



**UNIVERSIDAD DE CHILE**  
**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS**  
**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA**

**ESTUDIO DE LA CEMENTACIÓN DE MOLIBDENO SOBRE CINC EN SOLUCIONES  
ACUOSAS DE HIDRÓXIDO DE AMONIO**

**TESIS PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN  
CIENCIAS DE LA INGENIERÍA MENCIÓN QUÍMICA**

**ANDREA PAOLA LAZO ACUÑA**

**PROFESOR GUÍA:  
LUIS CIFUENTES SEVES**

**PROFESOR CO-GUÍA:  
TOMÁS VARGAS VALERO**

**MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
FRANCISCO GRACIA CAROCA  
PATRICIO NAVARRO DONOSO  
RAÚL QUIJADA ABARCA**

**SANTIAGO DE CHILE  
JUNIO 2011**

## RESUMEN

En este trabajo se estudia el proceso de cementación de molibdeno sobre lámina de cinc en solución amoniacal, el cual involucra reacciones anódicas de oxidación de cinc y reacciones catódicas entre las que se incluyen la reducción de molibdeno hexavalente, la reacción de evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno molecular.

Para analizar el efecto de algunos parámetros operacionales sobre el proceso y morfología de los depósitos obtenidos, se realizaron experimentos durante una hora con un sistema de disco rotatorio de cinc. Los parámetros estudiados fueron: temperatura del proceso (25, 35 y 45°C), pH de la solución de trabajo (7,7, 8,6 y 10,6), velocidad de rotación del disco de cinc (250, 600 y 1000 rev/min) y concentración de molibdeno en solución (0,05 y 0,15 M).

Los resultados indican la existencia de 2 etapas. Una primera etapa, llamada etapa 1, que exhibe una mayor velocidad que la segunda etapa, llamada etapa 2, donde se estima que el proceso se inhibe. Durante la etapa 1, la cantidad de molibdeno removido aumenta al disminuir el valor de pH, al aumentar la velocidad de rotación del disco, al disminuir la concentración de molibdeno y al aumentar la temperatura. Durante la etapa 2 se remueve más molibdeno al disminuir el valor de pH, al disminuir la concentración de molibdeno, al aumentar la temperatura y al disminuir la velocidad de rotación. La cantidad de molibdeno removido durante la etapa 2, no se relaciona con los cambios que experimenta la velocidad de remoción de molibdeno frente a la variación en los parámetros operacionales, sino que con la variación en duración de esta etapa frente a los cambios mencionados.

Las micrográficas SEM muestran que los depósitos presentan una superficie compuesta de cristales, con bordes agudos y bien definidos, y por grietas que dejan expuesta la lámina de cinc y que corresponden al área anódica. Este tipo de morfología ha sido llamada en estudios previos morfología de “lecho de río seco”. Los análisis realizados por microsonda EDS, indican que el molibdeno y el oxígeno detectado se encuentran mayoritariamente formando parte del depósito y no en las grietas.

Se llevaron a cabo voltametrías cíclicas en solución amoniacal de molibdeno que indican la existencia de un semi-plateau asociado a la reducción de molibdeno a compuestos oxidados de molibdeno entre -1060 y -1100 mV vs. EHE y se corrobora el carácter catalizador de estos óxidos sobre la reacción de evolución de hidrógeno. Las cronoamperometrías realizadas exhiben una forma que ha sido asociada en estudios previos a la formación de óxidos de molibdeno. Se obtuvo la evolución del potencial de circuito abierto del electrodo de cinc en soluciones amoniacaes con molibdeno, el comportamiento de este potencial indica la formación de una película sobre la superficie del cinc. Con el uso de una microbalanza de cristal de cuarzo, se corroboró la existencia de dos etapas en el proceso, la primera etapa exhibe una mayor velocidad y una menor duración que la segunda etapa.

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradezco a la Comisión Nacional de Investigación Científica y Tecnológica (Conicyt) por haberme otorgado la Beca de Doctorado Nacional, gracias a la cual pude realizar mis estudios y llevar a cabo este trabajo de tesis.

Gracias a mis profesores guías Sr. Luis Cifuentes y Sr. Tomás Vargas por sus consejos y disposición a ayudarme.

También quisiera agradecer a la Comisión evaluadora de este trabajo conformada por los Sres. Francisco Gracia, Patricio Navarro y Raúl Quijada por sus valiosos comentarios.

Agradezco a mis padres, a mi hermana Pamela y a mi pololo Patricio por su amor, paciencia y apoyo incondicional.

Finalmente, sólo falta agradecer a mi amado tatita que aunque ya no está entre nosotros, estoy segura de que me está cuidando y de que está orgulloso de mí.

# ÍNDICE

<b>1</b>	<b>REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>1</b>
1.1	INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE.....	1
1.2	TEORÍA DE LOS PROCESOS DE CEMENTACIÓN .....	8
1.2.1	ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA REDUCCIÓN .....	8
1.2.2	ESPONTANEIDAD DE LAS POSIBLES REACCIONES .....	10
1.2.3	PROCESOS DE CEMENTACIÓN .....	11
1.2.4	CINÉTICA DE CEMENTACIÓN .....	14
1.3	RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN .....	17
1.3.1	TIPOS DE RECUBRIMIENTOS.....	17
1.3.1.1	Recubrimientos naturales de conversión .....	17
1.3.1.2	Recubrimientos químicos de conversión.....	18
1.4	MOLIBDENO .....	22
1.4.1	PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL MOLIBDENO.....	22
1.4.1.1	Propiedades físicas .....	23
1.4.1.2	Propiedades químicas .....	23
1.4.2	MINERÍA Y PROCESAMIENTO DEL MOLIBDENO.....	24
1.4.3	MERCADO DEL MOLIBDENO .....	26
1.5	CINC.....	26
1.5.1	CORROSIÓN DEL CINC.....	28
1.5.2	PASIVACIÓN DEL CINC.....	30
1.5.2.1	Pasivación del cinc en soluciones alcalinas.....	33
1.5.2.2	Tipos de pasivación .....	34
1.5.3	PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DE CINC .....	35

<b>2</b>	<b>HIPÓTESIS</b> .....	<b>37</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>38</b>
3.1	OBJETIVO GENERAL.....	38
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	38
<b>4</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>39</b>
4.1	EXPERIENCIAS DE CEMENTACIÓN CON SISTEMA DE LÁMINA FIJA Y DISCO ROTATORIO .....	39
4.1.1	LÁMINA FIJA .....	39
4.1.2	DISCO ROTATORIO .....	40
4.2	EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	42
4.2.1	EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA BAS 100 B/W .....	42
4.2.2	EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA CHI440 .....	43
4.3	REACTIVOS.....	44
<b>5</b>	<b>RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>45</b>
5.1	REACCIONES EN ESTUDIO .....	45
5.1.1	REACCIONES INVOLUCRADAS .....	45
5.2	ESPECIACIONES .....	48
5.3	EXPERIENCIAS EN LÁMINA FIJA Y DISCO ROTATORIO.....	49
5.3.1	EXPERIENCIAS CON LÁMINA FIJA DE CINC .....	50
5.3.1.1	Variación de parámetros experimentales.....	50
5.3.1.2	Comparación entre tiempos de inmersión de 30 y 390 minutos.....	55
5.3.2	EXPERIENCIAS CON SISTEMA DE DISCO ROTATORIO.....	59
5.3.2.1	Efecto de la variación de los parámetros experimentales sobre las características del proceso y del depósito obtenido .....	59
5.3.2.2	Mecanismo de control .....	68

5.4	ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO.....	76
5.4.1	MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE REPOSO VERSUS TIEMPO .....	76
5.4.2	VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS.....	77
5.4.3	CRONOAMPEROMETRÍAS.....	83
5.4.4	MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO .....	84
5.4.4.1	Deposición del cinc sobre electrodo de oro.....	84
5.4.4.2	Estudio del proceso de deposición espontánea de molibdeno.....	87
5.5	CONCLUSIONES.....	91
5.6	RECOMENDACIONES .....	93
<b>6</b>	<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>94</b>

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potenciales estándar de algunos sistemas ión metálico/metal.....	11
Tabla 2. Potenciales de celda estándar para algunos procesos de cementación a 25°C. ....	12
Tabla 3. Resultados de la especiación para distintas soluciones. ....	48
Tabla 4. Composición general de la lámina de cinc. ....	49
Tabla 5. Parámetros experimentales.....	51
Tabla 6. Eh y pH inicial y final de las soluciones de trabajo. ....	51
Tabla 7. Composición de los depósitos obtenidos en experiencias de lámina fija. ....	52
Tabla 8. Composiciones locales del depósito obtenido en la Experiencia A-3.....	55
Tabla 9. Parámetros experimentales para cada experiencia. ....	55
Tabla 10. Composición general de depósitos a distintos tiempos. ....	55
Tabla 11. Composición local para el depósito obtenido en la Experiencia A-3(b).....	57
Tabla 12. Parámetros experimentales usados en las experiencias de disco rotatorio.....	59
Tabla 13. Análisis de composición para depósitos de la Experiencia N°1 a N°4.....	60
Tabla 14. Coeficientes de regresión para el ajuste de la Etapa 1.....	71
Tabla 15. Constantes de reacción calculadas para la Etapa 1.....	71
Tabla 16. Valores calculados de constantes de velocidad para reacción de superficie y constante de velocidad para transferencia de masa para la etapa 1. ....	73
Tabla 17. Valores de pH y potencial de reposo para soluciones en estudio.....	76

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Cambios que ocurren en las etapas tempranas de cementación (a) etapa inicial, (b) después de alguna deposición.....	15
Figura 2. Velocidad de corrosión de cinc en agua destilada como una función del pH (con adición de NaOH o HCl para el ajuste del pH). .....	29
Figura 3. Efecto del pH en la pérdida de masa de cinc en soluciones: 0,03 M $N_3PO_4$ , 0,05 M $Na_2SO_4$ , 0,1 M NaCl, 0,05 M $Na_2CrO_4$ , 0,1 M $NaC_6H_5CO_2$ (todas las soluciones son 0,1 N).....	30
Figura 4. Gráfico esquemático de una curva típica corriente-potencial mostrando la transición desde el estado activo al estado pasivo de un metal. ....	32
Figura 5. Efecto de oxianiones en la pasividad del cinc en solución aireada 1 M a pH = 9. ....	33
Figura 6. Curva corriente-potencial medida en un electrodo de disco rotatorio. Condiciones: 1M KOH, 300 rev/min, 4 mV/s de velocidad de barrido, 25°C. Regiones: I: disolución inicial, II: primera región lineal, III: segunda región lineal, IV: región pasiva.....	34
Figura 7. Solubilidad de hidróxidos metálicos. ....	35
Figura 8 . Configuración experimental para experiencias con lámina fija de cinc. ....	40
Figura 9. Configuración experimental para experiencias con disco rotatorio de cinc. ....	41
Figura 10. Configuración experimental. Estación con BAS 100B/W. ER: electrodo de referencia, EA: electrodo auxiliar, ET: electrodo de trabajo.....	42
Figura 11. Configuración experimental. Microbalanza de cristal de cuarzo. ER: electrodo de referencia, EA: electrodo auxiliar, ET: electrodo de trabajo.....	44
Figura 12. Imagen SEM de la superficie de la lámina de cinc. Aumento 500X. Área correspondiente a $62500 \mu m^2$ . ....	49
Figura 13. Espectro de difracción de rayos X mostrando en azul los picos correspondientes al cinc. ....	50
Figura 14. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-1. a) 500X. b) 2000X. ....	52
Figura 15 . Imágenes SEM Depósito Experiencia A-2. a) 500X. b) 2000X. ....	53
Figura 16. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-3. a) 500X. b) 2000X. ....	53
Figura 17. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-4. a) 500X. b) 2000X. ....	53
Figura 18 . Imágenes SEM Depósito Experiencia A-5. a) 500X. b) 2000X. ....	54



Figura 19. Tiempo de inmersión a) 30 min, b) 390 min. Aumento 500X.....	56
Figura 20. Tiempo de inmersión a) 30 min, b) 390 min. Aumento 2000X.....	56
Figura 21. Mapeo. Aumento 2000X.....	57
Figura 22. Imagen SEM transversal. Experiencia A-3(b). 5000X .....	58
Figura 23. Barrido lineal a lo largo del espesor del depósito de la Figura 22.....	58
Figura 24. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°1. a) 500X. b) 2000X. ....	60
Figura 25. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°2. a) 500X. b) 2000X. ....	60
Figura 26. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°3. a) 500X. b) 2000X. ....	61
Figura 27. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°4. a) 500X. b) 2000X. ....	61
Figura 28. Conversión de molibdeno en función del tiempo para soluciones de trabajo con distintos valores de pH. ....	63
Figura 29. Conversión de molibdeno en función del tiempo para diferentes velocidades de rotación. ....	64
Figura 30. Conversión de molibdeno en función del tiempo para distintas concentraciones de molibdeno en la solución de trabajo. ....	65
Figura 31. Conversión de molibdeno en función del tiempo para distintas temperaturas de trabajo. ....	66
Figura 32. Ajuste de datos a control por difusión (a través de la película) y control químico. Etapa 1. ....	70
Figura 33. Ajuste de datos a control por difusión a través de las cenizas. Etapa 1. ....	70
Figura 34. Modelo propuesto para el proceso de deposición. ....	75
Figura 35. Potencial de reposo en el tiempo.....	77
Figura 36. Voltametrías cíclicas para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH y varias concentraciones de Mo para una velocidad de barrido de 25 mV/s.....	78
Figura 37. Zoom de la sección catódica de voltametrías cíclicas para una solución 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH y 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH con 10 mM Mo para una velocidad de barrido de 25 mV/s. ....	79
Figura 38. Voltametrías cíclicas para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH y 10 mM de Mo, para 25 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s. ....	80

Figura 39. Voltametrías cíclicas a 10 mV/s para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH (base) y 10 mM de Mo + base, para 10 mV/s.....	81
Figura 40. Voltametrías cíclicas a 25 mV/s para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH (base) y 10 mM de Mo + base, para 25 mV/s.....	81
Figura 41. Voltametrías cíclicas a 50 mV/s para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH (base) y 10 mM de Mo + base, para 50 mV/s.....	82
Figura 42. Voltametrías cíclicas a 100 mV/s para soluciones 2,55 M de NH <sub>4</sub> OH (base) y 10 mM de Mo + base, para 100 mV/s.....	82
Figura 43. Cronoamperometrías realizadas en solución 10 mM de Mo en 2,55 M NH <sub>4</sub> OH. ....	83
Figura 44. Voltametría cíclica en solución 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	85
Figura 45. Voltametría cíclica en solución 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,6 M ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, pH=2.....	86
Figura 46. Cronoamperometrías en solución 0,5 M Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> + 0,6 M ZnSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O, pH=2. ....	87
Figura 47. Delta frecuencia en función del tiempo para los procesos estudiados.....	89
Figura 48. Variación de la masa en función del tiempo para los procesos estudiados.....	90

## LISTA DE SÍMBOLOS

$M^{z+}, M_1^{z_1+}, M_2^{z_2+}, M_c^{z+}$	:	Ión metálico en solución.
$M, M_1^0, M_2^0, M_c$	:	Metal.
$z, z_1, z_2$	:	Coefficiente estequiométrico.
$E$	:	Potencial de equilibrio, V.
$E_{aq}^0$	:	Potencial estándar de la reacción catódica, V.
$E_c$	:	Potencial estándar para la reacción del complejo del ión metálico, V.
$E_{red}^0$	:	Potencial estándar de la reacción de reducción, V.
$E_{ox}^0$	:	Potencial estándar de la reacción de oxidación, V.
$R$	:	Constante de los gases ideales, $J mol^{-1} K^{-1}$ .
$T$	:	Temperatura, K.
$F$	:	Constante de Faraday, $C mol^{-1}$ .
$a_{M^{z+}}$	:	Actividad del ión metálico en solución.
$a_{ML_n^{(z-ny)}}$	:	Actividad del ión complejo en solución.
$a_{L^{y-}}$	:	Actividad del ligando del ión complejo en solución.
$ML_n^{(z-ny)}$	:	Ión complejo.
$L^{y-}$	:	Ligando del ión complejo.
$\beta_n$	:	Constante de estabilidad global.
$\Delta G_R^0$	:	Cambio de energía libre de reacción, $J mol^{-1}$ .
$t$	:	Tiempo, s.
$\tau$	:	Tiempo para la conversión completa, s.

$\rho_B$	:	Densidad molar del sólido, moles de sólido $\text{m}^{-3}$ de sólido.
$L$	:	Espesor medio de una placa plana, m.
$b^{\circ}$	:	Coefficiente estequiométrico.
$C_{AL}$	:	Concentración de molibdato en el líquido, moles $\text{m}^{-3}$ .
$C_{AC}$	:	Concentración de molibdato en la superficie de la ceniza, moles $\text{m}^{-3}$ .
$D_e$	:	Coefficiente de difusión efectivo del reactante en la capa de ceniza, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .
$C_{AR}$	:	Concentración de molibdato en la superficie del núcleo, moles $\text{m}^{-3}$ .
$k_s$	:	Constante de reacción de primer orden, $\text{m s}^{-1}$ .
$k_Q$	:	Constante de velocidad para reacción de superficie, $\text{m s}^{-1}$ .
$k_T$	:	Constante de transferencia de masa, $\text{m s}^{-1}$ .
$D$	:	Coefficiente de difusión, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .
$\delta$	:	Espesor de la capa de difusión de Nernst (capa límite), m.
$k_0$	:	Constante de velocidad de cementación, $\text{m s}^{-1}$ .
$\omega^{\circ}$	:	Velocidad de rotación, $\text{rad s}^{-1}$ .
$\omega$	:	Velocidad de rotación, rev/min.
$\nu$	:	Viscosidad cinemática, $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ .
$\Delta f$	:	Cambio en la frecuencia de oscilación, Hz.
$f_0$	:	Frecuencia de resonancia del modo fundamental del cristal, Hz.
$\Delta m$	:	Cambio en la masa interfacial, kg.

$A$	:	Área superficial del disco de oro recubierto sobre el cristal, $m^2$ .
$\rho$	:	Densidad del cristal, $kg\ m^{-3}$ .
$\mu$	:	Módulo de corte del cristal de cuarzo, $kg\ m^{-1}\ s^{-2}$ .

# 1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

## 1.1 INTRODUCCIÓN Y ESTADO DEL ARTE

La cementación es un proceso electroquímico usado en la industria para remover iones metálicos desde soluciones diluidas, ya sea para purificarlas o para recuperar metales. Sus principales campos de aplicación están en la recuperación de metales en la hidrometalurgia, en el electroplatinado y en el tratamiento de residuos.

Un modelo simple para el proceso está basado en las siguientes dos suposiciones: 1) aparición de muchos sitios anódicos y catódicos en la superficie del metal más electronegativo y 2) reducción de los iones del metal más noble, en la capa de Helmholtz, en los sitios catódicos. Estas reacciones son heterogéneas y ocurren en la superficie de un metal bajo condiciones hidrodinámicas bien definidas. En ausencia de impurezas, generalmente, dos procesos toman lugar: 1) reacciones de superficie y 2) transporte de masa (Alemany et al., 2002; Sulka et al., 2004; Jaskula, 2009).

El proceso de producción de óxido molibdico ( $\text{MoO}_3$ ) puro involucra la disolución inicial del concentrado tostado de molibdenita en un medio alcalino, como hidróxido de amonio, seguido por la precipitación y filtración y/o extracción por solvente para la remoción de impurezas. La solución de molibdato de amonio resultante puede ser convertida en un variado número de productos por cristalización o precipitación ácida, que luego pueden ser procesados nuevamente por calcinación a trióxido de molibdeno puro. El gran volumen de residuos líquidos producidos en este proceso, provenientes de las torres de lavado y estanques, contiene molibdeno (Internacional Molybdenum Association, 2010; United States Environmental Protection Agency, 2008).

Adicionalmente a lo anterior, en la minería del cobre, uno de los principales contaminantes de las aguas de lavado es el molibdeno. El proceso de saneamiento de riles habitualmente incluye tratamientos primarios de precipitación y/o floculación de metales, y tratamientos terciarios de depuración de aguas como intercambio iónico, adsorción y uso de membranas, entre otros. Muchas de estas tecnologías clásicas no resultan económicas, por lo que se requiere plantear soluciones integrales para el tratamiento de efluentes mineros en matrices diluidas (Revista InduAmbiente, 2007).

En la presente tesis se realiza el estudio del proceso de cementación de molibdeno sobre cinc desde soluciones amoniacaes. El objetivo es la búsqueda de un proceso que pueda ser propuesto como alternativa para obtener óxidos de molibdeno, a partir de soluciones de molibdato de amonio y/o para recuperar molibdeno desde corrientes de desecho.

La deposición espontánea de películas de óxidos de molibdeno sobre cinc y otros metales ha sido estudiada en soluciones ácidas bajo el nombre de “formación de recubrimientos de conversión de molibdato” o “proceso de conversión cinc-molibdato” por Gabe et al., 1988; Treacy et al., 1999; Wharton et al., 2003; Magalhaes et al., 2004; Da Silva et al., 2009; entre otros. Este proceso corresponde a un proceso de acabado metálico que involucra la aplicación de un recubrimiento a una base metálica para incrementar su protección contra la corrosión.

Los recubrimientos de conversión basados en molibdato han sido estudiados en la búsqueda de una alternativa a los recubrimientos de conversión basados en cromato, los cuales durante muchos años se han usado exitosamente y cuya efectividad no tiene duda, pero cuyo uso presenta muchos problemas, ya que algunos compuestos de Cr(VI) son cancerígenos y tóxicos. Tales problemas han llevado a evaluar otros sistemas potenciales de menor toxicidad, con el fin, de determinar si éstos pueden reemplazar a los cromatos como pasivadores. Uno de los sistemas estudiados es el basado en molibdato, ya que éste es un oxianión del grupo VIA análogo al cromato, es capaz de formar recubrimientos de conversión en superficies metálicas de forma similar a la del cromato y, además, es conocido como un inhibidor de la corrosión localizada, cuando está presente en el electrolito como iones Mo(VI). Estas investigaciones se han enfocado en el estudio de las propiedades anti corrosivas de los recubrimientos y al presente no se ha realizado un estudio sistemático de la influencia de los parámetros experimentales sobre el proceso.

Gabe et al., 1988, estudiaron el proceso de formación de recubrimientos de conversión de molibdato con el fin de optimizar el acabado del depósito negro obtenido. Ellos exploraron los tratamientos químicos y electroquímicos y estudiaron el efecto sobre el proceso de parámetros tales como pH y concentración de la solución de conversión, temperatura y tiempo de inmersión. Los recubrimientos fueron obtenidos a temperatura ambiente y a 60°C sobre hojas de zinc, láminas de acero galvanizado en caliente, láminas de estaño y hojas de aluminio desde soluciones con concentraciones entre 0,05 y 0,15 M de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> ajustadas a un valor de pH de 1,5, 3, 5 y 7, durante 30 minutos, usando un tratamiento por inmersión y otro de polarización catódica. Inmediatamente al momento de la inmersión en soluciones de molibdato de pH = 3 y 5 apareció un recubrimiento delgado y en pocos minutos su color cambió desde amarillo iridiscente a café-negruzco. En el caso del tratamiento por inmersión, el tiempo que demoró el recubrimiento en estar bien formado presentó una mayor variación con la concentración de molibdato que con la temperatura, de esta manera, para 0,05 M de molibdato, el tiempo necesario fue de 7 minutos a 17°C y de 8 minutos a 60°C; para 0,15 M de molibdato los tiempos fueron de 1,5 y 2 minutos, respectivamente. La forma de las curvas de polarización catódica obtenidas experimentalmente fue asociada con la reducción de molibdato desde el estado de valencia (VI) a los estados (V) y (IV). Los tratamientos por polarización catódica permitieron la formación de películas sobre estaño, cinc y acero galvanizado, mientras que la formación sobre aluminio fue sólo parcial en las mismas soluciones. Una característica de la morfología de los recubrimientos negros de molibdato son las grietas producidas durante el proceso de crecimiento, tanto en el caso de tratamiento por inmersión como de polarización catódica. El patrón detallado de comportamiento es claramente diferente para los sustratos de estaño y aluminio dependiendo del tipo de tratamiento. En el caso del cinc y acero galvanizado, los tratamientos catódicos y por inmersión entregan morfologías similares de la película, pero las condiciones del proceso afectan marcadamente el tamaño de grano.

Treacy et al., 1999, estudiaron el comportamiento de recubrimientos de conversión de molibdato formados sobre acero dulce recubierto con cinc en ambientes corrosivos de cloro. Ellos observaron que estos recubrimientos aceleraron la velocidad de corrosión de las muestras, lo que fue asociado, a que los iones de cloro pudieron acceder al sustrato metálico a través de los quiebres que presentaba la superficie del recubrimiento de conversión. Ellos encontraron la presencia de especies de Mo(V) y Mo(VI) en la superficie del metal, que luego de ser expuestas a una niebla salina, se redujeron a especies de Mo(IV) y Mo(III).

Wharton et al., 2003, examinaron la composición de recubrimientos de conversión de molibdato formados por inmersión durante 300 segundos sobre aleaciones cinc-níquel en solución 0,1 Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, pH = 3 a 40°C, mediante la técnica de espectroscopia de absorción de rayos X por parte de la estructura fina (EXAFS). Los recubrimientos formados presentaron una superficie gruesa de coloración negro-mate. El análisis cuantitativo reveló la presencia mayoritaria de Mo(VI) en el recubrimiento y también de Mo(IV). Los investigadores propusieron un mecanismo para explicar la formación de los recubrimientos por medio de dos reacciones que podrían primeramente estar ocurriendo en paralelo en la superficie de la aleación cinc-níquel, involucrando la disolución de cinc a Zn<sup>+2</sup> con evolución de hidrógeno, seguida por la reducción de las especies de molibdato desde Mo(VI) a Mo(IV) en la interfase metal-solución. Producto de la reacción de evolución de hidrógeno, el pH local se incrementaría en los sitios catódicos y consecuentemente, podría proceder la precipitación de un óxido hidratado mixto de cinc y molibdeno, atrapando una cantidad residual de molibdeno.

Lu et al., 2003, investigaron el comportamiento del crecimiento y de la resistencia frente a la corrosión de películas de conversión de molibdato aplicadas sobre láminas de acero galvanizado en caliente (recubiertas con una película de cinc de 50 micrómetros de espesor). Las soluciones acuosas contenían 0,04 M de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O ajustadas a pH = 5 por adición de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, las experiencias se realizaron a 60°C y el tiempo de inmersión varió entre 1 y 25 minutos. En la etapa inicial de inmersión en la solución de trabajo, la ganancia de masa de la película en formación se incrementó en forma proporcional al tiempo de inmersión. Los resultados de espectroscopia de fotoelectrones de rayos X indican que los compuestos de molibdeno están presentes en la superficie de la película formada en el estado de Mo(VI) y en el interior de la película en los estados Mo(VI) y Mo(IV). Al comenzar a formarse la película aparecen los bordes de grano de cinc y surgen algunos orificios poco profundos, el tamaño promedio de los granos de cinc es de unos cientos de micrómetros. Luego de 1 minuto de inmersión, la superficie se vuelve más plana y los bordes de grano de cinc se ven más claramente. Después de 3 minutos de inmersión, la morfología de la superficie de la película de pasivación cambia enormemente, esto se manifiesta en que en el área superficial plana desaparecen los bordes de grano del cinc y los orificios y se observan algunos fragmentos con un tamaño comparable al de los granos de cinc originales, posteriormente, se observó que estos fragmentos eran grietas de las películas formadas. Después de 5 minutos de inmersión, las grietas ya tienen ocupada la superficie completa, siguiendo el patrón de “lecho de río seco”, además, el ancho de las grietas aumenta al incrementarse el tiempo de inmersión. Después de 10 minutos de inmersión, aparecen algunas grietas secundarias y la película de pasivación se retuerce. Luego de 15 minutos de inmersión, la película se retuerce seriamente y aumenta la tendencia al descascaramiento. Las pruebas de niebla salina neutra mostraron que la resistencia frente a la corrosión, de la película de pasivación formada, disminuye a medida que surgen las grietas. Sin embargo, las pruebas de niebla salina con ácido



acético indican que, mientras más gruesa es la película formada, mejor es la resistencia a la corrosión y que las grietas tienen un efecto casi nulo sobre este parámetro.

Magalhaes et al., 2004, estudiaron el comportamiento de recubrimientos de conversión de molibdato formados sobre láminas de cinc por inmersión de éstas en baños cuya composición fue 0,3 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , acidificados a  $\text{pH} = 3$  y  $\text{pH} = 5$  con distintos ácidos ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Se usaron tiempos de inmersión de 1, 5 y 10 minutos, las pruebas se realizaron a temperatura ambiente y a  $47^\circ\text{C}$  y se agregaron aditivos como  $\text{F}^-$ ,  $\text{NO}_2^-$  y  $\text{NO}_3^-$  al baño de conversión en concentración 0,1 M. Se realizó el monitoreo del potencial de circuito abierto, se usó espectroscopia de impedancia electroquímica y la morfología y composición fueron obtenidas a través de microscopía electrónica de barrido y microsonda EDS, respectivamente. Ellos observaron que los aditivos no mejoran el desempeño de los recubrimientos de conversión, por el contrario, a excepción del  $\text{F}^-$  usado en tratamientos con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , ellos tuvieron un efecto negativo. También verificaron que la morfología de los recubrimientos es fuertemente dependiente del tipo de ácido empleado en los baños. Las películas obtenidas desde baños con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  fueron de color gris claro-azuladas, iridiscentes, delgadas, con una estructura columnar y más compactas que los otros recubrimientos. Aquellos recubrimientos obtenidos desde baños con  $\text{HNO}_3$  fueron heterogéneos, cafés y con una estructura finamente agrietada. Finalmente, los recubrimientos formados en baños de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  presentaban una coloración entre negro y café y una estructura homogéneamente agrietada. Las películas obtenidas desde baños acidificados con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{HNO}_3$ , presentaron las peores propiedades anti-corrosivas, lo que puede ser atribuido a los quiebres presentes en los recubrimientos, ya que aquellas películas más compactas obtenidas desde soluciones acidificadas con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  presentan un mejor comportamiento frente a la corrosión. Los investigadores observaron que durante el proceso de conversión hay un menor consumo de cinc desde baños acidificados con  $\text{H}_3\text{PO}_4$  seguidos por los con  $\text{HNO}_3$  y por último con  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Ellos concluyeron que la morfología y el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de conversión bajo las condiciones estudiadas depende fuertemente del ácido usado para acidificar los baños así, el tratamiento realizado por inmersión durante 10 minutos en un baño 0,3 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  acidificado a  $\text{pH} = 3$  con  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , produjo el recubrimiento mejor evaluado en las pruebas de corrosión en solución de sulfato.

Da Silva et al., 2009, estudiaron la cinética del proceso de formación de recubrimientos de conversión de molibdato sobre cinc por medio de diferentes técnicas como espectroscopia de impedancia electroquímica, mediciones de  $\text{pH}$  interfacial, microbalanza de cristal de cuarzo, microscopía electrónica de barrido y espectroscopia de fotoelectrones de rayos X en soluciones 0,3 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  ajustando el  $\text{pH}$  a 3 y 5 por adición de ácido fosfórico. La caracterización superficial mostró la presencia de  $\text{Mo(V)}$  dentro del recubrimiento también se encontró fósforo, las cantidades de ambos elementos no cambian marcadamente al incrementar el tiempo de conversión. Las mediciones de  $\text{pH}$  y potencial de circuito abierto indican que luego de la inmersión del electrodo de cinc en la solución de molibdato, se produce un incremento del  $\text{pH}$  y una disminución del potencial de circuito abierto. El incremento inicial del  $\text{pH}$  fue mayor para los baños de conversión con  $\text{pH} = 3$ , indicando que la cinética a este  $\text{pH}$  es mayor que en los baños con  $\text{pH} = 5$ . Después de 200 segundos, el  $\text{pH}$  alcanza un valor estacionario levemente superior al  $\text{pH}$  en el seno de la solución y el potencial de circuito abierto también tiende a estabilizarse, lo anterior indica que el recubrimiento se forma después de 200 segundos. Las mediciones realizadas con microbalanza de cristal de cuarzo, muestran tres regiones características

principales, que indican nuevamente, que la cinética de formación del recubrimiento depende del pH de la solución de conversión. La primera etapa es caracterizada por un pequeño incremento en la frecuencia, justo después de la adición de molibdato al baño, esto podría ser atribuido a la disolución de algunos óxidos superficiales junto con la disolución de cinc. La segunda etapa se caracteriza por una disminución en la frecuencia, que es atribuida a la formación del recubrimiento de conversión y probablemente a la disolución simultánea de cinc, el cambio de frecuencia fue mayor para el baño a pH = 3, sugiriendo que el recubrimiento formado a este pH es más grueso; como ya se mencionó, la cinética de formación del recubrimiento fue función del pH, ya que la velocidad de reacción fue mayor a pH = 3 que a pH = 5. La tercera región exhibe un incremento continuo de la frecuencia atribuido a la disolución de cinc a través del recubrimiento de conversión. La influencia del tiempo de conversión en la morfología del depósito fue claramente evidenciada a través de la aparición de quiebres con el aumento del tiempo de inmersión, independientemente del valor del pH de la solución. El comportamiento observado con respecto al pH fue atribuido a la presencia del elemento fósforo.

Liu et al., 2010, estudiaron la composición, morfología y estructura de tres tipos de recubrimientos de conversión basados en molibdato sobre cinc electroplatinado. Los recubrimientos de cinc fueron electroplatinados sobre sustratos de acero dulce. La composición de los baños de conversión fue: (1) Mo-Zn: 0,2 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , (2) Mo-Si-Zn: 0,2 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  y 0,04 M  $\text{SiO}_2$ , (3) Mo-Si-Ti-Zn: 0,2 M  $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 0,04 M  $\text{SiO}_2$  y 0,008 M  $\text{TiSO}_4$ , ajustados a pH = 1,5 por adición de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . Las experiencias se realizaron a 25°C con un tiempo de inmersión de 15 segundos. Ellos observaron que todos los recubrimientos presentan una superficie asimilable a una “red” con orificios circulares. Además, la presencia de  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3$ ,  $\text{MoO}(\text{OH})_2$  y  $\text{ZnMoO}_4$  en los recubrimientos de conversión confirma la existencia de compuestos de Mo(IV), Mo(VI) y del enlace O-H. Se realizaron pruebas de resistencia a la corrosión con el fin de comparar los recubrimientos de molibdato con recubrimientos de cromato, estas pruebas indicaron que la velocidad de corrosión es mayor en los recubrimientos de cromato.

Como se indicó previamente, el uso de recubrimientos de conversión de molibdato surgió buscando una alternativa al uso del cromato, por esto, a continuación se presenta un resumen de algunas investigaciones llevadas a cabo en recubrimientos de conversión de cromato.

Gabrielli et al., 2003, estudiaron la formación de películas de conversión de cromato sobre cinc desde solución 0,053 M  $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , 0,007 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  y 0,087 M  $\text{HNO}_3$ , con pH = 2 ajustado con NaOH. La evolución del potencial de circuito abierto del electrodo de cinc en la solución de cromato puede ser dividida en cuatro partes. Parte 1: una disminución hacia potenciales catódicos justo después de que el electrodo se sumerge en la solución. Parte 2: el potencial de circuito abierto se mantuvo en un valor constante y el electrodo fue cubierto por una película amarillenta, la película protectora probablemente cubrió la superficie completa del cinc, mientras que éste continuó disolviéndose a través de la película formada en un estado casi estacionario. Parte 3: el potencial de circuito abierto tiende a valores más anódicos a medida que el cinc desaparece totalmente de algunos lugares ya que la solución es muy ácida, permitiendo que el oro contacte la solución o el recubrimiento. Parte 4: el potencial de circuito abierto toma un valor constante el cual corresponde al potencial de reposo del oro en la solución de cromato, en este punto, el depósito de cinc ya ha desaparecido, y la película de cromato también cambia o desaparece. Los

análisis de composición indican que el cinc está presente en cantidades mínimas en la película de conversión. Los resultados muestran claramente el rol catalítico de los iones de sulfato, iones dicromato y de los protones. Los iones nitrato permiten que la película sea formada a una velocidad constante.

Wang et al., 2005, produjeron películas sobre cinc en forma espontánea desde soluciones diluidas de ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), que contienen un inhibidor orgánico, tal como: cromato de potasio ( $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ), silicato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ), molibdato de sodio ( $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ ) o nitrato de cerio ( $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ ). Se usó la microbalanza de cristal de cuarzo (QCM) como una técnica in-situ para seguir el proceso de formación de la película. Con el fin de investigar el efecto de los inhibidores en la disolución del cinc en soluciones diluidas de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se inyectó una solución concentrada de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  o  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  en la solución de trabajo durante la disolución del cinc, de manera de obtener una concentración 0,001 M. En ausencia de inhibidor en la solución, el cinc se disuelve a una velocidad constante proporcional a la concentración de  $\text{H}^+$ . Los inhibidores evitan el proceso de disolución-corrosión del cinc ya que forman una película que actúa como barrera en la superficie del cinc. La cinética de crecimiento de la película en cada una de las soluciones con distintos inhibidores fue derivada desde la variación de la masa de la película con el tiempo determinada por QCM. Los resultados indicaron tres mecanismos diferentes para la formación de la película. En presencia de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ , la película sigue una ley mixta parabólica, mostrando un proceso controlado por difusión del ión y reacción de superficie. En soluciones conteniendo  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  fue observada una ley logarítmica. Cambiando el inhibidor a  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  el crecimiento de la película obedece una ley asintótica.

Chang et al., 2008, cuantificaron y correlacionaron los cambios microestructurales de recubrimientos de conversión de Cr(III) a través de técnicas electroquímicas. Ellos estudiaron el efecto del tiempo de inmersión en el comportamiento frente a la corrosión de los recubrimientos de conversión basados en Cr(III) depositados sobre acero galvanizado, usando polarización potenciodinámica y espectroscopía de impedancia electroquímica, en solución 3,5% NaCl. Se examinó la morfología de la superficie de los recubrimientos de Cr(III) obtenidos para distintos tiempos de inmersión usando microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. El tratamiento con cromo trivalente fue llevado a cabo en soluciones 0,3 M de nitrato de sodio, 0,05 M de nitrato crómico y 0,08 M de ácido carboxílico, a  $\text{pH} = 2$  y a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$ . Las mediciones del potencial de circuito abierto revelaron el crecimiento por nucleación de la película de Cr(III) y también el fenómeno de disolución del cinc. Los investigadores encontraron que el espécimen tratado durante 60 segundos presenta el mejor comportamiento frente a la corrosión. El color de los recubrimientos obtenidos varía desde azul a amarillo levemente iridiscente y finalmente a verde debido al incremento del espesor del depósito. Luego de 30 segundos comienza a hacerse visible la aparición de micro grietas.

Varios estudios se han enfocado en la posibilidad de depositar óxidos de molibdeno por reducción catódica durante la electrólisis de soluciones acuosas que contienen iones molibdato y iones amonio.

Nagirnyi et al., 2004, estudiaron las condiciones óptimas para la deposición electrolítica de óxidos de molibdeno sobre un sustrato de acero inoxidable 12Cr18Ni9Ti, desde soluciones acuosas 0,005, 0,01, 0,02, 0,04 y 0,08 M de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , pH = 6 y 9, temperatura ambiente y densidades de corriente en el cátodo 1,5 a 7,5 mA/cm<sup>2</sup>. Ellos evaluaron la eficiencia del proceso catódico a través del cálculo de la eficiencia de corriente y de análisis de difracción de rayos X. Se obtuvieron depósitos de más de 25 micrómetros de espesor, que pueden ser descritos mayormente por la fórmula no estequiométrica de óxido de molibdeno  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}$  (la cual contiene 2,75 átomos de oxígeno por átomo de molibdeno) con inclusiones de  $\text{Mo}_9\text{O}_{23}$ . Prácticamente independiente de las condiciones de la electrólisis, los depósitos de óxido de molibdeno obtenidos presentan una superficie semi lustrosa negra con tonos azulados.

Nagirnyi et al., 2006, estudiaron los procesos catódicos del electroplatinado de recubrimientos compactos de molibdeno sobre acero 12Cr18Ni9Ti y aluminio. Estos autores han logrado depositar óxidos de molibdeno por reducción catódica durante la electrólisis de una solución de molibdato de amonio y en este estudio ellos se concentran en los problemas concernientes al mecanismo de la deposición catódica, formación del depósito molecular cristalino y sus características físico-químicas. Las electrólisis fueron realizadas en soluciones saturadas 0,2 y 0,25 M y diluidas 0,005 y 0,01 M de  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 7\text{H}_2\text{O}$  a 80-85°C y 20-25°C, respectivamente, con una densidad de corriente catódica de 3,5 a 7 mA/cm<sup>2</sup>. Se obtuvo un depósito que tiene como principal componente el compuesto oxidado no estequiométrico  $\text{Mo}_4\text{O}_{11}\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , al incrementar los valores de densidad de corriente y pH, aparecen fases adicionales de  $\text{Mo}_3\text{O}_8$ ,  $\text{Mo}_3\text{O}_{23}$  y  $\text{Mo}_9\text{O}_{26}$ ; sin embargo, la reproducibilidad de los resultados de los análisis de composición mediante difracción de rayos X fue baja. Los investigadores proponen que el proceso comienza con la descarga del ión molibdato y termina con la formación en el cátodo de un depósito de óxido de molibdeno compacto involucrando los siguientes tres pasos: (1) descarga de los iones  $\text{MoO}_4^{2-}$  y formación de radicales de óxido ( $\text{MoO}_2^+$ ,  $\text{MoO}_2$ ,  $\text{MoO}_3^-$  y otros radicales), (2) adsorción de los radicales de óxido en la superficie del cátodo y (3) formación simultánea de fragmentos estructurales de  $\text{MoO}_4\text{O}_{11}$  y de la red cristalina molecular. Ellos no encontraron una fuerte correlación entre la morfología de los óxidos de molibdeno, la naturaleza de la solución usada y las condiciones de la electrólisis.

Kuznetsov et al., 2004, estudiaron los procesos que ocurren durante la electrólisis de soluciones 0,042 M de molibdeno agregado como molibdato de sodio con 0,025 M de cloruro de amonio a pH = 3, 6 y 9. A pH = 3 los iones de molibdeno existen como iones heptamolibdato, a pH = 6 como monomolibdato y heptamolibdato, y a pH = 9 como iones monomolibdato. Ellos observaron que en las soluciones estudiadas la presencia de iones amonio acelera la reducción incompleta de los iones molibdato y que en el cátodo se forma una película de óxidos hidratados de molibdeno en estados de oxidación bajos, la cual finalmente, bloquea la superficie de trabajo.

Casi la totalidad de los estudios realizados sobre deposición espontánea de óxidos de molibdeno se han llevado a cabo en medio ácido, donde la mayoría de estos estudios se centra en el comportamiento frente a la corrosión del recubrimiento obtenido. En general, hasta el momento, no se ha realizado un análisis de cómo parámetros experimentales tales como temperatura, pH y concentración de la solución de trabajo, entre otros, podrían afectar el proceso de formación espontánea del recubrimiento. En este trabajo se aborda el estudio del efecto de distintos

parámetros operacionales sobre la composición y morfología de los depósitos formados espontáneamente sobre lámina de cinc en soluciones amoniacales conteniendo molibdeno.

## 1.2 TEORÍA DE LOS PROCESOS DE CEMENTACIÓN

La cementación es un proceso espontáneo que implica el uso de un metal sólido para recuperar otra especie metálica desde solución mediante una reacción de óxido-reducción. La ocurrencia del proceso puede ser predicha mediante los potenciales de electrodo; sin embargo, a pesar de su simplicidad, es difícil describir este proceso cuantitativamente ya que varias reacciones electroquímicas ocurren simultáneamente en la misma superficie, éstas son principalmente la disolución del metal más electronegativo, la reducción del metal más electropositivo y la reducción paralela de los iones de hidrógeno.

Los electrones son intercambiados mediante el contacto directo de los metales involucrados en la reacción; por lo tanto, es imposible medir la corriente de cementación. Sólo es posible medir los cambios en el potencial en la interfase electrodo-solución.

El mecanismo básico de las reacciones de cementación es de naturaleza electroquímica; sin embargo, el fenómeno global podría comprender varios pasos incluyendo fenómenos no electroquímicos tales como procesos de difusión y reacciones químicas secuenciales. Además, la estequiometría global del proceso podría ser compleja debido a que el ión que va a experimentar la reducción, puede estar presente como cationes hidratados o iones complejos (Ghosh et al., 1991; Casaroli et al., 2005; Darintseva et al., 2008).

### 1.2.1 ASPECTOS TERMODINÁMICOS DE LA REDUCCIÓN

La energía libre de una reacción es una medida de la tendencia que tiene ésta de ocurrir. La disminución en la energía libre indica el cambio espontáneo de un proceso. En condiciones estándar de operación, el cambio de energía libre de la reacción está dado por la Ecuación 1-1.

$$\Delta G_R^0 = -|z|FE_{CELDA} = -|z|F(E_{red}^0 - E_{ox}^0) \quad \text{Ecuación 1-1}$$

Por lo tanto, para obtener la reducción de un metal desde una solución acuosa, el potencial del sistema reductor debe ser más negativo que el potencial del sistema metálico que experimentará la reducción, de esta forma, la energía libre de reacción es negativa y; por lo tanto, la reacción en cuestión ocurre espontáneamente.

Para un sistema catiónico del tipo representado por la Reacción 1-1:

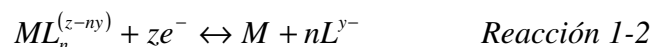


el potencial es una función de la actividad del ión metálico en la solución de acuerdo con la ecuación de Nernst presentada como Ecuación 1-2:

$$E = E_{aq}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M_{aq}^{z+}} \quad \text{Ecuación 1-2}$$

donde  $E_{aq}^0$  es el potencial estándar del sistema catiónico.

Alternativamente, si el metal está presente como un ión complejo  $ML_n^{(z-ny)}$ , cuyo ligando es representado como  $L^{y-}$ , entonces es posible la Reacción 1-2:



cuyo potencial de equilibrio se representa según la Ecuación 1-3:

$$E = E_c^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ML_n^{(z-ny)}}}{a_{L^{y-}}^n} \quad \text{Ecuación 1-3}$$

donde  $E_c^0$  es el potencial estándar para el sistema del complejo del ión metálico.

Por lo anterior, la relación entre  $M_{aq}^{z+}$  y  $ML_n^{(z-ny)}$  se puede escribir mediante la Reacción 1-3 y además, es posible establecer una relación entre  $E_{aq}^0$  y  $E_c^0$  a través de la constante de estabilidad global  $\beta_n$  (constante de equilibrio para la formación de un complejo en solución). Así, para la Reacción 1-3 se define  $\beta_n$  de acuerdo a la Ecuación 1-4.



$$\beta_n = \frac{a_{ML_n^{(z-ny)}}}{a_{M_{aq}^{z+}} \times a_{L^{y-}}^n} \quad \text{Ecuación 1-4}$$

En la Reacción 1-3 los cationes acuosos están en equilibrio con los iones complejos y la Ecuación 1-2 y Ecuación 1-3 podrían ser igualadas dando lugar a la Ecuación 1-5.

$$E_{aq}^0 + \frac{RT}{zF} \ln a_{M_{aq}^{z+}} = E_c^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{ML_n^{(z-ny)}}}{a_{L^{y-}}^n} \quad \text{Ecuación 1-5}$$

Luego, reordenando la Ecuación 1-4 se origina la Ecuación 1-6.

$$a_{ML_n^{(z-ny)}} = \beta_n \times a_{M_{aq}^{z+}} \times a_{L^{y-}}^n \quad \text{Ecuación 1-6}$$

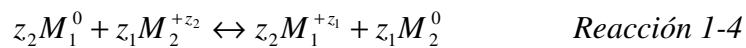
Sustituyendo la Ecuación 1-6 en la Ecuación 1-5 y simplificando se obtiene la Ecuación 1-7.

$$E_c^0 = E_{aq}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \beta_n \quad \text{Ecuación 1-7}$$

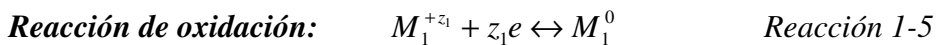
Lo anterior indica que conociendo los datos apropiados, puede calcularse el potencial del metal a ser reducido desde la solución y seleccionarse un agente reductor adecuado (Jackson, 1986).

## 1.2.2 ESPONTANEIDAD DE LAS POSIBLES REACCIONES

Todas las posibles reacciones de cementación son de óxido reducción y se pueden representar mediante la Reacción 1-4.

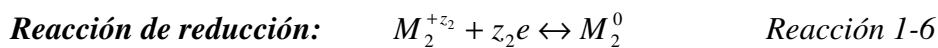


La Reacción 1-4 a su vez da origen a dos semi reacciones (Reacción 1-5 y Reacción 1-6).



Cuyo potencial de equilibrio está dado por la Ecuación 1-8.

$$E_{ox} = E_{ox}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln [M_1^{+z_1}] \quad \text{Ecuación 1-8}$$



Cuyo potencial de equilibrio está dado por la Ecuación 1-9.

$$E_{red} = E_{red}^0 + \frac{RT}{z_2F} \ln[M_2^{+z_2}] \quad \text{Ecuación 1-9}$$

Recordando la Ecuación 1-1, la Reacción 1-4 es espontánea en dirección a la formación de productos si  $\Delta G^0_R \leq 0$  (Jackson, 1986; Acevedo, 2004; Tilley, 2004).

### 1.2.3 PROCESOS DE CEMENTACIÓN

La cementación involucra la precipitación reductiva de un metal por otro; por lo tanto, se puede decir, que se forma una celda galvánica de corrosión. Para soluciones en las cuales el metal está presente como cationes acuosos simples, la factibilidad general de la reducción estará indicada por la inspección de una tabla de potenciales estándar de electrodo, tal como la Tabla 1.

**Tabla 1. Potenciales estándar de algunos sistemas ión metálico/metal.**

Sistema de electrodo	E° V vs. EHE
$Au^{+3} + 3e^- = Au$	+1,45
$Pt^{+2} + 2e^- = Pt$	+1,20
$Pd^{+2} + 2e^- = Pd$	+0,92
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,80
$Rh^{+3} + 3e^- = Rh$	+0,70
$Cu^{+2} + 2e^- = Cu$	+0,34
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0,00
$Pb^{+2} + 2e^- = Pb$	-0,13
$Sn^{+2} + 2e^- = Sn$	-0,14
$Ni^{+2} + 2e^- = Ni$	-0,25
$Co^{+2} + 2e^- = Co$	-0,28
$Cd^{+2} + 2e^- = Cd$	-0,40
$Fe^{+2} + 2e^- = Fe$	-0,44
$Zn^{+2} + 2e^- = Zn$	-0,76
$Al^{+3} + 3e^- = Al$	-1,66
$Mg^{+2} + 2e^- = Mg$	-2,37



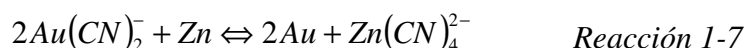
En la Tabla 2 son listados los potenciales estándar de celda de varios procesos de cementación. En general, experimentalmente se ha observado, que sólo en aquellos casos donde el potencial de celda es menor que 0,3 V hay posibilidad de una reacción importante en sentido contrario (hacia los reactantes). En la mayoría de los procesos de cementación las reacciones podrían ser consideradas irreversibles.

**Tabla 2. Potenciales de celda estándar para algunos procesos de cementación a 25°C.**

Sistema	Reacción	$E^0_{\text{celda}}$ V vs. EHE
<i>Pd - Cu</i>	$Pd^{+2} + Cu = Pd + Cu^{+2}$	0,58
<i>Ag - Cu</i>	$2Ag^+ + Cu = 2Ag + Cu^{+2}$	0,46
<i>Pt - Fe</i>	$Pt^{+2} + Fe = Pt + Fe^{+2}$	1,64
<i>Pd - Fe</i>	$Pd^{+2} + Fe = Pd + Fe^{+2}$	1,36
<i>Ag - Fe</i>	$2Ag^+ + Fe = 2Ag + Fe^{+2}$	1,24
<i>Cu - Fe</i>	$Cu^{+2} + Fe = Cu + Fe^{+2}$	0,78
<i>Ni - Fe</i>	$Ni^{+2} + Fe = Ni + Fe^{+2}$	0,19
<i>Co - Fe</i>	$Co^{+2} + Fe = Co + Fe^{+2}$	0,16
<i>Au - Zn</i>	$2Au^{+3} + 3Zn = 2Au + 3Zn^{+2}$	2,21
<i>Pt - Zn</i>	$Pt^{+2} + Zn = Pt + Zn^{+2}$	1,96
<i>Pd - Zn</i>	$Pd^{+2} + Zn = Pd + Zn^{+2}$	1,68
<i>Ag - Zn</i>	$2Ag^+ + Zn = 2Ag + Zn^{+2}$	1,56
<i>Rh - Zn</i>	$2Rh^{+3} + 3Zn = 2Rh + 3Zn^{+2}$	1,46
<i>Cu - Zn</i>	$Cu^{+2} + Zn = Cu + Zn^{+2}$	1,10
<i>Ni - Zn</i>	$Ni^{+2} + Zn = Ni + Zn^{+2}$	0,51
<i>Co - Zn</i>	$Co^{+2} + Zn = Co + Zn^{+2}$	0,48
<i>Cd - Zn</i>	$Cd^{+2} + Zn = Cd + Zn^{+2}$	0,36
<i>Cu - Al</i>	$3Cu^{+2} + 2Al = 3Cu + 2Al^{+3}$	2,00

Debe enfatizarse el hecho que los datos de potencial estándar sólo entregan una guía general para el valor del potencial de celda existente en la práctica. Éste es particularmente el caso en reacciones en las cuales el aluminio es el agente reductor, ya que su alta tendencia a formar una película de óxido superficial en muchos medio ambientes, confiere al sistema  $Al^{3+}/Al$  un potencial más noble y esto resulta en una disminución de los valores de potencial de celda.

Los procesos de cementación que han sido considerados hasta ahora pueden ser llamados sistemas catiónicos simples, pero los datos de potencial de electrodo pueden cambiar drásticamente cuando están involucrados iones complejos. Un ejemplo de esto es entregado por la precipitación para la recuperación de oro desde soluciones de lixiviación de cianuro a través del método Merrill-Crowe usando polvo de cinc dado por la Reacción 1-7.



Las reacciones experimentadas por los dos sistemas de electrodos involucrados están dadas por la Reacción 1-8 y Reacción 1-9.



Experimentalmente se ha demostrado que los potenciales estándar de estos sistemas de complejos de cianuro son mucho más negativos que los correspondientes sistemas catiónicos dados en la Tabla 1. Este cambio negativo es más marcado en el caso del oro debido a la alta estabilidad del complejo de cianuro. En este caso, cuando están involucrados complejos, el potencial de celda resultante para el proceso de cementación es 0,59 V (= -0,67 V - (-1,26 V)) en comparación con el teórico 2,21 V basado en las especies catiónicas de la Tabla 2 (reacción:  $2Au^{+3} + 3Zn^0 \leftrightarrow 2Au^0 + 3Zn^{+2}$ ).

Otros casos que involucran iones complejos son la precipitación reductiva de platino y paladio desde soluciones de ácido clorhídrico usando cinc. Los sistemas relevantes de electrodo para estas condiciones son dados por la Reacción 1-10, Reacción 1-11 y Reacción 1-12.



Para el complejo de platino, los procesos de cementación son representados por la Reacción 1-13, y por la Reacción 1-14 para el complejo de paladio.



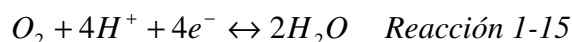
Estos potenciales de celda muestran una disminución menos drástica desde los valores de los correspondientes sistemas catiónicos presentados en la Tabla 2, que en el caso de complejos de cianuro de oro.

Por otro lado, mientras, mayor es el potencial de celda de la reacción de cementación mayor es la probabilidad de precipitación de impurezas. Por ejemplo, en la reducción de cobre con hierro, la Tabla 1 indica que si hay plomo, estaño, níquel y cobalto éstos podrían contaminar el cobre. Por esto, la precipitación selectiva usando cementación ha sido practicada en alguna extensión (Jackson, 1986). También se debe tener presente que los productos de cementación pueden contener, por ejemplo, mezclas de metales y óxidos e hidróxidos metálicos, como en el caso de la cementación de cobalto con cinc, donde se forma  $\text{Co}(\text{OH})_2$  y aleaciones de cinc-cobalto, entre otros (Bockman et al., 2000).

## 1.2.4 CINÉTICA DE CEMENTACIÓN

La cementación podría ser considerada como un proceso de corrosión en el cual el metal menos noble experimenta la corrosión. El principal proceso catódico que sustenta la reacción de disolución anódica es la reducción de iones de un metal más noble desde solución.

Inicialmente, por inmersión del metal menos noble en la solución, se desarrollan pequeñas diferencias de potencial a lo largo de la superficie de éste. Las áreas de potencial más negativo se vuelven anódicas, tendiendo a disolverse, mientras que otras áreas se vuelven catódicas. Varias reacciones catódicas son posibles.

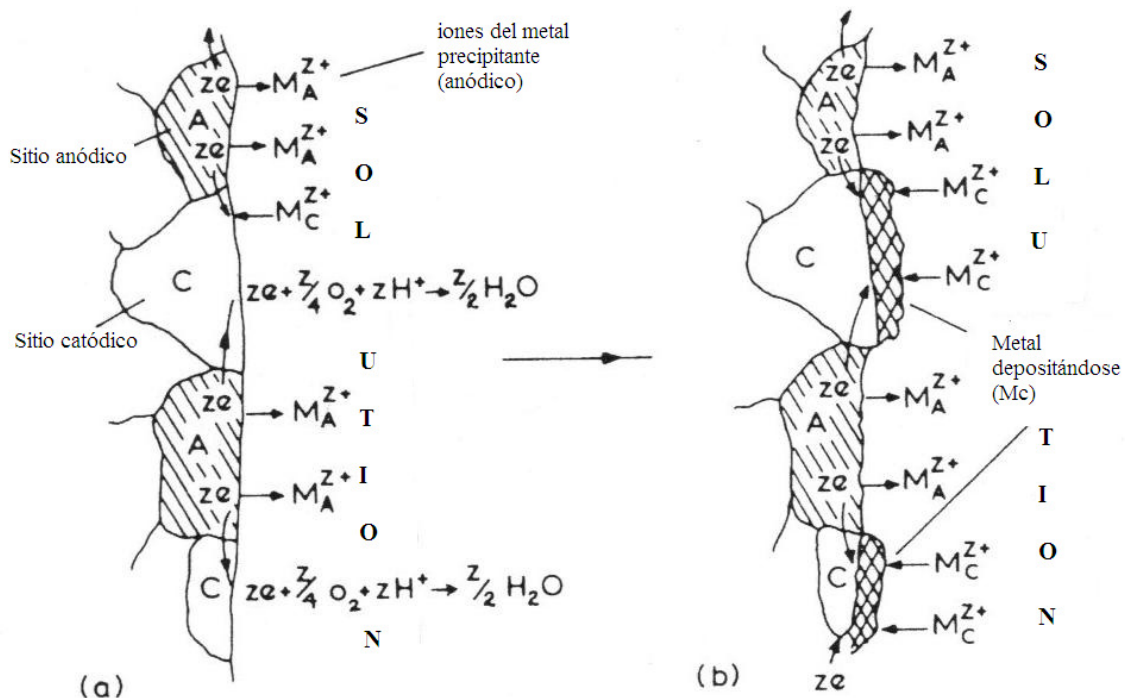


La reacción de reducción del oxígeno, Reacción 1-15, tiene un alto potencial positivo en soluciones ácidas, como es indicado por su línea de equilibrio en diagramas E/pH y ocurre preferentemente a la mayoría de las reacciones de reducción de un ión cuando el oxígeno está disuelto en la solución. Como consecuencia, en términos de la eficiencia de cementación, el oxígeno debe ser excluido tanto como sea posible.

El grado de ocurrencia de la reacción de descarga de ión hidrógeno, Reacción 1-16, depende del potencial del sistema metálico, Reacción 1-17, el pH de la solución y el sobre potencial del hidrógeno en el metal. En algunos casos un incremento de pH, es decir, una disminución en la concentración del ión hidrógeno, es útil para reducir la reacción de reducción de ión hidrógeno; pero, la hidrólisis debe ser evitada, debido a que la velocidad de cementación disminuiría rápidamente. En general, en soluciones de bajo pH, la descarga de ión hidrógeno ocurre prontamente una vez que la concentración de los iones del metal que se deposita ha caído a un

valor bajo y resulta en un consumo adicional (desperdiciado) del metal que experimenta la oxidación.

Por lo tanto, en las etapas tempranas de cementación, la velocidad de reducción del metal es baja; pero, una vez que se ha reducido el oxígeno disuelto y se ha depositado algo de metal, se formará una celda galvánica entre el metal precipitante y el metal depositado cementado en él, tal como se presenta en la Figura 1. Virtualmente el total de la superficie expuesta se volverá anódica para el metal depositado en contacto eléctrico con él. La celda galvánica formada tendrá un mayor potencial de celda con un valor comparable al indicado en la Tabla 2 para el sistema particular.



**Figura 1. Cambios que ocurren en las etapas tempranas de cementación (a) etapa inicial, (b) después de alguna deposición.**

A medida que la reacción de cementación progresa, las áreas catódicas incrementarán su tamaño debido a la cantidad de metal depositado que está acumulándose, y como resultado se incrementará la velocidad global de precipitación. Strickland & Lawson, 1970, asociaron las velocidades mejoradas de cementación con la rugosidad de la superficie de reacción del metal precipitado. Ellos consideraron que el crecimiento dendrítico del depósito produce salientes múltiples de pequeña escala en la superficie; sin embargo, en experimentos de disco rotatorio ellos encontraron que la mejora fue también dependiente de la velocidad de agitación.

El proceso de cementación podría ser dividido en una serie de etapas. Ellas son:

- Etapa 1: Transferencia de masa de los iones del metal que se está depositando a través de la solución a la interfase superficie del cátodo/solución.
- Etapa 2: a) Transferencia a través de la doble capa de Helmholtz de los iones metálicos seguido por reducción catódica, y la incorporación de los átomos del metal en la red del depósito del metal si es coherente o acumulación como polvo. b) Disolución anódica del metal menos noble con transferencia de los iones metálicos a través de la doble capa de Helmholtz. Las etapas 2(a) y 2(b) son etapas simultáneas las cuales también involucran la conducción de electrones liberados en 2(b) desde las áreas anódicas a los sitios catódicos involucrados en 2(a).
- Etapa 3: Transporte de los iones del metal menos noble a través de los poros en el metal depositado a la interfase depósito/solución.
- Etapa 4: Transporte de los iones del metal menos noble desde la interfase depósito/solución al seno de la solución.

La velocidad global de cementación es controlada por la etapa más lenta del proceso, aunque en algunos casos podría haber dos etapas igualmente lentas involucradas cuando el proceso está bajo control mixto.

En la mayoría de los sistemas de cementación y condiciones, la cinética de reacción es controlada por transferencia de masa en la solución en la etapa 1. Aquí están involucradas tres formas de transporte:

- Difusión resultante del gradiente de concentración.
- Migración eléctrica bajo la influencia del potencial de celda.
- Convección.

Las contribuciones de cada una a la transferencia de masa global dependerán de las condiciones hidrodinámicas existentes y de la temperatura.

La etapa 3 podría no existir en las etapas tempranas del proceso; pero, a medida que la precipitación del metal procede, los depósitos individuales tenderán a experimentar crecimiento lateral así como también hacia el exterior, además, consecuentemente podrían desarrollarse poros angostos. Cuando esto ocurre con la formación de un depósito fino, coherente y adherente, la

etapa 3 podría controlar la velocidad. Los factores que influyen el carácter del depósito son similares a aquellos que afectan las capas electro depositadas tales como densidad de corriente, temperatura y flujo de fluido.

Ocasionalmente, el proceso de cementación es controlado por reacciones de superficie, es decir, la etapa 2 es el proceso que controla la velocidad. La cementación de cobalto con cinc se ha visto que cae en esta categoría (Morales, 1974; Jackson, 1986).

### **1.3 RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN**

Existen una serie de investigaciones acerca de la deposición espontánea de molibdeno sobre cinc formando lo que se conoce como recubrimientos de conversión. Este proceso ha sido llamado proceso de formación de recubrimientos por conversión de molibdato o proceso de conversión cinc-molibdato.

Los recubrimientos de conversión mejoran la protección de las superficies metálicas frente a ambientes agresivos, cambiando la superficie del metal desde un estado activo a un estado pasivo. El recubrimiento formado, contiene productos de corrosión del sustrato y especies reducidas del baño de conversión.

#### **1.3.1 TIPOS DE RECUBRIMIENTOS**

Los recubrimientos de conversión pueden ser clasificados en naturales o en aquellos hechos por el hombre dependiendo del ambiente que fue usado para causar la interacción.

##### **1.3.1.1 Recubrimientos naturales de conversión**

Los recubrimientos, generalmente óxidos, se forman en muchos metales en su medio ambiente natural. En presencia de humedad, se desarrollan áreas anódicas y catódicas sobre toda la superficie del metal proporcionando un mecanismo de corrosión. El proceso de conversión de los átomos externos del metal, en compuestos químicos solubles o no adherentes, continúa hasta que todo o casi todo el metal se consume o se combina con oxígeno, tal como ocurre en la oxidación del hierro; sin embargo, si los productos de corrosión forman una película invisible y adherente en el metal, tal como ocurre naturalmente en la formación de un óxido sobre aluminio o cobre, el ataque se detiene después de un tiempo o se retarda enormemente. Las reacciones químicas y relaciones termodinámicas inherentes en la corrosión destructiva son básicamente las mismas que aquellas que resultan en películas superficiales benéficas.

### **1.3.1.2 Recubrimientos químicos de conversión**

Los recubrimientos químicos de conversión son producidos contactando la superficie metálica con una solución química. Los recubrimientos más comunes son los de óxidos, fosfato, y cromato.

#### **Recubrimientos de conversión de óxidos**

Dos tipos de recubrimientos de óxidos son comúnmente usados. El primero, es un recubrimiento de óxido negro o azulado producido sobre fierro o acero cuando éstos son tratados con soluciones de soda cáustica caliente con aceleradores. El segundo recubrimiento de óxido, es producido sobre aleaciones de cadmio, cobre, fierro, acero y cinc al ser éstas tratadas con soluciones ácidas a temperaturas moderadas. Contrariamente a otros recubrimientos de conversión, los recubrimientos de conversión de óxidos contribuyen poco a la protección contra la corrosión, ellos generalmente son producidos para propósitos de resistencia a la abrasión, estéticos o de identificación. El rango de colores varía entre grises, azules y negros.

#### **Recubrimientos de conversión de fosfato**

La formación de estos recubrimientos ocurre en soluciones que contienen fosfatos metálicos divalentes y, en algunos casos, monovalentes. En el caso de fosfatos divalentes, las soluciones generalmente son concentradas y contienen uno o más metales, ácido fosfórico libre y un acelerador.

Estos recubrimientos pueden ser producidos por la técnica de aplicación de aerosol, ésta consiste de etapas sucesivas de lavado de la superficie con limpiadores alcalinos y agua para remover todos los contaminantes y de etapas de fosfatado donde se aplica una solución de fosfato en forma de aerosol. Otra técnica utilizada es la de inmersión, en esta técnica las partes son colocadas en un recipiente con la solución para el fosfatado, por una cantidad de tiempo previamente determinada. También puede ser utilizada una combinación de ambas técnicas. Hay tres tipos principales de recubrimientos de fosfato usados en la industria: cinc, fierro y manganeso. Las condiciones típicas de operación para la formación de recubrimientos son un pH en el rango de 1,4 a 3,4 y una temperatura en el rango de 30 a 100°C. El tiempo de proceso puede variar desde varios segundos a varios minutos. En general, el método de aerosol produce un recubrimiento a una mayor velocidad que el método de inmersión.

Los recubrimientos formados desde fosfatos de metales pesados, como Zn y Mn, son cristalinos en su naturaleza, éstos presentan colores en diferentes grados de grises; sin embargo, pueden ser llevados a cabo pre-tratamientos o post-tratamientos para producir varios colores incluyendo el negro, rojo o verde. Los fosfatos de fierro son amorfos (no cristalinos) y presentan colores que

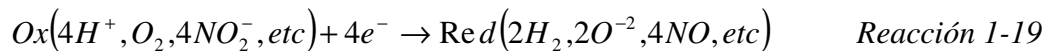
van desde el azul claro a rojo iridiscente. Por lo general, los recubrimientos de fosfato tienen un espesor entre 3 y 50  $\mu\text{m}$ .

En el caso de los fosfatos de cinc, el cinc se disuelve en la solución de fosfato acompañado de evolución de hidrógeno. Como resultado de la reducción de hidrógeno, una delgada capa de electrolito cerca de la superficie queda empobrecida de iones de hidrógeno y se vuelve neutral. Ya que la solubilidad del fosfato de cinc en soluciones neutrales es baja, los fosfatos de cinc precipitan en la superficie de cinc para formar el recubrimiento de fosfato cristalino. Este proceso involucra esencialmente tres reacciones (Reacción 1-18, Reacción 1-19 y Reacción 1-20) y a veces puede ser considerada una cuarta (Reacción 1-21).

1. Disolución de cinc:



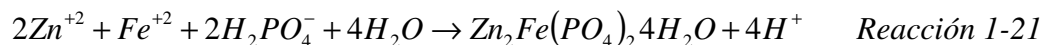
2. Reducción de agentes oxidantes:



3. Precipitación de una capa de fosfato de cinc:



4. Formación de una capa de cinc-ferro fosfatado, en presencia de  $\text{Fe}^{+2}$ :



El proceso de formación de recubrimiento de fosfato termina cuando la superficie del metal está completamente cubierta por el fosfato cristalino, lo cual no permite que ocurra una posterior neutralización de la película de líquido cercana a la superficie.

### **Recubrimientos de conversión de cromato**

Los recubrimientos de conversión de cromato, frecuentemente llamados sólo recubrimientos de cromato, son producidos por conversión química de ciertas superficies metálicas con soluciones



acuosas de ácido crómico, cromatos, di-cromatos, y algunos otros químicos orgánicos e inorgánicos. La composición de todos los baños contiene iones de cromo hexavalente y ácido suficiente para producir el pH deseado. Sin embargo, unas pocas formulaciones recientes, están basadas en iones de cromo trivalente que son usadas para producir recubrimientos claros sobre cinc y cadmio electro platinados. Las reacciones químicas entre el metal y la solución causan la disolución del metal y la formación de una película protectora que contiene compuestos complejos de cromo y compuestos metálicos.

Los recubrimientos de cromato son generalmente amorfos, no porosos y parecidos a un gel cuando se forman inicialmente. A medida que el recubrimiento se seca, éste lentamente se endurece y se vuelve hidrofóbico, menos soluble, y más resistente a la abrasión. Los recubrimientos formados desde soluciones que contienen cromo hexavalente y trivalente, entregan protección mediante la creación de una barrera mecánica contra la corrosión, que permite que el cromo hexavalente lixivie y así resista la corrosión.

Los recubrimientos de cromato están disponibles en un amplio rango de colores tales como verde olivo, bronce, amarillo iridiscente, azul brillante y claro. El color alcanzado finalmente depende del tipo de solución usada, pH de la solución y espesor del recubrimiento. Por ejemplo, los recubrimientos delgados son usualmente más claros.

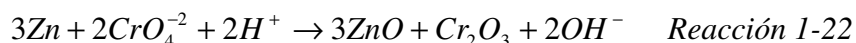
Los metales comúnmente tratados incluyen el aluminio, cadmio, cobre, magnesio, plata, cinc, y sus aleaciones. Los recubrimientos son generalmente aplicados por inmersión. La formación de la película comienza en la interfase entre el recubrimiento de cromato y la superficie del material y entonces crece hacia fuera. El espesor, composición y color del recubrimiento de cromato dependen principalmente de la concentración de cromato, pH y tiempo de inmersión.

Para la mayoría de los usos, las películas son formadas por reacción electroquímica del cromo hexavalente con una superficie metálica en presencia de otros componentes o activadores, en una solución ácida. El cromo hexavalente es parcialmente reducido a cromo trivalente durante la reacción provocando un incremento simultáneo del pH, formando una mezcla compleja que consiste mayormente en cromatos hidratados, óxidos hidratados de cromo y del metal base. La composición de la película es indefinida ya que ésta, contiene cantidades variadas de los reactantes, productos de reacción, y agua de hidratación, así como también iones del sistema particular, en algunos estudios se ha detectado la presencia de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnCrO}_4$  y  $\text{ZnO}$ . Generalmente, se añaden concentraciones reguladas de activadores a las formulaciones registradas para promover la formación de la película de cromato en la superficie del metal. Algunos de los activadores añadidos incluyen iones acetato, formiato, sulfato, cloruro, ferricianuro, fluoruro, nitrato, fosfato y sulfamato.

En el caso del cinc hay primeramente tres reacciones: (1) disolución de cinc acoplada con una reducción catódica de hidrógeno, (2) reducción de los iones de cromo hexavalente a iones trivalentes y (3) precipitación del hidróxido de cromo trivalente el cual incorpora compuestos de

cromo hexavalente y compuestos de cinc. La precipitación de hidróxido de cromo es promovida por el aumento del pH superficial causada por el consumo local de ácido.

Se ha propuesto que la eficacia de los recubrimientos de conversión de cromato, con respecto a la provisión de resistencia a la corrosión, se debe a la capacidad de tales recubrimientos para actuar como barreras efectivas y para reparar por sí mismas sitios de recubrimiento dañado debido a la presencia de un reservorio de Cr(VI). La pasivación de las superficies de cinc por soluciones de cromato es atribuida a la formación de mezclas de óxidos de acuerdo, por ejemplo, a la Reacción 1-22.



Aunque la efectividad de los recubrimientos de conversión de cromato no tiene duda, hay muchos problemas relacionados con su uso, tales como su toxicidad. El criterio para el estudio de alternativas al uso de cromato ha comenzado con la búsqueda de elementos con una química similar al cromo, por ello, la tabla periódica es la primera fuente de datos que indica que el molibdeno y el tungsteno son miembros del mismo grupo, y el vanadio y el manganeso son vecinos en el periodo.

Aunque la literatura sobre el tema es escasa, es posible encontrar algunos de los resultados obtenidos con estos elementos, siendo el uso del molibdato el más investigado. Hay bastante evidencia de que las especies de molibdato poseen buenas propiedades de inhibición de la corrosión, siendo oxianiones análogos a los del cromato. Adicionalmente, los recubrimientos de conversión basados en molibdato son alternativas atractivas al cromato debido a su relativamente baja toxicidad.

### **Recubrimientos de conversión de molibdato**

Los tratamientos de conversión de molibdato pueden ser obtenidos por simple inmersión o por polarización catódica. Los estudios muestran generalmente aplicaciones en medio ácido, donde el pH de los baños y los ácidos usados para ajustar el pH parecen tener una influencia considerable en la cantidad de recubrimiento depositado. Los ácidos comúnmente usados son el ácido nítrico, fosfórico y sulfúrico y la formación de la película ocurre a valores de pH entre 1 y 6, para cualquier tipo de ácido. No se encuentra información confiable acerca de la formación de recubrimientos a pH sobre 6; sin embargo, a estos valores de pH aparentemente la capa no funciona bien en las pruebas de corrosión. Otras condiciones de deposición tales como concentración de molibdato, temperatura, aditivos y tiempo de inmersión podrían también influenciar el funcionamiento de los recubrimientos de conversión de molibdato; pero, hasta el momento, no se ha hecho un estudio sistemático de ellas. Las condiciones de deposición más comúnmente usadas son una concentración de molibdato entre 0,1 y 1 M, pH entre 3 y 6, temperatura del baño entre 25 y 60°C y tiempos de inmersión de 1 a 20 minutos.

Existe evidencia de que el molibdeno está presente en estados de oxidación (IV) y (V) en películas formadas sobre sustratos de cinc. Se piensa, además, que la presencia de un reservorio de Mo(VI) permitiría a tales recubrimientos repararse por sí mismos en una forma similar a la observada en recubrimientos de cromato; sin embargo, hay poca evidencia de que los recubrimientos de molibdeno posean tal capacidad. Esto podría ser debido al hecho de que el molibdato es un agente oxidante más débil que el cromato. Sin embargo, parece que la presencia de recubrimientos de conversión de molibdato en sustratos basados en cinc mejora la resistencia de la corrosión del sustrato, pero en menor grado que los recubrimientos basados en cromato; sin embargo, en combinación con otros agentes usados en recubrimientos tales como ácido fosfórico su resistencia podría mejorar (Cubberly, 1989; Zhang, 1996).

Algunas investigaciones previas sobre recubrimientos basados en molibdato indican la existencia de molibdeno con varios estados de oxidación, incluyendo Mo(II), Mo(IV) como MoO<sub>2</sub>, Mo(V) y Mo(VI), los dos últimos identificados en las capas iniciales superficiales como MoO<sub>3</sub> o MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup> y también en las capas interiores. Los recubrimientos negros producidos desde tratamientos con heptamolibdato de amonio ((NH<sub>4</sub>)<sub>6</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub>·4H<sub>2</sub>O), han presentado una mezcla de MoO(OH)<sub>2</sub> y MoO<sub>3</sub> (Treacy et al., 1999; Wharton et al., 2003; Magalhaes et al., 2004).

## **1.4 MOLIBDENO**

### **1.4.1 PROPIEDADES Y APLICACIONES DEL MOLIBDENO**

El molibdeno es un metal que ha incrementado su importancia en el mundo industrial. En el año 1778 el científico sueco Carl Wilhelm Scheele identificó el molibdeno. Él descompuso la molibdenita calentándola con aire produciendo un óxido blanco en polvo. Luego, en 1782 Peter Jacob Hjelm aisló exitosamente el metal al reducir el óxido con carbono. Los siguientes 100 años fueron un periodo más bien inactivo en la historia del molibdeno y no fue hasta 1893 que el metal fue finalmente obtenido en un estado relativamente puro (96%) por químicos alemanes.

La primera aplicación registrada del molibdeno, como elemento aleante en acero fue en 1894, cuando en Francia fue producida una armadura recubierta con molibdeno. Muy poco después el químico francés Henri Moissan produjo exitosamente metal puro al 99,98% por reducción carbotérmica de óxido en un horno eléctrico, fue él quien estableció el peso atómico y muchas propiedades químicas y físicas de este elemento. El molibdeno encontró su primera aplicación en forma metálica en 1910 como filamento de soporte para lámparas incandescentes. Su primer uso importante fue durante la Primera Guerra Mundial cuando con adiciones de molibdeno se produjeron aceros con excelente tenacidad y fuerza a altas temperaturas para el uso como armamento de tanques y en turbinas de aviones. El mayor uso actual del molibdeno sigue siendo como aleante en aceros, además, muchos de sus compuestos se utilizan como catalizadores, lubricantes, inhibidores de la corrosión y en pinturas, entre otros (Sebenik, Ullmann's enciclopedia, 1990; Gupta, 1992; Internacional Molybdenum Association, 2010).

### 1.4.1.1 Propiedades físicas

El molibdeno tiene un número atómico de 42 y un peso atómico de  $95,94 \pm 0,01$  g/mol. Este elemento se encuentra en el sexto grupo del sistema periódico de los elementos, verticalmente entre el cromo y el tungsteno y horizontalmente entre el niobio y el tecnecio. Su configuración electrónica es  $[\text{Kr}]4d^55s^1$  y tiene dos anillos externos incompletos de electrones (anillos N y O). El estado de valencia más estable del molibdeno es el 6. Los estados más bajos y menos estables son 5, 4, 3, 2 y 0. El radio atómico del molibdeno es 1,39 ángstrom, el radio iónico del  $\text{Mo}^{+4}$  es 0,68 ángstrom y el del  $\text{Mo}^{+6}$  es de 0,65 ángstrom.

En su estado puro es un metal gris lustroso, maleable, capaz de ser cortado y pulido, puede ser también torneado y molido sin dificultad. El molibdeno es un metal refractario con un muy alto punto de fusión (aprox.  $2610^\circ\text{C}$ ), sólo el carbono, el tungsteno, el renio, el tantalio y el osmio poseen mayores puntos de fusión. Su punto de ebullición es  $4612^\circ\text{C}$  y su densidad es  $10,22 \text{ g/cm}^3$  a  $20^\circ\text{C}$ . El coeficiente de expansión termal tiene un valor que varía entre la mitad y la tercera parte del de la mayoría de los aceros. A elevadas temperaturas su baja expansión entrega estabilidad dimensional y minimiza el riesgo de quiebres. Su conductividad térmica es varias veces la de muchas aleaciones de alta temperatura y aproximadamente la mitad de la del cobre. La buena conductividad térmica junto con el bajo calor específico permite al molibdeno ser rápidamente calentado o enfriado con un bajo estrés termal, menor al de muchos otros metales.

La conductividad eléctrica del molibdeno, que disminuye al incrementarse la temperatura, es relativamente alta, siendo cerca de un tercio de la del cobre, esto hace al metal muy apropiado para aplicaciones eléctricas.

El molibdeno está dotado con un alto módulo de elasticidad (uno de los más altos encontrados en metales comerciales), su módulo no es mayormente afectado por la temperatura e incluso a  $800^\circ\text{C}$  excede substancialmente al del acero ordinario a temperatura ambiente (Sebenik, Ullmann's encyclopedia, 1990; Gupta, 1992).

### 1.4.1.2 Propiedades químicas

El molibdeno es estable en aire a temperatura ambiente y retiene su brillo casi indefinidamente, particularmente cuando se encuentra como alambre. Una de sus principales debilidades es que el molibdeno sin protección falla en resistir la oxidación a temperaturas elevadas. Hay una leve oxidación cerca de los  $400^\circ\text{C}$ , pero al calentarlo prolongadamente a  $600^\circ\text{C}$  en aire, el metal se cubre con su trióxido, luego el óxido sublima y ocurre una rápida oxidación por lo que su uso extendido en esas condiciones no es práctico. El molibdeno es completamente inerte en atmósferas de hidrógeno puro, argón puro y helio puro. El molibdeno se quema en oxígeno entre  $500^\circ\text{C}$  y  $600^\circ\text{C}$ . Es lentamente oxidado por vapor de agua, es atacado por flúor cuando está frío y por bromuro y cloruro cuando está caliente. Los ácidos diluidos y el ácido clorhídrico concentrado tienen muy poco efecto sobre el metal. El ácido nítrico moderadamente concentrado

lo disuelve, pero el ácido nítrico concentrado pronto pasiva la superficie y la disolución cesa. El molibdeno es disuelto por una mezcla de ácido nítrico y ácido fluorhídrico concentrado. Prácticamente no es afectado por soluciones alcalinas. Las sales oxidantes fundidas como peróxido de sodio, nitrato de sodio y potasio o perclorato disuelven el metal rápidamente. El molibdeno es un metal biológicamente activo, está involucrado en el funcionamiento de enzimas que causan la reducción de nitrógeno a amoníaco y de nitratos (Sebenik, Ullmann's encyclopedia, 1990; Gupta, 1992).

#### **1.4.2 MINERÍA Y PROCESAMIENTO DEL MOLIBDENO**

Las técnicas de minería y de procesamiento del molibdeno han sido mejoradas continuamente desde la primera mina comenzada en Climax cerca de Leadville, Colorado en 1916.

Hoy en día, muchas minas de molibdeno están entre las más productivas en el mundo. Las plantas de minería y procesamiento son operadas con mínimas emisiones y bajo exigentes regulaciones de protección medio ambiental.

Los cuerpos minerales y minas son clasificados en tres tipos:

- Minas primarias: donde la recuperación de molibdenita es el único objetivo.
- Minas de sub-productos: donde se separa la molibdenita durante la recuperación de cobre.
- Minas de co-productos: donde la viabilidad comercial depende de la extracción de minerales de molibdenita y de cobre.

Un cuerpo mineral primario de molibdeno típico contiene entre 0,05% a 0,25% de Mo. El mineral desde las minas de cobre, que también producen molibdeno (cuerpos de mineral secundarios) usualmente contiene entre un 0,5 a 1,5% de cobre (5 a 15 kg por tonelada métrica de mineral) y entre 0,01 y 0,05% de molibdeno (0,1 a 0,5 kg/ton). Las principales operaciones mineras de más de 50 millones de toneladas de mineral por año producen sobre 200.000 toneladas de cobre y entre 5.000 y 15.000 toneladas de molibdeno. Por cada kilogramo de cobre, se extrae entre 20 y 40 gramos de molibdeno.

El procesamiento del mineral cuenta con varias etapas: molienda, flotación, tostación, recuperación de renio, fundición de ferromolibdeno, aumento de grado y producción de molibdeno metálico. Cada una de estas etapas se explicará brevemente:

- Molienda: el mineral es quebrado o molido con bolas o rodillos de molienda en finas partículas que pueden llegar a ser sólo de micrones en diámetro.
- Flotación: la flotación se realiza en tanques aireados para separar minerales metálicos desde la ganga y en el caso de minerales metálicos de cobre/molibdeno para separar la molibdenita desde el sulfuro de cobre. El concentrado resultante contiene entre 85 a 92% de  $\text{MoS}_2$ . Si se requiere, puede emplearse una lixiviación ácida para disolver impurezas tales como cobre y plomo.
- Tostación: este proceso convierte el concentrado en concentrado de molibdenita tostado también conocido como óxido técnico de molibdeno, por medio de reacciones químicas entre  $500^\circ\text{C}$  y  $650^\circ\text{C}$ . Los tostadores son hornos de múltiples niveles, en los cuales el concentrado de molibdenita se mueve desde el tope al fondo contra una corriente de aire caliente y gases que soplan desde el fondo. El concentrado de molibdenita se mueve con largos rastrillos para promover la reacción química. El concentrado resultante de molibdenita tostado contiene típicamente un mínimo de 57% de molibdeno y menos de 0,1% de azufre.
- Fundición de ferromolibdeno: entre un 30 a 40% de la producción de concentrado de molibdenita tostado es luego procesado a ferromolibdeno. El concentrado tostado es mezclado con óxido de fierro y reducido por aluminio en una reacción térmica, produciendo un lingote de varios kilogramos de ferromolibdeno, con 60 a 75% de molibdeno balanceado esencialmente con fierro.
- Aumento de grado desde concentrados tostados de molibdenita: cerca de un 25% del concentrado tostado de molibdenita producido en el mundo es luego procesado en un gran número de productos químicos. El aumento de grado es realizado por sublimación para producir trióxido de molibdeno puro ( $\text{MoO}_3$ ) o por procesos químicos húmedos para producir un amplio rango de químicos de molibdeno puros, principalmente óxido molíbdico y molibdatos, la última forma involucra la disolución del concentrado tostado en un medio alcalino como hidróxido de sodio o amonio seguido por la remoción de impurezas por precipitación y filtración y/o extracción por solvente, la solución resultante de molibdato de amonio o sodio es luego convertida a cualquiera de un número de productos de molibdeno por cristalización o precipitación ácida o en el caso del trióxido de molibdeno por calcinación.
- Producción de molibdeno metálico: el molibdeno metálico es producido por reducción con hidrógeno a partir de óxido molíbdico puro o molibdato de amonio (Internacional Molybdenum Association, 2010; Sebenik, Ullmann's encyclopedia, 1990).

### **1.4.3 MERCADO DEL MOLIBDENO**

Un 38% de la producción mundial de molibdeno de mina es obtenido de minas primarias y el 62% restante es obtenido como sub producto desde minas productoras de cobre. De acuerdo a la USGS (United States Geological Survey) las reservas de molibdeno en el mundo ascienden a 8,6 millones de toneladas métricas. Más del 80% del total de ellas se ubican en tres países: China con un 38%, Estados Unidos con un 31% y Chile con un 13%.

En Chile las empresas productoras de molibdeno de mina son Codelco, Los Pelambres, Minera Sur Andes, Collahuasi y Minera Valle Central. Durante el 2009 Codelco produjo un 9% de la producción mundial de molibdeno y minera Los Pelambres un 4%.

El año 2009 fueron usadas 212.000 toneladas de molibdeno (incluyendo chatarra), 40.000 toneladas menos que el año 2008. Durante el año 2009 el molibdeno fue usado para producir los siguientes materiales: aceros de ingeniería (35%), aceros inoxidable (25%), aceros de herramientas y de alta velocidad (10%), hierro fundido (7%), súper aleaciones (5%), molibdeno metálico (5%) y productos químicos (13%).

La distribución regional de uso de molibdeno en 2009 fue: Europa (20%), Estados Unidos (20%), China (25%), otros países asiáticos (16%), resto del mundo (18%).

Para el año 2010 se estimó un precio promedio para el molibdeno de US\$15,5 la libra y exportaciones chilenas de US\$2.100 millones, con una producción mundial durante el mismo año de 226,5 mil toneladas, de las cuales Chile participaría con 38 mil toneladas (Revista minería chilena N°308, 2007; Revista minería chilena N°332, 2009; Comisión Chilena del cobre, 2010; Minor Metals Trade Association; 2011).

### **1.5 CINC**

Hace más de dos mil años el mineral de cinc se usaba para hacer latón, mucho tiempo antes de que éste se descubriera como elemento. También el cinc ha sido usado históricamente como un agente de cementación.

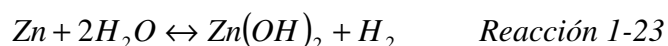
El cinc está presente en un 0,013% en la corteza terrestre y es el décimo tercer elemento en orden de abundancia. Pese a lo anterior, este elemento está entre los cuatro metales de mayor producción y consumo a nivel mundial sólo detrás del fierro, aluminio y cobre.

El cinc es un metal gris azulado, presente en el grupo IIB de la tabla periódica y sus estados de valencia normales son sólo (0) y (+2). Su peso atómico es de 65,38 g/mol, exhibe un punto de fusión de 419,5°C y un punto de ebullición 907°C, los cuales son valores relativamente bajos.

Es bastante quebradizo a temperatura ordinaria; pero, cuando se calienta entre 100 y 150°C, es blando y maleable, de manera que puede ser laminado y estirado en hilos por medio de rodillos calientes, manteniendo su flexibilidad después de enfriarse. Desde los 200 a 300°C vuelve a ser nuevamente quebradizo.

El aire seco lo ataca de forma muy leve a temperatura ambiente, aunque por encima de 200°C presenta una rápida oxidación. Con cierta humedad y en presencia de CO<sub>2</sub> se forma un carbonato básico hidratado que le confiere cierta resistencia y protección.

Aunque es un metal muy activo y se oxida rápidamente en el aire, es protegido por una capa de óxido que se forma en su superficie y que impide toda corrosión ulterior. Con el agua no desprende hidrógeno, lo que se atribuye a la formación de una capa protectora de hidróxido Zn(OH)<sub>2</sub> en su superficie; sin embargo, si se aumenta la superficie de cinc en contacto con el agua, se puede observar la acción de ésta sobre el metal, así el polvo de cinc a temperatura ambiente se descompone en agua de acuerdo a la Reacción 1-23.



En medios acuosos con valores de pH menor a 4,5 el cinc metálico reacciona con los iones de hidrógeno para producir iones cinc más hidrógeno gaseoso. A valores de pH mayor a 4,5 hay un suministro insuficiente de iones de hidrógeno para que esta reacción sea importante y la velocidad de corrosión es controlada por la disponibilidad de oxígeno que difunde a la superficie del metal.

La disolución de cinc metálico aumenta a medida que se incrementa la temperatura, un marcado incremento ocurre alrededor de 60°C seguido por una disminución a mayores temperaturas debido a la disminución del suministro de oxígeno y la formación de una película de óxido más adherente y compacta.

Los usos del cinc pueden agruparse en seis categorías principales: recubrimientos, aleaciones fundidas, como elemento aleante en latón y otras aleaciones, aleaciones forjadas de cinc, óxido de cinc y productos químicos. La aplicación más importante del cinc es en recubrimientos usados para proporcionar protección contra la corrosión a estructuras de acero ya que el cinc tiene una alta resistencia contra la corrosión en su exposición a la atmósfera y otros ambientes; cerca de la mitad del cinc producido es para este propósito. La posición del cinc en la serie electromotriz de metales significa que los recubrimientos de cinc no sólo proporcionan una barrera para prevenir



el contacto entre el acero cubierto y el ambiente, sino que también una protección de sacrificio en el caso de que ocurran discontinuidades en el recubrimiento.

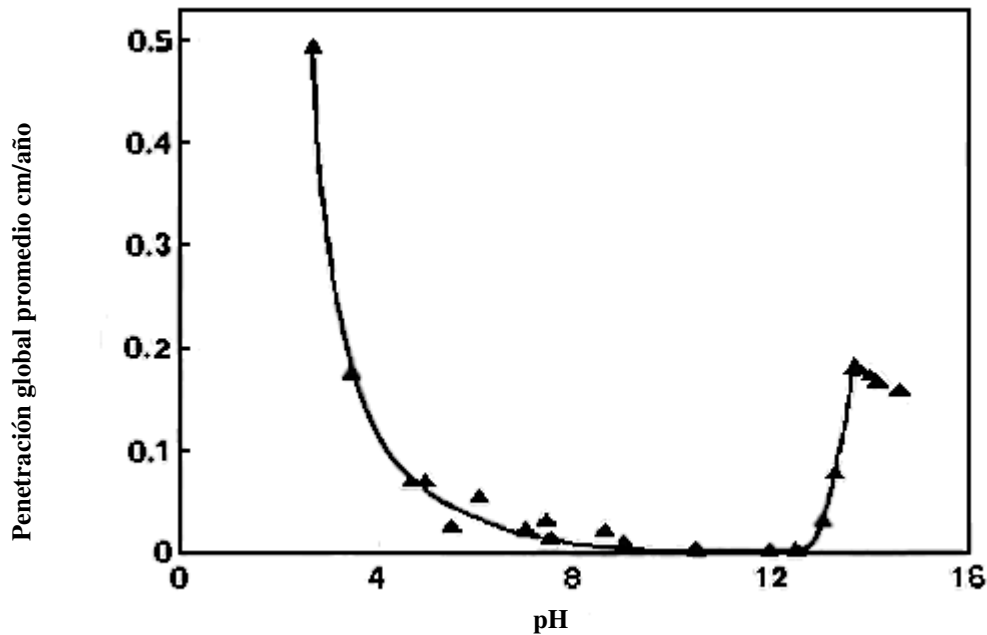
### 1.5.1 CORROSIÓN DEL CINCO

El comportamiento del cinc frente a la corrosión puede cambiar enormemente por la presencia de compuestos químicos, incluso en cantidades de trazas disueltas en el agua. También su comportamiento puede variar drásticamente, dependiendo de la composición de la solución y de las condiciones de prueba, desde virtualmente no experimentar corrosión a experimentar una rápida disolución.

Los principales factores que afectan la forma de la corrosión y la velocidad de disolución de cinc son: el tipo de especies disueltas, concentración, pH y temperatura. La presencia de varias especies químicas puede cambiar la solubilidad de los productos de disolución del cinc debido a la formación de complejos de cinc, incrementando la conductividad del electrolito, modificando la composición, estructura y compactabilidad de los productos de corrosión, formando una película de una sal insoluble en la superficie, entregando reactantes para las reacciones anódica y catódica y cambiando la cinética de reacción por medio de la catálisis o de la adsorción inhibitoria.

Los procesos de corrosión del cinc en una solución son fuertemente influenciados por la naturaleza de los aniones presentes. Dependiendo del efecto específico, los aniones podrían ser clasificados en tres grupos: (1) aniones que incrementan la solubilidad del cinc, tales como cloruro o sulfato, (2) aniones que reducen la solubilidad del cinc y así promueven la precipitación de sales de cinc las cuales podrían ser protectoras, tales como carbonato o fosfato, y (3) aniones que reaccionan con la superficie del cinc que dependiendo de los productos de reacción, podrían formar una película pasiva, tal como el cromato.

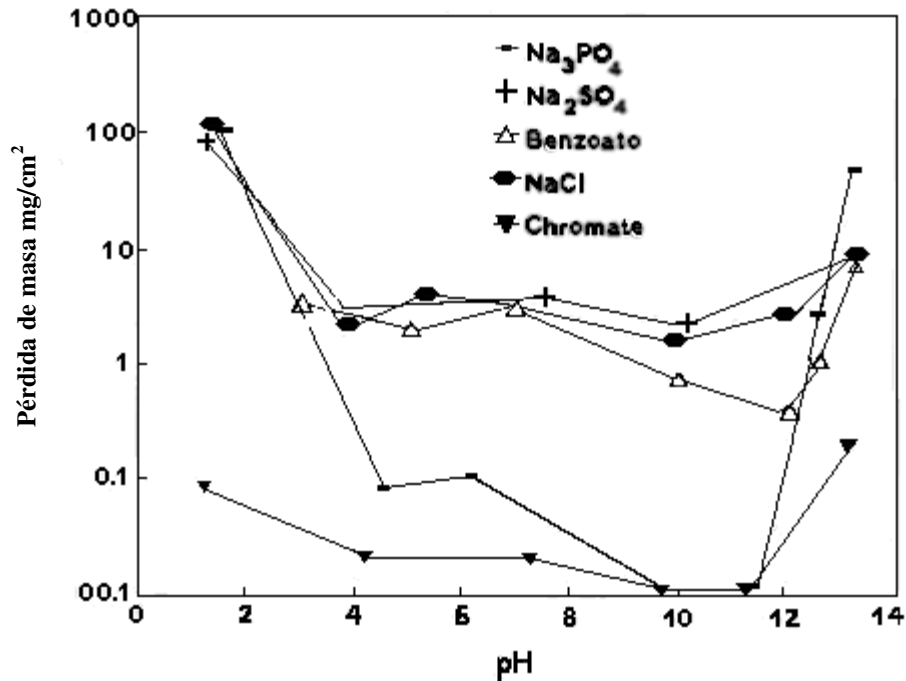
En ausencia de agentes reductores o pasivantes, la corrosión del cinc en soluciones acuosas es primeramente determinada por el pH de las soluciones. En la Figura 2 se observa que la velocidad de corrosión de cinc en agua en el rango de pH de 6 a 12 es relativamente baja, pero se incrementa substancialmente a valores de pH bajo 6 o mayores a 12. La baja velocidad de corrosión a valores de pH entre 6 y 12 es primeramente debida a la formación de productos de corrosión pasivantes en la superficie del cinc.



**Figura 2. Velocidad de corrosión de cinc en agua destilada como una función del pH (con adición de NaOH o HCl para el ajuste del pH).**

La forma de la corrosión está relacionada directamente con el rango y estabilidad de la pasividad, la cual, es una función del pH. Bajo pH 6 o sobre 12, la corrosión es normalmente de tipo general, mientras que en el rango de pH entre 6 a 12 la corrosión tiende a ser más localizada.

La Figura 3 muestra la velocidad de corrosión medida por Lorking, 1967, para cinc en varias soluciones como una función del pH. La dependencia de las velocidades de corrosión del cinc con el pH en sulfato, cloruro y benzoato es similar a aquella en agua, es decir, relativamente baja en soluciones casi neutrales o levemente alcalinas y alta en soluciones ácidas o fuertemente alcalinas. En soluciones de fosfato, la corrosión es inhibida entre pH 4 a 12, debido a la formación de una película de fosfato-cinc menos soluble y más protectora. En soluciones de cromato, la corrosión del cinc es inhibida casi en el rango completo de pH de 1 a 13 debido a la formación de una película pasivante de cromato que incorpora óxido de cromo.



**Figura 3. Efecto del pH en la pérdida de masa de cinc en soluciones: 0,03 M  $\text{N}_3\text{PO}_4$ , 0,05 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , 0,1 M  $\text{NaCl}$ , 0,05 M  $\text{Na}_2\text{CrO}_4$ , 0,1 M  $\text{NaC}_6\text{H}_5\text{CO}_2$  (todas las soluciones son 0,1 N).**

El pH determina la solubilidad del cinc en agua, su menor solubilidad es a pH 9. Sobre el rango de pH de 0 a 4, el cinc pasa a solución como un catión divalente. Desde pH 4 a 12, el cinc se corroe con precipitación de hidróxidos de cinc, debido a su solubilidad relativamente baja. A valores de pH sobre 12, el cinc pasa a solución como ión cincato. La menor solubilidad del hidróxido de cinc en agua es cerca de pH 9, mientras que la menor velocidad de corrosión es alrededor de pH 12. Esto indica que la solubilidad de los productos de corrosión no es el único factor determinante de la velocidad de corrosión.

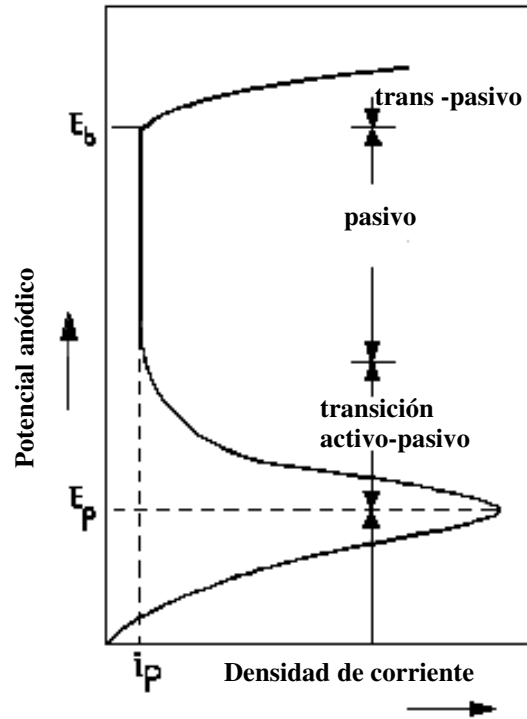
Además de la formación de los productos de corrosión, el pH de una solución afecta la corrosión del cinc afectando la reacción catódica. Se sabe que en soluciones aireadas con valores de pH casi neutrales o altos, la reducción de hidrógeno no es la principal reacción catódica en el proceso de corrosión, por causa del relativamente alto sobre potencial para la reducción de hidrógeno en la superficie del cinc. El principal agente reductor para la reacción catódica del proceso de corrosión en solución aireada es el oxígeno (Zhang, 1996; Baboian, 2005).

### 1.5.2 PASIVACIÓN DEL CINC

La pasivación es un proceso en el cual la superficie del metal se transforma desde un estado activo a uno inactivo debido a la formación de una película que actúa como barrera.

La pasivación puede ser caracterizada de manera simple por una curva de polarización anódica, tal como se muestra en la Figura 4. El electrodo metálico, en estado activo, se disuelve de acuerdo a la reacción  $Me = Me^{+z} + ze^{-}$  y la densidad de corriente de disolución se incrementa marcadamente con el incremento del potencial. A cierto valor de potencial,  $E_p$ , correspondiente al potencial de pasivación, la densidad de corriente comienza a decaer rápidamente a un valor mucho menor marcando el comienzo de la pasivación. La densidad de corriente en la superficie pasivada, llamada la corriente de pasivación,  $i_p$ , puede ser varios órdenes de magnitud menor que aquella en una superficie activa al mismo potencial. Al seguir incrementando el potencial más allá de un cierto valor,  $E_b$ , la densidad de corriente podría comenzar a incrementarse fuertemente y en este caso se dice que el electrodo está en el estado trans-pasivo. Este agudo incremento en la densidad de corriente es también asociado con el quiebre de la película pasiva, lo cual lleva a una severa disolución del electrodo, usualmente localizada, o al comienzo de otra reacción. Cuando el incremento en la densidad de corriente es asociado con el quiebre de la película pasiva,  $E_b$  es llamado potencial de quiebre o potencial de corrosión por picadura ya que la corrosión localizada, tal como picadura, generalmente ocurre sobre el potencial de quiebre.

La pasivación generalmente ocurre cuando la disolución de un metal produce una situación en la cual la solubilidad de una sal o hidróxido en el electrolito cerca de la superficie del electrodo es excedida y entonces se forma una película sólida compacta. Como resultado de la formación de la película, los iones deben pasar desde la fase metálica por dentro de la película que se ha formado en la superficie, para que la disolución del metal tenga lugar. Al menos tres procesos están involucrados en la disolución del electrodo pasivado: (1) transferencia de los iones metálicos desde la fase metálica a la película superficial, (2) transferencia de las especies iónicas desde la fase solución a la película superficial, y (3) transferencia e hidratación de los iones metálicos a través de la interfase película/solución. Este último proceso corresponde a la disolución de la película y determina, en general, la velocidad de corrosión del metal en el estado pasivo. Cuando no hay otra reacción, tal como la oxidación del agua, la corriente de pasivación,  $i_p$ , iguala la velocidad de corrosión neta del metal en el estado pasivo.



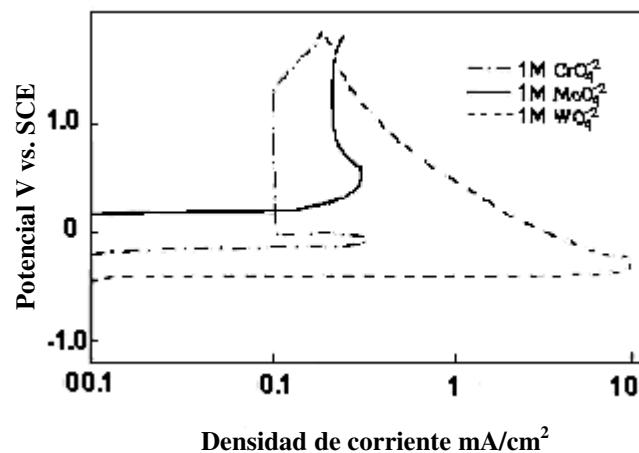
**Figura 4. Gráfico esquemático de una curva típica corriente-potencial mostrando la transición desde el estado activo al estado pasivo de un metal.**

Las condiciones termodinámicas y cinéticas para la formación de una película superficial sólida, estable y compacta determinan la ocurrencia de la pasivación en la superficie del cinc. La pasivación de la superficie del cinc no ocurre en soluciones ácidas sin la presencia de agentes formadores de película. En soluciones levemente alcalinas, que no contienen agentes acomplejantes con los cuales el cinc pueda formar sales solubles, la pasivación del cinc es termodinámicamente posible a través de la formación de óxidos e hidróxidos de cinc. En presencia de especies iónicas, la posibilidad de pasivación podría incrementarse también como resultado de la formación de una capa sólida de una sal de cinc o disminuir como resultado de la formación de compuestos más solubles de cinc en solución.

Las condiciones termodinámicas apropiadas no necesariamente garantizan la ocurrencia de la pasivación, ya que ésta también depende de las condiciones cinéticas. Mientras que las condiciones termodinámicas determinan si es posible la formación de sales de cinc estables como resultado de la disolución del cinc, las condiciones cinéticas determinan la química cerca de la superficie del electrodo y la naturaleza de la película superficial formada. La estabilidad, continuidad y compactabilidad de la película eventualmente determina el grado de pasivación. Dependiendo de las condiciones, la pasivación podría ocurrir instantáneamente en algunos casos, mientras que en otros podría tomar días o meses.

En algunas soluciones la pasivación ocurre a los potenciales de circuito abierto, mientras que en otras es necesario un sobre potencial. El potencial de corrosión de un electrodo puede ser usado como una indicación del estado de pasivación. Un potencial de corrosión que es mucho más positivo que el potencial de equilibrio, usualmente indica la pasivación de la superficie del electrodo. Por otro lado, la ocurrencia de la pasivación podría o no resultar en un potencial de corrosión que es significativamente más positivo que el potencial de equilibrio (potencial reversible).

Como se mencionó anteriormente existen aniones que pueden llegar a formar una película pasiva en la superficie del cinc. La Figura 5 muestra el efecto de oxianiones tales como el cromato, molibdato y tungstato en la pasividad del cinc.



**Figura 5. Efecto de oxianiones en la pasividad del cinc en solución aireada 1 M a pH = 9.**

En la Figura 5 se observa que el cromato es el más efectivo en pasivar la superficie del cinc en comparación a otros oxianiones como molibdato y tungstato. Además, se ha observado que la aireación o des aireación de la solución no tiene efecto en la pasivación del cinc en soluciones de oxianiones (Zhang, 1996).

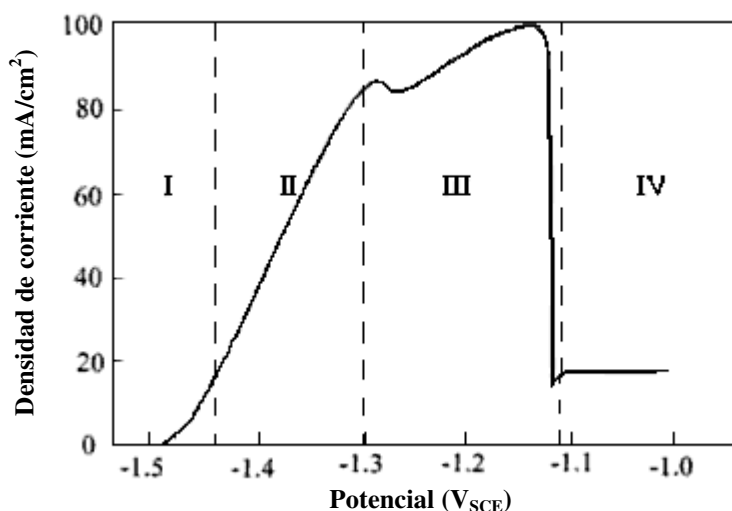
### 1.5.2.1 Pasivación del cinc en soluciones alcalinas

Los mecanismos detallados de pasivación del cinc en solución alcalina bajo condiciones específicas son complejos y todavía no son completamente entendidos. Sin embargo, en términos simples, la pasivación generalmente procede en los siguientes pasos.

1. El cinc es oxidado para formar  $ZnO$  o  $Zn(OH)_2$ .

2. Estos compuestos se disuelven en el electrolito para formar  $Zn(OH)_3^-$  o  $Zn(OH)_4^{2-}$ .
3. Cuando el electrolito no puede disolver más  $ZnO$  o  $Zn(OH)_2$  que es producido por la reacción de transferencia de carga, se forma una película sólida y se pasiva la superficie.

La Figura 6 muestra una curva típica corriente-potencial para un electrodo de cinc en solución alcalina. La curva puede ser dividida en cuatro regiones: una de región de disolución activa (I), una primera región lineal (II), una segunda región lineal (III) y una región pasiva (IV). Los valores de corriente y los límites de la región varían con la concentración de hidróxido, temperatura y condiciones hidrodinámicas.



**Figura 6. Curva corriente-potencial medida en un electrodo de disco rotatorio. Condiciones: 1M KOH, 300 rev/min, 4 mV/s de velocidad de barrido, 25°C. Regiones: I: disolución inicial, II: primera región lineal, III: segunda región lineal, IV: región pasiva.**

Las mediciones de velocidad de disolución como función de la temperatura indican que el proceso de pasivación de los electrodos de cinc en soluciones alcalinas está bajo control mixto de procesos de difusión y activación. La energía de activación efectiva ha sido encontrada en el rango de 27,2 – 41,9 kJ/mol, lo cual es superior a la energía de activación típica para un proceso controlado por difusión, de cerca de 12,6 kJ/mol y es menor a aquella de un proceso controlado por activación de cerca de 41,9 kJ/mol (Zhang, 1996).

### 1.5.2.2 Tipos de pasivación

La estabilidad de la pasivación se refiere a la capacidad de la superficie del electrodo para mantener su estado de pasivación. Éste puede ser caracterizado por los potenciales a los cuales ocurre y termina la pasivación y por la densidad de corriente de pasivación en la región pasiva.

Dependiendo del estado de polarización, la pasivación del cinc en varias soluciones puede ser dividida en dos tipos: aquella que ocurre sólo bajo cierta polarización anódica (tipo A) y aquella que ocurre también al potencial de circuito abierto, es decir, la condición no polarizada (tipo B). En muchos casos, la pasivación está asociada con la formación de una película sólida que sólo es estable a ciertos potenciales anódicos. A veces, la película sólida no es estable a todos los potenciales y la pasivación es lograda sólo bajo ciertas densidades de corriente anódica para mantener una película sólida meta estable. En soluciones alcalinas, la pasivación debido a la formación de  $Zn(OH)_2$  desaparece cuando la polarización anódica es eliminada, debido a que la película pasiva de hidróxido meta estable se disuelve prontamente en la solución.

En general, la pasivación de los electrodos de cinc en soluciones alcalinas concentradas es sólo del tipo A ya que es necesario imponer un sobre potencial anódico al electrodo de cinc. Por otro lado, la pasivación en muchas soluciones levemente alcalinas es del tipo B. En el caso de la pasivación del tipo B, la película de óxido o sal es relativamente estable, y la superficie del electrodo puede mantener su estado pasivo sin una polarización externa (Zhang, 1996).

### 1.5.3 PRECIPITACIÓN DE LOS HIDRÓXIDOS DE CINC

Para cada metal catiónico, hay un pH óptimo en el cual la solubilidad de sus hidróxidos es mínima, este valor está usualmente entre 9 y 11. La Figura 7 muestra la solubilidad de los hidróxidos de cinc junto con la de los hidróxidos de otros metales catiónicos como una función del pH. Si el pH óptimo para la precipitación de hidróxidos es excedido, el hidróxido del metal se re-solubiliza. Por ejemplo, el pH óptimo para la precipitación de hidróxido de cinc es aproximadamente 9,2 (Hyman, 2001).

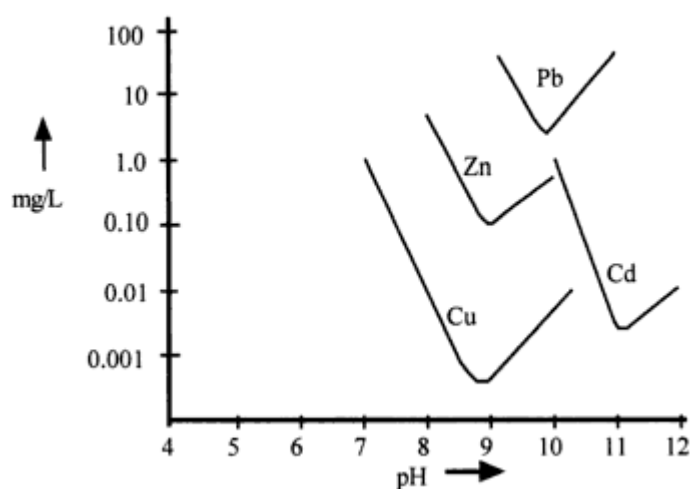
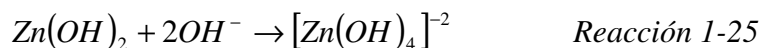
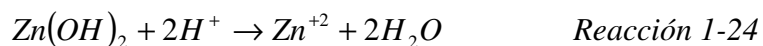


Figura 7. Solubilidad de hidróxidos metálicos.



El hidróxido de cinc  $Zn(OH)_2$  existe en seis modificaciones diferentes y precipita como una masa gelatinosa en soluciones alcalinas de mezclas de sales de cinc. Es soluble en ácidos (Reacción 1-24) y en bases (Reacción 1-25) ya que tiene propiedades anfóteras. En el primer caso, se forman las sales de cinc  $[Zn(H_2O)_6]X_2$  que debido a la hidrólisis se disuelven en agua para dar soluciones ácidas. En el segundo caso, resultan los cincatos  $M_2[Zn(OH)_4]$  (o, en bajas concentraciones de hidróxido,  $M[Zn(OH)_3(H_2O)]$ ) dando soluciones básicas.



En soluciones amoniacales, los hidróxidos de cinc se disuelven formando complejos incoloros del tipo  $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$  o  $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$  en soluciones concentradas de  $NH_3$ .



## 2 HIPÓTESIS

Las hipótesis que se postulan son:

- a) Es posible depositar espontáneamente una película de molibdeno sobre lámina de cinc desde solución de hidróxido de amonio, incorporando el molibdeno a solución en forma de trióxido de molibdeno o molibdato de amonio.
  
- b) La cantidad de molibdeno removido desde solución varía frente a cambios en parámetros experimentales como temperatura del proceso, velocidad de rotación del disco de cinc, pH de la solución de trabajo y concentración de molibdeno en solución.

### **3 OBJETIVOS**

#### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar el efecto de los parámetros operacionales sobre la composición y morfología de los depósitos obtenidos mediante cementación de molibdeno sobre cinc en solución de hidróxido de amonio y su relación con las características cinéticas de los procesos catódicos y anódicos subyacentes.

#### **3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- a) Usando un sistema de disco rotatorio, determinar el efecto que tienen sobre el proceso de cementación de molibdeno con cinc, las variaciones en la concentración de molibdeno en solución, temperatura, pH de la solución y velocidad de rotación del disco.
  - a1) Analizar los cambios en el porcentaje de molibdeno precipitado sobre lámina de cinc frente a cambios en las condiciones experimentales, tales como: concentración de molibdeno en solución, temperatura del proceso, pH de la solución de trabajo y velocidad de rotación del disco.
  - a2) Determinar la velocidad del proceso y su comportamiento frente a cambios en la concentración de molibdeno en solución, pH de la solución de trabajo, temperatura del proceso y velocidad de rotación del disco.
- b) Analizar la morfología de las películas de óxidos formadas espontáneamente a potencial de circuito abierto bajo diferentes condiciones operacionales mediante imágenes obtenidas por microscopio electrónico de barrido. Relacionar las morfologías de los depósitos con las condiciones experimentales.
- c) Caracterizar la cinética catódica correspondiente a la reducción de molibdeno y la cinética anódica correspondiente a la disolución de cinc mediante técnicas electroquímicas. Analizar el efecto de variaciones en los parámetros operacionales.

## 4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Para lograr los objetivos planteados se siguió la metodología presentada a continuación.

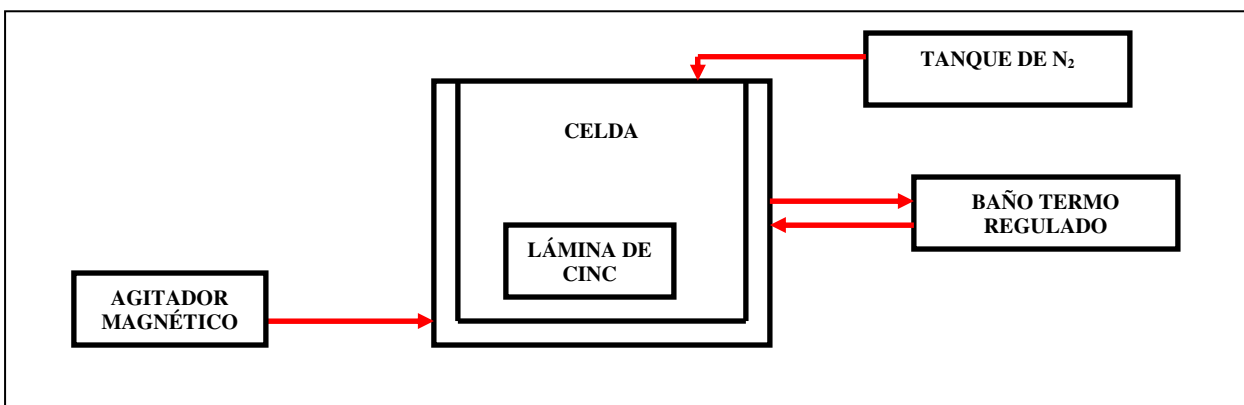
- Estudio de las características del proceso mediante experiencias realizadas con un sistema de lámina fija y de disco rotatorio de cinc. Este último sistema, permite obtener la variación de la velocidad del proceso y de la concentración de molibdeno en solución en función del tiempo, bajo diferentes condiciones experimentales.
- Análisis de la morfología de los depósitos producidos y de su relación con las condiciones experimentales bajo las cuales se obtuvieron, con la ayuda imágenes obtenidas con microscopio electrónico de barrido (SEM).
- Con el uso de una estación electroquímica y de técnicas electroquímicas, caracterizar la cinética catódica correspondiente a la reducción de molibdeno en solución. Determinar el efecto de la variación de la concentración inicial de molibdeno en solución sobre la reacción de reducción.
- Mediante el uso de una microbalanza de cristal de cuarzo, estudiar el proceso de deposición espontánea de molibdeno sobre cinc.

### 4.1 EXPERIENCIAS DE CEMENTACIÓN CON SISTEMA DE LÁMINA FIJA Y DISCO ROTATORIO

El uso del sistema de disco rotatorio en estudios cuantitativos de la cinética de los procesos de cementación es uno de los métodos más populares debido a su elevada exactitud y reproducibilidad. La principal ventaja de este sistema frente a otros como el de lámina fija, es que el disco actúa como una “superficie uniformemente accesible”, lo cual significa, que el transporte de masa a la superficie es uniforme. Por lo tanto, el uso del sistema de lámina fija en una primera parte del trabajo, es para tener una primera impresión de lo que sucede en el proceso estudiado y luego, el estudio cinético se lleva a cabo con un sistema de disco rotatorio.

#### 4.1.1 LÁMINA FIJA

Las experiencias fueron realizadas en una celda con capacidad para 400 cm<sup>3</sup> usando un volumen de 200 cm<sup>3</sup> de la solución de trabajo. La celda fue conectada a un baño termo regulado marca Julabo 13 y contó con agitación magnética generada por un agitador marca Mirak Thermodyne. En la Figura 8 se presenta la configuración experimental.



**Figura 8 . Configuración experimental para experiencias con lámina fija de cinc.**

El cinc fue cortado en láminas de 2 cm de ancho y 17 cm de largo, limitando el área de trabajo a un cuadrado de 4 cm<sup>2</sup>, la superficie expuesta a excepción del área de trabajo fue cubierta con resina epóxica y/o teflón. Cada una de las láminas antes de ser usada se pulió con lija al agua del N°220, N°400 y N°600 hasta obtener una superficie de trabajo suave y lisa, finalmente las láminas se lavaron con acetona y agua desionizada, se secaron y usaron inmediatamente.

Todas las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente con agua desionizada y reactivos de grado analítico, a excepción del trióxido de molibdeno, que fue proporcionado por la empresa Molymet. Las soluciones fueron filtradas con papel filtro de 0,1 μm marca Millipore, la bomba de vacío usada es marca Cole Parmer modelo L79200-05. Se tomaron alícuotas de las soluciones de trabajo con el fin de determinar su contenido inicial de Mo<sup>+6</sup> por AAS. Además, se midió su Eh y pH. En los casos necesarios se ajustó el pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> con un medidor de pH marca Corning 340.

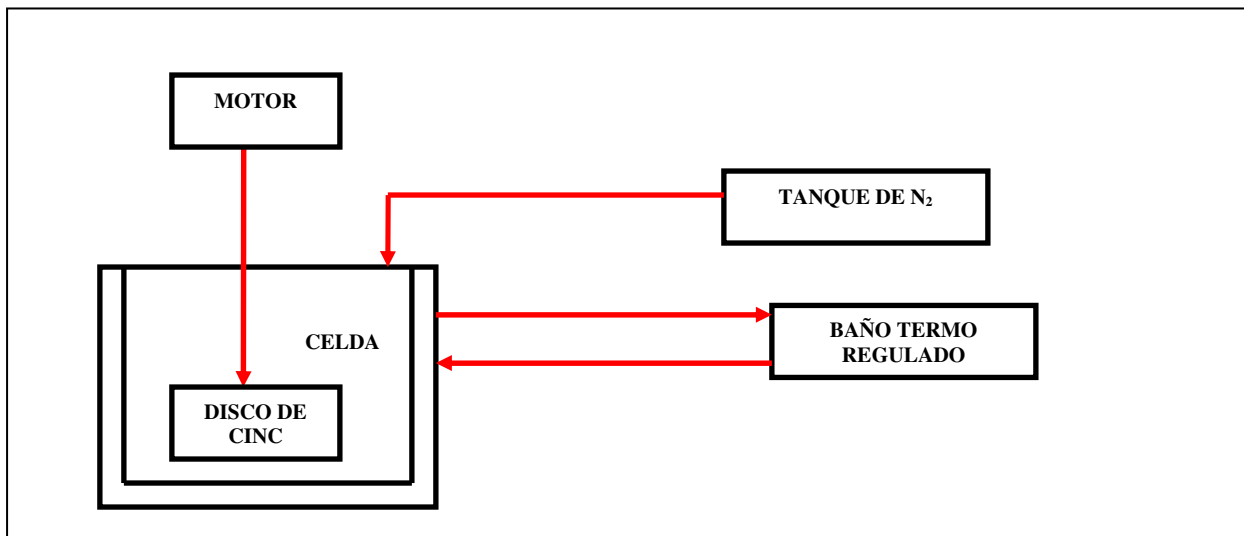
Los depósitos fueron observados con microscopio óptico marca Nikon Labophot, con microscopio electrónico de barrido marca Jeol 5410 y los análisis de composición se obtuvieron mediante microsonda EDS. El software utilizado fue Vantage 1.4.

#### **4.1.2 DISCO ROTATORIO**

Las experiencias se llevaron a cabo sobre discos de cinc de 2,2 cm de diámetro y 0,22 cm de espesor, los cuales se unieron a un vástago que se hizo girar por medio de un motor marca Stuart Scientific modelo Stirrer SS3 que permite variar las revoluciones por minuto entre 0 y 2500. Toda aquella superficie expuesta, a excepción del área de trabajo, se cubrió con resina epóxica y teflón. Las láminas de cinc previo a ser utilizadas se pulieron con lija al agua N°400, N°600, N°1200, luego se lavaron con acetona y agua desionizada, se secaron y usaron inmediatamente.

La celda de doble chaqueta se conectó a un baño termo regulado marca Techne modelo Tempette Junior TE-8J. El volumen de solución utilizado fue de 200 cm<sup>3</sup>. Previo a cada experiencia se

desoxigenó la solución durante 20 minutos mediante burbujeo de nitrógeno el cual fue mantenido durante las experiencias. En la Figura 9 se presenta la configuración experimental.



**Figura 9. Configuración experimental para experiencias con disco rotatorio de cinc.**

En cada experiencia se tomaron muestras de 3 cm<sup>3</sup> a tiempo = 0, 300, 600, 900, 1200, 1500, 1800, 2400, 3000 y 3600 segundos. Estas muestras fueron analizadas para determinar el contenido de molibdeno por espectrofotometría UV-Visible en el espectrofotómetro marca Agilent 8453. Además, se determinó el contenido de cinc a t = 3600 segundos por espectroscopía de absorción atómica realizando la dilución en HCl 1N en espectrómetro de absorción atómica marca Perkin-Elmer 1100B y a través de esta misma técnica, se corroboraron los resultados para molibdeno.

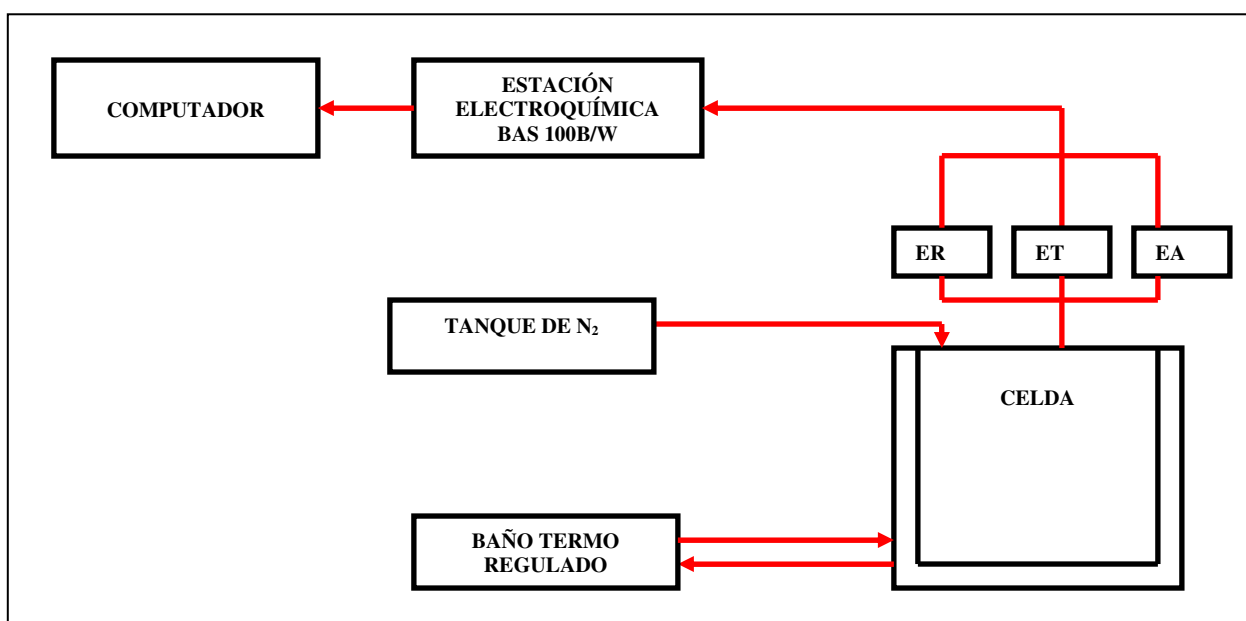
Todas las soluciones fueron preparadas a temperatura ambiente con agua desionizada y reactivos de grado analítico, a excepción del trióxido de molibdeno, que fue proporcionado por la empresa Molymet. Las soluciones fueron filtradas con papel filtro de 0,1 μm marca Millipore y se usó una bomba de vacío marca Cole Parmer modelo L79200-05. Se midió el pH de la solución inicial y final con un medidor de pH marca Corning 340, en los casos necesarios, se ajustó el valor de pH con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los depósitos fueron examinados con microscopio electrónico de barrido marca Jeol 5410 en la Universidad de Santiago (USACH) y marca LEO 1420VP en la Pontificia Universidad Católica (PUC). Su composición fue obtenida con microsonda EDS con la que contaban los respectivos microscopios.

## 4.2 EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA

### 4.2.1 EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA BAS 100 B/W

Se realizaron mediciones electroquímicas en una celda termostatazada convencional de tres electrodos con la estación electroquímica BAS 100B/W. El electrodo de trabajo consistió en una lámina de cinc 99,5% de pureza, la superficie de trabajo abarcó un área de 5 mm de ancho y 0,22 mm de espesor. El área expuesta a solución que no correspondía al área de trabajo se cubrió con resina epóxica y teflón. El electrodo de referencia utilizado fue Ag/AgCl (+245 mV vs. EHE) colocado en un capilar de Luggin conteniendo la solución base y el contra electrodo correspondió a un espiral de platino. En la Figura 10 se presenta la configuración experimental.



**Figura 10. Configuración experimental. Estación con BAS 100B/W. ER: electrodo de referencia, EA: electrodo auxiliar, ET: electrodo de trabajo.**

Las soluciones de trabajo fueron preparadas a temperatura ambiente con agua desionizada y reactivos de grado analítico.

En todas las experiencias la temperatura se mantuvo en 25°C. Todas las experiencias se realizaron con un volumen de solución de 45 cm<sup>3</sup> que fue desoxigenado burbujeando nitrógeno 900 segundos antes de comenzar la experiencia, la atmósfera de nitrógeno fue mantenida durante la obtención de las curvas. Antes de cada experiencia, el electrodo de trabajo fue pulido con lija al agua N°1200 y luego con paño y alúmina de 1 μm, finalmente fue limpiado con un generador de ultrasonido marca Cole Parmer 8851 durante 180 segundos.

## 4.2.2 EXPERIENCIAS EN ESTACIÓN ELECTROQUÍMICA CHI440

Se utilizó una estación electroquímica CHI440 la cual puede ser conectada a una celda externa o bien a una microbalanza de cristal de cuarzo.

Para la experiencias realizadas en la celda externa se empleó una configuración de tres electrodos, el electrodo de trabajo consistió en un electrodo de oro, un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl, los dos últimos marca Metrohm. Las experiencias se realizaron con 20 cm<sup>3</sup> de solución en la celda, se burbujeó Ar por 300 segundos dentro de la solución antes de cada experiencia y la atmósfera de Ar se mantuvo durante éstas.

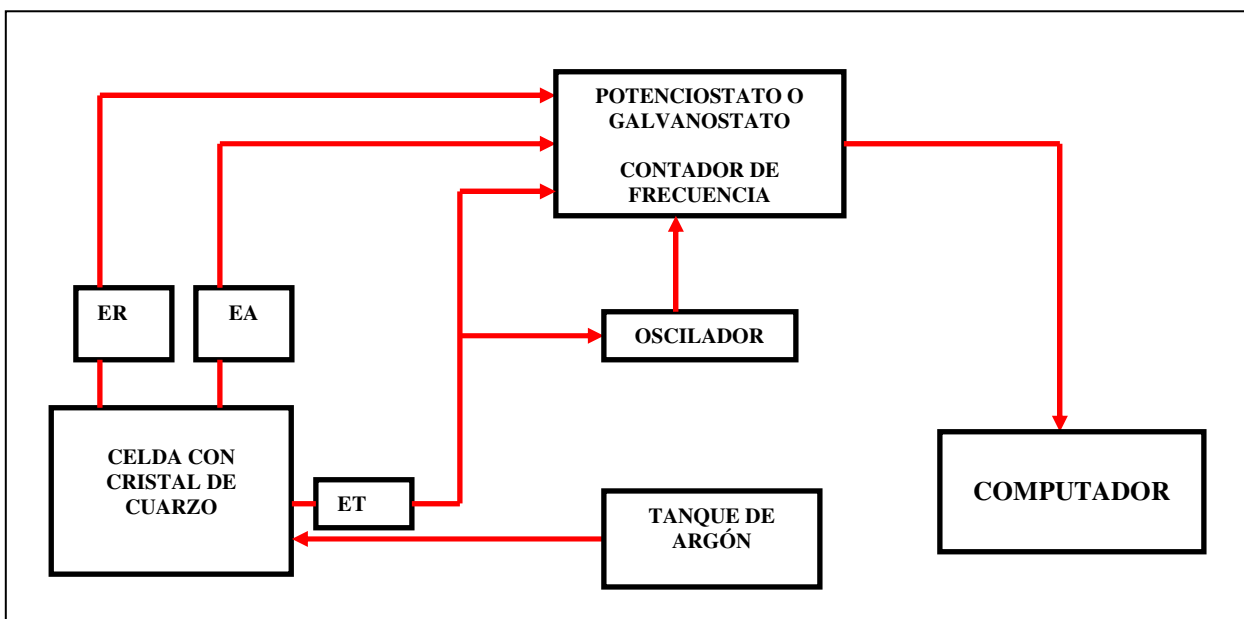
Para las experiencias que se realizaron en la celda de la microbalanza de cristal de cuarzo, el sistema se conectó a un oscilador. Se utilizó un sistema de tres electrodos, como electrodo de trabajo se usó un electrodo de cristal de cuarzo recubierto con oro por ambas caras con un área superficial por cada cara de 0,205 cm<sup>2</sup>, un contra electrodo de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl marca CH Instruments. Las experiencias se realizaron con 3 cm<sup>3</sup> de solución en la celda y se burbujeó Ar por 300 segundos dentro de la solución antes de cada experiencia, la atmósfera de Ar se mantuvo durante las experiencias.

En todas las experiencias se depositó una película de cinc sobre el electrodo de trabajo de oro.

Todas las soluciones fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua desionizada a temperatura ambiente. La configuración experimental se presenta en la Figura 11.

En ciertas experiencias se realizaron análisis para cinc y molibdeno de las soluciones inicial y final por espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).





**Figura 11. Configuración experimental. Microbalanza de cristal de cuarzo. ER: electrodo de referencia, EA: electrodo auxiliar, ET: electrodo de trabajo.**

### 4.3 REACTIVOS

- Hidróxido de amonio,  $\text{NH}_4\text{OH}$ , 25% como  $\text{NH}_3$ , p.a.,  $\rho = 0,903 \text{ g/cm}^3$  ( $20^\circ\text{C}$ ), Merck.
- Trióxido de molibdeno puro tipo polvo y tipo arena ( $\text{MoO}_3$ ) proporcionado por Molymet.
- Sulfato de sodio anhidro,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , p.a.,  $M = 142,04 \text{ g/mol}$ , Merck.
- Ácido sulfúrico 98%,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , p.a.,  $M = 98,08 \text{ g/mol}$ , Merck.
- Heptamolibdato de amonio tetrahidratado,  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , p.a.,  $M = 1235,86 \text{ g/mol}$ , Merck.
- Sulfato de cinc heptahidratado,  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , p.a.,  $M = 287,58 \text{ g/mol}$ , Alfa Aesar.

## 5 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 5.1 REACCIONES EN ESTUDIO

El proceso de deposición espontánea de recubrimientos de molibdeno en solución amoniacal involucra reacciones anódicas, correspondientes a la oxidación del cinc y varias reacciones catódicas, que incluyen la reducción de molibdeno hexavalente, la reacción de evolución de hidrógeno y la reducción de oxígeno molecular.

Entre éstas, la reacción de reducción del molibdeno hexavalente consume iones  $H^+$ , en cambio, las reacciones de evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno, producen iones  $OH^-$ . Por su parte, las reacciones anódicas de oxidación de cinc en medio básico consumen iones  $OH^-$ . Así, las reacciones catódicas aumentan la concentración de iones  $OH^-$  en solución y las anódicas la disminuyen.

En agua, el cinc se cubre con una capa protectora de su hidróxido  $Zn(OH)_2$ ; sin embargo, el hidróxido de cinc es soluble en soluciones básicas formando cincatos. En soluciones amoniacales, los hidróxidos de cinc se disuelven formando complejos incoloros del tipo  $[Zn(NH_3)_4]^{+2}$  o  $[Zn(NH_3)_6]^{+2}$ , este último en el caso de soluciones amoniacales concentradas. Pese a lo anterior y considerando el rango de valores de pH estudiado, existe la posibilidad de que ocurra la precipitación de hidróxidos de cinc cuando la solubilidad de las distintas especies de cinc en solución llegue a su límite.

Además, en la superficie del cinc ocurre la reacción de evolución de hidrógeno, ya que este metal es la fuente de electrones en un proceso electroquímico, es decir, experimenta una reacción de oxidación. Por lo anterior, existe la probabilidad de que ocurra lo que se conoce como “fragilización por hidrógeno”. En este fenómeno los cationes de hidrógeno difunden en el metal y se acumulan en cualquier hueco o cavidad minúscula existente, de este modo, si la presión del gas es lo suficientemente alta se producirán huecos o quiebres en la superficie del depósito.

#### 5.1.1 REACCIONES INVOLUCRADAS

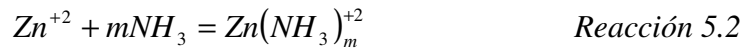
Cuando se trabaja con valores de pH alcalino, como es el caso de las soluciones amoniacales, y cuando el cinc comienza a disolverse se forman complejos amoniacales de cinc,  $Zn(NH_3)_m^{+2}$  (m en el rango de 1 a 4). En el caso de la solución en estudio, las especiaciones indican la presencia mayoritaria del ión  $Zn(NH_3)_4^{+2}$ .

Por lo tanto, las reacciones que podrían estar ocurriendo se presentan a continuación (todas las reacciones se han escrito como reacciones de reducción):

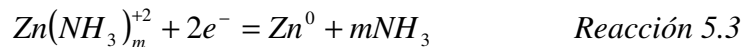
- El cinc se oxida según la Reacción 5.1.



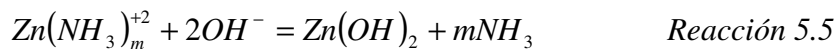
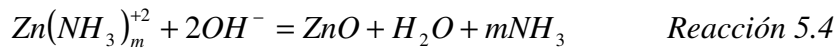
- Luego, se acompleja con amoniaco de acuerdo a la Reacción 5.2.



- Combinando ambas ecuaciones se obtiene la Reacción 5.3.



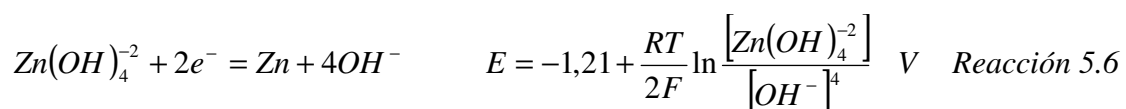
A su vez, los productos de oxidación del cinc también pueden experimentar varias otras reacciones tales como la Reacción 5.4 y 5.5.

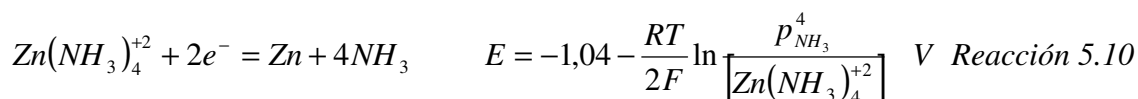
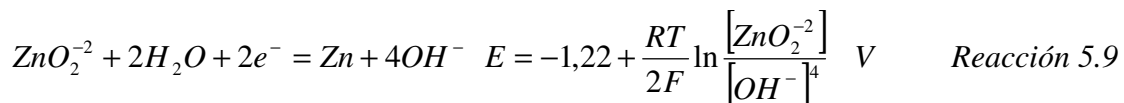
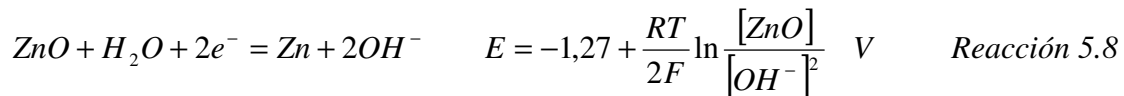
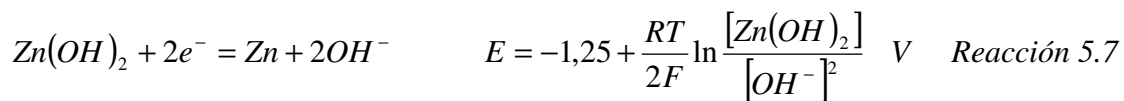


En cualquiera de los dos casos anteriores, con el incremento de la concentración de  $\text{Zn}^{+2}$  en la solución la reacción correspondiente se desplaza hacia la derecha (Navarro et al., 2004).

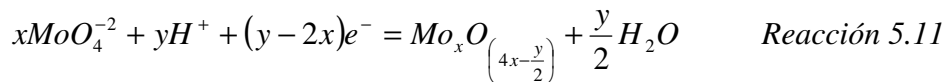
Con la precipitación de un óxido o hidróxido de cinc se puede causar la pasivación del electrodo de cinc; sin embargo, la presencia del ión amonio inhibe en gran parte la precipitación de hidróxido de cinc en el rango de pH de 7 a 13 (Hicks, 1960).

En el caso de la solución en estudio las principales reacciones que podría experimentar el cinc se presentan a continuación:

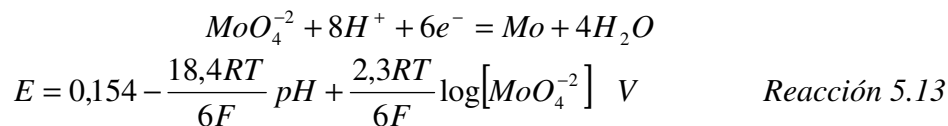
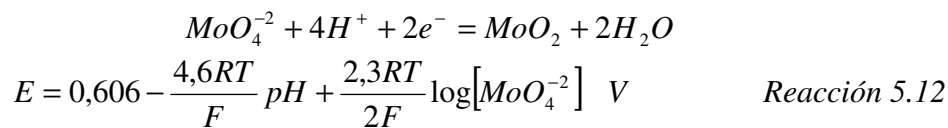




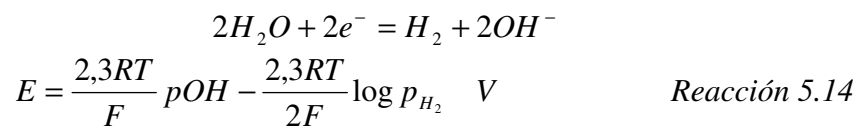
En las zonas catódicas, el molibdeno hexavalente como ión molibdato se reduce de acuerdo a la Reacción 5.11.



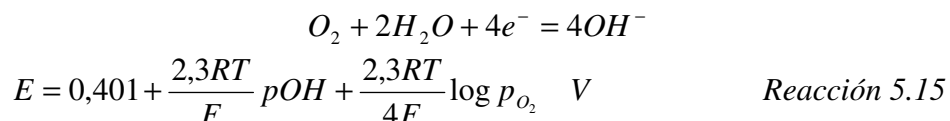
Donde, por ejemplo, en el caso de la reducción de molibdato a dióxido de molibdeno y a molibdeno metálico ocurrirían las reacciones 5.12 y 5.13.



Además, la reacción de evolución de hidrógeno en medio básico queda expresada de acuerdo a la Reacción 5.14.



Y la reducción de oxígeno en medio básico se expresa mediante la Reacción 5.15.



## 5.2 ESPECIACIONES

Se realizó la especiación del sistema en estudio con el programa Phreeqc 2.15.0. Las reacciones y sus respectivas constantes de equilibrio se obtuvieron de Cruywagen et al., 1995; Pourbaix, 1963; Phelan et al., 1984; Martin, 1988; Fischer, 1970.

La especiación se realizó para las siguientes soluciones de trióxido de molibdeno en solución amoniacal: 0,63 M MoO<sub>3</sub> en 5,1 M NH<sub>4</sub>OH, 0,63 M MoO<sub>3</sub> en 2,55 M NH<sub>4</sub>OH y 0,15 M MoO<sub>3</sub> en 2,55 M NH<sub>4</sub>OH. Los resultados se resumen en la Tabla 3.

**Tabla 3. Resultados de la especiación para distintas soluciones.**

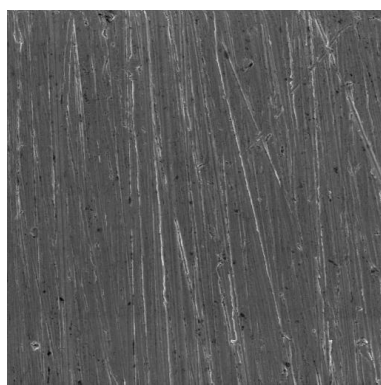
Solución	Especies predominantes	
	Mo(+6)	N(-3)
0,63 M MoO <sub>3</sub> en 5,1 M NH <sub>4</sub> OH	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,63 M MoO <sub>3</sub> en 2,55 M NH <sub>4</sub> OH	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>
0,15 M MoO <sub>3</sub> en 2,55 M NH <sub>4</sub> OH	MoO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	NH <sub>3</sub> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>

Los resultados de las especiaciones señalan que, en el caso del molibdeno hexavalente, el ión predominante en solución es el ión molibdato MoO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, todos los demás iones de molibdeno tienen una concentración despreciable. Como ión molibdato, el molibdeno presenta una valencia (+6); por lo tanto, sería este ión el que estaría reduciéndose dando lugar a uno o varios compuestos de molibdeno de menor valencia. Así, la reducción sería a través de la Reacción 5.11 como se señaló anteriormente.

### 5.3 EXPERIENCIAS EN LÁMINA FIJA Y DISCO ROTATORIO

El estudio del proceso consta de una etapa en la cual se llevaron a cabo experiencias de cementación de molibdeno sobre cinc en un sistema de lámina fija y sobre un sistema de disco rotatorio, a partir de éstas últimas, se busca determinar la variación de la velocidad del proceso frente a cambios en parámetros experimentales tales como: temperatura, pH, velocidad de rotación del disco y concentración de molibdeno en solución y, además, poder determinar el tipo de control.

Todas las experiencias fueron realizadas sobre lámina de cinc, cuya imagen SEM y composición general obtenida por análisis EDS se presentan en la Figura 12 y Tabla 4, respectivamente.



**Figura 12. Imagen SEM de la superficie de la lámina de cinc. Aumento 500X. Área correspondiente a 62500  $\mu\text{m}^2$ .**

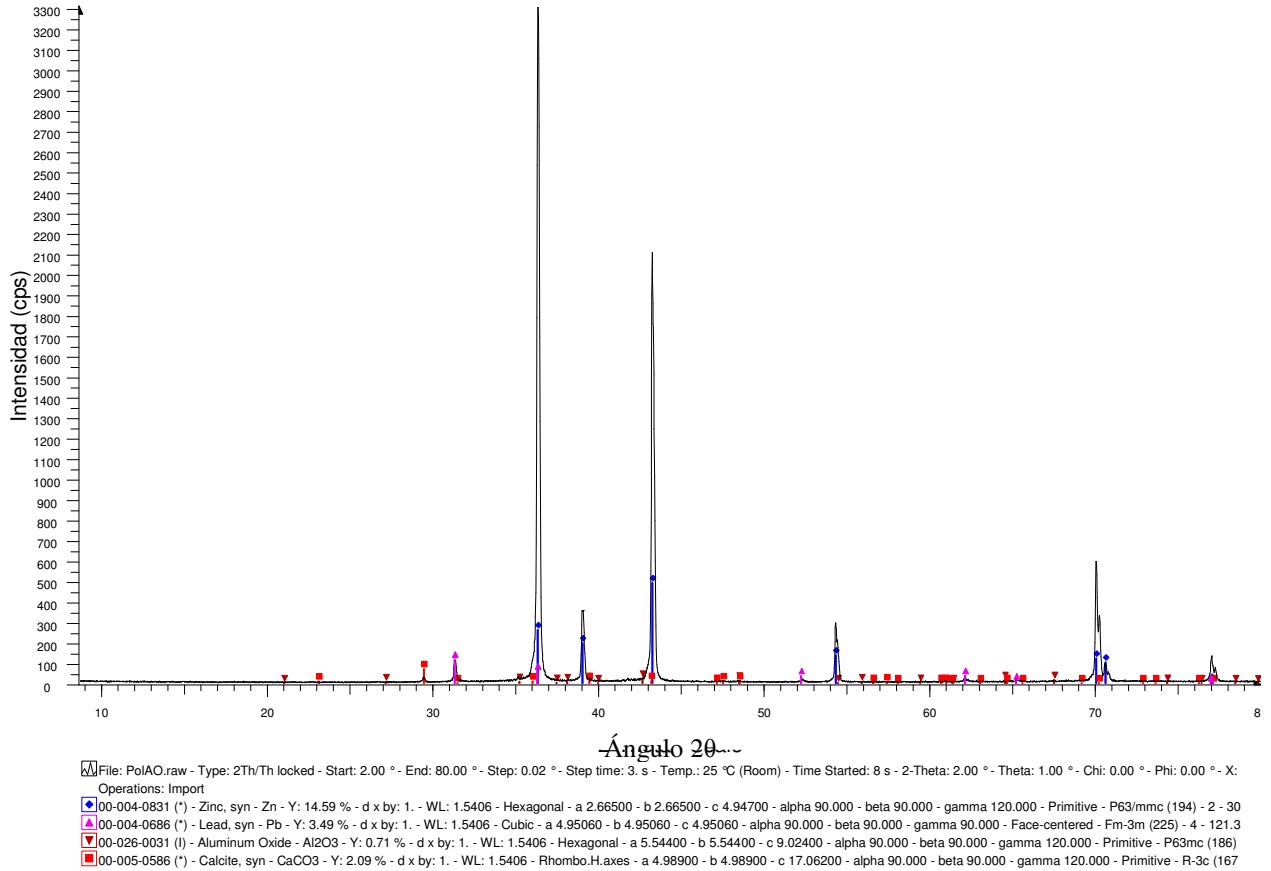
**Tabla 4. Composición general de la lámina de cinc.**

<b>Elemento</b>	<b>Porcentaje atómico (%)*</b>	<b>Porcentaje en peso (%)<sup>*</sup></b>
<b>O</b>	1,27	0,32
<b>Si</b>	0,40	0,17
<b>Zn</b>	98,33	99,51
<b>Total</b>	<b>100,00</b>	<b>100,00</b>

<sup>\*</sup>Promedio de varias mediciones.

De acuerdo a la composición general de la Tabla 4, la lámina de cinc es 99,5% pura.

La lámina de cinc también fue analizada por difracción de rayos X. En su espectro presentado en la Figura 13 se observan los picos correspondientes al cinc localizados en  $2\theta = 36,297, 38,993, 43,233, 54,337, 70,058, 70,663$  y  $77,030$  también son detectadas trazas de impurezas.



**Figura 13. Espectro de difracción de rayos X mostrando en azul los picos correspondientes al cinc.**

### 5.3.1 EXPERIENCIAS CON LÁMINA FIJA DE CINCO

#### 5.3.1.1 Variación de parámetros experimentales

Se presentan cinco experiencias realizadas con el sistema de lámina fija con el fin de observar el efecto de ciertos parámetros experimentales sobre las características morfológicas del depósito y su composición.

En la Tabla 5 se presentan los valores de los parámetros experimentales utilizados en las experiencias.

**Tabla 5. Parámetros experimentales.**

Experiencia*	Solución solvente [NH <sub>4</sub> OH] M	Concentración de MoO <sub>3</sub> M	Temperatura °C
A-1	5,10	0,63	25
A-2	5,10	0,63	45
A-3	2,55	0,63	25
A-4	2,55	0,15	25
A-5	5,10	Saturada	25

\*Molaridad calculada como NH<sub>3</sub>. Experiencias realizadas por 30 minutos, sin burbujeo de N<sub>2</sub> a 190 rev/min.

En la Tabla 6 se presentan los valores de pH y algunos de Eh para las soluciones de trabajo.

**Tabla 6. Eh y pH inicial y final de las soluciones de trabajo.**

Experiencia	Inicio		Final	
	Eh mV*	pH	Eh mV*	pH
A-1	510,0	10,2	524,1	10,1
A-2	Sin dato	10,2	Sin dato	10,0
A-3	Sin dato	10,3	Sin dato	10,2
A-4	Sin dato	10,6	Sin dato	10,5
A-5	620,3	7,4	624,1	7,4

\*El Eh se midió 105 s después de que el valor dejó de bajar abruptamente. Expresado vs. EHE.

El valor del pH de la solución es un parámetro muy importante, ya que los cationes de cinc forman hidróxidos para un valor de pH mayor a 6 y el pH óptimo para su precipitación es 9. Sólo la solución utilizada en la Experiencia A-5, presenta un valor de pH más lejano al pH óptimo de precipitación, en comparación a las soluciones de las demás experiencias.

Lo anteriormente señalado indica que la superficie del electrodo puede bloquearse debido a la posible precipitación de hidróxidos. La adición de cantidades considerables de ión amonio como electrolito de soporte reduce en cierto grado el incremento del pH, más aún, puede llegar a evitar la precipitación de hidróxidos (Rodríguez-Torres et al., 1999).

Aunque no puede concluirse de manera fehaciente qué es lo que está ocurriendo con el valor de Eh durante el proceso debido a la escasez de mediciones realizadas, el aumento del Eh durante el proceso estaría indicando que el balance de las reacciones de óxido reducción que están ocurriendo favorece el estado oxidado del medio. El aumento del Eh de la solución también puede ser explicado por el aumento de la concentración de O<sub>2</sub> en ella. Pese a lo anteriormente señalado, se requiere de un número mayor de mediciones para dar una opinión concluyente.

Se observa que el valor del Eh es mayor en el caso de soluciones saturadas de MoO<sub>3</sub> que en aquellas cuya concentración de trióxido de molibdeno es 0,63 M; por lo tanto, el estado oxidado de la solución es favorecido con la adición de molibdeno.



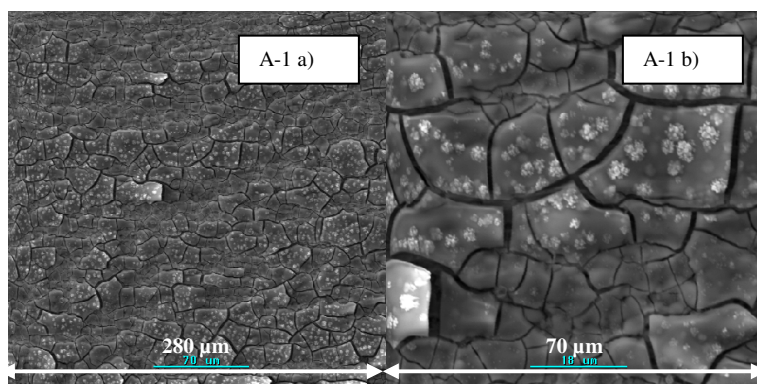
La Tabla 7 presenta la composición de los depósitos obtenidos. Desde la Figura 14 a la Figura 18 se presentan las imágenes SEM de los depósitos obtenidos. En las figuras presentadas el aumento de 500X corresponde a un área de 62500  $\mu\text{m}^2$  y el de 2000X a una de 4000  $\mu\text{m}^2$ .

**Tabla 7. Composición de los depósitos obtenidos en experiencias de lámina fija.**

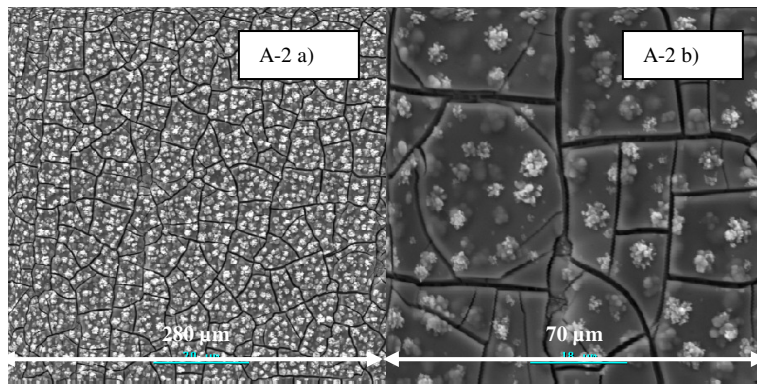
Experiencia		Mo	O	Zn	O/Mo
A-1	% atómico*	31,87	48,94	19,19	1,54
	% peso*	60,02	15,37	24,61	
A-2	% atómico*	34,69	57,21	8,10	1,65
	% peso*	69,72	19,18	11,10	
A-3	% atómico*	35,02	43,99	20,99	1,26
	% peso*	61,81	13,18	25,01	
A-4	% atómico*	31,23	49,93	18,94	1,60
	% peso*	59,44	15,94	24,62	
A-5	% atómico*	9,51	10,55	80,44	1,06
	% peso*	14,41	2,54	83,05	

\*Promedio de varias mediciones.

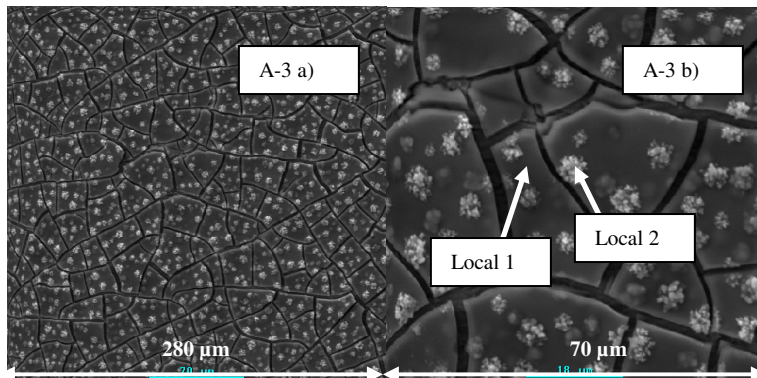
Tal como se observa desde la Figura 14 a la Figura 18 y de la Tabla 7, sobre la superficie de la lámina de cinc se forma un depósito constituido por molibdeno, cinc y oxígeno. El examen de la superficie de cinc antes y después de la experiencia muestra cambios significativos. La película de cristales formada presenta grietas, que dejan expuesto al cinc y que corresponden a las áreas anódicas. Investigaciones previas en recubrimientos de conversión de molibdato (Treacy et al., 1999; Kuznetsov et al., 2004) señalan la obtención de depósitos con morfologías similares a las obtenidas aquí, atribuyéndoles el nombre de morfología de “lecho de río seco”.



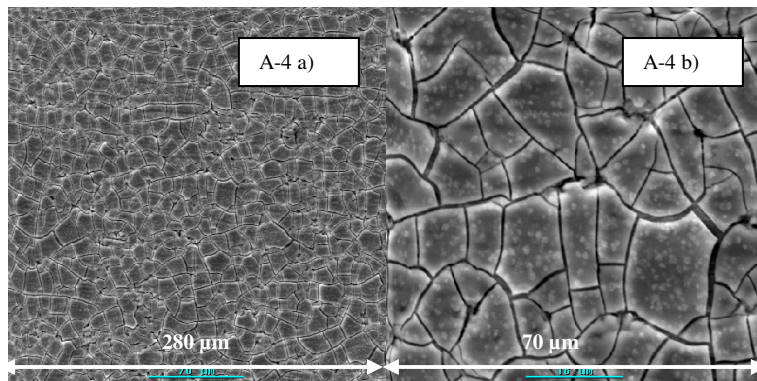
**Figura 14. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-1. a) 500X. b) 2000X.**



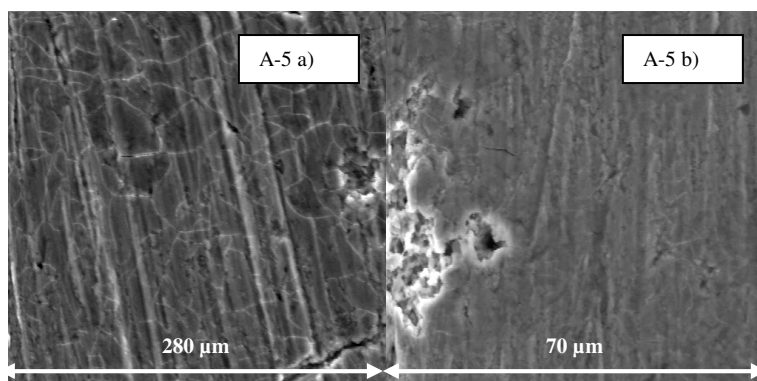
**Figura 15 . Imágenes SEM Depósito Experiencia A-2. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 16. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-3. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 17. Imágenes SEM Depósito Experiencia A-4. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 18 . Imágenes SEM Depósito Experiencia A-5. a) 500X. b) 2000X.**

De las imágenes SEM y composiciones presentadas es posible concluir que a través del proceso de deposición espontánea, se forma un depósito que incorpora oxígeno, molibdeno y posiblemente cinc, si es que éste último no sólo se encuentra presente en las grietas. Además, se puede concluir que en los casos anteriormente estudiados, los parámetros operacionales tienen influencia en ciertas características morfológicas de los depósitos formados sobre lámina fija de cinc.

Como se puede ver desde la Tabla 7 es notorio que, al aumentar la temperatura desde 25°C a 45°C, aumenta el porcentaje de oxígeno presente en el depósito y disminuye notoriamente la cantidad de cinc detectado. El aumento de la temperatura (ver Figura 14 y Figura 15) produce, además, un depósito de morfología levemente diferente. Esto puede deberse a que la corrosión de cinc aumenta con la temperatura, por lo cual los óxidos de molibdeno y/o cinc formados en este caso pueden ser de una estequiometría distinta a los otros casos estudiados

Como se ve desde la Figura 16 y Figura 17, al disminuir la concentración de trióxido de molibdeno desde 0,63 M a 0,15 M en una solución 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  se obtiene una superficie más agrietada.

Otro cambio muy notorio resultó de trabajar con soluciones saturadas en  $\text{MoO}_3$ , tal como se observa en las Figuras 14 y 18. La presencia de un alto contenido de trióxido de molibdeno (1,75 M en comparación a 0,63 M) causa la disminución de la velocidad del proceso, posiblemente debido a la rápida pasivación de la lámina de cinc, produciéndose un depósito bastante más delgado que los obtenidos desde soluciones menos concentradas en molibdeno, el cual incluso deja ver las líneas del pulido de la lámina. En cuanto a la composición del depósito, al trabajar con soluciones saturadas se obtiene un depósito con menos de un tercio del molibdeno que el determinado en un depósito obtenido desde una solución 0,63 M de  $\text{MoO}_3$  para la misma concentración de hidróxido de amonio. Además, en el primer caso, el contenido de cinc es cuatro veces más alto y el contenido de oxígeno casi 5 veces menor.

En la Figura 16 b) se indican dos puntos de la superficie del depósito obtenido en la Experiencia A-3, cuyas características morfológicas son diferentes. En la Tabla 8 se presentan las composiciones de ambos puntos.

**Tabla 8. Composiciones locales del depósito obtenido en la Experiencia A-3.**

		Mo	O	Zn	O/Mo
<b>Local 1</b>	% atómico*	38,56	57,26	4,18	1,48
	% peso*	75,68	18,74	5,59	
<b>Local 2</b>	% atómico*	38,92	57,11	3,97	1,47
	% peso*	76,09	18,62	5,29	

\*Promedio de varias mediciones.

Como se observa desde la Tabla 8, si bien los dos puntos señalados en la Figura 16 b) presentan características morfológicas distintas, su composición es prácticamente la misma. Además, esto indica que el porcentaje de cinc cuantificado en la composición general presentada en la Tabla 7 es mayormente aportado por las grietas del depósito, ya que en ambas composiciones locales de la Tabla 8 la cuantificación de cinc es mucho menor.

### 5.3.1.2 Comparación entre tiempos de inmersión de 30 y 390 minutos

A continuación se presentan dos experiencias que fueron realizadas bajo las mismas condiciones experimentales a excepción de los tiempos de inmersión los cuales fueron de 30 y 390 minutos. Los parámetros experimentales usados se presentan en la Tabla 9.

**Tabla 9. Parámetros experimentales para cada experiencia.**

Experiencia*	Tiempo min
<b>A-3(a)</b>	30
<b>A-3(b)</b>	390

\*Molaridad calculada como NH<sub>3</sub>. Condiciones: 25°C, 190 rev/min, sin burbujeo de N<sub>2</sub>, 0,63 M MoO<sub>3</sub> en 2,55 M NH<sub>4</sub>OH.

La Tabla 10 presenta las composiciones de los depósitos obtenidos.

**Tabla 10. Composición general de depósitos a distintos tiempos.**

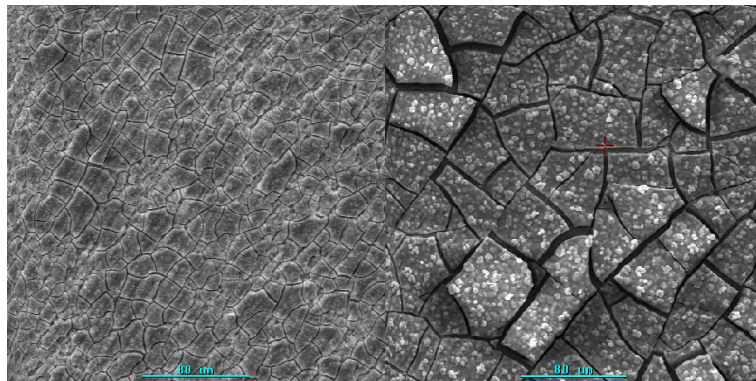
Experiencia		Mo	O	Zn
<b>A-3(a)</b>	% atómico*	35,02	43,99	20,99
	% peso*	61,81	13,18	25,01
<b>A-3(b)</b>	% atómico*	37,88	47,40	14,72
	% peso*	67,91	14,29	17,80

\*Promedio de varias mediciones.

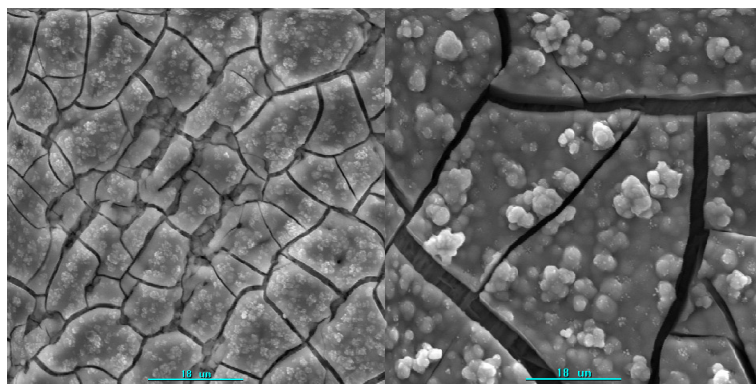
De acuerdo a la Tabla 10 se observa una disminución del porcentaje de cinc detectado a mayor tiempo de inmersión, lo que concuerda con una disminución de la superficie de cinc libre expuesta, lo que a su vez, hace aumentar los porcentajes correspondientes al molibdeno y al oxígeno.

En la Figura 19 y Figura 20 se presentan imágenes SEM de ambos depósitos. De acuerdo a las figuras y al igual que otros depósitos obtenidos en este trabajo, éstos pueden caracterizarse por estar formados por cristales irregulares con esquinas bien definidas y grietas que separan estos cristales unos de otros. Los cristales irregulares parecen extenderse lateralmente a medida que el depósito crece; las grietas por su parte, corresponden a las áreas anódicas y dejan expuesto el cinc.

Una característica morfológica muy notoria es que los cristales delineados por las grietas aumentan notablemente su tamaño con el tiempo de inmersión. Al parecer, el depósito crece por capas donde en la parte inferior (más cerca de la lámina de cinc) van quedando segmentos más pequeños y sobre ellos se van depositando segmentos de mayor tamaño, las grietas en el depósito que dejan expuesta partes más inferiores de éste confirman lo anterior.

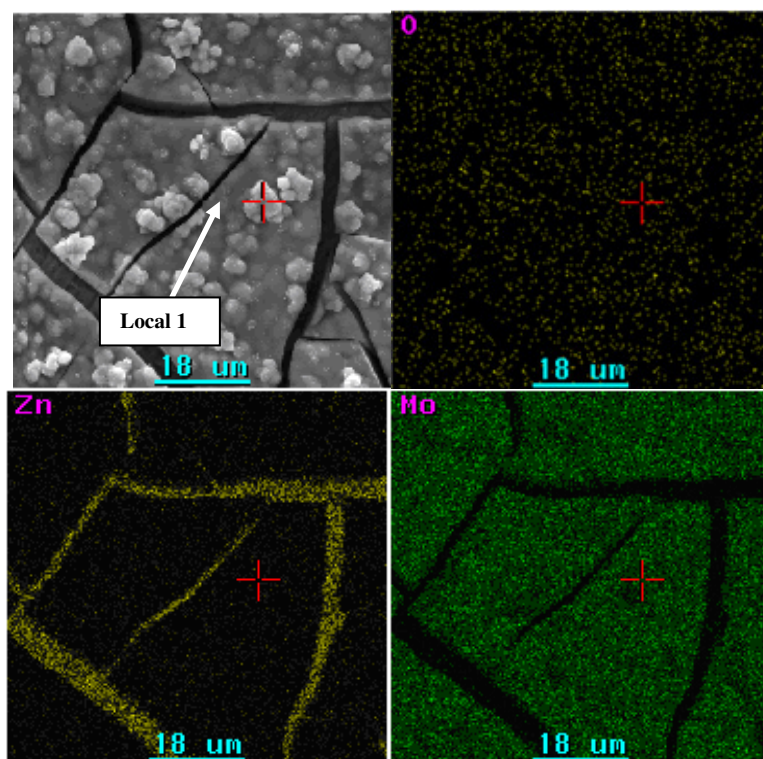


**Figura 19. Tiempo de inmersión a) 30 min, b) 390 min. Aumento 500X.**



**Figura 20. Tiempo de inmersión a) 30 min, b) 390 min. Aumento 2000X.**

En la Figura 21 se presenta un mapeo para Zn, Mo y O en una parte del depósito obtenido para un tiempo de inmersión de 390 minutos. Desde esta figura puede observarse que si bien el oxígeno se encuentra presente en toda la superficie del depósito, en las zonas correspondientes a las grietas su contenido es menor que en el resto de la superficie. El cinc se encuentra mayoritariamente presente en las grietas, al contrario del molibdeno que se encuentra mayoritariamente en el resto de la superficie.



**Figura 21. Mapeo. Aumento 2000X.**

En el punto indicado en la Figura 21, como “Local 1”, se obtuvo la composición que se presenta en la Tabla 11.

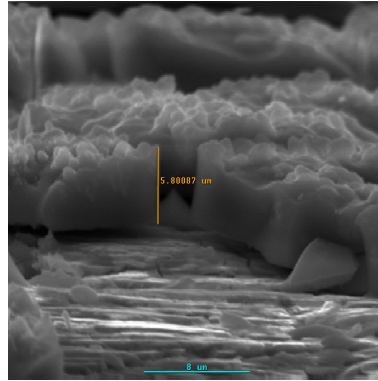
**Tabla 11. Composición local para el depósito obtenido en la Experiencia A-3(b).**

Experiencia		Mo	O	Zn	O/Mo
A-3(b)	% atómico*	39,51	54,83	5,66	1,39
	% peso*	75,24	17,41	7,35	

\*Promedio de varias mediciones.

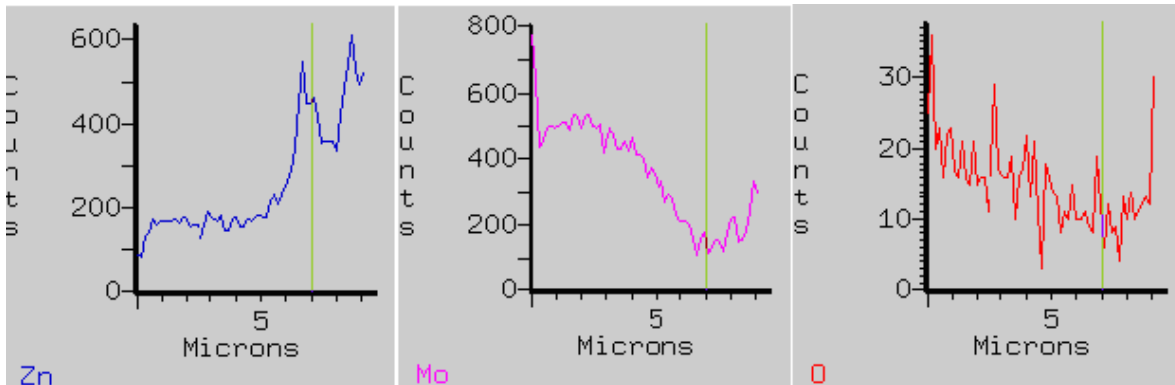
Como se observa desde la Tabla 11 el porcentaje determinado de cinc en el punto indicado es mucho menor que el presentado en los datos de composición general de la Tabla 10, por lo cual se puede concluir, que el cinc está siendo cuantificado principalmente desde las grietas de la superficie que lo dejan expuesto, tal como se indicó anteriormente.

Para tiempos de inmersión de 30 y 60 minutos, que son usados en todas las experiencias, no fue posible obtener el espesor de los recubrimientos formados debido a que éstos eran muy delgados y se destruían al tratar de doblarlos; sin embargo, sí fue posible estimar el espesor de la película después de 390 minutos de inmersión, tal como se muestra en la Figura 22, y éste alcanza los 5,8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 22. Imagen SEM transversal. Experiencia A-3(b). 5000X**

En la Figura 23 se presenta un análisis EDS realizado sobre la línea mostrada en la Figura 22 que coincide con el espesor del depósito; el barrido se realizó desde la superficie del depósito hacia la lámina de cinc.



**Figura 23. Barrido lineal a lo largo del espesor del depósito de la Figura 22.**

Como puede verse en la Figura 23, aproximadamente en los 5,8  $\mu\text{m}$  de espesor del depósito el contenido de cinc es constante y sube abruptamente al llegar a la superficie de la lámina de cinc, el contenido de molibdeno es relativamente constante a lo largo del espesor del depósito y comienza a disminuir al ir acercándose a la superficie de la lámina de cinc, finalmente el contenido de oxígeno muestra un comportamiento levemente descendente al ir acercándose a la lámina de cinc.

Todo lo anterior indica que el depósito estaría formado principalmente por óxidos de molibdeno y/o cinc. Claramente, la mayor parte del cinc detectado en las composiciones generales se debe al

cinc expuesto a través de las grietas en la superficie del depósito, en estas grietas el cinc aún se encuentra mayoritariamente puro, es decir, no está oxidado y el oxígeno detectado se encuentra principalmente formando parte del depósito y no en las grietas.

Desde lo anteriormente señalado se puede concluir que entre un 25% a un 33% del porcentaje atómico del cinc detectado en las composiciones generales, efectivamente se encuentra formando parte del depósito junto con el molibdeno, es decir, entre un 67% a un 75% si se encuentra en las grietas. También se puede señalar que prácticamente el 100% del molibdeno no se encuentra en las grietas.

### 5.3.2 EXPERIENCIAS CON SISTEMA DE DISCO ROTATORIO

Se investigó la influencia de los parámetros presentados en la Tabla 12. Concentración inicial de molibdeno ( $[Mo] = 0,05 - 0,15 \text{ M}$ ), velocidad de rotación del disco ( $\omega = 250 - 1000 \text{ rev/min}$ ), temperatura ( $T = 25 - 45^\circ\text{C}$ ) y pH ( $\text{pH} = 7,7 - 10,6$ ).

**Tabla 12. Parámetros experimentales usados en las experiencias de disco rotatorio.**

Experiencia Nº*	[Mo] M	T °C	$\omega$ rev/min	pH inicial	pH final
1	0,15	25	250	10,6	10,4
2	0,15	25	1000	10,5	10,3
3	0,15	45	250	10,6	10,1
4	0,15	25	250	7,7	7,5
5	0,15	35	250	10,5	10,2
6	0,15	25	600	10,4	10,3
7	0,15	25	250	8,6	8,4
8	0,05	25	250	11,0	10,8

\* $[\text{NH}_4\text{OH}] = 2,55 \text{ M}$

#### 5.3.2.1 Efecto de la variación de los parámetros experimentales sobre las características del proceso y del depósito obtenido

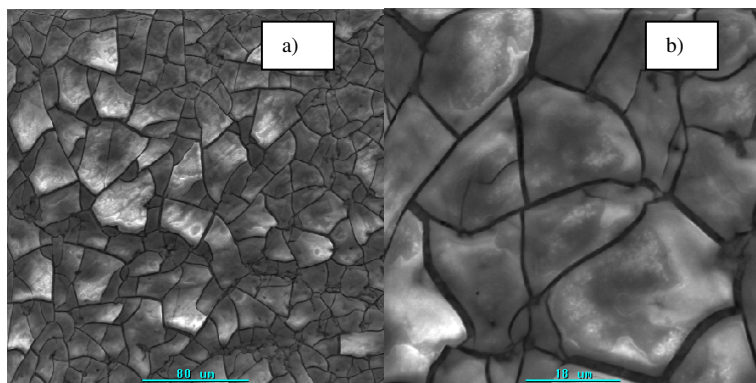
Sólo se determinó la composición de cuatro de los ocho depósitos obtenidos y se obtuvieron sus imágenes SEM. La composición de éstos se presenta en la Tabla 13.



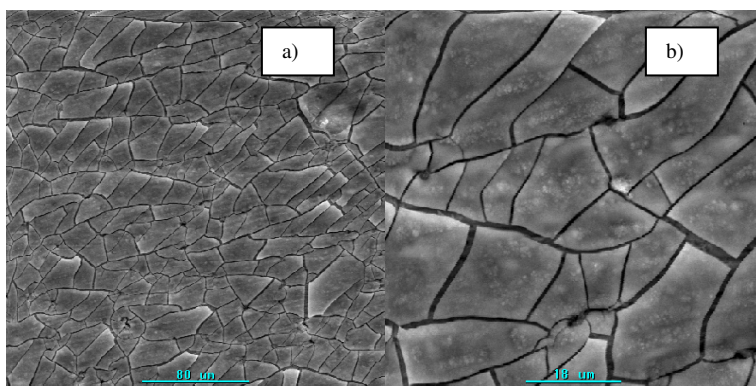
**Tabla 13. Análisis de composición para depósitos de la Experiencia N°1 a N°4.**

Experiencia N°		Mo	O	Zn	O/Mo
1	% atómico	45,33	27,21	27,46	0,60
	% peso	66,10	6,62	27,29	
2	% atómico	38,88	21,24	39,88	0,55
	% peso	55,86	5,09	39,05	
3	% atómico	44,74	40,20	15,06	0,90
	% peso	72,50	10,87	16,63	
4	% atómico	42,22	26,55	31,23	0,63
	% peso	62,15	6,52	31,33	

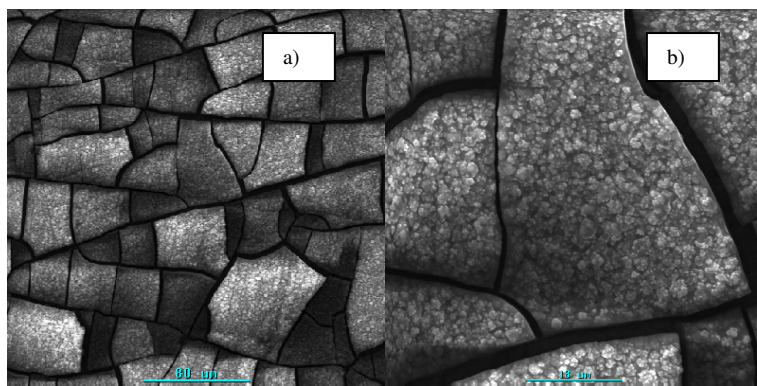
En las Figuras 24, 25, 26 y 27 se presentan las imágenes SEM de los depósitos obtenidos en las Experiencias N°1 a N°4.



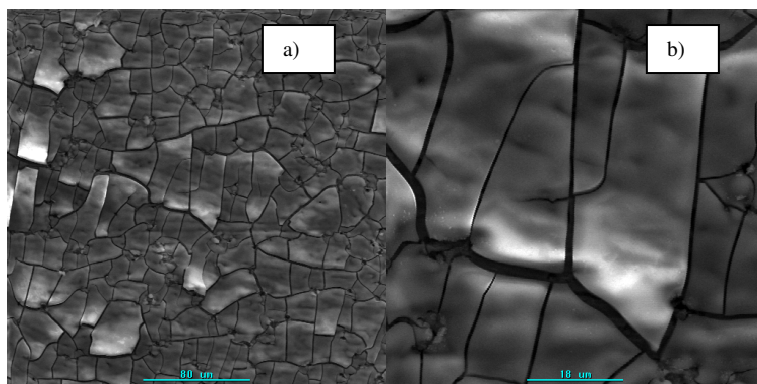
**Figura 24. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°1. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 25. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°2. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 26. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°3. a) 500X. b) 2000X.**



**Figura 27. Imágenes SEM. Depósito Experiencia N°4. a) 500X. b) 2000X.**

En las micrografías SEM de los depósitos obtenidos se observa una superficie con grietas que dejan expuesta a la lámina de cinc, al igual que en el caso del sistema de lámina fija, con mayor o menor número de cristales visibles en su superficie.

De manera similar a los depósitos obtenidos con lámina fija de cinc, al aumentar la temperatura desde 25 a 45°C, los depósitos obtenidos con sistema de disco rotatorio, presentan mayor contenido de oxígeno y cambios en su morfología que pueden observarse al comparar la Figura 24 y la Figura 26.

Como se mencionó en el Capítulo 4, a lo largo de cada una de las ocho experiencias listadas en la Tabla 12 se tomaron muestras de solución, éstas fueron analizadas por AAS y por espectro fotometría UV-Visible, los resultados obtenidos con ambas técnicas muestran el mismo comportamiento.

El método más comúnmente empleado en el estudio de la cinética de reacciones hidrometalúrgicas, involucra la extracción de muestras de solución en el tiempo y su posterior análisis para determinar la concentración de las especies de interés.

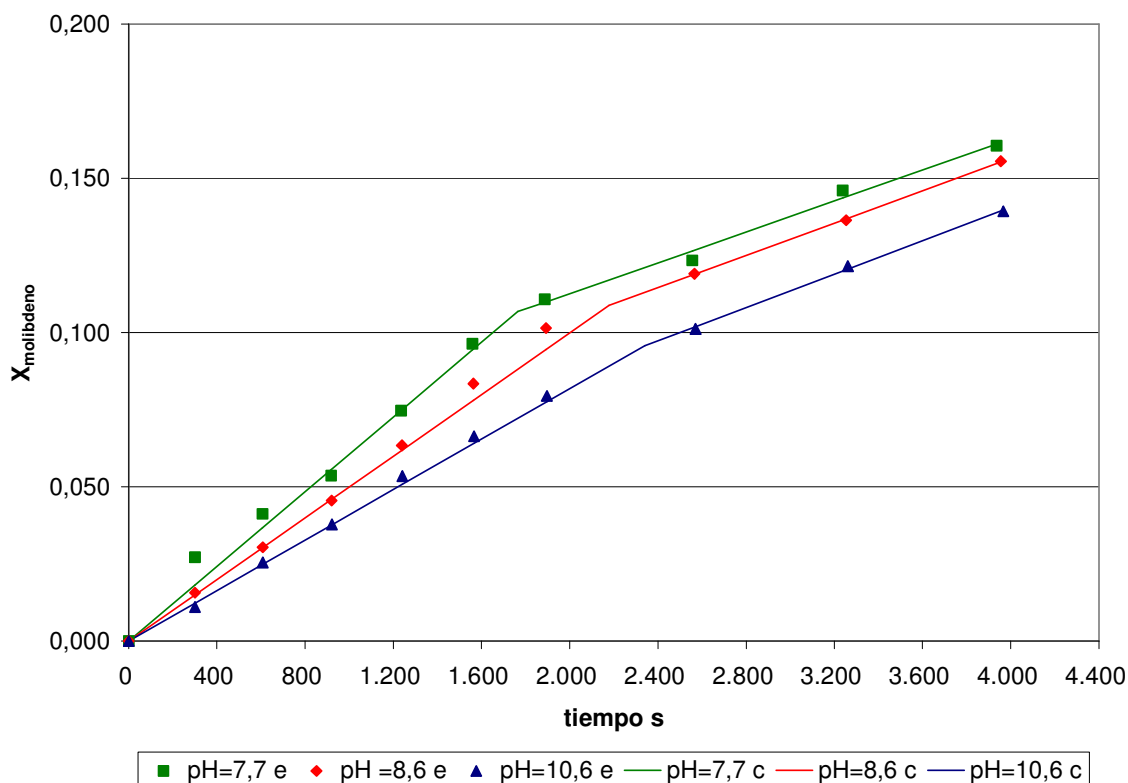
Para corregir los errores provenientes del muestreo se usó el método indicado por Choo et al., 2006.

En las Figuras 28, 29, 30 y 31 se presentan los resultados experimentales (con el subíndice e) y los resultados ajustados a través del método de mínimos cuadrados. (con el subíndice c) en la forma de conversión  $X_{\text{molibdeno}}$  vs. tiempo, donde  $X_{\text{molibdeno}}$  representa la cantidad de molibdeno que sale de la solución y que se considera igual a la cantidad de molibdeno que se reduce y que pasa a formar parte del depósito.

En las figuras recién mencionadas, se puede observar en todos los casos estudiados, la presencia de una transición desde una primera etapa, llamada etapa 1, a una etapa posterior, llamada etapa 2, la cual presenta una menor velocidad de remoción de molibdeno en comparación a la etapa 1.

La existencia de dos etapas en el proceso se observa más claramente al aumentar la temperatura, al disminuir el pH, al disminuir la concentración de molibdeno en solución y al aumentar la velocidad de rotación, estas mismas variaciones producen, en general, un aumento en la cantidad de molibdeno removido desde solución.

## Efecto del pH de la solución de trabajo



**Figura 28. Conversión de molibdeno en función del tiempo para soluciones de trabajo con distintos valores de pH.**

Desde la Figura 28 y Tabla 13 se ve claramente que durante la etapa 1 la velocidad de remoción de molibdeno aumenta al disminuir el pH en el rango estudiado (7,7 a 10,6), este aumento va acompañado de una disminución en la duración de esta etapa. A pesar de lo anteriormente mencionado, en general, durante la etapa 1, la masa de molibdeno removida desde solución aumenta al disminuir el valor de pH.

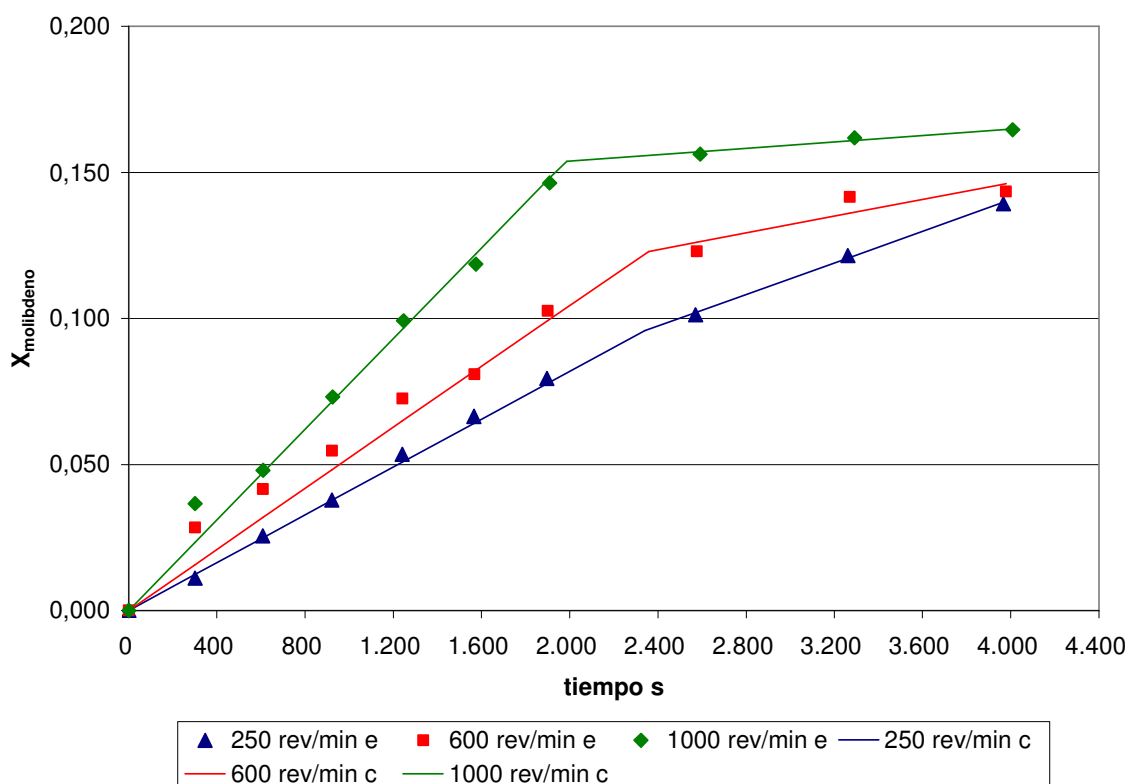
La etapa 2 aumenta su duración a medida que disminuye el valor de pH de la solución, esto resulta en que, a pesar de que la velocidad de remoción es prácticamente constante durante esta etapa para todos los valores de pH estudiados, a medida que disminuye el pH, la cantidad de molibdeno removido desde solución aumenta.

La remoción global de molibdeno (considerando etapa 1 y etapa 2) desde la solución de trabajo se incrementa al disminuir el pH, logrando un 16,1% de molibdeno removido desde solución a un pH=7,7, un 15,6% a pH=8,6 y un 14,0% a pH=10,6. Esta variación podría estar ligada a un incremento de la corrosión del disco de cinc y, por ende, a un aumento en el área superficial disponible con el aumento del pH, que a su vez, está ligado a un incremento en los iones  $H^+$  lo

cual, existiendo suficiente presencia de molibdeno en solución, debería favorecer la reducción de éste de acuerdo a la Reacción 5.11.

La composición del depósito al disminuir el pH, indica un aumento en la cantidad de cinc detectado de un 4% con un cambio desde pH=10,6 a pH=7,7, lo cual concuerda con lo señalado en el párrafo anterior.

### Efecto de la velocidad de rotación del disco



**Figura 29. Conversión de molibdeno en función del tiempo para diferentes velocidades de rotación.**

De la Figura 29 y la Tabla 13 se puede concluir que, durante la etapa 1, el aumento de la velocidad de rotación del disco de cinc produce un aumento en la velocidad de remoción de molibdeno y aunque la duración de esta etapa no es la misma para todas las velocidades de rotación, esto se traduce en que, a medida que aumenta la velocidad de rotación del disco más molibdeno es removido.

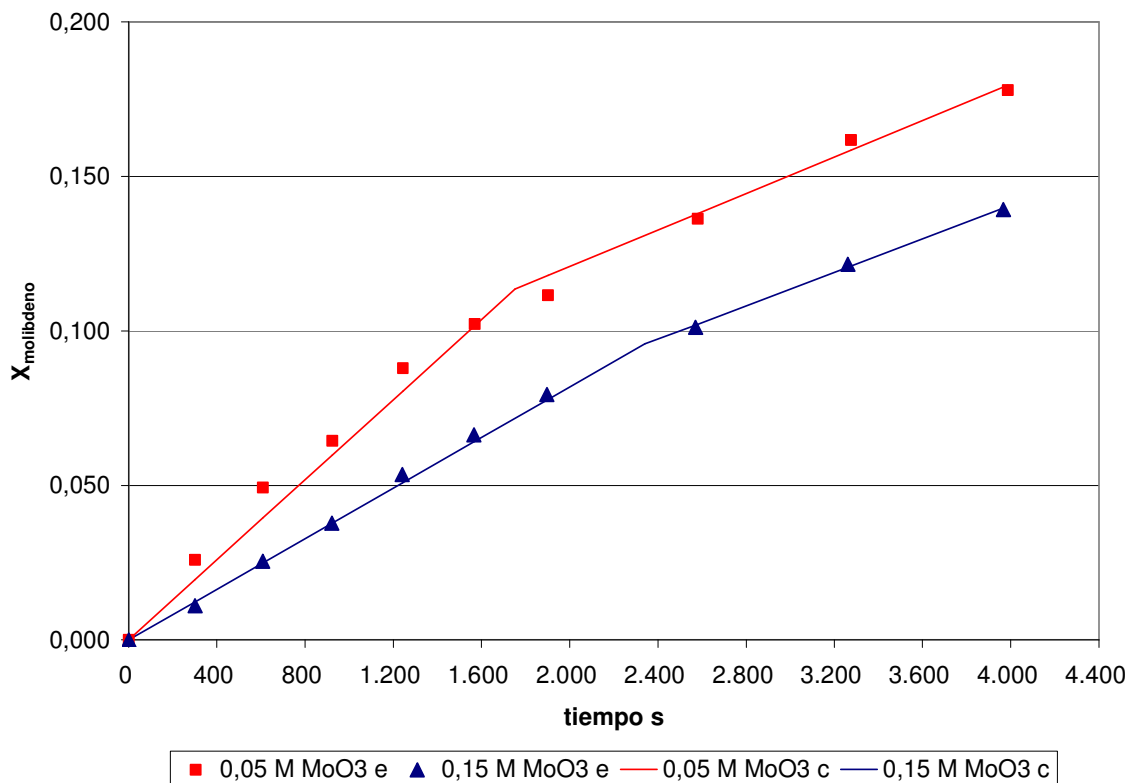
La cantidad de molibdeno removido desde solución durante la etapa 2, no tiene un comportamiento claro, sí es destacable el hecho de que para 1000 rev/min, la velocidad de remoción de molibdeno disminuye bruscamente.

En términos globales, considerando ambas etapas, la cantidad de molibdeno removido desde solución aumenta con el incremento de la velocidad de rotación.

Adicionalmente, las imágenes SEM y las composiciones de los depósitos obtenidos sugieren que un incremento en la velocidad de rotación causa una densidad de grietas más alta, dejando expuesta mayor área superficial de cinc. Este último fenómeno favorece la remoción de molibdeno al aumentar la superficie anódica.

La brusca disminución en la velocidad de remoción de molibdeno ocurrida en la etapa 2, en comparación a la etapa 1, y que se agudiza al aumentar la velocidad de rotación, podría estar asociada a la inhibición de la reacción de formación del recubrimiento de óxidos debido a las características pasivantes del depósito formado.

### Efecto de la concentración de molibdeno



**Figura 30. Conversión de molibdeno en función del tiempo para distintas concentraciones de molibdeno en la solución de trabajo.**

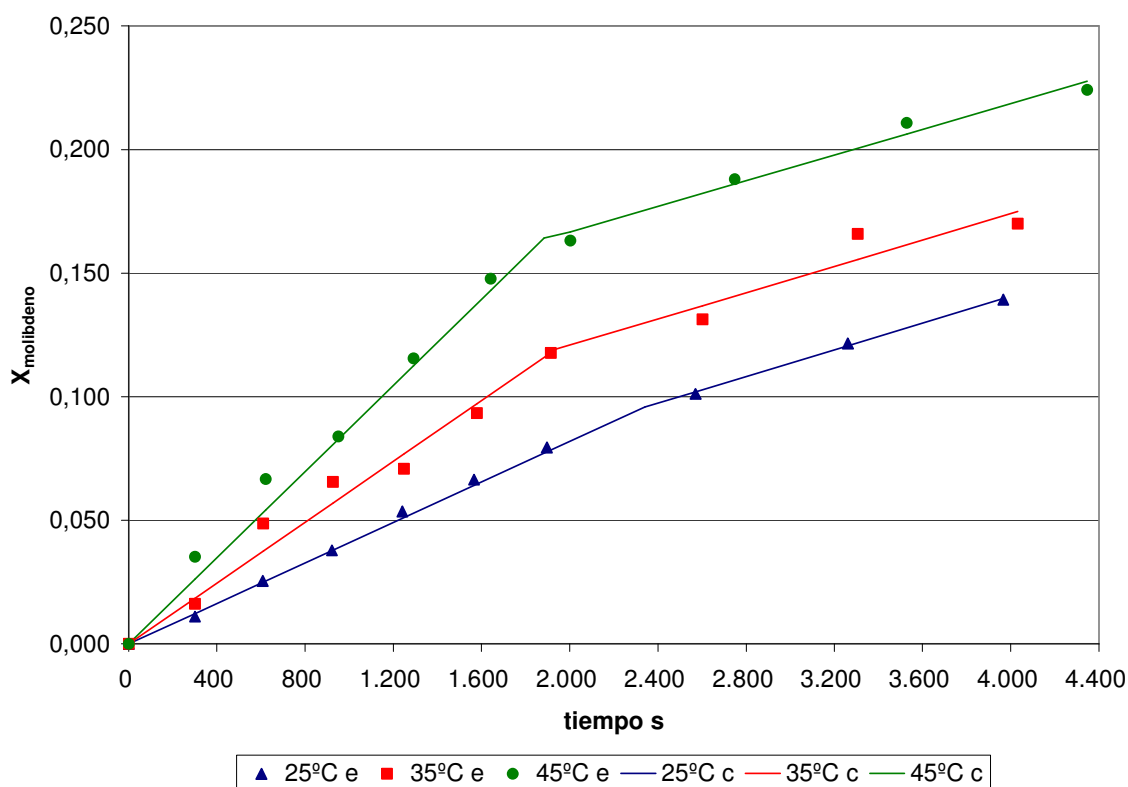
La Figura 30 y la Tabla 13 muestran que la etapa 1 presenta una mayor velocidad de remoción de molibdeno para menores concentraciones de este metal en solución. Por otro lado, la concentración de molibdeno en solución, afecta la duración de la etapa 1, ya que al disminuir la

concentración de este metal también disminuye la duración de esta etapa. Pese a lo anterior, la cantidad de molibdeno removido desde solución es mayor para una concentración 0,05 M de molibdeno en solución que para 0,15 M.

La etapa 2 no exhibe diferencias notorias en la velocidad del proceso; sin embargo, esta etapa aumenta su duración para menores concentraciones de molibdeno en solución, lo cual resulta en una mayor cantidad de molibdeno removido para menores concentraciones de molibdeno en la solución de trabajo.

Considerando la etapa 1 y la etapa 2 conjuntamente, la mayor remoción de molibdeno, del orden de 18% se logra desde la solución 0,05 M. La remoción de molibdeno desde la solución 0,15 M es de sólo 14%.

### Efecto de la temperatura



**Figura 31. Conversión de molibdeno en función del tiempo para distintas temperaturas de trabajo.**

Se llevaron a cabo experiencias a 25, 35 y 45°C. Aunque las etapa 1 y etapa 2 no tiene la misma duración en todos los casos estudiados, los resultados indican que a medida que la temperatura se incrementa la cantidad de molibdeno removido desde solución aumenta marcadamente.

Durante la etapa 2 no se observan cambios notorios en la velocidad de remoción; sin embargo, la distinta duración de esta etapa para los valores de temperatura estudiados, resulta en un incremento de la cantidad de molibdeno removido al aumentar la temperatura, en el rango estudiado.

Como se ha mencionado previamente, el incremento de la temperatura causa un incremento en la velocidad de remoción de molibdeno desde solución durante la etapa 1; sin embargo, el incremento de la temperatura también causa un notorio incremento en el contenido de oxígeno presente en el depósito y una disminución del cinc detectado.

Esto último, podría estar ligado a la oxidación de la superficie del disco de cinc y/o al hecho de que la estequiometría de los óxidos de molibdeno producidos fuera altamente dependiente de las condiciones experimentales.

Guerra et al., 1999, relacionaron la mejora general del proceso de cementación causado por el incremento de la temperatura con una disminución en la viscosidad de la solución, lo cual permite que las especies metálicas se transporten más fácilmente a través de la fase líquida.

Resumiendo, en la etapa 1, la cantidad de molibdeno removido desde solución, aumenta al disminuir el valor de pH de la solución, al aumentar la velocidad de rotación del disco de cinc, al disminuir la concentración de molibdeno en la solución de trabajo y al aumentar la temperatura. Durante la etapa 2 se remueve más molibdeno desde solución al disminuir el valor de pH, al disminuir la concentración de molibdeno y al aumentar la temperatura; la velocidad de rotación del disco no tiene un efecto claro sobre la cantidad de molibdeno removido durante la etapa 2.

El comportamiento de la cantidad de molibdeno removido durante la etapa 2 no se explica por los cambios en la velocidad de remoción de molibdeno frente a cambios en parámetros operacionales, sino más bien, por la variación en la duración de esta etapa frente a estos cambios.

En todos los casos estudiados, la etapa 1 ocurre a una velocidad mayor que la etapa 2. La disminución de la velocidad del proceso durante la etapa 2 podría estar asociada a la inhibición de la reacción, lo cual, a su vez, podría deberse a las características pasivantes del depósito de óxidos de molibdeno.

Una característica visible en la mayoría de las experiencias es que, mientras, mayor es la velocidad de remoción de molibdeno en la etapa 1, menor duración tiene esta etapa y, por ende, la etapa 2 comienza más tempranamente.

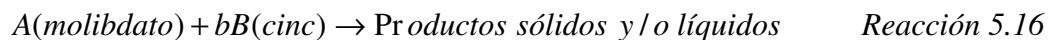


### 5.3.2.2 Mecanismo de control

Un modelo adecuado para representar el proceso y que ha sido utilizado para reacciones heterogéneas en las que un líquido contacta a un sólido, reacciona con él y lo transforma en producto es el modelo de núcleo sin reaccionar, tal como ocurre en las reacciones de platinado de una superficie. Este modelo considera que la reacción primero ocurre en la superficie externa de la partícula. Luego, la zona de reacción se mueve hacia dentro del sólido dejando atrás material completamente convertido y sólido inerte (ceniza); así, en cualquier momento existirá un núcleo sin reaccionar de material que se encoje de tamaño durante la reacción (Levenspiel, 1999; Younesi et al., 2006).

Por lo tanto, en esta parte se asume que todo el molibdeno pasa a solución como ión molibdato, los datos experimentales correspondientes a la etapa 1 fueron ajustados al modelo de núcleo sin reaccionar asumiendo la geometría de una placa plana para (1) control por difusión por transporte de  $\text{MoO}_4^{-2}$  a través de la película de líquido, (2) control por difusión de  $\text{MoO}_4^{-2}$  a través de la ceniza y (3) control químico en la superficie del cinc.

A continuación se presentan las ecuaciones para cada tipo de control, expresadas en función de la Reacción 5.16.



- 1) Controlado por la difusión de  $\text{MoO}_4^{-2}$  a través de la película de líquido:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad \text{Ecuación 5.1}$$

$$\tau = \frac{\rho_B L}{b' k_{TM} C_{AL}} \quad \text{Ecuación 5.2}$$

- 2) Controlado por la difusión de  $\text{MoO}_4^{-2}$  a través de la ceniza:

$$\frac{t}{\tau} = X_B^2 \quad \text{Ecuación 5.3}$$

$$\tau = \frac{\rho_B L^2}{2b' D_e C_{AC}} \quad \text{Ecuación 5.4}$$

- 3) Controlado por la reacción de  $\text{MoO}_4^{-2}$  con Zn:

$$\frac{t}{\tau} = X_B \quad \text{Ecuación 5.5}$$

$$\tau = \frac{\rho_B L}{b' k_s C_{AR}} \quad \text{Ecuación 5.6}$$

Donde:

$X_B$	:	Conversión del cinc en producto (equivalente a la conversión de molibdato en solución).
$t$	:	Tiempo, s.
$\tau$	:	Tiempo para la conversión completa, s.
$\rho_B$	:	Densidad molar del sólido, moles de sólido/m <sup>3</sup> de sólido.
$L$	:	Espesor medio de una placa plana, m.
$b'$	:	Coefficiente estequiométrico.
$k_T$	:	Coefficiente de transferencia de masa, m/s.
$C_{AL}$	:	Concentración de molibdato en el líquido, moles/m <sup>3</sup> .
$C_{AC}$	:	Concentración de molibdato en la superficie de la ceniza, moles/m <sup>3</sup> .
$D_e$	:	Coefficiente de difusión efectivo del reactante en la capa de ceniza, m <sup>2</sup> /s.
$C_{AR}$	:	Concentración de molibdato en la superficie del núcleo, moles/m <sup>3</sup> .
$k_s$	:	Constante de reacción de primer orden, m/s.

El hecho de que la velocidad del proceso aumente con la temperatura y la velocidad de rotación del disco durante la etapa 1, indica la posibilidad de que en esta etapa, el proceso estudiado esté bajo control mixto; por lo tanto, es necesario realizar un análisis de manera de determinar cuál es el tipo de control.

El ajuste de los datos de la Etapa 1 a cada tipo de control se presenta en la Figura 32 y Figura 33.

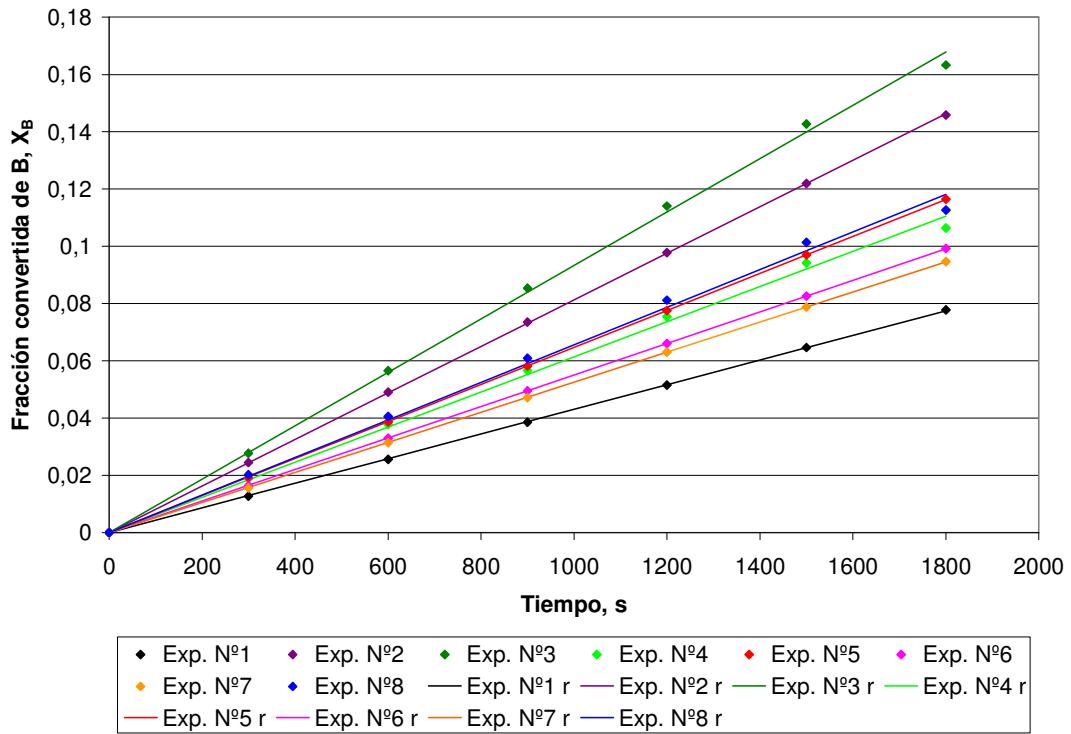


Figura 32. Ajuste de datos a control por difusión (a través de la película) y control químico. Etapa 1.

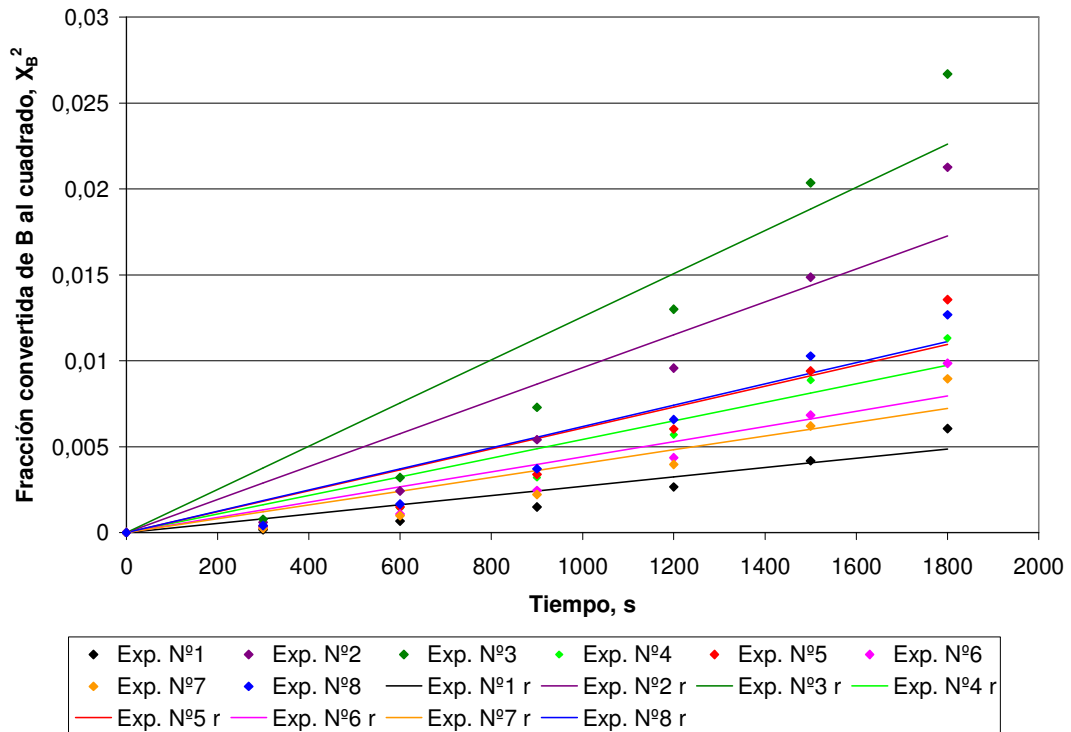


Figura 33. Ajuste de datos a control por difusión a través de las cenizas. Etapa 1.

Los coeficientes de regresión para la Etapa 1 son presentados en la Tabla 14.

**Tabla 14. Coeficientes de regresión para el ajuste de la Etapa 1.**

Experiencia N°	Película	Ceniza	Químico
1	0,99	0,87	0,99
2	0,99	0,88	0,99
3	0,99	0,89	0,99
4	0,99	0,90	0,99
5	0,99	0,87	0,99
6	0,99	0,87	0,99
7	0,99	0,87	0,99
8	0,99	0,91	0,99

Los valores de los coeficientes de regresión presentados en la Tabla 14 indican que los datos ajustan mejor a un control por difusión a través de la película de líquido y/o a control químico (activación) en la superficie del cinc.

Además, en base a los valores de  $\tau$  calculados es posible obtener los valores para las constantes de velocidad de la etapa 1. Estos valores se presentan en la Tabla 15.

**Tabla 15. Constantes de reacción calculadas para la Etapa 1.**

Experiencia N°	Etapa 1	
	$K_1$ 1/s <sup>*1</sup>	$k_{01}$ m/s <sup>*2</sup>
1	4,10E-05	2,14E-05
2	7,76E-05	4,04E-05
3	8,71E-05	4,41E-05
4	6,05E-05	3,17E-05
5	6,16E-05	3,19E-05
6	5,23E-05	2,73E-05
7	4,99E-05	2,61E-05
8	6,48E-05	3,38E-05

<sup>\*1</sup> $K_1$ : Constante de velocidad etapa 1 en 1/s. <sup>\*2</sup> $k_{01}$ : Constante de velocidad etapa 1 en m/s.

Es posible determinar los valores de energía de activación para cada uno de los tres tipos de control. De acuerdo a Levenspiel, 1999, la energía de activación de reacciones químicamente controladas es mayor a 40 kJ/mol, mientras que para las reacciones controladas por difusión es menor a 10 kJ/mol. Por otra parte, hay estudios que indican que el proceso de pasivación de electrodos de cinc en soluciones alcalinas está bajo control mixto de procesos de difusión y activación y su energía de activación efectiva ha sido encontrada en el rango de 27,2 – 41,9 kJ/mol, lo cual es superior a la energía de activación típica para un proceso controlado por difusión, de cerca de 12,6 kJ/mol y es menor a aquella de un proceso controlado por activación de cerca de 41,9 kJ/mol (Zhang, 1996).

Los valores calculados a partir de las constantes presentadas en la Tabla 15 son de 30 kJ/mol para control por reacción química y control por difusión a través de la película, y de 60 kJ/mol para control por difusión en la ceniza, por lo que, se requiere otro tipo de análisis para determinar el mecanismo de control de la etapa 1.

Como se mencionó anteriormente, durante etapa 1 un control mixto explicaría el aumento de la constante de velocidad con la temperatura y con la velocidad de rotación. Para probar esta hipótesis se consideraron las experiencias N°1, N°2 y N°6 que fueron realizadas a diferentes velocidades de rotación del disco de cinc.

Se sabe que para casos de control mixto la constante  $k_0$  (m/s) puede ser expresada como la suma de dos resistencias (el recíproco de las constantes de velocidad: el transporte a través de la capa de difusión y la reacción de superficie), tal como se expresa en la Ecuación 5.7. Asumiendo, además, que el espesor de la capa de difusión para un sistema de disco rotatorio queda expresado por la Ecuación 5.8 se pueden obtener la constantes para cada etapa.

$$k_{0,Etapa1} = \frac{1}{\frac{1}{k_T} + \frac{1}{k_Q}} = \frac{1}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k_Q}} \quad \text{Ecuación 5.7}$$

$$\delta = 1,61D^{1/3} \nu^{1/6} \omega^{-1/2} \quad \text{Ecuación 5.8}$$

Donde:

- $k_Q$  = Constante de velocidad para reacción de superficie, m/s.
- $k_T$  = Constante de transferencia de masa, m/s.
- $D$  = Coeficiente de difusión,  $m^2/s$ .
- $\delta$  = Espesor de la capa de difusión de Nernst (capa límite), m.
- $k_0$  = Constante de velocidad de cementación, m/s.
- $\omega$  = Velocidad de rotación, rad/s.
- $\nu$  = Viscosidad cinemática,  $m^2/s$ .

De acuerdo a lo anterior, para la etapa 1 las ecuaciones para las tres velocidades de rotación del disco quedan expresadas de la siguiente forma:

$$k_{0Exp1} = 2,14 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{\frac{1}{k_{T1}} + \frac{1}{k_{Q1}}} = \frac{1}{\frac{\delta_1}{D_1} + \frac{1}{k_Q}} \quad (250 \text{ rev/min})$$

$$k_{0Exp2} = 4,04 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{\frac{1}{k_{T2}} + \frac{1}{k_{Q2}}} = \frac{1}{\frac{\delta_2}{D_2} + \frac{1}{k_Q}} \quad (1000 \text{ rev/min})$$

$$k_{0Exp6} = 2,73 \cdot 10^{-5} = \frac{1}{\frac{1}{k_{T6}} + \frac{1}{k_{Q6}}} = \frac{1}{\frac{\delta_6}{D_6} + \frac{1}{k_Q}} \quad (600 \text{ rev/min})$$

Donde  $k_{Q1} = k_{Q2} = k_{Q6} = k_Q$

Los valores así calculados se presentan en la Tabla 16.

**Tabla 16. Valores calculados de constantes de velocidad para reacción de superficie y constante de velocidad para transferencia de masa para la etapa 1.**

Experiencia N°	$\omega$ rev/min	$k_Q$ m/s	$k_T$ m/s
1	250	3,66E-05	5,15E-05
6	600	4,51E-05	6,89E-05
2	1000	7,98E-05	8,17E-05

Como es posible observar de la Tabla 16 el valor de la constante de velocidad para reacción de superficie y de transferencia de masa es del mismo orden de magnitud para las experiencias N°1, N°2 y N°6; por lo tanto, tomando en cuenta esto y el comportamiento de los datos experimentales, se asume un control mixto del proceso de deposición espontánea de óxidos de molibdeno sobre lámina de cinc en solución amoniacal.

No es posible calcular a través del mismo procedimiento el mecanismo de control de la etapa 2 ya que el modelo de núcleo sin reaccionar se basa en una cinética de primer orden. Si es posible observar desde las Figuras 28, 29, 30 y 31 que durante la etapa 2 la velocidad del proceso sólo es alterada notoriamente por la velocidad de rotación del disco, es decir, por la transferencia de masa.

### Mecanismo propuesto

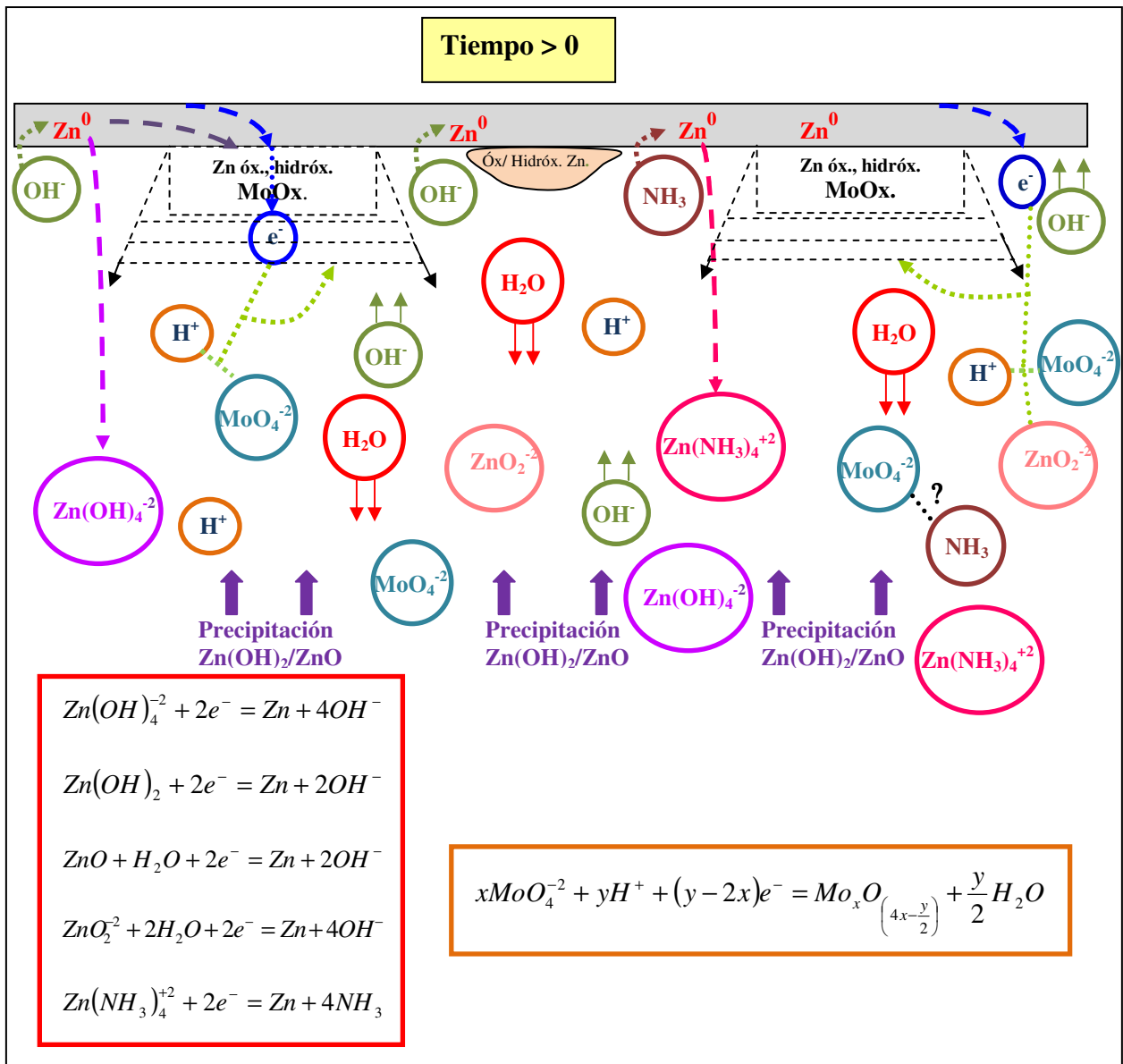
En la Figura 34, se propone un modelo para explicar el proceso de deposición espontánea de óxidos de molibdeno sobre cinc en solución de hidróxido de amonio.

En la etapa 1 y 2, para menores valores de pH, hay una mayor concentración de iones  $H^+$  en solución, los que estarán disponibles para reducir los iones de molibdeno. A su vez, a menor pH en el rango de 6 a 12, el cinc experimenta una mayor velocidad de corrosión, lo que conlleva una mayor cantidad de iones de cinc en solución y/u óxidos de cinc pasando a formar parte del depósito y existe una menor probabilidad de precipitación de sus hidróxidos. Por consiguiente, es probable que la velocidad de deposición de molibdeno aumente al disminuir el pH, en el rango de 10,6 a 7,7, debido a que hay más electrones y protones disponibles para la reducción.

En la etapa 1, la mayor velocidad de rotación del disco disminuye el espesor de la capa límite existente entre la superficie del cinc y la solución, esto hace que los iones molibdato alcancen más fácilmente la superficie de la lámina de cinc donde son reducidos a compuestos oxidados de molibdeno. Además, la mayor velocidad de rotación genera un mayor agrietamiento de la superficie de cinc y; por lo tanto, aumenta el área de cinc expuesta a solución. Durante la etapa 2 se estima que la disminución de la velocidad de deposición de molibdeno con el aumento de la velocidad de rotación, se debe al aumento de la superficie de cinc pasivada, ya que, debido a que durante la etapa 1 aumenta la superficie de cinc en contacto con la solución con el aumento de la velocidad de rotación, en la etapa 2, esto se traduce en una menor velocidad de conversión de molibdeno con el incremento de la velocidad de rotación.

A mayor temperatura se produce una mayor corrosión de la lámina de cinc, lo que genera una mayor cantidad de electrones disponibles para reducir los iones de molibdeno en solución, Además, la solución presenta una menor viscosidad, lo que hace que los iones de molibdeno alcancen más fácilmente la superficie del cinc.

El efecto de la concentración de molibdeno en solución sobre el proceso no es claro; sin embargo, pareciera que el aumento de la concentración sobre un determinado valor inhibe el proceso, probablemente, debido a la pasivación de la superficie.



**Figura 34. Modelo propuesto para el proceso de deposición.**



## 5.4 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

### 5.4.1 MEDICIÓN DEL POTENCIAL DE REPOSO VERSUS TIEMPO

En la Tabla 17 se presentan los valores de pH y de potencial de reposo a  $t = 0$ , medidos para las soluciones en estudio.

**Tabla 17. Valores de pH y potencial de reposo para soluciones en estudio.**

Solución	pH	$E_{\text{reposo}}$ (mV) vs. EHE* $t = 0$
2,55 M $\text{NH}_4\text{OH}$ (base)	11,8	-1130
2,55 M $\text{NH}_4\text{OH}$ + 10 Mm de Mo	11,4	-1090
2,55 M $\text{NH}_4\text{OH}$ + 50 Mm de Mo	10,9	-1051
2,55 M $\text{NH}_4\text{OH}$ + 100 mM de Mo	10,7	-1020

Promedio de varias mediciones.

Como se observa desde la Tabla 17 a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución, el pH de la solución disminuye y el valor del potencial de circuito abierto a  $t = 0$  se vuelve más anódico.

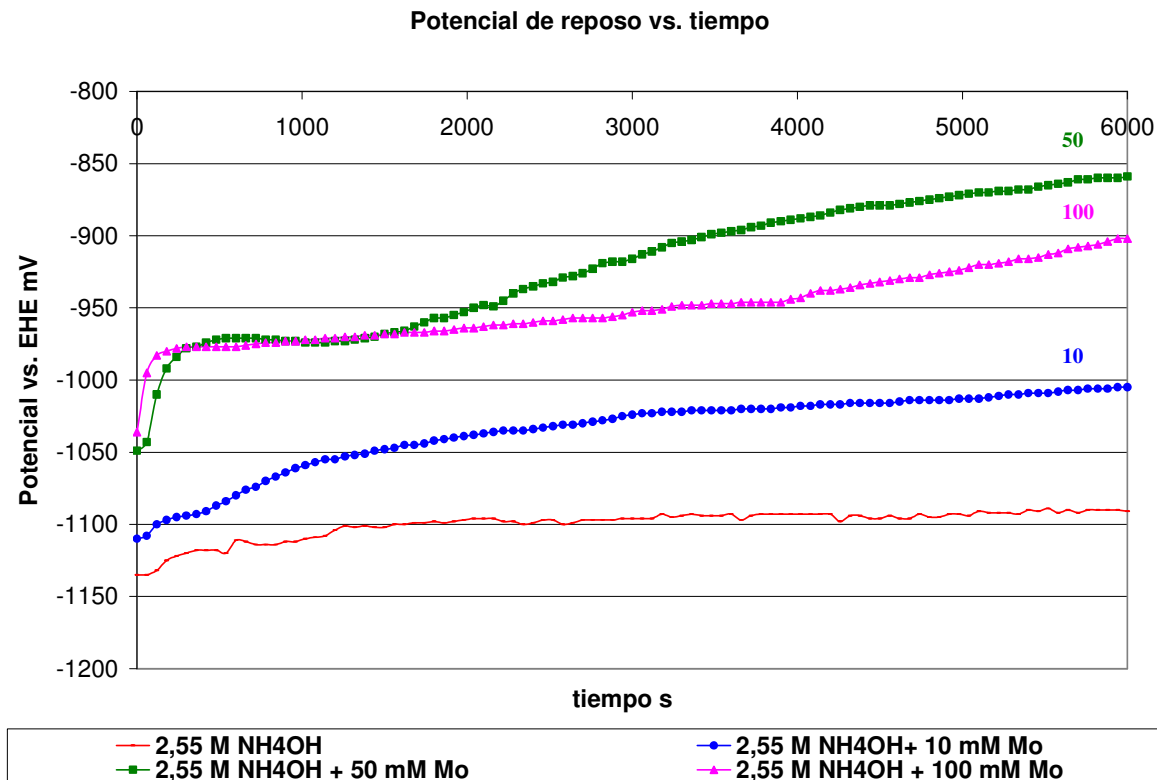
La Figura 35 presenta la variación del potencial de circuito abierto del electrodo de cinc en el tiempo para las soluciones en estudio.

El potencial de circuito abierto del electrodo de cinc sumergido en solución de  $\text{NH}_4\text{OH}$  2,55 M a  $t = 0$  es de -1130 mV vs. EHE, a los pocos minutos éste alcanza un valor constante más anódico que el inicial de aproximadamente -1090 mV vs. EHE.

Al usar soluciones conteniendo molibdeno, el potencial de circuito abierto presenta un cambio inmediato hacia potenciales más anódicos. En la práctica, esto ocurre en procesos de corrosión localizada y en procesos en los cuales sucede la precipitación de productos de corrosión sobre las áreas anódicas, donde el área de reacción es pequeña o se da la precipitación de productos de alta resistividad. En estos casos, el proceso está bajo control anódico y la velocidad de disolución metálica es la que controla el proceso global.

En los casos donde sobre la superficie del electrodo se forma una película de óxido, insuficiente para impartir pasividad (lo que en el caso estudiado ocurriría en las soluciones amoniacaes con molibdeno), Evans mostró que el ennoblecimiento observado en el valor del potencial de circuito abierto se debe a la reparación y engrosamiento de esta película de óxido. Por lo tanto, las reacciones anódicas predominan sobre las catódicas ya sea a través de un aumento en la auto polarización de las áreas anódicas o a la disminución de la auto polarización de las áreas catódicas en la superficie metálica (Evans, 1991; Calderón et al., 2006).

Por lo anteriormente mencionado, en el caso estudiado, la variación del potencial de circuito abierto hacia valores más anódicos podría atribuirse a la formación de una película, probablemente constituida por óxidos de molibdeno y/o compuestos precipitados de cinc, sobre la superficie del electrodo de cinc.

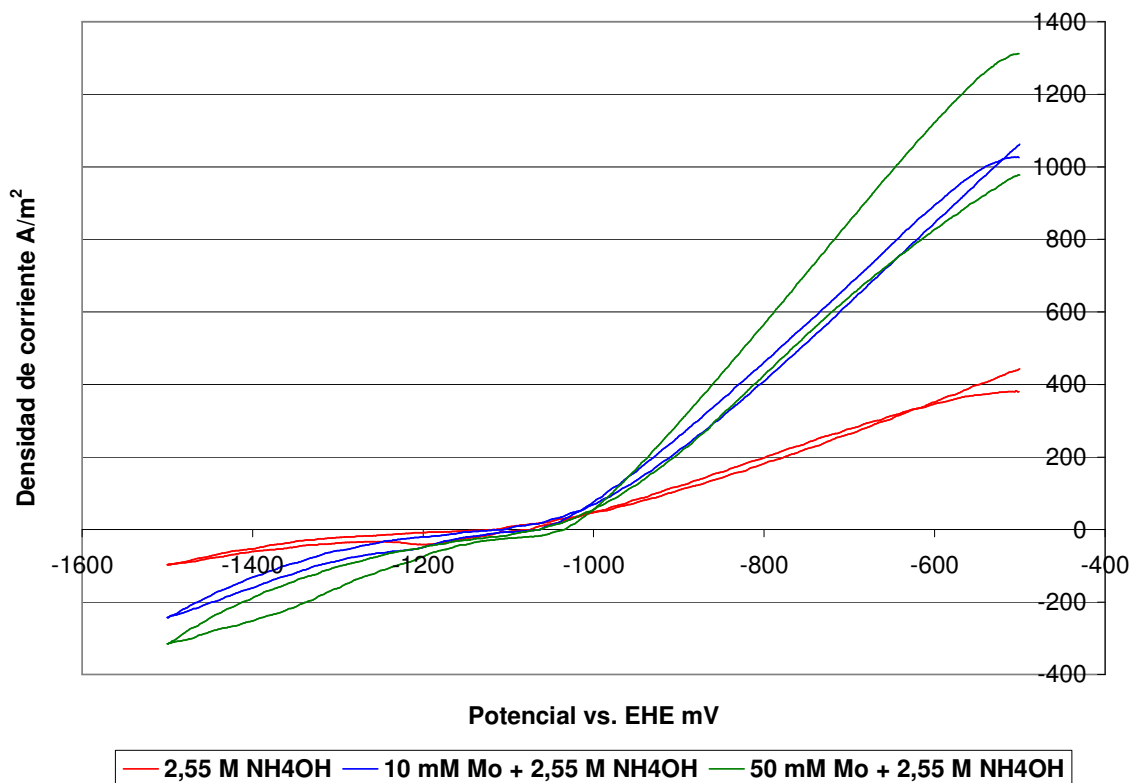


**Figura 35. Potencial de reposo en el tiempo.**

#### 5.4.2 VOLTAMETRÍAS CÍCLICAS

Para estudiar las características de la reacción catódica, correspondiente a la reducción de molibdeno en solución, se realizaron voltametrías cíclicas variando la velocidad de barrido y la concentración de molibdeno.

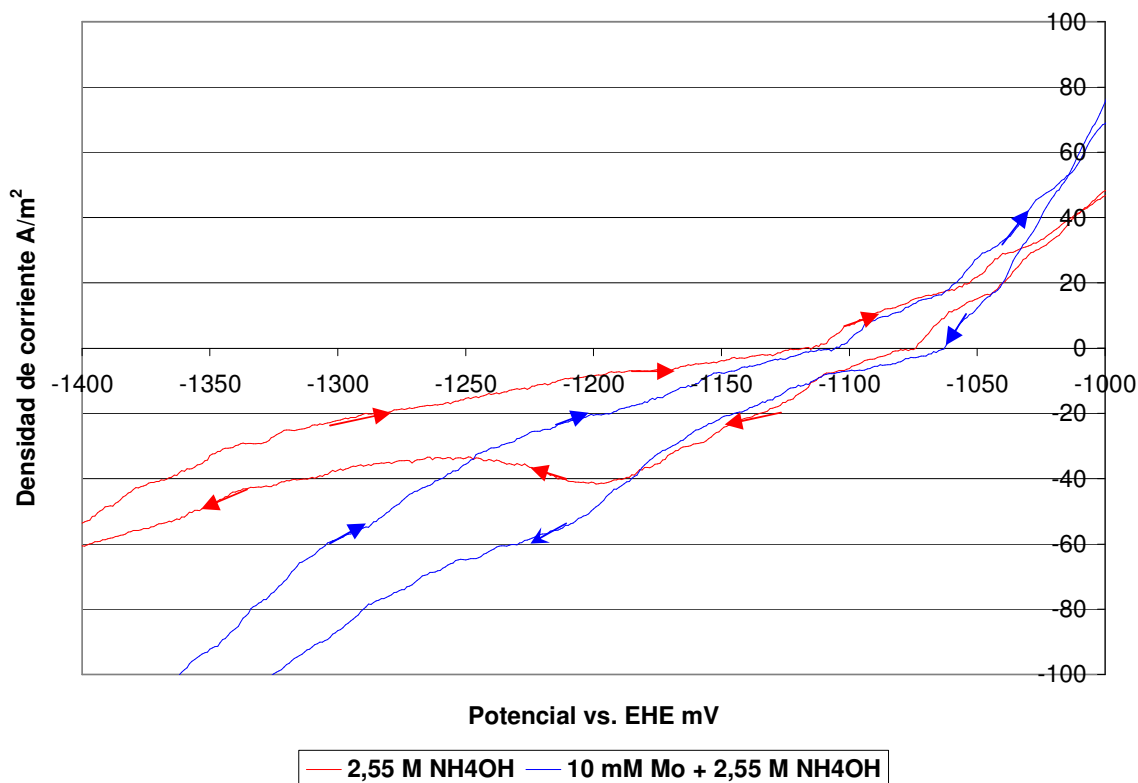
La Figura 36 muestra voltametrías cíclicas realizadas con el electrodo de trabajo de cinc en solución 2,55 M de NH<sub>4</sub>OH conteniendo distintas concentraciones de Mo a una velocidad de barrido de 25 mV/s. El rango de potenciales barrido fue desde -500 mV a -1500 mV vs. EHE comenzando desde el límite anódico.



**Figura 36. Voltametrías cíclicas para soluciones 2,55 M de NH<sub>4</sub>OH y varias concentraciones de Mo para una velocidad de barrido de 25 mV/s.**

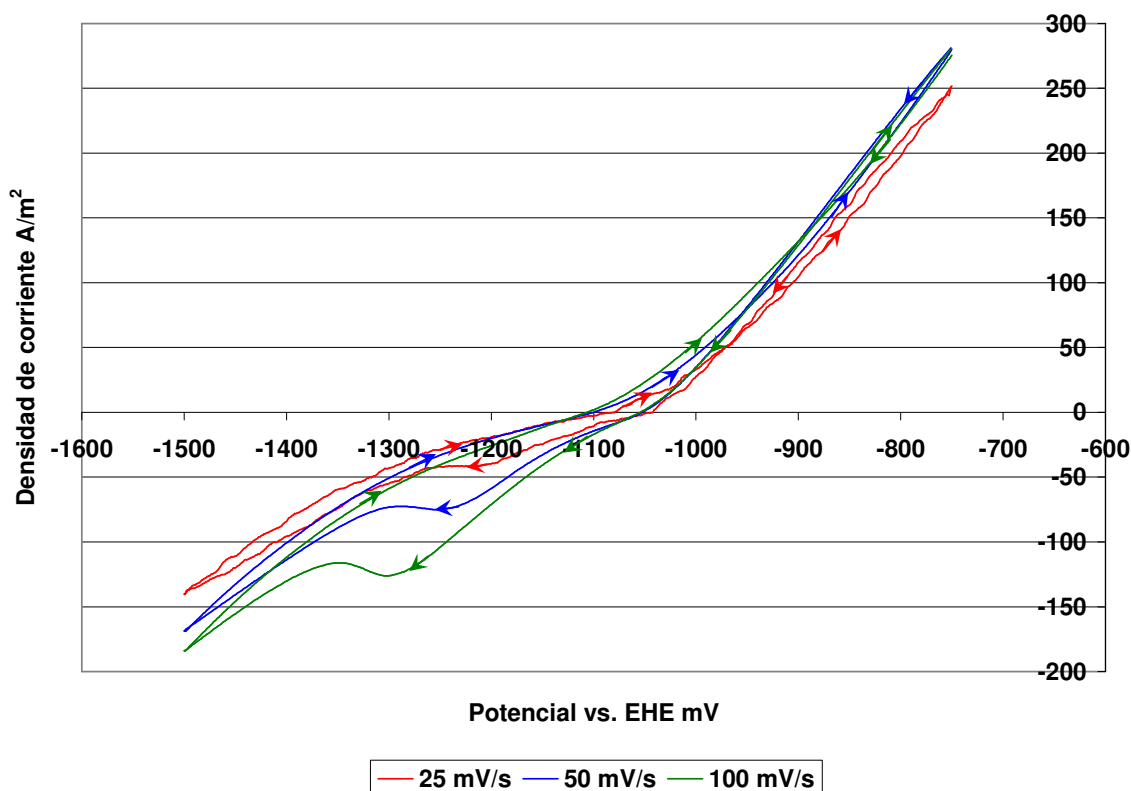
Desde las voltametrías cíclicas presentadas en la Figura 36 se observa un incremento cada vez más agudo en la corriente de reducción relacionada con la evolución de hidrógeno a medida que se incrementa la concentración de molibdeno en solución. Lo anterior puede relacionarse al hecho de que los óxidos de molibdeno son catalizadores de esta reacción (Gómez et al., 2003 a y b, y 2005), en términos generales, se ha encontrado que los electrodos de molibdeno presentan un elevado rendimiento en la producción de hidrógeno gaseoso debido a la energía de activación reducida en la reacción de evolución de hidrógeno aunque aún no se tiene claro el por qué de la disminución en esta energía de activación (Carvalho et al., 2009).

En la Figura 37 se presenta un aumento de la Figura 36 correspondiente al área en la cual comienza la corriente catódica, en el caso de la solución base y al agregar a ésta 10 mM de Mo. En las curvas se puede distinguir un semi-plateau entre aproximadamente -1060 y -1100 mV vs. EHE, el cual estaría relacionado con la reducción del molibdeno presente en solución a compuestos oxidados de molibdeno (Gómez et al., 2003 a y b).



**Figura 37. Zoom de la sección catódica de voltametrías cíclicas para una solución 2,55 M de NH<sub>4</sub>OH y 2,55 M de NH<sub>4</sub>OH con 10 mM Mo para una velocidad de barrido de 25 mV/s.**

En la Figura 38 se presentan voltametrías cíclicas en solución 2,55 M NH<sub>4</sub>OH con 10 mM de Mo para diferentes velocidades de barrido comenzadas desde el límite anódico. En éstas, además, del semi-plateau asociado a la reducción del molibdeno en solución a óxidos de molibdeno, se observa que a medida que se incrementa la velocidad de polarización, adquiere notoriedad un pico de corriente en las curvas catódicas entre los potenciales -1200 y -1300 mV vs. EHE, lo que indica la presencia de procesos adicionales que se han asociado a la reducción de óxidos e hidróxidos de cinc.

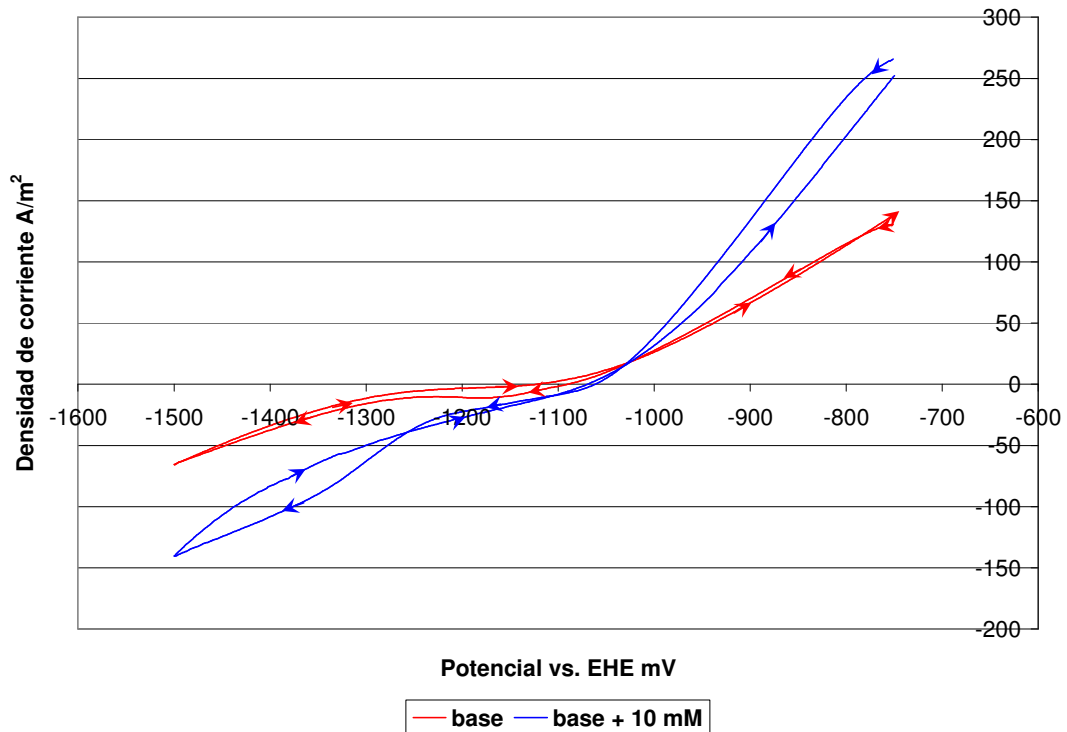


**Figura 38. Voltametrías cíclicas para soluciones 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y 10 mM de Mo, para 25 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s.**

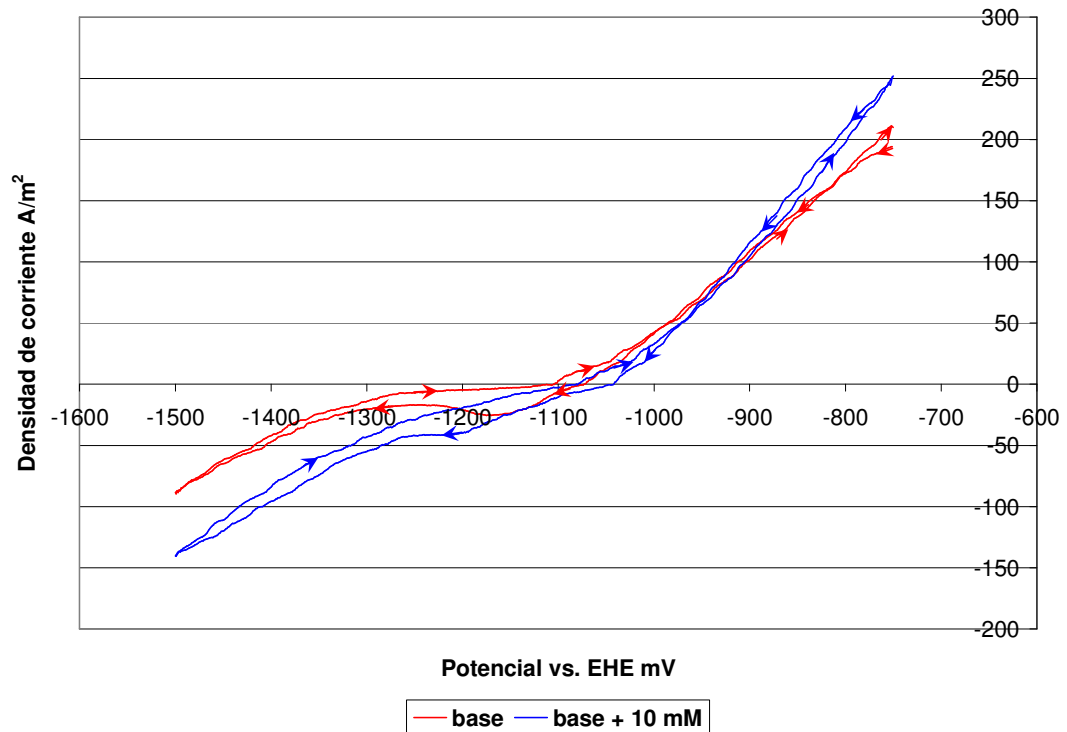
Los hidróxidos de cinc, cincatos y principales óxidos de cinc experimentan sus reacciones de reducción dentro de un rango bastante estrecho de potenciales estándar (aproximadamente 200 mV) que va desde -1040 mV a -1270 mV vs. EHE.

Considerando lo anteriormente mencionado, se concluye que el pico presente en las voltametrías cíclicas entre aproximadamente -1200 y -1260 mV vs. EHE se debe principalmente a la reducción óxidos y/o hidróxidos de cinc que pueden estar presentes sobre la superficie del electrodo y/o en la solución (cincatos).

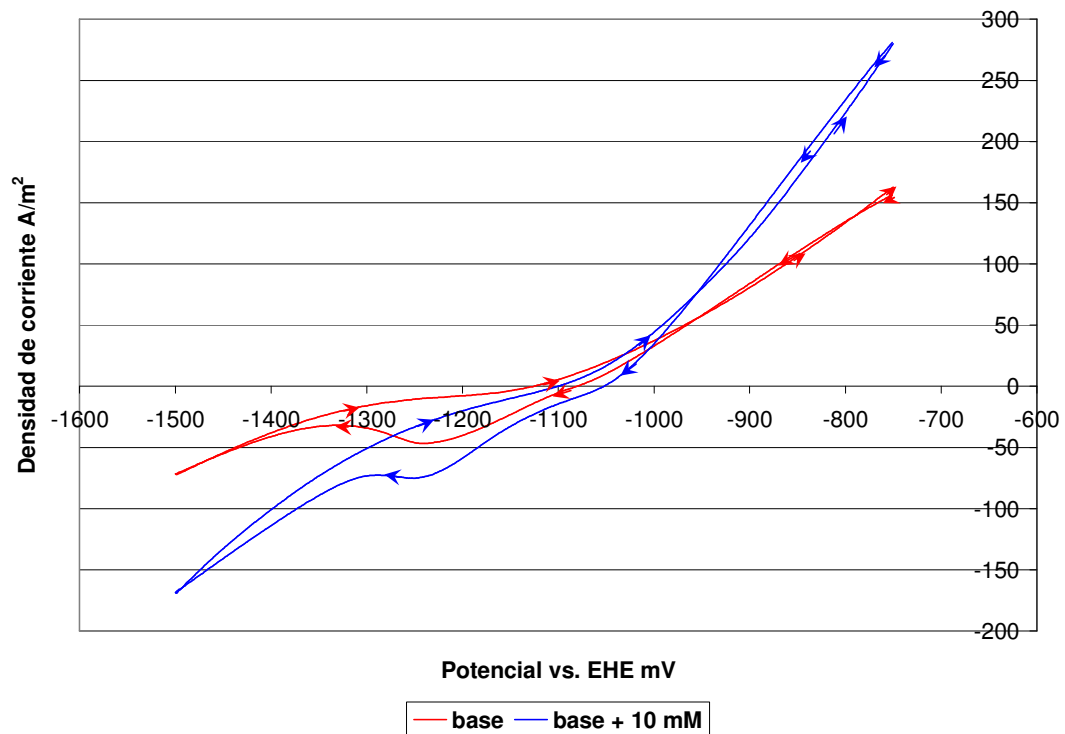
En las Figuras 39, 40, 41 y 42, se presentan voltametrías cíclicas para dos soluciones: (1) 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  y (2) 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  con 10 mM de Mo y para cuatro velocidades de barrido 10 mV/s, 25 mV/s, 50 mV/s y 100 mV/s, respectivamente.



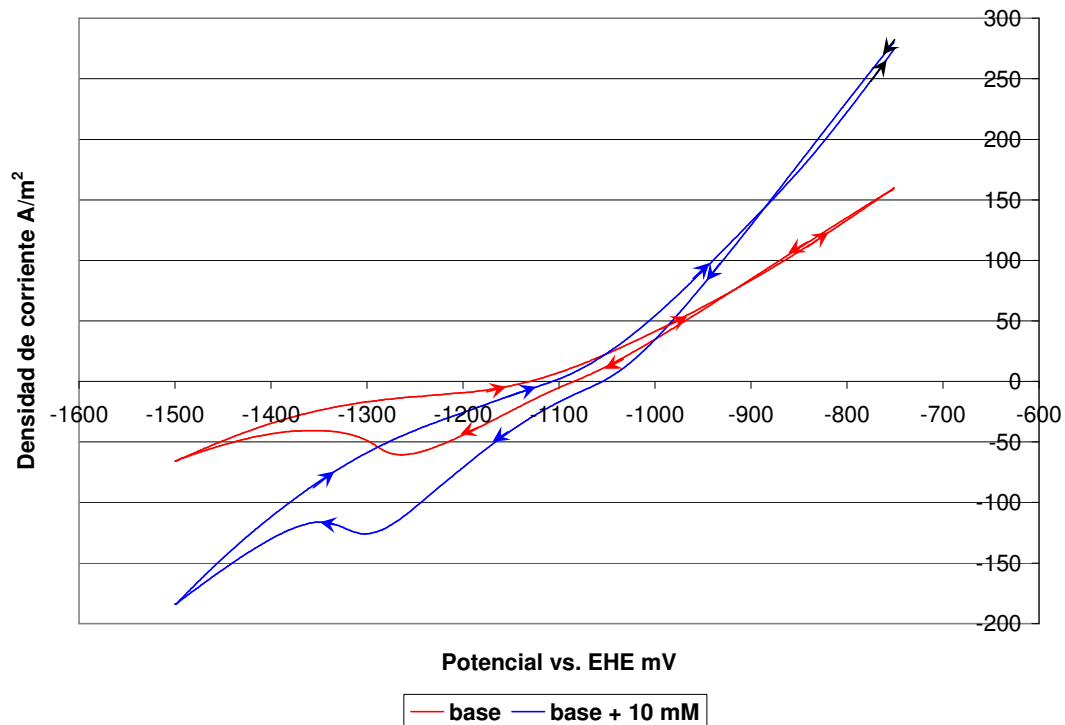
**Figura 39.** Voltametrías cíclicas a 10 mV/s para soluciones 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (base) y 10 mM de Mo + base, para 10 mV/s.



**Figura 40.** Voltametrías cíclicas a 25 mV/s para soluciones 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (base) y 10 mM de Mo + base, para 25 mV/s.



**Figura 41.** Voltametrías cíclicas a 50 mV/s para soluciones 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (base) y 10 mM de Mo + base, para 50 mV/s.

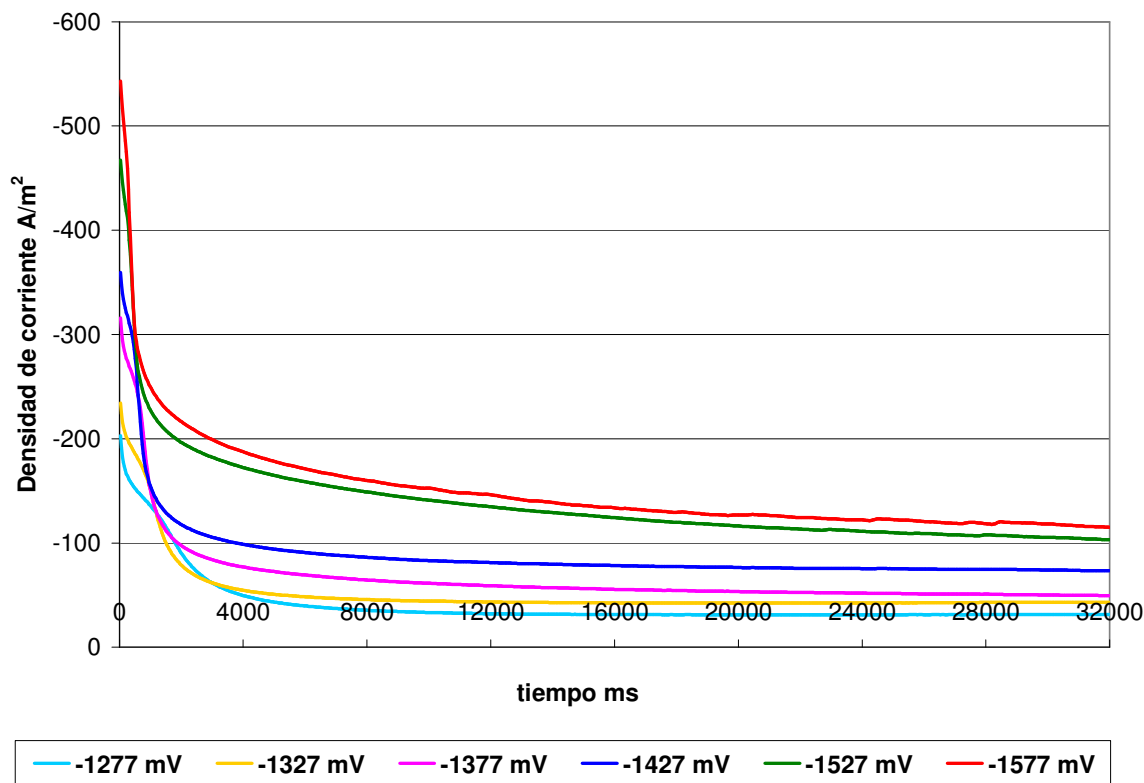


**Figura 42.** Voltametrías cíclicas a 100 mV/s para soluciones 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$  (base) y 10 mM de Mo + base, para 100 mV/s.

Desde las figuras anteriores se puede ver claramente la evolución de las voltametrías cíclicas con la velocidad de barrido. A medida que aumenta la velocidad de barrido el pico correspondiente a la reducción de óxidos e hidróxidos de cinc toma más notoriedad y se mueve en dirección catódica, mientras que cada vez es menos visible el semi-plateau relacionado con la formación de óxidos de molibdeno.

### 5.4.3 CRONOAMPEROMETRÍAS

Se decidió trabajar con una solución 10 mM de Mo agregado como  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (molibdato de amonio) en 2,55 M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Las principales reacciones de oxidación de cinc en medio básico ocurren a un potencial de aproximadamente -1200 mV vs. EHE, por esta razón, las curvas cronoamperométricas fueron obtenidas para potenciales más catódicos donde la oxidación del cinc metálico no es posible y sí debería ocurrir la reducción de los iones de molibdeno en solución. Las curvas obtenidas se presentan en la Figura 43.



**Figura 43. Cronoamperometrías realizadas en solución 10 mM de Mo en 2,55 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ .**

Desde las curvas se observa que inicialmente ocurre un rápido descenso en la corriente y luego este descenso se vuelve más lento hasta que después de un tiempo la corriente alcanza un estado estacionario. Se ha asumido que esta forma de curva corriente versus tiempo está conectada con la formación de óxidos de molibdeno los cuales poseen baja conductividad eléctrica y bloquean parcialmente la superficie (Kuznetsov et al., 2006). Si esta película de óxido, además, es



pasivante de la superficie, como lo son los óxidos de molibdeno, la variación lenta y continuada de la corriente puede ser atribuida al envejecimiento de la película (Oliveira et al., 2002).

#### **5.4.4 MICROBALANZA DE CRISTAL DE CUARZO**

Se trabajó con una microbalanza de cristal de cuarzo con el propósito de obtener la variación de la masa de los compuestos oxidados que se van depositando espontáneamente sobre la superficie de un electrodo de cinc, en solución amoniacal de molibdeno, en función del tiempo, proceso que puede estar acompañado por la precipitación de hidróxidos de cinc.

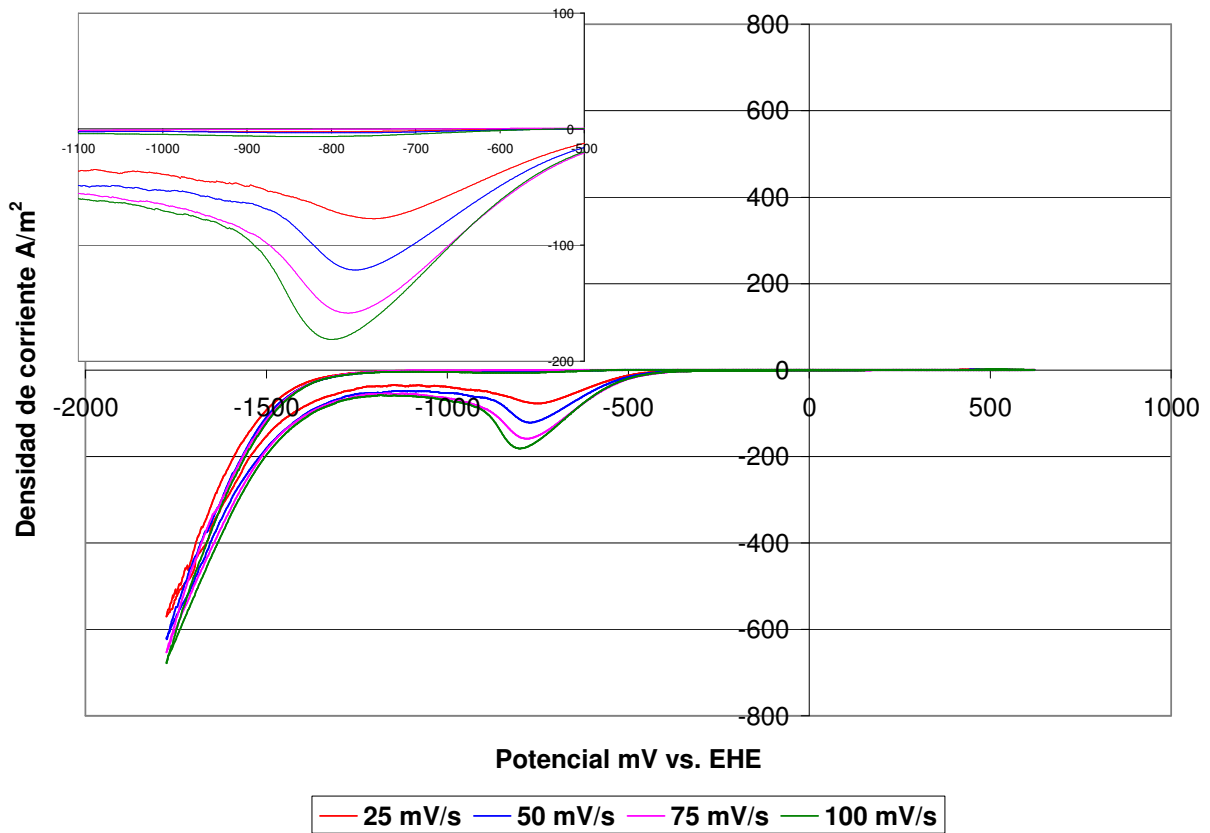
La respuesta de este equipo es una señal de cambio de frecuencia en el tiempo que permite obtener después del uso de una simple ecuación, la variación de la masa depositada en función del tiempo.

El electrodo utilizado consiste en un cristal de cuarzo recubierto con oro por ambas caras; por lo tanto, se debió electro depositar cinc sobre una de las caras, la electro deposición se realizó por un tiempo de 20 s desde una solución 0,6 M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=2.

##### **5.4.4.1 Deposición del cinc sobre electrodo de oro**

La electro deposición de cinc sobre oro fue realizada desde una solución 0,6 M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  + 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , pH=2. Se usó un electrodo de trabajo de oro, cuya área superficial correspondiente a una cara es de  $2,05 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2$  (0,205  $\text{cm}^2$ ), un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contra electrodo de platino.

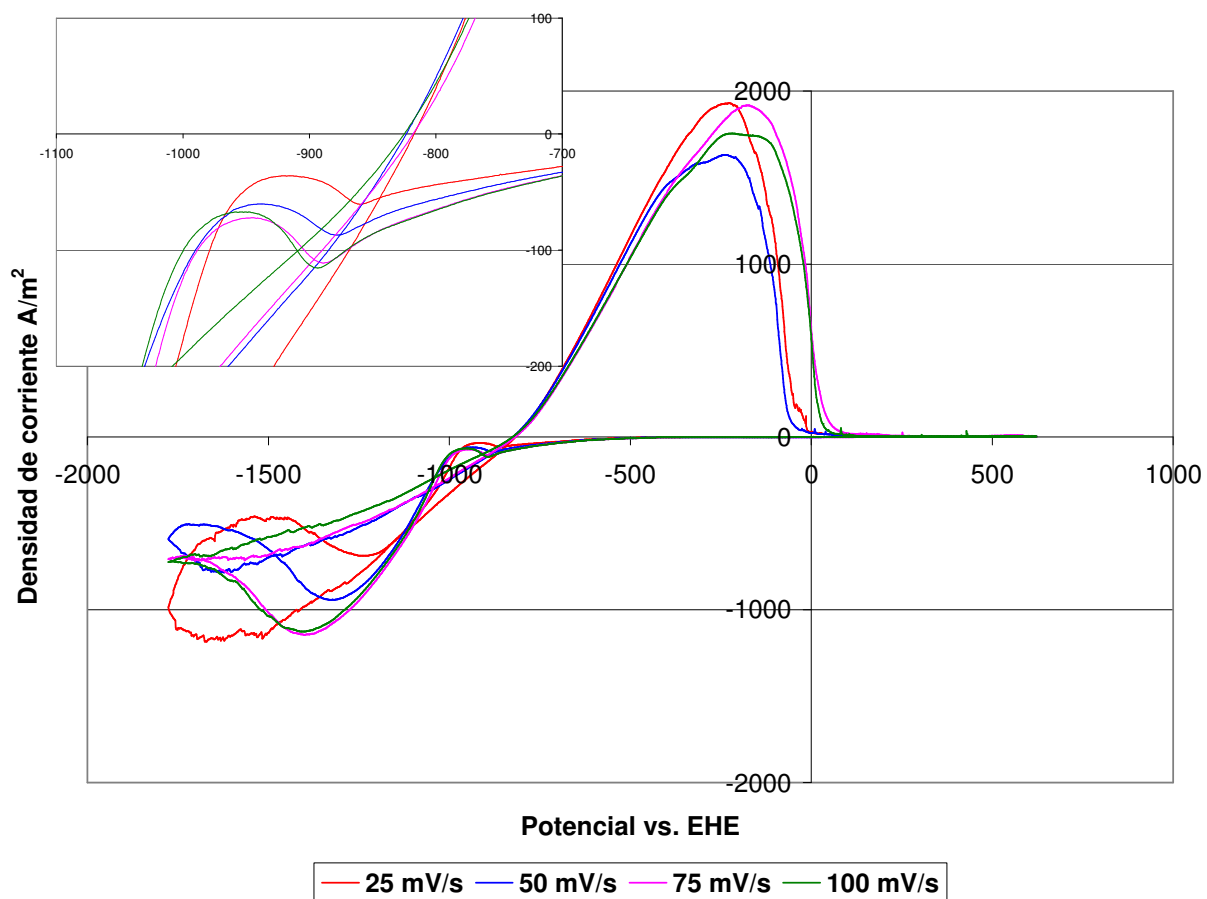
La voltametría cíclica fue la primera técnica utilizada para determinar el potencial de deposición de cinc sobre oro en la solución en estudio. El potencial fue barrido primero en sentido catódico. El incremento agudo de la corriente observado a potenciales sobre -1500 mV vs. EHE se debe a la evolución de hidrógeno. Las voltametrías se presentan en las Figuras 44, 45 y 46, estas figuras incluyen una vista en aumento del área de potenciales de interés.



**Figura 44. Voltametría cíclica en solución 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.**

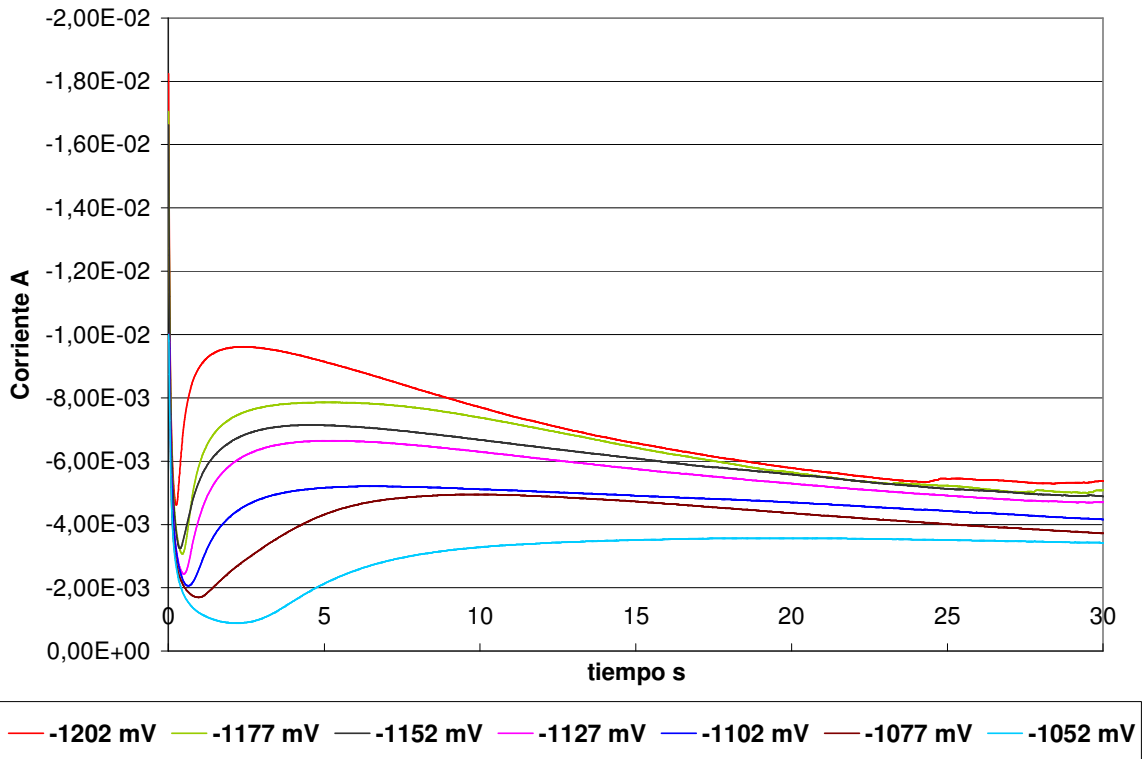
Como se ve desde la Figura 44, el sulfato de sodio sólo presenta un pico de reducción aproximadamente a los -750 mV vs. EHE. Ya que no existe pico anódico se asume que esta reacción catódica es irreversible.

Desde la Figura 45 se puede ver la voltametría en solución 0,6 M ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O + 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, pH=2. El cinc en solución ácida se deposita en un rango de potenciales donde predomina la reacción de evolución de hidrógeno (Raeissi et al., 2003; Boiadjieva, et al., 2009), en la figura es posible notar un pico catódico en aproximadamente -870 mV vs. EHE que podría ser asociado al comienzo de la reducción del cinc en solución ácida. El pico anódico abarca un rango amplio de potencial de aproximadamente -800 mV a 0 mV vs. EHE y se asocia a la oxidación de los compuestos reducidos de cinc que se formaron en el barrido catódico. Por otro lado la presencia de ZnSO<sub>4</sub> en solución incrementa la densidad de corriente asociada a la evolución de hidrógeno.



**Figura 45. Voltametría cíclica en solución 0,5 M  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  + 0,6 M  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ , pH=2.**

En la Figura 46 se presentan los transientes de corriente vs. tiempo obtenidos para distintos potenciales sobre electrodo de oro, para la solución utilizada en la electro deposición de cinc.



**Figura 46. Cronoamperométricas en solución 0,5 M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> + 0,6 M ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O, pH=2.**

A partir de estas curvas se determinó electro depositar cinc sobre el electrodo de oro a un potencial de -1200 mV vs. EHE.

#### 5.4.4.2 Estudio del proceso de deposición espontánea de molibdeno

Los experimentos en microbalanza de cristal de cuarzo se basan en el cálculo del cambio de masa ( $\Delta m$ ) por unidad de área del cristal de cuarzo, usando el cambio de frecuencia medida ( $\Delta f$ ) de acuerdo a la ecuación de Sauerbrey, Ecuación 8.9.

$$\Delta f = \frac{-2f_0^2}{\sqrt{\mu\rho}} \Delta m \quad \text{Ecuación 8.9.}$$

Donde:

- $f_0$  : Frecuencia de resonancia del modo fundamental del cristal, Hz.
- $\Delta f$  : Cambio en la frecuencia de oscilación, Hz.

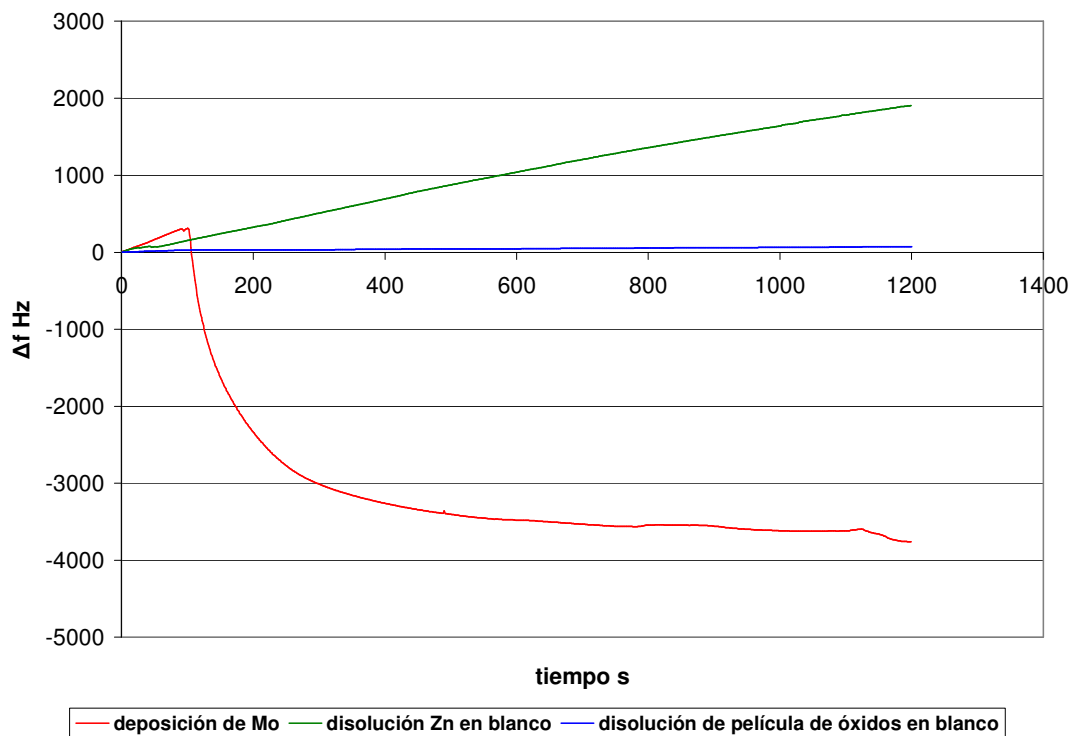
- $\Delta m$  : Cambio en la masa interfacial por unidad de área superficial del disco de oro recubierto sobre el cristal,  $\text{kg/m}^2$ .
- $\rho$  : Densidad del cristal ( $2648 \text{ kg/m}^3$ ).
- $\mu$  : Módulo de corte del cristal de cuarzo ( $2,947 \cdot 10^{10} \text{ kg/(m s}^2\text{)}$ ).

Para estudiar procesos espontáneos es necesario obtener las siguientes dos curvas para cada solución en estudio:

1. La curva de cambio de frecuencia en el tiempo, para el electrodo de cinc, libre de cualquier depósito sobre su superficie, en la solución blanco que en este caso corresponde a una solución  $0,25 \text{ M NH}_4\text{OH}$ . Esta curva se graba con el objeto de eliminar las interferencias que no están asociadas al proceso de deposición del metal en cuestión.
2. La curva de cambio de frecuencia en el tiempo, para el electrodo de cinc en la solución blanco conteniendo, además, el ión metálico del metal que se va a depositar, en este caso, una solución  $0,25 \text{ M NH}_4\text{OH}$  con  $0,015 \text{ M}$  de Mo.

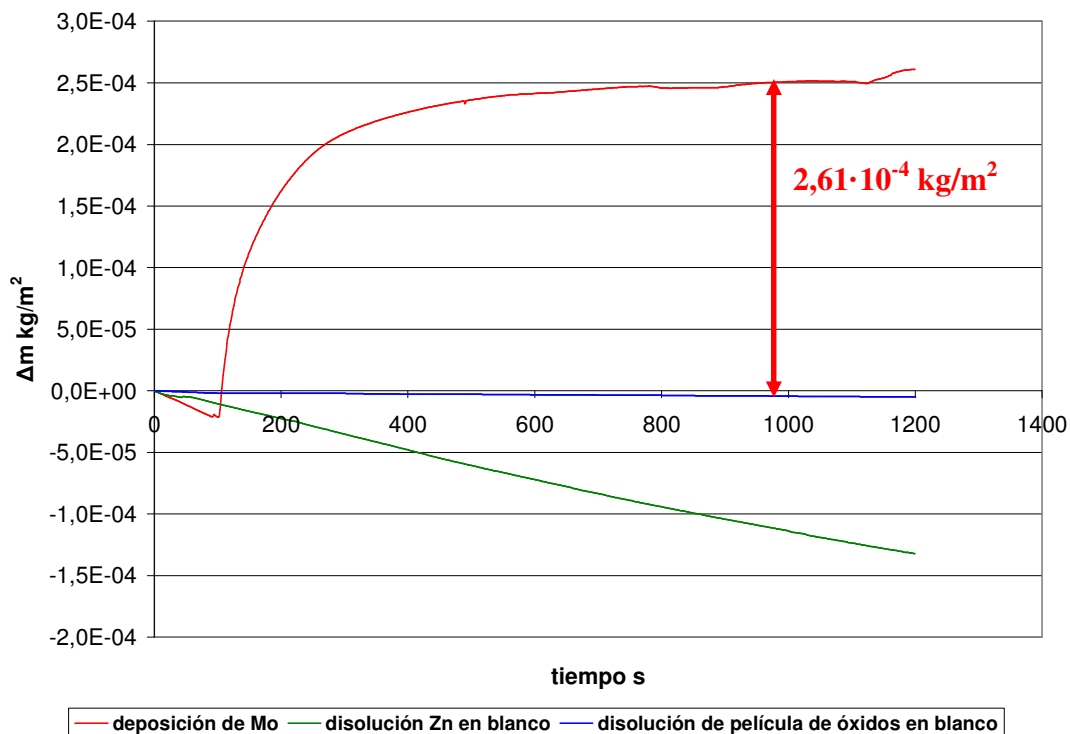
Adicionalmente, se grabó la evolución del cambio de frecuencia en función del tiempo del electrodo de cinc, con el depósito en su superficie, formado por inmersión en solución  $0,25 \text{ M NH}_4\text{OH} + 0,015 \text{ M}$  de Mo, en la solución blanco correspondiente a  $\text{NH}_4\text{OH } 0,25 \text{ M}$ .

En la Figura 47 se presenta la variación de  $\Delta f$  en función del tiempo, para un periodo total de 1200 segundos. El proceso de deposición espontánea comienza a los 100 segundos, momento en el cual, se inyecta molibdato de amonio en la celda, y tiene una duración aproximada de 800 segundos, ya que a partir de ese momento la variación de la frecuencia se estabiliza. En la misma figura es posible observar la variación casi constante del cambio de frecuencia del electrodo de cinc en la solución blanco y la pequeña variación que presenta el electrodo con la película de óxidos depositada en su superficie en la solución blanco (mucho menor que la variación de frecuencia presentada sin la película de óxidos). La curva de  $\Delta f$  en función del tiempo para el proceso de deposición espontánea, indica una elevada velocidad de deposición durante los primeros 150 segundos, la cual luego disminuye abruptamente hasta el momento en que el proceso se detiene aproximadamente a los 800 segundos.



**Figura 47. Delta frecuencia en función del tiempo para los procesos estudiados.**

En la Figura 48 se presenta la evolución de  $\Delta m$  por unidad de área superficial del electrodo en función del tiempo, para la disolución de la lámina de cinc en solución 0,25 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ , la deposición de la película de compuestos oxidados en solución 0,015 M Mo + 0,25 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  y la disolución de la película formada en solución 0,25 M  $\text{NH}_4\text{OH}$ .



**Figura 48. Variación de la masa en función del tiempo para los procesos estudiados.**

Considerando que el área del electrodo de oro es de  $0,205 \text{ cm}^2$ , de la Figura 48 se desprende que se logra depositar 5348 ng de compuestos oxidados de molibdeno y/o cinc. Además, que en solución  $0,25 \text{ M NH}_4\text{OH}$ , el cinc pasa a solución a una velocidad casi constante y es posible calcular que a un tiempo de 1200 segundos, la masa perdida por el electrodo de cinc es igual a 2711 ng. Por otra parte, la pérdida de masa desde el electrodo recubierto con la película de compuestos oxidados en el mismo periodo de tiempo es de sólo 103 ng.

Es posible señalar que los resultados obtenidos con el uso de la microbalanza de cristal de cuarzo corroboran la existencia de dos etapas en el proceso de deposición espontánea de compuestos oxidados de molibdeno y cinc, donde la primera etapa exhibe una mayor velocidad y una menor duración con respecto a la segunda etapa.

Se realizaron análisis de las soluciones de electro deposición de cinc mediante espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES); sin embargo, los resultados obtenidos no sirvieron para dilucidar la cantidad de cinc depositado sobre el electrodo de oro. Por lo anterior, sólo es posible señalar que la estabilización del proceso aproximadamente a los 800 segundos se deba probablemente al agotamiento del cinc en la superficie del electrodo de oro o bien a la pasivación de éste.

En resumen, del estudio electroquímico se desprende que la reducción del molibdeno en solución a óxidos de molibdeno ocurre en el rango de potenciales entre  $-1060$  y  $-1100 \text{ mV vs. EHE}$ , donde

se presenta un semi-plateau. Además, se corrobora el hecho de que los óxidos de molibdeno son catalizadores de la reacción de evolución de hidrógeno. La evolución del potencial de circuito abierto del electrodo de cinc, sumergido en soluciones de hidróxido de amonio y molibdeno, es consistente con la formación de una película sobre el electrodo, probablemente constituida, en este caso, por óxidos de molibdeno y óxidos y/o hidróxidos cinc. Por otra parte, algunos estudios previos indican que la forma de las cronoamperometrías aquí obtenidas está asociada a la formación de óxidos. Las experiencias en microbalanza de cristal de cuarzo también indican la existencia de dos etapas en el proceso.

## 5.5 CONCLUSIONES

Desde el análisis de los resultados se puede concluir lo siguiente:

Se ha verificado la deposición espontánea de compuestos oxidados de molibdeno sobre lámina de cinc desde soluciones amoniacaes de molibdeno. En esta película también hay presencia óxidos y/o hidróxidos de cinc, los cuales son producto de reacciones de oxidación del cinc y de reacciones de precipitación.

La estequiometría de los compuestos oxidados que forman parte de la película espontánea no ha sido determinada, por lo cual no se puede descartar la presencia de óxidos de cinc y/o molibdeno, hidróxidos de cinc o incluso molibdeno metálico.

Los depósitos obtenidos, ya sea usando un sistema de lámina fija de cinc o de disco rotatorio de cinc, presentan una morfología que ha sido llamada por otros investigadores como morfología de “lecho de río seco”. El depósito formado presenta cristales con bordes bien definidos separados unos de otros mediante grietas, estas grietas dejan expuesta la superficie de cinc que corresponde al área anódica en el proceso estudiado. Micrografías indican la posibilidad de que a medida que el depósito se va formando, los cristales mencionados aumenten su tamaño dejando bajo ellos, cristales más pequeños.

Los análisis realizados mediante microscopio electrónico de barrido indican la presencia mayoritaria de molibdeno sobre los cristales de depósito y una menor cantidad sobre las grietas. El cinc es encontrado sobre los cristales que forman el depósito y claramente la mayor densidad de átomos de cinc está en las grietas. El oxígeno es encontrado mayoritariamente en los cristales de depósito. Además de las composiciones generales obtenidas para los depósitos, sólo aproximadamente un 25% del cinc detectado está formando parte del depósito. Aunque la superficie del depósito, exceptuando las grietas, presenta diferentes características morfológicas, su composición es similar.

Los resultados obtenidos a partir de las experiencias de disco rotatorio de cinc, expresados como cantidad de molibdeno removido desde solución en el tiempo, indican la presencia de dos etapas



en el proceso. La primera etapa, llamada etapa 1, exhibe una mayor velocidad de remoción de molibdeno que la segunda etapa, llamada etapa 2. Esta disminución en la velocidad de remoción de molibdeno desde solución podría estar asociada con la naturaleza pasivante de las películas de óxidos de molibdeno.

Los parámetros operacionales estudiados: temperatura, velocidad de rotación del disco, pH de la solución de trabajo y concentración de molibdeno en solución ejercen una fuerte influencia en el proceso, es así como, la masa de molibdeno removida globalmente (etapa 1 y etapa 2) desde solución se incrementa al aumentar la velocidad de rotación del disco, al disminuir el pH de la solución, al aumentar la temperatura, y decrece al disminuir la concentración de molibdeno en solución.

La cantidad de molibdeno removido durante la etapa 1 exhibe el mismo comportamiento, que la masa de molibdeno removida globalmente, frente a los cambios en los parámetros operacionales mencionados en el párrafo anterior.

La cantidad de molibdeno removido durante la etapa 2, presenta el mismo comportamiento que la masa de molibdeno removida globalmente frente a cambios en los parámetros operacionales estudiados, a excepción, de la velocidad de rotación del disco de cinc, parámetro frente al cual no se obtiene un comportamiento claro. Sin embargo, se destaca el que para 1000 rev/min, la velocidad de remoción de molibdeno disminuye bruscamente. Se estima que este comportamiento está asociado al área pasivada de cinc, ya que durante la etapa 1 la superficie de cinc expuesta a solución aumenta con el aumento de la velocidad de rotación y esto se traduce en que durante la etapa 2 se logre una menor velocidad de conversión con el incremento de la velocidad de rotación.

El comportamiento de la evolución del potencial de circuito abierto corrobora la formación de una película sobre la superficie de cinc que es insuficiente para pasivar completamente la superficie del electrodo. Además, las voltametrías cíclicas realizadas para una solución 2,55 M  $\text{NH}_4\text{OH}$  con 10 mM Mo muestran un semi-plateau entre -1060 y -1100 mV vs. EHE asociado a la formación de óxidos de molibdeno y corroboran el carácter catalizador de los óxidos de molibdeno sobre la reacción de evolución de hidrógeno. Las cronoamperometrías muestran una forma de curva corriente versus tiempo que ha sido conectada en estudios previos con la formación de óxidos de molibdeno los cuales poseen baja conductividad eléctrica, bloquean parcialmente la superficie y tienen un carácter pasivante.

Los resultados obtenidos a través de la microbalanza de cristal de cuarzo concuerdan con la existencia de dos etapas en el proceso de deposición, una primera etapa de menor duración y mayor velocidad, y una segunda etapa más lenta y de mayor duración con respecto a la primera.

## 5.6 RECOMENDACIONES

A partir del trabajo desarrollado es posible dar las siguientes recomendaciones en el caso de que se prosiga con el estudio de la deposición espontánea de óxidos de molibdeno sobre cinc.

- Trabajar con un sistema de disco rotatorio, ya que con su uso ha sido posible obtener resultados reproducibles.
- La técnica de análisis de espectrofotometría UV- visible entrega mejores resultados que el uso de absorción atómica en el caso de análisis de molibdeno. Si es posible, sería de ayuda, implementar esta técnica para las mediciones de concentración de cinc, ya que los métodos aquí utilizados (absorción atómica y espectroscopía de emisión óptica de plasma de acoplamiento inductivo) no entregaron resultados confiables.
- Además de obtener el comportamiento de la concentración de molibdeno en solución durante el transcurso del proceso, sería conveniente analizar los depósitos formados a los mismos intervalos de tiempo.
- Sería interesante poder determinar la estequiometría de los compuestos oxidados que se forman durante el proceso.
- Incorporar análisis por espectroscopia de fotoelectrones de rayos X, para obtener el perfil de composición a través del espesor de los depósitos.

## 6 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Acevedo, R., Montes-Atenas, G., Hacia un enfoque dinámico de la físico química, Vol 2, Departamento de Ciencias de los Materiales, Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas, Universidad de Chile, Ciencia Abierta Universidad de Chile, 2004.

Alemanly, C., Arousseau, M., Lapticque, F., Ozil, P., Cementation and corrosion at a RDE: Changes in flow and transfer phenomena induced by surface roughness, *Journal of Applied Electrochemistry*, 32(11), 1269-1278, 2002.

Baboian, R., Corrosion tests and standards: application and interpretation, Segunda edición, Volumen 20, ASTM Manual Series, ASTM International, 2005.

Bockman, O., Ostvold, T., Products formed during cobalt cementation on zinc in zinc sulphate electrolytes, *Hydrometallurgy*, 54(2), 65-78, 2000.

Boiadjieva, T., Monev, M., Tomalndl, A., Kronberger, H., Fafilek, G., Electrochemical studies on Zn deposition and dissolution in sulphate electrolyte, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (5), 671-677, 2009.

Calderón, J., Mattos, O., Barcia, O., Análisis de la evolución del potencial de circuito abierto del cobalto en medio levemente alcalino, *Revista Facultad de Ingeniería Universidad de Antioquia*, 38, 20-30, 2006.

Carvalho, J., Agostini., E. M., Brum, C., de Souza, M. O., de Souza, R. F., Study of molybdenum electrodes for hydrogen evolution reaction, *Journal of Power Sources*, 194(1), 482-485, 2009.

Casaroli, S. J. G., Cohen, B., Tong, A. R., Linkson, P., Petrie, J. G., Cementation for metal removal in zinc electrowinning circuits, *Minerals Engineering*, 18, 1282-1288, 2005.

Chang, Y., Wen, N., Chen W., Ger, M., Pan, G., Yang, T., The effects of immersion time on morphology and electrochemical properties of the Cr(III)-based conversion coatings on zinc coated steel surface, *Corrosion Science*, 50, 3494-3499, 2008.

Choo, W. L., Jeffrey, M. I., Robertson, S. G., Analysis of leaching and cementation reaction kinetics: Correcting for volume changes in laboratory studies, *Hydrometallurgy*, 82(1-2), 110-116, 2006.

Comisión chilena del cobre (COCHILCO), [www.cochilco.cl](http://www.cochilco.cl), Página visitada en septiembre de 2010.

Cruywagen, J. J., Rohwer, E. A., Wessels, G. F. S., Molybdenum (VI) complex formation-8. Equilibria and thermodynamic quantities for the reactions with citrate, *Polyhedron*, 14 (23-24), 2481-2493, 1995.

Cubberly, W. H., Bakerjian R., Tool and manufacturing engineers handbook, Desk edition, Society of manufacturing engineers, 1989.

Da Silva, C. G., Margarit-Mattos, I. C. P., Mattos, O. R., Perrot, H., Tribollet, Vivier, V., The molybdate-zinc conversion process, *Corrosion Science*, 51, 151-158, 2009.

Darintseva, A. B., Murashova, I. B., Matrenina, N. V., Experimental study of contact plating of metals from aqueous solutions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 44(6), 755-760, 2008.

Evans, U. R., An introduction to metallic corrosion, Edward Arnold Ltda., London, 1948.

Fischer, R., Peters, D., Análisis químico cuantitativo, Tercera Edición, Interamericana, México, 1970.

Gabe, R. D., Gould, S. E., Black molybdate conversion coatings, *Surface and Coating Technology*, 35, 79-91, 1988.

Gabrielli, C., Keddani, M., Minouflet-Laurent, F., Ogle, K., Perrot, H., Investigation of zinc chromate. I. Application of QCM-ICP coupling, *Electrochimica Acta*, 48, 965-976, 2003.

Ghosh, A., Ray, H., S., Principles of extractive metallurgy. New Age International, 1991.

Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Influence of the bath composition and the pH on the induced cobalt-molybdenum electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 556, 137-145, 2003<sup>a</sup>.

Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Detection and characterization of molybdenum oxides formed during the initial stages of cobalt-molybdenum electrodeposition, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(3-4), 245-252, 2003<sup>b</sup>.

Gómez, E., Pellicer, E., Vallés, E., Intermediate molybdenum oxides involved in binary and ternary induced electrodeposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 580(2), 238-244, 2005.

Guerra, E., Dreisinger, D. B., A study of the factors affecting copper cementation of gold from ammoniacal thiosulphate solution, *Hydrometallurgy*, 51(2), 155-172, 1999.

Gupta, C. K., *Extractive metallurgy of molybdenum*, CRC Press, 1992.

Hicks, H. G., *The radiochemistry of zinc*, Subcommittee on radiochemistry, National Academy of Sciences – National Research Council, 1960.

Hyman, M., Dupont, R. R., *Groundwater and soil remediation: process design and cost estimating of proven technologies*, ASCE Publications, 2001.

InduAmbiente - Portal de descontaminación industrial y recursos energéticos, [www.induambiente.com](http://www.induambiente.com), Página visitada en Enero de 2009, Revista N°89, 2007.

Internacional Molybdenum Association. [www.imoa.info](http://www.imoa.info). Página visitada en Mayo 2010.

Jackson, E., *Hydrometallurgical extraction and reclamation*, Ellis Horwood Limited, 1986.

Jaskula, M., Cementation of silver ions on metallic copper, *Jordan Journal of Earth and Environmental Sciences*, 2(1), 84-95, 2009.

Kuznetsov, V. V., Pavlov, M. R., Zimakov, D. I., Chepeleva, S. A., Kudryavtsev, V. N., Electroreduction of molybdate ions in solutions containing ammonium ions, *Russian Journal of Electrochemistry*, 40(7), 711-715, 2004.

Kuznetsov, V. V., Morozova, N. V., Kudryavtsev, V. N., Chronoamperometric studies in an ammonia citrate electrolyte for the deposition of a nickel-molybdenum alloy, 42(6), 665-669, 2006.

Levenspiel, O., *Chemical Reaction Engineering*, Tercera edición, Wiley, 1999.

Liu, D., Yang, Z., Wang, Z., Zhang, C., Synthesis and evaluation of corrosion resistance of molybdate-based conversion coatings on electroplated zinc, *Surface and Coatings Technology*, 205, 7, 2328-2334, 2010.

Lorking, K. F., The corrosion of zinc, primera edición, Department of Supply, Australian defence scientific service, Aeronautical research laboratories, 1967.

Lu, J., Kong, G., Chen, J., Xu, Q., Sui, R., Growth and corrosion behavior of molybdate passivation film on hot dip galvanized steel, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 13(1), 145-148, 2003.

Magalhaes, A. A. O., Margarit, I. C. P., Mattos, O. R., Molybdate conversion coatings on zinc surfaces, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 572(2), 433-440, 2004.

Martin, B., pH as a variable in free ion concentration from zinc containing lozenges, *Antimicrobial agents and chemotherapy*, 32(4), 608-609, 1988.

Minor Metals Trade Association, [www.mmta.co.uk](http://www.mmta.co.uk), Página visitada en Febrero de 2011.

Morales Cerda, P.A., Cementación de cobre con hierro esponja, Tesis para optar al título de ingeniero civil químico, Universidad de Chile, 1974.

Nagirnyi, V. M., Apostolova, R. D., Baskevich, A. S., Shembel, E. M., Electrolytic deposition of molybdenum oxide from aqueous solutions at room temperature, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 77(1), 71-73, 2004.

Nagirnyi, V. M., Apostolova, R. D., Shembel, E. M., Electrodeposition of molybdenum oxide and its structural characteristics, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 79(9), 1438-1442, 2006.

Navarro, P., Alvarez, R., Vargas, C., Alguacil, F. J., On the use of zinc for gold cementation from ammoniacal-thiosulphate Solutions, *Minerals Engineering*, 17(6), 825-831, 2004.

Oliveira, N., Biaggio, S., Rocha-Filho, R., Bocchi, N., Studies on the stability of anodic oxides on zirconium biocompatible alloys, *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 13(4), 463-468, 2002.

Phelan, P., Mattigod, S., Adsorption of molybdate anion ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) by sodium saturated kaolinite, *Clays and clay minerals*, 32(1), 45-48, 1984.

Pourbaix, M., Atlas d'équilibres électrochimiques, Gauthier-Villars, 1963.

Raeissi, K., Saatchi, A., Golozar, M. A., Effect of nucleation mode on the morphology and texture of electrodeposited, Journal of Applied Electrochemistry, 33, 635-642, 2003.

Revista minería chilena, [www.mch.cl](http://www.mch.cl), Molibdeno a la baja pero aún con alto precio, N°308, 2007.

Revista minería chilena, [www.mch.cl](http://www.mch.cl), ¿El ocaso del molibdeno?, N° 332, 2009.

Rodríguez-Torres, I., Valentin, G., Lapique, F., Electrodeposition of zinc-nickel alloys from ammonia containing baths, Journal of Applied Electrochemistry, 29(9), 1035-1044, 1999.

Sebenik, R., Burkin, R., Dorfler, R., Laferty, J., Leichteried, G., Meyer-Grünow, H., Mitchell, P., Vukasovich, M., Church, D., Van Riper, G., Gilliland, J., Thielke, S., Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry, Vol. A16, Wiley-VCH, 1990.

Sulka, G. D., Jaskula M., Study of the mechanism of silver ions cementation onto copper from acidic sulphate solutions and the morphology of the silver deposit, Hydrometallurgy, 72(1-2), 93-110, 2004.

Tilley, R. J. D., Understanding solids: the science of materials, Cuarta edición, John Wiley and Sons, 2004.

Treacy, G. M., Wilcox, G. D., Richardson M. O. W., Behaviour of molybdate-passivated zinc coated steel exposed to corrosive chloride environments, Journal of Applied Electrochemistry, 29(5), 647-654, 1999.

United States Environmental Protection Agency, [www.epa.gov](http://www.epa.gov), Página visitada en Diciembre de 2008.

Wang, D., Tang, X., Qiu, Y., Gan, F., Zheng Chen, G., A study of the film formation kinetics on zinc in different acidic corrosion inhibitor solutions by quartz microbalance, Corrosion Science, 47, 2157-2172, 2005.

Wharton, J.A., Ross D. H., Treacy G. M., Wilcox, G. D., Baldwin K. R., An EXAFS investigation of molybdate-based conversion coatings, *Journal of Applied Electrochemistry*, 33(7), 553-561, 2003.

Wiberg, E., Wiberg, N., Holleman, A. F., *Inorganic Chemistry*, Primera edición, Academic Press, 2001.

Younesi, S.R., Alimadadi, H., Keshavarz Alamdari, E., Marashi, S. P. H., Kinetic mechanisms of cementation of cadmium ions by zinc powder from sulphate solutions, *Hydrometallurgy*, 84(3-4), 155-164, 2006.

Zhang, X. G., *Corrosion and electrochemistry of zinc*, Primera edición, Springer, 1996.