sin presencia de Pb(II), así como soluciones de Pb(II) con y sin presencia de Zn(II). Las condiciones fueron seleccionadas a partir de los resultados obtenidos en el estudio voltamperométrico del capítulo 3.

Como se observa en la figura 4.1a el depósito de zinc en ausencia de Pb(II) es el típico según lo reportado en la literatura (Otani et al. 2017), es decir presenta una morfología dendrítica. De igual forma, se observa que el depósito de Pb (figura 4.1 b) en ausencia de Zn(II) también presenta una morfología dendrítica, aunque con partículas de menor tamaño (menores a $100 \mu\text{m}$) mientras que en la figura 4.1a se alcanzaron dendritas de alrededor de $1000 \mu\text{m}$. Por otro lado, para los depósitos de Zn-Pb no se observan dendritas, sino depósitos con partículas pequeñas con formas de tendencia circular. Este comportamiento, es un efecto del hidrógeno que se genera a partir de -1.21 V, que como se mencionó en el capítulo anterior, confirma el efecto que tiene el plomo sobre el zinc electroquímicamente, lo que también genera una modificación en la forma del depósito.

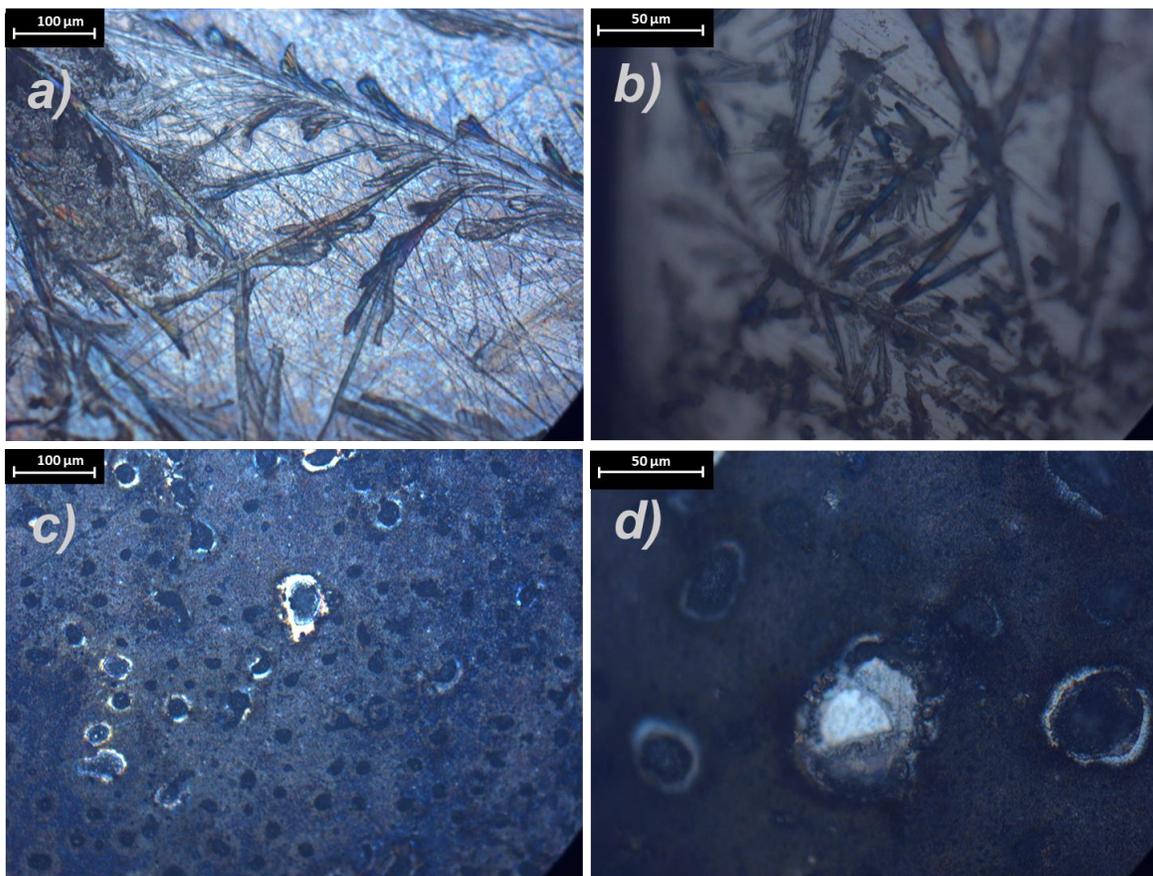


Figura 4.1. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico correspondientes a depósitos sobre un electrodo de disco rotatorio Al316 generados mediante un barrido lineal de potencial (Tabla 2.2) a) Zn a 200X, b) Pb a 500X, c) Zn-Pb a 200X d) Zn-Pb a 500X.

Con el fin de evaluar la contribución del proceso de HER, se obtuvieron depósitos aplicando un pulso de potencial por 2 min a -1.36 V. En la figura 4.2 se presentan las micrografías obtenidas en donde es posible observar que cuando solo se tiene la reacción de HER no hay formación de cristales, pero se aprecia afectación de la superficie por generación de H_2 . Por otro lado, cuando se depositan zinc y plomo por separado, tienden a formar dendritas pequeñas, efecto que se magnifica (figura 4.2d) cuando estos dos metales se depositan en conjunto.

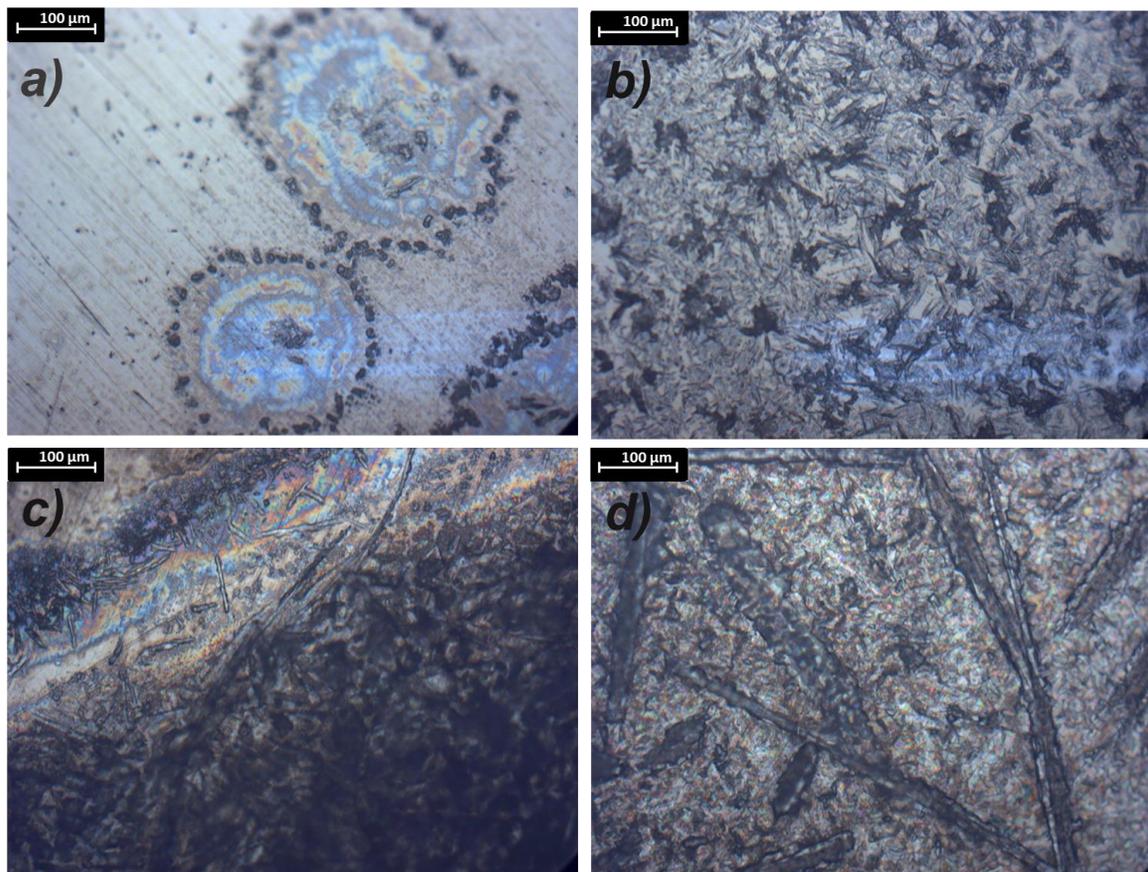


Figura 4.2. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico y que corresponden a depósitos obtenidos sobre un electrodo de disco Al316 por aplicación de un pulso de potencial de -1.36 V (condiciones experimentales de Tabla 2.2) a) H_2 , b) Pb , c) Zn y d) Zn-Pb , a 200X.

Para estudiar el efecto del potencial aplicado, se obtuvieron imágenes de los depósitos obtenidos a -1.46 V . En la figura 4.3d, se puede observar más claramente la presencia de la reacción HER, y como el plomo tiene un efecto de refinamiento (Figura 4.3c) con respecto a la figura 4.3a.

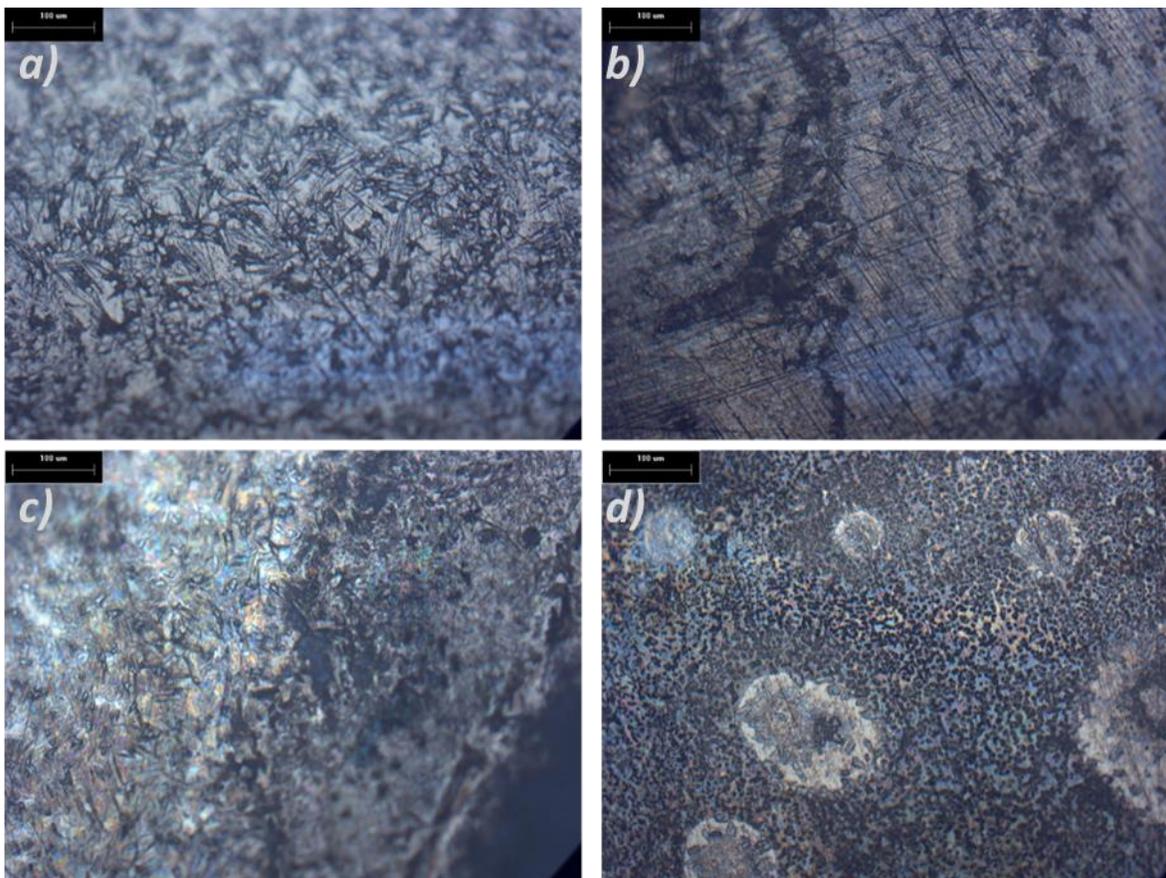


Figura 4.3. Imágenes obtenidas mediante un microscopio óptico y que corresponden a depósitos obtenidos sobre un electrodo de disco Al316 por aplicación de un pulso de potencial de -1.46 V (condiciones experimentales de Tabla 2.2) a) Zn b) Pb, c) Zn-Pb y d) H_2 , todas las imágenes fueron obtenidas para aumentos de 200X

4.2. Caracterización de depósitos obtenidos por macroelectrólisis mediante MEB

A continuación, se presentan resultados de caracterización mediante microscopía electrónica de barrido de depósitos obtenidos en pruebas de macroelectrólisis. Las condiciones de estas pruebas se detallan en la sección 3.3. Los depósitos caracterizados fueron generados a partir de soluciones de 30 g/L de Zn(II) en medio alcalino y concentraciones de Pb(II) de 0, 20, 50, 100, 200 y 400 ppm, la densidad de corriente

empleada se seleccionó a partir de resultados de cronoamperometría para -1.36 y 1.46 V, 250 y 600 A/m² respectivamente.

4.2.1. Caracterización de depósitos obtenidos a una densidad de corriente de 250 A/m²

En la figura 4.4 se presentan micrografías obtenidas de los depósitos generados por macroelectrólisis a 250 A/m², usando un aumento de 1,000X para los depósitos de Zn y Pb. Las imágenes fueron obtenidas usando el detector de electrones secundarios, lo que permite observar el relieve de la muestra. En las figuras 4.4 b, c, d, e y f, se observa como el depósito presenta una morfología nodular, mientras que en la imagen 4.4 a, se puede ver la forma dendrítica del depósito de Zn. Por otro lado, se puede apreciar que para la muestra que contiene 200 ppm de Pb (figura 4.4 c) el tamaño de las dendritas es menor y su forma podría interpretarse como característica de una nucleación instantánea. Youcai y col., (2013), exponen que la adición de plomo disminuye el diámetro de los núcleos formados. En la nucleación instantánea, se forman núcleos y posteriormente se da el crecimiento del depósito, sin embargo, este comportamiento no pudo ser detectado en el estudio de nucleación realizado en la sección 3.3 y figura 3.28. Este mismo comportamiento se puede ver para los depósitos generados a partir de la solución que contiene 20, 100 y 400 ppm de Pb(II). Para identificar la composición de estas zonas en las muestras, en la figura 4.5 se presentan las mismas imágenes ahora obtenidas por medio del detector de electrones retrodispersados (BSE de sus siglas inglés para back scattered electrons).

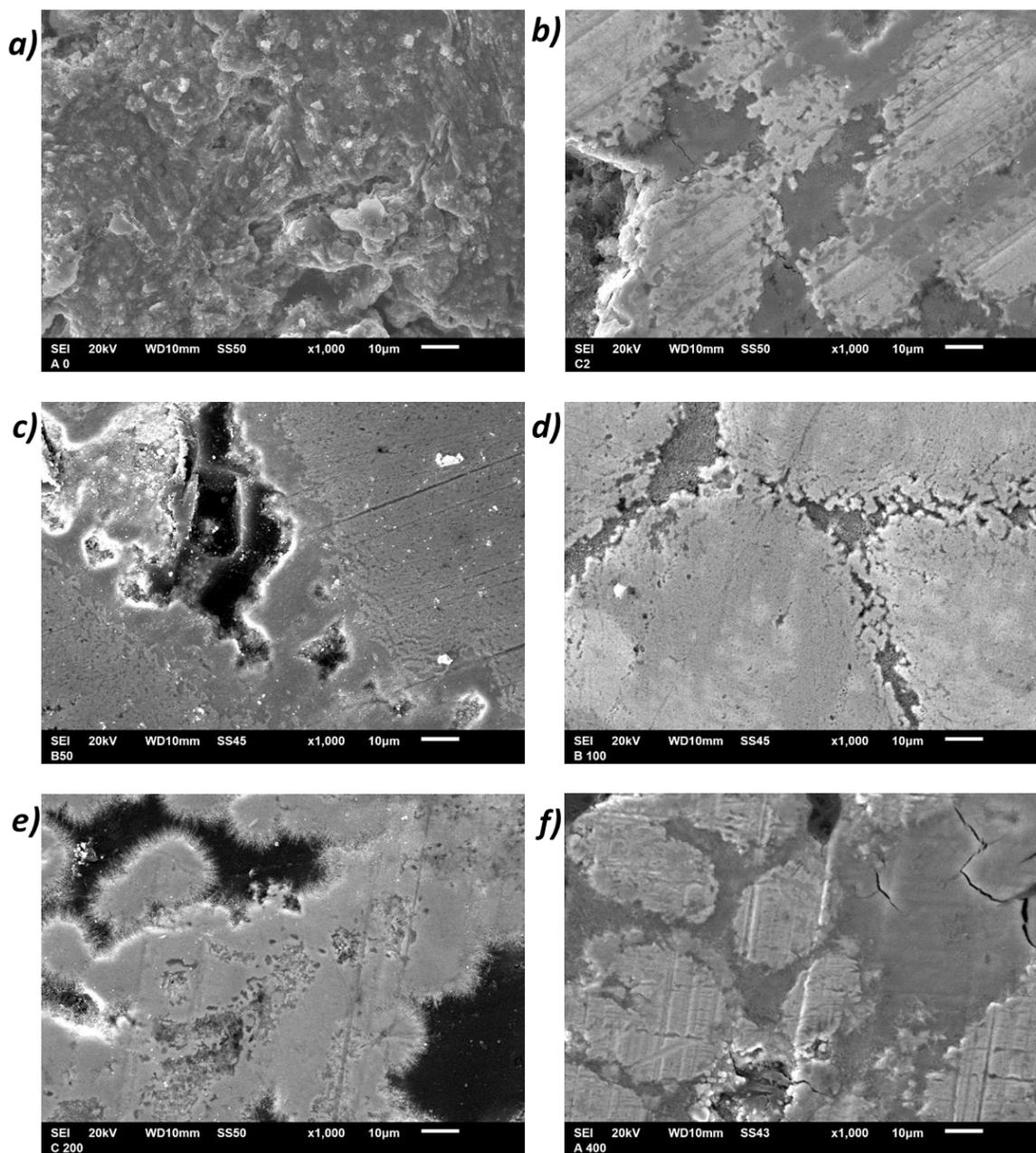


Figura 4.4. Microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn; a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb, f) 400 ppm de Pb, a 1000X.

En la figura 4.5, se presentan imágenes de micrografías tomadas a un aumento de 1,000X con el detector de electrones retrodispersados, las micrografías fueron obtenidas de los depósitos generados por macroelectrólisis a 250 A/ m^2 . Para la muestra sin Pb (Figura 4.5a) se puede observar que se forman las dendritas características de los depósitos de Zn, las partes más oscuras corresponden al ZnO que se forma sobre la superficie de la muestra, las partes más claras corresponden al Zn. En todos los demás casos (figuras 4.5 b a f) se puede apreciar una morfología nodular, lo que se puede interpretar como una evidencia de que el crecimiento se produce a partir de núcleos y estos corresponden al depósito de Zn. Las partes oscuras corresponden al ZnO y esto se puede corroborar en el mapeo elemental presentado en la sección 4.2.1.1

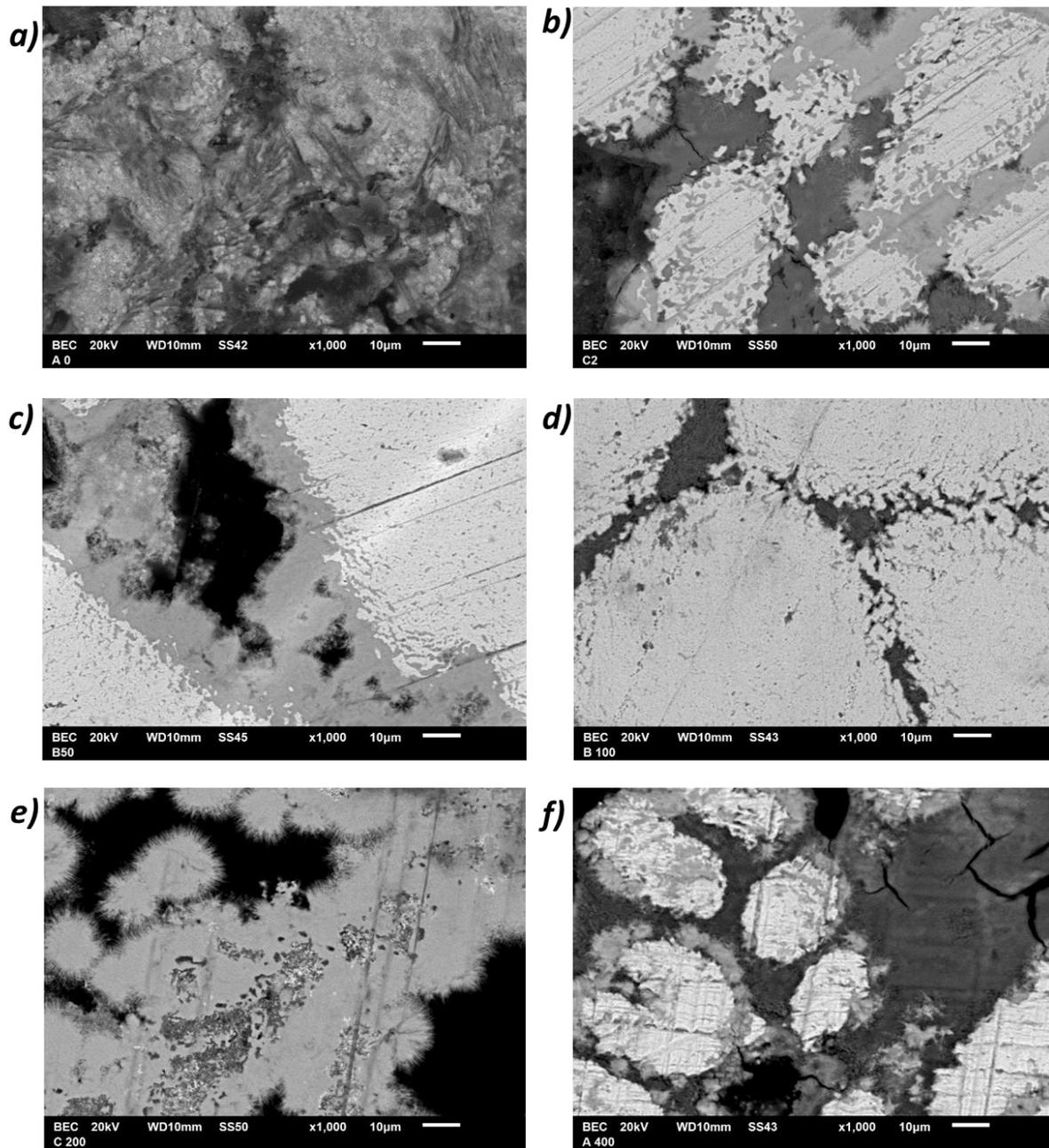


Figura 4.5. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn, a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb y f) 400 ppm de Pb, a 1000X.

4.2.1.1. Análisis químico elemental por EDS (Mapeo)

Las figuras 4.6 a 4.11, presentan imágenes obtenidas por mapeo mediante EDS (por sus siglas en inglés para energy dispersive spectroscopy) para análisis químico elemental de los depósitos obtenidos a diferentes concentraciones de Pb(II). Para cada figura la imagen **a** es la parte de la muestra en la que se llevó a cabo el mapeo, la imagen **b** es el mapeo dirigido a Zn y la imagen **c** es el mapeo enfocado en O. De esta manera se puede identificar la distribución de un elemento con respecto al otro en la superficie, donde se puede apreciar como con la presencia de Pb, la cantidad de O es aparentemente menor, lo que podría significar que el Zn se encuentra mayormente en forma de ZnO, para los depósitos sin Pb. La figura 4.6 muestra el mapeo elemental para la muestra que no contiene Pb, la distribución sobre la superficie parece igual entre el Zn y el O, en el mapeo se pueden identificar más claramente los nódulos que se mencionaron en el apartado anterior, de acuerdo con esto las partes más claras son correspondientes al Zn.

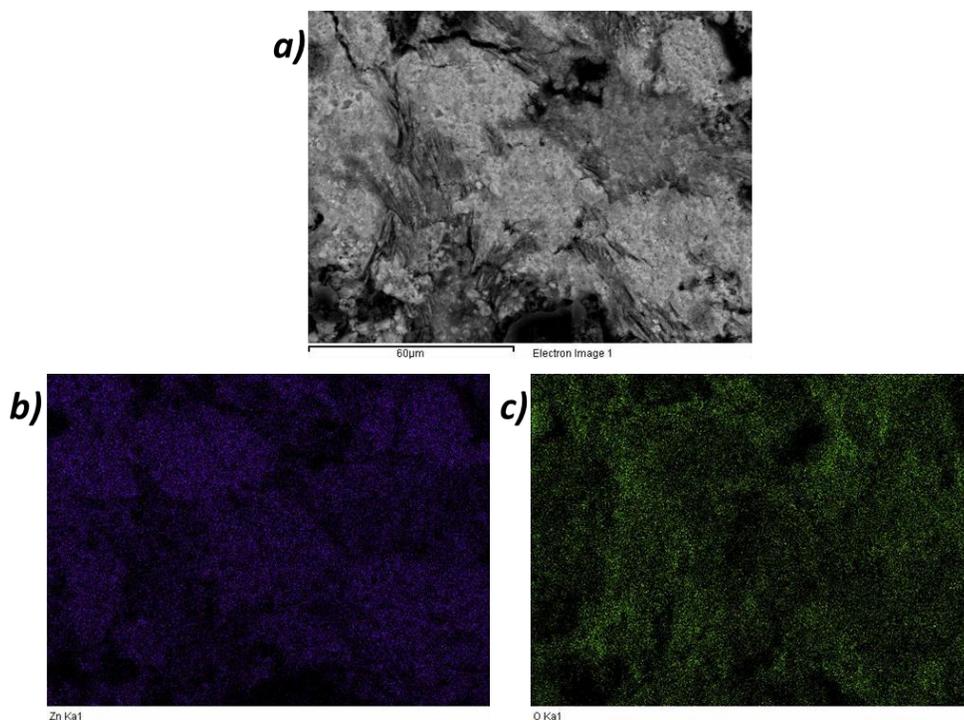


Figura 4.6. Mapeo elemental de muestra obtenida por macro electrólisis con soluciones sin presencia de Pb. a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

Las imágenes de las figuras 4.7, 4.9 y 4.11 corresponden a mapeos obtenidos para depósitos que contienen Pb(II) con concentraciones de 20, 100 y 400 ppm, en dicho orden. En estas imágenes se puede apreciar como los depósitos se encuentran conformados por aparentes nódulos, similares a los observados en las figuras 4.5 b, d y f. A partir de ser identificados como nódulos en los depósitos, se puede ver como hay mayor distribución de Zn en estas partes, lo que indicaría que efectivamente esta es la forma del depósito que presenta menor presencia de ZnO. Tal y como lo confirma el análisis de EDS presentado en la Tabla 4.1.

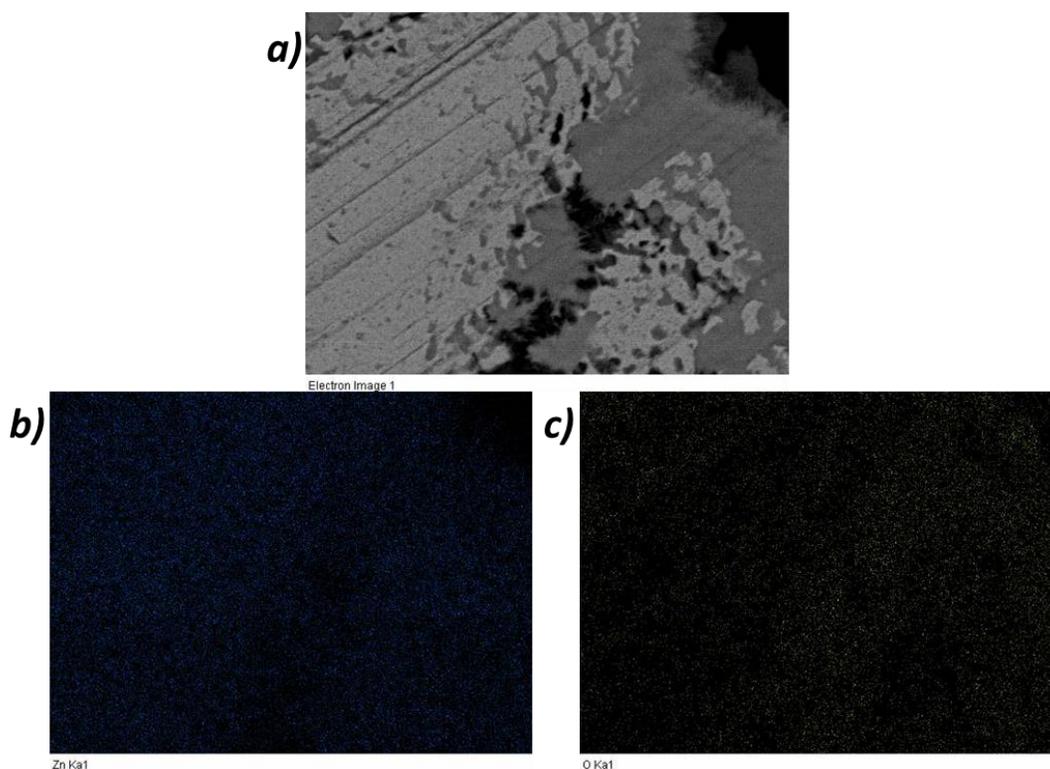


Figura 4.7. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 20 ppm de Pb. a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

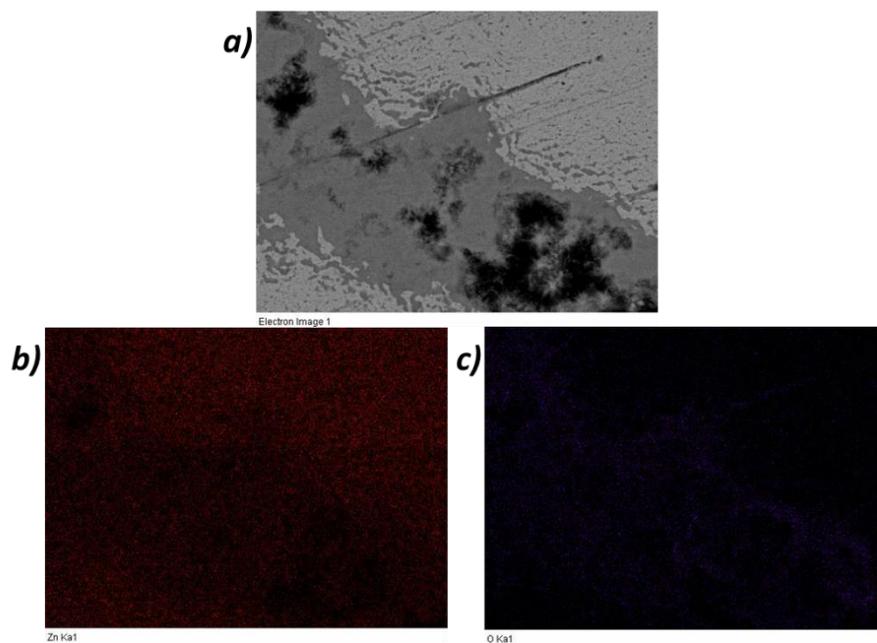


Figura 4.8. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 50 ppm de Pb. a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

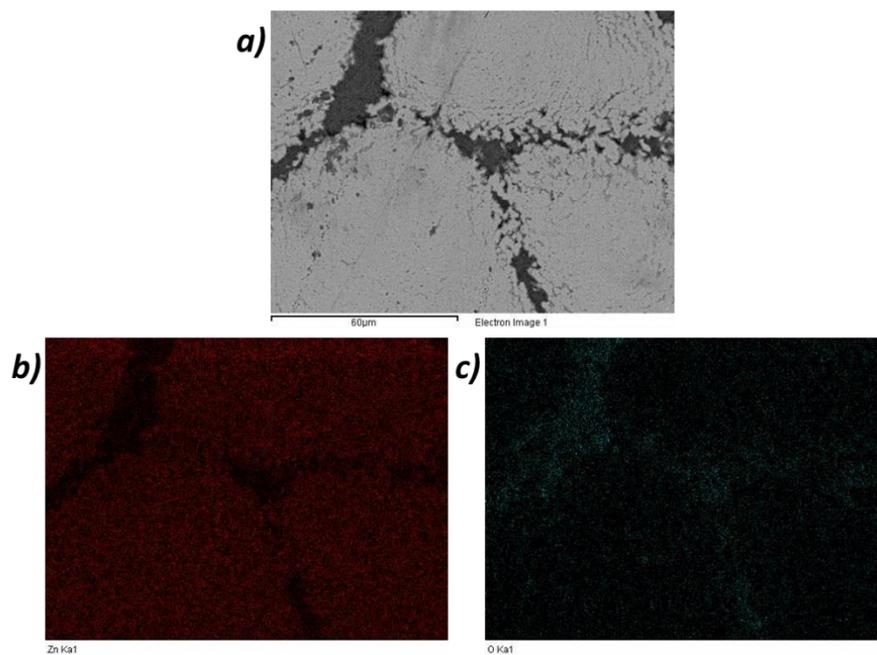


Figura 4.9. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 100 ppm de Pb (II). a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

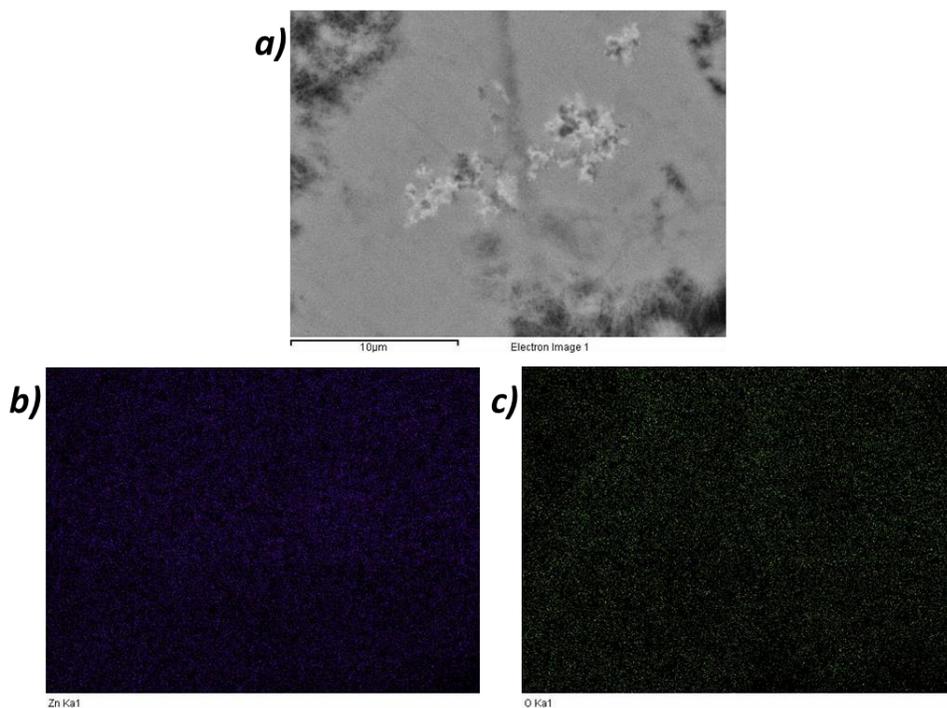


Figura 4.10. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 200 ppm de Pb(II). a) Imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

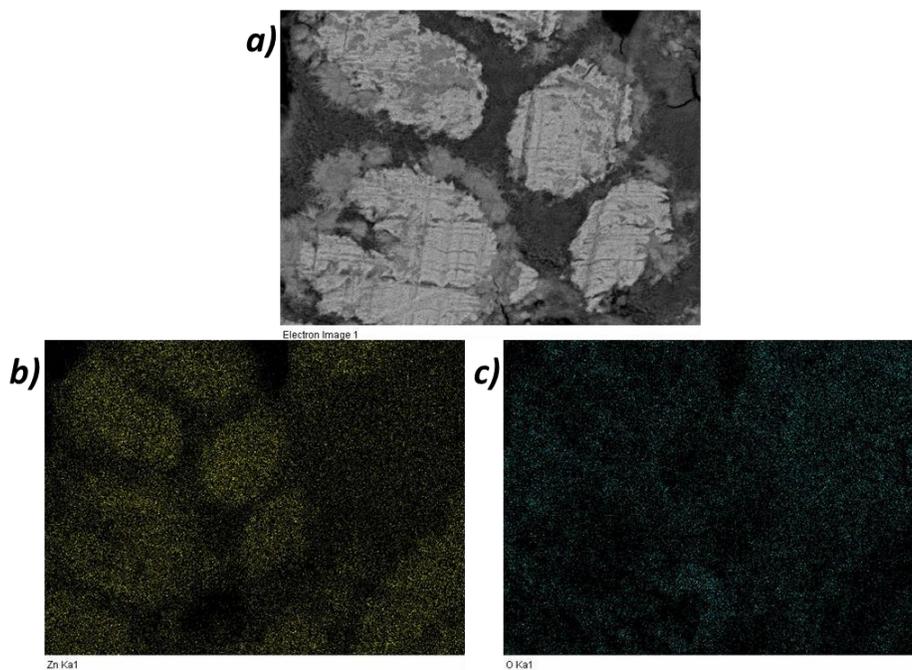


Figura 4.11. Mapeo elemental de un depósito de Zn obtenido en pruebas de macro electrólisis, con soluciones conteniendo 400 ppm de Pb. a) imagen de la zona de mapeo, b) mapeo de Zn y c) mapeo de O.

Tabla 4.1. Valores de porcentaje de Zn, O y Pb, de las zonas de la muestra en que fueron llevados a cabo los mapeos elementales mediante EDS.

Concentración de Pb (ppm)	% Peso		
	O	Zn	Pb
0	36.72	47.3	---
20	6.28	80.35	---
50	20.28	68.84	---
100	11.05	70.69	---
200	23.5	67.36	---
400	6.89	81.52	1.59

En la Tabla 4.1, se observa que el mayor porcentaje de oxígeno lo presenta la muestra sin Pb. Los depósitos generados a partir de soluciones con 20 y 400 ppm de Pb(II) presentan los mayores porcentajes de Zn. Con base en estos resultados, se puede determinar que concentraciones menores de 200 ppm de Pb, son suficientes para disminuir la formación de ZnO, sin codeposición de este elemento. Para corroborar, lo sugerido por el análisis elemental, se realizó análisis por difracción de rayos X, descrito en la sección 4.3.

4.2.2. Caracterización de depósitos obtenidos a una densidad de corriente de 600 A/m²

Para evaluar el efecto de la densidad de corriente aplicada en el depósito, se realizaron pruebas de macroelectrólisis con densidades de corriente de 600 A/m², un valor determinado a partir de los resultados de cronoamperometría para potenciales más negativos de -1.46 V. Los depósitos de Zn caracterizados, fueron generados a partir de soluciones de 30 g/L de Zn(II) en medio alcalino con concentraciones de Pb(II) de 0, 20, 50, 100, 200 y 400 ppm. En la figura 4.12, se presentan micrografías generadas a partir del microscopio electrónico de barrido, para un aumento de 1,000X. En ellas se puede apreciar la característica morfológica de un depósito dendrítico de Zn, aunque solo se observa para el depósito obtenido en presencia de 400 ppm de Pb(II) (figura 4.12f). Lo anterior, se atribuye a que, para dicha concentración de Pb(II) se promueve la formación de dendritas también de Pb, tal y como se observó en la figura 4.1 obtenida con un microscopio óptico.

Por otro lado, para las mismas condiciones descritas en las micrografías de la figura 4.12, se obtuvo una micrografía a un mayor aumento (10,000X, figura 4.13), donde se puede apreciar nuevamente la presencia de dendritas, por lo que se puede confirmar el efecto de refinamiento de grano que tiene el plomo sobre el zinc, a concentraciones menores de 100 ppm.

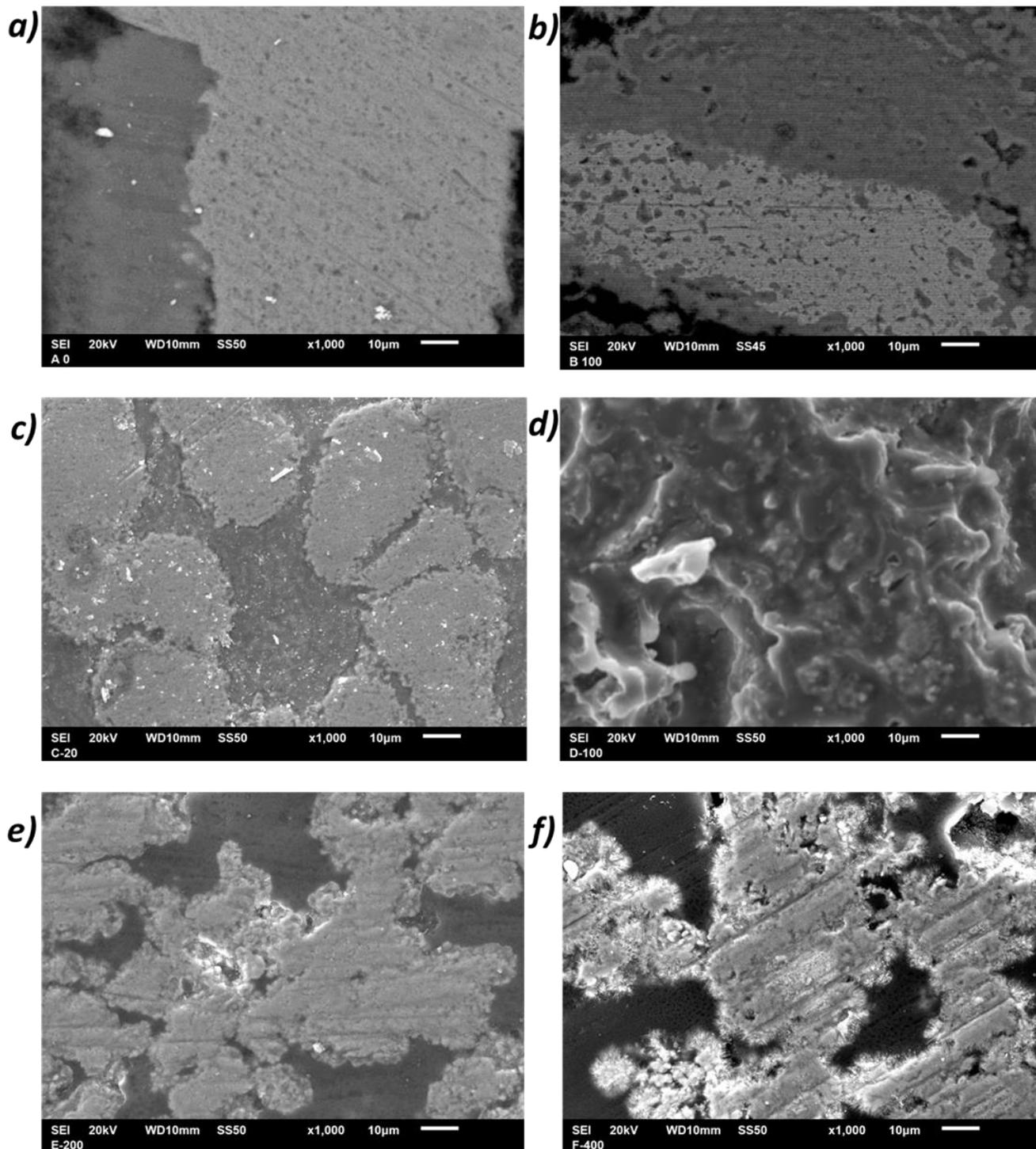


Figura 4.12. Imágenes de microscopía electrónica de barrido con electrones secundarios que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósitos de Zn, a) 0 ppm de Pb, b) 20 ppm de Pb, c) 50 ppm de Pb, d) 100 ppm de Pb, e) 200 ppm de Pb y f) 400 ppm de Pb (600 A/m²).

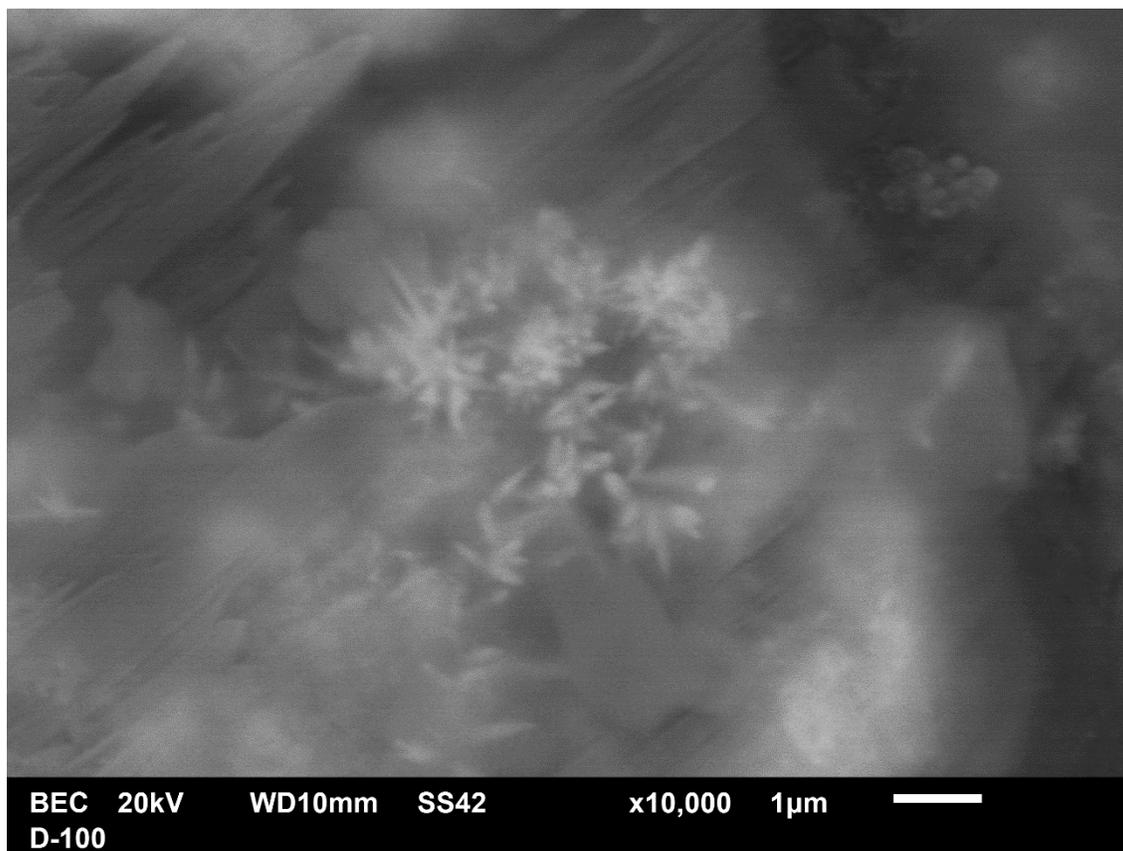


Figura 4.13. Microscopía electrónica de barrido con electrones retrodispersados que muestran el efecto de la concentración de plomo en depósito de Zn, 100 ppm de Pb a 10,000X.

En la figura 4.14 se presentan fotografías de depósitos de Zn generados por macroelectrólisis a diferentes densidades de corriente, en ausencia y presencia de Pb(II). Las figuras 4.14 a y b son fotografías correspondientes a los depósitos de Zn obtenidos a densidades de corriente de 250 y 600 A/m², respectivamente. En la figura 4.14a hay formación de dendritas, aunque no son fácilmente visibles, los resultados de microscopía demostraron que efectivamente esta es la forma que toma el depósito. Por otro lado, con el aumento en la densidad de corriente se puede apreciar fácilmente que el depósito es dendrítico, lo cual coincide con lo reportado por Dundálek y col., (2017). Estos autores, proponen que el depósito de Zn se modifica de cristalino a dendrítico según se aumenta la densidad de corriente (figura 4.14b). Las figuras 4.14 c y d, son fotografías de los depósitos

de Zn en presencia de Pb, en las cuales a simple vista se aprecia la morfología nodular, lo cual demuestra el efecto inhibitor de dendritas que tiene el Pb, haciendo que los cristales sean más pequeños debido al efecto de refinamiento de grano.

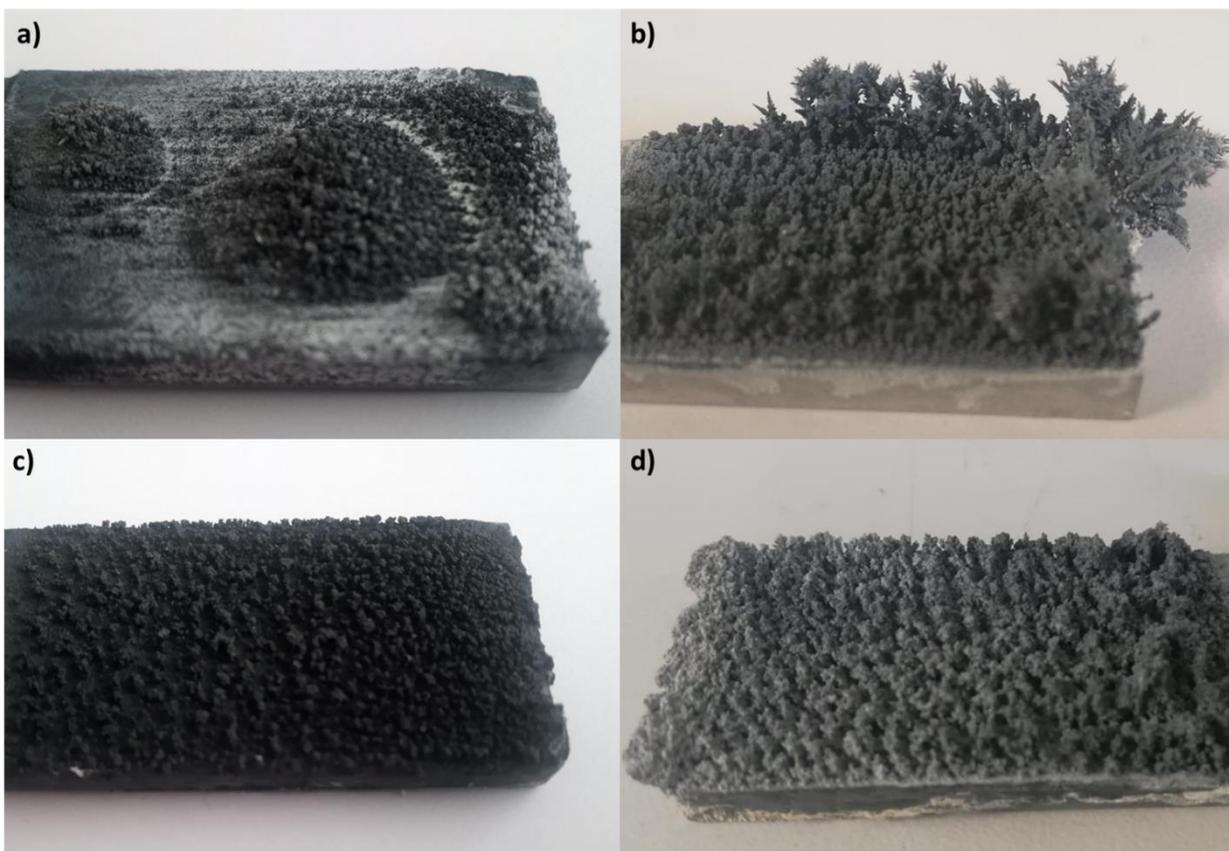


Figura 4.14. Fotografías de depósitos de Zn generados por macroelectrólisis a diferentes densidades de corriente, en ausencia y presencia de Pb(II); a) Zn a 250 A/m^2 , b) Zn a 600 A/m^2 , c) Zn-Pb a 250 A/m^2 y d) Zn-Pb a 600 A/m^2

Debido a la alta densidad de corriente, la formación del depósito pudo ser visible en los primeros minutos de la macroelectrólisis. En el depósito de 0 ppm de Pb se puede ver una clara formación de dendritas de Zn (figura 4.14b). Este comportamiento no se observó en los depósitos obtenidos con concentraciones bajas de Pb (a partir de 20 ppm), aunque se

observaron dendritas en menor tamaño y cantidad en el depósito sin Pb con baja densidad de corriente (250 A/m^2).

En la figura 4.15 se presenta una propuesta para el tipo de crecimiento del depósito con respecto a la concentración de Pb (II) y la densidad de corriente aplicada.

Se propone que: i) en los depósitos de Zn puro la característica morfología dendrítica es observable a simple vista , ii) a bajas concentraciones de Pb(II) (<100 ppm), el tamaño de las dendritas cambia debido a que el Pb es favorecido electroquímicamente por lo que se deposita primero sobre el electrodo de Al316 y posteriormente se produce el depósito de Zn sobre el de Pb, modificando así la morfología haciendo más fino el depósito y generando dendritas de un tamaño microscópico que tienden a agruparse por lo que a nivel macroscópico dan la apariencia de una morfología nodular y iii) a altas concentraciones de Pb(II) (>100 ppm) también se deposita primero el Pb y en este caso vuelve a haber formación de dendritas posiblemente también de Pb, aunque de menor tamaño que el depósito de Zn en ausencia de Pb(II).

Cabe señalar que un efecto importante de la alta densidad de corriente es el incremento de burbujas hacia la superficie, que mantienen a la solución en constante movimiento y provoca mayor disponibilidad de las especies de Zn y Pb que se encuentran en el medio.

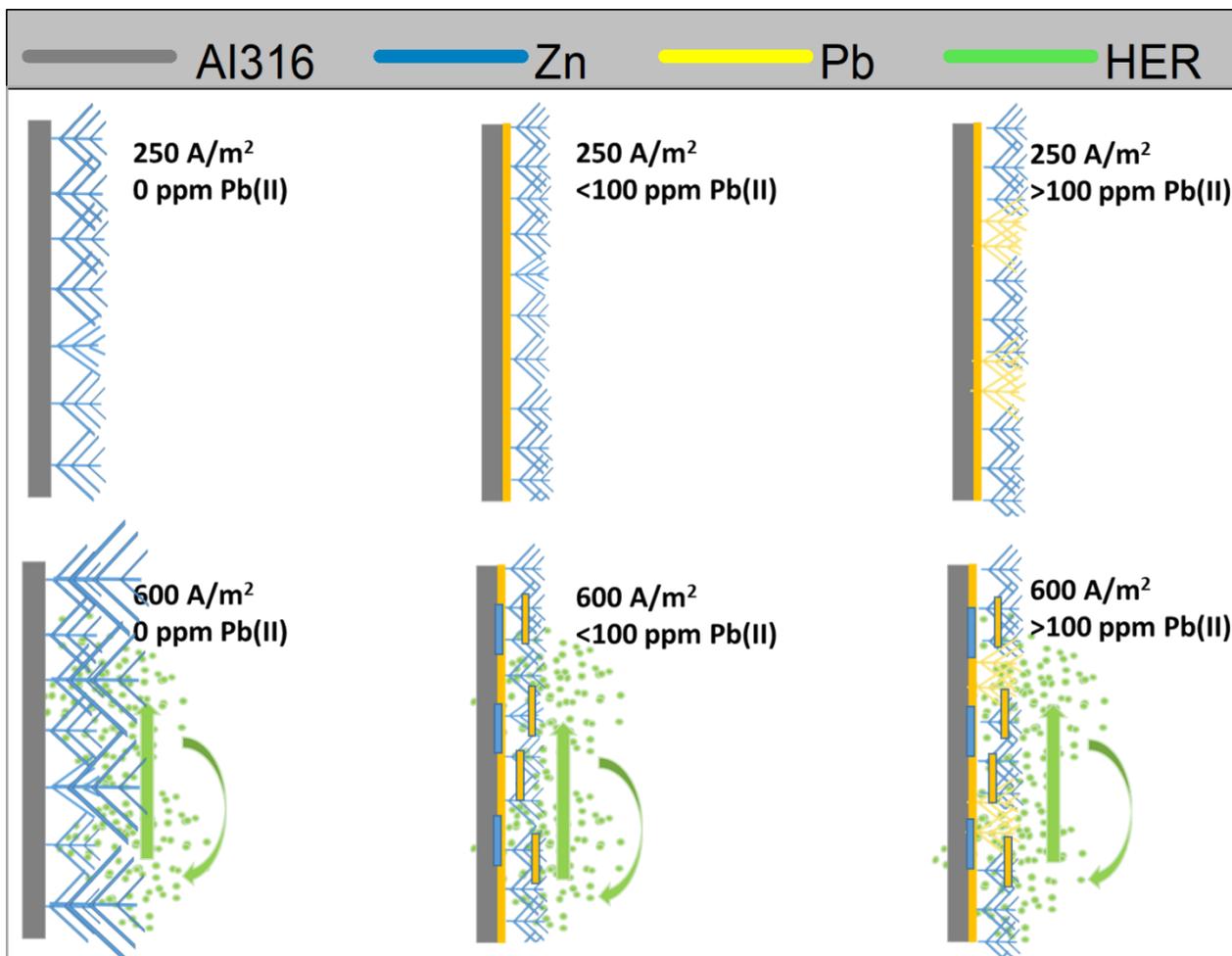


Figura 4.15. Propuesta de formación del depósito de Zn, con respecto a la concentración de Pb (II) en solución y la densidad de corriente.

4.3. Caracterización de depósitos obtenidos en pruebas de macroelectrólisis, mediante difracción de rayos X

La caracterización por difracción de rayos X, permite obtener información no solo elemental sino de especies químicas presentes en los depósitos. Como se vio en el análisis químico elemental por EDS, el zinc y el oxígeno son los principales componentes, y se pudo identificar que a bajas concentraciones de Pb se forma menos ZnO, y se da lugar al Zn metálico. Es por esto que es importante la caracterización por DRX. A continuación, se presentan imágenes de los resultados obtenidos para las muestras de depósitos de Zn obtenidos en presencia de diferentes concentraciones de Pb(II) a una densidad de corriente de 250 A/m². La figura 4.16 muestra la fase cristalina de la cincita (ZnO) con estructura HCP, los ángulos con los valores 31.9°, 34.5°, 36.1° y 43.2°, corresponden a los planos cristalinos (100), (002), (101) y (102) respectivamente, la señal correspondiente al Zn metálico es (101) en un valor de 36.1°. Las tarjetas para ZnO y Zn son **PDF 00-036-1451** y **PDF 00-004-0831**, respectivamente. La señal en 36.1° para la muestra sin Pb(II) corresponde totalmente al ZnO, mientras que en las muestras que contienen de 20 a 100 ppm de Pb(II), la señal se muestra más intensa para el Zn que para el ZnO, comportamiento que se invierte al aumentar la concentración de Pb(II) a 200 y 400 ppm. El ZnO se encuentra presente en las muestras obtenidas en ausencia de Pb(II) y tiende a formarse con mayor facilidad en los depósitos con concentraciones mayores a 100 ppm de Pb(II).

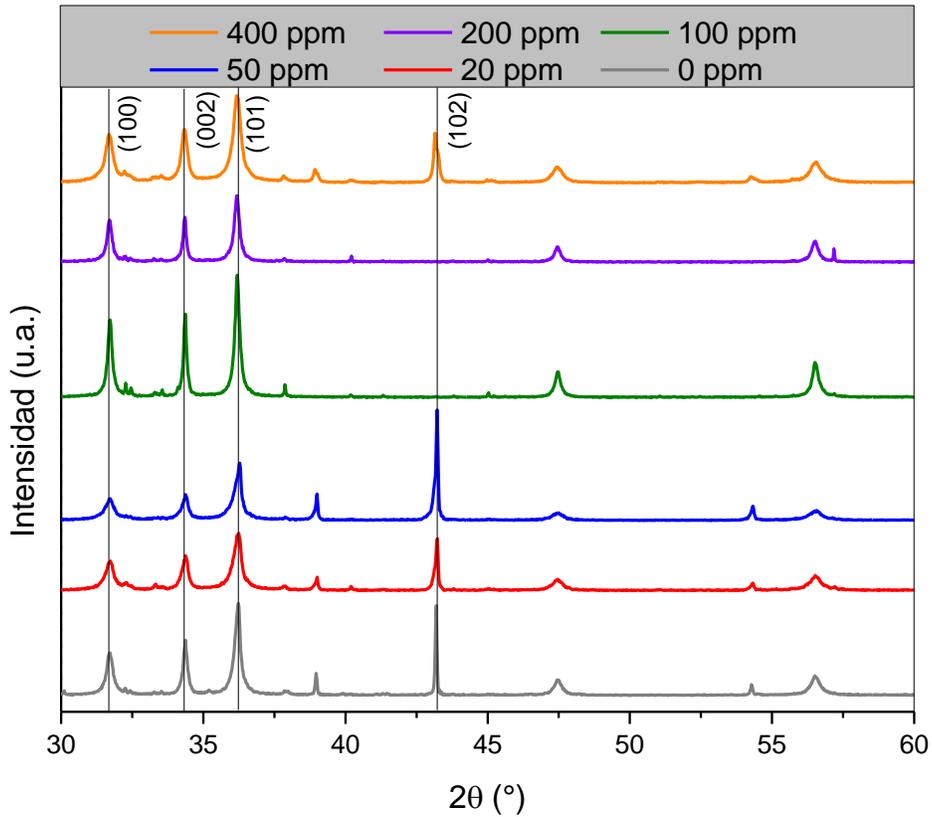


Figura 4.16. Difracción de rayos X, para muestras obtenida por macro electrólisis, a) 0, b) 20, 50, 100, 200 y 400 ppm de Pb, a 250 A/m².

La figura 4.17 presenta difractogramas de los depósitos obtenidos a una densidad de corriente de 600 A/m². El patrón de difracción es similar al obtenido en la figura 4.15 y el resultado más significativo aparece en el plano (102) a 43.2°, correspondiente al Zn, al igual que el plano (101) a 36.1°. Este comportamiento indica que a bajas concentraciones de Pb(II) no se favorecen depósitos de Zn metálico cuando la macroelectrólisis se desarrolla a altas densidades de corriente.

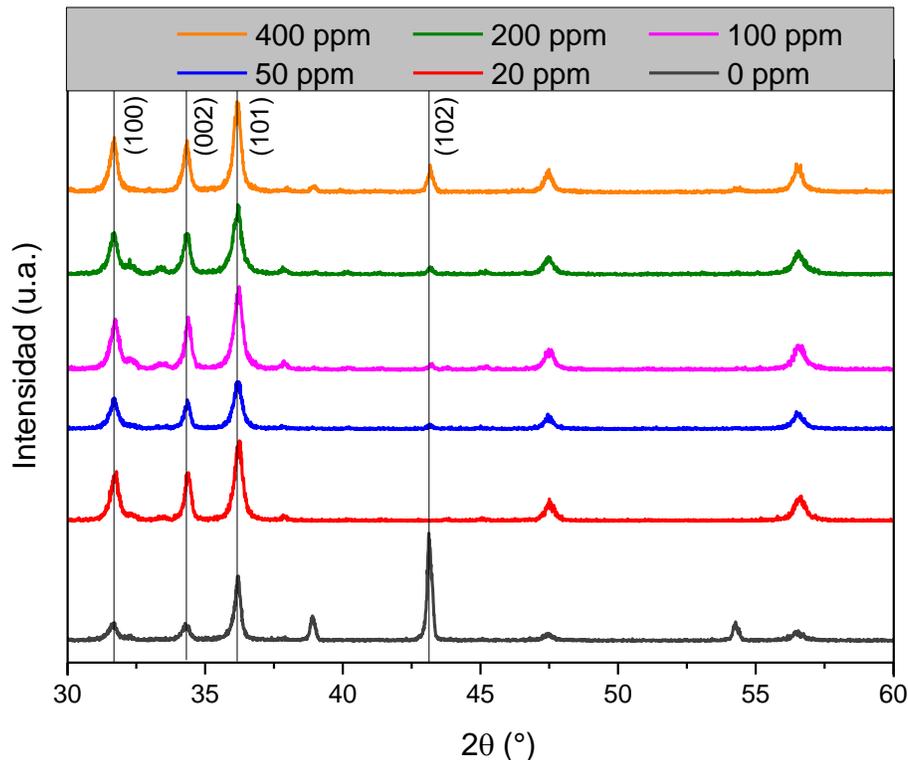


Figura 4.17. Difracción de rayos X, para depósitos obtenidos en pruebas de macro electrólisis a una densidad de corriente de 600 A/m²

En la tabla 4.2 se presentan los porcentajes de Zn y ZnO, contenidos en las muestras de depósitos obtenidos a 250 y 600 A/m². El análisis semicuantitativo de DRX estuvo basado en picos seleccionados, el ZnO está presente en mayor cantidad en la mayoría de los casos excepto para los depósitos obtenidos a 250 A/m² y concentraciones bajas de Pb (II) (< 100 ppm).

Tabla 4.2. Resultados de análisis semicuantitativo a partir de los difractogramas de las Figuras 4.16 y 4.17.

ppm de Pb (II)	250 A/m ²		600 A/m ²	
	% Zn	% ZnO	% Zn	% ZnO
0	--	42.0	30.7	52.8
20	21.7	36.5	--	66.2
50	48.3	32.1	6.2	54.0
100	47.1	16.1	5.8	54.9
200	12.0	46.6	5.0	37.3
400	12.3	40.8	6.2	86.8

Como se discutió anteriormente, los resultados de las micrografías muestran que para concentraciones menores a 100 ppm de Pb (II), la morfología del depósito cambia debido a que la deposición de Pb esta favorecida electroquímicamente. Las condiciones de baja densidad de corriente y bajas concentraciones de Pb, inhiben la morfología dendrítica (Youcai y col., 2013; Dundalek y col., 2017), lo que también influye en la formación de Zn sobre ZnO.

Conclusiones

El estudio electroquímico y la caracterización morfológica mostraron que, efectivamente hay un efecto positivo del Pb(II) a concentraciones menores de 50 ppm y que, esto se puede extender a concentraciones de hasta 100 ppm. Tal y como se propuso, esto se deriva de la formación de una capa de plomo sobre la superficie del electrodo Al316 que parece facilitar la deposición de zinc, aún en presencia de burbujas de hidrógeno. Cuando la concentración de Pb(II) es mayor de 100 ppm, la capa de Pb tiende a favorecer la reacción de HER y esto se magnifica a mayores densidades de corriente ($j > 250$ A/m²).

Aunque la reacción de HER afecta la eficiencia de corriente, particularmente a mayor densidad de corriente, esta se mantiene en valores por encima de 94%, lo cual es un valor que hace atractivo este proceso. Sin embargo, se observó que los depósitos formados a densidades de corriente mayores de 250 A/m² son más dendríticos y difíciles de retirar de la superficie del cátodo. Esto por supuesto podría mejorarse mediante el uso de algún aditivo, por lo que se propone evaluar esto en futuros estudios.

En general, se encuentra que el Pb parece favorecer la formación de dendritas microscópicas a bajas concentraciones, que cuando se agrupan dan la apariencia de un depósito de forma nodular, que además exhibe características de nucleación instantánea. Asimismo, parece inhibir también la oxidación del Zn, con lo cual se favorece el crecimiento del depósito, esto sin embargo se modifica a concentraciones mayores de 100 ppm.

Un efecto importante de la alta densidad de corriente es el incremento de burbujas hacia la superficie, que mantienen a la solución en constante movimiento y provoca mayor disponibilidad de las especies de Zn y Pb que se encuentran en la celda, lo cual tiene efectos positivos y negativos que pudieran ser evaluados con mayor detalle en un estudio que involucre fenómenos de transferencia de masa.

Referencias

- Al-makhadmeh L., Batiha M. (2018) The Effectiveness of Zn Leaching from EAFD Using Caustic Soda.
- Anyadike N. (2014) Zinc recycling. *Lead and Zinc*, 132–39.
- DOF (Diario oficial de la federación). (2018). NOM-052-SEMARNAT-2005. Disponible en: s/f. http://dof.gob.mx/nota_detalle.php?codigo=4912592&fecha=23/06/2006
Diario oficial de la federación.
- Dundálek J., Ivo Š., Jaromír P., Petr M., Juraj K. (2017) Zinc electrodeposition from flowing alkaline zincate solutions : Role of hydrogen evolution reaction. 221–26.
- Gasca J. (2014) Reciclado de polvos de horno de arco electric (EAFD) mediante un proceso hidrometalúrgico, pp. 75, Tesis Licenciatura, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.
- Gray L. (2006) *The elements Zinc*. 1a ed.
- Grillo F., Coleti J. L., Espinosa D. C. R., Oliveira J. R., Tenório J. A. S. (2014) Zn and Fe Recovery from Electric Arc Furnace Dusts. 55(2):0–5.
- Gürmen S., Emre M. (2003) A laboratory-scale investigation of alkaline zinc electrowinning. *Minerals Engineering* 16(6):559–62.
- IZA (International zinc association). (2020). Zinc recycling. *Materials & Design* IZA. Disponible en: <https://www.zinc.org/>.
- Khatab R. M., Seleman M. M. E. S, Zawrah M. F. (2017). Assessment of electric arc furnace dust: Powder characterization and its sinterability as ceramic product. *Ceramics International* 43(15):12939–47.
- LI H., WANG Y., CANG D. (2010) Zinc leaching from electric arc furnace dust in alkaline medium. *J. Cent. South Univ. Technol.* 967–71.
- Li S., Thomas A. (2020) Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage, *Micro and Nano Technologies*, 393-423

- Mahyar S., Ghasemi S., Azizi A. (2018) Alkaline leaching of lead and zinc by sodium hydroxide : kinetics modeling. *Integrative Medicine Research* 7(2):118–25.
- Martins, Machado F., Dos Reis J. M., Da Cunha C. J. (2008) Mineral phases of weathered and recent electric arc furnace dust. *Journal of Hazardous Materials* 154(1–3):417–25.
- Nikitin V., Ostanina T., Rudoi V., Kuloshvili T., Darintseva A. (2020) Features of hydrogen evolution during electrodeposition of loose deposits of copper , nickel and zinc. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 870:114230.
- Otani, Tomohiro, Fukunaka Y., Homma T. (2017) Electrochimica Acta Effect of lead and tin additives on surface morphology evolution of electrodeposited zinc. *Electrochimica Acta* 242:364–72.
- Petri O. (2009) Hydrogen. Moscow State University
- Ren P., Deng H. Y., Zhang J. X., Dai N. (2016) Nucleation Mechanism and Microstructural Analysis of Zn Films on Mo Substrates by Electrodeposition. 163(7):5–9.
- Sancho J., Verdeja L. F., Ballester A. (2018) *Metalurgia extractiva II*. 1a ed. editado por S. S.A. España.
- St-Pierre J., Piron D. L. (1986) Electrowinning of zinc from alkaline solutions. *Journal of Applied Electrochemistry* 16(3):447–56.
- Walburga K. D. B., Pedro J., CHeckb C. N., Faria A. C. (2017) EAF dust: An overview on the influences of physical, chemical and mineral features in its recycling and waste incorporation routes. *Journal of Materials Research and Technology* 6(2):194–202.
- Wong S.M., Abrantes L. M. (2005) Lead electrodeposition from very alkaline media. *Electrochimica Acta* 51(4):619–26.
- You A., Be M. A. Y. (2018) Fractal structures in two-metal electrodeposition systems I : Pb and Zn. 043133(November 2011).

Youcai Z. Li Q., Zhang C., y Jiang J. (2013) Production of ultrafine zinc powder from wastes containing zinc by electrowinning in alkaline solution. *Brazilian Journal of Chemical Engineering* 30(4):857–64.

Zhang G. X. (1996) *Corrosion and Electrochemistry of Zinc*. 1 st editi. editado por L. Media, Springer Science + Business media. New York.