



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
2022



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA

15th MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

ISSN: 2448-6191

MEMORIAS DEL CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA



OCTUBRE 2022

Puebla, Puebla., México.



Sociedad Mexicana
de Electroquímica



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA
SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA

15th MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

Puebla, Pue. México
10 al 14 de octubre 2022



Editorial: Sociedad Mexicana de Electroquímica A.C.

Editores: Dr. Facundo Almeraya Calderón
Dr. José Ángel Cabral Miramontes

Revisión de Estilo y compiladores:

Dra. Erika Méndez Albores
Dra. Mónica Cerro López
Dr. Miguel Ángel González Fuentes
Dra. Alía Méndez Albores
Dra. María Teresa Zayas Pérez
Dra. María Maura Margarita Teutli León

Diseño Gráfico:

Dr. Mario González Perea
Dr. Héctor Ruiz Espinosa
Dr. Jorge Raúl Cerna Cortes
M. en I. Ángel Cecilio Guerrero Zamora

Revista Electrónica

ISSN: 2448-6191

Puebla, Puebla. México. 2022

Reserva de Derechos

Este libro incluye artículos clasificados dentro de las áreas de las ciencias electroquímicas de: Electroquímica Analítica (EA), Ingeniería Electroquímica y Aplicaciones Tecnológicas (IE), Electroquímica Molecular y Bioelectroquímica (EMB), Electroquímica Ambiental (EAM), Corrosión y Tratamientos de Superficies (CTS), Conversión y Almacenamiento de Energía (CAE), Educación Electroquímica (EE).

Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos, motivo por el cual el compilador de la memoria se declara exento de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos.

Derechos reservados

Octubre, 2022

D.R. ©Publicaciones SMEQ

Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor

Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México

www.SMEQ.org.mx/Memorias/XXXVIISMEQ.pdf

Puebla, Puebla; México – Octubre 2022



Reservados todos los derechos. Ni todo el material ni parte de él pueden ser reproducidos, archivados o transmitidos en forma alguna o mediante sistemas electrónicos, mecánicos de fotocopia, memoria o cualquier otro sin permiso escrito de los titulares.

Las Memorias del Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica Vol. 7, No.1, Octubre 2022 – Julio 2023, es una publicación anual de la Sociedad Mexicana de Electroquímica A.C. editada a través de Publicaciones SMEQ por la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor. Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México; **www.smeq.org.mx**. Reserva de Derecho al Uso Exclusivo **04-2017-072515390400-203**, otorgada por el Instituto Nacional del Derecho de Autor e **ISSN 2448-6191**.

Responsable de la última actualización de este Número en la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Dr. Facundo Almeraya Calderón, Barranca del Muerto 26, Col. Crédito Constructor. Alcaldía Benito Juárez, 03940, Ciudad de México, México. Fecha de última modificación, 10 de Octubre 2022.

Los autores participantes son responsables directos del contenido de sus artículos y asumen toda responsabilidad por la publicación de estos; motivo por el cual, los compiladores y recopiladores de la memoria se declaran exentos de toda responsabilidad relacionada con el contenido de los mismos.

Liga de acceso:

<http://www.SMEQ.org.mx/Memorias/ XXXVIISMEQ.pdf>



COMITÉ EJECUTIVO 2021-2023

Presidente:	Dr. José A. Cabral Miramontes
Vicepresidente:	Dra. Citlalli Gaona Tiburcio
Secretario:	Dr. Ricardo Galván Martínez
Tesorero:	Dr. Francisco H. Estupinán López.
Vocales:	Dra. Irma Robles Gutiérrez
	Dr. José Ángel Cobos Murcia
	Dra. Erika Méndez Albores
	Dr. Norberto Casillas Santana

Comité Organizador

Dra. Erika Méndez Albores- Presidente

Presidente

Dra. Mónica Cerro López

Dra. Alía Méndez Albores

Dra. María Teresa Zayas Pérez

Dra. María Maura Margarita Teutli León

Dr. Miguel Ángel González Fuentes

Dr. Mario González Perea

Dr. Jorge Raúl Cerna Cortes

M. en I. Ángel Cecilio Guerrero Zamora

MENSAJE

Es para nosotros como Comité Organizador una profunda satisfacción el poder editar esta revista electrónica de los trabajos en extenso del **XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica y el 15th Meeting of the Mexican Section of the Electrochemical Society**.

El objetivo del Congreso es tener un foro interdisciplinario para investigadores, científicos, académicos, estudiantes y profesionistas, vinculados con la investigación, desarrollo y aplicación de la Electroquímica en sus múltiples áreas.

Este número de la revista se ha estructurado con las diferentes divisiones de la SMEQ, cubriendo en cada una de ellas ponencias orales presenciales y virtuales, así como presentaciones en cartel.

Deseamos expresar agradecimiento a todos los patrocinadores del congreso en particular a la Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (BUAP) y al Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Puebla (CONCYTEP). Así como las empresas Metrohm, IOP Publishing, Isymax technology, SAIDE, Innova, Anyover, ALS Instruments, UANL, Instituto de Química de la UNAM. De igual forma queremos agradecer el entusiasmo y esfuerzo de todos los congresistas que han contribuido con sus artículos en extenso para hacer realidad el presente número de revista de la SMEQ. También se agradece el apoyo del Consejo Consultivo, Comité Ejecutivo 2021-2023 y miembros del Comité Organizador del XXXVII Congreso de la SMEQ.

Finalmente, toda nuestra gratitud a quienes han trabajado para hacer este evento posible.

Dra. Erika Méndez Albores
PRESIDENTE DEL COMITÉ ORGANIZADOR
XXXVII Congreso SMEQ 2022

CONTENIDO

	Pag.
DIVISIÓN 1. ELECTROQUÍMICA ANALÍTICA (EA)	1
ESTUDIO VOLTAMÉTRICO DE RENIO METÁLICO EN PRESENCIA DE METANOL ACUOSO	2
CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GUANINA EN MEDIO ACUOSO SOBRE UN EPC.....	13
IMPLEMENTACIÓN DE UN ELECTRODO DE GRAFITO DE LÁPIZ PARA LA DETECCIÓN A NIVEL TRAZA DE Cd(II) Y Pb(II) EN MEDIO ACUOSO.....	22
ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES Y SU IMPORTANCIA EN LA ELECTROQUÍMICA: CASO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA	38
CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DOPAMINA MEDIANTE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON POLYSAPHEN POLIMERIZADO A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO	45
DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HIDROCARBURO EN MEZCLAS ACUOSAS CONTENIENDO LÍQUIDO IÓNICO Y SURFACTANTES	54
MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE ORO PARA INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE ENZIMA URICASA	61
CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON PIMIENTA Y HIERRO PARA LA DETECCION DE ARSENICO	73
EFFECTO DE LAS NPsAu SINTETIZADAS CON β CD EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA MELATONINA	80
CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE GLUTATIÓN REDUCIDO Y OXIDADO CON UN ELECTRODO DE CARBÓN MODIFICADO	88
EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO MODIFICADO CON MOF DE COBALTO EN PRESENCIA DE IONES DE Cu^{2+}	94
DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE MELOXICAM UTILIZANDO UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO (GC/MWCNT)	101
EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS PARA LA DETECCIÓN NO- ENZIMÁTICA DE CREATININA USANDO NANOESTRUCTURAS DE Cu	135
DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA DIFUSIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON VARIACIÓN DE CADENA ALQUÍLICA.....	144

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD Y REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS USANDO LACTOSUERO COMO ANOLITO	101
CARACTERIZACIÓN DE TÉ VERDE Y NEGRO POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y ESPECTROSCOPÍA UV-VIS PARA APLICACIONES EN BIOELECTRÓNICA.....	166
DISEÑO DE UN BIOSENSOR ELECTROQUÍMICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE H ₂ O ₂ PARA LA APLICACIÓN A ENFERMEDADES CARDIOVASCULARES	173
ANÁLISIS DE LA RESPUESTA A LA FRECUENCIA DEL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS COMO FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA TERMOMÉTRICA	183
CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE TETRACICLINA MEDIANTE VOLTAMPEROMETRIA CÍCLICA EN MEDIO ACUOSO.....	198
DETERMINACIÓN DE KETOPROFENO MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN MEDIO ACUOSO	206
ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE METRONIDAZOL Y SU INTERACCIÓN CON DODECILSULFATO DE SODIO EN MEDIO ACUOSO	216
DETERMINACIÓN DE BUDESONIDA, CORTICOIDE UTILIZADO EN TRATAMIENTO DE LA COVID-19, MEDIANTE SENSOR ELECTROQUÍMICO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON β-CICLODEXTRINA.....	226
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA DEL ÁCIDO TÁNICO	235
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE QUININA CON β- CICLODEXTRINA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA	242
DIVISIÓN 2. INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA Y APLICACIONES ELECTRÓNICAS (IE).....	250
MODELADO DE CORRIENTE SECUNDARIA EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA SU APLICACIÓN COMO BATERÍA FLUJO REDOX DE VANADIO	251
DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA HIDRODINÁMICO ROTATORIO PARA MEDICIÓN DE RUIDO ELECTROQUÍMICO	260
MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE FLUJO REDOX CON ELECTRODOS TRIDIMENSIONALES PARA SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	276
EVALUACIÓN DEL DEPÓSITO DE MANGANESO CON 4 ARREGLOS ELECTROQUÍMICOS.....	287
EFFECTO DEL PH Y CONCENTRACIÓN DEL ANOLITO EN EL DEPÓSITO DE Mn	300
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y MECÁNICA A MEZCLAS DE CONCRETO MODIFICADO	309
EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARES REDOX DE COBRE EN MEDIO ACUOSO Y APRÓTICO PARA SU APLICACIÓN EN UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX	325
RECUPERACIÓN DE LITIO MEDIANTE UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS	341
MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIADA	352

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

CARACTERIZACIÓN DE UN DESINCRUSTANTE A BASE DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y SU EFECTO EN LAS CORROSIÓN DE TUBERÍAS DE ACERO	372
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PAR $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ EMPLEANDO UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE BAJO VOLUMEN IMPRESA EN 3D	384
COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA HIDROCORTISONA EMPLEANDO UN ARREGLO DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DISPUESTOS EN UN SOPORTE IMPRESO EN 3D	395
DIVISIÓN 3. ELECTROQUÍMICA MOLECULAR (EMB)	403
DESCARBOXILACIÓN DE FERROCENOCARBOXILATO USANDO 1.4- BENZOQUINONA COMO OXIDANTE Y SU APLICACIÓN EN EL GRAFTING QUÍMICO DE SUPERFICIES DE CARBÓN VÍTREO	404
EFFECTO DEL O_2 DURANTE LA REDUCCION ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS QUINONICOS EN ACETONITRILLO	415
ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD Y BIOCMPATIBILIDAD DE ANDAMIOS BASE PVA/SA CON CÉLULAS HACAT MEDIANTE EIS	424
ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE ELECTROREDUCCIÓN DE PORFIRINAS DIPROTONADAS EN MEDIO NO ACUOSO Y HClO_4 COMO DONADOR DE PROTONES	436
ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE COMPUESTOS DE $\text{Cu}(\text{II})$ PARA LA GENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXIGENO Y SU INTERACCIÓN CON BSA.....	450
IMPLEMENTACIÓN DE LA ELECTRODIÁLISIS CON MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE PÉPTIDOS BIOACTIVOS CON POTENCIAL AGROALIMENTARIO, A PARTIR DE SORGO BLANCO (<i>Sorghum bicolor</i> L. Moench) VARIEDAD PERLA 101	456
FENÓMENOS DE ASOCIACIÓN EN LA REDUCCIÓN DEL NITROBENCENO EN PRESENCIA DE UN DONADOR DE PROTONES EN ACETONITRILLO	491
DETERMINACION DE MODELOS DE CRECIMIENTO CELULAR EN ANDAMIOS DE PVA/SA MEDIANTE MEDICIONES ELECTROQUIMICAS.....	508
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE N- ALCOXIFTAIMIDAS PROVENIENTES DE ALCOHOLES OBTENIENDO PRODUCTOS DE OXIDACIÓN HACIENDO REDUCCIONES.....	523
RECONOCIMIENTO MOLECULAR POR PUENTES DE HIDRÓGENO CONTROLADOS ELECTROQUÍMICAMENTE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA	530
MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO CON MELATONINA MEDIANTE EL MÉTODO DE ELECTROGRAFTING	534
DIVISIÓN 4. ELECTROQUÍMICA DE MATERIALES (EM)	542
APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA LAPRODUCCIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO A PARTIR DE CELULOSA NANOCRISTALINA Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO: EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE EXTRACCIÓN	557
ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL MUCÍLAGO DE ALOE VERACOMO INHIBIDOR DEL ACERO EN SOLUCIÓN ALCALINA MODELADA EN PRESENCIA DE CLORUROS.....	567

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE ZIFS EN LA OBTENCIÓN DE CARBONO MESOPOROSO DOPADO CON HETEROATOMOS (M-N-C) Y SU IMPACTO EN LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO.....	574
FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS MEDIANTE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN IN SITU DE PPY Y PEDOT PARA LA OBTENCIÓN DE MICROARQUITECTURAS ELECTROACTIVAS	585
ANÁLISIS SUPERFICIAL MEDIANTE EIS DE GALENA EXPUESTA A IONES TÍPICAMENTE PRESENTES EN SISTEMAS DE FLOTACIÓN.....	591
EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-Co EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO	608
SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE LA OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE GRAFITO Y ANILINAS SULFONADAS.....	618
SOBRE LA TRANSICIÓN DE LA NUCLEACIÓN 2D A 3D DURANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN POTENCIOSTÁTICA DE Zn	625
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE CROMO (III) PARA USOS EN GALVANOPLASTIA.....	631
INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y PH DE SALMUERAS EN ALEACIONES AUSTENÍTICAS.....	637
ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL RECUBRIMIENTO BASE MAGNETITA SOBRE ACERO DE REFUERZO	644
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO SUMERGIDO EN UNA SOLUCIÓN DE CaCl ₂ -LiNO ₃ -LiBr/H ₂	660
ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE UN BAÑO AMONIACAL.....	667
EFFECTO DE LA ADICIÓN DE GO EN LA ELECTROSÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PANI	675
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA-QUITOSANO POR MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS.....	685
SÍNTESIS DE ÓXIDOS DE NIQUEL Y COBRE POR ALEADO MECÁNICO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL.....	700
COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS DURANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO, A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES (pH= 4.5 Y 9.0) SOBRE UN ELECTRODO DE ORO POLICRISTALINO DE 50 μM DE DIÁMETRO	720
EVALUACIÓN DE NaClO COMO DEPRESOR DE CALCOPIRITA EN LA SEPARACIÓN SELECTIVA POR FLOTACIÓN DE Cu-Mo.....	731
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PIROGALOL PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA.....	754
CARACTERIZACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS FLEXIBLES DE GRAFENO INDUCIDO CON EL PAR REDOX FERROCIANURO/FERRICIANURO DE POTASIO.....	765
ESTUDIO DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN DE PPY.....	775
ELECTROCATALIZADORES SIN METALES NOBLES PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE H ₂	785

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALUMINIO A PARTIR DE LA MEZCLA EUTÉCTICA CLORURO DE COBALTO/UREA.....	792
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACION NI-CO BAJO LA APLICACIÓN DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.	797
CINÉTICA Y NUCLEACIÓN DE SELENIO UTILIZANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO.....	806
ANÁLISIS DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE Pd-Co SOBRECARBONO VÍTREO A PARTIR DE ETHALINE CON EL MODELO TEÓRICO DE FASES BIMETÁLICAS	812
ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Pd-Zn A PARTIR DE RELINE.....	824
INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE	835
SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE ZIRCONIA MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL: EFECTO DE LA CONSTANTE DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL MEDIO.	845
INMOVILIZACIÓN DE AMINAS SOBRE CARBÓN VÍTREO COMO SOPORTE DE APTÁMEROS PARA LA POSIBLE DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE TIROXINA	852
ELECTRODEPOSITO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE NANOTUBOS DE TiO ₂ UTILIZANDO AL DISOLVENTE EUTECTICO PROFUNDO RELINE.....	860
DESARROLLO DE UN SUBSTRATO SERS BASADO EN NANOHILOS DE ZNO SINTETIZADOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA.....	865
NANOHILOS DE ZNO OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA: ESTUDIO COMPARATIVO CON DOSELECTROLITOS	874
MECANISMO Y CINÉTICA DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA ALEACIÓN PALADIO-COBRE SOBRE CARBONO VÍTREO OBTENIDO A PARTIR DE RELINE.	883
NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON POLYSAPHEN A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO... ..	897
NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES Zn-Fe, Al-Zn Y Fe-Al A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO.....	907
DIVISIÓN 5. ELECTROQUÍMICA AMBIENTAL (EAM).....	912
SISTEMA FOTOCAPACITIVO PARA CAPTACIÓN/ACUMULACIÓN DE LUZ VISIBLE PREPARADO CON PLACAS DE ACERO MODIFICADAS CON COMPOSITOS C/TiO ₂ NANOESTRUCTURADOS	913
EMPLEO DE CAMPOS MAGNÉTICOS PARA EL CONTROL DE LA FOTOGENERACIÓN DE RADICAL HIDROXILICO EN ELECTRODOS DE TiO ₂ NANOPARTICULADOS AUTODOPADOS CON Ti ³⁺	926
OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES PARA LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE Pb ²⁺ Y Cd ²⁺ EN AGUA EMPLEANDO VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL.....	939
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA A PARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE TEBUCONAZOL.....	959
PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ESTRUVITA Y REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE CONTAMINANTES	971

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

APLICACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA AZUCARERA	983
MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO PARA EVALUARLA REMOCIÓN DE MERCURIO(II) EN SOLUCIONES DE CIANURO	998
TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO AL AGUA RESIDUAL SINTÉTICA DE HEMODIÁLISIS POR ELECTROCOAGULACIÓN Y ELECTROOXIDACIÓN	1008
DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AMOXICILINA EMPLEANDO ÁNODOS DEL TIPO MOX/TI Y CÁTODOS DE CARBÓN	1020
DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TOLUENO EMPLEANDO NANOTUBOS DE TiO ₂	1035
ANÁLISIS DE LA PERMEACIÓN DE FLUOR DE AGUA DE USO Y CONSUMO HUMANO A TRAVÉS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO	1048
SISTEMAS GALVÁNICOS HIERRO/GRAFITO PARA LA REDUCCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN AGUA SINTÉTICA Y AGUA RESIDUAL DE GALVANOPLASTÍA	1057
PROCESO GALVÁNICO DE OXIDACIÓN AVANZADA (G-POA) TIPO FENTON PARA LA DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL	1065
OPTIMIZACIÓN Y MODELADO DE LA REMOCIÓN DEL COLOR PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LAS CARNES FRÍAS MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN	1075
REMEDIACIÓN ELECTROQUÍMICA DE SUELOS APLICANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO PROMOTORES DE LA MIGRACIÓN	1084
MEJORA DE LA CALIDAD DEL AGUA CON TRATAMIENTO DE ELECTROCOAGULACIÓN Y MEMBRANA	1095
DIVISIÓN 6. CORROSIÓN Y TRATAMIENTO DE SUPERFICIES	1241
EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE EXTRACTOS DE OPUNTIA FICUS-INDICA (NATURAL VS SUPLEMENTO) PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AL CARBONO EN HCL	1648
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE EXTRACTO DE <i>Lippia graveolens</i> COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN MEDIOS ÁCIDOS	1658
EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS 1018, 1045 Y H13 EN ÁCIDO SULFÚRICO	1676
CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA EN ALEACIONES DE TITANIO ANODIZADO EN DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE EN SOLUCIONES ALCALINAS	1686
DUREZA DEL TiO ₂ DOPADO CON CROMO OBTENIDO MEDIANTE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN UNA SOLUCIÓN A BASE DE	1694
ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EMPLEANDO UN EXTRACTO METANÓLICO DE LAS HOJAS DEL FICUS CARICA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN	1704
EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Cr SOBRE LA DUREZA DEL Ti ANODIZADO, UTILIZANDO HCl Y GLICEROL COMO SOLUCIÓN ELECTROLÍTICA	1713

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS DE FIBRA DE CARBONO	1723
RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN SUSTENTABLE DE LOS DESPERDICIOS AGRÍCOLAS DE <i>Persea americana</i> COMO INHIBIDORES EN SUPERFICIES METÁLICAS	1735
EVALUACIÓN DEL EFECTO EN EL GRADO DE CORROSIÓN DEL ACERO 100CR6 AL SER PROTEGIDO CON ACEITE MINERAL ANTICORIT BG21 APLICADO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN	1741
CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN DE FOSFATOS Y TiO ₂ NANOESTRUCTURADO SOBRE MAGNESIO EN UN FLUIDO CORPORAL SIMULADO	1749
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd SOBRE ELECTRODOS DE 50, 30 Y 10 μm DE DIÁMETRO	1765
EVALUACIÓN DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA ALEACIÓN AZ31 EN SBF PARA EL DESARROLLO DE IMPLANTES BIOABSORBIBLES	1776
ANÁLISIS DE DEFECTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE INTERNA DE TUBERÍAS SOLDADAS	1787
ELABORACIÓN DE UN INHIBIDOR VERDE CON CÁSCARA DE MUSA PARADISIACA	1797
ESTUDIO DEL EXTRACTO DE <i>AGAVE AMERICANA</i> DEL ESTADO DE JALISCO COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN	1809
EVALUACIÓN POR EIE DE Mg ANODIZADO Y RECUBIERTO CON QUITOSANO + HIDROXIAPATITA EN SOLUCIÓN DE KOKUBO	1820
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO AL CARBONO EXPUESTO EN AGUA CONGÉNITA	1834
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO EN CALIENTE EN UN MEDIO ÁCIDO	1845
EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL CONSUMO DE OXÍGENO DISUELTOS DURANTE LA CORROSIÓN GALVÁNICA DEL SISTEMA MAGNESIO PURO/AA7075	1856
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO CALIBRE 18 EXPUESTO EN LA ATMÓSFERA DE POZA RICA	1862
ESTUDIO COMPARATIVO DE UN RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO-MBD EN ACERO A36A DIFERENTES NIVELES DE pH	1873
EVALUACIÓN DE ÁCIDO NICOTÍNICO COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN PARA ACERO GALVANIZADO EN MEDIO SALINO	1883
CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA DE UNA RESINA EPÓXICA REFORZADA CON NANOCONTENEDORES DE ZnO	1893
COMO INHIBIDOR VERDE DE CORROSIÓN	1900
APLICACIÓN DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN LA CARACTERIZACIÓN DE UN BRONCE DE LA EDAD DE HIERRO	1912
INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA RESULTANTE DE ALEACIONES BASE Cu CONTENIENDO Al-Ag COMO CONSECUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE NORMALIZADO Y RECOCIDO SOBRE SU COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN	1921
INFLUENCIA DE LA FASE MARTENSÍTICA PRESENTE EN LA ALEACIÓN Cu-9Al-3Ag Y SU COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN EN MEDIOS SALINOS	1928

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

ÁCIDO CÍTRICO COMO ALTERNATIVA AL ÁCIDO SULFÚRICO PARA EL ANODIZADO DURO DE ALEACIONES EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA.....	1935
A SCIENTIFIC APPROACH TO CHROMIUM (III) PLATING. I. THE STANDARD POTENTIALS.....	1950
INFLUENCIA DE LA CORROSIÓN SOBRE EL ÍNDICE DE VULNERABILIDAD SÍSMICA DE EDIFICIOS ESCOLARES DE CONCRETO REFORZADO	1958
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TRASAR TRAC102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO API 5L X65.....	1972
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN ACERO ASTM A36 CON RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE SiO ₂	1983
EVALUACIÓN DE UN SURFACTANTE GEMINI NO IÓNICO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DULCE DEL ACERO X100 EN SOLUCIÓN SALMUERA DULCE	1994
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDROTALCITA Mg/AL CON CAFEÍNA EN LA PROTECCIÓN DE UNA ALEACIÓN AZ31.....	2003
TRASAR TRAC 102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA ALUMINIO INMERSO EN 3% p/v NaCl Y 0.5 M NaOH.....	2022
INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA SAL DE TRIAZOLIOFLUORADA EN EL ACERO API 5L X70 INMERSO EN NaCl SATURADA CON CO ₂	2030
USO DE UNA SAL DE AMONIO CUATERNARIA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO INOXIDABLE DUPLEX LDX 2101 EN SALMUERA CON CO ₂	2036
PROTECCIÓN DEL PAVONADO DE UN HIERRO CLASE 45 CON CERAMICOCRISTALINA.....	2048
EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSITICO EN MEDIO AMARGO.....	2057
EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA DE LIGNINA OBTENIDA DEL OLITO MEDIANTE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS PARA PROTECCIÓN ANTE LA CORROSIÓN.....	2069
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SISTEMAS ACERO-CONCRETO SERNARIOS EXPUESTOS A CLORUROS A LA EDAD DE 2 AÑOS.....	2077
ESTUDIO DE LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE EN MEDIO AMARGO EN PRESENCIA DE UN INHIBIDOR MEDIANTE RUIDO ELECTROQUÍMICO	2087
ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HIDROFÓBICAS DE SiO ₂ A UN CONVERTIDOR DE ÓXIDO VERDE	2100
DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN DE EXTRACTOS NATURALES DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS.....	2111
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERFASE METAL-MEDIO DE UNA ALEACIÓN BASE AL CON FORMACIÓN CALCÁREA E INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE AGUA DE MAR SINTÉTICA.....	2118
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON EXTRACTO DE <i>MIMOSA TENUIFLORA</i>	2129
ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE CERIO PARA LA PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AL 6061	2137

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL RM4 COMO AGENTEINHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN MEDIO SALINO.....	2146
MÉTODOS DE ANÁLISIS EN EL DOMINIO TIEMPO-FRECUENCIA CON LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN DISTINTAS ALEACIONES	2156
ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA PASIVACIÓN DE LOS ACEROS AISI 1018 INMERSOS EN HORMIGONES TERNARIOS.	2169
FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA Y SU RELACIÓN ENTRE DIÁMETRO Y TIEMPO	2181
EFICIENCIA ANTICORROSIVA DEL ACERO AISI 316 EMBEBIDO EN CONCRETOS ECO-AMIGABLES SISTEMA CPC-CBCA-HS EXPUESTOS A SULFATO DE MAGNESIO	2187
FERMENTADO NATURAL DE AGAVE SALMIANA (PULQUE) COMO INHIBIDOR VERDE DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN MEDIO SALINO PROFUNDO.	2201
EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI 304 SENSITIZADO EN DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS	2207
CORROSIÓN EN CONCRETO PERMEABLE CON JAL COMO ADITIVO MINERAL	2213
EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PIGMENTOS DE MUCÍLAGO Y COCHINILLA COMO RECUBRIMIENTO DE PELÍCULA HÍBRIDA SOBRE SUPERFICIES DE ALUMINIO.....	2220
DESEMPEÑO DE TRES SISTEMAS ANÓDICOS EN LA PROTECCIÓN CÁTODICA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO CONTAMINADO CON NaCl.....	2248
COMPORTAMIENTO ANÓDICO DE PASTAS DE CEMENTO CON FIBRA DE CARBONO	2256
DIVISIÓN 7. CONVERSIÓN Y ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA (CAE)	2271
EXPLORANDO EL DESEMPEÑO DE LOS PENTACIANO FERRATOS DE NÍQUEL COMO CÁTODOS EN SUPERCAPACITORES DE	2272
MEJORAMIENTO DEL ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE IONES Zn^{2+} EN VO_x MEDIANTE EXFOLIACIÓN E INCORPORACIÓN DE rGO	2283
IMPORTANCIA DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELECTROQUÍMICA: BATERÍAS Y SUPERCAPS	2293
SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE $BiVO_4$ UTILIZANDO COMO PRECURSOR EL REACTIVO DE DRAGENDORFF	2299
DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES TIPO ÓXIDOS ESPINELAS NI-CO CON DEFECTOS SUPERFICIALES PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETILENGLICOL.....	2306
ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES DE MnO_2 PARA CÉLULAS AEM	2318
EVALUACIÓN DE IONÓMEROS EN LAS REACCIONES ANÓDICA Y CÁTODICA DE ELECTROLIZADORES.	2325
NUEVOS ÁNODOS PSEUDO CAPACITIVOS PARA BATERÍAS DE IÓN-SODIO COMPUESTOS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Nb(V) Y Ti(IV)	2335

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

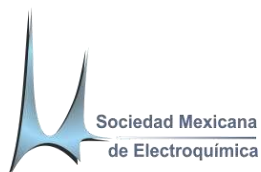
SENSIBILIZACIÓN DE TiO ₂ CON PENTACIANO-L-FERRATO DE COBALTO Co ₃ [Fe(CN) ₅ L] ₂ (L = HETEROCICLOS QUE CONTIENEN N) PARA EL DESARROLLO DE UN FOTOCAPACITOR	2356
USO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA	2365
EVALUACIÓN ELÉCTRICA DE UNA PEROVSKITA DE La _{0.7-x} Ln _x Ca _{0.3} MnO ₃ (Ln = Pr, Sm) PARA SU USO COMO MATERIAL DECÁTODO EN SOFC	2382
ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE MOF DE NI-CO-FE PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ZN-AIRE	2391
MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA DE SUSTRATOS 3D BASE CARBONO MEDIANTE EL RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL CON MOFs-Co	2402
IMPACTO DEL METAL DE TRANSICIÓN EXTERNO EN HEXACIANOFERRATOS SOBRE SU DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO COMO CÁTODO DE BATERÍAS DUALES DE K ⁺ -ZN ²⁺	2412
ESTUDIO DE COLISIONES DE NANOPARTÍCULAS DE TiO ₂ EN MICROELECTRODO DE PT	2421
PASO HACIA UN ELECTROLITO SÓLIDO: TRANSFORMACIÓN Y TRANSPORTE IÓNICO EN ÓXIDO DE SILICIO CRECIDO SOBRE ELECTRODOS DE SILICIO PARA BATERÍAS DE IÓN LI	2427
EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SINTETIZADAS EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO	2434
EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE SOLUCIONES IONOMÉRICAS A BASE DE POLISULFONA EN LAS REACCIONES DE CELDA DE COMBUSTIBLE	2448
SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR DE AgCu/C PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ALCALINA	2458
EFFECT OF Cu DOPING ON THE PERFORMANCE OF Ca ₃ CO ₄ O _{9+δ} CATHODE MATERIAL FOR IT-SOFCs .	2464
ALMACENAMIENTO DE IONES ZN ²⁺ EN VO ₂ : IMPACTO DE LA MORFOLOGÍA, ESTRUCTURA CRISTALINA Y RUTA DE SÍNTESIS	2474
GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA MEDIANTE UN NANOGENERADOR TRIBOELÉCTRICO A TRAVÉS DE ELECTRODEPÓSITOS DE POLIANILINA SOBRE ELECTRODOS DE COBRE	2484
PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE PEROVSKITA-FIBRA DE CARBÓN COMO CÁTODOS EN BATERÍAS DE ZN- AIRE	2493
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS COMPOSED OF CHITOSAN/STARCH FROM AVOCADO SEEDS AS ELECTROLYTES FOR ZINC-AIR BATTERIES	2508
SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN AND CARBOXYMETHYLCELLULOSE HYDROGELS AS ELECTROLYTES FOR ZINC-AIR BATTERIES	2528
MEJORAMIENTO DE CAPACITANCIA EN CARBONES OBTENIDOS EN ATMÓSFERA DE AIRE POR MEDIO DE ACTIVACIÓN A BASE DE ÁCIDO CÍTRICO	2549
ELECTRODOS BASADOS EN CARBÓN PARA ELECTRODIALISIS REVERSA PARTE I: MATERIALES PARA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN UN MECANISMO REDOX DE ESFERA EXTERNA	2555

XXXVII CONGRESO DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE
ELECTROQUÍMICA

ESTABILIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TERNARIA Pt-Pd-Co PARA INCREMENTARLA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE MATERIALES DE ELECTRODO EN CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL EN MEDIO BÁSICO	2568
BIS(OXALATO)BORATO DE MAGNESIO COMO POTENCIAL ELECTROLITO EN BATERÍAS RECARGABLES DE ION MAGNESIO	2581
USO DE BIOCARBONES DERIVADOS DE LODOS DE DEPURADORA COMO CATALIZADORES DE BIOÁNODOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA Y EL TRATAMIENTO DEL NEJAYOTE EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS	2596
WO ₃ /PANI COMO SOPORTE PARA PLATINO EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL	2606
ALTA EFICIENCIA Y ESTABILIDAD DE ENSAMBLES MEMBRANA ELECTRODO CON Ir ₄₀ Ru ₁₀ /ATO ₅₀ COMO CATALIZADOR PARA LAOER EN SISTEMAS DE ELECTRÓLISIS PEM	2618
ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE NANOPARTICULAS Pd-Ni SINTETIZADO POR ELECTRODÉPOSITO EN LA OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO	2630
PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS A BASE DE POLÍMEROS CONDUCTORES (PEDOT) Y PEROVSKITAS PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA	2639
SÍNTESIS DE MATERIALES PtNi CON DIFERENTES PROPORCIONES METÁLICAS COMO ELECTROCATALIZADORES PARA REACCIONES ELECTROQUÍMICAS	2651
ÓXIDO DE GRAFENO DOPADO CON BORO COMO ELECTROCATALIZADOR PREPARADO POR MÉTODO HIDROTÉRMICO PARA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO (RRO)	2657
THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Zr DOPED Ce _{0.6} Y _{0.4} O _{2-δ} SOLID ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATIONS	2670
DIVISIÓN 8. EDUCACIÓN EN ELECTROQUÍMICA (EE)	2680
EXPERIMENTOS INTRODUCTORIOS DE ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN A DISTANCIA	2681

DIVISIÓN 1.

Electroquímica Analítica (EA)



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
15th MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
Puebla, México
10 al 14 de octubre del 2022



ESTUDIO VOLTAMÉTRICO DE RENIO METÁLICO EN PRESENCIA DE METANOL ACUOSO

J. G. Rivera¹, R. Garcia Garcia¹, J. Manríquez², G. Orozco^{2*}

¹Universidad Tecnológica de San Juan del Río UTSJR, Av. La Palma.

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México.

E-mail: gorozco@cideteq.mx

RESUMEN

El voltamograma de renio con metanol acuoso en medio ácido consta de tres regiones: 1) a potenciales menores a -0.1 V se observa el desprendimiento de hidrógeno; 2) una zona de doble capa se observa entre los potenciales de -0.1 V hasta 0.9 V, y 3) una zona de corrosión con disolución del electrodo a potenciales mayores a 0.9 V. Estas regiones también se observan en disoluciones sin metanol de ácido de sulfúrico o ácido clorhídrico. En caso de que límite más anódico de la voltametría cíclica sea superior a 0.9 V, el óxido soluble formado en estos altos potenciales anódicos se depositará en potenciales catódicos de la zona de hidrógeno, y entonces comportamiento del primer ciclo es diferente a los siguientes ciclos. Los picos en la doble capa de las especies depositadas en la zona de hidrógeno, son altamente afectados por la presencia de metanol. Sin embargo, estos nuevos picos no se pueden asociar directamente a la electrooxidación de metanol.

Palabras Clave: Tafel, metanol, renio, voltametría.

1. INTRODUCCIÓN

El metal renio es poco estudiado, por ejemplo, solo existe un estudio de electrodos de renio metálico y metanol acuoso publicado en el año de 2019 [1], en cambio existen patentes de aleaciones de renio con platino para electro-oxidar sustancias orgánicas desde el año de 1965 [2-3]. También en esos tempranos años se patentó el uso de algunos compuestos de renio para electro-oxidar metanol [4-5], pero no existe evidencia de explotación comercial de las patentes anteriormente citadas [2-5]. Estas patentes describen la oxidación anódica metanol que están en contacto con el ánodo y un electrolito (30% H_2SO_4) que contenía un compuesto soluble de renio.

Las patentes describen un aumento en la electrooxidación anódica de metanol cuando estos compuestos solubles de renio son añadidos al electrolito, y se observó que el mejor catalizador fue Re_2O_7 . En el estudio anterior de nuestro grupo [1] se determinó que el metanol tenía muy poca influencia en la zona de desprendimiento de hidrógeno, es decir, los parámetros cinéticos son iguales en presencia o en ausencia de metanol. En este estudio se extiende la ventana de potencial para encontrar el comportamiento electroquímico de renio en disoluciones acuosas de metanol.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Voltametría

2.1.1. *Reactivos, Electroodos, celda y materiales auxiliares*

Los reactivos usados tenían pureza grado analítico y se utilizó polvo de Renio (Sigma-Aldrich, 99.995%). Todas las disoluciones fueron preparadas con agua MilliQ de conductividad 18.2 M Ω cm. Se usaron gases de Nitrógeno grado 5.0 Ultra alta pureza 99.999%, proveídos por Infra Praxair. Se uso como electrodo de trabajo una barra de carbono vitreado marca BAS con un área geométrica de 0.0707cm² para depositar el aglomerado de renio y Nafion. Como contra-electrodo se utilizó un alambre de Pt (99.99 %) y como referencia un electrodo comercial de sulfato mercurioso (Radiometer REF621, 640mV vs NHE). Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (RHE). La celda usada era

vidrio para tres electrodos. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica a 0.8 atm.

2.1.2. Preparación de Electrodos

Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se pulió a espejo usando un paño y alúmina, enseguida se enjuagado con agua desionizada y se sónico durante 10 minutos. En esta operación se usó un sonicador marca Branson®. Se preparó la tinta catalítica añadiendo 4 mg renio en polvo y 30 μL de Nafion® y finalmente 90 μL de alcohol isopropílico. Se sónica la mezcla del vial para formar una tinta 30 min. Posteriormente se depositan 2 μL de tinta electrocatalítica sobre el electrodo de carbono.

2.1.3. Condiciones Experimentales y equipos

En la celda se introducía el electrolito y se burbujeaba nitrógeno durante 20 minutos. Al terminar este tiempo se introducían los electrodos, siendo el último el de trabajo. En cuanto era posible se establecía un potencial de trabajo de -0.4 V vs NHE . Se realizaron volumetrías cíclicas con velocidades de barrido de 50 mVs^{-1} o 100 mVs^{-1} . En esta experimentación se usó un potenciostato BioLogic VSP. Las densidades de corriente obtenidas se normalizaron con la cantidad de miligramos (mg) de renio, con la que se preparó el electrodo (4 mg). La temperatura de experimentación era la de ambiente 24 ± 3 con una presión atmosférica promedio de 0.81 Atm. Todos los experimentos se realizaron por duplicado. Esta experimentación es muy similar al trabajo reportado anteriormente en 2021 [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En nuestro estudio anterior se observó que la voltametría cíclica de carbono sin recubrimiento presenta corriente meramente capacitiva [6]. Cuando el carbono está cubierto con el aglomerado nafion-polvo de renio la corriente aumentaba aproximadamente tres órdenes de magnitud. En este estudio se observó el mismo comportamiento y no se muestra el voltamograma por brevedad, y, además, es muy similar al reportado en 2021 [6]. Una vez realizada esa verificación se procedió a realizar voltametrías cíclicas del recubrimiento, cuyos resultados se muestra en la Fig. 1. Se

observan tres comportamientos: 1) si el potencial no supera el límite superior de 0.6 se observan dos pares de picos anódicos y catódicos, etiquetados en la figura como I/I' y II/II'. Cabe mencionar que el alambre de renio sólo se observa un pico a este límite superior [7], por lo que suponemos que en ese caso están convolucionados, ya que los potenciales de pico son muy cercanos; 2) si el límite superior es 0.88 V, además de los picos ya comentados, se añade un tercer par de picos III/III'; 3) por último a potenciales mayores a 1 V se observan que se añade otro nuevo par de picos IV/IV' al grupo anterior. No se observan sobrecruces entre la curva en dirección anódica o catódica hasta que el potencial es mayor 1 V.

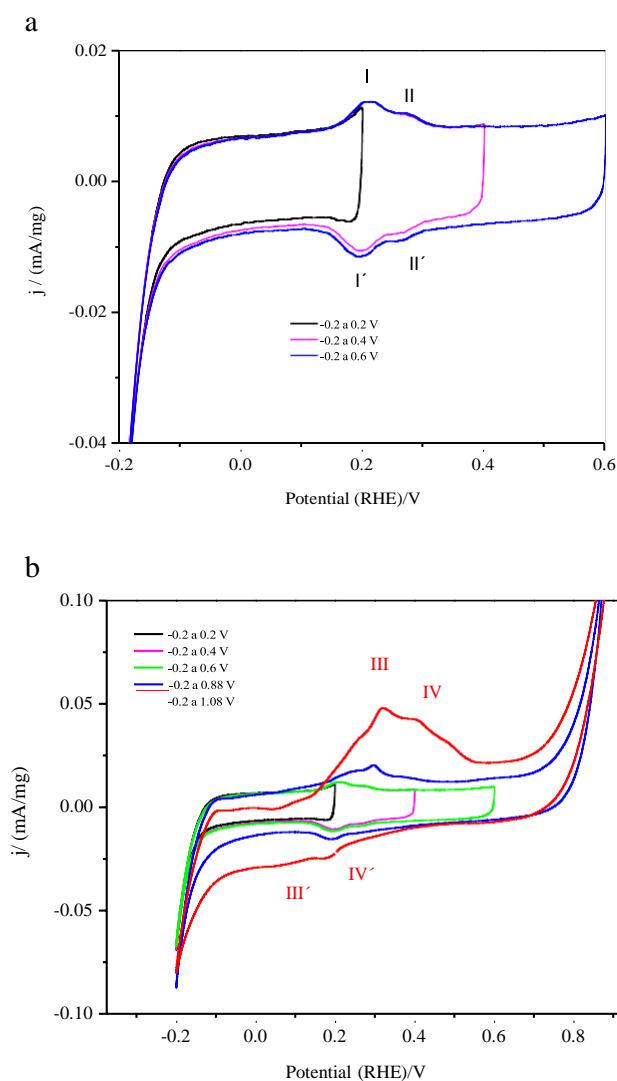
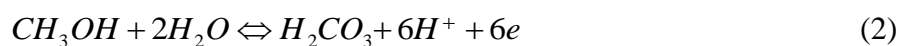
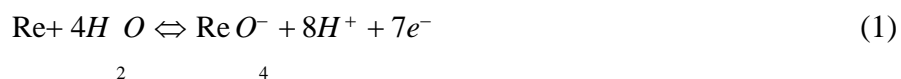


Figura 1. Voltamogramas de Renio, en H₂SO₄ 0.5 M, con velocidades de barrido de 100 mVs⁻¹. Sistemáticamente se fue ampliando el límite superior a) sin superar 0.6 V o b) hasta un límite superior de 1.08 V. Inicialmente el electrodo se mantuvo el electrodo a un potencial catódico de -0.21 V.

En estudios anteriores se postulaba, usando diagramas Pourbaix, que estos picos en la Fig. 1 estaban relacionados con la formación de Re_2O_3 o ReO_2 a partir de renio metálico [8]. Sin embargo, resultados de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X ex-situ indican que si no se supera un potencial de 0.8 V la superficie está compuesta de especies oxigenadas débilmente adsorbidas como sulfatos, agua o hidróxidos [9]. Este estudio se enfoca a voltamogramas cuyo límite superior está más allá de 0.8 V.

El voltamograma de renio consta de tres regiones: 1) zona de desprendimiento de hidrógeno, en potenciales menores a -0.1 V; 2) zona de doble capa se encuentra entre -0.1 a 0.6 V y 3) la corrosión se observa a potenciales mayores a 0.6 V. Si los potenciales del primer barrido son superiores a 1.2 V se observa un sobrecruce en los siguientes barridos entre las curvas anódicas y catódicas (Fig. 3). Estos sobrecruces están relacionados con la formación de un óxido soluble de renio, y el cambio de la rugosidad producida por la disolución del electrodo, así como la formación de un depósito de renio a potenciales catódicos que modifica la superficie [6]. Con base en estas observaciones se decidió estudiar los voltamogramas un potencial límite superior anódico igual a 1.2 V, donde está la formación de óxidos solubles.

Se construyó un diagrama de potencial versus pH (Fig. 2), para las reacciones de interés (1) y (2), con base en las ecuaciones Nernst (3) y (4) [10].



$$E = 0.369 - 0.0675\text{pH} + 0.0084\log[\text{ReO}_4^-] \quad (3)$$

$$E = 0.044 - 0.0591\text{pH} + 0.0098\log\frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CH}_3\text{OH}]} \quad (4)$$

Donde los símbolos son los usuales en diagramas de Pourbaix [10].

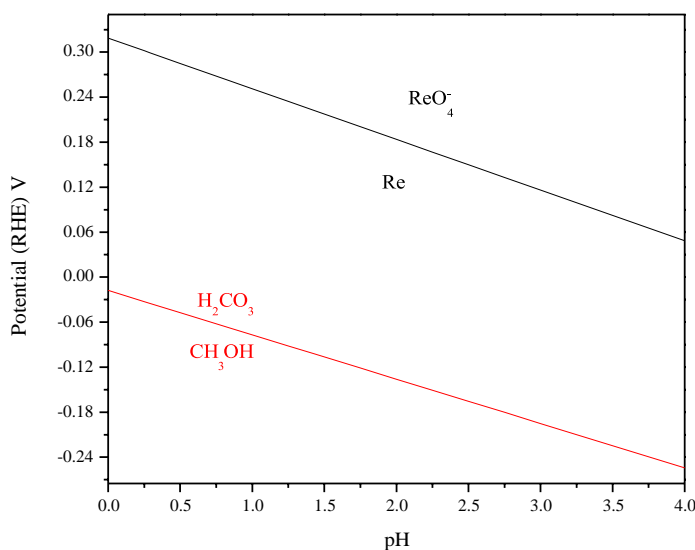


Figura 2. Diagrama de Pourbaix de las especies de interés se considera que concentraciones son $\text{ReO}_4^- = 10^{-6} M$,
 $\text{H}_2\text{CO}_3 = 10^{-6} M$, $\text{CH}_3\text{OH} = 2 M$

Se ha comentado anteriormente que el voltamograma de renio tiene procesos de adsorción/desorción en la zona de doble capa siempre y cuando el barrido de potencial no supere 0.6 V. A este respecto, las voltametrías en la Fig. 1a cumplen con este criterio y son equivalentes al primer ciclo de la voltametría presentado en la Fig. 3. Nótese en la Fig. 3, que el barrido inicial el potencial de inicio es menor a 0.6 V, por lo tanto en este primer ciclo se observan los procesos de adsorción/desorción reportados anteriormente [9]. Cabe señalar que estos procesos iniciales (líneas negras en la Fig. 3) son disminuidos por la presencia de metanol (líneas azules). El diagrama de Pourbaix, en la Fig. 2, permite predecir picos de electrooxidación de metanol en el voltamograma en medio ácido sulfúrico en la Fig. 3a o en ácido clorhídrico en la Fig. 3b. Sin embargo, no se puede asignar picos a esta electrooxidación y entonces también es poco probable que el metanol se adsorba en la superficie de renio. En estudios anteriores se ha postulado que la formación de enlaces de hidrógeno entre el metanol y el agua puede explicar la disminución de corriente en presencia de metanol [1].

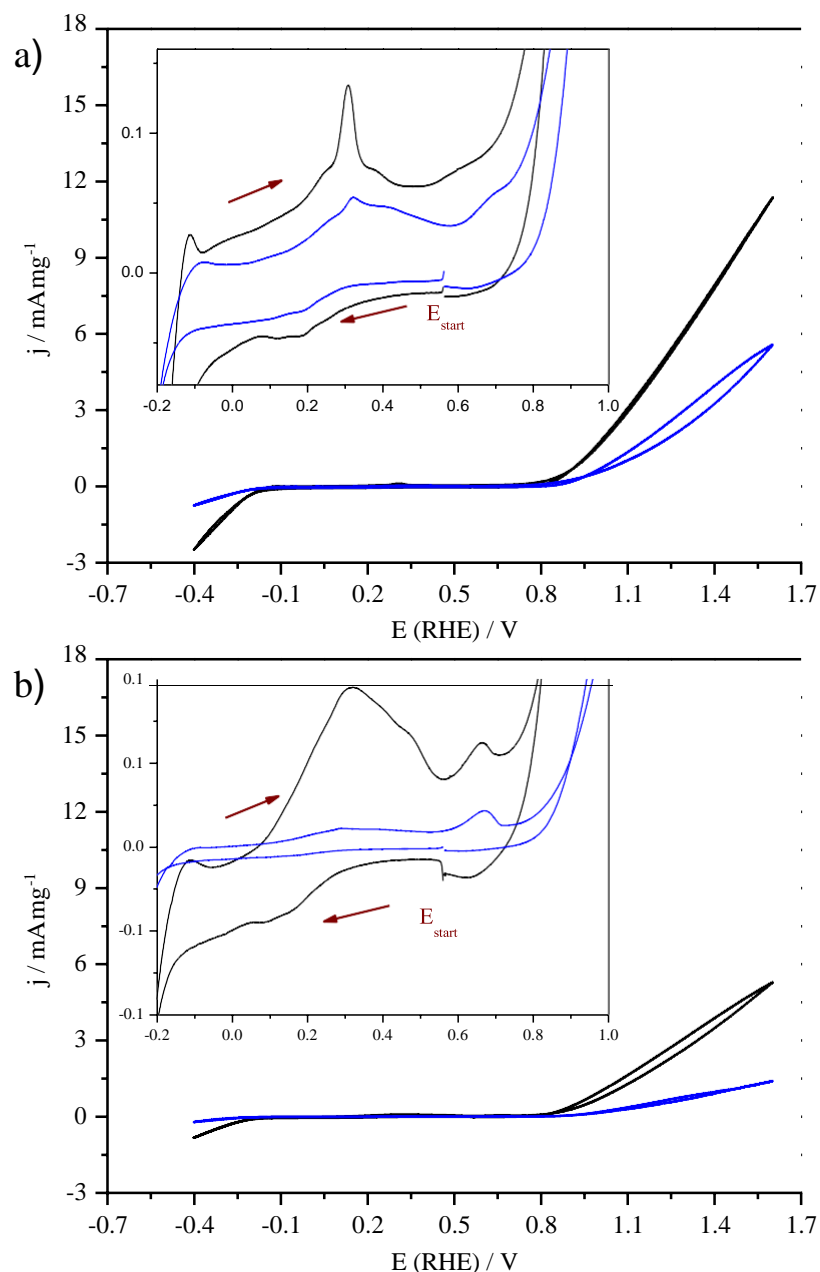


Figura 3. Ciclo 1 de la caracterización electroquímica del aglomerado de polvo de renio en a) H_2SO_4 0.5 M sin o con metanol $\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{M}$ (línea azul) y b) HCl 0.145 M sin o con metanol $\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{M}$ (línea azul). Los recuadros son ampliaciones en la zona de la doble capa. Mediciones realizadas con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y atmósfera de N_2 . El potencial de inicio de la prueba (E_{star}) no supera el límite de 0.6 V.

En los ciclos posteriores al primero se depositan en el barrido catódico el óxido soluble de Re(VII) formado en la reacción (1). La formación de este óxido de Re(VII) se espera que ocurra a potenciales mayores que el potencial termodinámico (Fig. 2), dependiendo el pH de la disolución,

por ejemplo, en una disolución de 0.145 M HCl con $\text{pH}=0.83$ el potencial termodinámico es 0.269 V. Las voltametrías de la Fig. 4 indican que en ciclos posteriores la presencia de metanol afecta los picos de formación de óxidos en la zona intermedia del voltograma. Aunque termodinámicamente la electrooxidación de metanol es posible según la Fig. 3, es difícil asignar picos a esta oxidación, ya que la corriente disminuye en presencia de metanol en la Fig. 4.

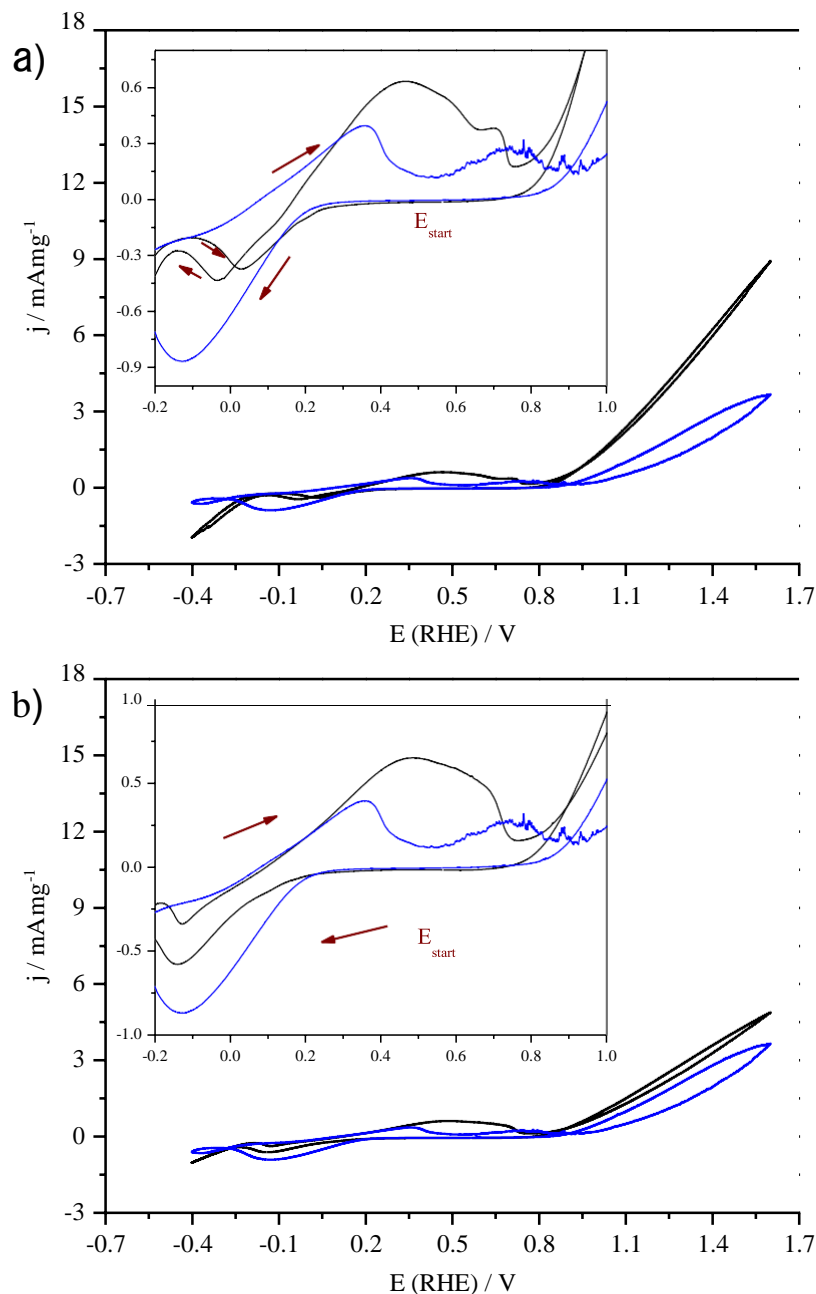


Figura 4. Ciclo 3 de la caracterización electroquímica del aglomerado de polvo de renio en a) H_2SO_4 0.5 M sin o con metanol $\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{M}$ (línea azul) y b) HCl 0.145 M sin o con metanol $\text{CH}_3\text{OH} = 2\text{M}$. Los recuadros son ampliaciones en la zona de la doble capa. Mediciones realizadas con una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} y atmósfera de N_2 .

Los voltamogramas se normalizaron a la cantidad de mg añadidos al aglomerado renio y nafion, ya que es difícil determinar el área del polvo de Renio por granulometría. Las partículas de polvo tienen formas muy irregulares para ser aproximadas como esferas o cilindros, véase Fig. 5. En los voltamogramas de la Fig. 4, en presencia de metanol (líneas azules), se observa que a potenciales cercanos a 0.8 V la corriente oscila debido a que las partículas se desprenden del aglomerado. Este fenómeno necesita ser estudiado más fondo por otras técnicas, por ejemplo, Boscheto et al. estudiaron por espectroscopia vibracional acoplada a las mediciones electroquímica la electro-oxidación de metanol [11]. Observaron oscilaciones del potencial en una celda que operaba en modo galvanostático, y determinaron que estas oscilaciones estaban relacionadas con las oscilaciones en la adsorción de monóxido de carbono formado como intermediario en la electro-oxidación. Consideramos poco probable la adsorción de metanol en la región intermedia del voltamograma, sin embargo, se necesita más experimentación para llegar a una conclusión

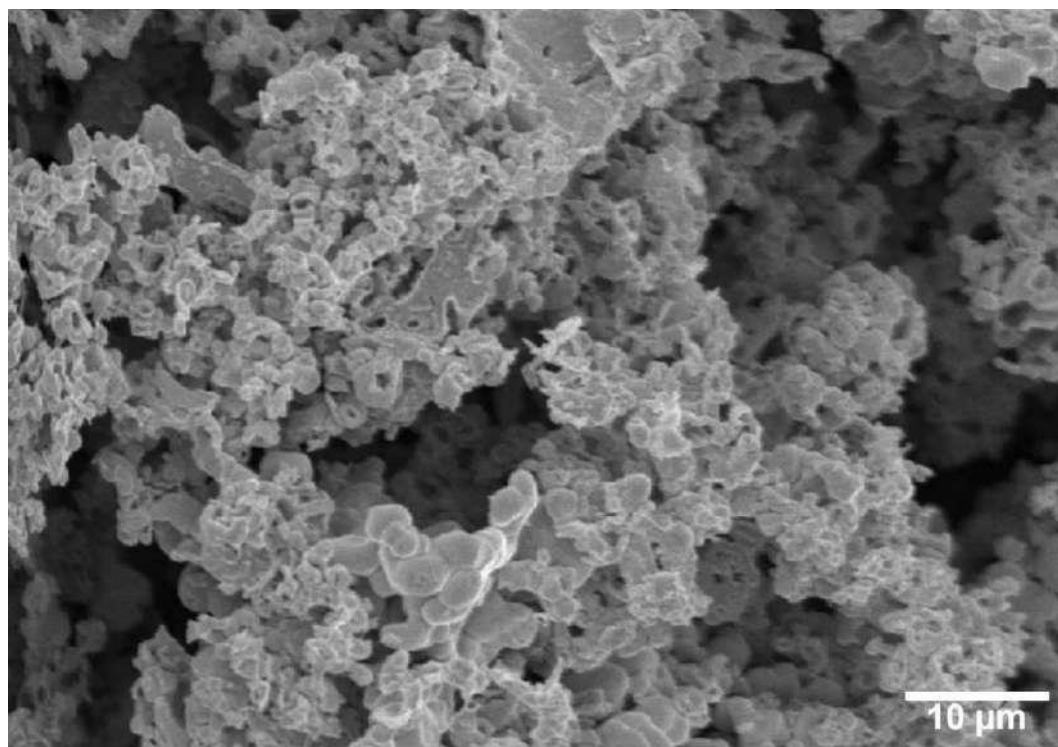


Figura 5. Fotos de renio en polvo capturadas por el microscopio electrónico de barrido.

Para la mayoría de los propósitos, el Re(VII) sólido se identifica como un ácido ($HReO_4$), sin embargo, según Beyer la estructura del ácido perrénico sólido, es más cercana a la

estructura $O_3 Re-O-Re O_3(H_2O)_2$ [12]. Esta estructura se mantiene en las disoluciones acuosas concentradas y los aniones ReO_4^- tetraédricos aparecen en la disolución diluida [12]. En

4

nuestros estudios pasados se caracterizó las disoluciones por UV-Visible y se postuló que la formación de enlaces de hidrógeno entre el metanol afecta la estructura de la esfera de solvatación de los aniones perrenato [13]. Además, el cloruro, también afecta esta esfera de solvatación [13].

En la Fig. 3 la zona de doble capa se presenta entre los potenciales 0.2 V y 0.8 V, y la estructura de esta zona se modifica al realizar a lo largo del ciclado (Fig. 4). Se espera en futuro obtener gráficos de capacitancia versus potencial de los picos observados en la zona de doble capa, cuando el potencial superior del barrido sea 1.2 V. Se espera que la espectroscopia fotoelectrónica de rayos X ex-situ ayude a determinar las especies que adsorben en la superficie.

4. CONCLUSIONES

Si los potenciales del primer barrido son superiores a 1 V el primer voltamograma tiene un comportamiento de renio metálico si el potencial de inicio es cercano o inferior a 0.6 V. En barridos posteriores se observa un sobrecruce en los siguientes barridos entre las curvas anódicas y catódicas. Estos sobrecruces están relacionados con la formación de un óxido soluble de renio, y el cambio de la rugosidad producida por la disolución del electrodo, así como la formación de un depósito de renio a potenciales catódicos que modifica la superficie. En el primer barrido se observan dos picos de procesos de adsorción y desorción en la zona de la doble capa. Sin embargo, en ciclos posteriores ya con un óxido depositado de bajo estado de oxidación bajo, se observan más picos que aún no están determinados su naturaleza.

Se observa que la corriente de los picos ubicados en la zona de doble capa, disminuye en presencia de metanol. Sin embargo, aunque es termodinámicamente posible esta reacción es difícil asignar picos a la electrooxidación de metanol. Se espera en futuras investigaciones determinar si el metanol se electrooxida sobre renio, pero con las evidencias encontradas no parece factible.

5. AGRADECIMIENTOS

J. G. Rivera agradece la beca otorgada por CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] J. G. Rivera, R. Garcia-Garcia, E. Coutino-Gonzalez, G. Orozco, Hydrogen evolution reaction on metallic rhenium in acid media with or without methanol, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 27472 (2019).
- [2] E. L. Holt, Platinum-rhenium anodic oxidation catalyst **3287171 U.S. Patent**, (1966).
- [3] J. A. Shropshire, Belgian Patent 638,477; Chem. Abstr., 63, 3899h (1965) cite in R. R. J. Magee, T. J. Cardwell, (Ed.: A. J. Bard), *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, . p. 183, Vol. 2, Chapter II-4, Marcel Dekker, New York (1973).
- [4] J. A. Shropshire, Electrolyte solution containing soluble Rhenium compound **3,350,228 U.S Patent** (1967)
- [5] J. A. Shropshire, B. L. Tarmy, Fuel cell electrolyte comprising an alkali metal tungstate, **3415686, U.S Patent** (1968).
- [6] J. G. Rivera, R. Garcia-Garcia, G. Orozco, El comportamiento electroquímicos de renio metálico en HCl con y sin metanol, *Memorias en extenso del XXXVI, Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p 197, Ciudad de México, Mex. (2021).
- [7] R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. E. Rincón, G. Orozco, The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence, *Electrocatalysis*, **6**, 263 (2015).
- [8] R. García-García, . G. Rivera, F. Castañeda-Olivares, H. C. Oaxaca-Jiménez, L. J. A. Mascareño, M. A. Zamora-Antuñano G. Orozco, Estudio del Renio metálico en polvo en medio ácido, *Memorias en extenso del Factor Sinergia Congreso Internacional de Investigación Aplicada e Innovación Tecnológica*, p 1 San Jual de Rio, Qro Méx. (2015).
- [9] J.G. Rivera, R. Garcia-Garcia, E. Coutino-Gonzalez, G. Orozco, Electrochemical study in acid aqueous solution and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy analysis of metallic rhenium surface, *J. Electroanal. Chem.*, **893**, 115297 (2021)
- [10] J. Van Muylder, M. Pourbaix, *Atlas of electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p 302, 450, 2nd Ed . National Association of Corrosion Engineers, Houston, USA (1974).

- [11] E. Boscheto, B.C. Batista, R.B. Lima, H. Varela, A surface-enhanced infrared absorption spectroscopic (SEIRAS) study of the oscillatory electro-oxidation of methanol on platinum, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **642**, 17 (2010)
- [12] H. Beyer, O. Glemser, B. Krebs, B. Dirhenium dihydratoheptoxide $\text{Re}_2\text{O}_7(\text{OH}_2)_2$ —new type of water bonding in an aquoxide. *Angewandte Chemie International*, **7**, 295 (1968).
- [13] J. R., J. Manriquez, G. Orozco, Electrochemical Study of Metallic Rhenium in Methanol Acidic Aqueous Solutions, *ECS Transactions*, **106.1**, 181 (2022).

CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE GUANINA EN MEDIO ACUOSO SOBRE UN EPC

J. Martínez Guerra¹, A. Rojas Hernández¹, D. S. Guzmán Hernández², M. Palomar Pardavé³ y M. T. Ramírez Silva^{1*}

¹UAM-Iztapalapa. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco #186, Col. Leyes de Reforma 1A Sección, CDMX, C.P. 09310, México

²CONACYT- UAM-Iztapalapa. Av. Ferrocarril San Rafael Atlixco #186, Col. Leyes de Reforma 1A Sección, CDMX, C.P. 09310, México

³UAM-Azcapotzalco. Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, CDMX, C.P. 02200, México

E-mail: jmguerra318@xanum.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se muestra el estudio electroquímico de la guanina en medio acuoso usando un electrodo de pasta de carbono encontrándose un principal pico anódico a 731 mV versus electrodo de calomel saturado a pH 7. Se encuentra que la cinética del proceso de oxidación es un proceso mixto adsorción - difusión. Se pone en evidencia la bondad y aplicación del electrodo de pasta de carbono para generar una curva de calibración encontrándose valores de límite de detección y límite de cuantificación que compiten con los ya reportados en la literatura donde se hace el uso de electrodos modificados caros.

Palabras Clave: guanina, EPC, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

Cualquier concentración anormal o cambio estructural de la base púrica guanina (componente estructural del DNA) en el organismo puede desencadenar alteraciones en el sistema inmunológico y cáncer [1].

Dada la evidencia de la actividad redox de la guanina (G) publicada por primera vez en la década de los sesenta [2] numerosos estudios electroquímicos se han llevado a cabo con fines de caracterización y cuantificación. Así, esfuerzos importantes se han hecho en el desarrollo de métodos analíticos cada vez más sensibles para la cuantificación de la G entre los que destacan la modificación química de electrodos por electropolimerización de sustratos orgánicos o inorgánicos como son el hexacianoferrato de potasio (III) [3], complejos insolubles de rutenio [4], o incluso el uso de marcos orgánicos covalentes [5]. Sin embargo, la modificación de estos electrodos bajo las estrategias antes mencionadas además de consumir mucho tiempo se hace uso en algunos casos de electrodos de carbón vítreo (GCE) que son costosos. Esto ha provocado que los métodos cromatográficos sean los preferidos para el análisis rutinario de G en el área clínica [6, 7]. Por lo tanto, en este trabajo se presenta el uso del EPC como una metodología novedosa, rápida, barata y amigable con el medio ambiente para la caracterización y consecuente propuesta de una curva de calibrado de G en medio acuoso amortiguado con buffer de fosfatos a fuerza iónica de 0.1 M con fines de análisis cuantitativo.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

En una celda electroquímica de tres electrodos se controló el potencial con un potenciómetro/galvanostato Epsilon-BASi acoplado al software Basic-Plus para la adquisición de datos. Se usó un EPC como electrodo de trabajo preparado de acuerdo al método de Ramírez-Silva [8], un alambre de platino BAS MW-1032 como electrodo auxiliar y un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia. Todos los reactivos son de grado analítico. Guanina (PPur $\geq 98\%$). Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada (18.2 M Ω cm) libre de materia orgánica. La temperatura de trabajo se controló a $(25.0 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ por medio de un

baño con termostato y recirculación. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y bajo atmósfera de nitrógeno.

2.1.2. Monitoreo del pH y control de temperatura.

La lectura de pH se realizó con un potenciómetro marca sensION equipado con un electrodo de vidrio de $\text{Ag}^{\circ}|\text{AgCl}$ [KCl, 3 M] marca Hach 50 14 T.

Para el control de la temperatura se utilizó un recirculador Grant W14.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el voltamperograma cíclico en sentido anódico a una velocidad de 100 mV s^{-1} de la G en medio acuoso amortiguado con fosfatos a $\text{pH} = (7.020 \pm 0.001)$. El barrido empieza a partir del potencial de corriente nula ($E_{i=0}$) y continua hacia potenciales más positivos. Se registra un potencial de pico anódico $E_{p_a^I} = 0.731 \text{ V}$. El barrido de potencial continúa hasta llegar al potencial de inversión ($E_{\lambda} = 0.950 \text{ V}$) donde se invierte el sentido del barrido ahora hacia potenciales negativos donde quedan evidenciados dos procesos de reducción caracterizados por dos potenciales de pico catódicos $E_{p_c^I} = 0.311 \text{ V}$ y $E_{p_c^{II}} = -0.493 \text{ V}$.

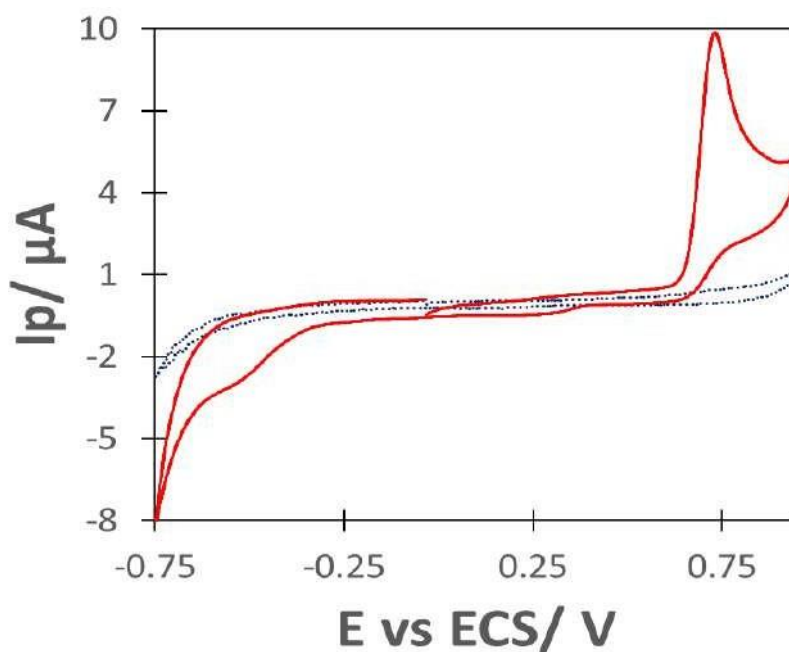


Figura 1. Voltamperometría cíclica a un solo ciclo de $[G] = 40 \mu\text{M}$ en buffer de fosfatos a fuerza iónica 0.1 M sobre un EPC. El barrido es a 100 mV s^{-1} en una ventana de potencial de -0.750 V a 0.950 V a $(25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. El registro punteado es el blanco.

Para determinar si $E_{p_c^I}$ y $E_{p_c^{II}}$ tienen dependencia o no con $E_{p_a^I}$ se propone un estudio E_λ (E_λ). En la Figura 2 se presenta una familia de voltamperogramas cíclicos de G hacia sentido anódico a diferentes valores de E_λ . En estos se ve claramente como conforme disminuye el E_λ se compromete el avance del proceso de oxidación de la G en la interfase electrodo - solución; las corrientes de pico catódico a $E_{p_c^I}$ y $E_{p_c^{II}}$ también disminuyen simultáneamente. Esto quiere decir que los procesos observados a $E_{p_c^I} = 0.311$ V y $E_{p_c^{II}} = -0.493$ V están asociados a la reducción del producto de oxidación de la G a $E_{p_a^I} = 0.731$ V. Ambos procesos de reducción antes descritos no se llevan a cabo cuando el barrido es en sentido catódico.

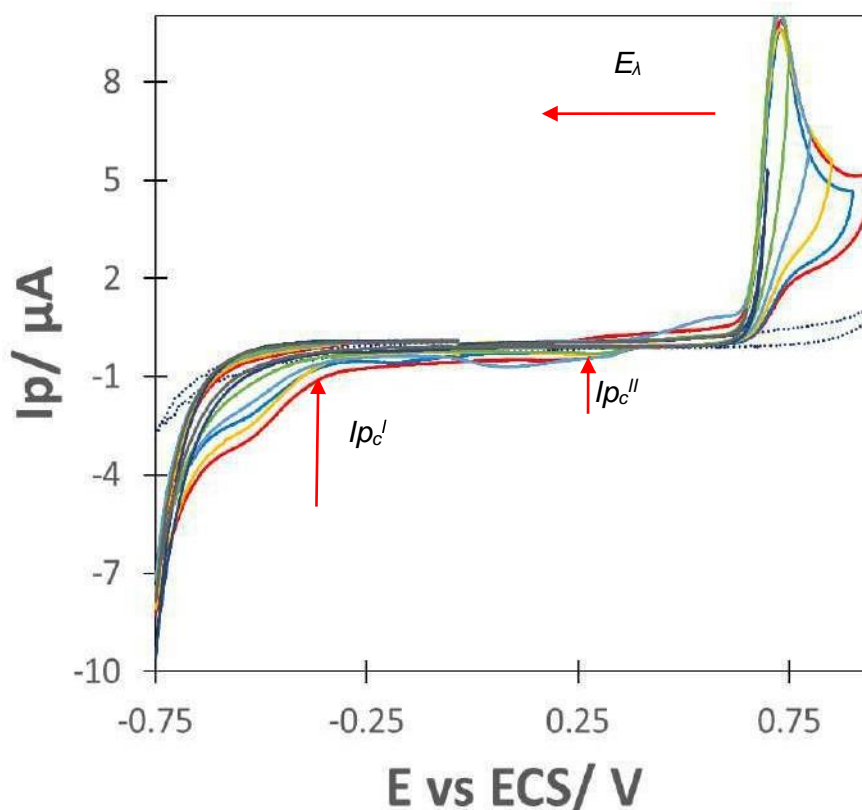
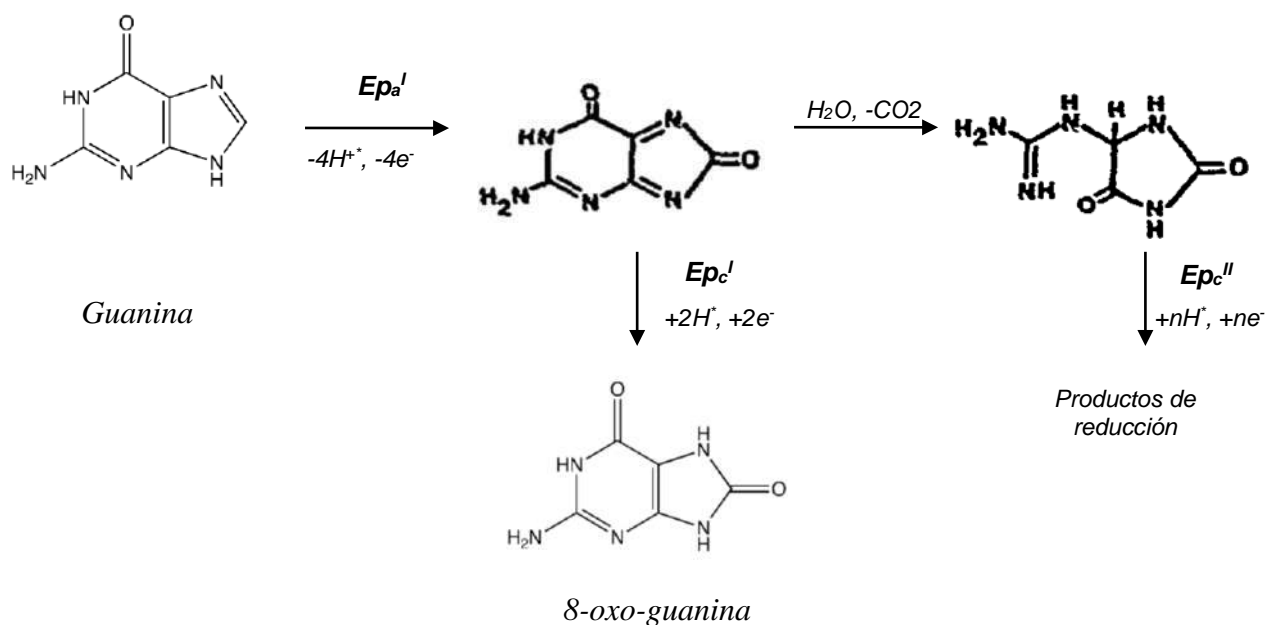


Figura 2. Voltamperometría cíclica a un solo ciclo de $[G] = 40 \mu M$ en buffer de fosfatos a fuerza iónica 0.1 M sobre un EPC a diferentes valores de E_λ . El barrido es a 100 mV s^{-1} a $(25.0 \pm 0.1) ^\circ C$. El registro punteado es el blanco.

Jang y colab. [9] reportan que las constantes de acidez (pKas) de la G en medio acuoso son 3.2 y 9.7 correspondientes a los equilibrios de disociación ácida: $H_2G^+ = HG + H^+$ y $HG = G^- + H^+$. De acuerdo con Rojas y colab. [10] la G en su forma neutra es la que predominaría a $pH = (7.020 \pm 0.001)$ siendo ésta la responsable de su electroactividad. Goyal y Dryhurst [11]

proponen que la G se oxida en un electrodo de grafito de forma irreversible mediante un mecanismo de $-4H^+$, $-4e^-$ lo cual podría explicar el $E_{pa}^I = 0.731$ V sobre el EPC. El producto de oxidación así formado se reduce a 8-oxo-guanina que para efectos de este trabajo correspondería al $E_{pc}^I = 0.311$ V. El $E_{pc}^{II} = -0.493$ V es probable que sea debido a la reducción de otro producto minoritario. Sin embargo, ésta última conclusión aun queda en debate en la literatura. El siguiente esquema detalla el mecanismo propuesto por Goyal y Dryhurst [11] y que en gran medida explica los resultados experimentales de este trabajo.



Para conocer si el transporte de materia asociado al proceso de oxidación localizado en un $E_{pa}^I = 0.731$ V está limitado por difusión o adsorción se hace un estudio a diferentes velocidades de barrido (Figura 3). En el inserto de la Figura 3 se muestra el gráfico de $\log I_p$ vs $\log v$ donde se muestra un comportamiento lineal con un valor de pendiente $k = 0.561$ y un $r^2 = 0.997$. Dado que la pendiente no es 0.5 típico de procesos limitados por difusión o de 1.0 para procesos de adsorción se concluye que el transporte de masa para la oxidación de G sobre un EPC es mixto [11]. Es interesante notar que cuando la velocidad de barrido se encuentra en un intervalo de (20 – 40) $mV s^{-1}$ el proceso de reducción a -0.493 V presenta una mejor definición lo cual da un panorama de la cinética lenta de dicho proceso de reducción

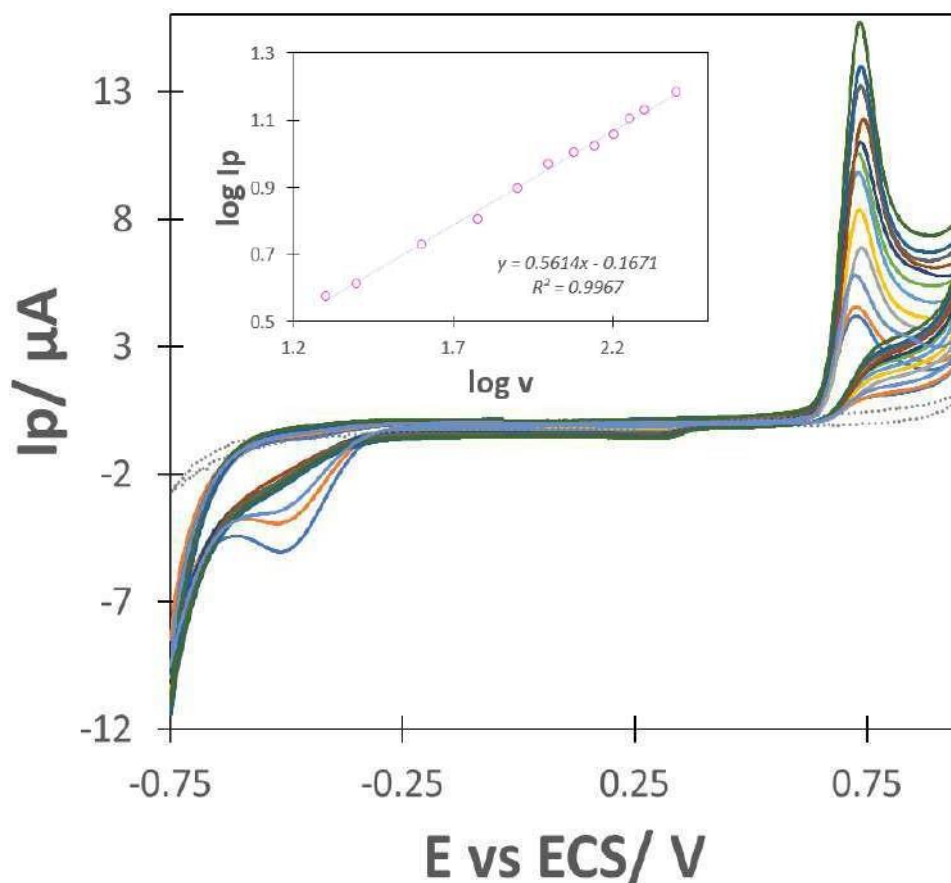


Figura 3. Voltamperometría cíclica a un solo ciclo de $[G] = 40 \mu\text{M}$ en buffer de fosfatos a fuerza iónica 0.1 M sobre un EPC a diferentes valores de velocidad de barrido. $T = (25.0 \pm 0.1) ^\circ\text{C}$. El registro punteado es el blanco.

Una vez conocidos los procesos redox de la G en medio amortiguado de fosfatos sobre un EPC a fuerza iónica 0.1 M se propone el diseño de una curva de calibrado. En la Figura 4 se muestran los voltamperogramas cíclicos de la G como una función de la concentración en un intervalo de concentraciones de (4 – 40) μM. En el inserto de la Figura 4 se muestra la dependencia lineal de la corriente de pico al $E_{p_a}^I = 0.731 \text{ V}$ como una función de la concentración de trabajo. Los parámetros analíticos sensibilidad, límite de detección (LOD) y límite de cuantificación (LOQ) se muestran en la Tabla 1. La ecuación que describe la linealidad del inserto de la Figura 4 es: $I_{p_a} = (0.2005 \pm 0.0084) \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} [G] + (-0.15 \pm 0.16) \mu\text{A}$ con un $r^2 = 0.998$.

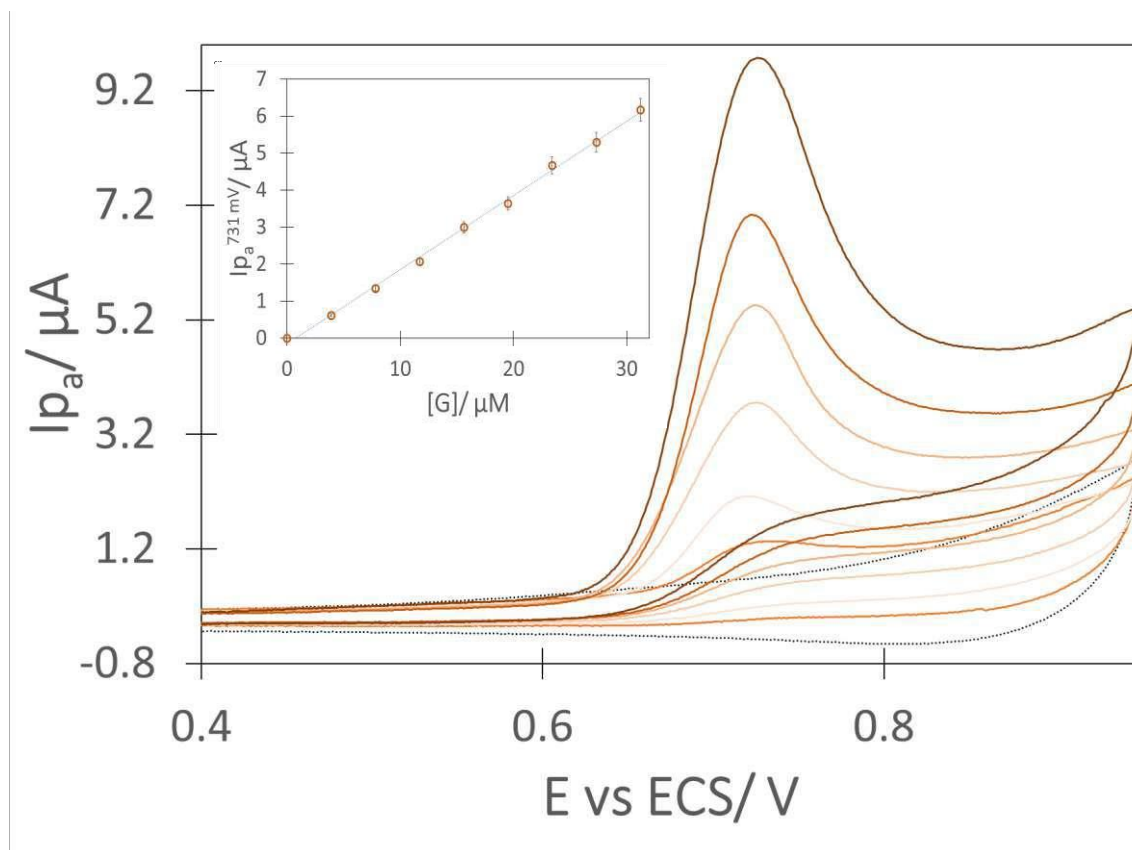


Figura 4. Voltamperometría cíclica a un solo ciclo a diferentes concentraciones de G en buffer de fosfatos a fuerza iónica 0.1 M sobre un EPC a 100 mV s^{-1} . $T = (25.0 \pm 0.1) \text{ }^\circ\text{C}$. El registro punteado es el blanco. El intervalo de concentraciones de trabajo fue de $(4 - 40) \text{ } \mu\text{M}$.

Tabla I. Parámetros analíticos de cuantificación de G sobre un EPC en medio acuoso $\text{pH} = 7$ por voltamperometría cíclica.

Electrodo	LOD (3s/m) / μM	LOQ (10s/m) / μM	Sensibilidad / $\mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$	Referencia
EPC	1.60 ± 0.07	5.33 ± 0.22	0.2005 ± 0.0084	<i>Este trabajo</i>
GCE modificado	0.51	N.R.	0.10	[5]

N.R. No Reporta

La Tabla 1 demuestra que el EPC en medio amortiguado de fosfatos puede ser usado para cuantificar a la G en un orden de magnitud de concentración de micromolar con un LOD, LOQ y sensibilidad que pueden competir con los electrodos convencionales modificados.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se pone en evidencia la utilidad del EPC para la caracterización y cuantificación electroquímica de la G en medio acuoso amortiguado con fosfatos a una fuerza iónica de 0.1 M sin la necesidad de utilizar y/o modificar electrodos de trabajo caros. Lo cual hace de esta metodología una estrategia original, económica, amigable con el medio ambiente y que consume poco tiempo lo cual es vital por ejemplo para la toma de decisiones en el área clínica.

5. AGRADECIMIENTOS

J. Martínez-Guerra externa su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada bajo la convocatoria 2021 Estancias Posdoctorales por México Modalidades 1 y 2, Modalidad: 1 para el desarrollo de este trabajo. M.T. Ramírez-Silva, A. Rojas-Hernández, M. Palomar-Pardavé y D.S. Guzmán-Hernández agradecen la distinción SNI. M.T. Ramírez-Silva y D.S. Guzmán-Hernández agradecen la cátedra CONACYT 2159. Los autores además agradecen a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por el espacio asignado y recursos para el desarrollo del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] E. Balanikas, A. Banyasz, T. Douki, G. Baldacchino, D. Markovitsi, *Accounts of Chemical Research*; **53**, 1511, (2020).
- [2] E. Palecek, *Nature*; **188**, 656, (1960).
- [3] A. Abbaspour, M. A. Mehrgardi, *Analytical Chemistry*; **76**, 5690 (2004).
- [4] H. Guo, T. Zhang, M. Wang, L. Sun, J. Zhang, M. Yang, F. Yang, N. Wu, W. Yang, *Colloids and Surfaces A*; **627**, 127195, (2021).

- [5] N. A. El-Maali, J. Wang, *Sensors and Actuators B: Chemical*; **76**, 211, (2001).
- [6] A. Weimann, D. Belling, H. E. Poulsen, *Nucleic Acids Research*; **30**, 1, (2002).
- [7] Y. M. Shih, M. Cooke, C. H. Pan, M. R. Chao, C. W. Hu, *Redox Biology*; **20**, 556 (2019).
- [8] M. T. Ramírez-Silva, M.E. Palomar-Pardavé, I. González, A. Rojas-Hernández. *Electroanalysis*; **7**, 184, (1995).
- [9] Y. H. Jang, W. A. Goddard III, K. T. Noyes, L. C. Sowers, S. Hwang, and D. S. Chung, *Journal of Physical Chemistry B*; **107**, 344, (2003).
- [10] A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, I. González, J. G. Ibañez, *Journal of Chemical Education*; **72**, 1099 (1995).
- [11] R. N. Goyal, G. Dryhurst, *Journal of Electroanalytical Chemistry*; **135**, **75**, (1982)
- [12] J. Martínez-Guerra, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, S. Corona-Avenidaño, D. S. Guzmán-Hernández, A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez-Silva, *ChemElectroChem*; **9**, 1, (2022).

IMPLEMENTACIÓN DE UN ELECTRODO DE GRAFITO DE LÁPIZ PARA LA DETECCIÓN A NIVEL TRAZA DE CD(II) Y PB(II) EN MEDIO ACUOSO

M. A. Saucedo Cañas, K. A. Carrasco Urrutia, M. Galicia García
Universidad Autónoma de Ciudad Juárez, Instituto de Ciencias Biomédicas
E-mail: al177364@alumnos.uacj.mx

RESUMEN

En este trabajo se fabricaron sensores electroquímicos utilizando minas comerciales de grafito HB #2 de 0.5 mm de diámetro como electrodos de trabajo para su aplicación en la determinación de Cd(II) y Pb(II) a nivel traza en medio acuoso. Los resultados de voltamperometría cíclica (CV) muestran que el electrodo posee un área superficial 2.58 mayor a la geométrica, en concordancia con las micrografías obtenidas por microscopía de barrido electrónico (SEM). Los electrodos de grafito de lápiz (PGE) presentan una respuesta voltamperométrica 0.82 veces la de un electrodo de carbono vítreo (GCE) en densidad de corriente. Se optimizaron electrolito soporte, potencial de preconcentración, tiempo de preconcentración, altura de pulso (P_H), ancho de pulso (P_W) y altura de paso (S_H) para determinar por voltamperometría de onda cuadrada de redisolución anódica (ASSWV) Cd(II) y Pb(II). Se construyó una curva de calibración en un intervalo de concentraciones de 0.8 a 100 mg L⁻¹ con los parámetros optimizados y se encontraron 2 intervalos lineales para cada analito, se calcularon límites de detección (LOD) y límites de cuantificación (LOQ). Los LOD para los intervalos lineales de menor concentración fueron 1.107 mg L⁻¹ para Cd(II) y 0.946 mg L⁻¹ para Pb(II).

Palabras Clave: Plomo(II), cadmio(II), detección electroquímica, electrodo de lápiz.

1. INTRODUCCIÓN

El cadmio(II) y el plomo(II) son iones de metales pesados que tiene la capacidad de ocasionar daños a la salud. Dentro de las afecciones que estos pueden llegar a producir se encuentran la intoxicación por la exposición aguda u otras derivadas de la exposición crónica a bajas concentraciones, como el enfisema pulmonar, el incremento del riesgo de padecer cáncer de pulmón, próstata, riñón y páncreas [1]. La exposición a plomo en la etapa de gestación o durante la infancia desencadena problemas en el desarrollo del sistema nervioso, que suelen tener como consecuencia la disminución del coeficiente intelectual del infante [2].

Estos metales han tenido diversos usos a lo largo de la historia, habiendo sido utilizados ampliamente en la industria durante las décadas pasadas para la fabricación de componentes electrónicos, baterías y pinturas [3]; teniendo como consecuencia el aumento de sus concentraciones en aguas y suelos, debido al mal manejo de aguas residuales [1]. En la actualidad el uso de estos metales en la industria ha ido en declive, pero no se ha abandonado del todo. Debido a sus efectos adversos sobre la salud y a su amplio uso industrial, ha habido la necesidad de generar legislación que asegure el monitoreo constante de las concentraciones de estos iones en aguas de consumo humano, de riego, de reúso y residuales [4, 5, 6, 7].

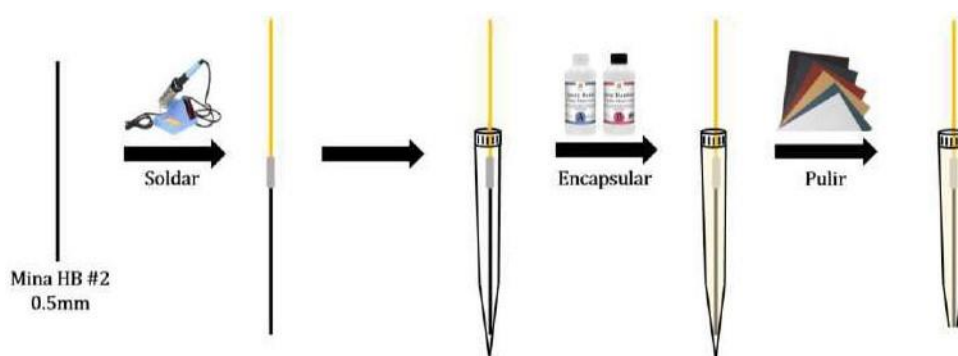
Los electrodos de grafito de lápiz (PGE) han atraído interés en el ámbito de la detección y cuantificación de metales pesados debido al bajo costo, fácil preparación y potencial de modificación [8]. Sin embargo, poco se ha reportado respecto a las capacidades de estos electrodos previo a su modificación, por lo que es relevante proporcionar datos que sirvan para evaluar si las modificaciones realizadas sobre estos electrodos generan mejoras significativas a su desempeño. Los objetivos de este trabajo son proporcionar una metodología para la fabricación de los PGE, caracterizar los electrodos fabricados e implementarlos para la detección simultánea de Cd(II) y Pb(II) en medio acuoso.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Fabricación de electrodos

Se fabricaron 5 electrodos de trabajo utilizando como material de electrodo minas comerciales de grafito HB #2 de 0.5 mm de diámetro, estas se lavaron en ultrasonido por triplicado con acetona, etanol y agua destilada durante 10 min, y se dejaron secar al aire. Se soldó un alambre de cobre a las minas de grafito haciendo uso de un cautín y soldadura convencional de estaño. Se preparó resina epóxica y se llenaron puntas de micropipeta de 1000 μ L como moldes, en los que posteriormente se introdujo la mina de grafito soldada al alambre de cobre y se dejó curar de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Se lijaron las puntas de los moldes con una lija del #600, hasta que se hubo expuesto la sección transversal de la barra de grafito, posteriormente se pulió el electrodo con lijas del #1200, y con un paño y suspensión de alúmina de 5 μ m.

Figura 1. Proceso de fabricación de los PGE.



2.2. Caracterización Morfológica y elemental

Dos de los electrodos fabricados se lijaron hasta que su altura fue de 2 cm, se pulieron con la suspensión de alúmina y se sometieron a ultrasonido en agua destilada por 5 min. Estos electrodos fueron analizados por SEM y EDS.

2.3. Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron usando un potenciostato VSP-300 Bio-Logic Science Instruments® controlado por medio del software EC-Lab® V.10.32 y tubos de polipropileno de 50 mL como celdas electroquímicas con arreglo de tres electrodos, con un electrodo de platino y un electrodo de calomel saturado (SCE), como contraelectrodo y referencia.

2.3.2. *Caracterización electroquímica*

La caracterización de los electrodos fabricados por voltamperometría cíclica (CV) y por espectro de impedancia electroquímica (EIS) se llevó a cabo empleando una disolución de ferrocianuro de potasio ($K_4[Fe(CN)_6]$) 5 mM, ferricianuro de potasio ($K_3[Fe(CN)_6]$) 5 mM y cloruro de potasio (KCl) 0.1 M. Las voltamperometrías cíclicas se realizaron entre -0.2 y 0.6 V vs SCE a distintas velocidades de barrido (50, 100, 200, 300, 400, 500, 600, 700, 800 mVs^{-1}), se determinó la corriente pico anódica y catódica y se calculó el área electroactiva empleando la ecuación de Randles-Sevcik. Se corrieron espectros de impedancia electroquímica entre 10 mHZ y 6000 KHz imponiendo una amplitud sinusoidal de 10mA, a los espectros obtenidos se les ajustó un circuito equivalente que consta de dos resistencias, un capacitor y un elemento de fase constante por medio del software EC-Lab® V.10.32 y se obtuvieron parámetros eléctricos.

2.3.3. *Electroquímica analítica*

Se prepararon 50 mL de soluciones de Cd(II) y Pb(II) 1000 $mg L^{-1}$ empleando como sales precursoras $CdCl_2$ y $Pb(NO_3)_2$ disueltas en agua destilada. Se prepararon soluciones electrolíticas de ácido nítrico (HNO_3) 0.1 M, ácido sulfúrico (H_2SO_4) 0.1 M, ácido clorhídrico (HCl) 0.1 M, cloruro de potasio (KCl) 0.1 M y buffer de acetatos 0.1 M a pH 4.6. Usando las soluciones de 1000 $mg L^{-1}$ de Cd(II) y Pb(II) y los distintos electrolitos se prepararon soluciones de Cd(II) y Pb(II) a 10 $mg L^{-1}$ de ambos iones.

Se corrieron voltamperometrías de onda cuadrada de redisolución anódica (ASSWV) por triplicado en las soluciones 10 $mg L^{-1}$ antes mencionadas, empleando 60 s como tiempo de preconcentración a -1 V vs SCE, de -1 a -0.3 V vs SCE con alto de pulso (P_H) de 25 mV, ancho de pulso (P_W) de 50 ms y altura de paso (S_H) de 10 mV; se seleccionó el electrolito que presentó la mejor respuesta para el resto de los experimentos. La secuencia experimental para todos los ensayos electroanalíticos constó de una ASSWV, una cronoamperometría a 1 V vs SCE durante 1 min (CA), 30 s de tiempo de equilibrio (TE), ASSWV, CA, TE, ASSWV, CA.

Se preparó una solución de Cd(II) y Pb(II) 1 mg L^{-1} usando como electrolito soporte HCl 0.1 M. Se optimizó el potencial de preconcentración, el tiempo de preconcentración, P_H , P_W y S_H graficando la variable a optimizar vs I_p . Se prepararon soluciones de Cd(II) y Pb(II) a 0.8, 1, 2.5, 5, 10, 15, 30, 50, 70, 85 y 100 mg L^{-1} , se realizaron mediciones empleando ASSVW por triplicado y se generó una curva de calibración (I_p vs concentración) para estos iones.

2.4. Análisis de datos

Los datos obtenidos se analizaron haciendo uso del software Excel en su versión 2204. Se ajustaron modelos lineales a los datos y se obtuvieron parámetros estadísticos (desviación estándar, pendiente, intercepto y coeficiente de determinación) por medio de regresiones lineales a un intervalo de confianza (α) del 95%. Se calcularon LOD y LOQ para la curva de calibración haciendo uso de la desviación estándar de la regresión y la pendiente de la recta ajustada a los datos obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las micrografías obtenidas por SEM muestran que las minas de grafito empleadas se componen de hojuelas de grafito, lo que genera un relieve accidentado, llegando a formar cavidades como aquellas que se pueden observar a 5,000 aumentos (Figura 2). La superficie del electrodo dista de ser plana y, debido a este hecho, aparentemente presenta un área superficial real superior a la geométrica.

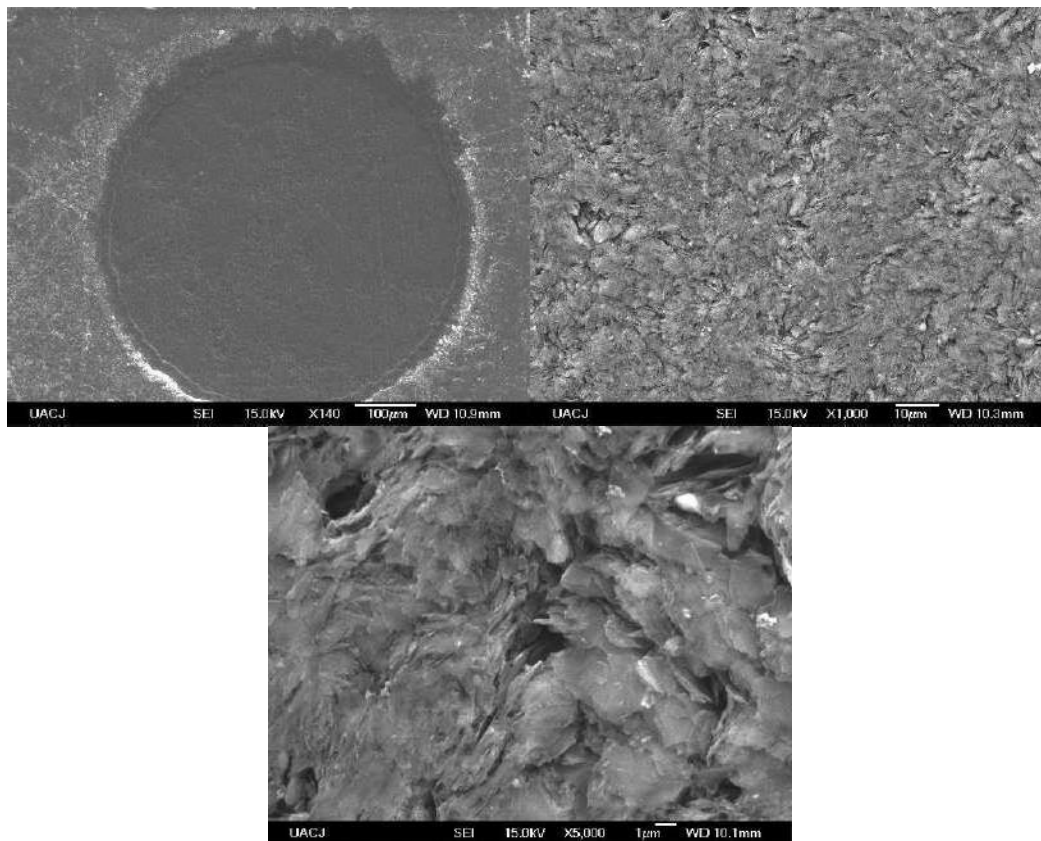
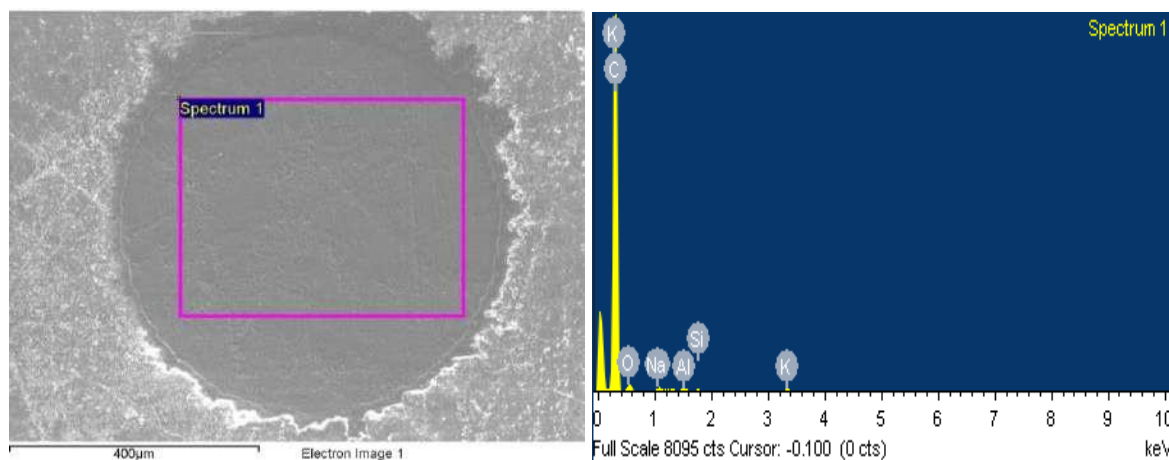


Figura 2. Micrografías de PGE obtenidas por SEM a 140, 1,000 y 5,000 aumentos.

Los análisis elementales obtenidos por EDS muestran que los electrodos fabricados se encuentran constituidos mayormente de carbono, pero presentan otros elementos como Na, K, Mg, Ca, Al, Si y Cl, lo que sugiere el uso de arcillas durante el proceso de fabricación de las minas de grafito.



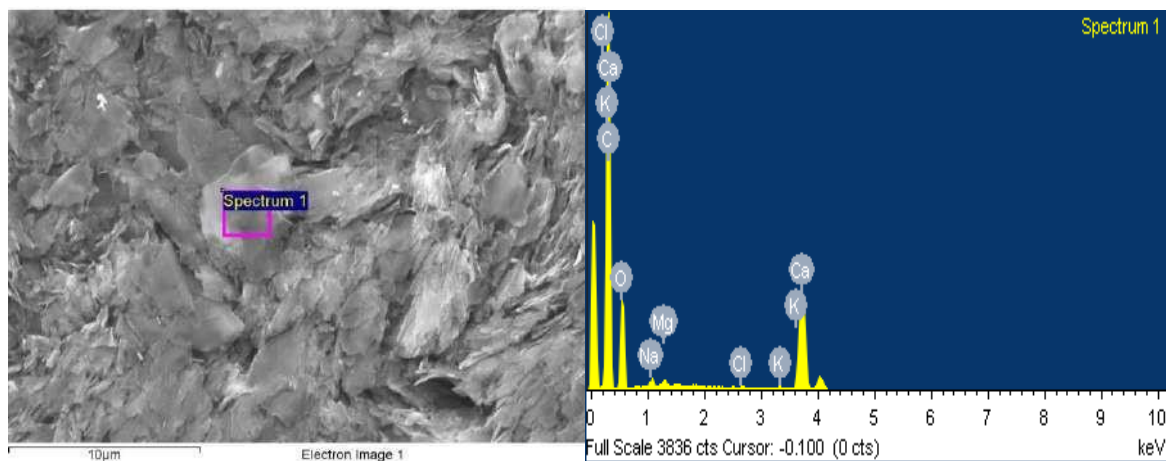


Figura 3. Áreas del PGE analizada por EDS a 140 y 5,000 aumentos.

Tabla I. Composición elemental superficial del PGE obtenida por EDS a 140 aumentos.

Elemento	%Peso	%Atómico
C	93.42	95.32
O	5.55	4.25
Na	0.36	0.19
Al	0.10	0.05
Si	0.08	0.03
K	0.48	0.15

Por medio de CV a distintas velocidades de barrido (Figura 4) se obtuvieron las curvas de corriente pico anódica (i_{pa}) y catódica (i_{pc}) vs raíz cuadrada de la velocidad de barrido (Figura 4 Inserto), la dependencia lineal que se presenta sugiere que el proceso está controlado por difusión.

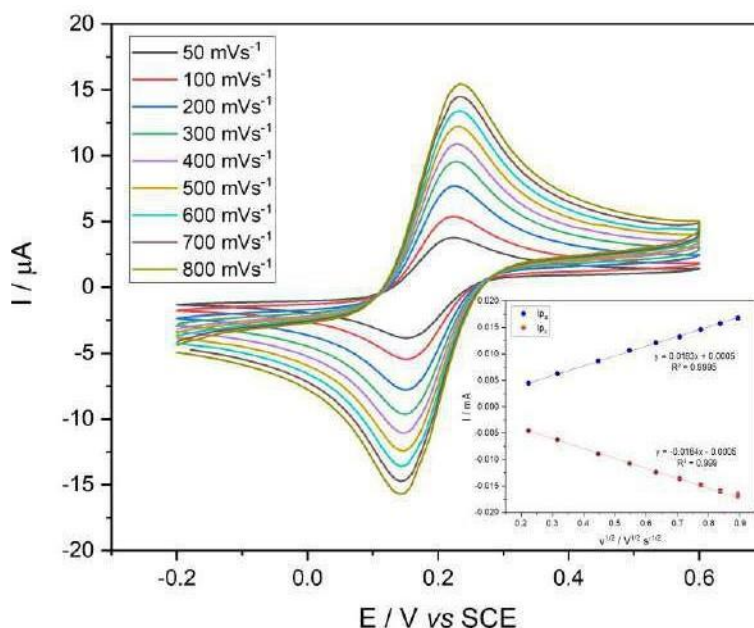


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas a distintas velocidades de barrido en $[\text{FeCN}]^{3/4}$ 5 mM en KCl 0.1 M con PGE como electrodo de trabajo. Inserto: Curvas de i_{p_a} e i_{p_c} vs raíz de la velocidad de barrido.

La pendiente de curva de la corriente anódica se utilizó para calcular el área electroactiva promedio del PGE ($n=3$) por medio de la ecuación de Randles-Sevcik (Ecuación 1).

$$i_p = 2.69 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A D^{\frac{1}{2}} C v^{\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Donde i_p es la corriente pico en amperios, n es el número de electrones transferidos en el proceso (1), D es el coeficiente de difusión de la especie ($7.2 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), C es la concentración en mol cm^{-3} (5 mol cm^{-3}), v es la velocidad de barrido en V s^{-1} y A el área electroactiva en cm^2 . Se encontró que el área electroactiva promedio del PGE es $5.068 \times 10^{-3} \pm 1.243 \times 10^{-4} \text{ cm}^2$, un valor 2.58 veces mayor al de su área geométrica, $1.964 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$, dato que es respaldado por las micrografías del relieve del electrodo observado por SEM (Figura 2).

Se comparó la corriente por unidad de área, densidad de corriente (j), obtenida empleando un electrodo de carbono vítreo (GCE) contra la obtenida usando un PGE como electrodo de

trabajo (Figura 5) y se encontró que este último presenta una densidad de corriente 0.82 veces la del GCE.

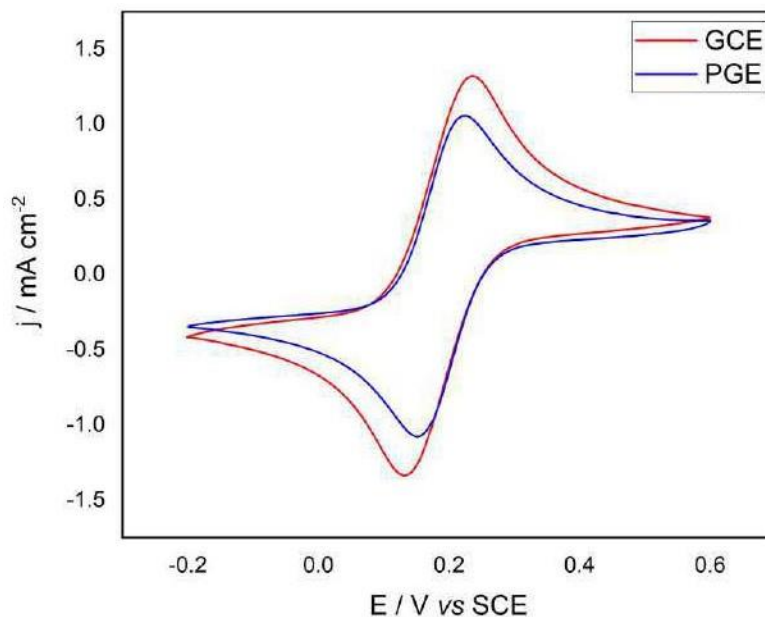


Figura 5. Voltamperometrías cíclicas normalizadas a 100 mV s^{-1} en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3/4-}$ 5 mM en KCl 0.1 M con PGE y GCE como electrodos de trabajo.

Se obtuvieron los espectros de impedancia electroquímica para el PGE y el GCE (Figura 6) con la finalidad de obtener la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) para ambos electrodos.

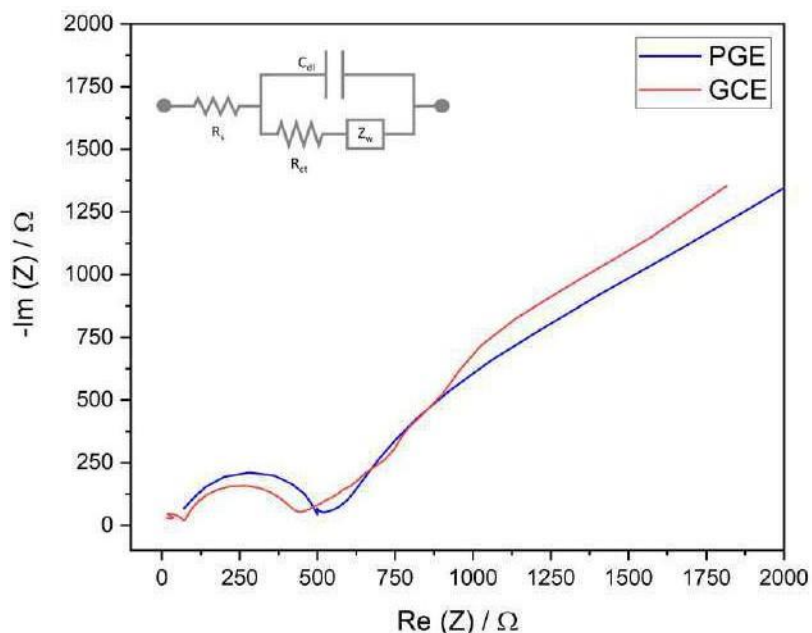


Figura 6. Espectros de impedancia electroquímica obtenidos en $[\text{FeCN}]^{3/4}$ 5 mM en KCl 0.1 M con PGE y GCE como electrodos de trabajo. Inserto: Circuito equivalente ajustado a los datos obtenidos.

A los espectros de impedancia obtenidos para ambos electrodos se les ajustó el circuito equivalente de Randles presente en la Figura 5, por medio del cual se obtuvieron los valores de la resistencia de la solución (R_s), capacitancia de la doble capa (C_{dl}), resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) e impedancia de Warburg (Z_w). El PGE presenta una R_{ct} 1.18 veces la del GCE, sin embargo, en el mismo orden de magnitud, y una capacitancia tres órdenes de magnitud menor. Los resultados indican que es ligeramente más complicado llevar a cabo reacciones de transferencia de carga empleando el PGE como electrodo de trabajo debido a su R_{ct} más alta y que este acumula menor carga en su superficie, debido a que presenta una capacitancia remarcablemente menor que la del GCE.

Tabla II. Parámetros eléctricos para PGE y GCE obtenidos por ajuste de circuito equivalente a curvas de EIS.

Electrodo	Parámetros eléctricos			
	R_s (Ω)	C_{dl} (μF)	R_{ct} (Ω)	Z_w ($k\Omega s^{-1/2}$)
GCE	80.01	0.2244	353.5	357.6
PGE	66.29	0.3205×10^{-3}	417.4	15738

Se probaron distintos electrolitos soporte (HCl 0.1 M, H₂SO₄ 0.1 M, HNO₃ 0.1 M, KCl 0.1 M y buffer de acetatos 0.1 M a pH 4.6) (Figura 7). Se encontró que en KCl no se presentan picos apreciables para ninguna de las dos especies de interés, y que en HNO₃ al potencial de preconcentración seleccionado se presenta la descomposición del medio, enmascarando el pico para Cd(II), por lo que se descartó el uso de estos electrolitos. En H₂SO₄ se presentan ambos picos, sin embargo la corriente obtenida para Cd(II) es baja. El buffer de acetatos y el HCl presentan señales bien definidas para ambos iones, pero debido a la mayor magnitud de la corriente empleando el segundo como electrolito soporte, este se seleccionó como electrolito soporte para el resto de los experimentos.

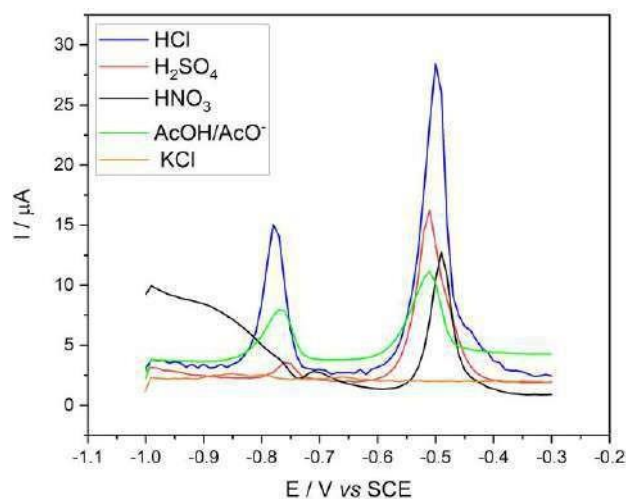


Figura 7. ASSWV ($E_{dep} = -1$ V, $t_{dep} = 60$ s, $P_H = 25$ mV, $P_W = 50$ ms, $S_H = 10$ mV) empleando un PGE en distintos electrolitos soporte a concentraciones de Cd(II) y Pb(II) de 10 mg L^{-1} .

Se evaluó el efecto del potencial de preconcentración sobre la corriente obtenida para ambos analitos (Figura 8) la corriente obtenida contra el potencial aplicado. Se encontró que a potenciales iguales o superiores a -0.85 V la corriente registrada para Cd(II) es nula, sugiriendo que a estos potenciales la deposición de Cd sobre la superficie del electrodo no se encuentra favorecida o que la cantidad depositada es muy pequeña para dar una señal de redisolución medible. La corriente más alta para ambos iones se registró empleando -1 V como potencial de preconcentración.

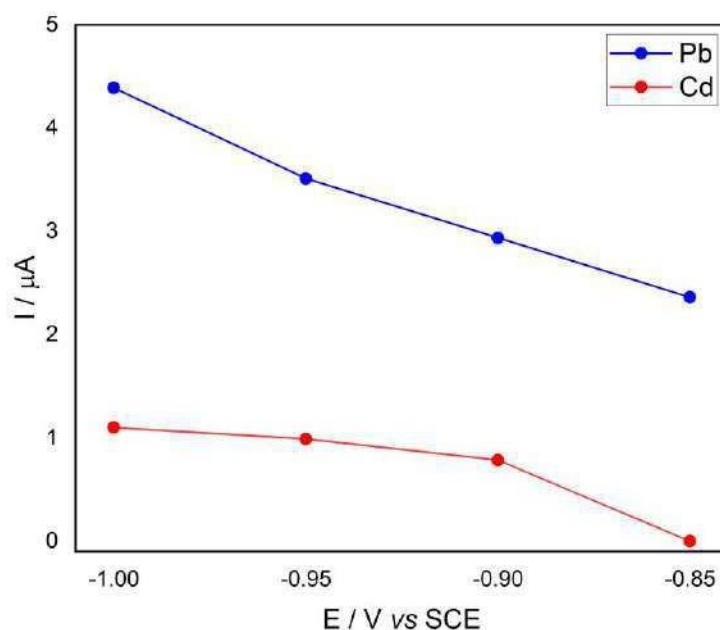


Figura 8. Optimización del potencial de preconcentración para ASSWV ($t_{\text{dep}}= 60$ s, $P_H= 25$ mV, $P_W= 50$ ms, $S_H= 10$ mV) a concentraciones de Cd(II) y Pb(II) de 1 mg L^{-1} .

Se evaluó el efecto del tiempo de preconcentración sobre la corriente obtenida para ambos analitos (Figura 9). Se encontró que bajo las condiciones experimentales no se registra una señal para Cd(II) de no aplicarse un tiempo de preconcentración igual o superior a 10 s. El tiempo de preconcentración puede ajustarse según el intervalo de concentraciones a medir, si las determinaciones se realizarán a concentraciones bajas es preferible emplear tiempos de preconcentración largos con el fin de obtener mayores señales, a concentraciones altas es prudente emplear tiempos de preconcentración cortos para prevenir la saturación del electrodo.

Para el resto de los experimentos se tomó 1 min como tiempo de preconcentración para optimizar tiempos de análisis.

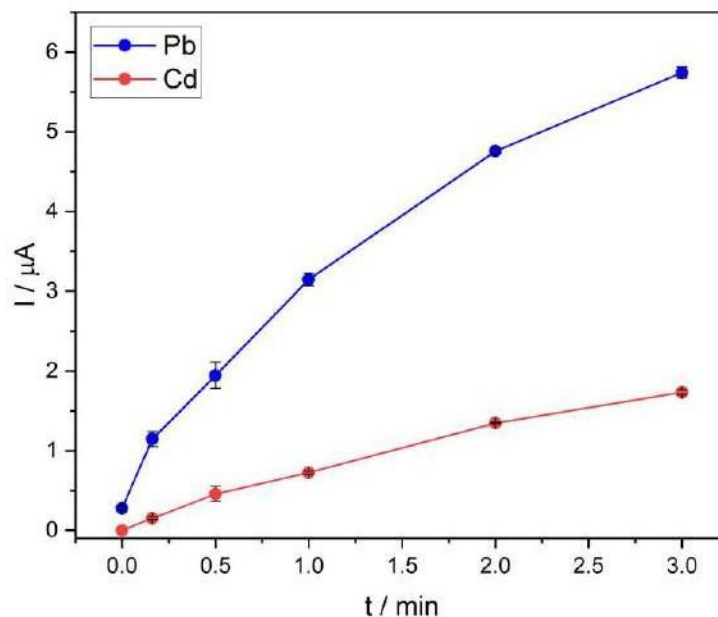


Figura 9. Optimización del tiempo de preconcentración para ASSWV ($E_{\text{dep}} = -1$ V, $P_H = 25$ mV, $P_W = 50$ ms, $S_H = 10$ mV) a concentraciones de Cd(II) y Pb(II) de 1 mg L^{-1} .

Se evaluó el efecto de la altura de pulso (P_H), ancho de pulso (P_W) y alto de paso (S_H) sobre la corriente obtenida para ambos iones (Figura 10). Se encontraron como valores óptimos de estos parámetros P_H de 25 mV, P_W de 50 ms y S_H de 10 mV, debido a que proporcionaron menores desviaciones estándar, mayor separación de picos, menor ancho de pico y mejores corrientes.

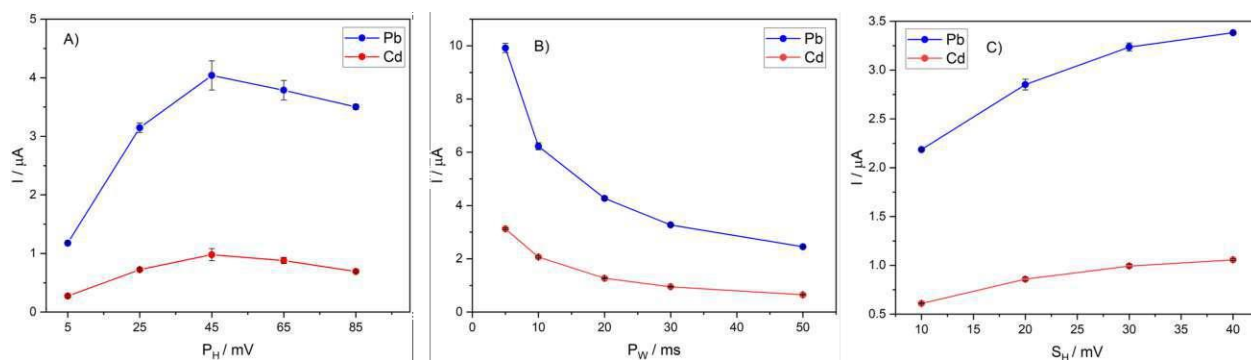


Figura 10. Optimización de P_H , P_W y S_H para ASSWV ($E_{\text{dep}} = -1 \text{ V}$ y $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$) a concentraciones de Cd(II) y Pb(II) de 1 mg L^{-1} .

Se realizó una curva de calibración por ASSWV simultánea para Cd(II) y Pb(II) entre 0.8 y 100 mg L^{-1} (Figura 11). Se encontró que bajo las condiciones experimentales existen dos intervalos lineales para cada analito y que a una concentración de 100 mg L^{-1} para ambos iones se representa una reducción en la corriente, misma que se asocia a la saturación del electrodo. Para Cd(II) los intervalos lineales van de 0.8 a 10 mg L^{-1} y de 15 a 85 mg L^{-1} , mientras que para Pb(II) van de 0.8 a 30 mg L^{-1} y de 30 a 85 mg L^{-1} .

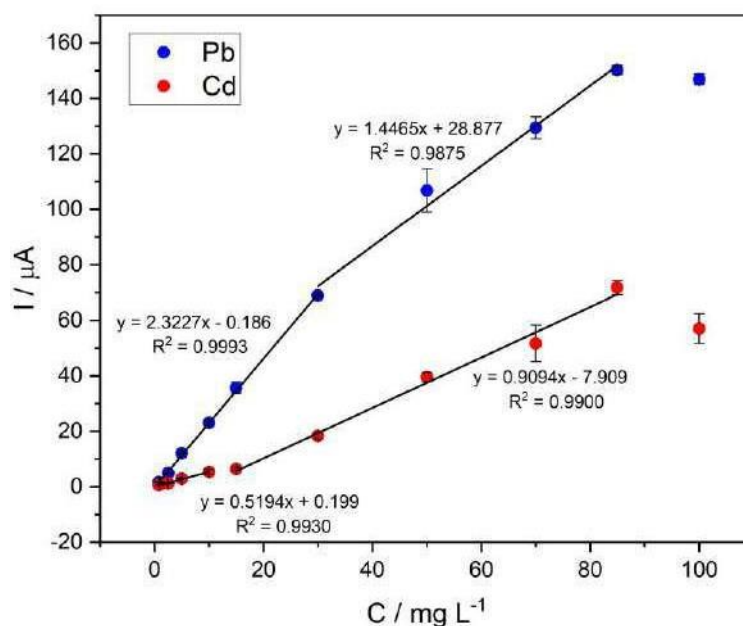


Figura 11. Curva de calibración por ASSWV ($E_{\text{dep}} = -1 \text{ V}$, $t_{\text{dep}} = 60 \text{ s}$, $P_H = 25 \text{ mV}$, $P_W = 50 \text{ ms}$, $S_H = 10 \text{ mV}$) empleando un PGE como electrodo de trabajo. Cd(II) y Pb(II) 0.8, 1, 2.5, 5, 10, 15, 30, 50, 70, 85 y 100 mg L^{-1} en HCl 0.1 M.

Se obtuvieron los parámetros analíticos para los intervalos lineales antes mencionados (Tabla III), LOD y LOQ se calcularon de acuerdo con las ecuaciones 2 y 3. Donde s es la desviación estándar de la regresión y m la pendiente de esta.

$$LOD = \frac{3s}{m} \quad (2)$$

$$LOQ = \frac{10s}{m} \quad (3)$$

Los LOD de los intervalos lineales más bajos fueron 1.107 y 0.946 mg L⁻¹ para Cd(II) y Pb(II) respectivamente, siendo el segundo útil para la determinación de plomo en aguas de riego de áreas verdes, aguas residuales descargadas a alcantarillado urbano o municipal y de aguas tratadas para reúso en servicios al público donde los límites máximos permisibles son 1, 2 y 1 mg L⁻¹ respectivamente [5, 6, 7]. Mientras que los LOQ de los intervalos lineales de mayores concentraciones 33.071 y 32.934 mg L⁻¹ son útiles para determinaciones de plomo en contextos industriales como los baños de electrodeposición de plomo en la fabricación de componentes electrónicos.

Tabla III. Parámetros analíticos para la determinación simultánea de Cd(II) y Pb(II) por ASSWV con PGE como electrodo de trabajo.

Analito	Rango lineal (mg L ⁻¹)	R ²	LOD (mg L ⁻¹)	LOQ (mg L ⁻¹)
Cd(II)	0.8 - 10	0.9930	1.107	3.692
	15 - 85	0.9900	9.921	33.071
Pb(II)	0.8 - 30	0.9993	0.946	3.154
	30 - 85	0.9875	9.880	32.934

4. CONCLUSIONES

Los sensores PGE son sencillos de construir, de bajo costo y de respuestas voltamperométricas comparables a las de electrodos tradiciones como el GCE, obteniendo 0.82

veces su corriente por unidad de área. Los PGE fabricados poseen una superficie accidentada que da lugar a un área superficial mayor a la geométrica, 2.58 veces mayor de acuerdo con lo aquí reportado. La resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) entre un PGE y un GCE se encuentra dentro del mismo orden de magnitud, 417.4 y 353.5 Ω respectivamente. Se observó que los PGE permiten la detección y cuantificación simultánea de Cd(II) y Pb(II) en medio acuoso a nivel traza, obteniendo límites de detección de 1.107 y 0.946 mg L⁻¹ para concentraciones bajas.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al laboratorio de electroquímica ambiental de la Universidad Autónoma de Ciudad Juárez por su apoyo en el desarrollo de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] D. E. Keil, J. Berger-Ritchie, G. A. McMillin. *Laboratory Medicine*, **42**, 735, (2011).
- [2] Kuang, W., Chen, Z., Shi, K., Sun, H., Li, H., Huang, L., & Bi, J. *Environment International*, **145**, (2020).
- [3] Baloch, S., Kazi, T. G., Baig, J. A., Afridi, H. I., & Arain, M. B. *Science of The Total Environment*, **720**, (2020).
- [4] SSA1. *Diario Oficial de la Federación*, **PROY-NOM-127-SSA1-2017**, (2017).
- [5] ECOL. *Diario Oficial de la Federación*, **NOM-003-ECOL-1997** (1997).
- [6] SEMARNAT. *Diario Oficial de la Federación*, **NOM-001-SEMARNAT-2021** (2021).
- [7] ECOL. *Diario Oficial de la Federación*, **NOM-002-ECOL-1996**, (1997).
- [8] P. Annu, S. Sharma, R. Jain, A. N. Raja. *Journal of The Electrochemical Society*, **167**, (2019).

ESTIMACIÓN DE INCERTIDUMBRE DE LAS MEDICIONES Y SU IMPORTANCIA EN LA ELECTROQUÍMICA: CASO ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA

A. Rodríguez-López¹, D. Campo^{1,2}, F.E. Mercader-Trejo¹, J. C. González-Olvera¹,
C. A. Romero-Beltrán², J.J. Cabrera-López², R. Antaño-López³,
E.R. Larios-Durán⁴, A. Alvarez-López⁵.

¹Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui. Querétaro, México.

²Universidad Autónoma de Occidente. Cali, Colombia.

³Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica. Querétaro, México.

⁴CUCEI, Universidad de Guadalajara. Jalisco, México.

⁵Universidad Autónoma de Querétaro. Querétaro, México.

E-mail: arodriguez@upsrj.edu.mx

RESUMEN

Favor de no modificar columnas, márgenes, interlineados, tamaños de letra, ni otro elemento de este formato. Lo anterior, permitirá que todas las contribuciones en la publicación final sean profesionales y consistentes. Para mayor facilidad sobrescriba en el texto de la presente plantilla, esto permitirá que su texto se ajuste automáticamente a los lineamientos solicitados por el Comité editorial del congreso. Ejemplo de la lista de autores: J. M. Marquez Vázquez¹, M. A. Pérez Hernández², K. Gomez^{3*}. Los trabajos que no se ajusten a la presente plantilla no serán considerados para su publicación en las memorias.

Palabras Clave: Incertidumbre, Electroquímica, Impedancia.

1. INTRODUCCIÓN

La incertidumbre de las mediciones es, por definición, un parámetro no negativo que caracteriza la dispersión de los valores atribuidos a un mensurando, a partir de la información que se utiliza [1], es decir, nos permite estimar la confiabilidad de los resultados en cuanto a precisión y exactitud. Un cálculo adecuado nos permite identificar un intervalo en donde podríamos encontrar un valor de alguna característica de importancia. Nos permite también, identificar numéricamente en que parte del proceso de medición tenemos menos control, manifestándose en valores de incertidumbres mayores.

Existen algunas guías en la literatura que pueden aplicarse a cualquier tipo de medición [2]. Si utilizamos métodos normalizados, por ejemplo en análisis de agua, es común encontrar que los resultados de las mediciones involucran un valor de incertidumbre, es decir, ya existe una cierta naturalidad en el cálculo de esta parámetro. En las mediciones electroquímicas no es el caso, no existen guías internacionales ni aproximaciones de los proveedores, si el usuario de estas técnicas desea realizar este ejercicio, debe recurrir a guías genéricas y a su *expertise* en el tema.

Al referirnos a las técnicas electroquímicas, existen diversas formas de clasificarlas, incluso de llamarles, sin embargo, los autores consideran que las más utilizadas son cronoamperometría, voltamperometría y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). En todas las técnicas es posible realizar un ejercicio de estimación de incertidumbre, sin embargo, el primer paso para estimarla es definir el mensurando, es decir, qué es lo que deseo medir, en el caso de EIS, a partir de las mediciones y realizando algunos ajustes es posible identificar valores de resistencia, capacitancia e inductancia asociados a parámetros físicos o biológicos que nos permiten tomar decisiones y acciones.

En este trabajo se pone de manifiesto la importancia de la estimación de incertidumbre en mediciones, haciendo incapié en las medidas electroquímicas, y se presenta un ejercicio del cálculo de incertidumbre en mediciones de EIS.

2. Metodología

2.1. Estimación de incertidumbre de las mediciones

La Guía para Estimación de la Incertidumbre (GUM) establece una serie de etapas:

- Establecer el modelo de medición,
- Realizar cálculos de incertidumbres estándar,
- Combinar las incertidumbres estándar,
- Determinar la incertidumbre expandida y
- Reportar el valor.

Como resultado de este proceso, se obtiene el mejor estimador con su incertidumbre asociada. Las implicaciones de la incertidumbre son diversas, se muestra una situación hipotética de acuerdo a la Guía para demostrar conformidad de acuerdo a especificaciones [3].

2.2. Incertidumbre en mediciones de EIS

Se realiza un cálculo de estimación de incertidumbre, y se analizan las implicaciones de un valor sobre o sub-estimado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra un esquema del proceso que debe seguirse para calcular la incertidumbre de medida.

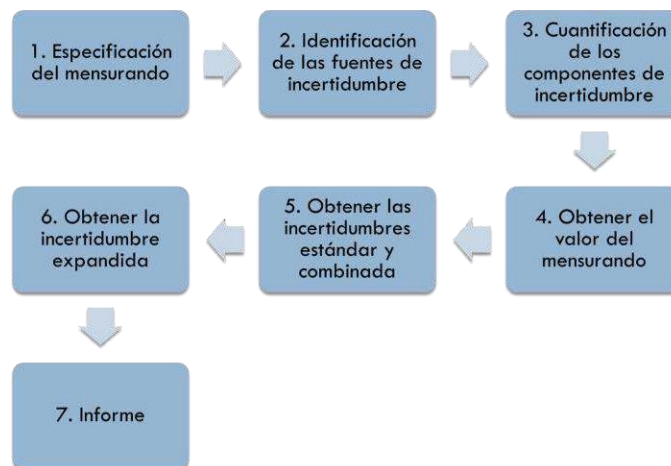


Figura 1.- Proceso para estimar la incertidumbre de medida.

Estos pasos los podemos establecer claramente en la mayoría de las magnitudes físicas, sin embargo, al adentrarnos en la química se presentan problemas desde el inicio, al momento de identificar que es lo que estamos midiendo, por ejemplo, no es suficiente que indiquemos que mediremos Arsénico en agua, es importante indicar cuál Arsénico y en qué tipo de agua, un caso sería Arsénico total en agua residual.

En la propia definición de incertidumbre se indica que está en función de “... la información que se utiliza.”, lo que indica que efectivamente están involucrados diversos componentes. Esto significa que podemos hacer más de un tipo de estimación de incertidumbre para un mismo mensurando, dependiendo del background del encargado de la medición, de la disponibilidad de información en literatura o de que tantos documentos tenemos disponibles. Ésta última contribución, los documentos disponibles, resulta importante en las mediciones electroquímicas, pues aparentemente los instrumentos son calibrados en fábrica, sin embargo, es complicado obtener el documento de Certificado de calibración, en donde se indicaría la incertidumbre del instrumento, y en algunos casos, no se muestran todos los datos que debería incluir.

Una forma de identificar las magnitudes de influencia consiste en acomodarlos en un diagrama, siendo el más importante el de Ishikawa. En la figura 2 se presenta un esquema de Ishikawa para la medición de una resistencia por bioimpedancia.

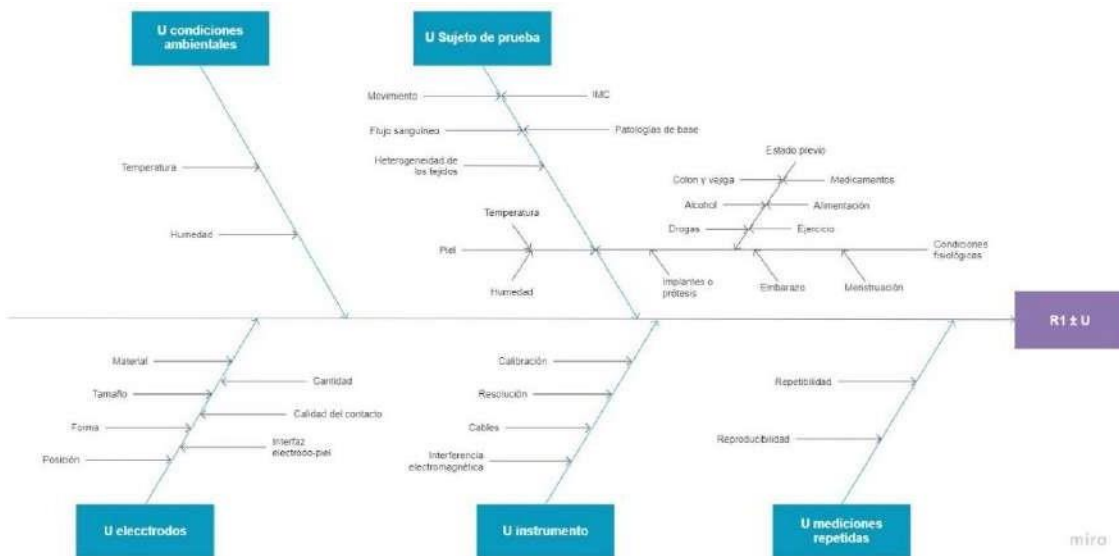


Figura 2.- Diagrama de Ishikawa considerando todas las posibles fuentes de incertidumbre

en una medición de bioimpedancia.

El resultado de la estimación de incertidumbre es importante en la toma de decisiones. Esto lo podemos evidenciar con la figura 3 [3].

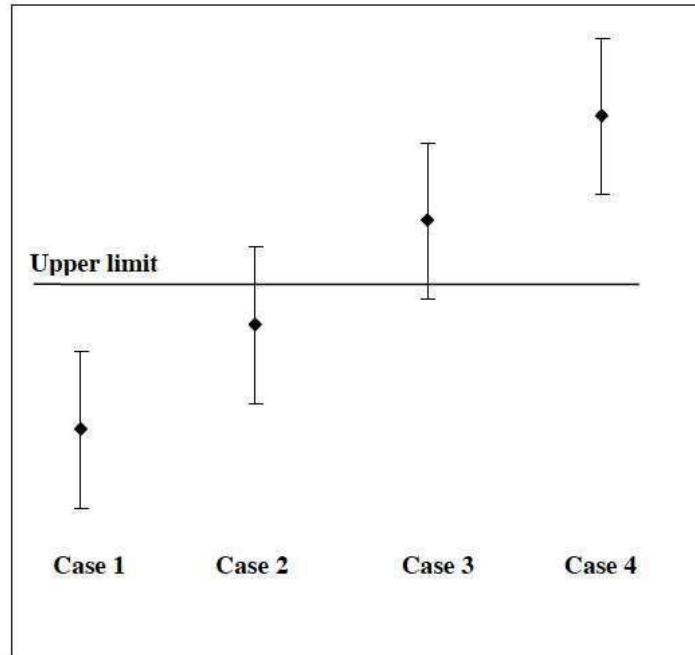


Figura 3.- Importancia de la incertidumbre en toma de decisiones.

Se aprecia claramente en la figura 3 la importancia de la incertidumbre en la toma de decisiones. Podemos identificar el caso 1, en donde evidentemente el valor y la incertidumbre asociada están por debajo del valor límite superior, el resultado es aceptable sin discusión. De manera similar, el caso 4 se presentaría cuando el resultado de la medición y su incertidumbre asociada están por encima del límite superior, el resultado es inaceptable. Sin embargo, los casos 2 y 3 presentan situaciones en donde el mejor estimador puede estar dentro o fuera de especificación respectivamente, pero la incertidumbre adiciona posible falla o cumplimiento respectivamente.

Queda evidenciada la importancia de realizar un buen ejercicio de estimación de incertidumbre, en cualquier medición que realicemos, incluyendo las electroquímicas.

Ahora, analizando los resultados de medición de impedancia, podemos iniciar con la definición del mensurando, en este caso, seleccionaremos un valor de resistencia, digamos una que aparezca ciertas frecuencias. En este caso, me voy a referir a una resistencia obtenida a altas frecuencias, para bioimpedancia.

Analizando el diagrama de Ishikawa mostrado en la figura 2, podemos identificar que algunas contribuciones pueden ser controladas, ya sea a través de algún protocolo que sistematice la medición, pero otras contribuciones se conservarían. Para el caso de la resistencia mencionada, el diagrama de Ishikawa puede reducirse a las contribuciones indicadas en la figura 4.

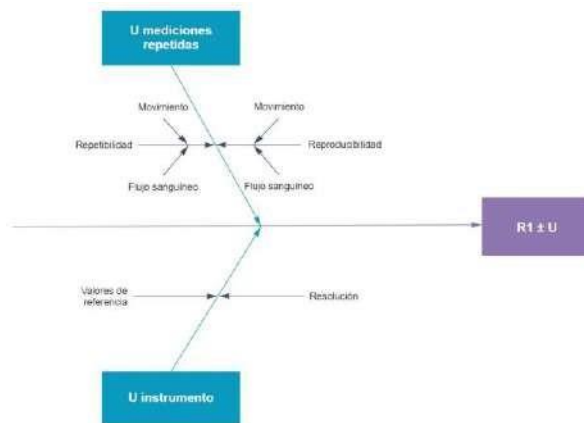


Figura 4.- Diagrama de Ishikawa simplificado

Refiriéndonos a la incertidumbre del instrumento, es posible que encontremos valores certificados, sin embargo, no los tenemos para todas las frecuencias en donde se realiza la medición, ni a las perturbaciones sinusoidales que podemos aplicar. Esto representa una situación peligrosa, pues los resultados carecen de trazabilidad metrológica y por ende de comparabilidad.

Al realizar el cálculo de este ejercicio, encontramos los valores mostrados en la figura 5:

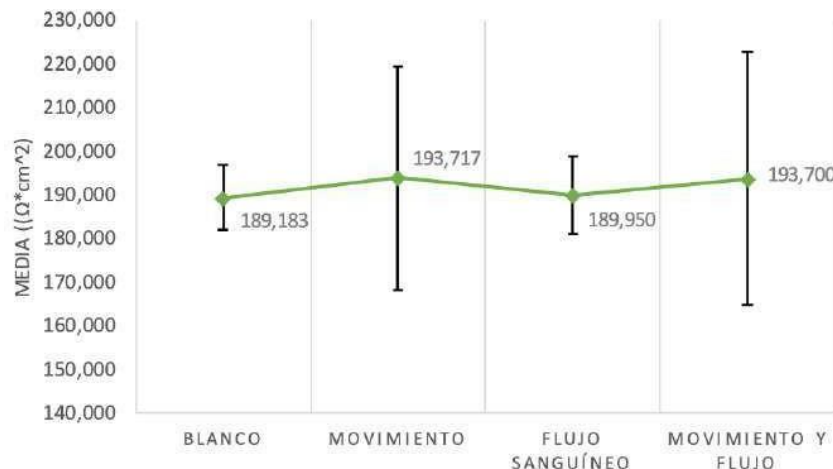


Figura 5.- Valor e incertidumbre asociada para R1, al modificar alguna fuente de incertidumbre.

Se observa que cada fuente de incertidumbre tiene una contribución que puede ser más importante que otras, y es sobre esas en donde se deberán dirigir los esfuerzos, pues disminuyendo esas contribuciones, tendremos un mejor conocimiento del proceso de medición en general, permitiéndonos mejorar.

Resulta importante mencionar que la incertidumbre debería incluir siempre el valor de la calibración instrumental, como en este caso, sin embargo, para mediciones de capacitancia o inductancia, ese certificado no existe, o está precariamente indicado en instrumentos comúnmente utilizado en la academia y en la industria.

4. CONCLUSIONES

- Se presenta un enfoque para calcular la incertidumbre de medida y la importancia del valor obtenido.
- Se presenta el caso para la estimación de incertidumbre asociada a la medición de una resistencia en mediciones de bioimpedancia.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud las autoridades de las instituciones participantes por el apoyo y facilidades otorgadas para realizar la investigación. A. Rodríguez-López agradece a CONACYT por el apoyo a través del proyecto 300155, en la convocatoria Infraestructura 2019.

6. REFERENCIAS

- [1] Vocabulario Internacional de Metrología - Conceptos fundamentales y generales, y términos asociados (VIM) (VIM 3rd edition). JCGM 200:2008).
- [2] Evaluation of measurement data – Guide to the expression of uncertainty in measurement. JCGM 100:2008 (GUM 1995 with minor corrections).
- [3] ILAC-G8:03/2009 - Guidelines on the Reporting of Compliance with Specification.

CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA DE DOPAMINA MEDIANTE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON POLY5APHEN POLIMERIZADO A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

E. Godoy-Colin¹, S. Corona-Avenidaño¹, M. Romero-Romo¹, G. Vázquez-Huerta¹, J. Aldana-González¹, M. T. Ramírez Silva² y M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. C.P. 02200, Ciudad de México, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica. C.P. 09340, Ciudad de México, México.

E-mail: al2193803826@azc.uam.mx (EGC), mepp@azc.uam.mx (MPP)

RESUMEN

En este trabajo se modificó la superficie de un electrodo de carbón vítreo (GCE) con el polímero de la 5-Amino-1-10 fenantrolina (5Aphen), Poly5Aphen, a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES por sus siglas en inglés) y se estudió la respuesta electroquímica del electrodo modificado (GCE/Poly5Aphen) en la oxidación de dopamina (DA) en presencia de uno de sus mayores interferentes, ácido ascórbico (AA). Los resultados obtenidos por voltamperometría cíclica (VC) mostraron que es posible polimerizar 5Aphen sobre la superficie del GCE al emplear un DES. Por otro lado, los resultados por VC y voltamperometría de pulso diferencial (DPV), demostraron que a diferencia del electrodo GCE desnudo, al emplear electrodo GCE/Poly5Aphen es posible separar la señal electroquímica de la DA y el AA al estar en forma simultánea.

Palabras Clave: GCE, polímero conductor, Poly5Aphen, dopamina, ácido ascórbico, sensor.

1. INTRODUCCIÓN

Los sensores electroquímicos han sido un campo de investigación intensiva desde que se reportó el primer sensor de glucosa en 1962 [1]. En especial, los electrodos de carbono, como el electrodo de carbono vítreo (GCE), modificados con películas poliméricas han constituido un campo de investigación extensa en las últimas dos décadas [2]. Debido a que los electrodos modificados con PC tienen muchas ventajas, incluida una buena estabilidad, reproducibilidad, alto número de sitios activos, homogeneidad en la deposición electroquímica y una fuerte adherencia a la superficie del electrodo. Entre varios métodos, la electropolimerización es un buen enfoque para formar películas de polímeros en las superficies de los electrodos [3].

Se ha encontrado que los Disolventes eutécticos profundos o DES por sus siglas en inglés (Deep Eutectic Solvent) se presentan como una opción de gran potencial para la electrosíntesis de PC, debido a su baja toxicidad, alta conductividad, baja volatilidad, ventanas de gran potencial, estabilidad química, facilidad de preparación, bajo costo y biodegradabilidad en comparación con los disolventes acuosos y orgánicos convencionales [4,5]. Además, la síntesis de polímeros en DES puede conducir a la formación de películas en las que los componentes DES son capaces de modular los mecanismos de nucleación y crecimiento mediante la neutralización de la carga y los cambios en los potenciales de oxidación/reducción, promoviendo el crecimiento en sistemas óptimos de tamaño nanoescala [6].

Los sensores electroquímicos modificados con PC se utilizan actualmente de forma amplia en la determinación de fármacos, biomoléculas, biomarcadores y otros analitos [3]. Entre las moléculas biológicas más estudiadas están los neurotransmisores (NT), debido a que controlan diversas funciones conductuales y fisiológicas del sistema nervioso central y periférico [7]. En esta categoría se encuentra la dopamina (DA), cuyos niveles anormales se ha asociado con varios trastornos neurológicos como la esquizofrenia, Parkinson, la enfermedad de Alzheimer, la enfermedad de Huntington, el trastorno por déficit de atención, la hiperactividad y la adicción a las drogas [8,9].

Es por ello, que en este trabajo se modificó electroquímicamente un electrodo de carbono vítreo (GCE) con el polímero de la 5-Amino-1-10 fenantrolina (5Aphen), Poly5Aphen, a partir de un DES y su evaluación sobre la respuesta electroquímica de dopamina (DA) en presencia de uno de sus mayores interferentes, ácido ascórbico (AA).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación del DES

La preparación del DES consiste en una mezcla de Cloruro de Colina (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) y Urea (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) en una relación molar 1:2 a 60°C . La cual, se mantiene en agitación constante por 2 horas hasta obtener un líquido transparente y homogéneo. Finalmente, la mezcla se deja enfriar a temperatura ambiente.

2.1.2. Modificación del electrodo GCE con Poly5Aphen

La electropolimerización de la molécula 5Aphen para formar Poly5Aphen sobre la superficie del GCE, consistió en ciclar periódicamente el PC sobre el GCE mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC). Para ello, se empleó una celda convencional de tres electrodos: un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia (QRE), una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de carbón vítreo (GCE) como electrodo de trabajo (WE). La electropolimerización por VC se realizó a 60°C en un sistema GCE/1 mM 5Aphen en DES. Al electrodo de GCE modificado con Poly5Aphen en DES, se le denoto como: GCE/Poly5Aphen.

2.1.3. Detección de dopamina

La evaluación del electrodo GCE/Poly5Aphen en la respuesta electroquímica de DA en presencia de AA se realizó mediante VC y DPV. Para ello se preparó una solución 0.1 M de NaCl a $\text{pH}=3$ como electrolito soporte.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la respuesta voltamétrica registrada durante la polimerización de 5Aphen para formar Poly5Aphen sobre la superficie del GCE después de aplicar 10 ciclos voltamétricos consecutivos. En donde se puede apreciar que la corriente de pico (i_p) incrementa

conforme aumenta el número de ciclos, lo cual se ha reportado en la literatura es un comportamiento típico en la formación de polímeros conductores [10,11].

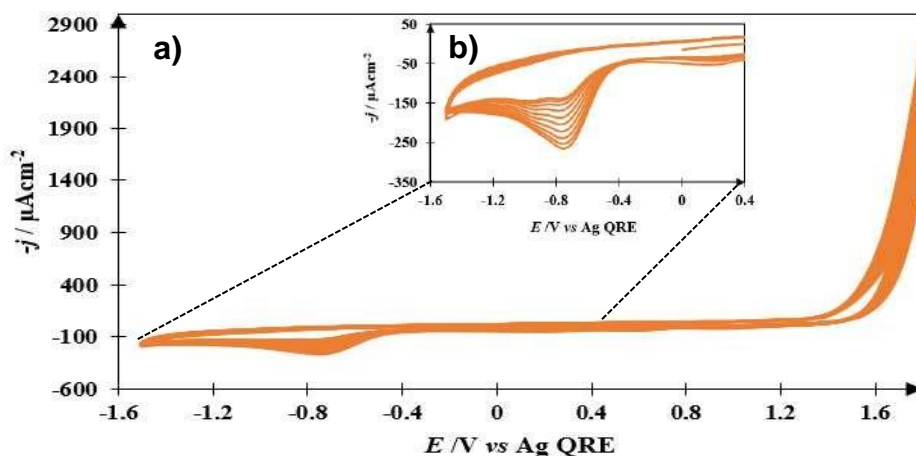


Figura 1. a) VCs (10 ciclos) obtenidos a 60 °C en el sistema GCE/ 1 mM de 5Aphen en DES. A una velocidad de barrido de potencial de 50 mVs⁻¹ y con un potencial de inicio de 0.0 V en sentido anódico. b) acercamiento de la zona de reducción del VC mostrado en el inciso a.

En la Figura 2a y en la Tabla 1, se puede apreciar que al comparar la respuesta electroquímica de la DA para una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹, la i_p correspondiente al pico de oxidación y reducción de la DA, al emplear el GCE modificado con Poly5Aphen (GCE/Poly5Aphen) es mayor a la del GCE desnudo. Por otro lado, a pesar de que no se presentó un desplazamiento del pico anódico hacia potenciales menores al emplear el electrodo GCE/Poly5Aphen, la separación pico a pico ($\Delta E = E_{Pa} - E_{Pc}$) mostrada en los voltamperogramas de la Figura 2a, sugiere que al emplear el electrodo GCE/Poly5Aphen se disminuye la irreversibilidad del proceso de oxidación de DA en comparación con el GCE desnudo.

Con el propósito de confirmar si el paso determinante de la velocidad para el proceso de oxidación del DA está bajo control de adsorción o difusión, tanto la corriente de los picos catódicos como anódicos se trazaron en función de $\nu^{1/2}$, ver Figura 2b y 2c, respectivamente; en donde, las corrientes máximas de pico anódico y pico catódico, tanto en el electrodo GCE desnudo como en el electrodo GCE/Poly5Aphen, se ajustan a un comportamiento lineal con respecto a la $\nu^{1/2}$ al obtener coeficientes de correlación R^2 muy cercanos al 1, con esto se puede afirmar que en ambos casos el proceso de transferencia de carga está controlado por difusión,

totalmente de acuerdo con la ecuación de Randles y Sevcik, véase Eq. (1) que se describe a continuación [12].

$$i_p = 269000n^{3/2} AD_0^{1/2} C\nu^{1/2} \quad (1)$$

Donde i_p es la corriente máxima, n es el número de electrones transferidos, A es el área de superficie del electrodo en cm^2 , C es la concentración inicial del analito en mol cm^{-3} , D_0 es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva en $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$ y ν es la velocidad del barrido de potencial en V s^{-1} .

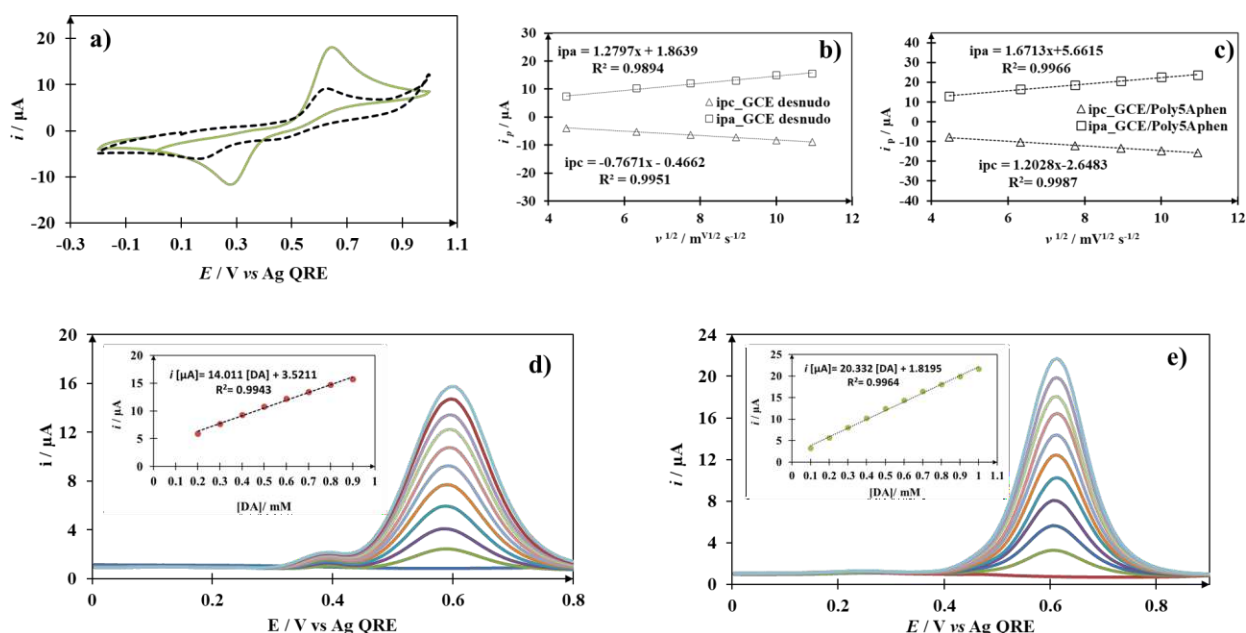


Figura 2. a) Comparación de los CVs obtenidos en el sistema 0.3 mM de DA, 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$, empleando el electrodo: GCE desnudo (curva punteada) y el electrodo GCE/Poly5Aphen (curva continua); ambas pruebas a una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs^{-1} . Dependencias de línea recta: para las corrientes de pico, i_p , como función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de potencial, ν , usando el electrodo: b) GCE desnudo y c) GCE/Poly5Aphen. Familia de DPVs obtenidos en el sistema 0.1 M de NaCl en HClO_4 a $\text{pH}=3$ con diferentes [DA], de 0.1 a 0.9 mM, usando el: d) GCE desnudo y e) GCE/Poly5Aphen; las respectivas curvas de calibración con su ecuación y regresión lineal se muestran en el inserto de las figuras.

Tabla 1. Variación experimental de la corriente de pico (i_p) y el potencial de pico (E_p), anódico y catódico de la respuesta electroquímica de DA, Figura 2a.

Electrodo	i_{pa}	i_{pc}	E_{pa}	E_{pc}	ΔE
	[μA]		[V]		
GCE desnudo	9.14	-5.97	0.63	0.18	0.45
GCE/Poly5Aphen	18.14	-11.58	0.65	0.29	0.36

A partir de la Eq. (1) y usando la pendiente de la gráfica i_{pa} vs $v^{1/2}$, ver Figuras 2b y 2c, se obtuvo para cada electrodo el coeficiente de difusión de la DA, resumidos en la Tabla 2, considerando $n = 2$, $A = 0.1963 \text{ cm}^2$ y $C = 0.3 \text{ mM}$.

Tabla 2. Valores de sensibilidad y del D_0

Electrodo	Sensibilidad	D_0
	$[\mu\text{A mM}^{-1}]$	$[\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}]$
GCE desnudo	14.01	8.2E-7
GCE/Poly5Aphen	20.33	1.4E-6

En las Figuras 2d y 2e se muestran los resultados de la respuesta electroquímica de la DA por DPV al emplear el electrodo: GCE desnudo y el GCE/Poly5Aphen, respectivamente. Con estos resultados se observó que la corriente máxima arrojada en ambos electrodos incrementó con el aumento de la concentración de DA, sin embargo, estos valores fueron mayores con el GCE/Poly5Aphen que con el GCE desnudo. Además, con la curva de calibración mostrada en el inserto de las Figuras 2d y 2e, se obtuvo la sensibilidad asociada a cada electrodo, ver Tabla 2. En donde la sensibilidad fue mayor con el electrodo GCE/Poly5Aphen ($20.33 \mu\text{A mM}^{-1}$) que con respecto a la del GCE desnudo ($14.01 \mu\text{A mM}^{-1}$).

En la Figura 3a se muestra una comparación de los DPVs de la respuesta electroquímica de DA, así como la uno de sus mayores interferentes, ácido ascórbico (AA), al emplear el GCE desnudo. En donde se puede apreciar que, para una misma concentración de DA y AA, el potencial de pico de oxidación (E_{pa}) de la DA (0.59 V) fue muy cercano al pico de oxidación del AA (0.60 V). Estos resultados nos demuestran que la separación de la señal electroquímica entre la DA y el AA, es prácticamente imposible al emplear el electrodo GCE desnudo. Caso contrario lo que sucedió con el electrodo GCE/Poly5Aphen, ver Figura 3b, en donde se puede observar una separación de aproximadamente 220 mV entre el E_{pa} de la DA y del AA, al obtener un valor de 0.61 V y 0.39 V, respectivamente. Con estos resultados se puede afirmar que es posible separar la respuesta electroquímica entre la DA y el AA. Lo cual se logra comprobar con los resultados mostrados en las Figuras 3c y 3d.

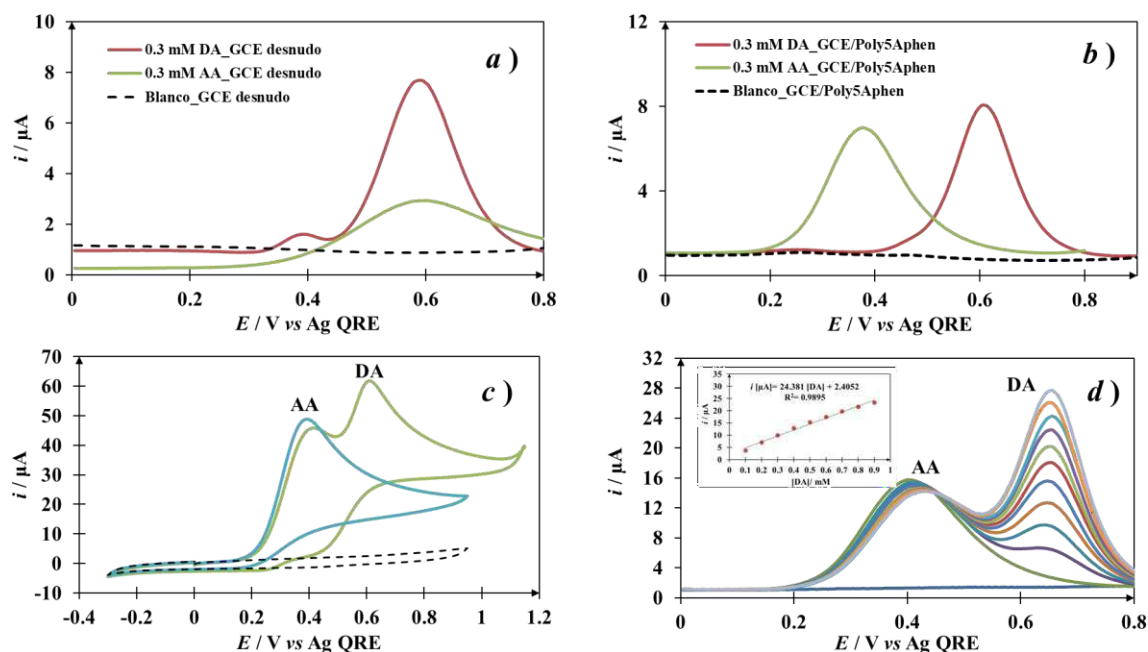


Figura 3. Comparación de los DPVs obtenidos en el sistema 0.1 M de NaCl en HClO₄ a pH=3 con 0.3 mM de DA (curva roja), 0.3 mM AA (curva verde) y el blanco (curva punteada), empleando el electrodo: a) GCE desnudo y b) GCE/Poly5Aphen. c) Comparación de los CVs obtenidos en el sistema GCE_Poly5Aphen/1.0 mM AA, 0.1 mM NaCl en HClO₄ a pH=3 para diferentes [DA]: 0.0 mM (curva azul), 0.1 mM (curva verde) y el blanco (curva punteada), en todos los casos el de barrido de potencial inicio 0.0 V en sentido anódico con una velocidad de 20 mVs⁻¹ a temperatura ambiente. d) Familia de DPVs obtenidos en el sistema del inciso c, para diferentes [DA], desde 0.0 hasta 0.9 mM, la respectiva curva de calibración con su ecuación y coeficiente de regresión lineal son mostrados en el inserto de esta figura.

Como se puede apreciar en la Figura 3c, es posible comprobar que a diferencia del electrodo GCE desnudo, con el electrodo GCE/Poly5Aphen es posible separar la señal electroquímica de la DA y del AA al estar presentes simultáneamente, tal y como se pudo comprobar nuevamente con los resultados mostrados en la Figura 3d. En donde se pudo ver la formación de un primer pico voltamétrico a 0.42 V asociado a la oxidación de AA y un segundo pico voltamétrico a 0.66 V asociado a la oxidación de DA. Por lo que, se podría afirmar que no solo es posible la cuantificación de DA, sino que también es posible la cuantificación de AA usando el electrodo GCE/Poly5Aphen, aun cuando ambas moléculas se encuentren presentes.

A pesar de que el límite de detección (LD) y cuantificación (LQ) de DA, aumentaron ligeramente con el electrodo GCE/Poly5Aphen, en el inserto de la Figura 3d se puede ver que la sensibilidad del electrodo GCE/Poly5Aphen a la DA en presencia de AA fue de 24.38 µA mM⁻¹, mayor a la sensibilidad que presentó el electrodo GCE desnudo, con el cual ni siquiera fue

posible la separación de la señal electroquímica entre DA y AA, ver Figura 3a y Tabla 3. También es importante resaltar que la separación que se presenta entre el E_{pa} de la DA y el AA al estar en forma simultánea ($\Delta E_{DA-AA} = 240$ mV), es mayor a la separación que mostraron al ser evaluadas por separado ($\Delta E_{DA-AA} = 220$ mV), ver Tabla 3 y Figuras 3b y 3d.

Tabla 3. Variación experimental de los parámetros analíticos de DA, DA en presencia de AU, así como el ΔE entre la DA y el interferente.

Electrodo	Sensibilidad [$\mu\text{A mM}^{-1}$]	LD [mM]	LQ [mM]	Rango lineal [mM]	Analitos presentes en solución	Separación de Señales	
						ΔE [mV]	
GCE desnudo	14.01 \pm 0.43	0.06 \pm 0.04	0.20 \pm 0.04	0.2-0.9	DA	-----	-----
GCE desnudo	21.00 \pm 0.48	0.05 \pm 0.03	0.18 \pm 0.03	0.1-0.9	DA-AU	-----	-----
GCE/Poly5Aphen	20.33 \pm 0.43	0.06 \pm 0.16	0.19 \pm 0.18	0.1-0.9	DA	-----	-----
GCE/Poly5Aphen	24.38 \pm 0.95	0.09 \pm 0.14	0.30 \pm 0.17	0.1-0.9	DA-AU	DA-AA	660-420=240* 610-390=220

*Separación entre DA y AA al ser evaluadas simultáneamente.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró que es posible electropolimerizar un PC como la Poly5Aphen sobre un GCE mediante el uso de un DES.

Los resultados de la variación de la corriente de los picos anódicos como catódicos en función de $v^{1/2}$, confirmaron que el paso determinante de la velocidad para el proceso de oxidación del DA está bajo un control de difusión en ambos electrodos estudiados.

Finalmente, los resultados por CV y DPV de la respuesta electroquímica de la DA en presencia de uno de sus mayores interferentes, ácido ascórbico (AA), demostraron que al modificar el GCE con un PC como la Poly5Aphen (GCE/Poly5Aphen) se favorece la separación de la respuesta electroquímica de DA en presencia de AA. Además, el electrodo GCE/Poly5Aphen fue el que presentó mejores resultados para la evaluación electroquímica de la DA, al obtener una mayor sensibilidad y mejores parámetros analíticos a la respuesta electroquímica de la DA, en comparación con el GCE desnudo, incluso cuando se encuentran DA y AA simultáneamente.

5. AGRADECIMIENTOS

EGC (806251) agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para continuar con los estudios de doctorado, a la UAM-Azc y al posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales. SCA, MTRS y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada y el estímulo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] D. R. Thévenot, K. Toth, R. A. Durst, G. S. Wilson, *Biosens. Bioelectrón.*, **16**, 121 (2001).
- [2] R. J.B. Leote, M. E. Ghica, C. M.A. Brett, *Electroanalysis*, **34**, 724 (2022).
- [3] N. Arab, L. Fotouhi, A. Salis and P. S. Dorraji, *New J. Chem.*, **44**, 15742 (2020).
- [4] B. Dalkıran, I. P. G. Fernandes, M. David, and C. M. A. Brett, *Microchimica Acta*, **187**, 609 (2020).
- [5] C. M.A. Brett, *Current Opinion in Electrochemistry*, **10**, 143 (2018).
- [6] O. Hosu, M. M. Barsan, R. Săndulescu, C. Cristea, and C. M. A. Brett, *Sensors*, **21**, 1161 (2021).
- [7] A. Baranwal and P. Chandra, *Biosensors and Bioelectronics*, **121**, 137 (2018).
- [8] J. Kima, M. Jeona, Ki-Jung Paengb, Insook Rhee Paenga, *Analytica Chimica Acta*, **619**, 87 (2008).
- [9] S. Corona-Avenidaño, G. Alarcón-Angeles, M. T. Ramírez-Silva, G. Rosquete-Pina, M. Romero-Romo, and M. Palomar-Pardavé, *J. Electroanal. Chem.*, **609**, 17 (2007).
- [10] J.A. Cobos-Murcia, L. Galicia, A. Rojas-Hernandez, M.T. Ramirez-Silva, R. Alvarez-Bustamante, M. Romero-Romo, G. Rosquete-Pina and M. Palomar-Pardavé, *Polymer*, **46**, 9053 (2005).
- [11] E. Gómez Buendía, *Mecanismo y cinética de electropolimerización de PEDOT en diversos sistemas electroquímicos en medios acuosos*, 29-31, Universidad Autónoma Metropolitana, México, D.F. (2017).
- [12] J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, S. Corona-Avenidaño, M. G. Montes de Oca, M. T. Ramírez-Silva y M. Romero-Romo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **706**, 69 (2013).

DETERMINACIÓN DEL COEFICIENTE DE DIFUSIÓN DE HIDROCARBURO EN MEZCLAS ACUOSAS CONTENIENDO LÍQUIDO IÓNICO Y SURFACTANTES.

E. E. Villalobos Neri^{1*}, U. Páramo García¹, R. Mayén Mondragón², N. V. Gallardo Rivas¹, B. Del Ángel Hernández¹.

¹Tecnológico Nacional de México/I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89608, Altamira, Tamaulipas, México

²Polo Universitario de Tecnología Avanzada, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Vía de la Innovación 410, Autopista MTY-Aeropuerto Km. 10, Parque PIIT, 66629, Apodaca, Nuevo León, México

E-mail: elda.neri@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudió el efecto de un Líquido Iónico (P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio) y los surfactantes Dodecilsulfato de sodio y Cloruro de tetrametilamonio en la determinación del coeficiente de difusión de crudo dentro de un sistema electrolítico. Los análisis se realizaron mediante voltamperometría ciclica a distintas velocidades de barrido, cuyos resultados al ser evaluados mediante la ecuación de Randles-Sevcik para la determinación del coeficiente de difusión, arrojan que la presencia del líquido iónico y los surfactantes genera una variación en la intensidad de corriente, con lo cual se logró determinar el valor del coeficiente de difusión. Además, en los sistemas donde el líquido iónico tenía una presencia mayor, se encontraron valores mayores del coeficiente, aunado a la existencia de mayores cargas negativas presentes en el sistema.

Palabras Clave: Difusión, surfactantes, líquido iónico.

1. INTRODUCCIÓN

Los surfactantes se encuentran en general, ubicados en una interfase aceite-agua, y son de uso común en prácticamente todas las ramas de la industria petrolera. En todas las operaciones en que existen dos o más fases presentes, se encontrará la presencia de un surfactante con el propósito particular de estabilizar o desestabilizar una dispersión, una emulsión ó espuma, o para modificar la tensión interfacial o la mojabilidad. Los surfactantes suelen ser macromoléculas con una estructura básica consistente en una cola hidrófoba y una cabeza hidrófila. La cabeza puede presentar grupos con carga o sin carga. Si la carga de la cabeza es negativa, entonces se conocen como tensioactivos aniónicos.

Entre los líquidos iónicos (LI), los de base imidazolio han obtenido gran atención debido a su estabilidad térmica, alta conductividad iónica, amplia ventana electroquímica y ser más amigables con el medio ambiente. El uso de LI en la remediación de aguas y suelos contaminados con hidrocarburos, ha creado un interés en cómo estos compuestos interactúan cambiando las propiedades de los mismos [1,2].

Análisis realizados en sistemas electroquímicos con crudos permiten conocer parámetros cinéticos como el coeficiente de difusión (D), el cual es un valor que representa la facilidad con la que un soluto en particular se mueve en un disolvente determinado; depende de factores como: tamaño y forma del soluto, viscosidad del solvente, temperatura y la naturaleza de la partícula que se difunde y del solvente donde difunde, siendo independiente de las concentraciones [1].

El D aparece en la ley de Fick, y esta relacionada con la difusión de materia o energía. Distintas ecuaciones se utilizan para su determinación en sistemas electroquímicos, por ejemplo, la de Cottrell o Levich donde la relación con otros parámetros como la concentración del soluto, el tiempo o la velocidad angular permiten obtener su valor [3].

Entre las técnicas electroquímicas para la determinación del D se encuentra la voltamperometría cíclica, que es una técnica en la que se aplica un barrido de potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este electrodo; el aumento en la

intensidad de corriente al variar el barrido de potencial se relaciona con el D lo que permite determinar su valor, el cual es el objetivo en este trabajo de investigación [1,2,4].

El uso de líquidos iónicos y surfactantes en la remediación de medios acuosos contaminados con hidrocarburos, se ha convertido en un tema de interés, especialmente considerando la forma en que pueden modificar las propiedades del hidrocarburo. La determinación del coeficiente de difusión de hidrocarburos en agua conteniendo mezclas de LI con surfactantes, permite por tanto observar el efecto que tienen sobre la velocidad de desplazamiento del hidrocarburo, lo cual es el objetivo de este trabajo de investigación.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Voltamperometría cíclica.

El crudo utilizado es del pozo Aragón originario de la región de Chicontepec, México y presenta 24% de saturados, 41% aromáticos, 34% resinas y 0.8% de asfaltenos, además de una densidad de 0.903 g/cm^3 y una viscosidad de 17.4 cp; el LI empleado será el P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilimidazolio (PTSMH) y los surfactantes son el Dodecilsulfato de sodio (SDS, Sigma Aldrich) y Cloruro de tetrametilamonio (CTMA, Sigma Aldrich) de tipo aniónico y catiónico respectivamente (figura 1).

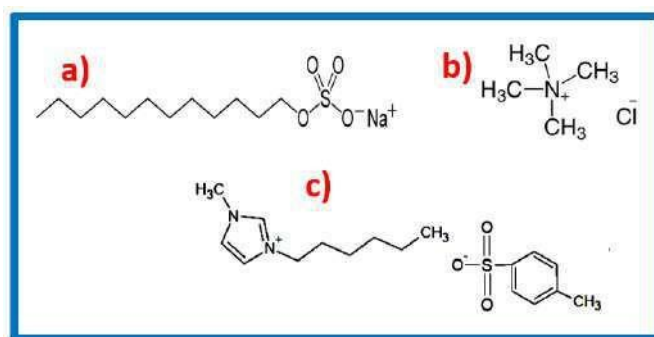


Figura 1. Estructura de surfactantes a) SDS, b) CTMA y LI c)PTSMH.

La técnica empleada en la determinación del D es la voltamperometría cíclica en un potenciostato EC EpsilonTM con una celda convencional de tres electrodos: alambre de Ag como pseudoreferencia, una placa de acero inoxidable 304 como contraelectrodo, y una placa de acero

inoxidable 304 perforada como electrodo de trabajo, variando la velocidad de barrido en un intervalo entre 0.1 a 0.8 V/s utilizando agua desionizada (Fermont) como medio, utilizando mezclas 1:1, 2:1 y 1:2 de LI y surfactantes respectivamente, y con concentraciones cercanas a su concentración micelar crítica (7×10^{-3} para SDS, 3.97×10^{-3} para CTMA y 4.43×10^{-4} para el LI. La intensidad del pico anódico se relaciona con el D según la ecuación de Randles-Sevcik (Ec. 1)

$$I_{pa} = 0.4463(nF)^{3/2}SCoD^{1/2}v^{1/2}(RT)^{-1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, S es el área del electrodo, Co es la concentración de la especie reaccionante, R la constante de los gases ideales y T la temperatura; se observa que puede obtenerse el coeficiente de difusión (D) a partir de la representación gráfica de I_{pa} frente a $v^{1/2}$. De esta manera, la ecuación de la línea recta obtenida se corresponde con la expresión asociada al cálculo de D , la cual se simplifica (Ec. 2):

$$\frac{I_{pa}}{v^{1/2}} = D^{1/2} * m \quad (2)$$

Siendo $m = 0.4463(nF)^{3/2}SCo(RT)^{-1/2}$ y $I_{pa}/v^{1/2}$ la pendiente de la recta obtenida, con lo que directamente se puede expresar el valor de D [4-7].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra los voltamperogramas cíclicos para la mezcla 1:1 de LI y SDS, a manera de ejemplo de lo que se realizó para cada una de las mezclas y cuya diferencia fue la intensidad de corriente, entre ellas. Se observa el aumento de la corriente con el incremento de la velocidad de barrido de potencial, con lo cual se indica la relación entre la intensidad de corriente y D ; la aparición del pico anódico se presentó en la zona que comprende entre los -0.7 y 0.3 V, señal que se atribuye al crudo.

Estos valores de pico máximo se grafican y se muestran las figuras 3 y 4 para las mezclas del LI con SDS y CTMA respectivamente, en donde se determinó el valor de la pendiente de la recta el cual se sustituyó en la ecuación 2 y se encuentra el valor del coeficiente de difusión.

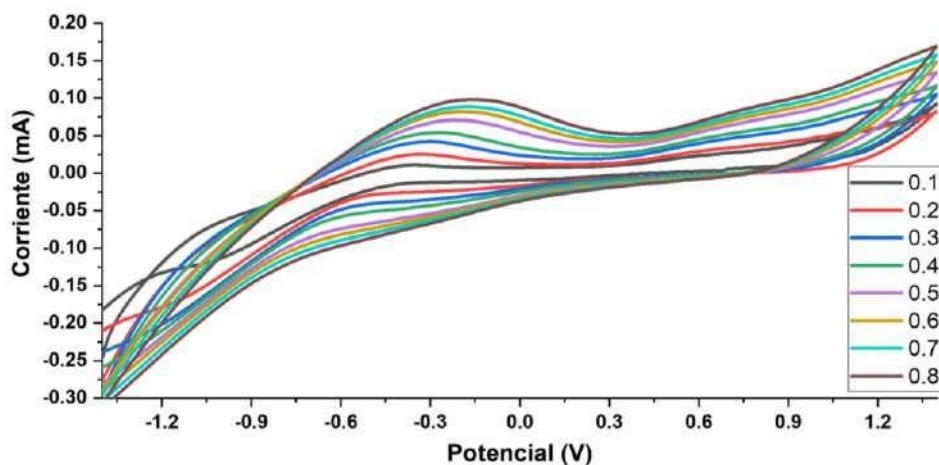


Figura 2. Voltamperogramas de la mezcla 1:1 de LI con SDS.

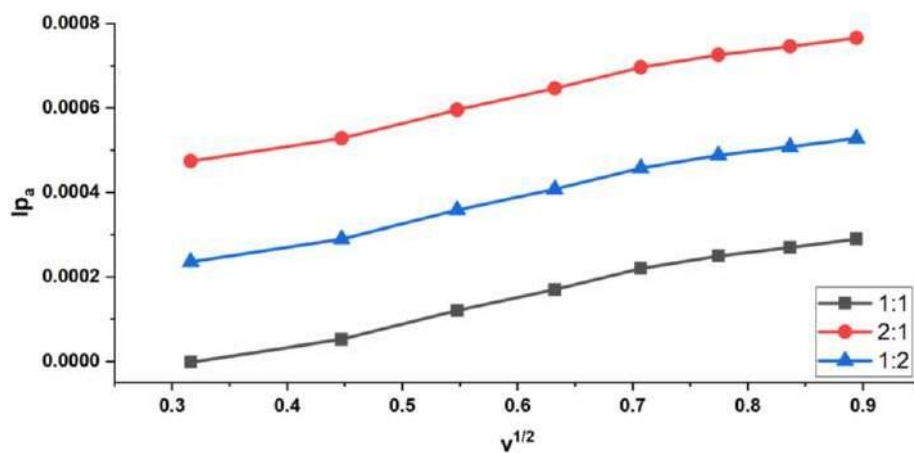


Figura 3. Determinación de las pendientes de las mezclas de LI con SDS.

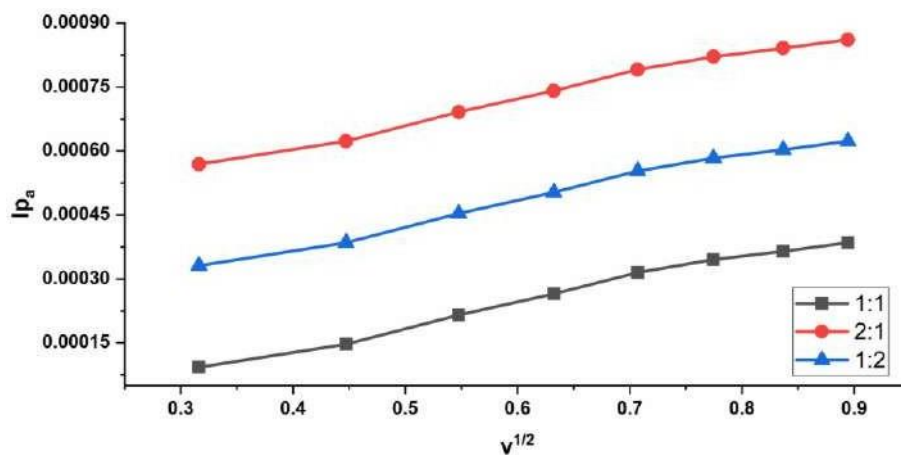


Figura 4. Determinación de las pendientes de las mezclas de LI con CTMA.

En la tabla 1, se muestran los resultados obtenidos en la determinación del D de las mezclas entre el LI y los surfactantes, es de observarse que los valores más altos se encontraron en las mezclas donde hay mayor presencia del LI, en específico en la interacción con el surfactante aniónico, lo cual indica que la carga efectiva negativa presente en el LI, y la carga del surfactante propician mayor interacción con el crudo, con lo cual aumenta la difusión del mismo en el medio.

Tabla I. Coeficientes de difusión obtenidos de las mezclas de LI con surfactantes.

Mezcla	Surfactante	
	SDS	CMTA
1:1	4.78	4.91
2:1	5.07	5.18
1:2	4.84	4.93

4. CONCLUSIONES

La interacción combinada del líquido iónico y surfactantes con el hidrocarburo ligero demostró un cambio favorable en la movilidad de éste en agua, lo cual permite inferir que el uso de este tipo de mezclas en la remediación de aguas contaminadas sería ventajoso para la remoción.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CONACYT-Atención a Problemas Nacionales 2016 clave 3676.

6. REFERENCIAS

[1] A. K. Anas, N. I. Prakoso, & D. Sasvita. *The initial comparison study of sodium lignosulfonate, sodium dodecyl Benzene sulfonate, and sodium p-Toluene sulfonate surfactant forenhanced oil recovery*. In IOP Conference Series: Materials Science and Engineering (Vol. 349, No. 1, p. 012005). IOP Publishing (2018).

- [2] M. de Zubeldiaa, E. Gallipolia, A. Munozb, M. Gómeza, & J. C. Pereira. *Effects of mixed anionic and nonionic surfactants on their interfacial properties*. Revista Ingenieria UC, 24(2), 137-147 (2017).
- [3] S. Yan , D. Wei, M. Tang, C. Shi, M. Zhang, Z. Yang, and H. L. Cui, *Determination of critical micelle concentrations of surfactants by terahertz time-domain spectroscopy*, pp. 532-540, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology (2016).
- [4] E. E. Villalobos, U. Páramo, R. Mayen and N. V. Gallardo. *Electrochemical Study of Interaction between Imidazole-Based-Ionic-Liquid and Light Petroleum in Oil/Water Emulsion*. International Journal of Electrochemical Science, 16(6) Vol. 6, (2021).
- [5] S. Yan , D. Wei, M. Tang, C. Shi, M. Zhang, Z. Yang, and H. L. Cui, *Determination of critical micelle concentrations of surfactants by terahertz time-domain spectroscopy*, pp. 532- 540, IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology (2016).
- [6] K. Jumbri, H. Ahmad, E. Abdulmalek, M. Basyaruddin and A. Rahman, *Binding energy and biophysical properties of ionic liquid-DNA complex: Understanding the role of hydrophobic interactions*, pp. 8-11, Journal of Molecular Liquids, (2016)
- [7] N. K. Janjua, Z. Akhter, F. Jabeen, and B. Iftikhar, *Cyclic Voltammetric Investigation of Interactions between Bisnitroaromatic Compounds and ds.DNA*, pp. 154-158, Vol. 58, Journal of the Korean Chemical Society, (2014).
- [8] K. C. Skyrianou, C. P. Raptopoulou, V. Psycharis, D. P. Kessissoglou and G. Psomas, *Structure, cyclic voltammetry and DNA-binding properties of the bis(pyridine) bis(sparfloxacinato) nickel(II) complex*, pp.3268-3270, Vol. 28, Polyhedron, (2009).
- [9] K. Nesměrák and I. Němcová, *Determination of critical micelle concentration by electrochemical means*, pp. 1023-1040, Analytical letters, (2006).
- [10] B. E. Rekha, R. Swamy, R. Deepa, V. Krishna, O. Gilbert, U. Chandra and B. S. Sherigara, *Electrochemical investigations of dopamine at chemically modified alcian blue carbon paste electrode: a cyclic voltammetric study*, pp. 832-845 Vol. 4, Int. J. Electrochem. Sci, (2009).

MONOCAPAS AUTOENSAMBLADAS SOBRE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DE ORO PARA INMOVILIZACIÓN COVALENTE DE ENZIMA URICASA

H. D. Hernández Moreno¹, J. M. Gutiérrez Salgado¹, R. B. Domínguez²

¹Sección de Bioelectrónica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Ciudad de México 07360, México.

²Departamento de Ingeniería y Química de Materiales, CIMAV S.C., Chihuahua 31136, México.

E-mail: berenice.dominguez@cimav.edu.mx

RESUMEN

Este trabajo presenta el desarrollo de un biosensor electroquímico para la detección de ácido úrico (AU), utilizando la formación de monocapas autoorganizadas (SAM) a base de cisteamina (CYS) para la inmovilización de la enzima uricasa (Uox) como bioreceptor. Las SAM se formaron sobre la superficie de trabajo de un electrodo serigrafiado de oro (AuSPE) modificado con nanopartículas de oro (NpAu). Para verificar las modificaciones sobre la superficie, los electrodos fueron caracterizados por medio de ensayos de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de dispersión por rayos X (EDS), y de manera electroquímica por voltamperometría cíclica. La caracterización comprobó la formación de SAM, y la mejora en el rendimiento electroquímico de la superficie modificada. El biosensor AuSPE/SAM/Uox presentó un rango lineal de 0.84 a 16.81 mg/dL (50-1000 μ M), con una sensibilidad de 9.1423 μ A/(mg/dL)cm², y un límite de detección de 0.0700 mg/dL (\sim 4 μ M). El dispositivo presentó una buena selectividad contra el ácido ascórbico como analito interferente, mostrando prometedores resultados como una herramienta confiable en la detección de AU.

Palabras Clave: Ácido úrico, AuSPE, biosensor, CYS, electroquímico, SAM, Uox.

1. INTRODUCCIÓN

El ácido úrico (AU), es el producto final del metabolismo de las bases púricas en el cuerpo humano [1, 2]. Algunas investigaciones han comprobado que el AU no degradado en el cuerpo es reabsorbido de manera renal, con lo cual se le han atribuido ciertas funciones específicas, entre ellas: neuro-estimulador, neuro-protector, regulador de la función del sistema inmune, mantenimiento de la presión arterial en situaciones de estrés nutritivo y antioxidante [3]. Usualmente, los niveles normales de AU en adultos normales son de 1.5 – 6.0 mg/dL en mujeres y de 2.0 – 7.0 mg/dL en hombres [4]. Sin embargo, los altos niveles de este analito en el cuerpo o hiperuricemia, están asociados a la aparición de múltiples enfermedades, tales como: *Diabetes mellitus*, enfermedades cardiovasculares, cálculos renales, artritis inflamatoria, etc. [5]. Aunque existen métodos clínicos para la detección de AU, la necesidad de monitoreo frecuente hace que los dispositivos de diagnóstico de punto de atención (PoC) destaquen como una alternativa prometedora para proveer resultados rápidos y precisos en el monitoreo de este analito. Generalmente, los PoC realizan la detección por medio de un biosensor, el cual puede definirse como un dispositivo que transforma la interacción biológica entre el analito y el bioreceptor en una señal eléctrica [6]. El bioreceptor es el elemento responsable de llevar a cabo la detección, el cual es selectivo únicamente al analito al que está dirigido [7]. Las enzimas son elementos biológicos que comúnmente se utilizan como bioreceptores, debido a su selectividad [8]. La enzima uricasa (Uox) es ampliamente utilizada como bioreceptor en la detección del AU, debido a que lleva a cabo la reacción de oxidación de este analito dando como productos finales alantoína y dióxido de carbono (CO₂) [9]. La alta selectividad que proporciona la Uox hacia el AU es de suma importancia en la implementación de dispositivos de cuantificación y sensado, debido a la presencia de analitos interferentes en muestras de fluidos biológicos, entre los cuales se pueden mencionar: D-Glucosa, ácido ascórbico, dopamina, colesterol, paracetamol, entre otros [10]. Para que una enzima sea utilizada como bioreceptor, debe ser correctamente inmovilizada, lo cual la confina en una región definida del espacio de trabajo, con el objetivo de retener su actividad catalítica y que puedan ser reutilizadas repetidamente [11]. Una estrategia de inmovilización enzimática es el uso de las monocapas autoorganizadas (SAM), las cuales son conjuntos moleculares formados de manera espontánea sobre la superficie de un sustrato sólido por quimisorción [12]. Su estructura consta de un grupo principal, responsable de llevar a cabo la

unión con un sustrato conductor. La estructura intermedia de una SAM consta de una cadena alifática en donde se originan las fuerzas de Van Der Waals que da orden y estructura a la monocapa, y por último un grupo terminal, responsable de dar la funcionalidad a la superficie del sustrato en donde interacciona el elemento bioreceptor para llevar a cabo su inmovilización [13]. Las principales ventajas del uso de las SAM en los procesos de inmovilización de bioreceptores de naturaleza proteica son: minimizar el impedimento estérico, evitar la desnaturalización de las proteínas debido a los efectos conductivos de la superficie del sustrato, favorecer la inmovilización y orientación del bioreceptor respecto a la superficie, y evitar la formación de multicapas de elementos inmovilizados [14]. Existen múltiples sustratos para llevar a cabo la formación de SAM a base de tioles; sin embargo, los electrodos serigrafados de oro (AuSPE) son una alternativa atractiva por la afinidad de las moléculas que conforman a las SAM hacia los iones metálicos, principalmente el oro [15]. Además, este tipo de electrodos pueden ser desechables y producidos en masa, lo cual en los últimos años ha permitido el desarrollo de múltiples trabajos basados en la biodetección de múltiples analitos por medio de AuSPE modificados con SAM [16–19].

En este trabajo se presenta el desarrollo e implementación de un biosensor enzimático para la detección de AU por medio de la formación de SAM sobre AuSPE para la inmovilización de la enzima Uox por enlace covalente.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos

Cloruro de sodio (NaCl), cloruro de potasio (KCl), fosfato de disodio (NaHPO₄), fosfato monobásico (KH₂PO₄), ferricianuro de potasio (K₃[Fe(CN)₆]), hidróxido de potasio (KOH) ≤ 88%, ácido cloroáurico (HAuCl₄) ≤ 30%, ácido sulfúrico (H₂SO₄) ≤ 98%, etanol (C₂H₆O), cisteamina diclorhidratada (C₄H₁₂N₂S₂–2HCl) ≤ 96%, ácido úrico (C₅H₄N₄O₃), ácido ascórbico (C₆H₈O₆), 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida (EDC), sulfo-N-hidroxisuccinimida (Sulfo-NHS), albumina de suero bovino (BSA), uricasa de *Candida sp.* (Uox) (2 U/mg), todos los reactivos fueron adquiridos a través de Sigma Aldrich. Peróxido de hidrogeno (H₂O₂) al 30%, el cual fue adquirido a través de Thermo Fisher Scientific.

2.2. Celda Electroquímica

Todos los experimentos de carácter electroquímico se realizaron en una celda electroquímica fabricada de vidrio con capacidad de 10 ml para electrodos serigrafiados. Las soluciones de trabajo fueron preparadas con productos químicos de grado analítico y agua mili-Q. Utilizando como electrolito soporte buffer de fosfatos (pH 7.4) en todos los casos.

2.3. Modificación de la superficie de trabajo de los electrodos serigrafiados de oro (AuSPE)

2.3.1. *Pre-tratamiento y activación de la superficie de trabajo.*

Se utilizaron AuSPE de la marca Metrohm con numero de modelo 6.1208.210, los cuales fueron limpiados con etanol para la remoción de contaminantes superficiales. Para la activación de la superficie de oro, los AuSPE fueron sumergidos durante 10 minutos en una solución de KOH a una concentración de 50 mM, preparada en H₂O₂ al 30%. Posteriormente los electrodos fueron enjuagados con agua mili-Q [20].

2.3.2. *Electrodeposito de NpAu.*

Los electrodos fueron sumergidos en una solución de HAuCl₄ a una concentración de 1 mM, preparada en H₂SO₄ con una concentración de 0.5 M. Se realizaron voltamperometrías cíclicas de 2 ciclos sucesivos a una velocidad de barrido de 20 mV/s, en un intervalo de potencial de -0.5 V a 1.0 V. Posteriormente los electrodos fueron enjuagados con etanol y agua mili-Q [21].

2.3.3. *Fabricación de SAM.*

Se preparo una solución de cisteamina (CYS) con una concentración de 20 mM usando como disolvente una mezcla de etanol:agua con una relación 9:1 de concentración, ajustando el pH a 7.4. Los AuSPE fueron sumergidos en esta solución durante 24 horas a temperatura ambiente y posteriormente enjugados con el disolvente de etanol:agua a la misma relación de concentración, para eliminar las moléculas de CYS no adheridas a la superficie del electrodo de trabajo [22].

2.3.4. *Inmovilización por enlace covalente.*

Se preparo una solución de EDC a 20 mM y Sulfo-NHS a 100 mM usando como disolvente agua mili-Q. Los AuSPE fueron incubados en esta solución durante 1 hora y enjuagados con agua mili-Q [22]. Para la inmovilización se preparó una alícuota enzimática con 200 μ L de buffer de fosfatos salino (PBS), donde se disolvieron 7 mg de Uox y 2 mg de BSA. Se depositaron 20 μ L de esta alícuota en el electrodo de trabajo de los AuSPE y se dejó incubar a temperatura ambiente hasta que la solución se evaporase. Finalmente, los electrodos fueron enjuagados con buffer PBS y agua mili-Q [23].

2.4. Caracterización física

Se realizo una microscopia electrónica de barrido (SEM) para verificar el estado de la superficie del electrodo de trabajo y para verificar la electrodeposición de las NpAu.

2.5. Caracterización Electroquímica

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 100 mV/s en un intervalo de potencial de -0.4 V a 0.6 V, utilizando el par de oxido-reducción (Redox) de una solución de $K_3Fe[CN_6]$ de 5mM, preparada en KCl con una concentración de 100 mM.

2.6. Detección de AU

Se prepararon soluciones a diferente concentración de AU utilizando como disolvente buffer PBS, ajustando el pH a 7.4. La detección del analito se realizó por medio de voltamperometrías cíclicas a una velocidad de barrido de 100 mV/s, en un intervalo de potencial de -0.3 V a 0.8 V. Para la prueba de selectividad se utilizó como analito interferente ácido ascórbico (AA), en solución con concentración de 1 mM.

En la figura 1, se presenta de manera general el proceso de modificación de la superficie de trabajo del AuSPE para la implementación del dispositivo biosensor.

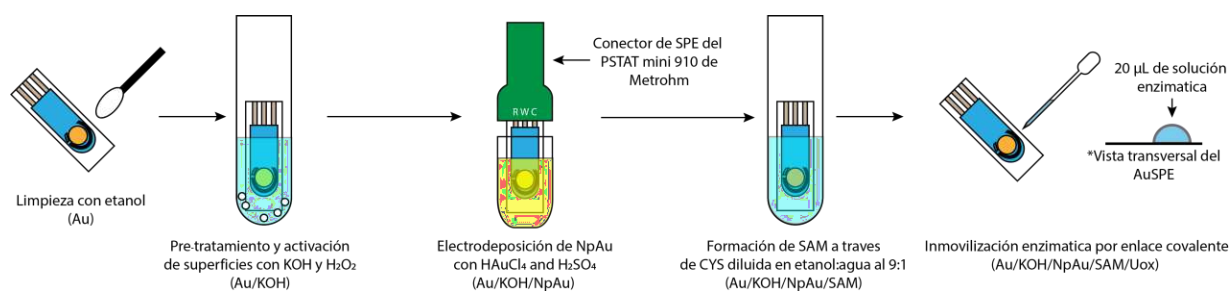


Figura 1. Metodología general de fabricación del biosensor AuSPE/SAM/Uox

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2(A) se muestra la imagen por SEM de la superficie del electrodo de trabajo posterior a la electrodeposición, en donde se puede observar una morfología rugosa como base de las NpAu fabricadas, las cuales presentaron un diámetro promedio de 21.78 nm. La presencia de las NpAu permite mejorar las interacciones a nivel molecular, así como una mejor interacción con moléculas polares como la CYS, lo que facilitó la formación de SAM [24].

En la figura 2(B) se presentan los voltamperogramas resultantes de la caracterización electroquímica para cada una de las etapas de modificación de la superficie de trabajo, utilizando como solución de (K₃Fe[CN₆])/KCl. Se puede observar que el estado electroquímico de la superficie tiende a mejorar conforme se avanza en las modificaciones, obteniendo no solo una mayor respuesta en corriente eléctrica, sino también una mayor reversibilidad de la reacción de oxido-reducción que se está llevando a cabo, al disminuir la diferencia de potencial existente entre el pico máximo de oxidación y el pico máximo de reducción. Posteriormente, en la figura 2(C) se presentan los voltamperogramas resultantes del proceso de detección de AU a una concentración base de 500 μM, en la cual se puede observar que la respuesta en corriente correspondiente a la oxidación de las moléculas de este analito tiende a aumentar conforme se avanza en las modificaciones de la superficie de trabajo. La incorporación de las NpAu desplaza el potencial de oxidación de 0.62 V a 0.5 V, indicando una mejora en la transferencia de electrones debido a la modificación superficial por parte de las nanopartículas [25]. Al incorporarlas SAM se puede observar que existe un notable incremento en la respuesta de la corriente de oxidación, manteniendo el mismo potencial que en la etapa anterior. Por último, el nivel de respuesta máximo a la detección de AU se obtiene con la enzima Uox inmovilizada; esto se debe a que la oxidación de las moléculas del analito no solo se llevó a cabo por acción del potencial

aplicado, sino que también existe una reacción catalítica por parte de la enzima que oxida a estas moléculas [9].

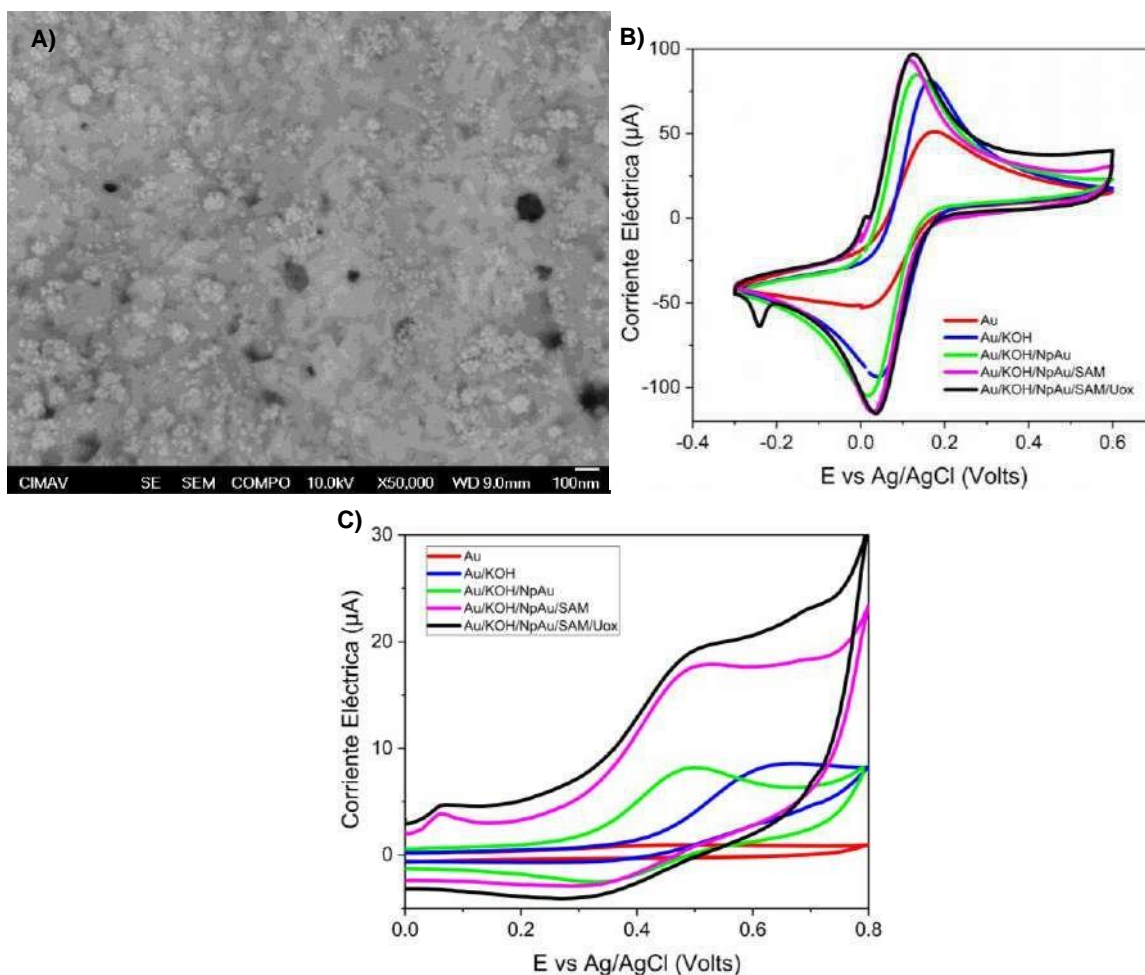


Figura 2. (A) Microscopía electrónica de barrido de la superficie de trabajo del AuSPE dopada con NpAu a partir de HAuCl_4 . (B) Voltamperogramas de la caracterización electroquímica para cada una de las etapas de modificación de la superficie de trabajo. (C) Voltamperogramas de la detección de AU a $500 \mu\text{M}$.

Una vez completo el ensamble de la superficie de trabajo de nuestro biosensor, se procedió a hacer un barrido de detección de AU a diferentes concentraciones. En la figura 3(A) se presenta la relación entre la densidad de corriente y la concentración de AU medida. Al obtener el ajuste lineal de los datos se determinó que la sensibilidad del dispositivo desarrollado fue de $9.1423 \mu\text{A}/(\text{mg}/\text{dL})\text{cm}^2$, con un límite de detección de $0.0700 \text{ mg}/\text{dL}$ y un rango lineal de $0.84 \text{ mg}/\text{dL}$ a $16.84 \text{ mg}/\text{dL}$, lo cual es satisfactorio para los límites de referencia normal de AU en muestras de suero sanguíneo [4]. Posteriormente, se realizó un ensayo de selectividad utilizando como analito interferente AA a una concentración de 1 mM . En la figura 3(B) se puede observar que el

dispositivo no detectó la oxidación de las moléculas de AA presentes en la solución electrolítica, mientras que al medir la misma concentración de AU se pudo obtener un nivel de corriente eléctrica de respuesta a la oxidación de las moléculas de este analito, comprobando que el dispositivo es selectivo únicamente al proceso de oxidación de AU, debido a la acción de la Uox inmovilizada. Por último, para observar la repetibilidad de los dispositivos desarrollados, cada etapa de modificación se realizó por sextuplicado. En la figura 3(C) se muestran las corrientes máximas registradas al medir una concentración de 500 μM de AU utilizando 6 AuSPE completamente modificados, obteniendo una desviación estándar de $\pm 1.4398 \mu\text{A}$.

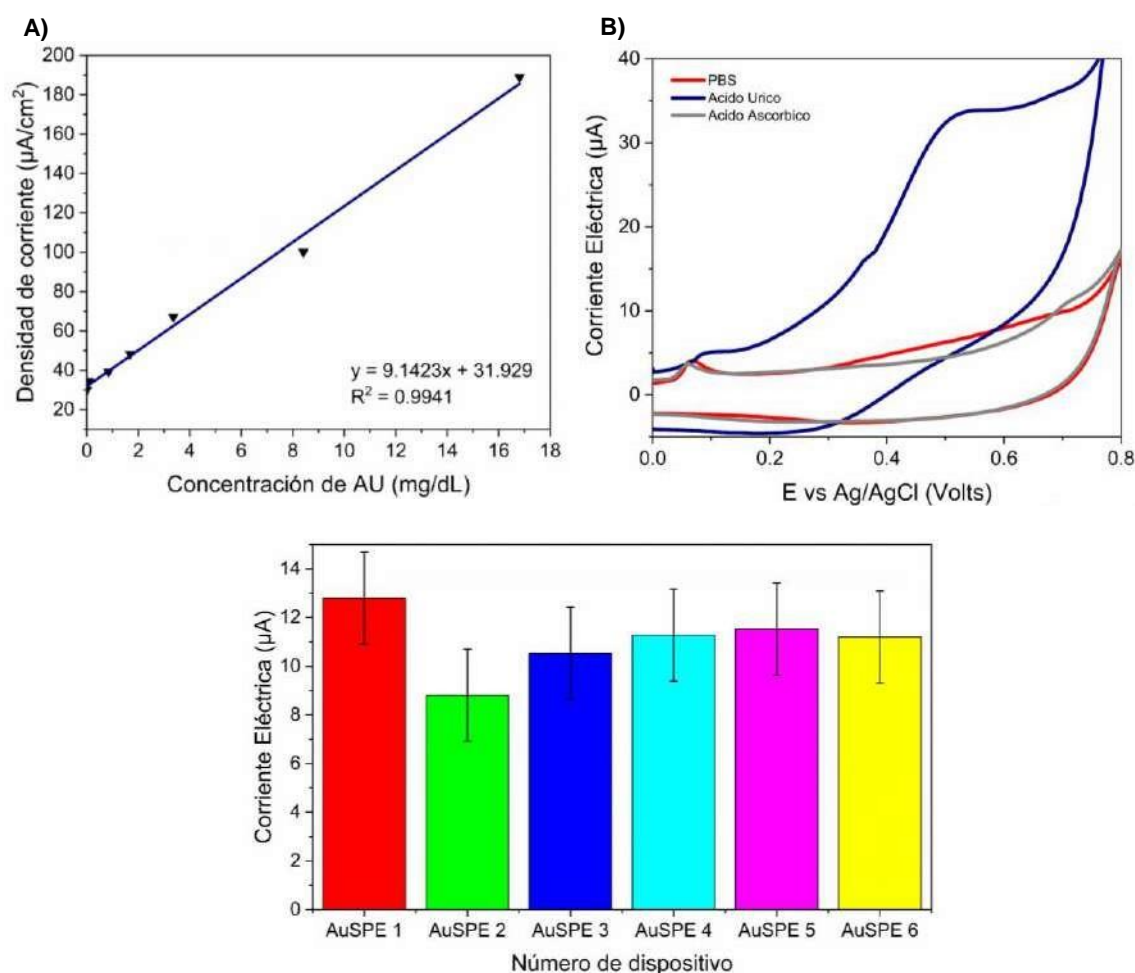


Figura 3. (A) Ajuste lineal de la relación de la densidad de corriente en función de la concentración de AU. (B) Voltamperogramas del ensayo de selectividad. (C) Reproducibilidad.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó un biosensor electroquímico enzimático basado en SAM sobre AuSPEs con el fin de inmovilizar covalentemente a la enzima Uox. Las pruebas de caracterización comprobaron el estado de la superficie de trabajo, la formación y presencia de las NpAu y de la SAM, así como la mejora del rendimiento electroquímico de la superficie. Los resultados analíticos mostraron que la respuesta en corriente eléctrica es directamente proporcional a la concentración de AU medida, en un rango de detección adecuado para mediciones de carácter clínico. Se verificó la selectividad del dispositivo al utilizar como analito interferente AA, comprobando la acción selectiva de la Uox únicamente a las moléculas de AU. Con base en nuestros resultados, el dispositivo reportado en este trabajo puede ser utilizado para el desarrollo de nuevos PoC para la determinación de los niveles de AU en muestras de origen humano.

5. AGRADECIMIENTOS

El M.C. Héctor David Hernández Moreno externa su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para el financiamiento de sus estudios de doctorado. Los autores agradecen al Centro de Investigación y Estudios Avanzados (CINVESTAV-IPN) por las facilidades otorgadas para la experimentación, especialmente a la QFB. Isabel Wens Flores. Se agradece al Centro de Investigación en Materiales Avanzados (CIMAV S.C.) las facilidades para la medición y caracterización de muestras, especialmente al Dr. Armando Erasto Zaragoza Contreras, a la M.C. Claudia Alejandra Hernandez Escobar (CIMAV S.C.) y la M.C. Karla Campos (CIMAV S.C.-Nanotech).

6. REFERENCIAS

- [1] Samoson, K., Soleh, A., Saisahas, K., Promsuwan, K., Saichanapan, J., Kanatharana, P., Thavarungkul, P., Chang, K.H., Lim Abdullah, A.F., Tayayuth, K., Limbut, W.: Facile fabrication of a flexible laser induced gold nanoparticle/chitosan/ porous graphene electrode for uric acid detection. *Talanta*. 243, 123319 (2022). <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2022.123319>.

- [2] Shi, W., Li, J., Wu, J., Wei, Q., Chen, C., Bao, N., Yu, C., Gu, H.: An electrochemical biosensor based on multi-wall carbon nanotube–modified screen-printed electrode immobilized by uricase for the detection of salivary uric acid. *Anal. Bioanal. Chem.* 412, 7275–7283 (2020). <https://doi.org/10.1007/s00216-020-02860-w>.
- [3] Ruiz, G., Souki, A., Martínez, S., Cano, C., Vargas, M., Garcia, M.: Ácido úrico: antioxidante o factor de riesgo cardiovascular. Dos caras de una misma moneda. *Síndrome Cardiometabólico.* 3, 1–5 (2015).
- [4] Wang, Q., Wen, X., Kong, J.: Recent Progress on Uric Acid Detection: A Review. *Crit. Rev. Anal. Chem.* 50, 359–375 (2020). <https://doi.org/10.1080/10408347.2019.1637711>.
- [5] Chen, C.J., Lü, J.M., Yao, Q.: Hyperuricemia-related diseases and xanthine oxidoreductase (XOR) inhibitors: An overview. *Med. Sci. Monit.* 22, 2501–2512 (2016). <https://doi.org/10.12659/MSM.899852>.
- [6] Zamani, M., Yang, V., Maziashvili, L., Fan, G., Klapperich, C.M., Furst, A.L.: Surface Requirements for Optimal Biosensing with Disposable Gold Electrodes. *ACS Meas. Sci. Au.* 2, 91–95 (2022). <https://doi.org/10.1021/acsmeasuresciau.1c00042>.
- [7] Naresh, V., Lee, N.: A review on biosensors and recent development of nanostructured materials-enabled biosensors. *Sensors (Switzerland).* 21, 1–35 (2021). <https://doi.org/10.3390/s21041109>.
- [8] Morrison, D.W.; Dokmeci, M.R.; Demirci, U. K.: Clinical Applications of Micro-and Nanoscale Biosensors. In: *Biomedical Nanostructures.* pp. 439–455. , New Jersey, USA (2007).
- [9] Mao, Z.Y., Zhu, L.N., Gao, J., Liu, J.J., Wei, Y.H., Li, X.Y., Yin, B.C., Wang, J.: A CoOOH nanoflake-based light scattering probe for the simple and selective detection of uric acid in human serum. *Anal. Methods.* 10, 4951–4957 (2018). <https://doi.org/10.1039/c8ay01839a>.
- [10] Jirakunakorn, R., Khumngern, S., Choosang, J., Thavarungkul, P., Kanatharana, P., Numnuam, A.: Uric acid enzyme biosensor based on a screen-printed electrode coated with Prussian blue and modified with chitosan-graphene composite cryogel. *Microchem. J.* 154, 104624 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.104624>.
- [11] Pye, E.K., Wingard, L.B.: Enzyme Engineering. *Science (80-.)*. 189–191 (1974).
- [12] Gooding, J.J., Mearns, F., Yang, W., Liu, J.: Self-assembled monolayers into the 21st century: Recent advances and applications. *Electroanalysis.* 15, 81–96 (2003).

<https://doi.org/10.1002/elan.200390017>.

- [13] Kim, S., Yoo, H.: Self-assembled monolayers: Versatile uses in electronic devices from gate dielectrics, dopants, and biosensing linkers. *Micromachines*. 12, (2021). <https://doi.org/10.3390/mi12050565>.
- [14] Ferretti, S., Paynter, S., Russell, D.A., Sapsford, K.E., Richardson, D.J.: Self-assembled monolayers: A versatile tool for the formulation of bio- surfaces. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 19, 530–540 (2000). [https://doi.org/10.1016/S0165-9936\(00\)00032-7](https://doi.org/10.1016/S0165-9936(00)00032-7).
- [15] Alberti, G., Zanoni, C., Rovertoni, S., Magnaghi, L.R., Biesuz, R.: Screen-Printed Gold Electrode Functionalized with Deferoxamine for Iron(III) Detection. *Chemosensors*. 10, 214 (2022). <https://doi.org/10.3390/chemosensors10060214>.
- [16] Awad Ali, T., Abd-Elaal, A.A., Mohamed, G.G.: Screen printed ion selective electrodes based on self-assembled thiol surfactant-gold-nanoparticles for determination of Cu(II) in different water samples. *Microchem. J.* 160, 105693 (2021). <https://doi.org/10.1016/j.microc.2020.105693>.
- [17] Ferreira, D.C., Batistuti, M.R., Bachour, B., Mulato, M.: Aptasensor based on screen-printed electrode for breast cancer detection in undiluted human serum. *Bioelectrochemistry*. 137, (2021). <https://doi.org/10.1016/j.bioelechem.2020.107586>.
- [18] Koç, Y., Moralı, U., Erol, S., Avci, H.: Electrochemical Investigation of Gold Based Screen Printed Electrodes: An Application for a Seafood Toxin Detection. *Electroanalysis*. 33, 1033–1048 (2021). <https://doi.org/10.1002/elan.202060433>.
- [19] McCormick, W., McDonagh, P., Doran, J., McCrudden, D.: Covalent immobilisation of a nanoporous platinum film onto a gold screen-printed electrode for highly stable and selective non-enzymatic glucose sensing. *Catalysts*. 11, (2021). <https://doi.org/10.3390/catal11101161>.
- [20] Fischer, L.M., Tenje, M., Heiskanen, A.R., Masuda, N., Castillo, J., Bentien, A., Émneus, J., Jakobsen, M.H., Boisen, A.: Gold cleaning methods for electrochemical detection applications. *Microelectron. Eng.* 86, 1282–1285 (2009). <https://doi.org/10.1016/j.mee.2008.11.045>.
- [21] El-Deab, M.S., Okajima, T., Ohsaka, T.: Electrochemical Reduction of Oxygen on Gold Nanoparticle-Electrodeposited Glassy Carbon Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 150, A851 (2003). <https://doi.org/10.1149/1.1574806>.

- [22] Possan, A.L.: Biossensor magnetoelástico para detecção de *Escherichia coli*, (2015).
- [23] Kim, J., Imani, S., de Araujo, W.R., Warchall, J., Valdés-Ramírez, G., Paixão, T.R.L.C., Mercier, P.P., Wang, J.: Wearable salivary uric acid mouthguard biosensor with integrated wireless electronics. *Biosens. Bioelectron.* 74, 1061–1068 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.bios.2015.07.039>.
- [24] Hernandez, H.D.: Diseño y desarrollo de un biosensor para la detección de ácido úrico basado en monocapas autoorganizadas (SAMs) fabricadas sobre electrodos serigrafiados de oro, (2021).
- [25] Nguyen, V.Q., Nguyen, D.H.N., Nguyen, B.M., Dinh, T.M.T., Lacroix, J.C.: Multiscale organization of a size gradient of gold nanoparticles in a honeycomb structure network. *Electrochem. commun.* 102, 63–66 (2019). <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2019.03.015>.

CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS CON PIMIENTA Y HIERRO PARA LA DETECCIÓN DE ARSENICO

G. Barrita Cruz¹, A. J. Romero Reza¹, P. Balderas Hernández¹, M. T. Ramirez Silva²,
G. Roa Morales^{1*}

¹CCIQS UAEM-UNAM. Carretera Toluca-Atzacomulco, Km 14.5. C.P. 50200, Toluca, México.

²UAM-Iztapalapa, Avenida San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340 Iztapalapa, CDMX.

*E-mail: groam@uaemex.mx

RESUMEN

Una gran parte de la población mundial se encuentra expuesta a concentraciones de arsénico que van, en algunas regiones, de los 30 a los 600 ppb, muy por encima de los límites máximos permisibles establecidos por las autoridades pertinentes de cada país. El buscar diversos métodos de detección de este y otros contaminantes son de gran importancia para el correcto y oportuno actuar de los gobiernos. En este trabajo se propone la detección electroquímica de arsénico empleando electrodos de pasta de carbono modificados con pimienta y partículas de hierro. Ya que se ha encontrado que el uso de este metal, en estudios electroquímicos, ha mitigado los procesos irreversibles del arsénico en la superficie de los electrodos. De los electrodos modificados, el de pimienta xantada adicionado con partículas de hierro es el más prometedor, ya que muestra una respuesta electroactiva en presencia de arsénico en concentraciones de 1 a 27 ppb, de forma creciente.

Palabras Clave: arsénico, pasta de carbono, medio acuoso, detección electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

El arsénico es un elemento tóxico que afecta seriamente la salud humana, cuando este excede el límite máximo permisible de 10 ppb en agua potable recomendado por la Organización Mundial de la Salud. La exposición crónica de este contaminante está asociada con varios problemas de salud [1]. En aguas naturales, las formas inorgánicas de As se encuentran como especies disueltas de As(V) y As(III). Las especies de As(V) se encuentra de manera más común en el ambiente como en agua subterránea y suelos, siendo menos tóxico y soluble que las especies de As(III). Las técnicas electroquímicas sugieren una opción en la detección de este contaminante, ya que ofrecen una alta sensibilidad y fácil operación, además de la posibilidad de desarrollar dispositivos portátiles, los cuales permiten una detección rápida, selectiva y a bajas concentraciones [2]. Uno de los principales problemas de la detección electroquímica de As(V) es su reducción electroquímica irreversible en la superficie del electrodo [3]. En ese sentido, el uso de compuestos de hierro ha mitigado la irreversibilidad del proceso de reducción de arsénico en medio acuoso, así como el uso de residuos orgánicos se ha utilizado con anterioridad como biosorbentes de metales pesados mostrando buenos resultados tanto de detección como remoción [4].

El buscar métodos para determinar metales pesados en concentraciones bajas son nuevas rutas de estudio, y son retos que se deben enfrentar debido a la gran complejidad que el problema de contaminación ha provocado con el impacto ambiental negativo que se está produciendo, así como los daños a la salud que se están generando actualmente por la presencia de este contaminante. La propuesta aquí presentada es la de desarrollar un método de detección electroquímico empleando electrodos de pasta de carbono modificados con residuos de pimienta xantada y partículas de hierro para la determinación de arsénico en medios acuosos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, fabricada de vidrio con capacidad de 10 ml. sistema de tres electrodos, tomando como referencia Ag/AgCl y medio electrolítico de HCl 1 M. Las soluciones de trabajo fueron

preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica, temperatura ambiente oscilante entre 15 y 20 °C, atmosfera de nitrógeno y burbujeo de este durante homogeneización de las muestras. La superficie de trabajo de los electrodos se pule tras cada experimento sobre una superficie uniforme de celulosa.

Como soluciones de trabajo se preparan soluciones de arsénico de sodio con concentraciones de 1 a 27 ppb.

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se fabricaron electrodos de pasta de carbono y pasta de carbono modificados al 5, 10 y 15 % en masa. Para lo cual se tuvieron cuatro variantes del sustrato modificante: pimienta (EPCP), pimienta xantada (EPCPX), pimienta con partículas de hierro (EPCPFe) y pimienta xantada con partículas de hierro (EPCPXFe). La pasta de carbono ya modificada se colocó en tubos de plástico con un diámetro interno de 3 milímetros, colocando en un extremo del tubo un poco de cable de cobre para hacer contacto y en el otro extremo una superficie lisa y proporcionada de la pasta creada.

2.1.2.1. Modificación del sustrato

La base principal el material modificante es la pimienta gorda (Pimienta dioica L. Merrill), para lo cual se utilizan los residuos de esta, mismos que reciben una serie de lavados con agua y etanol con la finalidad de eliminar aceites esenciales y compuestos fenólicos contenidos aun en este material. Una vez lavada y seca la pimienta se procede a su xantación mediante una semirreacción de Chugaev, en la que se intercambian los grupos hidroxilos de la materia lignocelulósica por tioles. Al tener estas dos variantes de la pimienta (pura y xantada), se hace reaccionar con sulfato de hierro en atmosfera inerte para la incorporación de partículas de hierro y con esto obtener las otras dos variantes del material modificante.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas correspondientes a los EPCPX y EPCPXFe con los diferentes porcentajes de modificación, en los que podemos observar claramente que conforme aumenta el porcentaje del material modificante en el electrodo, el perfil del electrodo y la señal electroanalítica se van haciendo más anchas y altas, esto no es bueno ya que al tener concentraciones pequeñas del analito, su señal se ve opacada por la del material modificante, impidiéndonos observar claramente los resultados, es por esta razón, y porque al usar un porcentaje menor se reduce el uso de materias primas, que el resto de experimentos se realizaron únicamente tomando en cuenta electrodos modificados al 5 %.

En los voltamperogramas de la Figura 1 a), podemos ver señales de oxidación y reducción cerca de los límites del intervalo de potencial establecido, mismas que se le atribuyen a la materia orgánica por concepto de modificación de los electrodos. En la Figura 1 b), además de la señal de reducción observada en a), cerca de -1 V, podemos encontrar una señal de oxidación cerca del potencial de 1V, pero esta señal no es la misma que podemos observar en a), esta señal cuenta con un pico de potencial anódico de 0.8 V, cuya señal correspondiente sería el pico de potencial catódico ubicado en 0.2 V, mismos que se le están atribuyendo, en este caso, a la presencia de las partículas de hierro en electrodo, y cuya incorporación nos arroja, una señal mejor definida, mas ancha y con una separación menor entre los picos anódicos y catódicos.

Required parameters are missing or incorrect. Figura 1. Voltamperometría cíclica para: a) EPCPX y b) EPCPXFe con 5, 10 y 15 % de biomasa para su modificación. Los barridos inician en $E_i = 0$ V en sentido anódico con una velocidad de barrido de 100 mV/s

Como era de esperarse el EPC no tuvo ningún tipo de respuesta electroactiva a la presencia de arsénico en solución por la ausencia de reacciones químicas/electroquímicas entre el analito y la pasta de carbono, esto al manejar concentraciones desde 1 ppb hasta 20 ppm. Es por eso que no se muestran voltamperogramas de este electrodo.

Required parameters are missing or incorrect. Figura 2. Diferencia entre los perfiles de los electrodos modificados mediante voltamperometría cíclica para: EPCP (naranja), EPCPX (gris), EPCPFe (amarillo), EPCPXFe (verde). Las lecturas son del sistema de electrodos en electrolito soporte, los barridos inician en $E_i = 0.27$ V en sentido anódico con una velocidad de barrido de 100 mV/s.

En la Figura 2 se presentan los perfiles de los electrodos modificados con los intervalos de potencial reducidos para las zonas en que la respuesta electroactiva, en presencia de arsénico en solución a concentraciones de trabajo, es visibles. Podemos observar una gran diferencia en los perfiles de estos con la presencia o ausencia de las partículas de hierro, ya que para EPCP y EPCPX no se alcanza a definir una señal de reducción asociada a la de oxidación, ya que esta señal comienza a ser visible cerca de -1 V, algo completamente diferente para los electrodos EPCPFe y EPCPXFe, en los que se observan los picos anódicos y catódicos en los intervalos de potencial reducidos. Aunque la presencia del mismo, nos da señales mucho más ensanchadas, llegando al punto de alcanzar a distinguir la presencia de dos señales bastante juntas, asociadas la presencia de más de un estado de oxidación en las partículas de hierro.

Los electrodos modificados presentan cambios en la intensidad de corriente ante la presencia de arsénico en solución acuosa. En la Tabla 1 se pueden observar estas señales para una concentración media de trabajo de 15 ppb, la ausencia y presencia de hierro en los electrodos modificados se hace evidente, como se mencionaba anteriormente, al presentarse diferencias en los picos anódicos. Un punto importante a destacar es que a diferencia de lo que se podría esperar, en la mayoría de los casos la intensidad de corriente disminuye tras incrementar la concentración de arsénico en el electrolito soporte.

Tabla 1. I_p^a de electrodos en E_p^a de CV, $E_i^0 = 0.27$ V

Electrodo	P	PX	<u>PFe</u>		<u>PXFe</u>	
E_p^a (V)	1.1	1.1	0.8	0.88	0.8	0.88
I_p^a Blanco (μA)	42	52	30	45	7	8
I_p^a As (III) 15 μg L⁻¹ (μA)	12	25	15	20	11	14

La reducción en la intensidad de corriente ocurre con EPCP, EPCPX y EPCPFe, y solo aumenta cuando se utiliza EPCPXFe, esto se puede explicar por la presencia del hierro y azufre contenidos en el electrodo de trabajo, cosa que no ocurre con los otros electrodos, en los que solo se presenta azufre o hierro, pero no ambos.

En la Figura 3 podemos observar la familia de voltamperogramas correspondientes a EPCPXFe en presencia a concentraciones de arsenico de 1 a 5 ppm, concentraciones en las que se observa una buena correlacion entre las concentraciones del analito con el incremento en las intensidades de corriente, teniendo estos incrementos tanto en los procesos de oxidacion como en

los de reducción, 0.8 V y 0.16 V respectivamente. Por la relación que tiene la forma del pico anódico respecto al catódico, se puede deber a que, durante la oxidación, se adsorbe el analito en cuestión, seguido del proceso de reducción el analito llega a la interfase electrodo – solución mediante difusión para posteriormente ser absorbido en la superficie del electrodo. En los insertos se muestra la relación de la intensidad de corriente en función de la concentración del analito, tanto para el proceso de reducción como para el de oxidación, teniendo coeficientes de determinación de 0.99 pudiendo ser utilizado como medio de detección de arsenico.

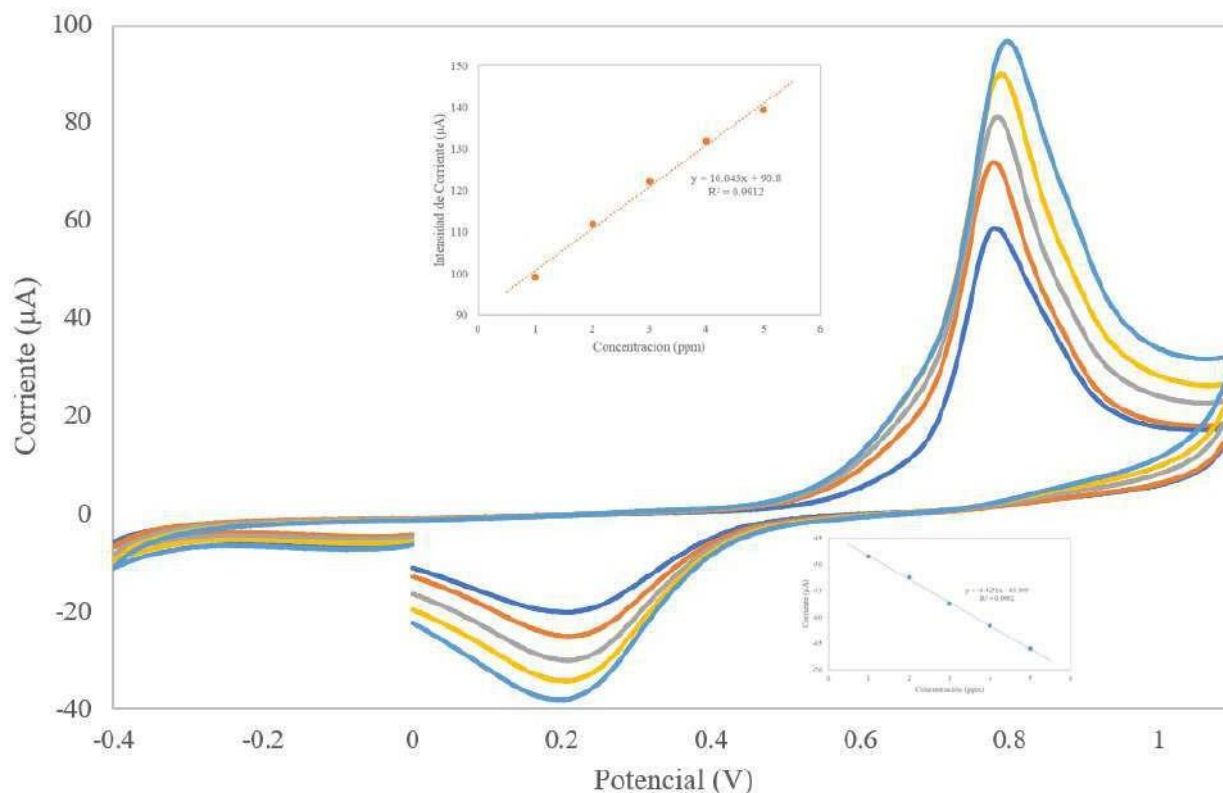


Figura 3. Voltamperometría cíclica de As (III) con EPCXFe, barridos iniciados en sentido catódico $E_i = 0$, $v = 100\text{mV/s}$.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la caracterización de los electrodos previamente elaborados, así como su perfil ante la presencia de arsenico. Con los resultados obtenidos se puede decir que mediante la modificación de electrodos de pasta de carbono con pimienta

xantada y hierro es posible obtener respuesta electroanalítica a la presencia de arsénico en solución acuosa, suficiente para llegar a ser empleado como como metodo de analisis.

La disminución de corriente en los experimentos se puede explicar por una adsorción electroquímica formadora de complejos de esfera interna irreversibles, generando monocapas y provocando una resistencia del material al paso de la corriente.

Es necesario realizar pruebas en la superficie del electrodo despues de las lecturas con arsenico para elucidar la formacion de complejos y la presencia de diferentes especies de hierro, para explicar la disminución de intensidad de corriente al emplear la mayoría de los electrodos modificados.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por el apoyo brindado dentro de sus instalaciones, así mismo al Laboratorio de Química Ambiental y a las Doctoras Gabriela Roa Morales y Patricia Hernández Balderas, por las facilidades brindadas para esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] WHO, *Guidelines for Drinking-Water Quality*, p. 338, WHO, Malta, (2011).
- [2] M. Alves, *Metodologías analíticas para la determinación y especiación de As en aguas y suelos*, pp. 185–210, (2016).
- [3] E. Toral, *Boletín del Grupo Español del Carbón*, 6, 2, (2017).
- [4] A. Acuña, *Tecnología en Marcha*, 29, 23, (2016).

EFFECTO DE LAS NPsAu SINTETIZADAS CON β CD EN EL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA MELATONINA

A. Zafra-Roldan¹, S. Corona-Avenidaño^{2*}, M.T. Ramírez-Silva³, D. S. Guzmán-Hernández³, M. Palomar-Pardavé² y M. Romero-Romo²

¹Tecnológico Nacional de México, ITSTR, División de Ingeniería Mecánica, C.P. 74690, Tepexi de Rodríguez, Puebla, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana–Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Área de Ingeniería Materiales, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

³CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana–Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Química Analítica, C.P. 09340, Ciudad de México, México.

E-mail: azafra.roldan@gmail.com

RESUMEN

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC), fue posible realizar el estudio del comportamiento electroquímico de la Melatonina (MT), para estudiar los efectos que tienen las nanopartículas (NPsAu) sintetizadas con β -ciclodextrina (β CD), al utilizarse en la modificación de un electrodo de pasta de carbono (EPC). Realizando un estudio de velocidad en un sistema $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} / [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se calculó el área electroactiva, A , para el EPC, EPC- β CD y EPC-NPsAu• β CD aplicando 5 ciclos, obteniendo valores de 0.1385, 0.2443 y 0.2528 cm², respectivamente. Utilizando el EPC- β CD y EPC-NPsAu• β CD se estudió la respuesta electroquímica de la MT, donde se obtuvo una mayor intensidad de la corriente y definición de los picos al usar el EPC-NPsAu• β CD, aumentando así su sensibilidad y selectividad hacia la MT, comportamiento que se le atribuye a la formación del complejo de inclusión entre la MT y el β CD y al aumento del A expuesta.

Palabras Clave: Nanopartículas, β -ciclodextrina, melatonina y electrodo de pasta de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

La β -ciclodextrina, β CD, es un oligosacárido que forma complejos de inclusión con una gran variedad de moléculas, además de electropolimerizar fácilmente sobre la superficie de algunos materiales, aumentando la sensibilidad y selectividad de los electrodos hacia diversas especies de interés [1,2]. A si mismo, las nanopartículas de oro, NPsAu, exhiben excelentes propiedades intrínsecas a su tamaño nanométrico, aumentando la actividad electrocatalítica de los electrodos. Recientemente, las NPsAu se han sintetizado con β -CD [3], ofreciendo al campo de los sensores electroquímicos un nuevo material que conjunta las propiedades de ambos componentes. Por otro lado, la melatonina (MT), es una neurohormona indispensable para el buen funcionamiento del organismo humano, su deficiencia interfiere en el sueño, lo cual se ve reflejado en niveles de estrés altos [4,5]. Es por ello, que en este trabajo se realizó un estudio del comportamiento electroquímico de la MT, mediante la técnica de voltamperometría cíclica (VC) con la finalidad de estudiar el efecto que tienen las NPsAu• β CD, al utilizarse en la modificación de electrodos de pasta de carbono, EPC.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

El estudio electroquímico se llevó a cabo en un potenciostato-galvanostato marca AUTOLAB PGSTAT 100, por la técnica de VC. Usando una celda con tres electrodos: un alambre de platino como contraelectrodo, un electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia y un EPC o un EPC modificado con 5, 15 o 25 ciclos de β CD (EPC- β CD (5, 15 o 25 ciclos)) y NPsAu• β CD (EPC-NPsAu• β CD (5, 15 o 25 ciclos)) como electrodo de trabajo. Como electrolito soporte 10 mL de solución de concentración de 0.0002 M de MT (Sigma-Aldrich) en ácido perclórico, HClO₄ (Sigma-Aldrich) a pH 3.

2.1.2. Preparación de EPC

Los EPC se prepararon siguiendo la metodología propuesta por Martínez y Ramírez y colaboradores [6]. Primero, se mezcló grafito (Johnson Matthey) y nujol (Fluka), en una proporción 1:1, hasta obtener una pasta homogénea; enseguida se introdujo en un contenedor de plástico, compactándola perfectamente con un émbolo a fin de evitar burbujas de aire. Finalmente, se le insertó un dispositivo con un alambre de cobre para establecer el contacto eléctrico.

2.1.3. Construcción del EPC- β CD y EPC-NPsAu• β CD

Para la modificación de EPC, se montó una celda electroquímica. El EPC se usó como electrodo de trabajo sumergido en 10 mL de una solución 0.007 M de β CD (Fluka) con y sin NPsAu en 1M de HClO₄ (Sigma-Aldrich), disolución preparada con agua desionizada 18.2 M Ω ·cm⁻¹. Mediante la técnica de VC, tal como lo describe Roa y colaboradores [7], se aplicaron 5, 15 o 25 ciclos sucesivos de barrido de potencial a una velocidad de 100 mVs⁻¹, en una ventana de potencial de -500 a 1500 mV, lo que permitió polimerizar las NPsAu• β CD en la superficie del electrodo.

2.2. Síntesis de NPsAu con β CD

Las NPsAu con β CD se sintetizaron de acuerdo con la metodología propuesta por Pande *et al.* [3], se preparó una solución 0.007 M de β CD, se calentó hasta 100°C con agitación constante. Una vez que se alcanza la temperatura se añadió 0.4 mL de una solución 0.010 M de HAuCl₄, 2 minutos después se adicionó 1 mL de solución 1M de NaOH. El calentamiento y agitación se mantuvieron durante 20 min, tiempo en el que la solución adquiere un color rosa. Una vez transcurrido el tiempo, la solución se retiró del calentamiento y se dejó enfriar [3].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Polimerización de la β CD y NPsAu• β CD sobre el EPC para su modificación

Para conocer la contribución de la NPsAu, en la Figura 1(a) se presenta la polimerización del sistema EPC/ 0.007 M de β CD en 1 M de HClO_4 a 25 ciclos y una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} (línea roja); esta respuesta se compara con la obtenida para las NPsAu• β CD a las mismas condiciones (línea azul). Los CV obtenidos para el sistema de las NPsAu• β CD, muestran una intensidad de corriente mayor que los del sistema de la β CD, lo cual indica que se tiene una mayor carga en presencia de las NPsAu. En la Figura 1(b), se grafica la variación de la carga anódica, Q_a , en función del número de ciclos para el sistema β CD y NPsAu• β CD. En ambos sistemas, se observa claramente el incremento de las cargas en función del número de ciclos, siendo mayor para las NPsAu• β CD. Además, se aprecian dos regiones lineales para β CD y tres en el caso de las NPsAu• β CD, las cuales se asocian a las etapas de la modificación del EPC que sugiere Roa *et al.* [7].

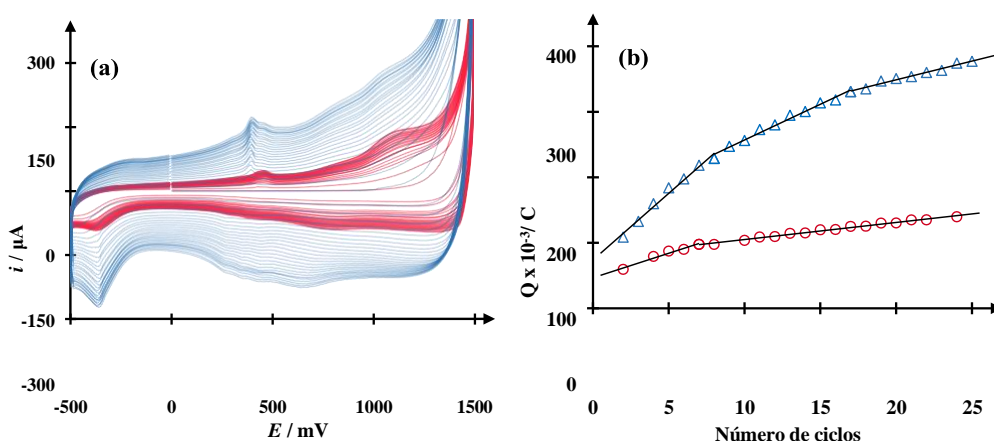
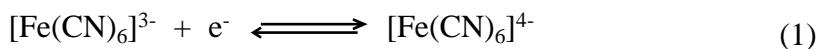


Figura 1. (a) Comparación de los voltamperogramas cíclicos, obtenidos al aplicar 25 ciclos en los sistema: EPC/ 1 M de HClO_4 , 0.007 M de β CD (—) sin y (—) con NPsAu a una velocidad de barrido de 100 mVs^{-1} , (b) Gráfica de la tendencia de las Q en función del número de ciclos crecidos de β CD (\circ) y NPsAu• β CD (Δ) sobre el EPC.

3.2. Cálculo del área electroactiva de los electrodos de trabajo

Para calcular A , se realizó un estudio voltamperométrico variando la velocidad de barrido con cada uno de los electrodos, en el sistema modelo de la reducción del $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ a $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ tal como se reporta en la literatura [8], de acuerdo a la ecuación química (1):



En la Figura 2, se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos en los sistemas: (a) EPC, (b) EPC- β CD_(5ciclos) y (c) EPC-NPsAu• β CD_(5ciclos)/ 0.006 M de $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M de

KNO_3 , a diferentes velocidad de barrido en un intervalo de 10 a 100 mVs^{-1} , en dirección catódica. Conforme la velocidad de barrido se incrementa la intensidad de corriente del pico de oxidación y reducción aumenta, teniendo para los tres sistemas una diferencia de potencial de aproximadamente 60 mV, que es lo correspondiente para un proceso reversible, según la ecuación de Nernst para la transferencia de un electrón [9].

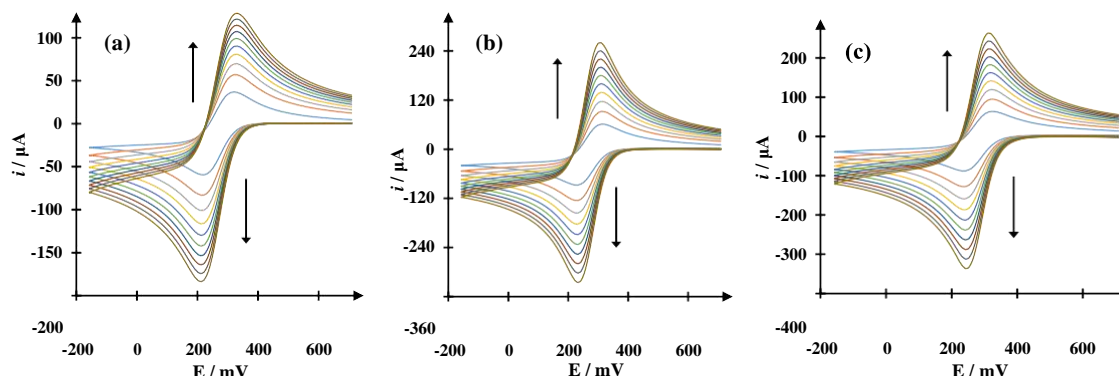


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos para el sistema (a) EPC, (b) EPC- $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$ y (c) EPC-NPsAu• $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$ /0.006 M $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ en 1 M de KNO_3 a diferentes velocidades de barrido.

Al calcular la relación entre la corrientes máximas del pico de oxidación y de reducción, i_{pa}/i_{pc} , se obtuvo un valor de 0.997, 0.994 y 0.997 para el EPC, el EPC- $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$ y EPC-NPsAu• $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$, respectivamente; por lo que resulta indistinto estimar el A con la i_{pa} o la i_{pc} . Con el objeto de saber si el proceso está controlado por la difusión, se construyen las gráficas de la intensidad de corriente vs. la $v^{1/2}$, utilizando la corriente catódica de los VC de la Figura 2.

En la Figura 3, se muestra la tendencia de la i_{pc} en función de la $v^{1/2}$. En los tres sistemas se observa una dependencia lineal, las expresiones matemáticas que describen este comportamiento, así como los R^2 , se dan en la Tabla 1.

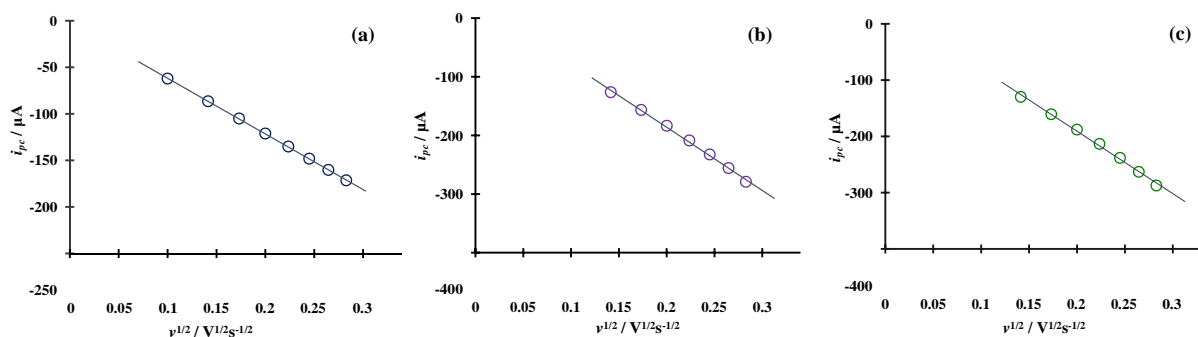


Figura 3. Tendencia de la i_{pa} en función de $v^{1/2}$ para los sistemas (a) EPC, (b) EPC/ $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$ y (c) EPC/NPsAu• $\beta\text{CD}_{(5\text{ ciclos})}$.

Tabla 1. Ecuaciones de las curvas $i = f(v^{1/2})$

Electrodo	Ecuación	R ²
EPC	$i_{pa}(\mu A) = -(601.68 \pm 2.54)(\mu A V^{-1/2} s^{1/2})v^{1/2} - (1.21 \pm 0.59)(\mu A)$	0.999
EPC-βCD _(25 ciclos)	$i_{pa}(\mu A) = -(1008.97 \pm 23.94)(\mu A V^{-1/2} s^{1/2})v^{1/2} + (28.65 \pm 4.78)(\mu A)$	0.998
EPC-NPsAu•βCD _(25 ciclos)	$i_{pa}(\mu A) = -(1126.82 \pm 32.31)(\mu A V^{-1/2} s^{1/2})v^{1/2} + (31.39 \pm 7.57)(\mu A)$	0.997

Este comportamiento, indica que el proceso está controlado por la difusión de acuerdo con la ecuación de Randles-Sevcik (2), ya que la respuesta de la corriente en función de la raíz cuadrada de la velocidad de barrido, es lineal para un sistema reversible [9]:

$$i_p = (2.69 \times 10^5)n^{3/2}ACD^{1/2}v^{1/2} \quad (2)$$

donde n es el número de electrones en un mol, A es el área electroactiva del electrodo en cm^2 , C es la concentración en mol/cm^3 , v es la velocidad de barrido del potencial en Vs^{-1} y D es el coeficiente de difusión en cm^2s^{-1} , el cual tiene un valor de $7.6 \times 10^{-6} cms^{-1}$ para $[Fe(CN)_6]^{3-}$ y de $6.3 \times 10^{-6} cms^{-1}$ para $[Fe(CN)_6]^{4-}$ [8,9]. Empleando el valor de la pendiente de la curva, así como la ecuación de Randles-Sevcik, fue posible estimar el A para los tres sistemas, los valores se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Áreas electroactivas estimadas para los diferentes electrodos.

Electrodo	A (cm^2)
EPC	0.1385 ± 0.0010
EPC-βCD _(5 ciclos)	0.2443 ± 0.0117
EPC-NPsAu•βCD _(5 ciclos)	0.2528 ± 0.0136

En la Tabla 2, se observa un valor de A mayor para el EPC-NPsAu•βCD_(5 ciclos), lo que concuerda con los resultados de la C_p , de estos resultados se deduce que las NPsAu favorece la polimerización de la βCD y por lo tanto el crecimiento de la película.

3.3. Respuesta electroquímica de la MT sobre el EPC, EPC-βCD y NPsAu•βCD

Para observar el efecto de la βCD y NPsAu•βCD sobre el EPC en el comportamiento electroquímico de la MT, en la en la Figura 4 se graficaron los VC para el EPC, EPC-βCD_(15 ciclos)

y EPC NPsAu•βCD_(15 ciclos) a una concentración de 0.0002 M MT en 0.001 M de HClO₄ (pH 3) a 100 mVs⁻¹. En los VC se observa el pico I correspondiente a la oxidación de la MT, un pico II correspondientes a la reducción de de los productos de oxidación de la MT, mientras que el pico III corresponde probablemente a la oxidación de una reacción química acoplada [10,11]. Los picos de los VC muestran una definición e intensidad de corriente con la siguiente tendencia de acuerdo con el electrodo empleado: EPC < EPC-βCD < EPC-NPsAu•βCD. Además, cuando se utiliza un EPC modificado los picos se desplazan hacia potenciales menores, lo que indica que se requiere menor energía para oxidar la MT. Además, cuando se utiliza un EPC modificado los picos se desplazan hacia potenciales menores, lo que indica que se requiere menor energía para oxidar la MT.

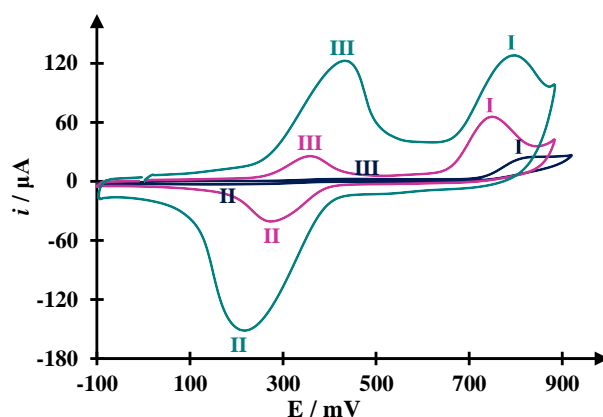


Figura 4. Comparación de VC para el sistema 0.0002 M MT en 0.001 M de HClO₄ (pH 3) a 100 mVs⁻¹ utilizado un EPC (—), EPC-βCD_(15 ciclos) (—) y EPC-NPsAu•βCD_(15 ciclos) (—).

4. CONCLUSIONES

La modificación del EPC con βCD y NPsAu•βCD incrementa la corriente 3 y 7 veces al aplicar 15 ciclos; mejorando la respuesta de la señal del electrodo hacia la MT. Los resultados también muestran, que al modificar el EPC con 15 de βCD o NPsAu•βCD, la oxidación de la MT cambia de un proceso controlado por la difusión a un proceso mixto; la contribución de la adsorción, el aumento de la corriente y la forma gaussiana de los picos, se puede atribuir a la formación del complejo de inclusión entre la MT y la βCD.

5. AGRADECIMIENTOS

AZR (176668) agradece a CONACyT por la beca otorgadas para realizar sus estudios de doctorado, así como al TecNM, ITSTR. SCA, MTRS, DSGH, MEPP y MARR agradecen al SNI por la distinción otorgada y el estímulo recibido. MTRS y DSGH reconoce a CONACyT por la cathedra 2159. Los autores también agradecen a SEP PRODEP por el apoyo financiero a través de RedNIQAE.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Abbaspour, A. Noori, *Biosens. Bioelectron.* **26**, 4674 (2011).
- [2] G. Alarcón-Angeles, B. Pérez-López, M. Palomar-Pardavé, M.T. Ramírez-Silva, S. Alegret, A. Merkoci, *Carbon N. Y.* **46**, 898 (2008).
- [3] S. Pande, S.K. Ghosh, S. Praharaj, S. Panigrahi, S. Basu, S. Jana, et al., *J. Phys. Chem. C.* **111** 10806 (2007).
- [4] T. Kocadağlı, C. Yılmaz, V. Gökmen, *Food Chem.*, **153**, 151 (2014)
- [5] T.-Y. Choi, J.E. Kwon, E.S. Durrance, S.-H. Jo, S.-Y. Choi, K.-T. Kim, *Brain Res.*, **1557**, 34 (2014).
- [6] R. Martínez, M.T. Ramírez, I. González, *Electroanalysis*, **10**, 336 (1998)
- [7] G. Roa Morales, T. Ramírez Silva, L. Galicia, *J. Solid State Electrochem.*, **7**, 355 (2003).
- [8] P.T. Kissinger, W.R. Heineman, *J. Chem. Educ.*, **60**, 702 (1983).
- [9] D.K. Grosser, *Cyclic Voltammetry*, p. 34., VCH publishers, New York (1994).
- [10] A. Radi, G.. Bekhiet, *Bioelectrochemistry Bioenerg.*, **45**, 275 (1998).
- [11] L. Corujo-Antuña, E.M. Abad-Villar, M.T. Fernández-Abedul, A. Costa-García, *J. Pharm. Biomed. Anal.*, **31**, 421 (2003).

CUANTIFICACIÓN ELECTROQUÍMICA SIMULTANEA DE GLUTATIÓN REDUCIDO Y OXIDADO CON UN ELECTRODO DE CARBÓN MODIFICADO

C. Rocha Becerra, P. Subedi, M. A. Alpuche Avilés*
Department of Chemistry, University of Nevada, Reno.
Reno, Nevada 89557, United States of America.
E-mail: malpuche@unr.edu

RESUMEN

Debido a que extensa literatura indica que los niveles de estrés oxidativo están ampliamente relacionados con el daño celular y tisular, se ha generado un gran interés hacia las especies reactivas de oxígeno (ROS). Ya que el mecanismo de defensa contra estas especies se encontró que es considerablemente regido por las especies de glutatión reducido y oxidado, esto ha incrementado el interés en el estudio del proceso de oxidación y reducción de esta especie. El propósito de este estudio es cuantificar simultáneamente la proporción de glutatión oxidado (GSSG) y reducido (GSH), ya que ambos son biomarcadores de estrés oxidativo utilizando una prueba rápida que requiera de mínima manipulación de las muestras. Mediante la modificación del electrodo de carbono vítreo con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT por sussiglas en inglés), es posible detectar el GSSG y el GSH con voltamperometría cíclica (CV).

Palabras Clave: glutatión oxidado y reducido, electrodo de carbono vitreo modificado, biomarcadores, estrés oxidativo.

1. INTRODUCCIÓN

Se ha descubierto que el estrés oxidativo es un factor importante en el daño celular y tisular, así como en condiciones de salud graves como la inflamación crónica, problemas cardiovasculares, enfermedades neurodegenerativas y cáncer. Este estrés es el resultado de un desequilibrio entre los antioxidantes y los radicales libres en el cuerpo que en general se conocen como especies reactivas de oxígeno (ROS). Por lo tanto, el estrés oxidativo impide que las células defiendan de ROS [1]. Se considera que estas especies oxidativas reaccionan preferentemente con el glutatión reducido (GSH), y que los diferentes organismos utilizan el glutatión reducido como un mecanismo de defensa ante las ROS. Por tanto, las concentraciones de las especies reducidas y oxidadas de glutatión se consideran marcadores del estrés oxidativo.

El propósito de este estudio es cuantificar *simultáneamente* la proporción de glutatión oxidado (GSSG) y reducido (GSH), ya que ambos son biomarcadores de estrés oxidativo utilizando una prueba rápida que requiera de mínima manipulación de las muestras. Mediante la modificación del electrodo de carbono vítreo con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNT por sus siglas en inglés), es posible detectar el GSSG y el GSH con voltamperometría cíclica (CV) [2]. En esta referencia, los autores demuestran el uso del electrodo en estudios cuantitativos con técnicas de pulsos, y en el presente trabajo, exploraremos la posibilidad de utilizar CV, que requiere instrumentación más simple y menor tiempo de preparación.

Debido a que la mayor parte del glutatión encontrado en las células saludables ha sido en su forma reducida, se ha encontrado que el GSH puede proteger a las células contra el daño que el estrés oxidativo puede provocar ya que puede atrapar a las especies reactivas de oxígeno en el proceso de oxidación cuando se forma el GSSG [3].

La detección simultánea de ambas especies es posible gracias a la actividad electrocatalítica entre el MWCNT funcionalizado con grupos carboxílicos y el material molecular nanocompuesto basado en ftalocianina de cobalto (CoPc) [4]. Es debido a esta actividad que se puede colectar la voltamperometría cíclica que se utiliza para crear los estándares y las curvas de calibración que luego son utilizadas para determinar la relación de GSH/GSSG. El estudio de la concentración de glutatión oxidado como reducido en los organismos puede ser relevante y ayudar a la determinación de un diagnóstico clínico en el futuro [5].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos se han realizado en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada con un electrodo de carbono vítreo modificado como electrodo de trabajo; como electrodo de referencia se utilizó uno de Ag/AgCl y un alambre de Pt como contraelectrodo. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando las concentraciones de 3 mM, 5 mM, 7 mM y 10 mM para ambas especies de glutatión reducido (GSH) y oxidado (GSSG). Las mediciones electroquímicas fueron efectuadas en un potenciostato CH Instruments (Austin, TX, EEUU) Electrochemical Workstation (CHI 760D) donde se recolectaron los voltamogramas cíclicos.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la modificación del electrodo de carbono vítreo se utilizaron 10 μ l de tinta preparada previamente la cual contiene el material molecular nanocompuesto basado en ftalocianina de cobalto (CoPc) y los nanotubos de carbono de paredes múltiples, como se ha reportado antes [2]. La superficie de trabajo del electrodo previamente se pulió utilizando alúmina de 0.05 μ m y se limpió en un baño ultrasónico con agua destilada y etanol por 10 minutos cada uno. Después de ser preparado con la tinta, se colocó en el horno por 10 minutos y se conectó a la celda para coleccionar los voltamogramas para ambas especies (GSH y GSSG).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la voltamperometría cíclica para el glutatión reducido (GSH) con concentraciones de 3 mM, 5 mM 7 mM y 10 mM. Las curvas muestran el comportamiento de la reducción y oxidación de la especie empezando hacia el lado izquierdo y generando la oxidación hacia el lado derecho. A potenciales cercanos a -750 mV vs Ag/AgCl se pueden apreciar los

picos correspondientes a la oxidación para las diferentes concentraciones; de estas corrientes de picos se obtendrá la curva de calibración con la corriente de pico de los estándares correspondientes para cada especie.

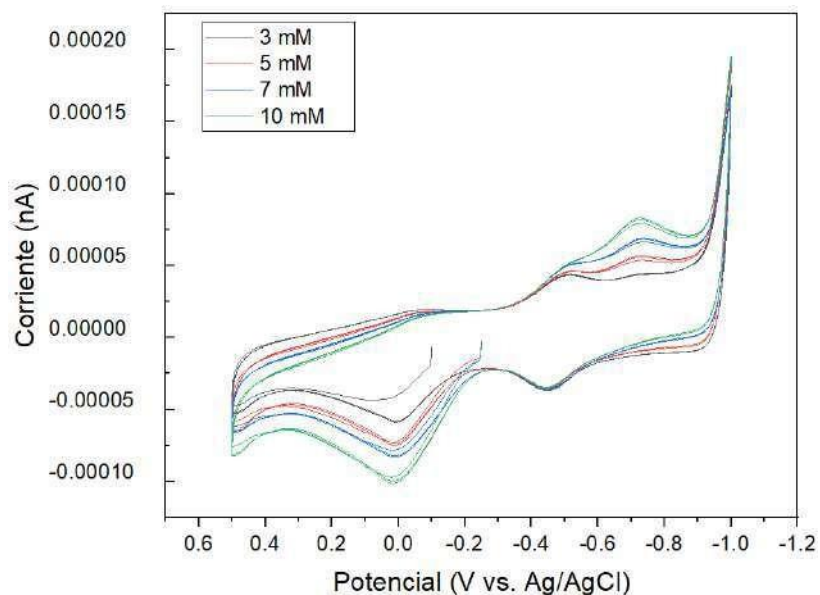


Figura 1. Voltamperometría cíclica de glutatión reducido a 100 mV s^{-1} en el sistema V vs Ag/AgCl. Concentración de glutatión 3 mM, 5 mM, 7 mM, 10 mM.

En la Figura 2 se presenta la curva de calibración creada con el voltamograma anterior de GSH. Con la finalidad de crear los estándares para comparar los valores, se crearon las curvas de calibración, las cuales serán utilizadas para la determinación de la relación GSH/GSSG. Se obtuvieron resultados similares para el glutatión oxidado en el cual se tomaron los picos de la reducción para crear la curva de calibración.

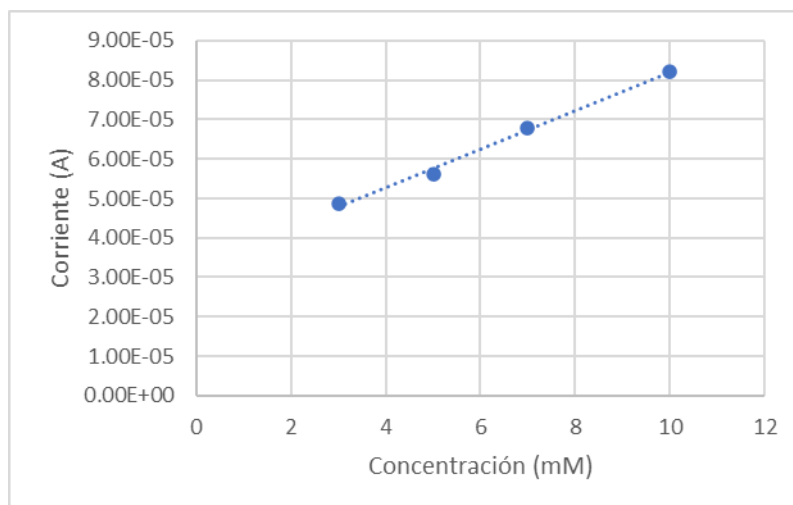


Figura 2. Curva de calibración para estándares de GSH utilizando voltamperometría cíclica de glutatión reducido a 100 mV s^{-1} en el sistema

Una vez obtenidos los fluidos biológicos en los que se espera realizar las pruebas, se podrá obtener la relación GSH/GSSG para la determinación del estrés oxidativo de las muestras. Actualmente se está trabajando en recrear el proceso de obtención de estos voltamogramas para fluidos obtenidos de cultivos bacterianos.

4. CONCLUSIONES

Presentaremos los resultados de muestras modelos y de cultivos microbianos, y discutiremos la relación de la concentración de GSH/GSSG. Se discutirán los cambios de esta relación de la especie reducida a la oxidada en distintas especies bacterianas. La misma cuantificación se planea estudiar con electrodos de menor tamaño y presentaremos nuestros avances en esta dirección de investigación. Esto crearía un método mucho menos invasivo para estudiar el comportamiento del GSH y GSSG con factores biológicos y podrá ser de gran interés en el estudio del estrés oxidativo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la National Science Foundation (NSF) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto NSF CHE-2108462 para MAA. Adicionalmente, se le externa la gratitud al *McNair 2022 Summer Research*

Institute por el apoyo financiero y académico durante el verano del 2022 por parte del programa de UNR TRiO and McNair Scholars.

6. REFERENCIAS

[1] H. Sies, In *Oxidative Stress*, p. 1-8, (1985).

[2] P.M. Olmos-Moya, M. Martínez-Alfaro, R. Kazemi, M.A. Alpuche-Avilés *Anal Chem.*, 89(20), p. 10726-10733, (2017).

[3] J.D. Hayes, *L.I. Free Radic Res.*, 31(4), p. 273-300, (1999).

[4] S. Griveau, M. Gulppi, J. Pavez, J.H. Zagal, F. Bedioui, *Electroanalysis*, 15(9), p. 779– 785, (2003).

[5] R. Franco, O.J. Schoneveld, A. Pappa, M.I. Panayiotidis, *Arch. Physiol. Biochem.*, 113(4-5), p. 234- 258, (2007).

EVALUACIÓN DE UN ELECTRODO MODIFICADO CON MOF DE COBALTO EN PRESENCIA DE IONES DE Cu^{2+}

I.G. Meza-Pardo¹, M. A. Veloz Rodríguez¹, V. E. Reyes Cruz¹, M. Perez-Labra¹, G. Urbano-Reyes¹, Ariadna Trujillo Estrada¹, J. A. Cobos Murcia¹.

¹Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P. 42184.

*E-mail Responsable de la investigación: catseven78@gmail.com

RESUMEN

Los MOF son moléculas porosas denominadas metalorgánicas debido a sus componentes estructurales, las cuales han tomado gran relevancia en los últimos años debido a las ventajas que representan, como estabilidad química, alta área superficial, selectividad, semiconductores, transportadores de fármacos, entre otros. Es por ello, que en el presente trabajo se evaluó un MOF que contiene un centro metálico de cobalto, piridil-etileno y ácido bencentetracarboxílico, sintetizado por vía solvotermal en presencia de iones de cobre, utilizando electrodos de pasta de carbón (EPC) y electrodos de pasta de carbón modificado con MOF (EPCM), evaluados mediante la técnica de voltamperometría cíclica para determinar potenciales atribuibles a procesos semireversibles del electrodo modificado correspondientes a la presencia de iones de cobre en el electrolito, facilitando elucidar que, a la presencia de iones metálicos de cobre en el electrolito el EPCM presenta respuesta electroquímica dando pauta al estudio de su viabilidad como sensor selectivo a iones, que se pueden llevar a cabo en estudios posteriores.

Palabras Clave: MOF, evaluación, voltamperometría, cobre.x

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales porosos para diversas aplicaciones tanto de la vida cotidiana como industriales ha llevado a descubrir o sintetizar materiales como, por ejemplo: membranas celulares, polímeros porosos, materiales naturales como las rocas, arcillas, etc. Hoy en día, existen materiales con excelentes características micro-estructurales; como son los MOF, que conciernen a la clasificación de materiales híbridos porosos, debido a la presencia de uniones químicas entre iones metálicos y ligandos orgánicos [1], mediante sus enlaces de coordinación.

En los últimos 10 años los MOF son un área que ha tenido importancia científica y de desarrollo debido a las diversas características y aplicaciones que se les han conferido. Algunas aplicaciones son: catálisis, magnetismo [2], luminiscencia [3], tamices, cápsulas liberadoras, detección de gas [4], purificación de agua [5], almacenamiento [6], sensores, entre otras.

De esta manera, se han convertido en temas con relevancia científica para sintetizar, caracterizar e investigar las nuevas vertientes del uso de compuestos de coordinación en electrodos de pasta de carbón.

La síntesis de nuevos sensores altamente selectivos, de bajo costo y efectivos para iones metálicos se vuelven de mayor relevancia debido a las múltiples ventajas que representan a nivel industrial, hoy por hoy, existe literatura que enfoca el desarrollo de sensores para metales como lo son mercurio, plomo, cadmio, níquel, entre otros. Sin embargo, muy pocos se centran en el desarrollo de sensores electroquímicos, es por ello, que se proponen los electrodos de pasta de carbón modificados con estructuras metalorgánicas como posibles sensores de iones, los cuales son utilizados para conocer la concentración en tiempo real de las soluciones.

Por esta razón, en el presente trabajo se describe la evaluación de un electrodo de pasta de carbón modificado con una estructura metalorgánica (MOF) realizada con dos ligandos orgánicos y un ligando metálico de nitrato de cobalto en presencia de iones de cobre.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis del MOF

2.1.1. Síntesis solvotermal

Se realizó una mezcla que contiene 0.2743 mmol de 1,2-di-(4-piridil)-etileno, 0.5486 mmol de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y (0.2743 mmol) de ácido bencen-(1,2,4,5-) tetra carboxílico, disueltos en 5 mL de Dimetilformamida (DMF) cada reactivo respectivamente. Los materiales fueron colocados en un contenedor de teflón con recubrimiento de acero inoxidable y sometidos a calentamiento dentro de una mufla a 90 °C durante 72 horas; finalizado el tiempo la mezcla fue enfriada a temperatura ambiente y el material obtenido fue activado mediante agitación con etanol durante 30 minutos.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. Sistema electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de vidrio para tres electrodos con capacidad de 20 ml; utilizando como contraelectrodo una barra de platino, como electrodo de referencia un Calomel saturado y como electrodo de trabajo el Electrodo de pasta de Carbón Modificado (EPCM) y el electrodo de Pasta de Carbón sin modificar (EPC). Las soluciones de trabajo fueron soluciones con diferentes concentraciones de Cu^{2+} [0, 20, 40, 60, 80 y 100%] preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada.

2.2.2. Preparación de Electrodos

Los EPC fueron preparados empleando reactivos de la marca SIGMA-ALDRICH, utilizando polvo de grafito con tamaño de partícula <20 micrones y como aglomerante aceite Nujol ambos de la marca Sigma Aldrich, en una proporción 2:1 de grafito y aglomerante. Para la preparación de los EPCM, la pasta de carbón se realizó en la misma proporción que los EPC, pero a la mezcla anteriormente realizada se incorporó un 3% en masa del MOF de cobalto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del EPC (línea discontinua) y el EPCM (línea continua), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} , en un medio con 0% de Cu^{2+} .

De acuerdo con los resultados obtenidos se observa que la respuesta capacitiva del EPC es significativamente menor a la del EPCM, lo que asume la existencia de procesos atribuibles a la

interacción del MOF y el electrolito. Por otro lado, la respuesta correspondiente al EPC confirma la inexistencia de picos redox significativos atribuibles a la interacción del MOF.

Sin embargo, en el EPC se observa un proceso que es atribuible a la absorción o desorción de oxígeno. Por otro lado, en el EPCM se observa que hay presencia de un pico de oxidación (I_{OX}) que de acuerdo con la literatura (Comba et al., 2020), corresponde a la oxidación del cobalto presente en el MOF; así como también, se muestra un pico de reducción en potencial de -1.022 V el cual es atribuible a la reducción de sulfatos presentes en el electrolito, quedando como la siguiente reacción:

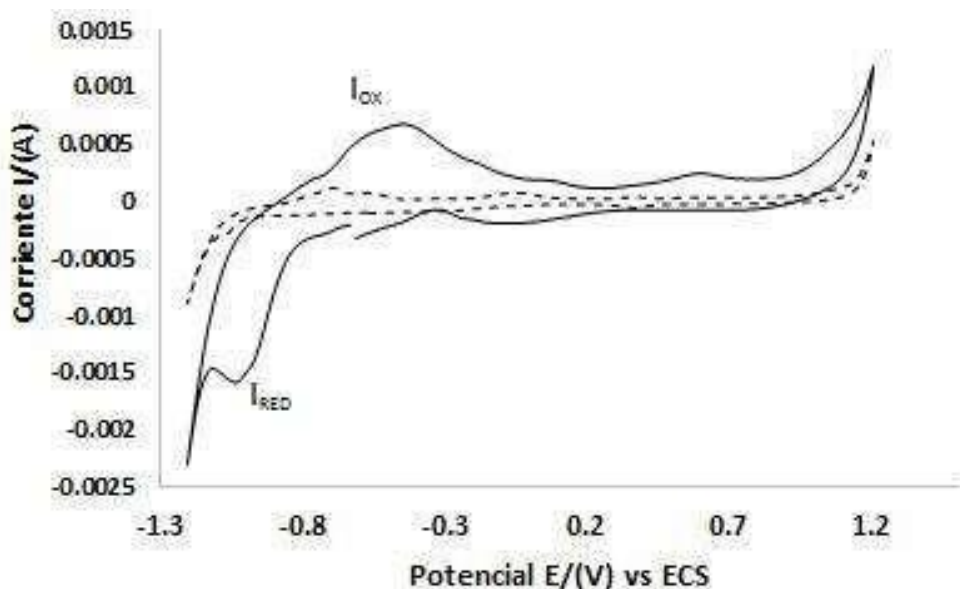


Figura 1 Voltamperometrías cíclicas del EPC (línea discontinua) y el EPCM (línea continua), en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs⁻¹.

En la Figura 2 se muestra la comparación de la voltamperometría cíclica del electrodo de pasta de carbón (EPC, línea punteada), en un electrolito de 0% de Cu²⁺, y la voltamperometría cíclica correspondiente al EPCM modificado con el MOF UV 11 (línea sólida) al 20% de Cu, en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs⁻¹.

Se observan los voltamperogramas cíclicos correspondientes al EPCM que tiene mayor carga capacitiva y faradaica indicando la transformación química de la especie, tanto del electrolito como de la molécula en la estructura del electrodo.

Comenzando el barrido en sentido anódico se observa el pico I_{OX} el cual se hace presente en un potencial de 0.110 V atribuible a la aparición de la especie Cu^{+1} el cual se encuentra en el electrolito, como se describió en voltamperogramas anteriores. Continuando el barrido, se observa la presencia de dos procesos (ver flechas en la imagen) los cuales son atribuibles a la adsorción o desorción del oxígeno presente en el electrolito.

Invirtiendo el sentido del barrido hacia el cátodo, se presenta la aparición del proceso etiquetado como I_{RED} , el cual está en un potencial de 0.065 V; así como el proceso de reducción II_{RED} que aparece en un potencial de -0.168V. Dichos procesos son atribuibles a la reducción del cobre que estaba oxidado en la superficie del electrodo al empezar en sentido anódico el cual proviene del electrolito.

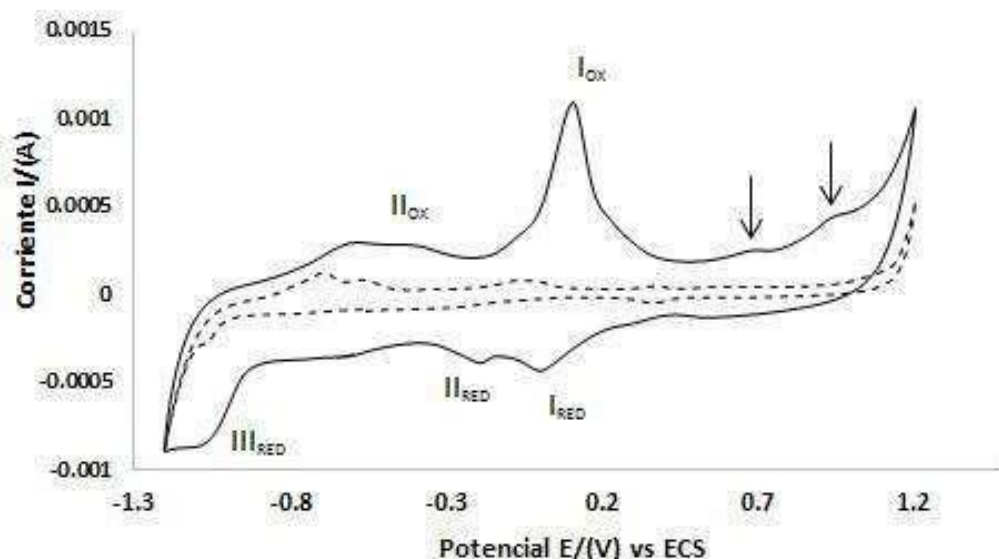


Figura 2 Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón (línea punteada) a una concentración de 0% de cobre y EPCM (línea continua) al 40% de cobre, en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

En la Figura 3 se muestra la comparación de las voltamperometrías cíclicas del EPCM en diferentes concentraciones de Cu^{2+} , 40 y 100%, en una ventana de potencial de -1.2 a 1.2 V (vs ECS) a una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

Los resultados indican que conforme al aumento de la concentración de cobre en el electrolito se incrementan las corrientes de pico atribuibles a la presencia del metal. También, siguen apareciendo los mismos procesos descritos en la Figura 2, a excepción de cuando se tiene una concentración del 100% de cobre, (descrito en el apartado 5.10.1). Donde hay una aparición de un pico contiguo al pico

I_{ox} , el cual es atribuible al paso de la oxidación del Cu^{1+} a Cu^0 . Por ello, se infiere la existencia de la dependencia lineal del valor de corriente del pico y concentración de cobre en el electrolito, existiendo una correlación lineal de 0.9876 (ver inserto).

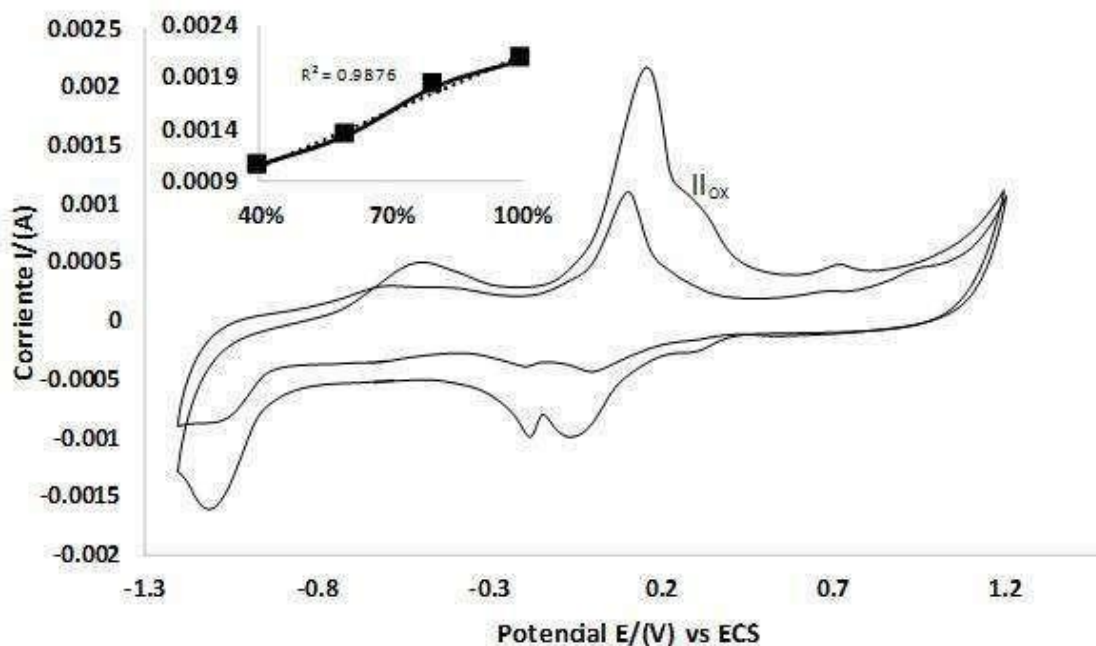


Figura 3 Voltamperometrías cíclicas del electrodo de pasta de carbón modificado a diferentes concentraciones de Cu^{2+} , en una ventana de trabajo de -1.2 a 1.2 V, con una velocidad de barrido de 15 mVs^{-1} .

4. CONCLUSIONES

La evaluación electroquímica de nuevos materiales híbridos conjugados con electrodos de pasta de carbón, permiten elucidar la viabilidad como sensor electroquímico selectivo a iones de cobre presentes en el electrolito que, de acuerdo a los resultados, que el límite de detección del pico I_{OX} atribuible a la reducción del ion cobre presente en el electrolito es de 0.001553 A.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por la beca doctoral otorgada a Meza-Pardo I.G.

6. REFERENCIAS

- [1] H.-C. Zhou, J.R. Long, O.M. Yaghi, *Chemical Reviews*. **112**, 673, (2012)
- [2] Y. Tian et al., “Electric control of magnetism in a multiferroic metal-organic framework,” *Phys. Status Solidi - Rapid Res. Lett.*, vol. 8, no. 1, pp. 91–94, 2014.
- [3] M. D. Allendorf, C. A. Bauer, R. K. Bhakta, and R. J. T. Houk, “Luminescent metal-organic frameworks,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 38, no. 5, pp. 1330–1352, 2009.
- [4] M. Drobek, J. H. Kim, M. Bechelany, C. Vallicari, A. Julbe, and S. S. Kim, “MOF-Based Membrane Encapsulated ZnO Nanowires for Enhanced Gas Sensor Selectivity,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 8, no. 13, pp. 8323–8328, 2016.
- [5] J. Ma, X. Guo, Y. Ying, D. Liu, and C. Zhong, “Composite ultrafiltration membrane tailored by MOF@GO with highly improved water purification performance,” *Chem. Eng. J.*, vol. 313, pp. 890–898, 2017.
- [6] Y. Li and R. T. Yang, “Gas adsorption and storage in metal-organic framework MOF-177,” *Langmuir*, vol. 23, no. 26, pp. 12937–12944, 2007.
- [7] Rojas-Montes, Jaime Cristobal, et al. "Selenium reaction mechanism in manganese electrodeposition process." *Journal of Electroanalytical Chemistry* 803 (2017): 65-71.
- [8] Carrasco, Maria del Pilar Diaz. “Síntesis, caracterización estructural y electroquímica de nuevos titanatos con estructura ramsdellita y sus prestaciones como electrodos en baterías de litio”. Diss. Universidad CEU San Pablo, 2017.

DESARROLLO Y VALIDACIÓN DE UN MÉTODO VOLTAMPEROMÉTRICO PARA LA DETERMINACIÓN DE MELOXICAM UTILIZANDO UN ELECTRODO DE CARBÓN VÍTREO MODIFICADO CON NANOTUBOS DE CARBONO (GC/MWCNT)

A. Cerón-Pérez¹, Martínez-Sánchez¹, A. Sosa Domínguez¹, M.G. Juárez-Moreno¹
E-mail: alecceron99@gmail.com

RESUMEN

Meloxicam (MLC) es un oxicame que tiene alto poder en la inhibición inflamatoria, la dosis recomendada es de 7.5 a 15 mg al día, si la dosis recomendada es superada, el riesgo a eventos cardiovasculares y accidentes cerebrales incrementa. Se han desarrollado diferentes métodos analíticos para su cuantificación, sin embargo, estos métodos requieren costosa instrumentación y regularmente largos tiempos en el proceso de preparación de la muestra una opción a esto son los métodos electroanalíticos, como la voltamperometría, dado que son selectivos para la familia de los oxicames ofrecen una alta sensibilidad, además de un bajo costo, fácil manejo y corto tiempo de respuesta. En el presente artículo se desarrolló un método voltamperométrico para la determinación de Meloxicam utilizando un electrodo de carbón vítreo modificado con nanotubos de carbono, en el cual se obtuvo un voltamperograma con un pico de oxidación de 0.624 V., intervalo de linealidad desde 1×10^{-6} M hasta 5×10^{-3} M, fue posible obtener una curva de calibración con un coeficiente de determinación de 0.99.

Palabras Clave: electrodo, meloxicam, validación, desarrollo.

1. INTRODUCCIÓN

El meloxicam (MLC) es un fármaco de la familia de los oxicames que posee una alta capacidad antiinflamatoria, tiene una dosis recomendada de 7.5 a 15 mg por día, con un aumento de riesgos cardiovasculares y cerebrales a mayores dosis [1]. Su cuantificación es posible por diversos métodos analíticos, sin embargo, requieren costosa instrumentación y largos tiempos en la preparación de la muestra [2]. Una alternativa, son los métodos electro analíticos, como la voltamperometría, que además de un bajo costo, fácil manejo y corto tiempo de respuesta ofrece una alta sensibilidad y especificas analítica. Siendo estas últimas, mejorables mediante procedimientos para la modificación de la superficie del electrodo de trabajo, en este trabajo, electrodo de carbón vítreo (GC), como es la adición superficial de nanotubos de carbono (MWCNT) [3].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de la solución estándar

Se preparará una solución estándar de Meloxicam (1×10^{-3} M), disolviendo 0.0175 g de un estándar analítico secundario de meloxicam certificado como material de referencia por Sigma-Aldrich en metanol al 95% en un matraz volumétrico de 50 mL (Ağın y Atal, 2018).

2.2. Modificación superficial del electrodo de trabajo

Se prepararán dos soluciones de nanotubos de carbono (MWCNT), para ello se dispersarán 15 y 20 mg de MWCNT sólidos en 15 mL de N, N-dimetilformamida (DMF) en su respectivo matraz Erlenmeyer, después se sonicarán las soluciones hasta obtener una suspensión homogénea. Se pulirán manualmente dos electrodos de carbón vítreo utilizando una solución $0.3 \mu\text{M}$ de óxido de aluminio y después se lavarán con agua destilada. Después, se sumergirán los electrodos de trabajo en agua y se sonicarán por 5 minutos, se dejarán secar los electrodos de trabajo a temperatura ambiente. Finalmente, se prepararán los electrodos de trabajo GC/MWCNT dejando caer $8 \mu\text{L}$ de la suspensión homogeneizada de MWCNT sobre los electrodos de carbón vítreo utilizando una micropipeta. Después, se dejarán secar los electrodos modificados a temperatura ambiente por 24 horas, para evaporar el disolvente (Ağın y Atal, 2018). Una vez establecida la concentración de MWCNT óptima, se realizará la modificación del electrodo de

trabajo cada día de experimentación con la finalidad de evitar pérdida de MWCNT o acumulación del analito de interés en el electrodo.

2.3. Desarrollo del método

Se realizará la determinación de 5 soluciones de referencia de Meloxicam de concentración conocida dentro del intervalo de 1×10^{-9} – 5×10^{-3} mediante la técnica voltamétrica utilizando un potenciostato, con una celda electroquímica de tres electrodos: Ag/AgCl (saturado KCl) como electrodo de referencia, alambre de platino como contraelectrodo y un electrodo de GC/MWCNT como electrodo de trabajo. Para la medición de la solución estándar del medicamento, las mediciones electroquímicas se llevarán a cabo de acuerdo a lo indicado en el cuadro 2, hasta encontrar las condiciones óptimas de barrido de potencial para los electrodos de trabajo modificados anteriormente (Beltagi y col., 2002).

2.3.1. Diseño experimental

2.3.1.1. Validación del método

2.3.1.1.1. Confirmación de la identidad y selectividad/especificidad

2.3.1.1.2. Determinación de intervalo de trabajo y linealidad

Se analizará un punto de la curva de calibración la cual se medirá por triplicado mediante el método a desarrollar y el método propuesto por la undécima edición de la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos Tomo I que consiste en la preparación de la muestra ($10 \mu\text{g/mL}$ en metanol) correspondiente con el de la preparación de una solución de referencia de meloxicam, midiéndose en un intervalo de 240 y 450 nm en el espectro UV (FEUM, 2014).

Posterior a ello se evaluará la selectividad del método en desarrollo mediante el análisis de una muestra problema que contenga interferencias sospechadas en presencia del analito de interés (Centro Nacional de Metrología, 2005). En este trabajo, se propone el uso de otro antiinflamatorio no esteroideo no relacionado estructuralmente con el analito de interés como el Ibuprofeno.

2.3.1.1.2 Determinación de intervalo de trabajo y linealidad

Se medirá la corriente generada durante el barrido de potencial del blanco más 10 soluciones de muestra (solución estándar de Meloxicam) de concentración conocida en el intervalo 1×10^{-9} - 5×10^{-3} M, una vez cada uno, diluyéndose con el electrolito de soporte (Solución buffer de acetato 1M, pH de 5.5). Se graficará la respuesta de medición (intensidad de corriente) en el eje Y contra la concentración del mensurando en el eje X y se observará el punto donde la respuesta no sea directamente proporcional a la intensidad de corriente para identificar el intervalo lineal aproximado y los límites superior e inferior del intervalo de trabajo (Centro Nacional de Metrología, 2005).

Después, se medirán los materiales de referencia o blancos de muestra fortificados a 6 concentraciones dentro del intervalo lineal diluyéndose con el electrolito de soporte (solución buffer de acetato 1 M, pH de 5.5). Se graficará la intensidad (eje y) contra la concentración del mensurando (eje x), se examinará visualmente para identificar valores aberrantes (“outliers”) y se calculará el coeficiente apropiado de regresión, así como también los valores residuales (Centro Nacional de Metrología, 2005).

2.3.1.1.3. Determinación del límite de detección

Se medirán 10 blancos fortificados independientes los cuales son materiales o soluciones en los que el analito ha sido adicionado a valores conocidos a la menor concentración aceptable establecido en el intervalo de trabajo, medidos una vez cada uno diluyéndose con el electrolito de soporte (solución buffer de acetato 1 M, pH de 5.5) bajo condiciones de repetibilidad, es decir: mismo analista, equipo y laboratorio en un periodo de tiempo corto (Centro Nacional de Metrología, 2005). Se expresará el límite de detección (LoD) de acuerdo a la siguiente expresión matemática (Centro Nacional de Metrología, 2005).

$$LoD = (\bar{X}(0))(3S)$$

Donde:

$\bar{X}(0)$ = Valor promedio de los blancos

S = Desviación estándar

2.3.1.1.4. Determinación del límite de cuantificación

Se medirán 10 blancos fortificados independientes a la menor concentración aceptable establecido en el intervalo de trabajo, medidos una vez cada uno diluyéndose a un volumen de 10

mL con el electrolito de soporte (Solución buffer de acetato 1M, pH de 5.5) bajo condiciones de repetibilidad, es decir: mismo analista, equipo y laboratorio en un periodo de tiempo corto (Centro Nacional de Metrología, 2005). Se expresará el límite de cuantificación (LoQ) de acuerdo a la siguiente expresión matemática (Centro Nacional de Metrología, 2005).

$$LoQ = (\bar{X}(0))(5S)$$

Donde:

$\bar{X}(0)$ = Valor promedio de los blancos

S = Desviación estándar

2.3.1.1.5. Determinación de la exactitud y veracidad

Utilizando una solución de referencia de concentración conocida, se determinará la media y la desviación estándar realizando el barrido de potencial de una serie de 10 réplicas de la muestra y se comparará contra el valor caracterizado del material de referencia mediante el análisis con el método propuesto y un método primario (Centro Nacional de Metrología, 2005) siendo en este caso, el desarrollado y validado por Hasan y colaboradores que se describe a continuación:

2.3.1.1.5.1. Método espectrofotométrico UV

Se preparará una solución stock (500 µg/mL) disolviendo 50 mg de meloxicam utilizando un matraz volumétrico de 100 mL y se llevará a la línea de aforo con metanol-ácido clorhídrico al 0.1 M. Se realizará una dilución (120 µg/mL) tomando 2.4 mL de la solución stock (500 µg/mL) utilizando un matraz volumétrico de 10 mL y se llevará a la línea de aforo con una solución de metanol-ácido clorhídrico al 0.1 M. A esta dilución se le realizará un barrido espectrofotométrico UV en el rango de 200-450 nm, se empleará una celda de cuarzo (1 x 1 x 4.5 cm) y se calibrará el equipo utilizando metanol-ácido clorhídrico 0.1 M como blanco. Siguiendo las especificaciones de este método se espera obtener una longitud de onda de máxima absorción a 346 nm. Una vez realizado el barrido espectrofotométrico UV se llevará a cabo una curva de calibración diluyendo la solución stock a las siguientes concentraciones: 5, 10, 20, 30, 40, 60, 80, 100, 130 y 150 µg/mL. Se medirá la absorbancia de estas diluciones utilizando una celda de cuarzo (1 x 1 x 4.5 cm) a una longitud de onda de 346 nm (Hasan y col., 2015).

2.3.1.1.6. Precisión de Repetibilidad y Precisión de Reproducibilidad

Se analizará un blanco de muestra fortificada a diversas concentraciones dentro del intervalo de trabajo. Se realizará 10 repeticiones bajo las siguientes condiciones:

a) Mismo analista, equipo y laboratorio, en un período de tiempo corto. Se determinará la desviación estándar de repetibilidad a cada concentración.

b) Diferente analista y equipo, mismo laboratorio, período de tiempo prolongado. Se determinará la desviación estándar de reproducibilidad dentro del laboratorio a cada concentración.

c) Diferentes analistas, equipos y laboratorios, en un período de tiempo prolongado. Se determinará la desviación estándar de reproducibilidad entre laboratorios a cada concentración. (Centro Nacional de Metrología, 2005)

2.3.1.1.7. Recuperaciones

Se medirá un blanco de matriz (muestra no fortificada) y 5 muestras fortificadas con el analito de interés (Meloxicam) en una gama de concentraciones conocida en el intervalo 1×10^{-9} - 5×10^{-3} M por sextuplicado. Se determinará la recuperación del analito en las diferentes concentraciones establecidas (Centro Nacional de Metrología, 2005).

$$\text{Recuperación (\%)} = (100) \left(\frac{C1 - C2}{C3} \right)$$

Donde

C1 = concentración determinada en la muestra fortificada

C2 = concentración determinada en la muestra no fortificada

C3 = concentración de fortificación.

2.3.1.1.8. Pruebas de robustez

Se evaluará el efecto de la variable de pH a valores de 1.5 y 7.5 mediante el análisis de la corriente generada durante el barrido de potencial del blanco más 10 soluciones de muestra (solución estándar de Meloxicam) de concentración conocida en el intervalo 1×10^{-9} - 5×10^{-3} M para observar el efecto sobre la linealidad, intervalo de trabajo, límite de detección y cuantificación, exactitud, precisión de repetibilidad y reproducibilidad y porcentaje de recuperaciones. (Centro Nacional de Metrología, 2005).

2.3.1.1.9. Evaluación del método para la cuantificación de meloxicam en formas farmacéuticas

Para la evaluación del método en la cuantificación del fármaco MLC en formas farmacéuticas se triturarán las tabletas comerciales y se tomarán 0.100 g, posteriormente se disolverán en metanol hasta tener un volumen de 10 mL en metanol, la solución preparada será sonicada por 3 minutos, una vez obtenida la solución se tomará una alícuota de 5 mL del sobrenadante claro y se diluirá con el electrolito soporte para su posterior cuantificación voltamperométrica (Ağın y Atal, 2018).

2.3.1.1.10. Análisis estadístico

Se realizará un análisis estadístico de tipo descriptivo con los resultados obtenidos en la voltamperometría, incluyendo media, desviación estándar, coeficiente de variación para observar la distribución de los datos, utilizando el software Origin.

1. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 1. Sensibilidad MWCNT a diferentes temperaturas y concentraciones.

Concentración (Mol/L)	Ipa (nA)			
	Calor		T. ambiente	
	2 mg	3mg	2 mg	3 mg
1.00E-03	47,696.00	28,630.00	14,141.00	21,976.00
1.00E-04	10,788.00	9,801.00	3,782.00	7,164.00
1.00E-05	932.20	4,960.00	1,656.00	753.00
1.00E-06	69.07	25.93	163.10	64.12
1.00E-07	22.84	0	30.07	0
1.00E-08	0	0	0	0
Ecuación	$y = 5 \times 10^{+7}x + 1223.50$	$y = 3 \times 10^{+7}x + 2258.6$	$y = 1 \times 10^{+7}x + 791.72$	$y = 2 \times 10^{+7}x + 1043.8$
R ²	0.98	0.91	0.96	0.94

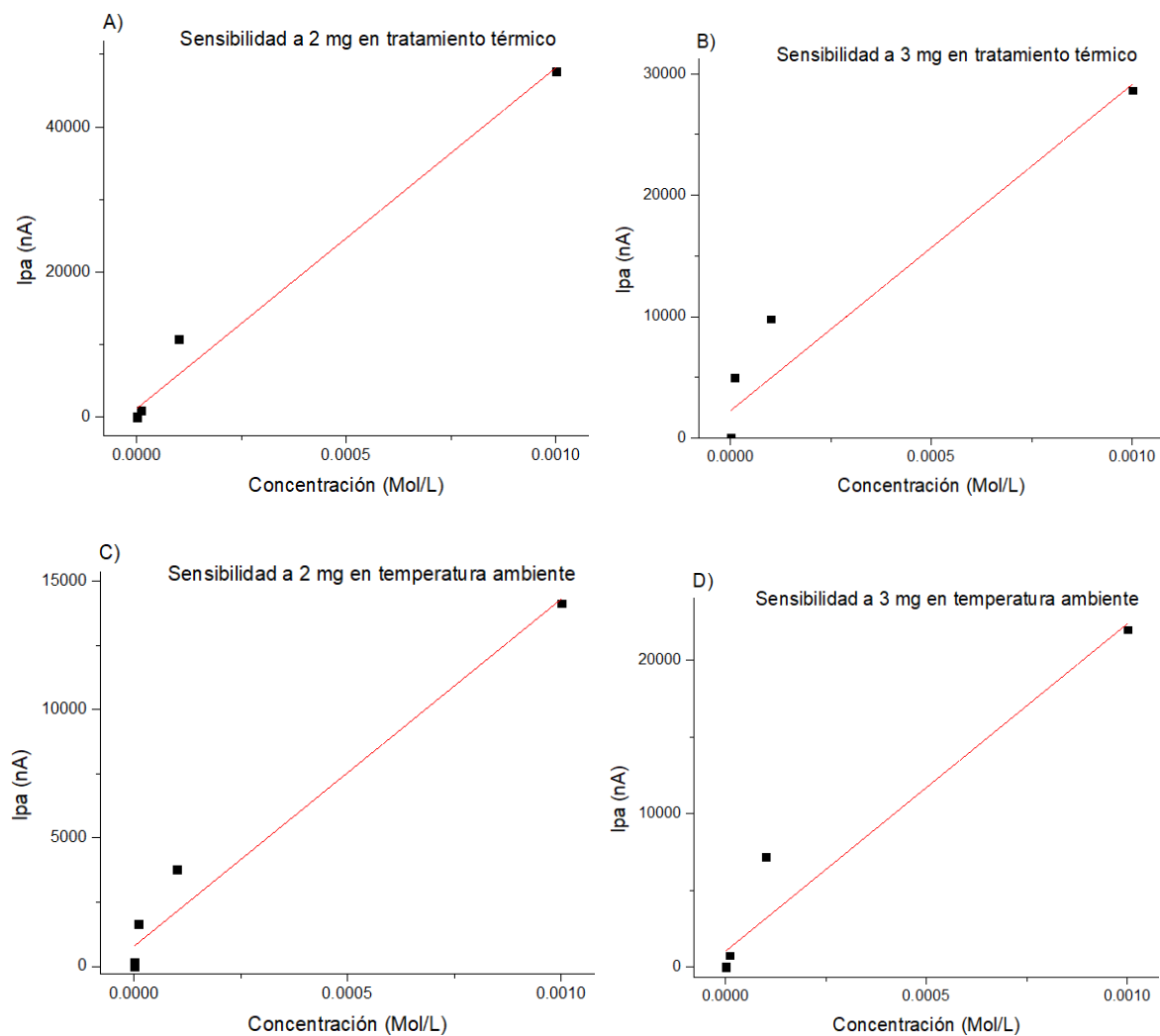


Figura 1. Sensibilidad MWCNT. A) Sensibilidad a 2 mg en tratamiento térmico. B) Sensibilidad a 3 mg en tratamiento térmico. C) Sensibilidad a 2 mg en temperatura ambiente. D) Sensibilidad a 3 mg en temperatura ambiente.

Tabla 2. Confirmación de la identidad.

Repeticiones	Concentración 5×10^{-5}	
	Método desarrollado	Método FEUM
	I_{pa} (nA)	Absorbancia (nm)
1	991.40	0.26
2	817.70	0.26
3	781.50	0.26

Tabla 3. Condiciones de las mediciones voltamperométricas para IBP

Parámetros	Valores
Temperatura	25°C
Ventana de potencial	-1.0 V a 2.0 V
Velocidad de barrido	200 mV/s
Electrolito soporte	Buffer de acetatos 1 M, pH 5.5
Concentración	3×10^{-3}

Tabla 4. Identidad de Ibuprofeno.

Epa (V)	Ipa (nA)
0.87	646.00

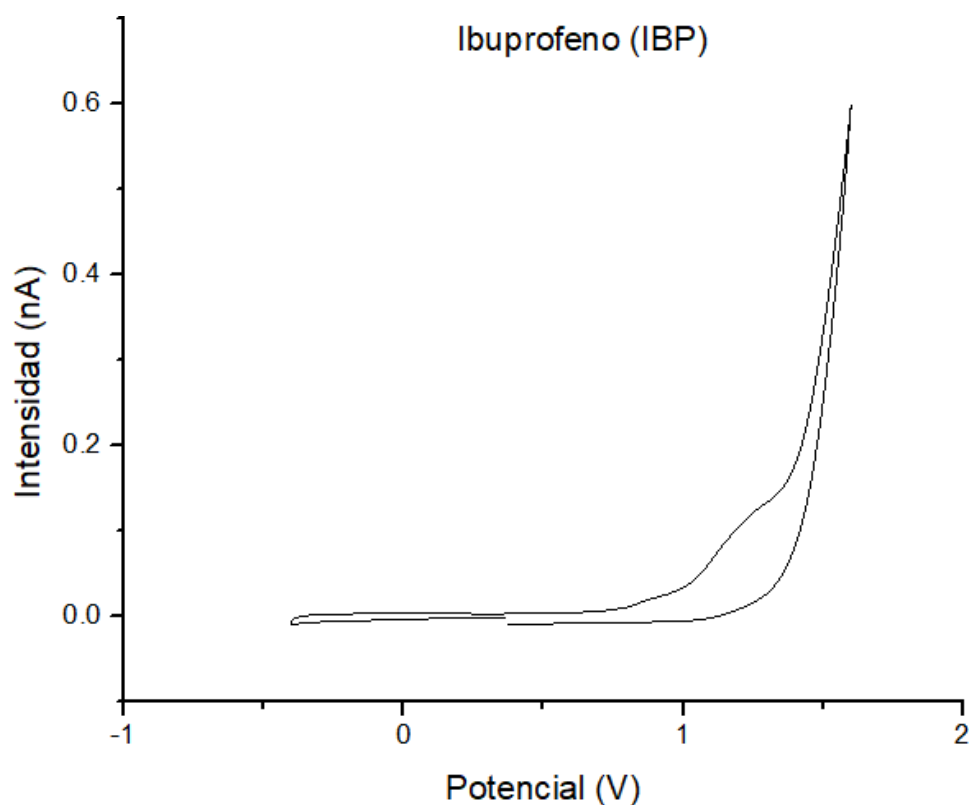
**Figura 2.** Voltamperograma de Ibuprofeno

Tabla 5. Condiciones de las mediciones voltamperométricas para MLC

Parámetros	Valores
Temperatura	25°C
Ventana de potencial	-0.4 V a 1.0 V
Velocidad de barrido	200 mV/s
Electrolito soporte	Buffer de acetatos 1 M, pH 5.5
Concentración	3×10^{-3}

Tabla 6. Identidad de Meloxicam.

Epa (V)	Ipa (nA)
0.65	46812.00

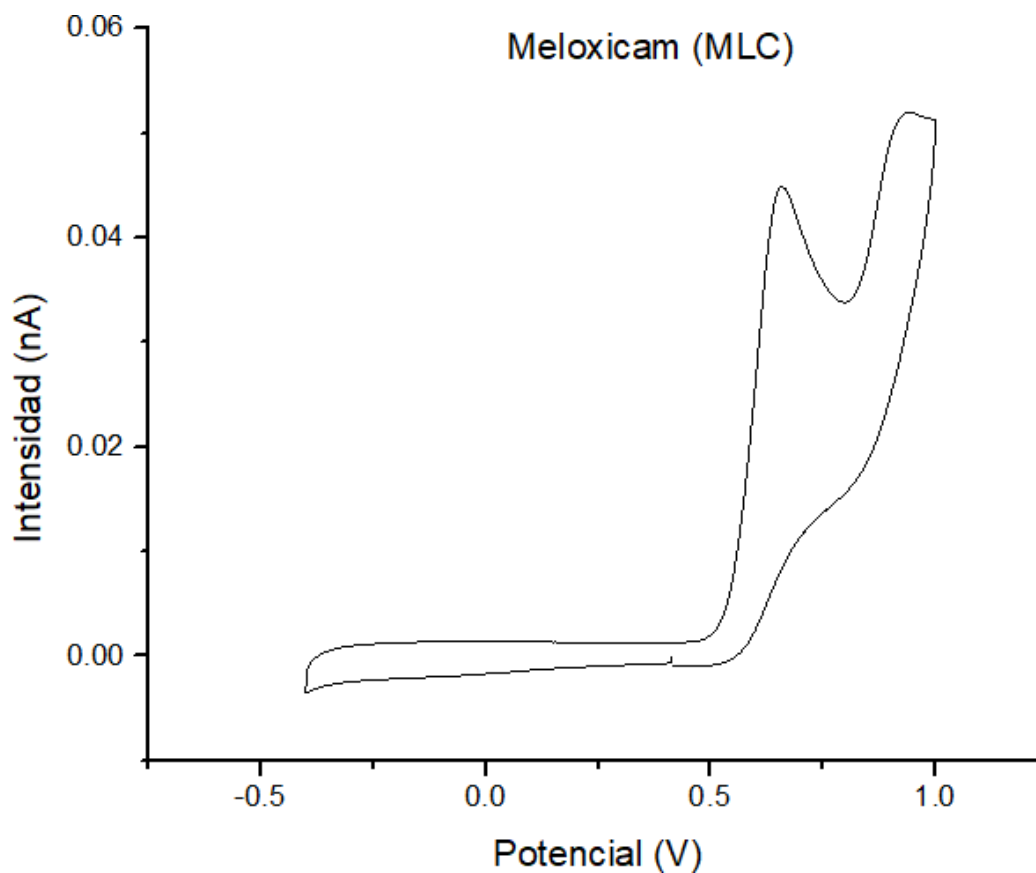
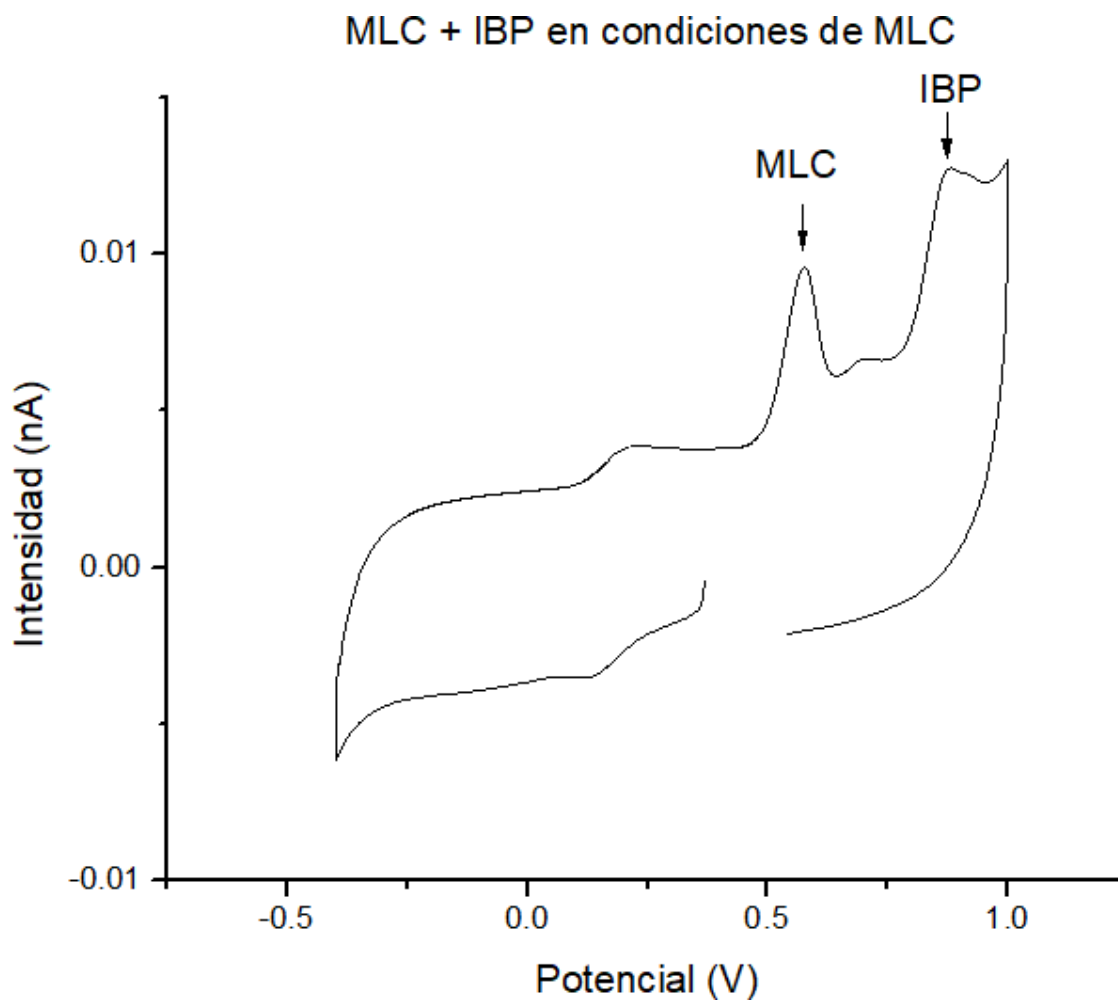


Figura 3. Voltamperograma de Meloxicam.

Tabla 7. Confirmación de la selectividad/especificidad.

	Ventana de potencial MLC		Ventana de potencial IBP	
	Epa (V)	Ipa (nA)	Epa (V)	Ipa (nA)
Meloxicam	0.57	4263.00	0.573	2615.00
Ibuprofeno	0.87	3179.00	0.869	1676.00

**Figura 4.** Voltamperograma con condiciones de MLC.

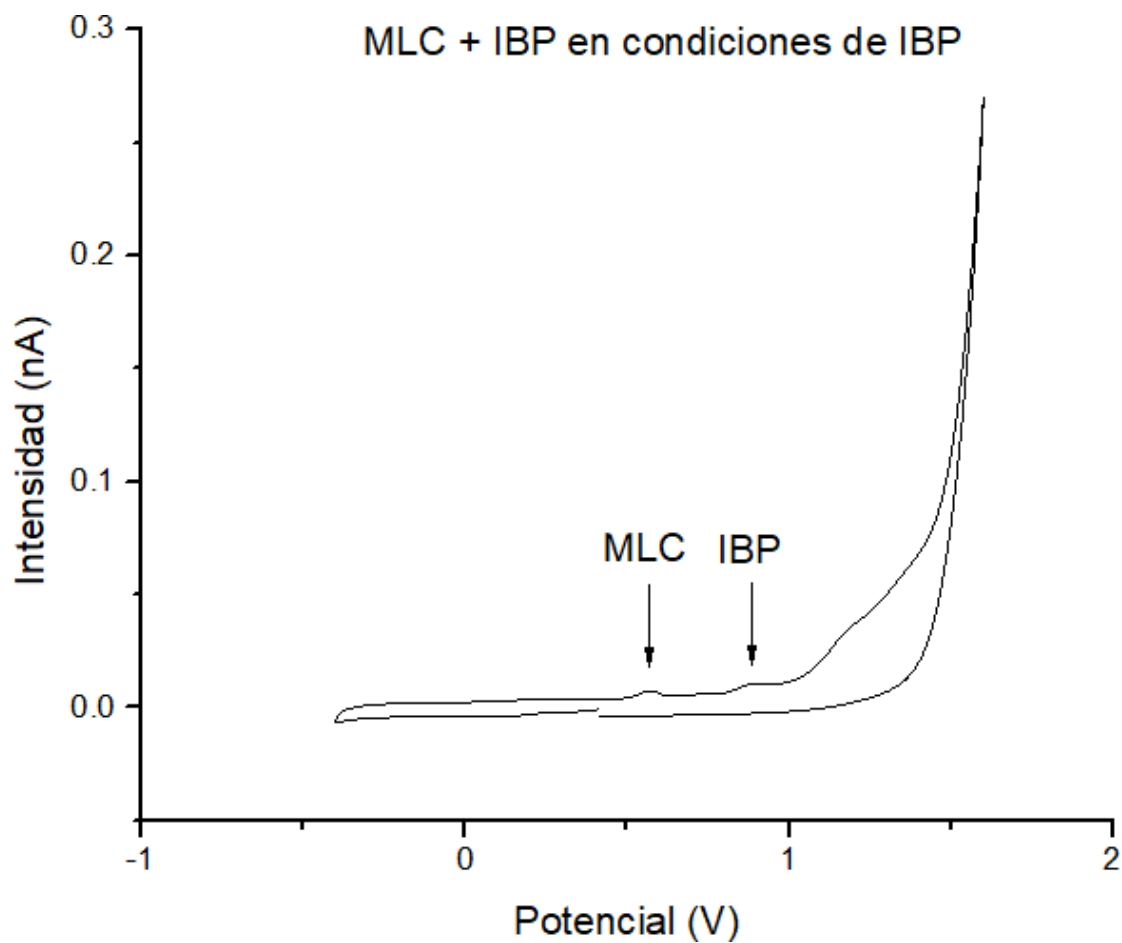


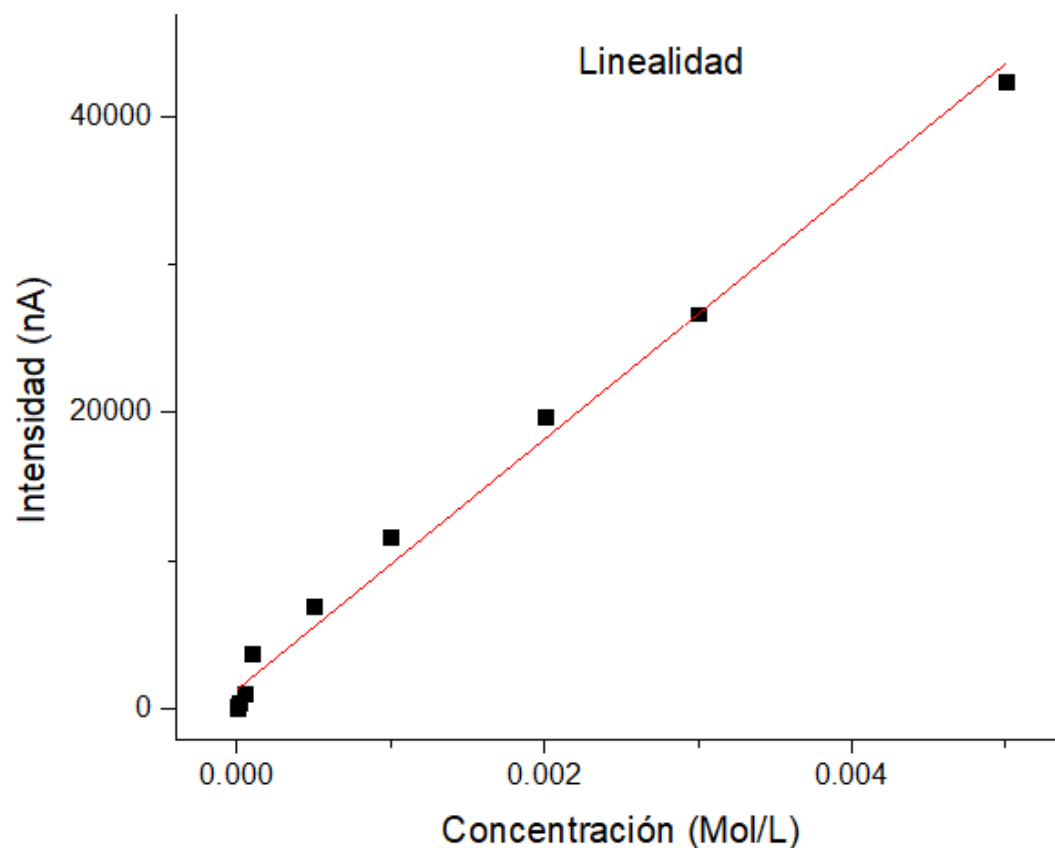
Figura 5. Voltamperograma con condiciones de IBP.

Tabla 8. Linealidad del método.

Concentración (Mol/L)	Intensidad (nA)
0	0
1.00×10^{-6}	77.70
4.00×10^{-6}	136.50
1.00×10^{-5}	397.60
5.00×10^{-5}	991.40
1.00×10^{-4}	3682.00
5.00×10^{-4}	6944.00
1.00×10^{-3}	11607.00
2.00×10^{-3}	19764.00
3.00×10^{-3}	26673.00
5.00×10^{-3}	42398.00

Tabla 9. Parámetros de linealidad.

Parámetro	Valor
Intervalo lineal	$1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$
Ecuación	$y = 8 \times 10^{+6}x + 1269.60$
R ²	0.99

**Figura 6.** Linealidad del método**Tabla 10.** Intervalo de trabajo.

Concentración (Mol/L)	Ipa (nA)
1.00×10^{-5}	479.10
5.00×10^{-5}	781.50
1.00×10^{-4}	1793.30
5.00×10^{-4}	5023.00
1.00×10^{-3}	8485.00
2.00×10^{-3}	15691.00

Tabla 11. Parámetro de intervalo de trabajo.

Parámetro	Valor
Intervalo de trabajo	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$
Ecuación	$y = 8 \times 10^6 x + 759.73$
R ²	0.99

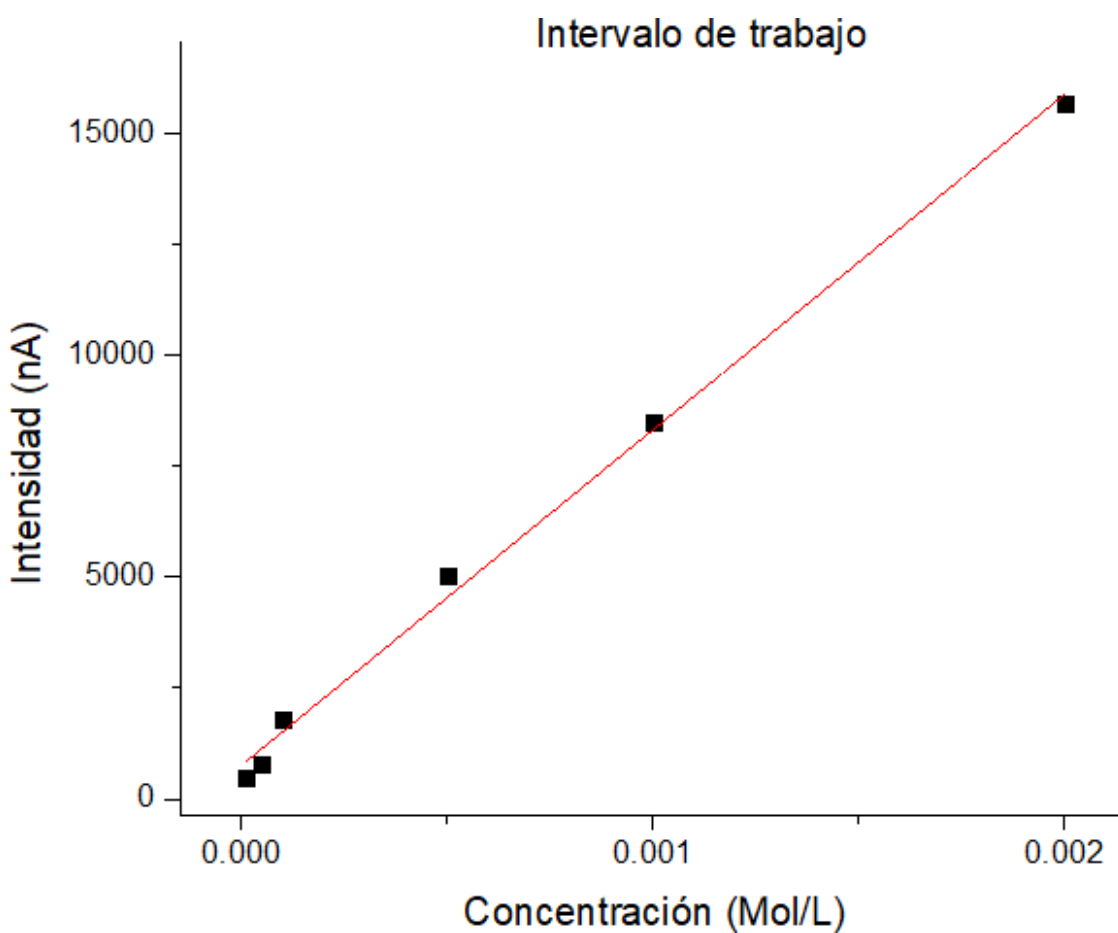


Figura 7. Intervalo de trabajo

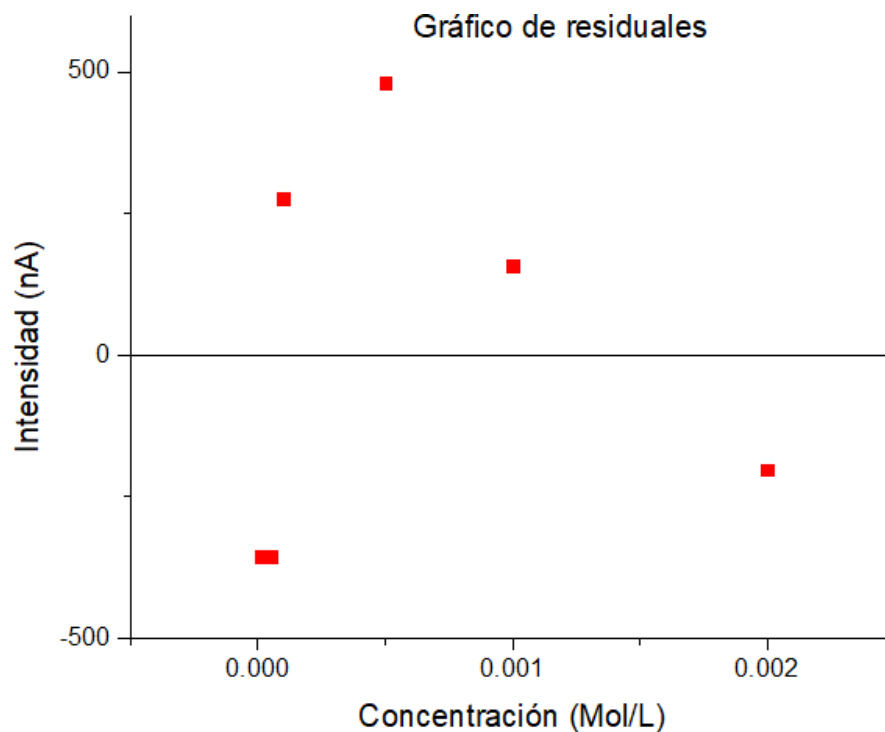


Figura 8. Gráfico de residuales

Tabla 12. Parámetros de validación.

Límite de detección (LoD)	Límite de cuantificación (LoQ)
1.43×10^{-9}	4.77×10^{-9}

Tabla 13. Exactitud del método.

Repetición	Ipa (nA)
1	403.30
2	443.10
3	480.70
4	486.90
5	427.60
6	413.20
7	438.10
8	426.40
9	407.40
10	429.10
Media	435.58
Desviación estándar	28.40

Tabla 14. Veracidad del método.

Método utilizado	Método espectrofotométrico	Método electroquímico
Concentración teórica (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)
0	0	0
0.000005	5.33×10^{-6}	5.53×10^{-6}
0.000008	9.72×10^{-6}	8.24×10^{-6}
0.00001	1.44×10^{-5}	1.32×10^{-5}
0.00005	3.25×10^{-5}	3.30×10^{-5}
0.0001	1.08×10^{-4}	1.22×10^{-4}

Tabla 16. Parámetros de repetibilidad.

Parámetros	Valores			
	Concentración	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-4}
Media (\bar{x})	14448.30	6508.60	3416.29	957.16
Desviación estándar de repetibilidad	251.99	299.53	282.18	32.72
Límite de repetibilidad (r)	705.57	838.70	790.11	91.62

Tabla 17. Parámetros de reproducibilidad.

Parámetros	Valores					
	Analista 1			Analista 2		
	Media (\bar{x})	Desviación	Límite de Reproducibilidad (R)	Media (\bar{x})	Desviación	Límite de Reproducibilidad (R)
1×10^{-3}	14448.30	251.98	705.57	14448.10	300.05	850.14
5×10^{-4}	6508.60	299.53	838.70	6565.10	327.48	916.96
1×10^{-4}	3416.29	282.18	790.11	3600.70	249.63	698.98
5×10^{-5}	957.16	32.72	91.62	972.20	57.94	162.23

Tabla 18. Porcentaje de recuperaciones

Concentración	% de Recuperación
2×10^{-3}	99.01
1×10^{-3}	84.01
5×10^{-4}	96.04
1×10^{-4}	88.16
5×10^{-5}	51.03

Tabla 19. Linealidad a pH 4.5 y 6.5

Concentración (Mol/L)	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
	Ipa (nA)	Ipa (nA)	Ipa (nA)
0	0	0	0
1.00×10^{-6}	0	77.70	0
4.00×10^{-6}	590.40	136.50	0
1.00×10^{-5}	104.01	397.60	94.50
5.00×10^{-5}	311.43	991.40	321.10
1.00×10^{-4}	1366.33	3682.00	1762.66
5.00×10^{-4}	7639.33	6944.00	7491.66
1.00×10^{-3}	15896.66	11607.00	17549.66
2.00×10^{-3}	21313.00	19764.00	21385.00
3.00×10^{-3}	26673.00	26673.00	24207.00

Tabla 20. Parámetros de linealidad en pH 4.5 y 6.5

Parámetros	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
	Valores		
Intervalo lineal	$4 \times 10^{-6} - 3 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$	$1 \times 10^{-5} - 5 \times 10^{-3}$
Ecuación	$y = 7 \times 10^{+6}x + 2128.60$	$y = 8 \times 10^{+6}x + 1269.60$	$y = 8 \times 10^{+6}x + 1844.90$
R ²	0.90	0.99	0.93

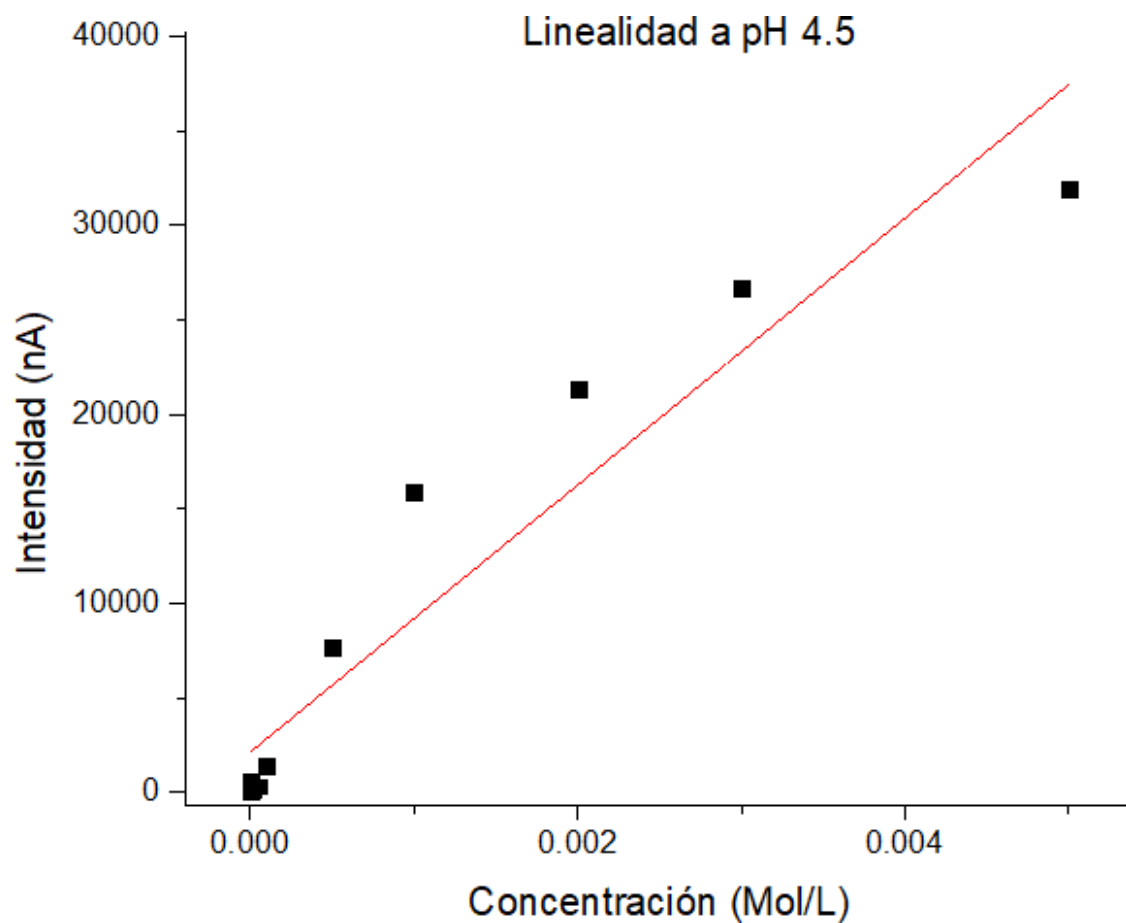


Figura 9. Linealidad a pH 4.5

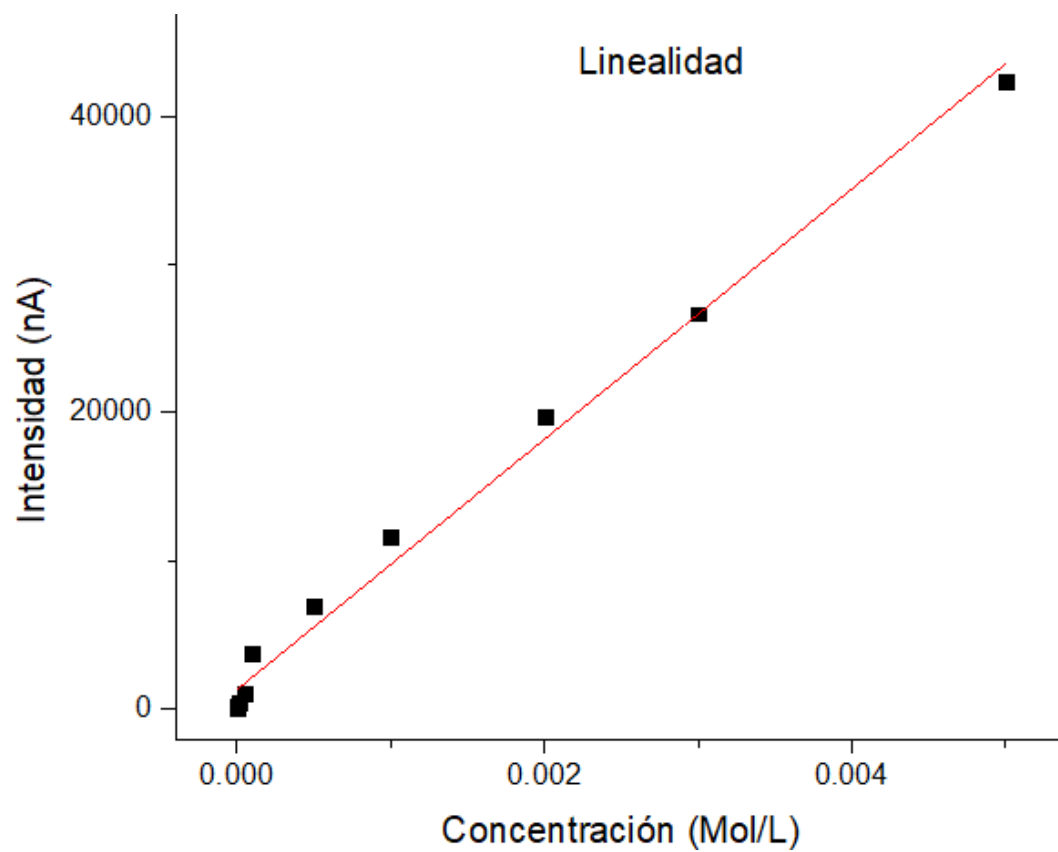


Figura 10. Linealidad a pH 5.5

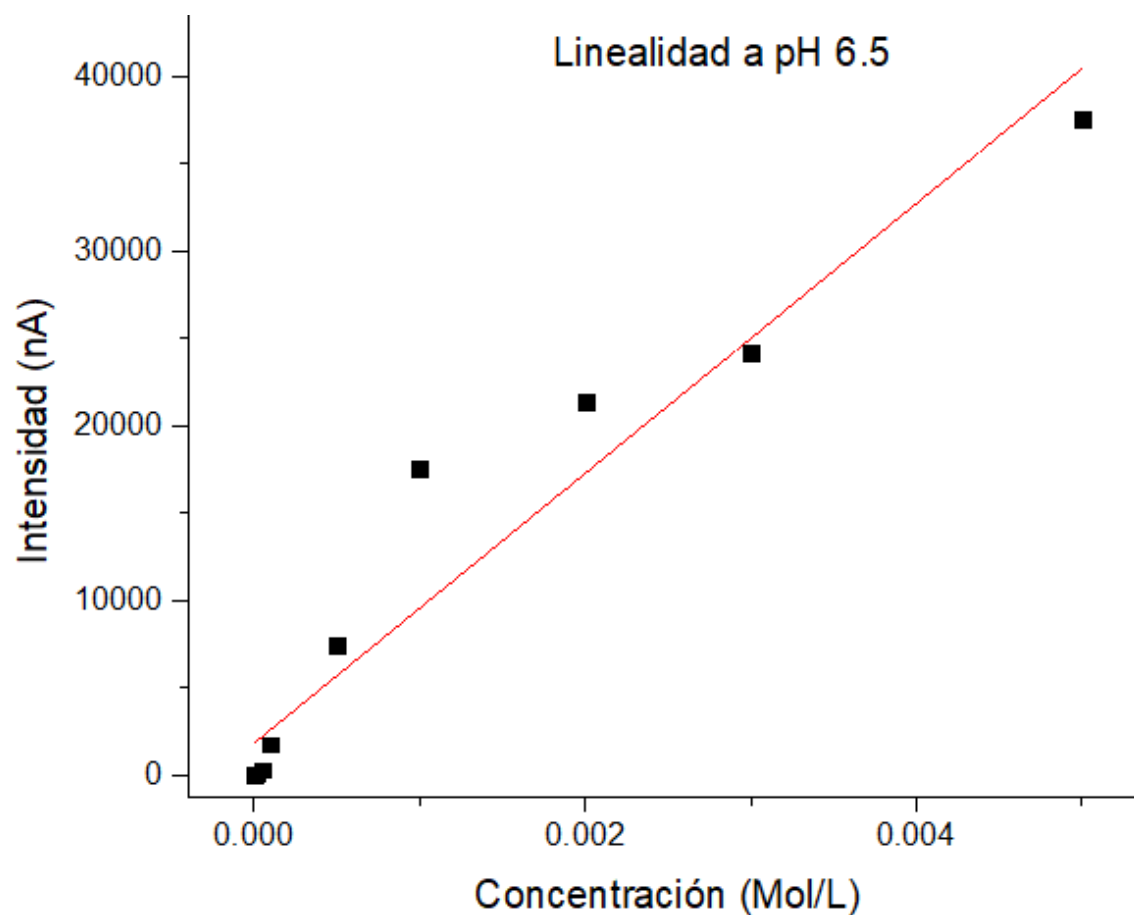


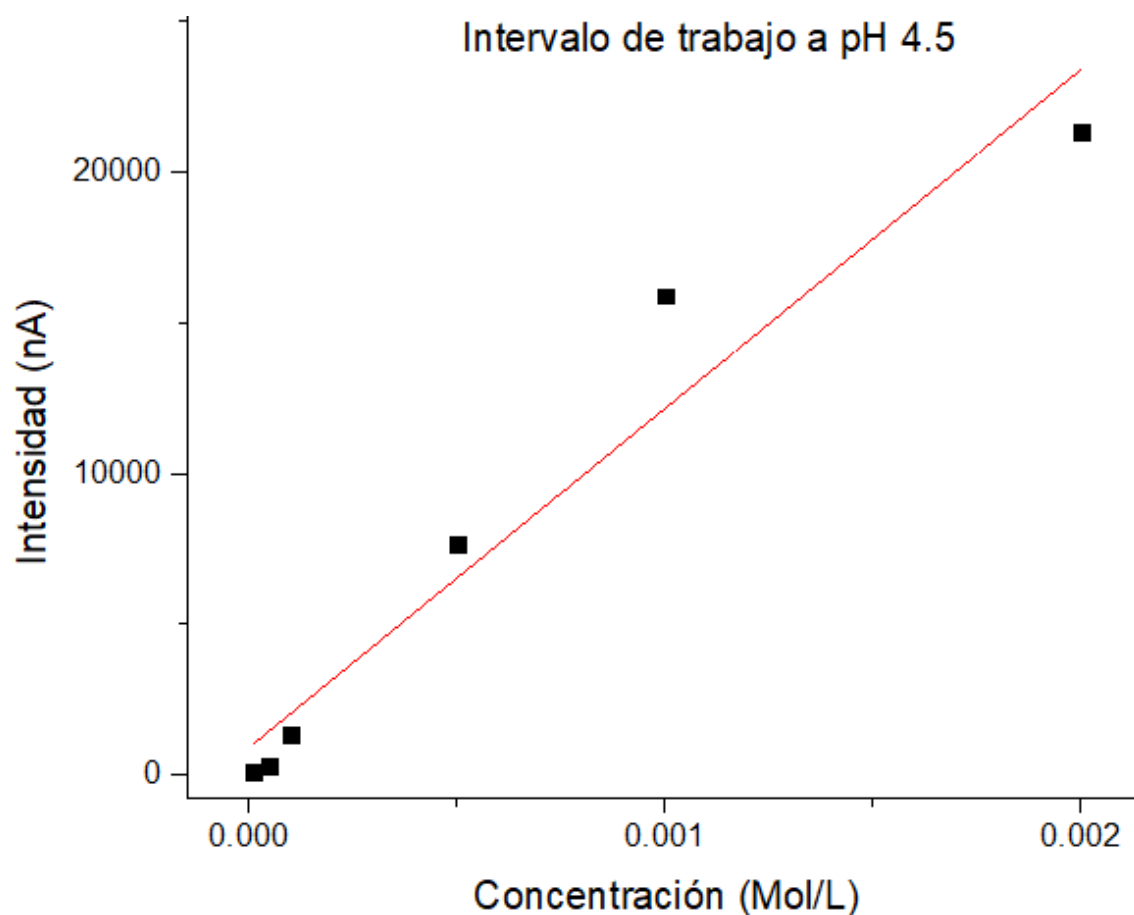
Figura 11. Linealidad a pH 6.5

Tabla 21. Intervalo de trabajo para pH 4.5 y 6.5.

Concentración (Mol/L)	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
	Ipa (nA)	Ipa (nA)	Ipa (nA)
1.00×10^{-5}	104.01	479.10	94.50
5.00×10^{-5}	311.43	781.50	321.10
1.00×10^{-4}	1366.33	1793.30	1762.66
5.00×10^{-4}	7639.33	5023.00	7491.66
1.00×10^{-3}	15896.66	8485.00	17549.66
2.00×10^{-3}	21313.00	15691.00	21385.00

Tabla 22. Parámetro de intervalo de trabajo a pH 4.5 y 6.5.

Parámetro	Valor		
Intervalo de trabajo	$1 \times 10^{-5} - 2 \times 10^{-3}$		
pH	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
Ecuación	$y = 1 \times 10^{+7}x + 916.68$	$y = 8 \times 10^{+6}x + 759.73$	$y = 1 \times 10^{+7}x + 1133.10$
R ²	0.93	0.99	0.90

**Figura 12.** Intervalo de trabajo a pH 4.5

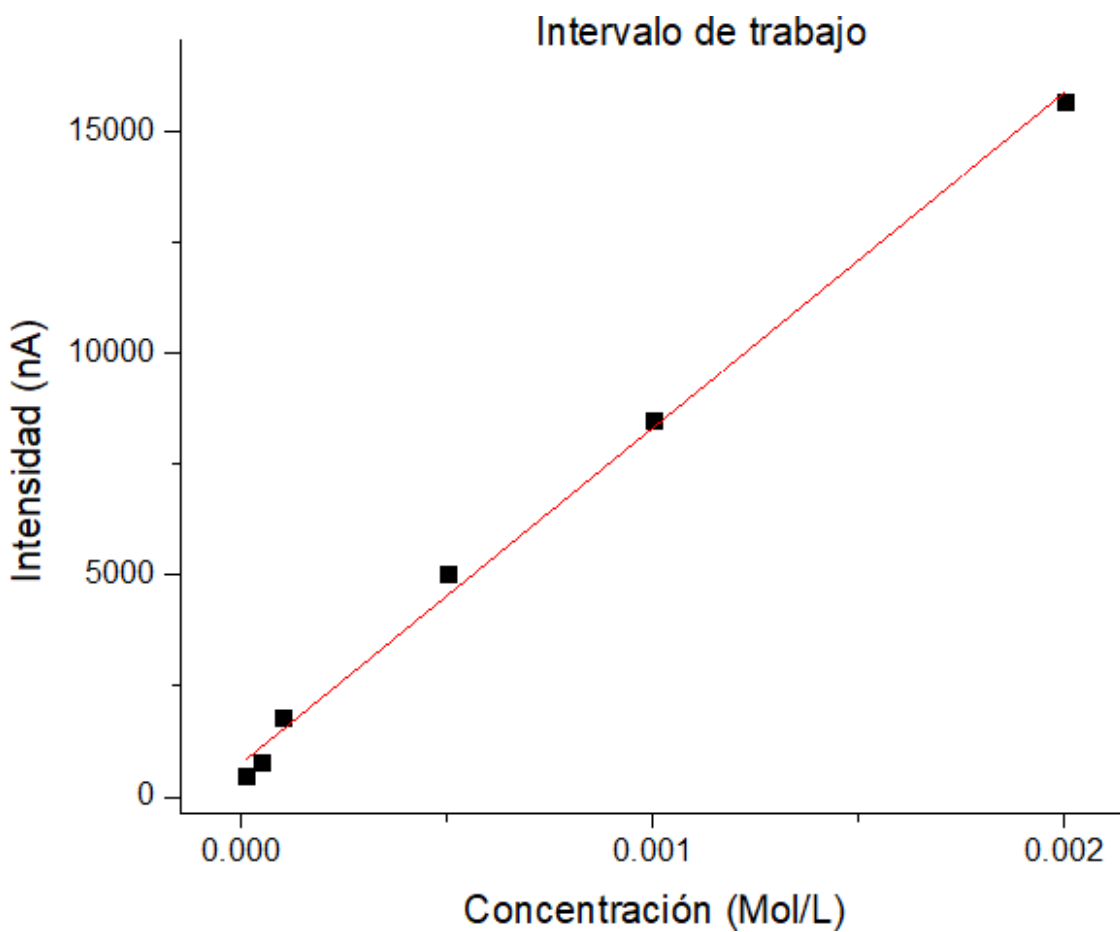


Figura 13. Intervalo de trabajo a pH 5.5

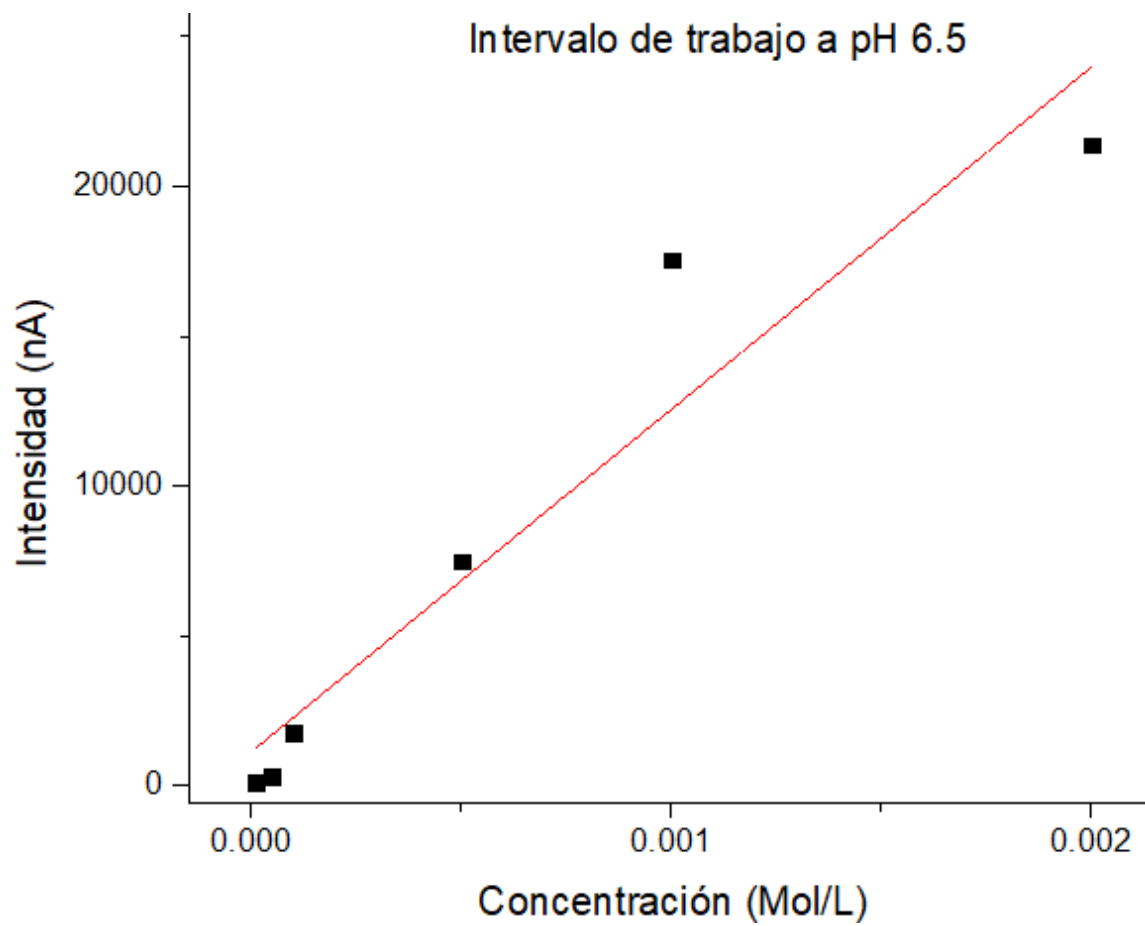


Figura 14. Intervalo de trabajo a pH 6.5

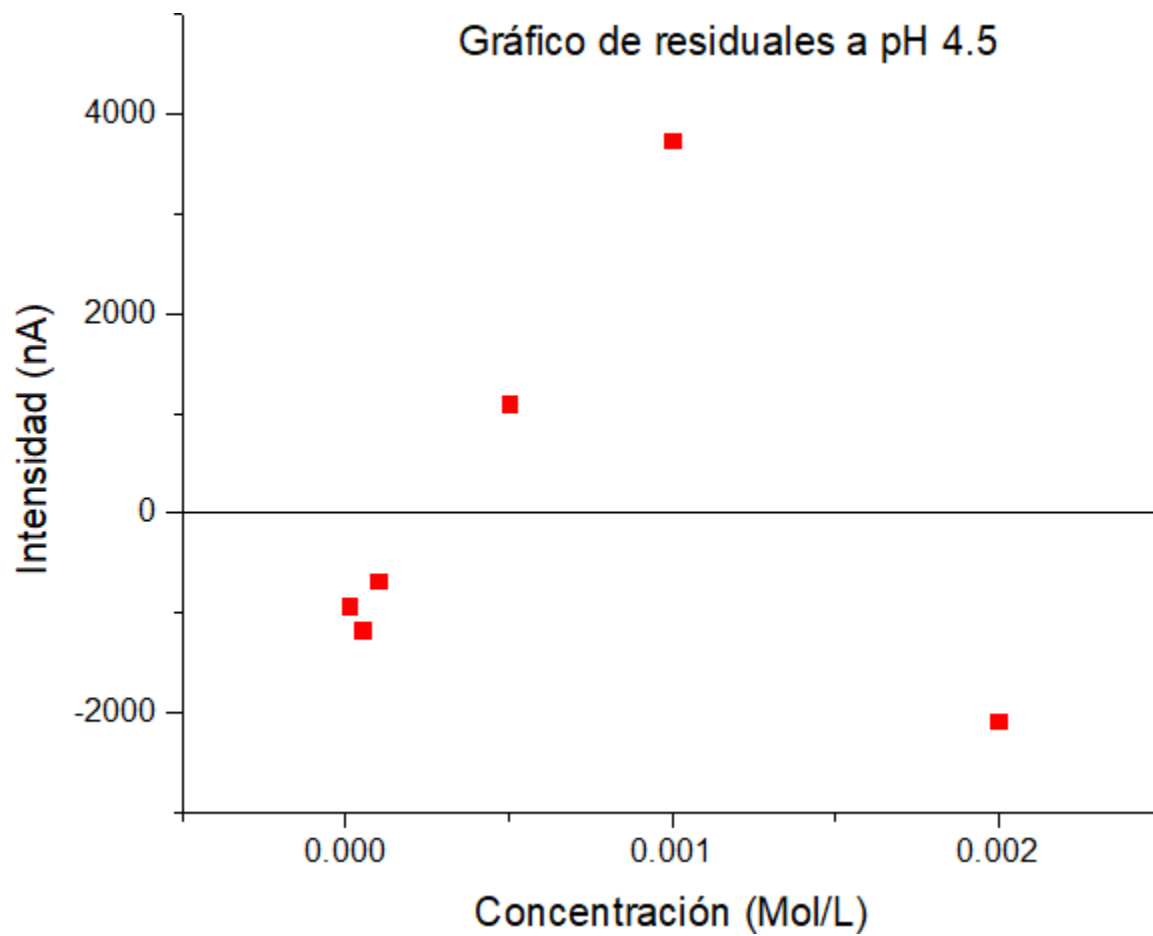


Figura 15. Residuales a pH 4.5.

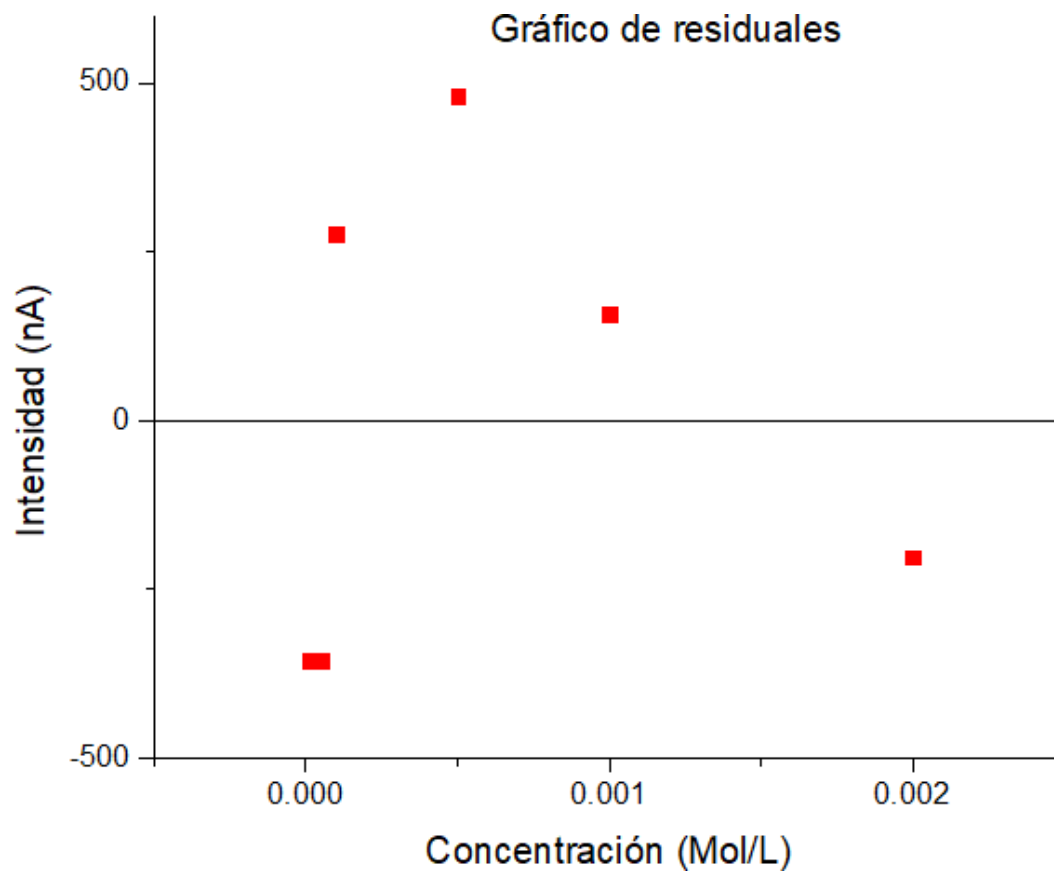


Figura 16. Residuales a pH 5.5.

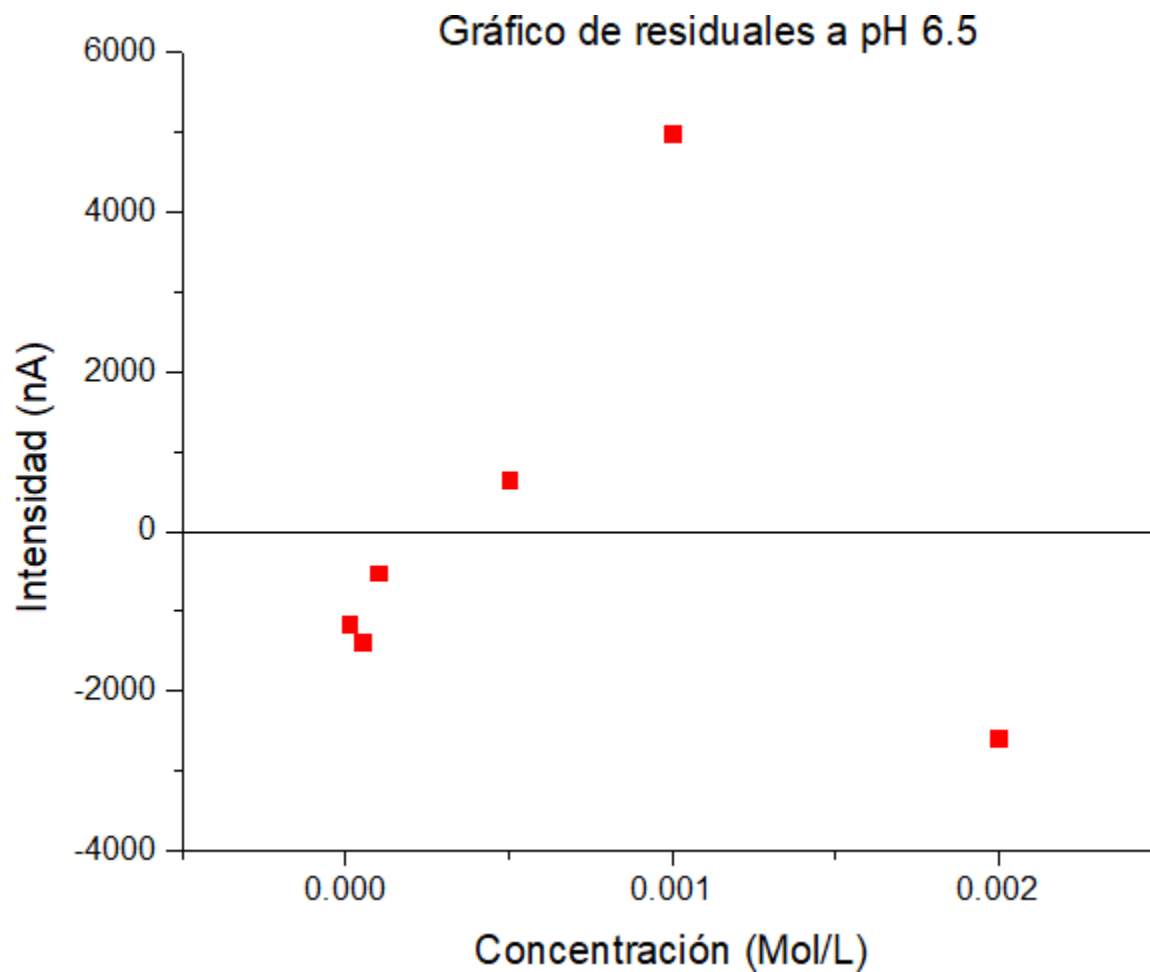


Figura 17. Residuales a pH 6.5.

Tabla 23. Parámetros de validación.

pH	Límite de detección (LoD)	Límite de cuantificación (LoQ)
4.5	1.80×10^{-9}	6.00×10^{-9}
5.5	1.43×10^{-9}	4.77×10^{-9}
6.5	4.68×10^{-9}	1.56×10^{-9}

Tabla 24. Exactitud del método en pH 4.5, 5.5 y 6.5.

	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
Repetición	Ipa (nA)	216.40	368.30
1	403.30	223.70	364.40
2	443.10	289.00	313.70
3	480.70	231.10	335.60
4	486.90	244.40	341.80
5	427.60	217.50	399.30
6	413.20	295.50	314.90
7	438.10	281.80	320.80
8	426.40	219.90	391.60
9	407.40	285.20	389.90
10	429.10	250.45	354.03
Media	435.58	33.35	33.01
Desviación estándar	28.40	216.40	368.30

Tabla 25. Veracidad del método a pH 4.5.

Método utilizado	Método espectrofotométrico	Método electroquímico
Concentración teórica (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)
0	0	0
0.000005	5.41×10^{-6}	4.19×10^{-6}
0.000008	9.45×10^{-6}	9.53×10^{-6}
0.00001	1.57×10^{-5}	1.02×10^{-5}
0.00005	3.11×10^{-5}	3.01×10^{-5}
0.0001	1.08×10^{-4}	1×10^{-4}

Tabla 26. Veracidad del método a pH 5.5.

Método utilizado	Método espectrofotométrico	Método electroquímico
Concentración teórica (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)
0	0	0
0.000005	0.00000533	5.53×10^{-6}
0.000008	9.72×10^{-6}	8.24×10^{-6}
0.00001	1.44×10^{-5}	1.32×10^{-5}
0.00005	3.25×10^{-5}	3.30×10^{-5}
0.0001	1.08×10^{-4}	1.22×10^{-4}

Tabla 27. Veracidad del método a pH 6.5.

Método utilizado	Método espectrofotométrico	Método electroquímico
Concentración teórica (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)	Concentración experimental (Mol/L)
0	0	0
0.000005	5.01×10^{-6}	5.92×10^{-6}
0.000008	8.77×10^{-6}	9.39×10^{-6}
0.00001	1.62×10^{-5}	$1. \times 10^{-5}$
0.00005	3.19×10^{-5}	3.43×10^{-5}
0.0001	1.08×10^{-4}	1.02×10^{-4}

Tabla 28. Parámetros de repetibilidad a pH 4.5.

Parámetros	Valores			
Concentración	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}
Media (\bar{x})	15546.70	7340.80	1199.50	296.77
Desviación estándar de repetibilidad	241.82	249.68	189.17	99.23
Límite de repetibilidad (r)	677.10	699.10	529.68	277.84

Tabla 29. Parámetros de repetibilidad a pH 5.5.

Parámetros	Valores			
Concentración	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}
Media (\bar{x})	14448.30	6508.60	3416.29	957.16
Desviación estándar de repetibilidad	251.99	299.53	282.18	32.72
Límite de repetibilidad (r)	705.57	838.70	790.11	91.62

Tabla 30. Parámetros de repetibilidad a pH 6.5.

Parámetros	Valores			
Concentración	1×10^{-3}	5×10^{-4}	1×10^{-4}	5×10^{-5}
Media (\bar{x})	18316.90	7483.10	1807.60	331.63
Desviación estándar de repetibilidad	262.47	201.73	194.15	111.93
Límite de repetibilidad (r)	734.91	564.83	543.62	313.40

Tabla 31. Parámetros de reproducibilidad a pH 4.5.

Parámetros	Valores					
	Analista 1			Analista 2		
Concentración	Media (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)	Media (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)
1×10^{-3}	1588 5.70	241.82	677.10	1554 6.70	270.24	756.68
5×10^{-4}	7423. 50	249.68	699.10	7340. 80	319.92	895.79
1×10^{-4}	1422. 30	189.16	529.67	1199. 50	201.41	563.95
5×10^{-5}	253.7 30	99.23	277.84	296.7 70	97.52	273.06

Tabla 32. Parámetros de reproducibilidad a pH 5.5.

Parámetros	Valores					
	Analista 1			Analista 2		
Concentración	Media (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)	Media (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)
1×10^{-3}	14448 .30	251.98	705.57	14448 .10	300.05	850.14
5×10^{-4}	6508. 60	299.53	838.70	6565. 10	327.48	916.96
1×10^{-4}	3416. 29	282.18	790.11	3600. 70	249.63	698.98
5×10^{-5}	957.1 6	32.72	91.62	972.2 0	57.94	162.23

Tabla 33. Parámetros de reproducibilidad a pH 6.5.

Parámetros	Valores					
	Analista 1			Analista 2		
Concentración	Mediana (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)	Mediana (\bar{x})	Desviación (σ)	Límite de Reproducibilidad (R)
1×10^{-3}	1831 6.90	262.46	734.91	1750 6.40	320.11	896.31
5×10^{-4}	7483. 10	201.72	564.83	7507. 90	353.92	990.99
1×10^{-4}	1807. 60	194.15	543.62	1704. 20	198.51	555.83
5×10^{-5}	331.6 30	111.92	313.39	312.1	70.54	197.52

Tabla 34. Porcentaje de recuperaciones a pH 4.5

Concentración	% de Recuperación
2×10^{-3}	78.43
1×10^{-3}	65.64
5×10^{-4}	73.69
1×10^{-4}	54.83
5×10^{-5}	9.44

Tabla 35. Porcentaje de recuperaciones a pH 5.5

Concentración	% de Recuperación
2×10^{-3}	99.01
1×10^{-3}	84.01
5×10^{-4}	96.04
1×10^{-4}	88.16
5×10^{-5}	51.03

Tabla 36. Porcentaje de recuperaciones a pH 6.5

Concentración	% de Recuperación
2×10^{-3}	77.35
1×10^{-3}	63.47
5×10^{-4}	69.36
1×10^{-4}	33.19
5×10^{-5}	33.84

Tabla 37. Cuantificación de meloxicam en formas farmacéuticas a diferentes pH's.

Repeticiones	pH 4.5	pH 5.5	pH 6.5
	Concentración (Mol/L)		
1	4.18×10^{-3}	1.99×10^{-3}	1.95×10^{-3}
2	4.39×10^{-3}	1.91×10^{-3}	1.77×10^{-3}
3	4.69×10^{-3}	1.80×10^{-3}	1.68×10^{-3}
Media	4.42×10^{-3}	1.90×10^{-3}	1.80×10^{-3}
Desviación estándar	2.55×10^{-4}	9.63×10^{-5}	1.40×10^{-4}

En la Tabla I se presentan las intensidades de los picos de oxidación obtenidos en el análisis de sensibilidad del electrodo GC/MWCNT, a temperatura ambiente contra tratamiento térmico a diferentes concentraciones (2 mg y 3 mg), realizando la comparación se puede observar que a una concentración de 2 mg y bajo un tratamiento térmico se otorga alta sensibilidad y buenas propiedades eléctricas, químicas, mecánicas y de conducción al electrodo para la detección del analito de interés.

En la Figura 1 se presentan la curvas de calibración obtenidas con GC/MWCNT a temperatura ambiente y tratamiento térmico a diferentes concentraciones (2 mg y 3 mg), como toda curva de calibración es la representación gráfica de la intensidad medida en función de la concentración de MLC estas curvas de calibración nos dan un coeficiente de determinación que nos dice que a una concentración de 2 mg y bajo un tratamiento térmico las estimaciones se ajustan bastante bien a la variable real por lo tanto el método es fiable.

En la Tabla 2 se observa que a una concentración de 5×10^{-5} bajo el método electroquímico desarrollado y el método propuesto por la Farmacopea de los Estados Unidos Mexicanos (FEUM) hay una señal la cual se atribuye al analito y se debe únicamente a este.

La Tabla 3 nos muestra las condiciones obtenidas durante el desarrollo a las cuales se realiza un barrido de potencial para ibuprofeno (IBP), considerando una ventana de potencial más amplia con el propósito de ser comparado con nuestro analito de interés (MLC).

En la Tabla 4 y Figura 2 se puede observar que el ibuprofeno tiene un potencial de pico anódico en 0.87 y una corriente de pico anódico a 646.00 datos indicativos de la posición de la especie dentro del voltamperograma.

La Tabla 5 nos muestra las condiciones obtenidas durante el desarrollo a las cuales se realiza un barrido de potencial para Meloxicam (MLC), con el propósito de agregar una interferencia de otro compuesto (IBP) en la medición del analito y observar la selectividad/especificidad del método.

En la Tabla 6 y Figura 3 se puede observar que el ibuprofeno tiene un potencial de pico anódico en 0.65 y una corriente de pico anódico a 46812.00 datos indicativos de la posición de la especie dentro del voltamperograma.

La Tabla 7, Figura 4 y 5 nos confirma que la medición del analito con una interferencia de ibuprofeno es específica, siendo posible declarar que cierto analito no interfiere con la medición debido a que el potencial de pico anódico se encuentra a distancias diferentes y significativas.

En la Tabla 8 se presentan las intensidades de los picos de oxidación obtenidas a diferentes concentraciones de Meloxicam con el fin de obtener la linealidad; una propiedad del método para alcanzar resultados directamente proporcionales a la concentración.

En la Tabla 9 se presenta el coeficiente de determinación correspondiente a la curva calculada para la linealidad del método mediante regresión, el cual tiene un valor de 0.99, lo que nos indica que las determinaciones que pueden realizarse con esta son cercanas a la concentración real. Se muestra un intervalo de $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$ (Figura 6) dentro de este intervalo la señal de respuesta tendrá una relación lineal con la concentración del analito.

En la Tabla 10 se presentan las intensidades de los picos de oxidación obtenidas a diferentes concentraciones de Meloxicam con el fin de obtener el intervalo de trabajo; este muestra las concentraciones del analito, sobre los cuales el método puede aplicarse.

En la Tabla 11 se presenta el coeficiente de determinación correspondiente a la curva calculada para el intervalo de trabajo del método mediante regresión, el cual tiene un valor de 0.99, lo que nos indica que sobre estos límites de concentración puede aplicarse el método.

En la Figura 7 se observa el gráfico correspondiente a la intensidad obtenida para diferentes concentraciones de meloxicam en el intervalo de trabajo que es correspondiente a 1×10^{-5} M hasta 2×10^{-3} M, ya que a partir de la concentración 3×10^{-3} M la relación entre la concentración y la intensidad deja de ser directamente proporcional, tal fenómeno puede atribuirse a la saturación del electrodo de trabajo, de tal manera que no cumple con lo establecido por la ecuación de Randles-Sevcik.

En la Figura 8 se presenta el gráfico correspondiente al análisis de residuales correspondiente a la curva de calibración presentada, en el cual se observa que estos no siguen ningún patrón o tendencia, lo cual nos indica que la ecuación correspondiente a la curva de calibración no presenta sesgos.

En la Tabla 12 se presentan los parámetros de validación, en donde se obtuvieron valores de 1.43×10^{-9} M para los límites de detección siendo esta la concentración más baja del analito que puede detectarse confiablemente por el método y 4.77×10^{-9} M para los límites de cuantificación siendo esta la concentración más baja del analito que puede ser determinada con un nivel aceptable de precisión de repetibilidad y veracidad.

En la Tabla 13 se puede observar una desviación estándar de 0.000 la cual describe la dispersión de los resultados que en este caso dicha dispersión fue pequeña determinando una buena precisión del método.

En la tabla 15 se presenta la veracidad del método, esta expresión obtenida nos muestra lo cercana que se encuentra la media de un conjunto de resultados respecto del valor real.

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado el desarrollo y validación de un método voltamperométrico para la cuantificación de meloxicam en solución de metanol con diferentes concentraciones de MLC en un intervalo de $1 \times 10^{-6} - 5 \times 10^{-3}$, determinando que la modificación del electrodo de

carbón vítreo con MWCNT aumenta su sensibilidad con respecto al analito de interés. Así mismo la técnica electroquímica utilizada demostró ser selectiva para la cuantificación de meloxicam.

En este trabajo se ha presentado el desarrollo y validación de un método voltamperométrico para la cuantificación de meloxicam en solución de metanol con diferentes concentraciones de MLC en un intervalo de 1×10^{-6} – 5×10^{-3} , determinando que la modificación del electrodo de carbón vítreo con MWCNT aumenta su sensibilidad con respecto al analito de interés. Así misma la técnica electroquímica utilizada demostró ser selectiva para la cuantificación de meloxicam.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma de Querétaro, en especial a la Facultad de Química por su enseñanza, constante apoyo y brindarnos el equipo y material necesario para llevar a cabo el proyecto. Así mismo, agradecemos al Dr. Adrian Sosa Domínguez por su interés y apoyo constante durante la realización del proyecto.

REFERENCIAS

- [1] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, p. 561, Vol. 2B, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000).
- [2] M. K. Ravikumar and K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2601 (1996).
- [3] M. P. Gurrola, D. S. Torres–Amaya, I. L. Escalante-García, S. M. Durón-Torres y L.G. Arriaga-Hurtado, *Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p. 125, Puerto Vallarta, Jal, Mex, (2009).
- [4] I. L. Escalante García, *Estudio Cinético De La Electrocatálisis De Oxígeno Molecular Sobre Un Catalizador De RuFeSe*, Pg. 106, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Zacatecas, (2005).
- [5] F. Ağın & S. Atal. *Electroanalytical Determination of Antiinflammatory Drug Tenoxicam in Pharmaceutical Dosage Forms. The Turkish Journal of Pharmaceutical Sciences*. doi: 10.4274/tjps.60783 (2018).
- [6] A. M. Mahood & N. H. Najm. *Spectrophotometric Estimation of Meloxicam Using Charge Transfer Complex. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 571, 012081. doi: 10.1088/1757-899x/571/1/012081 (2019).

- [7] A. Leniart, M. Brycht, B. Burnat, & S. Skrzypek. Voltammetric determination of the herbicide protham on glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotubes. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 231, 54–63. doi: 10.1016/j.snb.2016.02.126 (2016).
- [8] X. Duan, L. Tian, W. Liu & L. Chang. Study on electrochemical oxidation of 4-Chlorophenol on a vitreous carbon electrode using cyclic voltammetry. *Electrochimica Acta*, 94, 192–197. doi: 10.1016/j.electacta.2013.01.151 (2013).
- [9] R. Vardanyan & V. Hruby. *Oxicames. Synthesis of Best-Seller Drugs*. pp:19-21(2016).
- [10] A.M. Beltagi, M.M. Ghoneim & A. Radi. Electrochemical reduction of meloxicam at mercury electrode and its determination in tablets. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*. Doi:10.1016/S0731-7085(01)00528-3 (2002).
- [11] C. E. N. A. M. Métodos analíticos adecuados a su propósito: guía de laboratorio para la validación de métodos y temas relacionados. (publicaciones gratuitas). Recuperado de <https://www.cenam.mx/publicaciones/gratuitas/>

EFFECTO DEL PRETRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS PARA LA DETECCIÓN NO-ENZIMÁTICA DE CREATININA USANDO NANOESTRUCTURAS DE CU

A. Domínguez Aragón¹, E. A. Zaragoza Contreras¹, R. B. Domínguez^{2*}

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. Miguel de Cervantes No. 120 C.P 31136. Chihuahua, Chih. Mexico.

²CONACyT-Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., Miguel de Cervantes 120, Chihuahua C.P. 31136, Chih,

E-mail: berenice.dominguez@cimav.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se desarrolló un sensor electroquímico para la detección no enzimática de creatinina. El sensor consistió en un electrodo de carbón serigrafiado pretratado electroquímicamente y modificado superficialmente con nanopartículas de cobre (Pt-ECS-CuNPs). Se comparó el comportamiento electroquímico del sistema de detección usando electrodos pretratados y sin pretratar. Los resultados obtenidos indicaron que el pretratamiento electroquímico ayudó a aumentar la sensibilidad, obteniéndose picos de mayor magnitud en intensidad de corriente con los electrodos pretratados, atribuido a que el pretratamiento genera un aumento en los planos de borde en la superficie el electrodo de carbón serigrafiado.

Las pruebas electroquímicas que se realizaron al Pt-ECS-CuNPs demostraron que tiene potencial para ser usado como un sensor no enzimático para la detección de creatinina en un rango clínico útil de detección en pH fisiológico. Por lo tanto, el sensor propuesto tiene potencial para ser utilizado como plataforma de detección de creatinina y una herramienta útil para evaluar la función renal en humanos.

Palabras Clave: Nanopartículas de cobre, creatinina, pretratamiento electroquímico, sensor electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

La enfermedad renal crónica (ERC) representa un grave problema de salud pública en México con una incidencia estimada de mil 142 casos por millón de habitantes. Uno de los principales problemas es su diagnóstico tardío, debido a la ausencia de síntomas en las etapas tempranas y a la falta de métodos de cribado basados en tecnología Point of Care (PoC) para la detección rápida de biomarcadores asociados a ERC, tales como la creatinina (CRT) [1].

La determinación de los niveles de CRT tanto en sangre como en orina resulta útil para el diagnóstico de diferentes enfermedades renales, siendo su monitoreo necesario para un seguimiento permanente de los pacientes que necesitan diálisis [2]. Los niveles normales de CRT en el suero y su excreción a través de la orina en individuos aparentemente sanos oscilan entre 44 a 106 μM , pero los niveles de CRT pueden alcanzar valores mayores a 1000 μM en suero cuando hay falla renal [3]. Las técnicas convencionales de análisis de CRT a menudo requieren pretratamientos de muestra complicados, instrumental especializado, personal capacitado y procedimientos que prolongan el tiempo de análisis, haciéndolos ineficientes como métodos rápidos de detección CRT. Por lo tanto, el desarrollo de un método preciso para la medición cuantitativa rutinaria de la CRT sin una preparación complicada de la muestra es altamente necesario [4]. Los sensores electroquímicos son una excelente alternativa para superar las limitaciones de los métodos instrumentales, ya que proporcionan una alta precisión, buena selectividad, alta sensibilidad y detección rápida [5].

Para el desarrollo de sistemas con enfoque PoC es primordial la integración de los elementos de detección, por lo que el uso de transductores integrados como los electrodos de carbón serigrafiados (ECS) presenta ventajas como la miniaturización de la celda electroquímica, un fácil manejo del dispositivo, la reducción del volumen de muestra y la posibilidad de trabajar en formato desechable [6]. Adicionalmente, los ESC son producidos a gran escala, por lo que durante su operación exhiben estabilidad, reproducibilidad y facilidad para la creación de superficies selectivas. En este sentido, es posible crear capas selectivas a CRT por medio de la interacción de este analito con centros metálicos como Zn, Ag, Fe y especialmente Cu. La detección no-

enzimática de CRT es posible por medio de la modificación de SPE con nanopartículas de cobre (CuNPs), ya que la interacción de CRT con las CuNPs favorece la formación de complejos organometálicos en la superficie del electrodo que pueden ser detectados por medio de una técnica electroanalítica como la voltamperometría cíclica (VC) [5].

En el presente trabajo se desarrolló un sensor electroquímico no-enzimático para la detección de CRT con alta sensibilidad y un rango de detección útil en la práctica clínica. El sensor se fabricó mediante la electrodeposición de nanoestructuras de Cu sobre un ECS. El ECS fue previamente activado mediante un pretratamiento electroquímico que generó un aumento en la sensibilidad del sistema de sensado electroquímico. El dispositivo mostró resultados prometedores, que podrían justificar su inclusión en un sistema tipo PoC para la detección rápida de creatinina.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de los electrodos

El primer paso para la elaboración del sensor fue el pretratamiento electroquímico de los ECS. El método consistió en someter el ECS a potenciales fijos de +1 y -1 V durante 150 s cada vez. Posteriormente, el ECS se sometió a 20 ciclos de VC en una ventana de potencial de 0 - 0.8 V, a una velocidad de barrido de 100 mV/s utilizando buffer de fosfatos salino (PBS) 0.1 M a pH 7.4 como electrolito de soporte. Una vez terminado el proceso, el ECS pretratado (Pt-ECS) fue enjuagado con agua destilada abundante para purificar la superficie y se dejó secar. Después, las nanoestructuras de cobre fueron electrodepositadas en el Pt-ECS. Para esto, el electrodo fue sumergido en una solución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0.1 M en H_2SO_4 0.1 M y sometido a un potencial constante de -0.6 V durante 50 segundos. El electrodo resultante (Pt-ECS-CuNPs) fue enjuagado con abundante agua destilada y se dejó secar.

2.2. Detección electroquímica de creatinina

La detección electroquímica de creatinina fue realizada por medio de VC utilizando una ventana de potencial de -1.0 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 50 mVs⁻¹. Se realizaron pruebas de detección de CRT a 100 µM comparando ECS-CuNPs y Pt-ECS-CuNPs con el fin de verificar si el pretratamiento electroquímico genera efectos favorables para mejorar la sensibilidad del sistema de detección con las CuNPs. Por último, se verificó la respuesta del sensor a diferentes concentraciones de CRT.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los electrodos modificados

3.1.1 *Microscopia electrónica de barrido*

La técnica microscopia electrónica de barrido (MEB) fue utilizada para analizar la morfología de la superficie del ECS después del pretratamiento y la electrodeposición de las CuNPs.

En la Figura 1A se muestra la superficie del Pt-ECS después de ser sometido al pretratamiento electroquímico. En la imagen se observa que a una magnificación de 5000X la morfología presenta ligeras fracturas y rugosidades, que a mayores magnificaciones se compone de partículas de carbono pequeñas bien dispersas con estructura porosa. En la Figura 2B se muestra la superficie del Pt-ECS modificado con las CuNPs. El Pt-ECS-CuNPs presenta una excelente distribución de las CuNPs por toda la superficie del electrodo de trabajo, observándose nanopartículas de cobre con un tamaño promedio de 500 nm. Por tanto, la MEB, confirma que el proceso de electrodeposición de las CuNPs fue exitoso, y muestra que la distribución de las CuNPs es favorable debido a la gran cantidad de sitios activos para la detección de CRT.

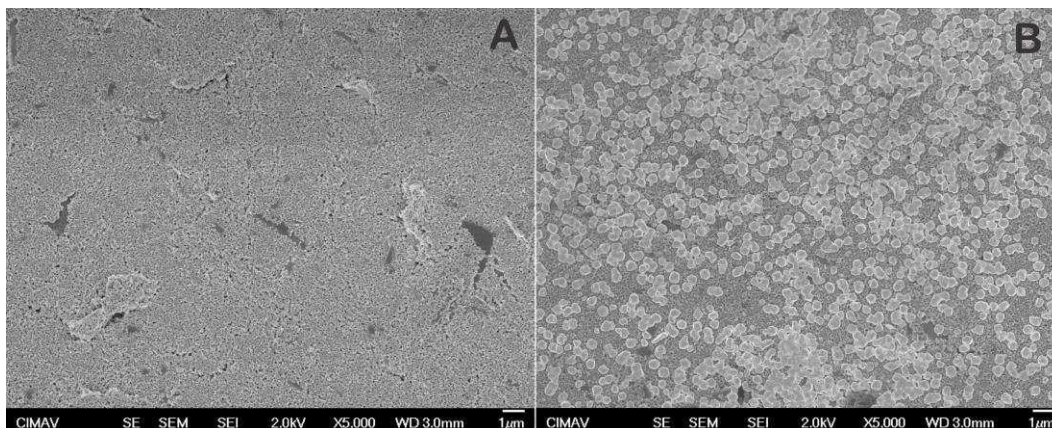


Figura 1. Imágenes MEB de A) Pt-ECS a 5000X, B) Pt-ECS-CuNPs a 5000X.

3.1.2 Espectroscopía de impedancia electroquímica

Ya que la MEB no mostró cambios significativos en la morfología de los ECS pretratados, la espectroscopia de impedancia (EIE) se llevó a cabo con el propósito de estudiar el comportamiento de la transferencia de carga en la interfaz de los electrodos originales y aquellos modificados por pretratamiento.

En la Figura 2 se muestran los gráficos de Nyquist de los electrodos ECS y Pt-ECS durante cada paso de modificación. Como se observa en las gráficas, el diámetro del ECS es más grande que el de Pt-ECS, lo que indica que el pretratamiento ejerce un efecto de mejora en la electroactividad y capacidad de transferencia de carga en el ECS. Esto fue atribuido a que durante el proceso del pretratamiento electroquímico se producen defectos superficiales que generan nuevos planos de borde activos en la superficie. Los planos de borde se caracterizan por tener una alta densidad electrónica, lo cual conlleva a una transferencia electrónica más rápida y eficiente en la interfaz del electrodo[7]. Por lo tanto, se confirma que el pretratamiento electroquímico mejora la electroactividad original del ECS, disminuyendo su resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}).

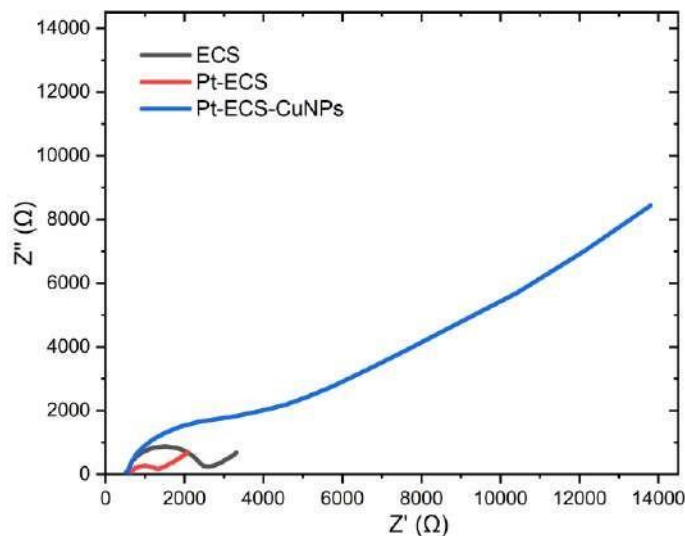


Figura 2. Diagrama de Nyquist de ECS , Pt-ECS y Pt-ECS-CuNPs en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{1-3/4}$ 5.0 mM en PB 0.1 M.

3.1.3 Detección electroquímica de creatinina

En la Figura 3 se muestran los resultados de VC obtenidos de los ECS modificados en buffer de fosfatos con y sin CRT. En la Figura 3A se muestran los voltamperogramas obtenidos de los sensores ECS-CuNPs y Pt-ECS-CuNPs en solución de buffer de fosfatos, observándose que ambos electrodos muestran 1 pico de oxidación y reducción atribuidos al proceso reversible de la transición de cobre metálico a óxido de cobre [8]. Para el caso de Pt-ECS-CuNPs la intensidad de corriente de ambos picos es mayor, lo cual es atribuido a las propiedades electroactivas mejoradas en la superficie del ECS a consecuencia del pretratamiento.

En la presencia de 100 μM de CRT el pico anódico se desplazó a alrededor de 0.05 V en ambos electrodos modificados, además de mostrar un incremento considerable en intensidad de corriente. Este comportamiento electroquímico es atribuido a que el Cu sufre una oxidación electroquímica durante la aplicación del potencial, y los iones cúpricos generados se coordinan con la CRT en solución por medio de un proceso de quelación, dando lugar a un complejo soluble de Cu-CRT-creatinina. El incremento de la intensidad de corriente del pico anódico puede ser atribuido al incremento de la disolución de Cu como complejo Cu-CRT-creatinina [9]. Cabe destacar, que la mayor intensidad de corriente para la detección de CRT se registró con el Pt-ECS-

CuNPs, lo que confirma que el pretratamiento ayuda a aumentar la sensibilidad en el sistema de detección electroquímico. Por lo tanto, el Pt-ECS-CuNPs es un sistema viable para ser aplicado como un detector no-enzimático de CRT con mayor sensibilidad. La figura 3b muestra los voltamperogramas obtenidos para ECS y Pt-ECS en presencia de 100 μM de CRT, sin que se registre un aumento de corriente farádica durante el proceso; por tanto se demuestra que la interacción se debe únicamente a la presencia de CuNPs en la superficie y que pueden ser utilizadas como bioreceptor en sistemas de sensado electroquímicos para otorgar selectividad para la detección de CRT.

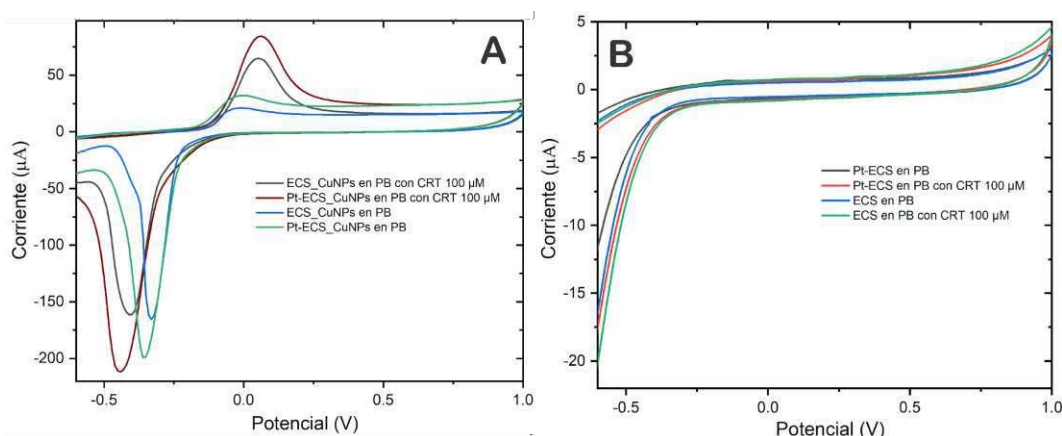


Figure 3. a) Voltametría cíclica de los SPCE modificados con CuNPs con y sin pretratamiento en PB 0.1 M y en presencia de CRT 100 μM a una velocidad de barrido de 100 mV/s. b) Voltametría cíclica de los SPCE con y sin pretratamiento en PB 0.1 M y en presencia de CRT 100 μM a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

Finalmente, la detección electroquímica de CRT con el Pt-ECS-CuNPs se realizó por medio de VC en PB a un pH de 7.4. La corriente del pico anódico aumenta linealmente conforme aumenta la concentración de CRT como se muestra en la Figura 4a y en la curva de calibración asociada (Figura 4b). El rango lineal de detección obtenido fue de 12 a 100 μM en un pH de 7.4, lo que corresponde a un rango de detección clínico y lo hace un sistema de detección adecuado para el análisis en muestras biológicas como el suero humano. Por lo tanto, el sensor mostró excelentes propiedades electrocatalíticas para la detección de CRT de forma no enzimática.

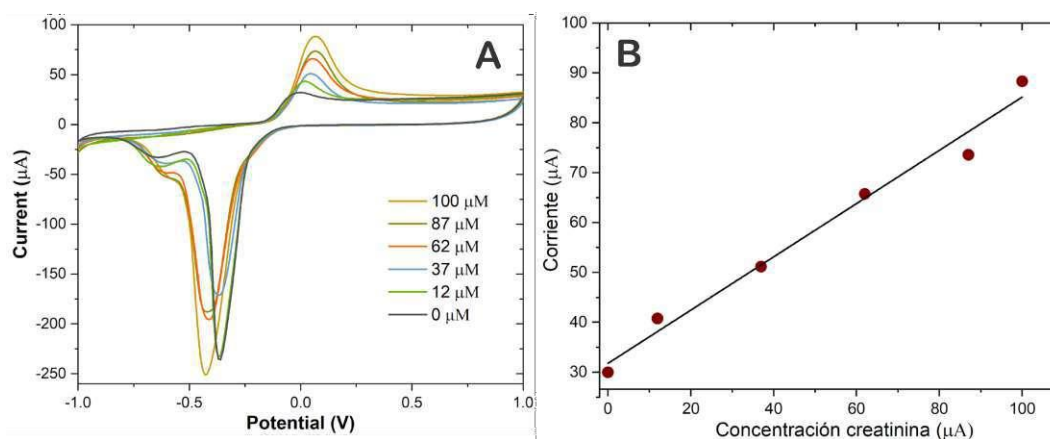


Figura 4. A) CV en Pt-ECS-CuNPs en PB 0.1 M con diferentes concentraciones de creatinina a una velocidad de 100 mV/s, B) Curva de calibración de la corriente máxima vs concentración de creatinina.

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló un sensor no enzimático, estudiando el efecto que el pretratamiento electroquímico sobre la superficie de ECS tiene sobre la detección de CRT. Las pruebas electroquímicas que se realizaron al Pt-ECS-CuNPs demostraron que tiene potencial para ser usado como un sensor no enzimático para la detección de CRT en un rango clínico útil de detección en pH fisiológico. La detección se basó en el principio de la formación del complejo soluble Cu-CRT-creatinina. El pretratamiento electroquímico ejerció un efecto favorable para mejorar la electroactividad de la superficie, el cual se vio reflejado en el aumento de sensibilidad en la detección de CRT a comparación del ECS sin pretratar. El sensor propuesto puede ser utilizado como plataforma de detección de creatinina, y por lo tanto una herramienta útil para evaluar la función renal en humanos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la Convocatoria de Proyectos Internos 2022 de CIMAV con número de proyecto 24002. Asimismo, agradecen la asistencia de la M.C. Karla Campos (Nanotech-CIMAV)

en la obtención de las imágenes de MEB, así como el apoyo de la M.C. Claudia Alejandra Hernández en las instalaciones del laboratorio de química de polímeros.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Instituto Nacional De Salud Pública, La Enfermedad Renal Crónica en México, (2022). <https://www.insp.mx/avisos/5296-enfermedad-renal-cronica-mexico.html>.

- [2] R. Narimani, M. Esmaeili, S.H. Rasta, H.T. Khosroshahi, A. Mobed, Trend in creatinine determining methods: Conventional methods to molecular-based methods, *Anal. Sci. Adv.* 2 (2021) 308–325. <https://doi.org/10.1002/ansa.202000074>.
- [3] A.J. Killard, M.R. Smyth, Creatinine biosensors: principles and designs, *Trends Biotechnol.* 18 (2000) 433–437. [https://doi.org/10.1016/S0167-7799\(00\)01491-8](https://doi.org/10.1016/S0167-7799(00)01491-8).
- [4] C.S. Pundir, P. Kumar, R. Jaiwal, Biosensing methods for determination of creatinine: A review, *Biosens. Bioelectron.* 126 (2019) 707–724. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2018.11.031>.
- [5] R.K. Rakesh Kumar, M.O. Shaikh, C.-H. Chuang, A review of recent advances in non-enzymatic electrochemical creatinine biosensing, *Anal. Chim. Acta.* 1183 (2021) 338748. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2021.338748>.
- [6] E.L. Fava, T.M. do Prado, A. Garcia-Filho, T.A. Silva, F.H. Cincotto, F. Cruz de Moraes, R.C. Faria, O. Fatibello-Filho, Non-enzymatic electrochemical determination of creatinine using a novel screen-printed microcell, *Talanta.* 207 (2020) 120277. <https://doi.org/10.1016/J.TALANTA.2019.120277>.
- [7] A. Rana, N. Baig, T.A. Saleh, Electrochemically pretreated carbon electrodes and their electroanalytical applications – A review, *J. Electroanal. Chem.* 833 (2019) 313–332. <https://doi.org/10.1016/J.JELECHEM.2018.12.019>.
- [8] J. Raveendran, P.E. Resmi, T. Ramachandran, B.G. Nair, T.G. Satheesh Babu, Fabrication of a disposable non-enzymatic electrochemical creatinine sensor, *Sensors Actuators B Chem.* 243 (2017) 589–595. <https://doi.org/10.1016/J.SNB.2016.11.158>.
- [9] S. Boobphahom, N. Ruecha, N. Rodthongkum, O. Chailapakul, V.T. Remcho, A copper oxide-ionic liquid/reduced graphene oxide composite sensor enabled by digital dispensing: Non-enzymatic paper-based microfluidic determination of creatinine in human blood serum, *Anal. Chim. Acta.* 1083 (2019) 110–118. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2019.07.029>



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
15th MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
Puebla, México
10 al 14 de octubre del 2022



DETERMINACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA DIFUSIÓN DE LÍQUIDOS IÓNICOS CON VARIACIÓN DE CADENA ALQUÍLICA

A. R. Lara Hernández, N.V. Gallardo Rivas, U. Páramo García
Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prol. Bahía de
Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600, Altamira,
Tamaulipas, México
E-mail: angelarahdz7@gmail.com

RESUMEN

Los líquidos iónicos son sustancias químicas muy utilizadas en la industria petrolera, debido a su buena interacción en sistemas de nula miscibilidad. El estudio de los procesos de micelización es relevante debido a sus múltiples aplicaciones atribuidas a los fenómenos de superficie presentes. Los métodos electroquímicos son capaces de describir la formación y aglomeración de micelas, así como, algunos parámetros asociados a ellas como la concentración micelar crítica, el coeficiente de difusión y el comportamiento difusivo-convectivo. La voltamperometría cíclica por electrodo de disco rotatorio es una técnica que estudia el transporte de masa durante la aplicación de un potencial, considerando el perfil de convección, difusión y la relación con el desplazamiento de especies hacia la superficie del electrodo de trabajo. En este trabajo se desarrolló el estudio electroquímico de líquidos iónicos con base piridina mediante voltamperometría cíclica, se determinaron los coeficientes de difusión mediante la técnica de disco rotatorio, se comprobó el efecto de la cadena hidrocarbonada sobre los procesos de micelización de cada molécula en sistema acuoso. Los resultados mostraron que el aumento de la cadena alquílica afecta el coeficiente de difusión ($C6 > C12 > C18$), debido a la hidrofobicidad y peso molecular de la molécula, que dificulta el transporte de las micelas hacia el electrodo de trabajo.

Palabras Clave: líquido iónico, difusión, micelas

BUAP



BUAP | Facultad de Ingeniería



1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, el interés por los líquidos iónicos se ha incrementado debido a sus aplicaciones en los procesos de extracción y movilización de hidrocarburo [1], en la interacción de sistemas de poca miscibilidad [2] y en la recuperación y rehabilitación de suelos contaminados por derrames petroleros [3].

Los líquidos iónicos son moléculas orgánicas de doble polaridad que contienen grupos polares (hidrofílicos) y no polares (hidrofóbicos) y promueven la interacción en sistemas que presentan inmiscibles [1]. Lo anterior se relaciona con la capacidad para formar complejos moleculares denominados micelas, de alta estabilidad química y termodinámica que pueden ser utilizados como espumas, emulsificantes y dispersantes [4].

Una de las propiedades más importantes de los líquidos iónicos es la formación de micelas y su relación con la concentración en la que se generan en una disolución acuosa [5]. De acuerdo con la literatura, los métodos electroquímicos se han utilizado exitosamente para el estudio de los procesos de micelización y algunos parámetros como el coeficiente de difusión, radio hidrodinámico, número de agregados y concentración micelar crítica [6, 7].

La voltamperometría cíclica es una técnica electroquímica que describe la micelización atribuido a procesos de oxidación-reducción que presentan las moléculas en un sistema acuoso tras la aplicación de un potencial, promoviendo el transporte de masa hacia el electrodo de trabajo [8]. Por otra parte, el estudio del movimiento hidrodinámico micelar puede ser analizado mediante el Electrodo Disco Rotatorio (EDR), basado en los fenómenos de difusión y convección atribuidos a la agitación (100 a 10000 rpm), los cuales favorecen la deposición de las especies electroactivas sobre el electrodo de trabajo del sistema [9].

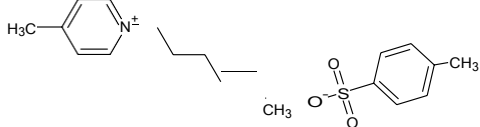
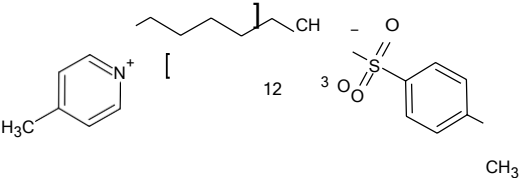
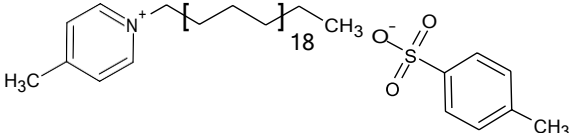
En el presente trabajo se estudió el comportamiento electroquímico de líquidos iónicos con base piridina mediante la técnica de voltamperometría cíclica por electrodo de disco rotatorio. Del mismo modo, se determinaron los coeficientes de difusión que se asociaron al efecto del tamaño de la cadena hidrocarbonada (C6, C12, C18) sobre los procesos de micelización en función de la velocidad de rotación del análisis.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Líquidos iónicos empleados

En la Tabla I, se muestran los líquidos iónicos con base piridina utilizados en el estudio del proceso de micelización mediante técnicas electroquímicas.

Tabla I. Estructura química de líquidos iónicos funcionalizados

Clave	Nombre del compuesto	Estructura química
C6PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilpiridinio	
C12PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilpiridinio	
C18PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-octadecilpiridinio	

2.2. Caracterización espectroscópica de los líquidos iónicos

Los compuestos se caracterizaron por Espectroscopía Infrarroja por Transformada de Fourier con Reflectancia Total Atenuada (FTIR-ATR, Perkin Elmer Spectrum One) aplicando 12 barridos, en un intervalo de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} y por Espectroscopia de Resonancia Magnética Nuclear (RMN, Bruker Ascend 400 MHz) y agua deuterada como disolvente [11, 12].

2.3. Voltamperometría cíclica

Para el análisis electroquímico se colocan 10 mL de disolución de líquido iónico a 10000 mg L^{-1} en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando un potenciostato galvanostato (BASi 100 B /W), con un electrodo de trabajo de carbón vítreo (MF-2012, 3 mm., BASi), un electrodo de referencia de Ag/AgCl (MF-2052, BASi) y un contraelectrodo de platino

(MW-1032, BASi) [13]. Se aplicó una ventana de potencial de -1.0 a 1.0 V vs. Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

2.4. Electrodo disco rotatorio (EDR)

Se colocan 10 mL de disolución de líquido iónico a 10000 mg L⁻¹ en una celda electroquímica para su análisis utilizando un electrodo de disco rotatorio (RDE-2, 3 mm, BASi). Se utiliza como contraelectrodo platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl mediante la técnica de voltamperometría cíclica, aplicando una ventana de potencial de 0.0 a 1.0 V vs. Ag/AgCl, una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹ y velocidades de rotación de 100 a 1000 rpm. La densidad de corriente recíproca en la fase anódica fue empleada para la determinación del coeficiente de difusión [14, 15], de acuerdo a la ecuación de Koutecky-Levich:

$$\frac{1}{J_a} = \frac{1}{0.620nFD_0^{\frac{2}{3}}\nu^{-\frac{1}{6}}C_0} \omega^{-\frac{1}{2}} \quad (1)$$

Dónde n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday (C mol⁻¹), ω es la velocidad angular (rpm), ν es la viscosidad cinemática (cm² s⁻¹), C₀ es la concentración del analito (mol cm⁻³) y D₀ es el coeficiente de difusión (cm² s⁻¹), el cual fue calculado usando el valor de la pendiente “m” del gráfico vs ω , aplicando el siguiente principio [16]:

$$D_0 = \left(\frac{1}{0.620 n m F \nu^{\frac{1}{6}} C_0} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros FTIR de los compuestos se ilustran en la figura 1 en el que se muestra una banda a 3407 y 3410 cm⁻¹ asignada a estiramientos N-H de la piridina. Las bandas en 2927, 2860 y 2930, 2875 cm⁻¹ corresponden a estiramientos simétricos y asimétricos de CH₂ y CH₃. Se observan bandas entre 1659 y 1487 cm⁻¹ relacionadas con estiramientos C=C aromáticos, indicando la presencia de anillo bencénico. Los estiramientos C=N a 1560, 1587 cm⁻¹ y flexiones

C-N a 1123 cm^{-1} asociados al heterociclo nitrogenado; estiramientos S=O a 1167, 1027 y 1183, 1042 cm^{-1} asignados al grupo SO_3^- y flexiones C-H a 830 y 796 cm^{-1} las cuales indican una orientación p- (para) del anillo bencénico, estas bandas son características de los compuestos caracterizados [11].

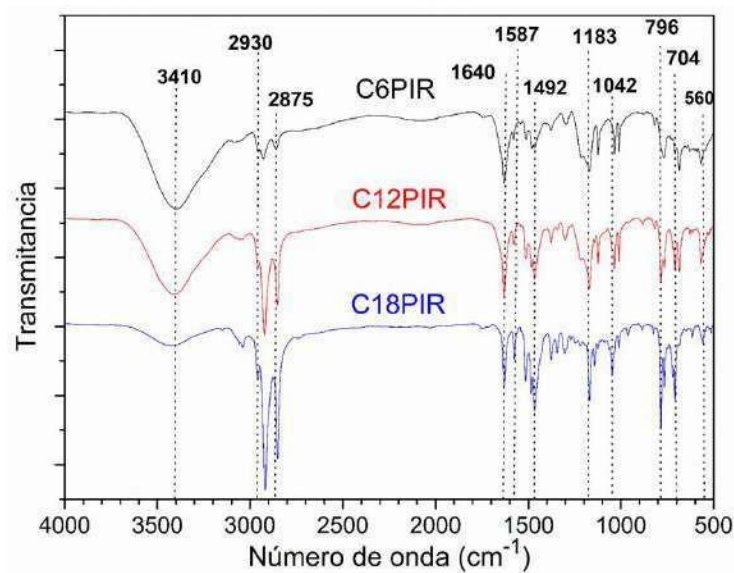


Figura 1. Espectros FTIR de los líquidos iónicos con base piridina.

Los espectros RMN presentan las señales características de las moléculas sintetizadas [17].

C6PIR, ^1H -RMN (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 0.99 (t, 3H), 1.31 (d, 2H), 1.34 (d, 2H), 1.38 (d, 2H), 1.97 (t, 2H), 2.31 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.70 (t, 1H), 5.01 (d, 1H), 7.46 (d, 2H), 7.81 (m, 2H), 7.91 (d, 2H), 8.15 (t, 1H). ^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O) δ (ppm): 13.26, 19.52, 20.52, 21.78, 25.15, 29.35, 30.47, 58.08, 124.22, 125.33, 125.54, 127.84, 129.39, 130.16, 139.63, 140.53, 146.17, 155.15.

C12PIR, ^1H -RMN (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 0.99 (t, 3H), 1.26 (d, 2H), 1.28-1.32 (m, 14H), 1.38 (t, 2H), 2.36 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.35 (t, 1H), 5.01 (t, 1H), 7.48 (d, 2H), 7.80 (m, 2H), 7.95 (d, 2H), 8.14 (t, 1H). ^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O) δ (ppm): 13.88, 19.22, 19.90, 20.94, 22.65, 26.19, 29.28, 29.52, 29.64, 29.86, 29.90, 30.12, 32.00, 57.82, 124.16, 125.98, 127.76, 128.78, 130.45, 139.61, 142.38, 145.02, 145.46, 154.73.

C18PIR, ^1H -RMN (400 MHz, D_2O) δ (ppm): 1.00 (t, 3H), 1.20 (t, 2H), 1.23-1.39 (m, 28H), 2.35 (s, 3H), 2.39 (s, 3H), 4.93 (d, 2H), 5.02 (d, 2H), 7.47 (d, 2H), 7.79 (d, 2H), 7.94 (d, 2H), 8.14 (t, 1H), 9.50 (m, 1H). ^{13}C -RMN (100 MHz, D_2O) δ (ppm): 14.14, 22.73, 24.47, 26.25, 28.22, 28.82, 28.95, 29.24, 29.48, 29.59, 29.66, 29.70, 29.74, 29.79, 29.87, 31.97, 32.89, 33.99,

66.06, 70.84, 76.73, 77.05, 77.36, 120.68, 123.25, 124.96, 136.23, 141.21, 146.67, 145.59, 149.13.

La figura 2 muestra los voltamperogramas cíclicos de los líquidos iónicos en disolución acuosa a 10000 mg L^{-1} . Se observan los procesos redox de los compuestos con base piridina, se observa que la oxidación asociada al grupo p-toluensulfonato inicia en 0.81 V , en el que uno de los de sus electrones (O^*) es transferido hacia el catión piridinio, promovido por el tamaño de la cadena hidrocarbonada y la densidad electrónica [18]. Se alcanza la densidad de corriente límite en la fase aniónica, seguida del proceso de reducción del catión en 0.92 y -0.5 V para C6PIR, en 0.9 y -0.45 V para C12PIR, en 0.88 y -0.35 V vs. Ag/AgCl para C18PIR. Los picos de reducción se desplazan debido al incremento del tamaño de la cadena hidrocarbonada, que favorece la hidrofobicidad de las moléculas y como consecuencia, la formación y crecimiento micelar.

De acuerdo con la literatura, la longitud de la cadena hidrocarbonada cambia las interacciones hidrofóbicas de los compuestos en sistema acuoso, modificando sus propiedades fisicoquímicas como solubilidad y conductividad [19]. Del mismo modo, el incremento de la cadena alquílica afecta el comportamiento de agregación de las moléculas provocando una mayor estabilización electrostática que facilita los procesos de micelización.

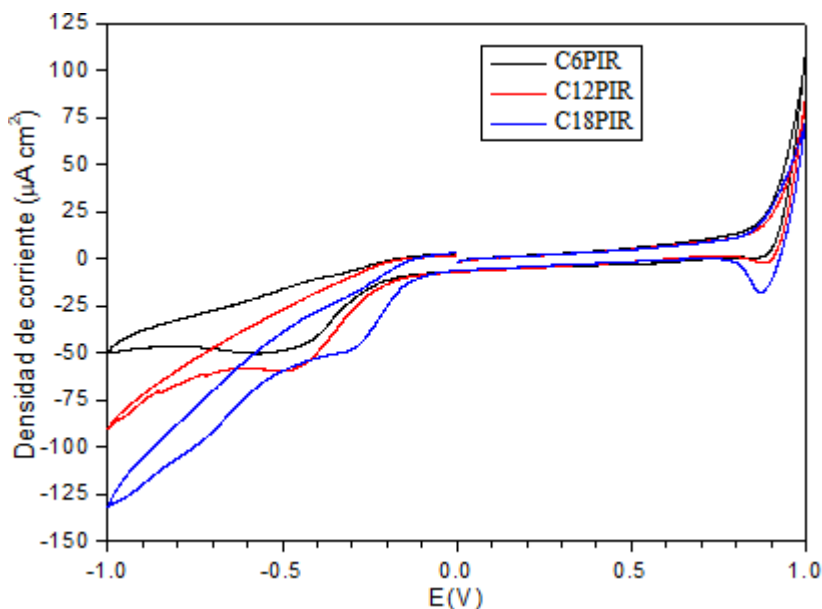


Figura 2. Curvas VC de líquidos iónicos a 10000 mg L^{-1} en agua desionizada, velocidad de barrido: 10 mV s^{-1} .

La figura 3 muestra los voltamperogramas de los compuestos en función de la frecuencia medida en revoluciones por minuto. Se observa que conforme aumenta la velocidad angular, se

incrementa la densidad de corriente debido a la movilidad de especies que se depositan sobre el electrodo de trabajo, formando una doble capa de agregación micelar [20]. La zona de control difusional o de transporte de masa se localizó entre 0.1 y 0.8 V, donde la corriente depende de la velocidad de barrido y no se alcanzan mesetas horizontales, lo que indica que existe la transferencia de carga, asociada a sus procesos de movilidad y oxidación-reducción en el sistema acuoso. La zona de transferencia de carga se presentó en un pequeño intervalo entre 0.85 y 0.92V; mientras que la zona de transferencia mixta se situó entre 0.8 y 0.84 V para todos los compuestos.

Por otra parte, el incremento del tamaño de la cadena hidrocarbonada provocó la reducción de las fuerzas de repulsión entre las moléculas causando cambios de tamaño de los agregados micelares y como consecuencia la disminución de la densidad de corriente límite [19]. Lo anterior fue atribuido al efecto de hidrofobicidad de las moléculas que afecta su solubilidad en medio acuoso y complica los procesos de movilidad de las especies hacia la superficie del electrodo de trabajo, de modo que disminuye el fenómeno de difusión-convección controlada sobre el sistema [21].

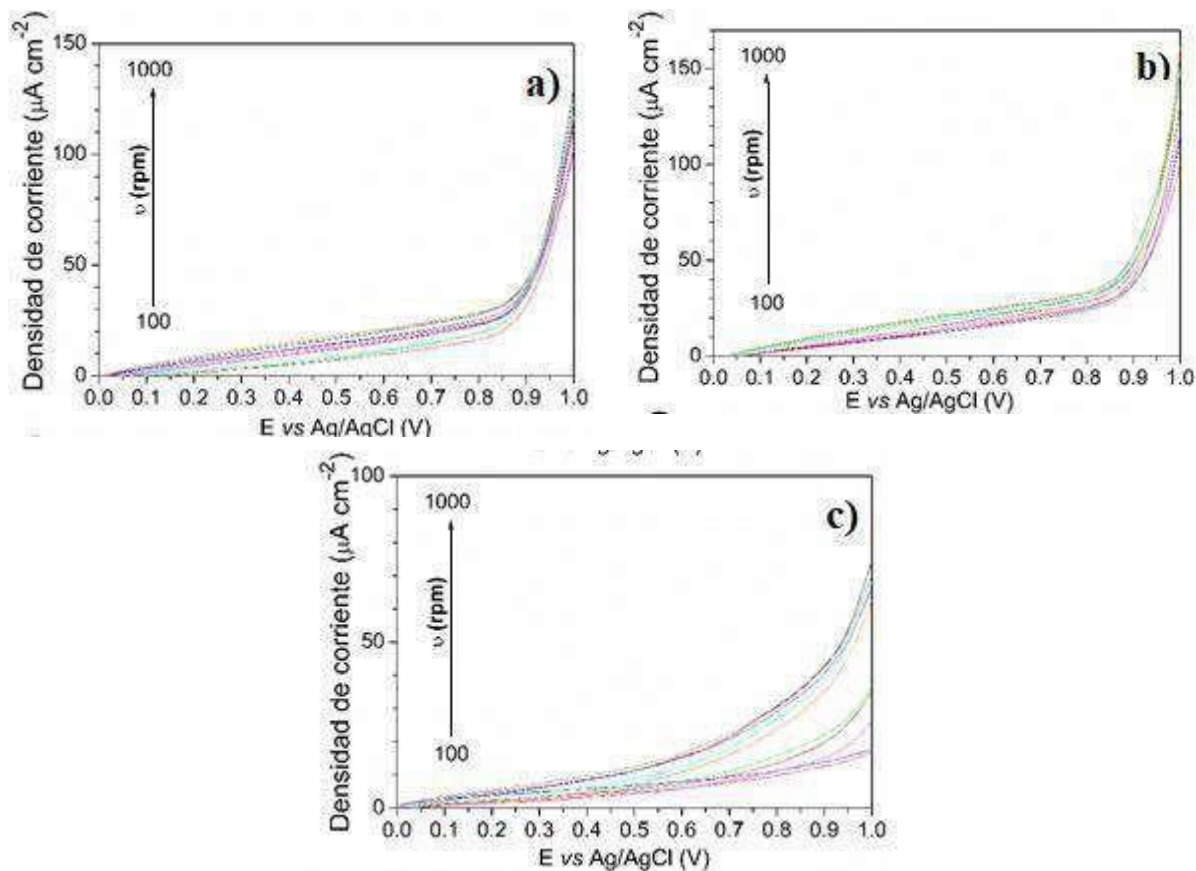


Figura 3. Voltamperogramas de oxidación de barrido lineal de compuestos: a) C6PIR, b) C12PIR, c) C18PIR.

La tabla I muestra la pendiente de la línea obtenida de la ecuación de Koutecky-Levich (m), el coeficiente de determinación (R^2) de cada regresión lineal, el coeficiente de difusión de cada compuesto, y el porcentaje de error (%E) de los valores calculados mediante la ecuación de error estándar. Se observa que conforme se incrementa el tamaño de la cadena hidrocarbonada, el coeficiente de difusión disminuye. Esto último se debe al efecto del peso molecular y a sus diferentes propiedades fisicoquímicas, como la viscosidad, la densidad y la solubilidad, todas ellas relacionadas con el equilibrio hidrófilo-hidrófobo dentro de los sistemas acuosos [22].

Los coeficientes de difusión pueden compararse con los valores reportados por Weinheimer et al., quienes publicaron parámetros de difusión del dodecil sulfato de sodio y del Tritón X-100 de 4.53×10^{-6} y $6.45 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, respectivamente.

Tabla I. Coeficientes de difusión de compuestos sintetizados.

Líquido iónico	m	R^2	$D_0 \text{ (cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{)}$	%E
C6PIR	0.0071	0.9934	1.28×10^{-6}	0.05%
C12PIR	0.0159	0.9515	5.33×10^{-7}	0.02%
C18PIR	0.0446	0.9868	1.47×10^{-7}	0.04%

A medida que aumenta el número de carbonos en la cadena de hidrocarburos, el coeficiente de difusión disminuye. De acuerdo con la literatura [20], esto se atribuye al mayor peso molecular y a un efecto estérico que aumenta la hidrofobicidad de las moléculas, frenando así el transporte hacia el electrodo de trabajo. Por otro lado, la longitud de la cadena alquílica influyen en la agregación de los monómeros micelares favoreciendo la formación de micelas. Estas últimas, al ser de mayor tamaño, presentan una menor velocidad de transporte en el medio acuoso.

4. CONCLUSIONES

Los líquidos iónicos fueron sintetizados y comprobados mediante técnicas de caracterización espectroscópica (FTIR y RMN). Los compuestos mostraron diferencias de propiedades fisicoquímicas en función del tamaño de la cadena alquílica presente en las moléculas. Las pruebas electroquímicas por electrodo de disco rotatorio exhiben los procesos de difusión y convección de los líquidos iónicos, el coeficiente de difusión se determinó mediante la

relación entre la densidad de corriente recíproca y la velocidad angular. Se comprobó que los compuestos con menor tamaño de cadena hidrocarbonada presentan mayor capacidad para difundirse en comparación con las moléculas de 12 y 18 carbonos. Esto se debe al efecto del tamaño de la cadena alquílica sobre el equilibrio hidrofóbico de los compuestos afectando directamente a las propiedades fisicoquímicas como densidad, viscosidad y solubilidad, disminuyendo el transporte de las especies electroactivas durante el proceso electroquímico.

5. AGRADECIMIENTOS

A.R. Lara Hernández agradece la beca otorgada por CONACYT-México No. 724540. Los autores agradecen el apoyo financiero del TecNM Proyecto 10131.21.P y del proyecto TecNM 14772-22-P. Así como al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero por permitir el desarrollo del proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Wang, F. Yan, Q. Jia, Q. Wang, *J. Mol. Liq.*, **253**, p. 205, (2018).
- [2] Y. Shi, F. Yan, Q. Jia, Q. Wang, *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.*, **583**, p. 20, (2019)
- [3] Y. Shi, H. Qun Luo, N. Bin Li, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, **78**, p. 1403, (2011).
- [4] J. K. Salem, I. M. El-Nahhal, F. S. Salama, *Chem. Phys. Lett*, **730**, p. 445, (2019).
- [5] Y. Shi, H. Qun Luo, N. Bin Li, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc.*, **78**, p. 1403, (2011).
- [6] Viada B. V., Juárez A. V., Pachón-Gómez E. M., Fernández M. A. Yudi L. M., *Electrochim. Acta*, **263**, p. 499, (2017).
- [7] Z. Wei, D. Yi, X. Hu, C. Sun, Y. Long, H. Zheng, *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.*, **595**, p. 124, (2020).
- [8] I. Ullah, K. Ahmad, A. Shah, A. Badshah, U. Ali, I. Zia-ur, S. Zeb Kan, *J. Surfactants Deterg.*, **17**, p. 13, (2013).
- [9] P. Lozano-Sánchez, J. M. Elliott, *Analyst*, **133**, p. 256, (2008).
- [10] S. V. Malhotra, T. Welton, *Ionic Liquids in organic synthesis*, ACS: American Chemical Society, p. 54, (2007).

- [11] M. Kumar-Banjare, R. Kurrey, S. Sinha, M. Satnami, K. Ghosh, *J. Mol. Liq.*, **241**, p. 622, (2017).
- [12] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dayson, *Inorg. Chem.*, **43**, p. 2197, (2004).
- [13] R. K. Mahajan, N. Kaur, M. S. Backshi, *Colloids Surf, A Physicochem Eng Asp.*, **255**, p. 33, (2005).
- [14] A. C. F. Ribeiro, C. I. A. V. Santos, D. B. Murtinho, V. M. M. Lobo, A. J. M. Valente, *J. Chem. Thermodyn.*, **50**, p. 89, (2012).
- [15] K. Santana-Barros, E. M. Ortega, V. Pérez-Herranz, D. C. Romano Espinosa, *J. Electroanal. Chem.*, **856**, p.114, (2020).
- [16] J. H. Han, A. Bowen, T. N. Andryuschenko, R. P. Chalupa, A. E. Miller, H. S. Simka, K. C. Cadien, S. Shankar, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, p. 1, (2008).
- [17] D. Zhao, Z. Fei, R. Scopelliti, P. J. Dayson, *Inorg. Chem.*, **43**, p. 2197, (2004).
- [18] C. Racaud, K. Groenen-Serrano. A. Savall, *J. App. Electrochem.*, **40**, p. 1845, (2010).
- [19] H. Xiao, W. Wang, S. Pi, Y. Cheng, Q. Xie, *Sens. Actuors B Chem.*, **317**, p. 128, (2020).
- [20] H. Xiao, W. Wang, S. Pi, Y. Cheng, Q. Xie, *Anal. ChiM. Acta*, **1137**, p. 20, (2020).
- [21] S. Javadian, F. Nasiri, A. Heydari, A. Yousefi, A. A. Shadir, *J. Phys. Chem.*, **118**, p. 4140, (2014).
- [22] O. Cusola, C. Valls, T. Vidal, T. Tzanov, M. B. Roncero, *ACS App. Mater. Interfaces*, **138**, p. 34, (2015).

PRODUCCIÓN DE ELECTRICIDAD Y REMOCIÓN DE MATERIA ORGÁNICA EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS USANDO LACTOSUERO COMO ANOLITO

C. A. Hernández Hernández¹, P. Mijaylova Nacheva¹, E. B. Estrada Arriaga¹, G.
Buitrón Méndez²

¹Universidad Nacional Autónoma de México-Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.

²Universidad Nacional Autónoma de México-Unidad Académica Juriquilla.

E-mail: carlos.hernandez@posgrado.imta.edu.mx

RESUMEN

Se evaluó la producción de electricidad y la remoción de materia orgánica en celdas de combustible microbiana (CCM) utilizando lactosuero de la producción de queso como anolito y aplicando tres diferentes tiempos de residencia hidráulica (TRH) 2.5, 1.5 y 0.5 días. Además, se compararon los desempeños de CCM con ánodos de felpa de grafito y CCM con ánodos de felpa de grafito en los que se electro-depositó hierro y manganeso (5 mg cm^{-2} de cada uno). El dopado incrementó la capacitancia específica de los ánodos de felpa de grafito de 0.254 a 10.7533 F g^{-1} . El factor que influyó más en la producción de electricidad fue el dopado (Valor $F > 1000$). Los voltajes máximos fueron de 0.213, 0.269 y 0.309 V para los TRH de 2.5, 1.5 y 0.5 días, respectivamente. Por su parte la CCM que se operó a circuito abierto mantuvo valores de voltaje promedio de 0.934 V. La densidad de potencia máxima fue de 7.43 mW m^{-2} , que se obtuvo en la fase experimental con TRH de 0.5 d. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) indicó que la reducción en el TRH reduce la resistencia interna, principalmente por la disminución de la resistencia debida a procesos de difusión. Por su parte, las remociones promedio de la DQO en las cámaras anódicas fueron de 38.4, 39.1 y 32.4% para los TRH de 2.5, 1.5 y 0.5 días, respectivamente. Considerando la remoción de DQO se determinó que la eficiencia coulombica se incrementó de 2.26 a 4.2 % con la disminución del TRH de 2.5 a 0.5 d.

Palabras Clave: Celdas de combustible microbianas, lactosuero, TRH, dopado electroquímico, resistencia interna.

1. INTRODUCCIÓN

Cuando se produce un kilogramo de queso se generan en promedio 10 L de lactosuero ^[1]. Además, las concentraciones de algunos de sus componentes como, calcio, nitrógeno, cloruros, DQO entre otros, lo convierte en un riesgo para los cuerpos de agua receptores cuando se desecha sin tratamiento ^{[2][3][4]}.

Las celdas de combustible microbiana (CCM) han mostrado ser dispositivos versátiles en cuanto a los sustratos con los que pueden alimentarse, siendo capaces de tratar aguas que provienen de la industria cervecera y tequilera, de la agricultura, de granjas porcícolas, industria papelera, además de aguas residuales domésticas y alimentarias ^[5]. Existen estudios en los que se ha utilizado lactosuero como anolito en CCM, permitiendo agregar valor a este subproducto ^{[6][7]}. Por otra parte, estudios recientes muestran que el incremento en la capacitancia de los ánodos favorece el desempeño de las CCM ^[8]. Por lo que materiales como el manganeso, que incrementan la capacitancia específica de los materiales, favorecen el funcionamiento de las CCM.

En este estudio CCM de dos cámaras se alimentaron con lactosuero como anolito, los ánodos fueron de felpa de grafito sin y con dopado por electrodeposición con hierro (Fe) y manganeso (Mn) y se varió el tiempo de residencia hidráulica (TRH) entre 2.5 y 0.5 d. Con el objetivo de evaluar el efecto de estos factores sobre la producción de electricidad y la remoción de la materia orgánica en el anolito, se estudió la capacitancia específica de los ánodos, se siguió el voltaje obtenido, se determinó la densidad de potencia y corriente, la remoción de DQO, los carbohidratos y las proteínas y se calculó la eficiencia coulombica. Adicionalmente se realizaron pruebas electroquímicas para obtener las curvas de polarización (CP) y EIS.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Sistema experimental

2.1.1. Celdas de combustible microbiana

Los experimentos se realizaron en cinco celdas electroquímica de dos cámaras. Cada cámara tenía forma de un cubo de 10 cm de lado, el volumen de trabajo fue de 800 mL. Las CCM se

fabricaron de acrílico de 6 mm de grosor. Se utilizó una membrana de intercambio protónico Nafion 117® de 64 cm² para separar ambas cámaras. Los electrodos fueron a base de carbón, para los ánodos se utilizó felpa de grafito AvCarb® y para los cátodos tela de carbón AvCarb®, todos medían 8 cm por lado. En las zonas anódicas de las CCM 1 y 2 (duplicados) se instalaron ánodos de felpa de grafito dopada con Fe y Mn, mientras que en las CCM 3 y 4 (duplicados) se utilizó como ánodo felpa de grafito sin tratar. Por último, la CCM 5 que contenía ánodo dopado con Fe y Mn, se utilizó como un control operándola a circuito abierto. Los electrodos se conectaron mediante una resistencia externa de 1000 Ω.

El material del ánodo fue una de las variables del diseño experimental y se varió en dos niveles (ánodos dopados y sin dopar) y la segunda variable fue el tiempo de residencia hidráulica (TRH), el cual se varió en tres niveles: 2.5, 1.5 y 0.5 d. De esta manera el diseño experimental fue mixto y la cantidad de experimentos fue 2x3 con duplicados. Las cinco CCM se operaron en tres fases experimentales en los cuales se variaron los TRH, cada fase con una duración de un mes aproximadamente.

2.1.2. *Tratamiento de electrodos y membrana*

Los electrodos primero se trataron térmicamente a 450°C durante 30 minutos, para posteriormente llevar a cabo el proceso de electrodeposición, para lo cual la felpa de grafito se utilizó como cátodo y una placa de acero inoxidable como ánodo en una celda electrolítica que se alimentó mediante una fuente de poder con un voltaje de 5V. Primero se depositó el manganeso usando como electrolito cloruro de manganeso 0.16 M, después se dejaron secar los electrodos a 100°C por una noche. Luego este proceso se repitió pero utilizando cloruro de hierro 0.16 M^[9]. Para evaluar el incremento en la capacitancia se realizó una curva de carga-descarga, con una corriente de 5 mA, y con una ventana de voltaje que iba desde -0.5 hasta 1.3 V.

Para mejorar la capacidad de intercambio protónico de las membranas, estas se trataron como sigue: se sumergieron en peróxido de hidrógeno (H₂O₂) 30% M, se enjuagaron con agua desionizada, después se sumergieron en ácido sulfúrico (H₂SO₄) 0.5 M y se enjuagaron con agua desionizada, cada proceso durante una hora y a una temperatura de 100°C^[10].

2.2. Puesta en marcha y operación de las CCM

Las CCM fueron inoculadas y operadas para lograr la aclimatación y el desarrollo de la biomasa durante dos semanas entre cada fase experimental, utilizando como inóculo lodo granular de un reactor anaerobio de flujo ascendente. Para el arranque del proceso en las CCM las zonas anódicas se llenaron con lactosuero y 10 % V/V de lodo granular. El lactosuero se obtuvo de una quesería artesanal ubicada en la localidad de Progreso en Jiutepec, Mor. Este se diluyó con agua del grifo para ajustar la DQO a un valor de 4 500 mg L⁻¹. Esta etapa de aclimatación se realizó a circuito abierto, después se cerró el circuito y las CCM se empezaron a alimentar con el caudal adecuado para lograr el TRH programado para cada fase experimental.

Las cámaras catódicas se alimentaban con persulfato de potasio 20 mM como catolito y este se renovaba cada dos semanas. En ambas cámaras se utilizaron bombas peristálticas para recircular el electrolito con un caudal de 15 mL min⁻¹.

2.3. Caracterización electroquímica

Todas las pruebas electroquímicas se realizaron previo a la inoculación del ánodo y al final de cada fase experimental. Se elaboraron las curvas de polarización variando la resistencia entre 100 y 30 000 Ω, con intervalos de tiempo para cada resistencia de 20 minutos.

Para realizar la espectroscopia de impedancia electroquímica se utilizó el mismo potenciostato Gamry 2600, se conectó a la CCM mediante una configuración de dos electrodos, utilizando al ánodo como electrodo de trabajo y al cátodo como electrodo de referencia y contraelectrodo, la frecuencia varió desde 100 000 Hz hasta 1 Hz, con una señal en corriente alterna de 10 mV. Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente como el utilizado por Zhang et al. [11] mediante el uso de Echem Analyst de Gamry.

2.4. Métodos analíticos y cálculos

La medición de DQO se realizó de acuerdo con los métodos estándar [12], los carbohidratos por el método de Dubois con glucosa como estándar y las proteínas por el método de Lowry usando seroalbúmina como estándar, el pH, la conductividad se midieron con un medidor Hanna

Instruments HI98129, el potencial oxido-reducción (ORP) se midió con el uso de un pH-metro (Hanna Instruments 98201). El voltaje se midió cada hora mediante el uso de una placa de Arduino que se conectó a una computadora personal.

Para determinar la eficiencia coulombica se utilizó la ecuación 1.

$$\varepsilon_c = \frac{MI}{FzQ\Delta DQO} \times 100\% \quad (1)$$

Donde, M es el peso molecular del sustrato utilizado; 32 g mol⁻¹ para el agua residual. F es la constante de Faraday con valor de 96480 C mol⁻¹. V es el volumen de la cámara anódica. ΔDQO es el cambio en la concentración de DQO. z es el número de moles de electrones que se transfieren por mol de sustrato. I es la intensidad de corriente en Amper.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La capacitancia especifica se incrementó de 0.254 a 10.7533 F g⁻¹, cuando los electrodos fueron tratados para electro depositar Fe y Mn, es decir, que la electrodeposición de manganeso incrementó alrededor de 20 veces la capacitancia especifica, cuando se depositaron 5 mg por 1 cm² del fieltro de carbón. Esto es menor que el incremento reportado por Zhang et al. ^[11] y la posible razón fue el electrolito usado en este experimento, que fue cloruro de manganeso 0.16 M, mientras que Zhang et al. ^[11] utilizaron acetato de manganeso 0.25 M. Las curvas de carga y descarga también indicaron que la resistencia equivalente para los electrodos tratados con electrodeposición fue de 40 Ohm, mientras que los electrodos no dopados tenían una resistencia de 70 Ohm. Esta resistencia corresponde con la parte de la resistencia interna que se origina en el material del electrodo y los colectores de corriente (alambres de titanio), así como en los poros del electrodo. La disminución puede deberse a que la adición de metales a los electrodos de carbono mejora la conductividad de estos.

La producción de voltaje para cada una de las fases experimentales y cada una de las CCM se muestra en la figura 1. Se observa que hay un incremento estadísticamente significativo entre los voltajes obtenidos en las fases 1 y 2. Los voltajes promedio en la fase 1 fueron de 172, 213, 175, 143 y 890 mV, en las CCM de 1 a 5 respectivamente, mientras que en la fase 2, estos se incrementaron a 267, 269, 263, 288 y 1033 mV, en las CCM de 1 a 5 respectivamente. Los

promedios en la fase 3 fueron de 290, 309, 289, 279 y 879 mV, para las CCM desde 1 a 5 respectivamente. Se realizó una prueba ad-hoc de Tukey y se encontró que no existe diferencia estadísticamente significativa entre los valores de voltaje de las fases 2 y 3 (valor p ajustado=0.181877).

Para todos estos casos no se observaron diferencias mayores de 0.05 V entre las réplicas con un valor P mayor que 0.965 para todos los casos, por lo cual las diferencias entre los voltajes de las réplicas no fueron estadísticamente significativas.

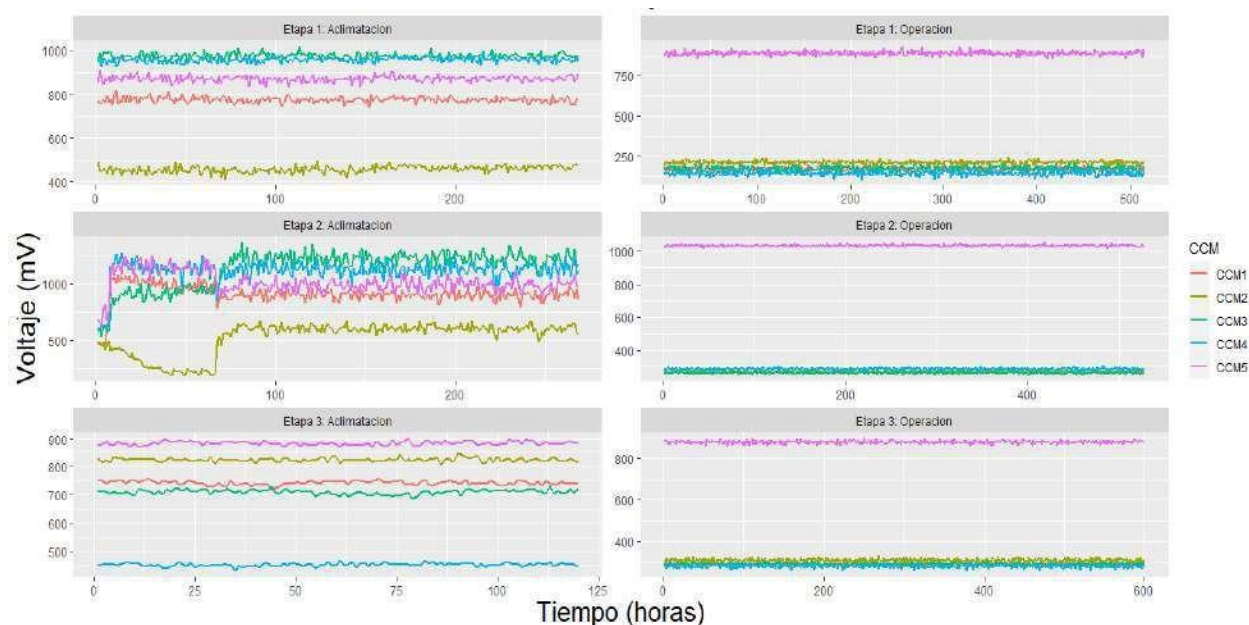


Figura 1. Voltaje producido en cada fase experimental.

Los valores de los voltajes obtenidos en esta investigación fueron mayores de los reportados por Tremouli et al. [5], quienes utilizaron una concentración similar de DQO y una placa de grafito como ánodo y quienes reportaron 120 mV.

Por otro lado, Kelly y He [13] reportaron voltajes máximos de 330 mV en CCM de dos cámaras con un volumen anódico de 500 mL, cuando se utilizó lactosuero crudo con una concentración de DQO de $\sim 7000 \text{ mg L}^{-1}$. Estos voltajes son mayores que los obtenidos en este trabajo, lo cual se puede atribuir a las mayores concentraciones de materia orgánica en el anolito, al uso de soluciones de nutrientes que potenciaron el desarrollo de la biopelícula y al uso de escobillón de carbono como ánodo, lo cual proporciona una mayor área superficial y mejora la

transferencia de electrones. El análisis ANOVA indicó que el factor que más efecto sobre el voltaje fue el tratamiento del ánodo por electrodeposición, con un valor F de 4215.08, mientras que el TRH tuvo un valor de 165.82. Los resultados obtenidos en las fases 2 y 3 indicaron que la disminución del TRH a valores menores de 1.5 días no impacta en la producción de voltaje, lo cual fue observado y por Kim et al. ^[14], cuando se utilizó agua residual del procesamiento de leche.

Las curvas de polarización de la tercera fase experimental (Figura 2) mostraron que la densidad de potencia máxima para cada uno de los reactores fue de 5.1, 4.25, 4.68 y 4.18 mW m^{-2} , se observa un mejor desempeño de la CCM que se mantuvo a circuito abierto, en cambio cuando se operó a circuito cerrado el mejor desempeño se observó en aquellas CCM cuyo electrodo fue tratado por electrodeposición, es decir las CCM 1 y 2.

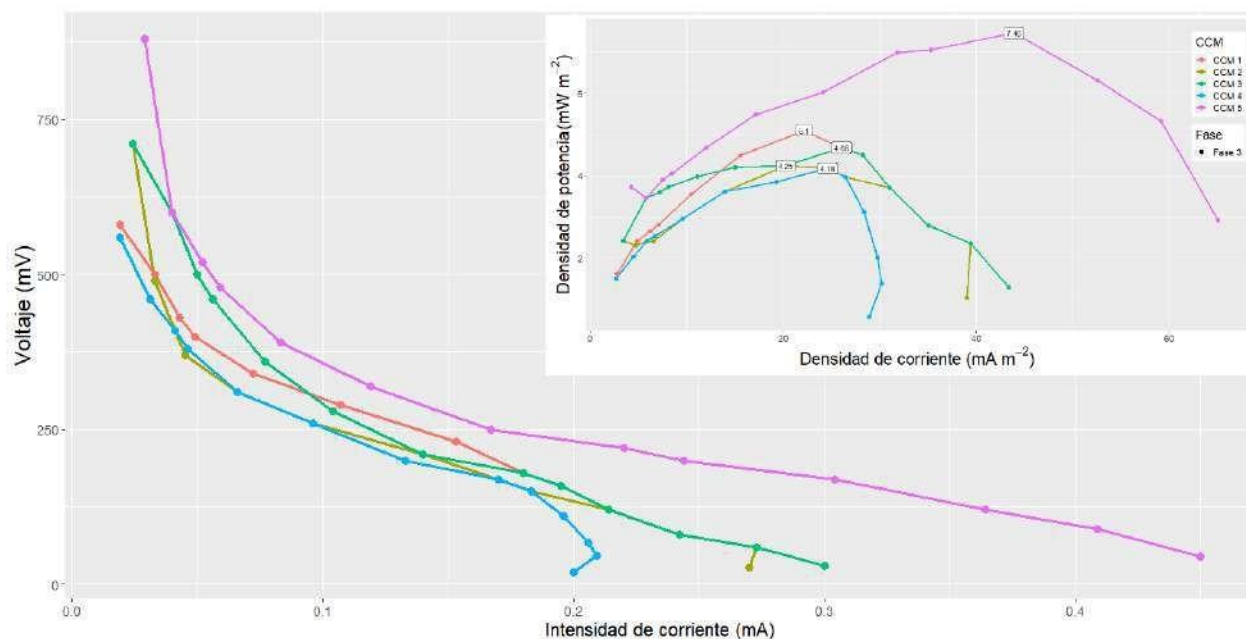


Figura 2. Curva de polarización de la tercera fase de operación

El incremento en la densidad de potencia se debe al incremento de la carga orgánica, este efecto fue descrito por Kim et al. ^[14], no obstante, la densidad de potencia mayor en aquellas CCM en las que el ánodo fue dopado, este resultado es similar a lo reportado por Zhang et al. ^[11], quienes observó un incremento en la densidad de potencia máxima y en la corriente de corto circuito de 27% cuando se trató el ánodo con manganeso, esto se atribuyó a que el manganeso facilitaba la transferencia extracelular de electrones, en el presente estudio este incremento fue de 18%

posiblemente por la diferencia en el incremento de la capacitancia específica reportada al inicio de este apartado sobre el diferente electrolito durante la electrodeposición o porque la adición de hierro podría interferir en este proceso, principalmente por procesos de ensuciamiento de la membrana por la deposición de hierro.

Los resultados de la EIS permitieron profundizar en el origen de la resistencia interna mediante el ajuste a un circuito equivalente; se observó que cuando se realizó la prueba antes de que los microorganismos poblaran los electrodos, no existía el semicírculo que es característico de procesos dominados por la transferencia de carga, por lo que la resistencia estaba dominada por procesos de difusión (Figura 3). Esto pudo deberse a que la relación entre el volumen de la cámara anódica y el área del electrodo, era relativamente baja, tal como estudiaron Penteado et al. [15] quienes evaluaron relaciones entre área del ánodo y volumen de la cámara anódica, desde valores de $0.15 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$ hasta valores de $0.75 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$, encontrando que el mejor desempeño eléctrico tuvo lugar con aquella relación entre área del ánodo y volumen de la cámara anódica mayor, mismo que atribuyeron a la dificultad del sustrato para viajar desde el seno del anolito hasta el electrodo, en el presente estudio esta relación es de $0.16 \text{ cm}^2 \text{ cm}^{-3}$.

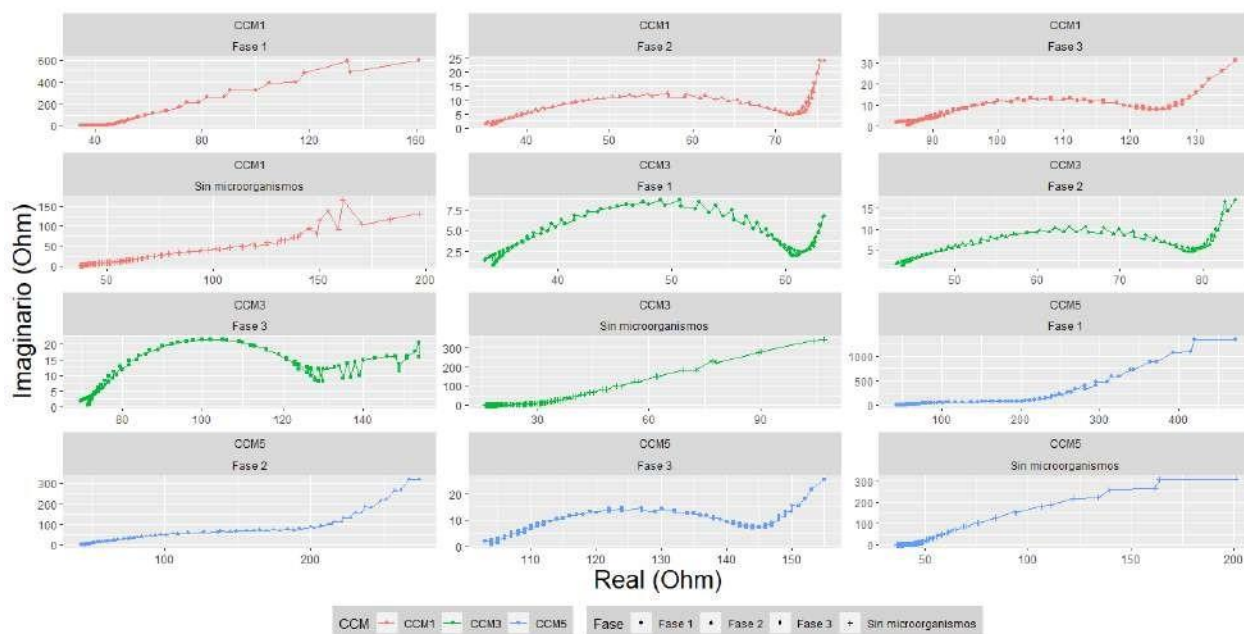


Figura 3. Diagrama de Nyquist con datos medidos y ajustados mediante circuito equivalente.

Por otro lado, es notorio que conforme el TRH disminuía, la resistencia interna evolucionaba, pasando a tener mayor participación la transferencia de carga, por la existencia de una biopelícula eléctricamente activa que catalizó esta transferencia. Este fenómeno, tardó más en presentarse en la CCM 5 que se mantuvo a circuito abierto, lo que puede ser indicio de que la resistencia externa ofrece presión selectiva favoreciendo a los microorganismos electrogénicos, es decir, que en la CCM 5 era menor la proporción de bacterias electrogénicas dado que no se utilizó una resistencia externa en ella, comparada con aquellas en las que se cerró el circuito.

Por su parte la figura 4 representa la evolución de la resistencia interna conforme disminuyó el TRH, en la primera fase experimental con un TRH de 2.5 días, la resistencia estaba dominada por la transferencia de masa. y siendo ligeramente menor en aquellas CCM cuyo ánodo recibió tratamiento, este valor menor se atribuyó principalmente a que existió una menor resistencia catódica y por transferencia de carga, que se explica con el hecho de que los metales presentes, principalmente el hierro, puede ser utilizado durante la transferencia extracelular de los electrones [16].

Para la etapa tres la resistencia interna de las CCM se había reducido hasta un 80%, además de que su naturaleza había cambiado, pasando de tener su origen en procesos dominados por la transferencia de masa, a procesos que en los que la resistencia óhmica tenía mayor presencia. La reducción de la resistencia a la transferencia de masa puede tener su origen en que la biopelícula no solo cataliza la transferencia de electrones, sino que también cataliza la migración de sustrato hacia el electrodo y la salida de metabolitos secundarios hacia el electrolito.



Figura 4. Valores de resistencia interna resultado de los ajustes al circuito equivalente para las tres fases Experimentales

Durante la fase 1, la remoción de materia orgánica medida como DQO tuvo valores promedio de 36.37, 26.37, 32.17, 29.22 y 37% en las CCM de 1 a 5 respectivamente. Durante la fase 2 se observó un incremento en la remoción, con promedios de 36.52, 37.92, 37.98, 40.14 y 46.33 en las CCM de 1 a 5, respectivamente. En la fase 3 la remoción de DQO disminuyó a valores de 33.49, 33.67, 32.58, 38.28 y 38.62% en las CCM de 1 a 5, respectivamente. También es notorio que existe una diferencia entre las CCM que se operaron a circuito cerrado y la que se mantuvo a circuito abierto, posiblemente porque en esta última no existe el favorecimiento a las bacterias electrogénicas, entonces la comunidad microbiana se especializa más en la remoción de materia orgánica. La remoción de carbohidratos, así como proteínas se mantuvo por encima del 70% a lo largo de las tres fases experimentales, siendo la remoción de la parte soluble mayor a 90%, por ejemplo, para proteínas paso de 93 a 95% de la primera a la tercera etapa, esto indica que la fracción soluble es aprovechada mayormente en la producción de electricidad dado que el voltaje medido también se incrementó. Esto concuerda con Kim ^[14], quien indica que la concentración de materia orgánica soluble y lista para ser asimilada tiene efecto sobre el desempeño eléctrico de CCM alimentadas con agua residual del procesamiento de leche.

La conductividad no mostró cambios cuando se cambió el TRH, promedio a lo largo de los experimentos 1410.18, 1286.22, 1195.77, 1432.36 y 1413.04 para las CCM 1-5 respectivamente, por su parte el pH se mantuvo en promedio de 5.58, 5.98, 4.47, 5.45 y 6.02, lo que indica un descenso en el pH durante la operación dado que el influente tenía valores de 6.3 ± 2 , tal descenso podría tener origen en la producción de ácidos grasos que ocurre durante el proceso de digestión anaerobia. El ORP se mantuvo en valores que indican que existieron condiciones anóxicas dentro de las CCM promediando -212.409, -239.454, -137.772, -260.772 y -221.681, dado que no se observaron diferencias entre cada fase experimental es evidencia de que estos factores no influyeron en las diferencias en la producción de voltaje y en la remoción de materia orgánica.

Los porcentajes de eficiencia coulombica para las CCM 1-4 fueron de 2.136, 4.565, 1.055, 1.455, 3.62, 3.55, 3.45, 3.57, 4.13, 4.44, 4.12 y 4.1%, para cada una de las tres fases experimentales, estos valores se encuentran por debajo de lo reportado por Tremouli et al. ^[5], que reportaron valores de eficiencia de 14% quienes evaluaron una CCM alimentada con lactosuero pretratado con filtración y esterilización, esto con la finalidad de reducir la presencia de bacterias endógenas del lactosuero como *Lactobacillus sp.*

4. CONCLUSIONES

La electrodeposición de Fe y Mn sobre el ánodo de felpa de grafito permite incrementar el voltaje obtenido en CCM de dos cámaras usando lactosuero como anolito, lo cual se atribuye al incremento en la capacitancia específica de la felpa de grafito le confirió a las CCM un funcionamiento pseudocapacitivo, que produjo además salidas de voltaje estables. Aunado a esto, la reducción del TRH de 2.5 a 1.5 días mejora la producción de voltaje en 74 y 80 mV en promedio, para aquellas CCM con ánodo dopado y sin dopar. Al mismo tiempo que incrementa la máxima densidad de potencia y de corriente para aquellas CCM con ánodo dopado. La remoción de materia orgánica también se incrementa cuando el TRH se reduce de 2.5 a 1.5 días, pero decae cuando se reduce más el TRH a 0.5 días. Asimismo. La combinación del dopado por electrodeposición del ánodo con Fe y Mn junto con la reducción del TRH reduce la resistencia por transferencia de masa, lo que reduce la resistencia interna global de las CCM.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación. A la Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM) y al Instituto Mexicano de Tecnología del Agua (IMTA) por su invaluable apoyo al proporcionar acceso a los recursos y equipos necesarios para llevar a cabo esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] J. S. S Yadav, S. Yan, S. Pilli, L. Kumar, R. D. Tyagi and R. Y. Surampalli. *Biotechnology Advances*, **33**, 756 (2015).
- [2] G. W. Smithers. *International Dairy Journal*, **48**, 6. (2015).
- [3] A. A. Chatzipaschali and A. G. Stamatis. *Energies*, **5**, 3492. (2012).
- [4] F. Carvalho, A. R. Prazeres, and J. Rivas. *Science of the total environment*, **445**, 391. (2013).
- [5] A. Tremouli, G. Antonopoulou, S. Bebelis, and G. Lyberatos, *G. Bioresource technology*, **131**, 380. (2013).
- [6] G. Antonopoulou, K. Stimulator, S. Bebelis and G. Lyberatos. (2010). *Biochemical engineering journal*, **50**, 10. (2010).
- [7] S. Nasirahmadi and A. A. *International Journal of Environmental Science & Technology*, **8**, 826. (2011).
- [8] F. Soavi, y C. Santoro, *Current Opinion in Electrochemistry*, **22**, 1, (2020).
- [9] E. T. Sayed, H. Alawadhi, K. Elsaid, A.G. Olabi, M. Adel Almakrani, S.T. Bin Tamim, and M. A. Abdelkareem. *Sustainability*, **12**, 6538. (2020).
- [10] S. Khilari, S. Pandit, J. L. Varanasi, D. Das and D. Pradhan. *ACS applied materials & interfaces*, **7**, 20660 (2015).
- [11] C. Zhang, P. Liang, Y. Jiang and X. Huang. *Journal of Power Sources*, **273**, 581. (2015).
- [12] APHA, AWWA, WEF. Standard Methods for examination of water and wastewater. ed. Washington: American Public Health Association., p. 1360. 22nd. (2012)
- [13] P. T. Kelly and Z. He. *Bioresource technology*, **157**, 154. (2014).
- [14] H. Kim, B. Kim and J. Yu. *Bioresource technology*, **186**, 138. (2015).
- [15] E.D. Penteadó, C. M. Fernandez-Marchante, M. Zaiat, E.R. González and M.A.Rodrigo. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, **35**, 144. (2018).
- [16] S. Zhou, J. Tang and Y. Yuan. *Bioelectrochemistry*, **102**, 32. (2015).

CARACTERIZACIÓN DE TÉ VERDE Y NEGRO POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y ESPECTROSCOPIA UV-VIS PARA APLICACIONES EN BIOELECTRÓNICA

J. Molina Quiroga¹, A. A. Flores Caballero², A. Manzo Robledo^{2*}, J. M. Gutiérrez Salgado^{1*}

¹Sección de Bioelectrónica, Departamento de Ingeniería Eléctrica, CINVESTAV-IPN, Ciudad de México 07360, México.

²Laboratorio de electroquímica y corrosión. Departamento de Ingeniería Química. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQIE)-IPN, Distrito Federal, México, 07300.

E-mail: amanzor@ipn.mx, mgutierrez@cinvestav.mx

RESUMEN

El té verde y el té negro son unas de las bebidas más consumidas a nivel mundial. Son productos a los que se les han atribuido múltiples efectos beneficiosos, mismos que dependen en gran medida de su autenticidad, pureza y origen. En este sentido, resulta común el empleo de técnicas analíticas para estudiar su composición y realizar tareas de control de producción que garanticen su calidad. Las técnicas electroquímicas y ópticas han tomado relevancia en este tipo de análisis por ser rápidas, precisas y menos costosas que las técnicas analíticas convencionales como la cromatografía de gases (GC), la espectroscopía de masas (MS) y la cromatografía de líquidos de alto rendimiento (HPLC). En el presente trabajo se realizó la evaluación de té verde y negro de una marca mexicana de alto consumo mediante técnicas electroquímicas utilizando un electrodo de grafito como electrodo de trabajo y KCl como electrolito de soporte, junto con espectroscopía UV-Vis. Los perfiles i-E obtenidos permiten identificar cualitativamente estas variedades de té y realizar un análisis de componentes principales (PCA) para analizar la información.

Palabras clave: Oxidación de té, voltametría cíclica, PCA, identificación de té.

1. INTRODUCCIÓN

El té verde y negro provienen de la misma planta.. La *camellia sinensis* es la planta que le da origen al té, las diferencias entre los tés provienen de los procesos de elaboración que emplean al tratar las hojas y los brotes [1] . Una vez procesada esta materia prima, se suelen triturar y empacar en pequeños sacos para preparar infusiones. El té verde y el té negro son productos de características aromáticas únicas que poseen un rico sabor, pero también aportan beneficios para la salud, por su alto contenido en polifenoles [2]. Varios estudios científicos han demostrado que el consumo de polifenoles reduce el riesgo de desarrollar enfermedades como el cancer y padecimientos cardiacos entre otros [3]. En este sentido, con el fin evaluar la composición del té, verificar su autenticidad y realizar tareas de control de produccion que garanticen su calidad, se han empleado diferentes técnicas analíticas . Dentro de las más comunes es posible encontrar a la cromatografía de gases (GC), la espectroscopía de masas (MS), la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), entre otras. Sin embargo, aunque estas técnicas son altamente sensibles y selectivas, implican el uso de equipos sofisticados, disolventes, además de consumir mucho tiempo en sus análisis y ser costosas [4, 5].

Las técnicas electroquímicas y ópticas son una alternativa bastante fiable para determinar la calidad y la autenticidad del té debido a su rapidez, alta sensibilidad y reproducibilidad, pues su implementación requiere de equipos instrumentales de mucho menor costo que las técnicas antes mencionadas [6-9]. Considerando que el té está compuesto por diferentes sustancias activas que pueden ser detectadas por estas técnicas, como la voltametría cíclica y la espectrometría UV-Vis, es posible obtener perfiles electroquímicos característicos de cada muestra de té, que variarán en función de la especies químicas contenidas en ellas.

Por otro lado, técnicas quimiométricas de procesamiento de datos como el análisis de componentes principales (PCA) son ampliamente utilizados para la interpretación y el reconocimiento de la tendencia presente en los datos analíticos adquiridos. PCA es un método de proyección lineal en el que la información original se mapea a un espacio de menor dimensionalidad mediante unas pocas variables ortogonales, llamadas componentes principales (PCs), en las que se acumula la máxima variabilidad de la información [9]. Esto permite visualizar y maximizar la separabilidad de los datos para observar una tendencia, lo cual es muy útil a la hora

de analizarlos cualitativamente, especialmente cuando se trata de datos electroquímicos y ópticos, que suelen caracterizarse por su gran dimensionalidad .

En el presente trabajo, se realizó la evaluación del té verde y negro mediante la técnica de voltametría cíclica utilizando un electrodo de grafito y espectroscopía UV-Vis. Los perfiles obtenidos fueron analizados cualitativamente con PCA, verificando que es posible detectar e identificar estas dos variedades de té con las técnicas mencionadas.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización electroquímica

2.1.1. Preparación de muestras de té

Se prepararon dos soluciones madre de 0.02 g/mL, utilizando sacos de té verde y té negro de la marca mexicana “La Pastora”. A partir de estas soluciones, se prepararon cuatro diluciones diferentes en el rango de 0.00125 a 0.01 g/mL. En todos los casos se utilizó KCl 0.02 M como como electrolito soporte.

2.1.2. Sistema electroquímico

Los experimentos de voltametría cíclica se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos, empleando un electrodo de grafito como electrodo de trabajo, una malla de platino como contraelectrodo y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las voltametrías cíclicas se realizaron en el intervalo de potencial de -1 a 1.3 V vs Ag/AgCl, con una velocidad de barrido de 5 mV/s. Previamente, al análisis de muestras, la superficie del electrodo de trabajo se activó empleando el intervalo de potencial mencionado a 100 mV/s. Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

2.1.3. Mediciones con UV-Vis de los té

Para las mediciones de UV-Vis, se empleó una celda de vidrio, tomando 3 mL de cada dilución de té preparada y analizando el rango de longitud de onda de 350 a 750 nm, considerando un intervalo de adquisición de 1 nm.

2.1.4. *Procesamiento de señal adquirida*

A partir de los voltamogramas adquiridos, se obtuvieron los picos de corriente característicos de cada té, así como las principales contribuciones en los espectros obtenidos por UV-Vis. Esta información se organizó en una matriz de datos para posteriormente analizarla mediante la técnica de PCA, con la intención de evaluar la dispersión de los datos y establecer si es posible identificar cualitativamente el té verde y el té negro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran los voltamogramas obtenidos para la el electrolito soporte y para muestras de de té verde y negro con una concentración de 0.01 g/mL. En ambos casos se produce un proceso de oxidación (P1) en el intervalo de potencial de 0.1 a 0.5 V vs Ag/AgCl; y un segundo proceso (P2) de 0.8 a 1.1 V vs Ag/AgCl. En el caso del té verde, se pueden observar dos mecanismos de oxidación en P1, con un desplazamiento hacia la izquierda y una mayor magnitud cuando se elimina la línea de base en relación con el pico de oxidación del té negro. Este desplazamiento hacia la izquierda también se observa en P2. Sin embargo, la magnitud del pico del té negro es mayor. Estos procesos pueden estar asociados a la presencia de determinados compuestos orgánicos en el té, incluidos los polifenoles, cuya concentración está relacionada con el tratamiento que se le da al té y que da origen a sus diferentes variedades [10].

Por otro lado, se obtuvieron los espectros UV-Vis de cada muestra de té a una concentración de 0.01 g/mL (Figura 2). En este caso, se observa una contribución significativa en $\lambda = 365$ nm para el té verde y otra en $\lambda = 390$ nm para el té negro. Esto tiene sentido, ya que el té negro en solución tiene una coloración más oscura que el té verde, pues posee un mayor contenido de teaflavinas y tearubiginas [11, 12].

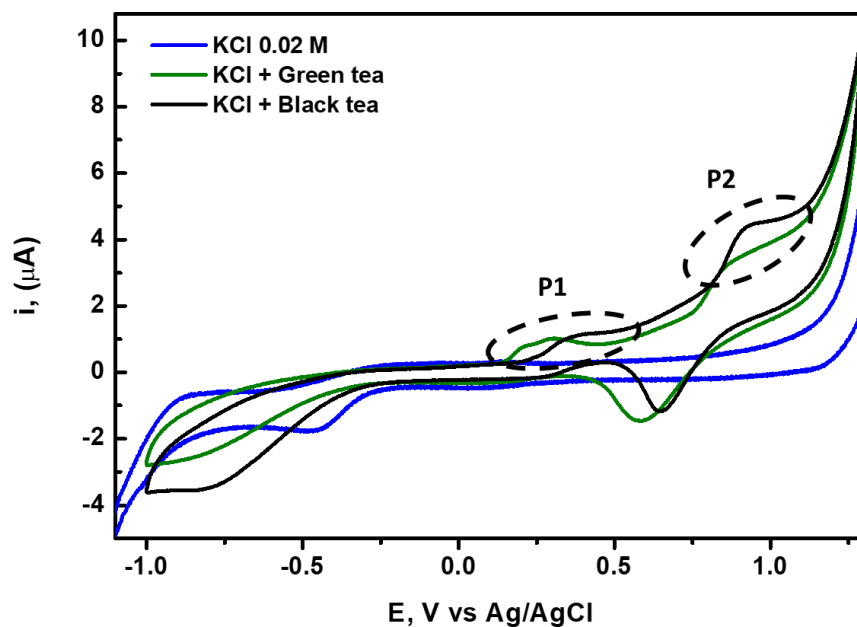


Figura 1. Voltametría cíclica de KCl 0.02 M, té verde y té negro a 0.01 g/ml, a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

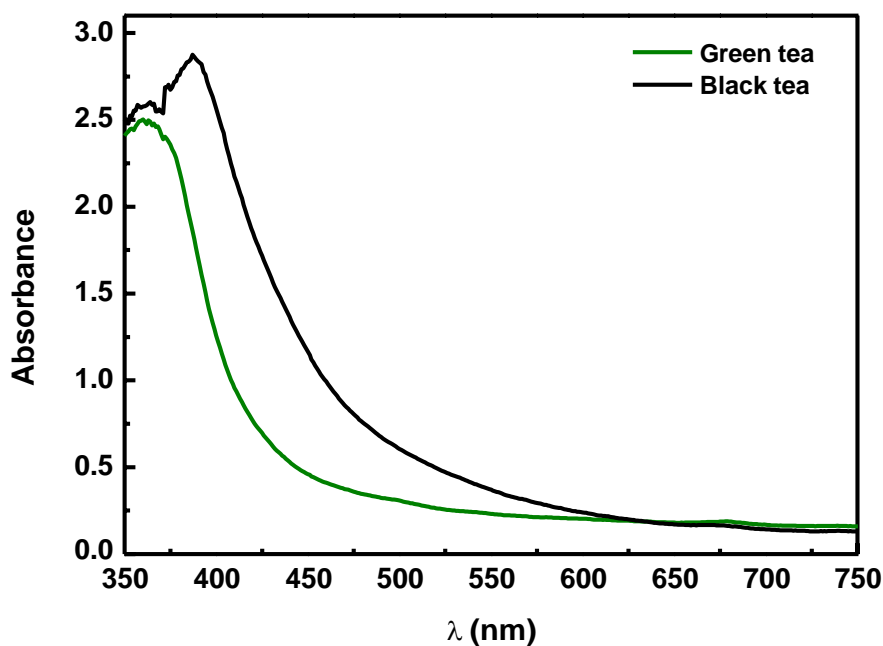


Figura 2. Espectro UV-Vis (350 – 750 nm) de té verde y té negro a 0.01 g/ml.

Los picos de oxidación obtenidos en las voltametrías cíclicas y las contribuciones observadas en los espectros UV-Vis para cada dilución y para cada té, se organizaron para formar una matriz

de datos y se procesaron con PCA para observar la agrupación y separabilidad de la información obtenida. La Figura 3 muestra una gráfica de los dos primeros componentes obtenidos en este análisis. Como se puede observar, los componentes de cada té se agrupan en regiones definidas y bien separadas, lo que indica que la información obtenida es adecuada para identificar cualitativamente el té verde y el té negro.

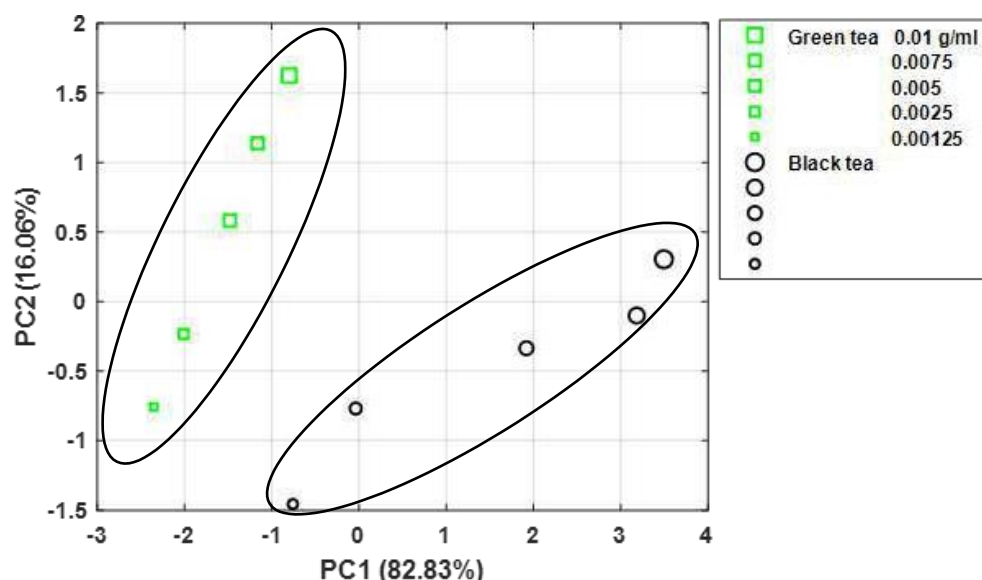


Figura 3. Resultados de PCA.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado una caracterización electroquímica y óptica del té verde y negro, demostrando que es posible emplear la información adquirida de estas dos técnicas analíticas para identificarlos cualitativamente. Debido principalmente a que sus diferencias químicas se aprecian tanto en los perfiles electroquímicos como en los espectros adquiridos. Este hecho se confirma con los resultados obtenidos del análisis PCA, en el que se observa una clara agrupación de cada tipo de té en una región bien definida del plano. Además, de conseguir esta discriminación, PCA consigue retener en una cantidad de componentes reducida, información relevante de los registros electroquímicos y espectros adquiridos, consiguiendo reducir la dimensionalidad de los datos analíticos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean expresar su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México (CONACyT) por el apoyo financiero y la beca de doctorado otorgada a Jeniffer Molina Quiroga. Los autores también desean agradecer al Laboratorio de Electroquímica y Corrosión de la ESIQIE-IPN por proporcionar los materiales, equipos e infraestructura necesarios para la realización de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] L. Zhang, C. T. Ho, J. Zhou, J. S. Santos, L. Armstrong, and D. Granato, *Compr Rev Food Sci Food Saf*, **18**, (5), 1474 (2019).
- [2] K. K. H. Y. Ho, T. C. Haufe, M. G. Ferruzzi, and A. P. Neilson, *Nutrition Today*, **53**, (6), 268 (2018).
- [3] N. Khan and H. Mukhtar, *Life Sci*, **81**, (7), 519 (2007).
- [4] C. T. Scoparo, L. M. de Souza, N. Dartora, G. L. Sasaki, P. A. Gorin, and M. Iacomini, *J Chromatogr A*, **1222**, 29 (2012).
- [5] J. Zhuang, X. Dai, M. Zhu, S. Zhang, Q. Dai, X. Jiang, Y. Liu, L. Gao, and T. Xia, in "Food Chemistry", Vol. 305, p. 125507. Elsevier, 2020.
- [6] Q. Chen, D. Zhang, W. Pan, Q. Ouyang, H. Li, K. Urmila, and J. Zhao, in "Trends in Food Science & Technology", Vol. 43, p. 63. Elsevier, 2015.
- [7] C. S. Martin and P. Alessio, in *Safety Issues in Beverage Production*, p. 359, (2020).
- [8] M. Peris and L. Escuder-Gilabert, *Trends in Food Science & Technology*, **58**, 40 (2016).
- [9] M. Xu, J. Wang, and L. Zhu, *Food Chem*, **289**, 482 (2019).
- [10] I. Novak, M. Šeruga, and Š. Komorsky-Lovrić, in "Food Chemistry", Vol. 122, p. 1283, 2010.
- [11] Y. Cui, G. Lai, M. Wen, Z. Han, and L. Zhang, *Food Chem*, **386**, 132788 (2022).
- [12] A. Palacios-Morillo, A. Alcazar, F. de Pablos, and J. M. Jurado, *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc*, **103**, 79 (2013).

DISEÑO DE UN BIOSENSOR ELECTROQUÍMICO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE H₂O₂ PARA LA APLICACIÓN A ENFERMEDADES CARDIOVASCULARES

E. Ortiz Santos¹, L. Galicia Luis¹, M. L. Lozano Camargo^{2*}

¹Departamento de Química, Área de electroquímica, Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa (UAM-I) San Rafael Atlixco 186, Col Vicentinam C.P 09340 Ciudad De México.

²Departamento de Ingeniería, Área de ambiental, Tecnológico de Estudios Superiores de Oriente del Estado México, Paraje San Isidro S/N, 56400, Los Reyes Acaquilpan, México.

E-mail: elvisortiz@xanum.uam.mx, lgl@xanum.uam.mx, malulozano@gmail.com

RESUMEN

Los biosensores electroquímicos son herramientas analíticas de rápida y confiable respuesta, han adquirido especial interés en los últimos años gracias a la posibilidad de integrar biomoléculas a los electrodos diseñados con materiales nanométricos. En este trabajo se desarrolló un biosensor electroquímico para la detección de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) usando una plataforma de nanotubos de carbono de pared múltiple (EPMWC) modificado electroquímicamente con una membrana polimérica de poli-[Fe(III)-5-Aphen] y usando una enzima oxidorreductasa como reconocimiento.

Se aplicó la técnica de amperometría para obtener las curvas de calibración de corriente de reducción de la concentración del H₂O₂, se determinaron los parámetros analíticos como sensibilidad, rango lineal y nivel mínimo de detección para el peróxido de hidrógeno. Los valores obtenidos para la sensibilidad fue de 24.51 μA/mM en un rango lineal de (0.02 – 2) mM y un límite de detección de 87.6 μM. El desarrollo de este sistema de medición constituye un paso preliminar para la construcción de un dispositivo portátil y de respuesta rápida para el análisis de H₂O₂ en el diseño de biosensores electroquímicos, para la cuantificación de enfermedades cardiovasculares.

Palabras Clave: Biosensor Electroquímico, Peróxido de Hidrógeno, Nanotubos de Carbono, Colesterol, Oxidorreductasas.

1. INTRODUCCIÓN

Las enfermedades cardiovasculares (ECV) son una gran amenaza para la salud nacional y mundial, ya que es una de las principales causas de muerte, son responsables de más de 30% de las muertes en todo el mundo y su incidencia va en aumento, lo que genera la necesidad de la identificación temprana y prevención [1,2]. La determinación de H_2O_2 en diferentes tipos de matrices ambientales y biomédicas es de suma importancia. Es conocido que el H_2O_2 juega un papel muy importante en diferentes tipos de reacciones bioquímicas, por ejemplo, concentraciones elevadas de H_2O_2 contribuyen al daño oxidativo de diferentes enzimas y proteínas que podrían estar correlacionadas con enfermedades como el cáncer. Por lo tanto, es muy importante no solo detectar el H_2O_2 sino también determinar su concentración exacta. Actualmente, existen métodos bastantes precisos y exactos basados en técnicas analíticas como espectroscopía, cromatografía acoplada a masas y HPLC. Sin embargo, estos métodos presentan desventajas tales como: largos tiempos de análisis, uso de personal capacitado, costos elevados, entre otros. Dentro del campo de la tecnología de sensores, los dispositivos de biodetección han experimentado un crecimiento especialmente pronunciado [2,3]. Aunque se pueden usar muchos tipos de elementos biológicos en los dispositivos de los biosensores, los biosensoreselectroquímicos usan principalmente enzimas debido a su notable especificidad por sus sustratos naturales. La ventaja definitiva de los biosensores enzimáticos es que estos son menos sensibles a las reacciones cruzadas con los procesos electroquímicos, que pueden modificar las superficies de los electrodos y se reflejan en limitaciones cinéticas y sobrepotenciales, los elementos de detección de enzimas tienen alta sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta rápido, lo que los hace muy adecuados para biosensores. La enzima más empleada para la construcción de biosensores de H_2O_2 ha sido las oxidorreductasas [3].

Las enzimas oxidorreductasas son proteínas con actividad enzimática que están encargadas de catalizar reacciones de óxido reducción, a la vez catalizan distintas reacciones en las que el H_2O_2 puede presentarse como sustrato o producto, que puede determinarse por distintas técnicas, siendo la electroquímica las más usadas [4]. Las enzimas oxidorreductasas se pueden clasificar en diferentes subtipos, incluidas las oxidasas y las deshidrogenasas. Las oxidasas es una enzima que cataliza una reacción de oxidación/reducción empleando oxígeno molecular (O_2) como aceptor de electrones. En estas reacciones el oxígeno se reduce a agua (H_2O) o a peróxido de hidrógeno

(H₂O₂). Por el contrario, las deshidrogenas son enzimas capaces de catalizar la oxidación reducción de un sustrato por sustracción o adición de dos átomos de hidrógeno, empleando un par de coenzima que actúan como aceptores o como donadores de electrones y protones; las principales coenzimas implicados en estas reacciones redox son los pares NAD⁺/NADH, NADP⁺/NADPH, FAD/FADH [5,6]. Otras oxidorreductasas incluyen reductasas, peroxidasas, hidroxilasas y oxigenasas. Aprovechando la elevada sensibilidad y selectividad de las enzimas oxidorreductasas es posible la construcción de biosensores electroquímicos simples y de bajo costo. La oxidorreductasa juega un papel importante en el campo del diagnóstico, pronóstico y tratamiento de enfermedades. Un biomarcador relacionado con la detección de enfermedades cardiovasculares y que tiene una mayor evidencia son: biomarcadores lipídicos (colesterol, triglicéridos, lipoproteína (a), apolipoproteína A1 y B, lipoproteína asociada a fosfolipasa A2) [6]. Siendo el colesterol, un biomarcador, por lo que se hace necesario establecer una metodología para la cuantificación de este analito.

El colesterol oxidasa (Chox) es una enzima Flavin (con un grupo prostético FAD) que produce peróxido de hidrógeno. La reacción enzimática que se producen cuando se usa ChOx como receptor, es que el colesterol es catalizado por la ChOx en presencia de oxígeno y al mismotiempo se produce el peróxido de hidrógeno y después de aplicar el potencial adecuado al sistema, se detecta la electro-oxidación del peróxido, como se muestra en la siguiente reacción [7].



Las superficies electródicas modificadas con nanomateriales es uno de los métodos más avanzados para obtener una buena transducción de la información, encontrado hasta el momento para la detección electroquímica de algunas especies de interés biológico. El presente trabajo tiene como objetivo modificar electrodos de pasta de nanotubos de carbono (PMWCNT) con un polímero conductor, y empleando una enzima oxidorreductasa que reaccionará con su cofactor formando H₂O₂ como subproducto el cual será cuantificado electroquímicamente, esto permite la detección de enfermedades cardiovasculares.

En este trabajo se propone utilizar en este caso a un polímero obtenido a partir de un complejo de (Fe(III)-5-Aphen), estos compuestos se caracterizan por presentar un grupo amino (- NH₂), en la estructura del ligando, el cual puede ser polimerizado electroquímicamente. En el laboratorio de electroquímica de la UAM-Iztapalapa se han realizado estudios acerca del

comportamiento químico y electroquímico del sistema Fe(III)-5-Aphen, así como, la determinación de las condiciones experimentales óptimas en que este complejo polimeriza [8]. A partir de los resultados obtenidos permitirá desarrollar un biosensor enzimático utilizando una enzima oxidorreductasa para la determinación indirectamente de H₂O₂ a través de la determinación electroquímica de H₂O₂ para su aplicación a ECV [8].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos como electrodos de trabajo: A) GCE, B) GCE/PMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen C) GCE/PMWCNT-Poli-Fe (III)-5-Aphen/ChOx, contra electrodo: Barra de grafito, Electrodo de referencia: Ag/AgCl para imponer los programas de trabajo se utilizó un potenciostato Bas-100B.

Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos de reactivo de grado analítico y agua desionizada de calidad 18,2 MΩcm. La temperatura de trabajo de los experimentos realizados fue de 25°C. Dado que las enzimas actúan normalmente en medio acuoso a pH fisiológico (7.4) los primeros estudios de optimización de variables experimentales se realizaron empleando como medio de trabajo una disolución reguladora de fosfato 0.05 M de pH 7.4

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas, se construyó ensamblando con los siguientes elementos: una barra de carbón vítreo como contacto eléctrico, la cual se trató de la siguiente manera: La superficie del electrodo de carbón vítreo (GCE) se pulió con alúmina de 1µm y 0.05 µm y posteriormente la barra de carbón vítreo fue empacada en un tubo de PCV. La metodología utilizada para la preparación de plataforma de reconocimiento se describe a continuación:

1. Se preparó una pasta de nanotubos de carbono de pared múltiple (PMWCNT) y aceite mineral (nujol) relación de 70:30 %, esta se empaca en una barra de teflón con GCE.

2. Se forma la polimerización electroquímica sobre el electrodo de trabajo GCE/ EPMWCNT una membrana de poli-[Fe(III)-5-Aphen], utilizando una solución electrolítica de 0.5M de H₂SO₄ y una concentración de Fe(III)-5-Aphen 2x10⁻⁴M imponiendo un pH=6.22 y aplicaron un programa de 70 ciclos de barrido de potencial.
3. Inmovilizar por adsorción física 10 μL de una solución de ChOx de concentración de 2 mM en la plataforma del transductor.

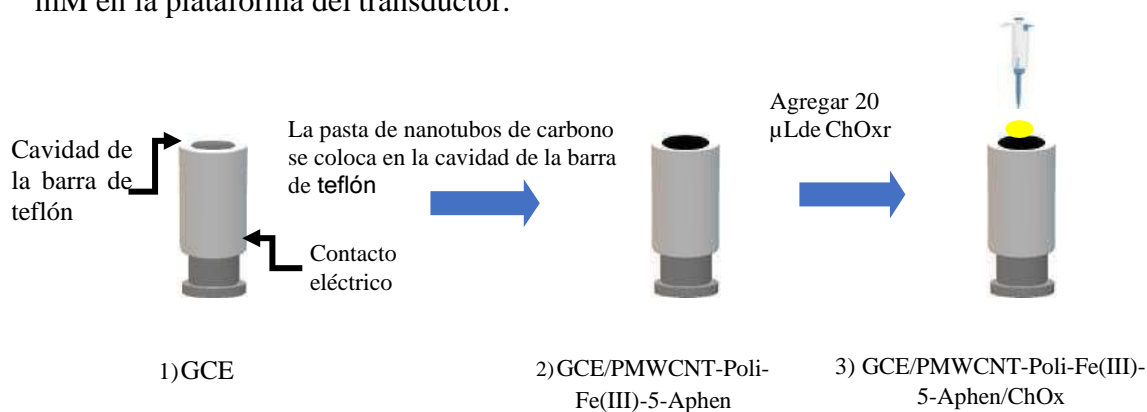


Figura 1. Diseño de la preparación de la plataforma del electrodo de trabajo (biosensor).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como primer estudio se realizó la modificación de la polimerización de los electrodo de trabajo GCE/PMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen aplicando diferentes ciclos para determinar el crecimiento y la modificación de la plataforma. Se realizó un estudio para optimizar el grosor de la película, esto permitió determinar la mejor respuesta en función del grosor de la membrana polimérica. Una vez formada la membrana polimérica sobre la PMWCNT el ensamble se denota como: A)GCE/PMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen. Esta plataforma de reconocimiento molecular de aplicó para determinar su respuesta sobre la reducción de peróxido de hidrógeno, se utilizó la técnica de voltamperometría cíclica para establecer las condiciones experimentales para realizar el estudio amperométrico que permitió cuantificar la señal a peróxido de hidrógeno.

Figura 2. Se muestra las curvas amperometricas utilizando diferentes plataformas, con películas formadas a diferentes números de ciclos de potencial.

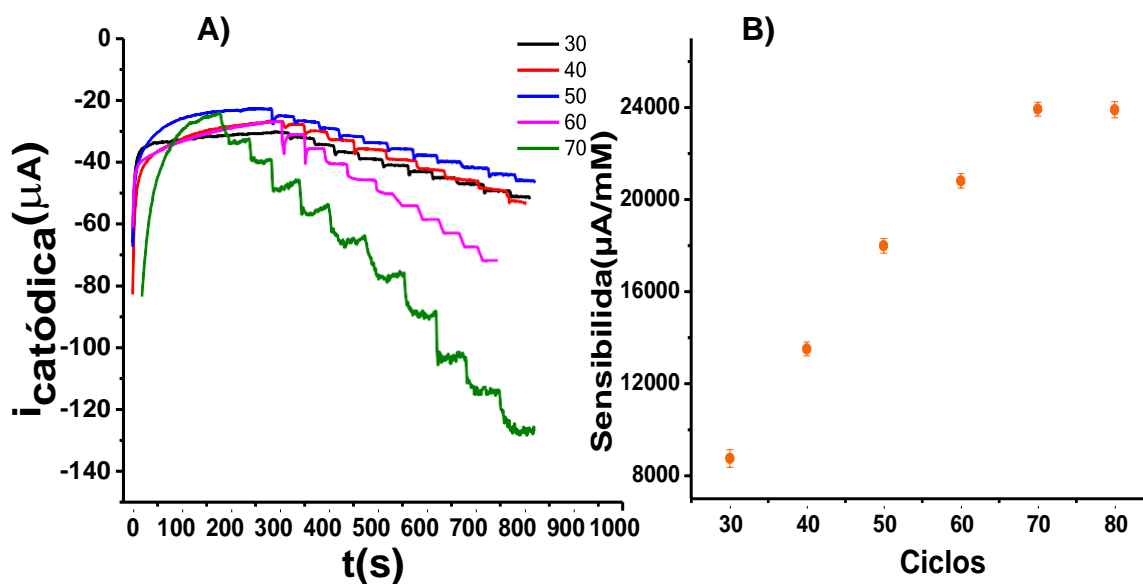


Figura 2. A) Amperometría a diferentes ciclos para una plataforma de GCE/EPMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen B) Interpretación de la sensibilidad en función del número de ciclos aplicados en un medio de buffer de fosfato 0.05M pH 7 con referencia a Ag/AgCl para adición de peróxido de hidrógeno de $2 \times 10^{-2} \text{M}$.

En la Figura 2 se observa que a medida que se va polimerizando y modificando la plataforma de los nanotubos de carbono con el polímero de Fe(III)-5-Aphen a un determinado número de ciclos, hay un aumento en el valor de sensibilidad. Con la aplicación de 70 ciclos se obtiene una mejora considerable de la calidad de la señal como se muestra en la figura, esto permite decir que el mejor número de ciclos aplicados para el diseño de la plataforma, para la detección de peróxido es la de 70 ciclos.

Mediante la construcción de curvas de calibración a diferentes agregados a partir de una solución de H_2O_2 de $2 \times 10^{-2} \text{M}$ se determinaron los siguientes parámetros analíticos: rango lineal del método, límite de detección y sensibilidad del método, para ello se utilizó la amperometría. Se usaron concentraciones de peróxido de hidrógeno en un rango de $(4 \times 10^{-4} - 2 \times 10^{-3}) \text{mM}$, el tiempo de respuesta fue de 6 segundos. Todas las mediciones fueron realizadas utilizando triplicados mediante la fabricación de electrodos preparados bajo las mismas condiciones.

Una vez realizado este paso, se procede a la formación de la membrana sobre el sensor. Para ello se deposita una gota de la mezcla de ChOx cubriendo en su totalidad del electrodo de trabajo y dejando secar a 10 minutos a temperatura ambiente, los estudios realizados se emplearon utilizando la amperometría, aplicando un potencial constante de -0.600V , esta

condición de trabajo se seleccionó a partir del estudio realizado sobre las diferentes plataformas estudiadas para la reducción de peróxido de hidrógeno.

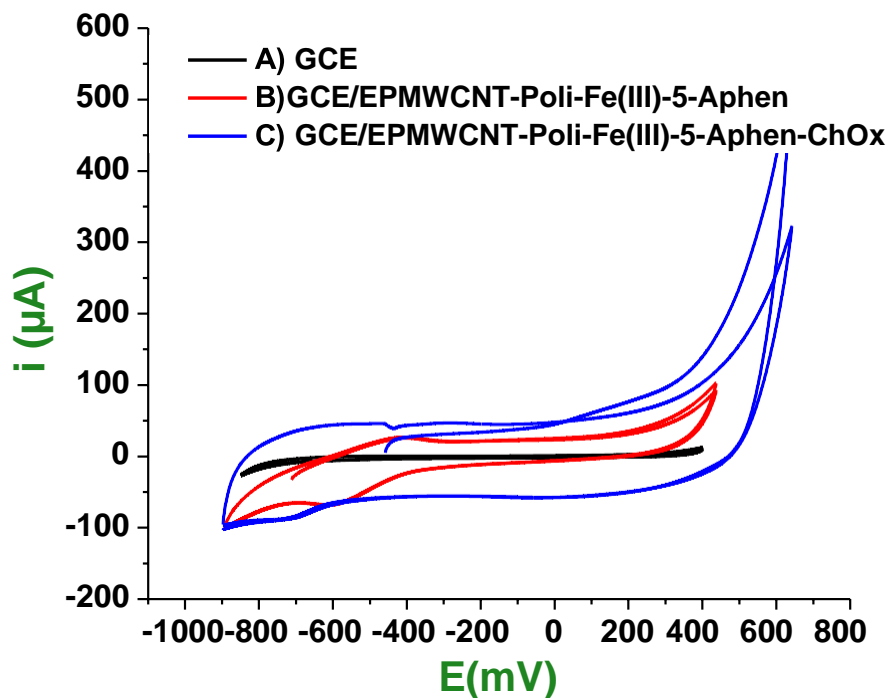


Figura 3. Voltamperometría cíclica de la reducción electrocatalítica del H₂O en diferentes plataformas A) GCE B) EPMWCNT-Poli-Fe(III)-Aphen C) GCE/ EPMWCNT-Poli-Fe(III)-Aphen/ChOx a una velocidad de barrido lineal de 100 mV/s.

Es importante mencionar que, una adecuada modificación superficial del electrodo permite adsorber químicamente a la enzima para dar lugar a biosensores estables y con bajos límites de detección. La técnica electroquímica más empleada para desarrollar, medir y cuantificar analitos de interés usando biosensores es la amperometría, lográndose una mejora en la relación señal/ruido al aumentar el número de especies relacionadas con el analito electroactivo detectable al reducir las interferencias que alcanzan el electrodo.

La optimización de los parámetros electroanalíticos para el diseño de la plataforma se realizó mediante amperometría aplicando un potencial constante de -0.6V en disoluciones agitadas a una velocidad constante y adicionando solución de H₂O₂ como sustrato.

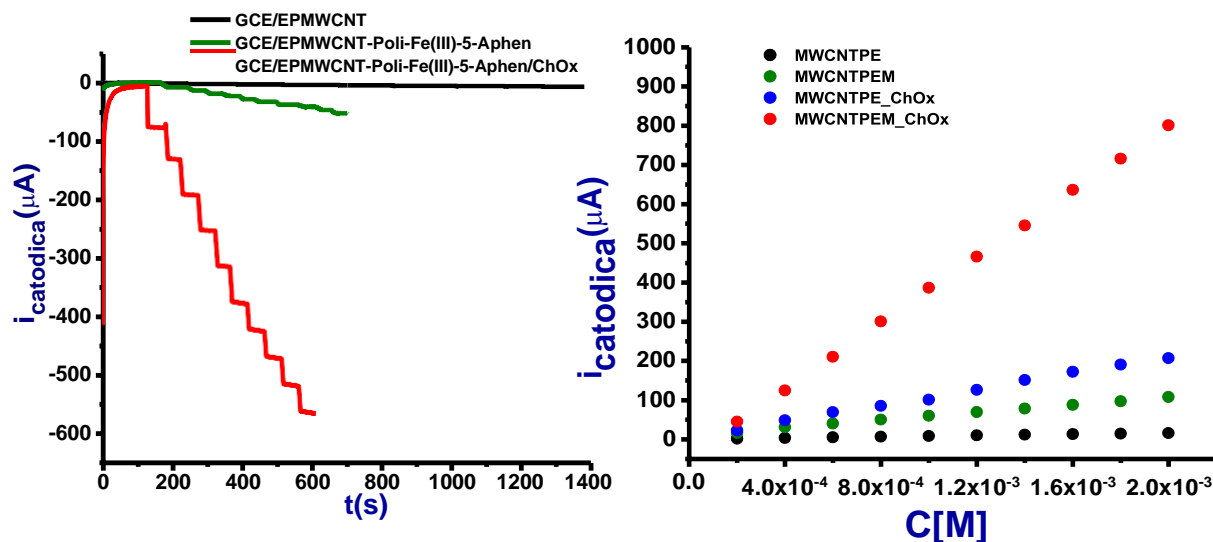


Figura 4. Voltamperometría cíclica de la reducción electrocatalítica del H₂O en diferentes plataformas A) GCE B) EPMWCNT-Poli-Fe(III)-Aphen C) GCE/ EPMWCNT-Poli-Fe(III)-Aphen/ChOx a una velocidad de barrido lineal de 100 mV/s.

La Figura 4 muestra los resultados obtenidos de las diferentes plataformas empleadas para la determinación de peróxido utilizando diferentes concentraciones de este. Se observa un aumento en la linealidad en función de la modificación de las plataformas, esto se debe a la buenainteracción para la detección de peróxido de hidrógeno sobre la plataforma conformada por los nanotubos de carbono y el complejo de Fe(III)-5-Aphen.

En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos de los valores electroanalíticos para las diferentes plataformas del biosensor para la cuantificación de H₂O₂. Nos dan buenos resultados comparados con los de la literatura para sensores de H₂O₂ [6].

Tabla I. Valores electroanalíticos (sensibilidad, coeficiente de correlación, límite de detección) para las diferentes plataformas.

Plataforma	SENSIBILIDAD ($\mu\text{A}/\text{mM})^{-1}$	Coefficiente correlación R^2	LDO (μM)
GCE/EPMWCNT	19.40	0.9512	172.3
GCE/EPMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen	22.06	0.9672	98.5
GCE/EPMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen/ChOx	24.51	0.9924	87.6

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se desarrolló un novedoso sistema de detección de peróxido de hidrógeno basado en una plataforma con nanomateriales, una membrana de Poli-Fe (III)-5-Aphen y la adición de una enzima oxidoreductasa utilizando las técnicas electroquímicas. La caracterización electroquímica por VC permitió evidenciar la inmovilización de la enzima sobre la plataforma de GCE/PMWTCNT-Poli-Fe(III) esto se debe al Fe(III) del complejo con los nanotubos de carbono. El análisis electroquímico indicó que el sistema GCE/PMWCNT-Poli-Fe(III)-5-Aphen/ChOx mostró que aplicando un potencial de trabajo de -0.6 V vs Ag/AgCl es capaz de cuantificar H₂O₂ en solución. La amperometría permitió la obtención de curvas de calibración para la determinación de los parámetros electroanalíticos: rango lineal, sensibilidad de calibrado y límite de detección, las cuales arrojaron valores de (0.02 – 2)mM, 24.51µA/mM y 87.6 µM, con un coeficiente de correlación de 0.9924 respectivamente. El biosensor presento una rápida respuesta en la determinación del peróxido, además de una alta sensibilidad y un bajo límite de detección. Finalmente, el desarrollo del biosensor amperométrico abre así nuevas posibilidades de construcción de novedosos sistemas de detección de biomarcadores relacionados con enfermedades cardiovasculares.

5. AGRADECIMIENTOS

Elvis Ortiz Santos externa su gratitud a la Sociedad Mexicana de Electroquímica por el apoyo financiero otorgado para la participación en XXXVII Congreso Nacional de la Sociedad Mexicana de Electroquímica.

6. REFERENCIAS

[1] V.A Gatselou, D.L Giokas, A.G Vlessidis, *Prodromidis MI. Rhodium nanoparticle modified screen-printed graphite electrodes for the determination of hydrogen peroxide in tea extracts in the presence of oxygen*. Talanta. 2015; 134: 482–7.

- [2] M.S Sabatine, R.P Giugliano, A.C Keech, *for Fourier Steering Committee and Investigators. Evolocumab and clinical outcomes in patients with cardiovascular disease.* N Engl J Med.2017; 376(18):1713-1722.
- [3] S. Devi and S. S. Kanwar, “*Cholesterol Oxidase: Source, Properties and Applications*” Insights Enzym. Res., vol. 01, no. 01, (2018).
- [4] V. Narwal, R. Deswal, B. Batra, V. Kalra, R. Hooda, M. Sharma, & J.S Rana, *Cholesterol biosensors: A review. Steroids, 143, 6–17 (2019).*
- [5] T. Bertok et al., “*Electrochemical Impedance Spectroscopy Based Biosensors: Mechanistic Principles, Analytical Examples and Challenges towards Commercialization for Assays of Protein Cancer Biomarkers,*” Chem. ElectroChem, vol. 6, no. 4, pp. 989–1003, (2019).
- [6]. S. Veeralingam, & S. Badhulika, *Enzyme immobilized multi-walled carbon nanotubes on paper-based biosensor fabricated via mask-less hydrophilic and hydrophobic microchannels for cholesterol detection. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 113, 401–410 (2022).*
- [7] B. Kumar, S. Poddar, & S.K. Sinha, *Electrochemical cholesterol sensors based on nanostructured metal oxides: Current progress and future perspectives. Journal of the Iranian Chemical Society (2022).*
- [8] M.L. Lozano, M.C. Rodríguez, P. Herrasti, L. Galicia, G.A. Rivas. *Electroanalysis (2010), 128-134*

ANÁLISIS DE LA RESPUESTA A LA FRECUENCIA DEL CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE SISTEMAS ELECTROQUÍMICOS COMO FUNCIÓN DE TRANSFERENCIA TERMOMÉTRICA

S. G. Hernández Rizo¹, E. R. Larios Durán^{1*}, M. Bárcena Soto²

¹ Departamento de Ingeniería Química CUCEI Universidad de Guadalajara.

² Departamento de Química CUCEI Universidad de Guadalajara.

E-mail: erika.lduran@academicos.udg.mx

RESUMEN

En este trabajo se propone un marco teórico para obtener la función de transferencia del cambio de la energía libre de Gibbs como respuesta de la frecuencia inducido por una señal eléctrica modulada. Esto se hace con una revisión de conceptos de termodinámica y su correlación con funciones de transferencia obtenidas recientemente, a decir la Variación de Temperatura Interfacial $VIT(\omega)$ y el calor electroquímico molar de Peltier, $M(\omega)$. El modelo obtenido se prueba con el sistema electroquímico ferrocianuro/ferricianuro, analizando datos existentes e incluyendo una breve interpretación de los diagramas resultantes.

Palabras Clave: Energía libre de Gibbs, Respuesta a la frecuencia, Funciones de transferencia, Termometría.

1. INTRODUCCIÓN

La generación de calor como subproducto de una reacción electroquímica se determina detectando cambios de temperatura, los cuales son medidos por calorimetría [1-7]. La termometría es un método calorimétrico en el cual un termistor se inserta en un electrodo de trabajo para medir la diferencia de temperatura en la interfase electrodo/electrolito cuando hay transferencia de carga [1-3, 5, 7-10]. Estas mediciones han permitido establecer los fundamentos y leyes de la termodinámica química [2].

Usando métodos calorimétricos y las ecuaciones básicas de termodinámica irreversible se han reportado datos termodinámicos para procesos electroquímicos bajo técnicas convencionales, que implican la aplicación de corriente directa. [2, 4-6, 9-14]. Sin embargo, el desarrollo tanto de las técnicas termométricas, como electroquímicas, requiere el afinamiento experimental de los instrumentos y estrategias de medición, tal que permita llevar a cabo estudios no sólo a corriente directa, sino también en régimen alterno [3-4, 7, 15]. Así pues, se recomienda realizar las mediciones a corriente alterna, CA, en función de la frecuencia para identificar las reacciones secundarias y eliminar efectos térmicos no deseados; tales como sobrepotenciales elevados, polarización o el efecto Joule, mismo que se relaciona al paso de la corriente [3-4].

Cuando la interfase electrolito/electrodo se ve perturbada por corriente o potencial alterno, por ejemplo, mediante la aplicación de una señal sinusoidal de pequeña amplitud a diferentes frecuencias, es posible interpretar la respuesta del sistema en términos de una función de transferencia [3-4, 7, 16]. Lo anterior es válido sólo en el caso en que considera que el sistema electroquímico está en estado estacionario y que su respuesta es lineal. Un ejemplo de este tipo de tratamiento de señales y técnicas es la conocida Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, EIS [3-4, 7, 17].

En ese sentido, mediante métodos termométricos, M. Sánchez et. al. [3-4, 7] presentaron recientemente una nueva función de transferencia denominada Variación de la Temperatura Interfacial, $VIT(\omega)$. $VIT(\omega)$ se define como la respuesta térmica interfacial sinusoidal $\Delta T^*(\omega)$, cuando se aplica una perturbación modulada del potencial $\Delta E(\omega)$ al sistema electroquímico en un rango de frecuencias intermedias a bajas y se expresa matemáticamente como $\Delta T^*(\omega)/\Delta E(\omega)$ [3-

4, 7]. Complementariamente, para lograr una comprensión general de las mediciones, los autores desarrollaron un primer marco teórico, mismo que les permitió la interpretación cuantitativa de los resultados experimentales [7]. El grupo de investigación encontró correlación entre mediciones de EIS y $VIT(\omega)$ para para cada una de las etapas características de las reacciones estudiadas. Así, reportaron nuevas funciones de transferencia para entropía, $\Delta S(\omega)$, y calor electroquímico molar de Peltier, $M(\omega)$ para el sistema de ferrocianuro/ferricianuro a altas concentraciones y para la deposición de cobre en un medio ácido [3-4, 7].

Más allá de lo reportado por Sánchez-Amaya et. al. [3-4, 7], no se ha publicado ningún desarrollo teórico que permita el cálculo u obtención de funciones de transferencia de parámetros termodinámicos de sistemas electroquímicos cuando la perturbación eléctrica interactúa como una función sinusoidal de una frecuencia variable. Por esta razón, como objetivo general de este trabajo se proyecta expandir el modelo matemático simple basado en la teoría termodinámica presentado en [7]. La finalidad es obtener y mostrar por primera vez, bajo un enfoque teórico, la respuesta de los cambios de energía libre de Gibbs, $\Delta G(\omega)$, en función de la frecuencia para los sistemas electroquímicos que en general presenten transferencia de carga. En particular, se busca obtener $\Delta G(\omega)$ para los dos sistemas ya estudiados por Sánchez-Amaya et al. [3-4, 7]. Cabe mencionar que al ser un proyecto de ciencia básica se pretende abonar al conocimiento y entendimiento de la termodinámica electroquímica y se espera que las aplicaciones a corto plazo consistan principalmente en el diseño y optimización de baterías.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se realizó una revisión de la termodinámica electroquímica clásica para evaluar los cambios de energía libre de Gibbs en régimen alterno. En ese sentido, en los siguientes apartados se detallan las ecuaciones usadas y la introducción de la frecuencia en ellas, a partir de la consideración de señales de corriente alterna, CA. Las ecuaciones deducidas se evaluarán usando los datos experimentales de calor electroquímico molar de Peltier y $VIT(\omega)$ reportados en [3-4, 7].

2.1. Desarrollo del marco teórico

2.1.1. ΔG de la termodinámica clásica

Para semiceldas electroquímicas se considera que la presión es constante [18], lo que permite describir la energía libre de Gibbs, G , mediante la siguiente ecuación:

$$G = H - TS \quad (1)$$

Donde H es la entalpía, S es la entropía y T es la temperatura. Al derivar parcialmente con respecto a la temperatura a presión constante, se tiene:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P - S \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \quad (2)$$

Además, se toma en cuenta que:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = Cp \quad (3)$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_P = \frac{Cp}{T} \quad (4)$$

186

Por lo que al hacer las simplificaciones pertinentes se llega a:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -S \quad (5)$$

que en incrementos puede expresarse de la siguiente manera:

$$\left(\frac{\partial(\Delta G)}{\partial T}\right)_P = -\Delta S \quad (6)$$

Como se mencionó anteriormente, se considera que la reacción electroquímica se lleva a cabo a presión constante, por lo que la ecuación (6) se puede escribir en términos de derivadas totales como:

$$\frac{d(\Delta G)}{dT} = -\Delta S \quad (7)$$

2.1.2. *Función de transferencia $\Delta G(\omega)$ para mediciones termométricas a CA*

Debido a que las reacciones electroquímicas ocurren en la interfase electrodo/electrolito, se propone que T es la temperatura interfacial en función de la frecuencia, $T^*(\omega)$ [7]. De la misma manera, se considera que ΔG y ΔS siguen una perturbación sinusoidal, por lo que la ecuación (7) se puede reescribir de la siguiente manera:

$$\frac{d(\Delta G(\omega))}{dT^*(\omega)} = -\Delta S(\omega) \quad (8)$$

Sánchez et al. en [4, 7] realizan un balance de energía y definen la entropía en función de la frecuencia, $\Delta S(\omega)$, como:

$$\Delta S(\omega) = \frac{\Pi(\omega)}{T} = \frac{zF}{T} (K + mCp\omega j) VIT(\omega) Z(\omega) \quad (9)$$

Donde $\Pi(\omega)$ representa el calor electroquímico molar de Peltier dependiente de la frecuencia, T la temperatura promedio de la celda, z el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday. K es la constante de disipación de calor por conducción y convección, mCp es la capacidad calorífica promedio considerando la masa, m . ω se refiere a la frecuencia, j a la unidad imaginaria y $Z(\omega)$ es la impedancia definida como $\Delta E(\omega)/\Delta I(\omega)$. Cabe aclarar que $\Delta T^*(\omega)$ tendrá valores del orden de los mili Kelvin, por lo que las variables: K y mCp podrán considerarse independientes de la temperatura.

Se propone utilizar la relación de la entropía y el calor electroquímico molar de Peltier, ambos en función de la frecuencia, y hacer la sustitución e integración:

$$\int_{\Delta G(\omega_1)}^{\Delta G(\omega_2)} d(\Delta G(\omega)) = \Delta G(\omega_2) - \Delta G(\omega_1) = - \int_{T^*(\omega_1)}^{T^*(\omega_2)} \frac{\Pi(\omega)}{T} dT^*(\omega) \quad (10)$$

reacomodando tenemos que:

$$\Delta G(\omega_2) = \Delta G(\omega_1) - \frac{1}{T} \int_{T^*(\omega_1)}^{T^*(\omega_2)} \Pi(\omega) dT^*(\omega) \quad (11)$$

En esta última ecuación se toma como plano de referencia $\Delta G(\omega_1)$ para el cálculo de $\Delta G(\omega_2)$. Además, se observa que la variable de integración queda en función de $T^*(\omega)$. $T^*(\omega)$ no es posible obtenerlo para cada frecuencia, en su lugar se obtiene $\Delta T^*(\omega)$ el cual, como se vió en

una sección anterior, es parte de la función de transferencia $VIT(\omega)$. Para simplificar el cálculo se plantea a continuación cambiar la variable de integración.

2.1.3. Cambio de variable de integración

Sánchez et al. en [4, 7] describen la señal de la respuesta de la temperatura en función de la frecuencia al aplicar una perturbación de potencial $E(\omega)$:

$$T^*(\omega) = T_{st} + \Delta T^*(\omega) = T_{st} + |\Delta T^*| \exp(j\omega t) \quad (12)$$

Para realizar el cambio de variable de integración derivamos $T^*(\omega)$ con respecto a la frecuencia

$$dT^*(\omega) = \frac{d}{d\omega} [|\Delta T^*| \exp(j\omega t)] d\omega = [\exp(j\omega t) \frac{d}{d\omega} (|\Delta T^*|) + jt|\Delta T^*| \exp(j\omega t)] d\omega \quad (13)$$

$|\Delta T^*|$ es la magnitud de la señal y se define como constante, por lo que al derivarla respecto a la frecuencia se obtiene cero. Se propone utilizar la correlación existente entre tiempo y la frecuencia: $t = 1/\omega$. Bajo esta relación, la ecuación (13) se reescribe como:

$$dT^*(\omega) = j|\Delta T^*| \frac{1}{\omega} \exp(j\omega t) d\omega \quad (14)$$

La señal de respuesta sinusoidal de la temperatura está incluida en la función de transferencia definida en [3-4, 7] como Variación de Temperatura Interfacial, $VIT(\omega)$ por sus siglas en inglés:

$$VIT(\omega) = \frac{\Delta T^*(\omega)}{\Delta E(\omega)} \quad (15)$$

por definición $VIT(\omega)$ es un vector complejo cuyo módulo puede escribirse en la forma:

$$|VIT| = \frac{|\Delta T^*|}{|\Delta E|} \quad (16)$$

Así, es posible que a partir de la ecuación (16) se despeje $|\Delta T^*|$ y posteriormente, se sustituya en (14), para obtener:

$$dT^*(\omega) = j|\Delta E| \frac{1}{\omega} |VIT| \exp(j\omega t) d\omega \quad (17)$$

Se tiene, además que

$$VIT(\omega) = |VIT| \exp(j\omega t) \quad (18)$$

Por lo que la ecuación final para realizar el cambio de variable de integración puede obtenerse al sustituir (18) en (17), con lo cual se obtiene:

$$dT^*(\omega) = j|\Delta E| \frac{1}{\omega} VIT(\omega) d\omega \quad (19)$$

que al sustituir en (11) tendremos:

$$\Delta G(\omega_2) = \Delta G(\omega_1) - \frac{|\Delta E|}{T} j \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega} \Pi(\omega) VIT(\omega) d\omega \quad (20)$$

La ecuación (20) en comparación con la (11) queda en función de variables explícitas y representa la forma general para el cálculo de $\Delta G(\omega)$.

2.1.4. $\Pi(\omega)$ y $VIT(\omega)$ como números complejos

Al estar en el dominio de la frecuencia, tanto $\Pi(\omega)$ como la $VIT(\omega)$ son un conjunto de vectores con parte real e imaginaria. Por lo que $\Pi(\omega)$ puede expresarse como:

$$\Pi(\omega) = Re(\Pi(\omega)) + j Im(\Pi(\omega)) \quad (21)$$

Siendo $Re(\Pi(\omega))$ la componente real e $Im(\Pi(\omega))$ la componente imaginaria. Cada una de estas componentes varía según la frecuencia.

De igual modo, $VIT(\omega)$ es un número complejo y de forma análoga, cada componente se puede expresar como función de la frecuencia:

$$VIT(\omega) = Re(VIT(\omega)) + j Im(VIT(\omega)) \quad (22)$$

Entonces la ecuación (20) puede reescribirse de la siguiente manera:

$$\Delta G(\omega_2) = \Delta G(\omega_1) - \frac{|\Delta E|}{T} j \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega} (Re(\Pi(\omega)) + j Im(\Pi(\omega))) (Re(VIT(\omega)) + j Im(VIT(\omega))) d\omega \quad (23)$$

2.1.5. Propuesta de ajuste lineal

Debido a que se cuenta con datos experimentales calculados de $\Pi(\omega)$ y $VIT(\omega)$ [3-4, 7], se propone utilizarlos para evaluar la ecuación (23). De esta forma la estrategia consiste en graficar $Re(\Pi(\omega))$ y $Im(\Pi(\omega))$ cuyas unidades son (J/mol) contra la frecuencia. La respuesta gráfica puede ajustarse por intervalos mediante líneas rectas con la forma aproximada de:

$$\operatorname{Re}(\Pi(\omega)) \approx a\omega + b \quad (24)$$

$$\operatorname{Im}(\Pi(\omega)) \approx c\omega + d \quad (25)$$

El mismo procedimiento puede realizarse para $\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(\omega))$ y $\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(\omega))$:

$$\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(\omega)) \approx u_1\omega + u_2 \quad (26)$$

$$\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(\omega)) \approx \sigma_1\omega + \sigma_2 \quad (27)$$

Se desarrolla el álgebra de la ecuación (23), separando los términos imaginarios de los reales:

$$\begin{aligned} \Delta G(\omega_2) = \Delta G(\omega_1) & \\ & - \frac{|\Delta E|}{T} j \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega} (\operatorname{Re}(M(m))\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(m)) - \operatorname{Im}(M(m))\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(m))) \\ & + j(\operatorname{Im}(M(m))\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(m)) + \operatorname{Re}(M(m))\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(m)))) d\omega \end{aligned} \quad (28)$$

Para facilitar el cálculo se propone separar las integrales en:

$$I_1 = \frac{|\Delta E|}{T} j \int_{\omega_1}^{\omega_2} \frac{1}{\omega} (\operatorname{Re}(M(m))\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(m)) - \operatorname{Im}(M(m))\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(m))) d\omega \quad (29)$$

$$I_2 = - \frac{|\Delta E|}{T} \int_{T^*(\omega_1)}^{T^*(\omega_2)} \frac{1}{\omega} (\operatorname{Im}(M(m))\operatorname{Re}(\operatorname{VIT}(m)) + \operatorname{Re}(M(m))\operatorname{Im}(\operatorname{VIT}(m))) d\omega \quad (30)$$

Se puede observar que la ecuación (29) será un número complejo y (30) un número real. Se sustituyen las ecuaciones (24-27) en (29-30) y se expanden las multiplicaciones de binomios agrupando por términos comunes:

$$I_1 = \frac{|\Delta E|}{T} j \int_{\omega_1}^{\omega_2} (\omega(au_1 - c\sigma_1) + (au_2 + bu_1 - c\sigma_2 - d\sigma_1) + \frac{1}{\omega} (bu_2 - d\sigma_2)) d\omega \quad (31)$$

$$I_2 = - \frac{|\Delta E|}{T} \int_{\omega_1}^{\omega_2} (\omega(cu_1 + a\sigma_1) + (cu_2 + du_1 + a\sigma_2 + b\sigma_1) + \frac{1}{\omega} (du_2 + b\sigma_2)) d\omega \quad (32)$$

Al integrar se obtiene:

$$\begin{aligned} I = \frac{|\Delta E|}{T} j \left[(au_1 - c\sigma_1)(\omega_2^2 - \omega_1^2) + (au_2 + bu_1 - c\sigma_2 - d\sigma_1)(\omega_2 - \omega_1) \right. \\ \left. + (bu_2 - d\sigma_2) \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} \right] \end{aligned} \quad (33)$$

$$I = -\frac{|\Delta E|}{T} \left[\frac{1}{2} (a_1 + a_2 \sigma) (\omega_2^2 - \omega_1^2) + (a_1 + d_1 + \sigma + b \sigma) (\omega_2 - \omega_1) + (d_2 + b \sigma) \ln \frac{\omega_2}{\omega_1} \right] \quad (34)$$

El incremento de energía libre de Gibbs en función de la frecuencia se puede expresar como un fasor. Cada una de las componentes estará dada por las siguientes ecuaciones:

$$Re(G(\omega_2)) = Re(G(\omega_1)) + I_2 \quad (35)$$

$$Im(G(\omega_2)) = Im(G(\omega_1)) - I_1 \quad (36)$$

Las ecuaciones (35) y (36) resumen el modelo propuesto en este trabajo. Al separar la componente real e imaginaria de $\Delta G(\omega)$ se facilita la representación gráfica en planos complejos y el cálculos del módulo del incremento de energía libre de Gibbs en función de la frecuencia, $|\Delta G(\omega)|$, para su representación en un diagrama Bode-Módulo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez establecido el modelo se validó con los datos experimentales reportados por Sánchez et. al. [3-4, 7], para el sistema electroquímico modelo de ferricianuro/ferrocianuro.

3.1. Ajuste lineal

La Figura 1 presenta el ajuste lineal aproximado por trozos para $Re(\Pi(\omega))$ y $Im(\Pi(\omega))$ graficados contra la frecuencia del sistema modelo ferricianuro/ferrocianuro reportado por Sánchez et al en [4, 7]. Por otro lado, la Figura 2 muestra el ajuste lineal aproximado para $Re(VIT(\omega))$ y $Im(VIT(\omega))$.

Al realizar el ajuste lineal aproximado se encontraron los parámetros para las ecuaciones (24-25), mostrados en la Tabla I. Los parámetros para las ecuaciones (26-27) se presentan en la Tabla II. Con estos valores fue posible hacer el cálculo propuesto para $\Delta G(\omega)$ siguiendo las ecuaciones (33-36).

El ajuste lineal se realizó haciendo uso del software OriginPro 2018, agrupando los datos de manera manual buscando el mejor ajuste y procurando un valor del coeficiente de correlación,

$R^2 > 0.80$. Los parámetros: a , b , c , d , u_1 , u_2 , σ_1 y σ_2 , con su respectivo coeficiente de correlación, R^2 , para cada conjunto de datos se muestran en las Tablas I y II subrayados de acuerdo a los colores del ajuste lineal gráfico mostrado en las Figuras 1 y 2.

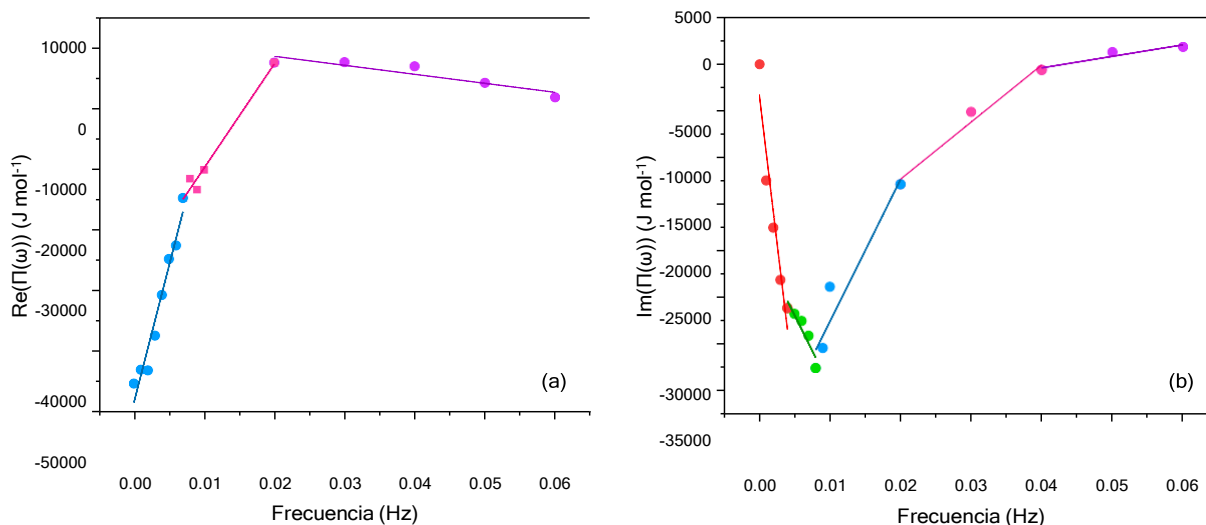


Figura 1. Ajuste lineal por trozos al graficar $Re(\Pi(\omega))$ y $Im(\Pi(\omega))$ contra la frecuencia para el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0.1 M/ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0.1 M. (a) $Re(\Pi(\omega))$ (b) $Im(\Pi(\omega))$. En (●), datos experimentales presentados en [7], en (—) ajuste de la ecuación (24-25).

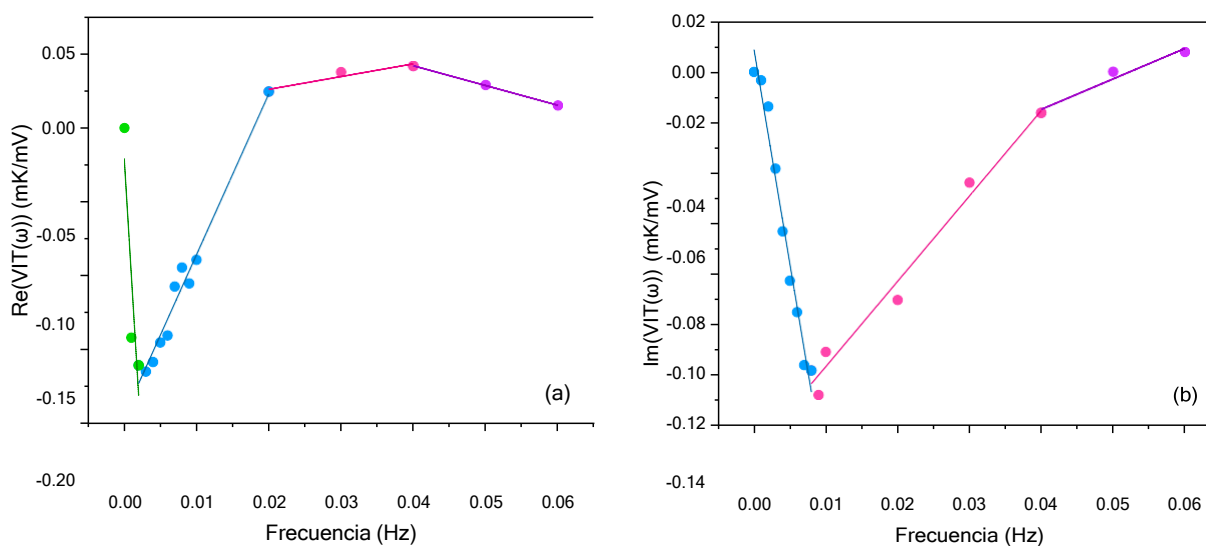


Figura 2. Ajuste lineal por trozos al graficar $Re(VIT(\omega))$ y $Im(VIT(\omega))$ contra la frecuencia para el $[Fe(CN)_6]^{3-}$ 0.1 M/ $[Fe(CN)_6]^{4-}$ 0.1 M. (a) $Re(VIT(\omega))$ (b) $Im(VIT(\omega))$. En (●), datos experimentales presentados en [7], en (—) ajuste de la ecuación (26-27).

Tabla I. Parámetros de las ecuaciones (24-25) para $Re(\Pi(\omega))$ y $Im(\Pi(\omega))$ del $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, de acuerdo con el ajuste mostrado en la Figura 1

Frecuencia Hz	$Re(\Pi(m))$			$Im(\Pi(m))$		
	a (J s/mol)	b (J/mol)	R^2	c (J s/mol)	d (J/mol)	R^2
0.060				<u>123127</u>	<u>-5393</u>	<u>0.9080</u>
0.050	<u>-148465</u>	<u>11567</u>	<u>0.8527</u>	<u>609486</u>	<u>-24533</u>	<u>0.9770</u>
0.040				<u>609486</u>	<u>-24533</u>	<u>0.9770</u>
0.030						
0.020						
0.010	<u>1714489</u>	<u>-26968</u>	<u>0.9806</u>	<u>1517361</u>	<u>-42719</u>	<u>0.9167</u>
0.009						
0.008						
0.007				<u>-1512306</u>	<u>-19289</u>	<u>0.8733</u>
0.006						
0.005						
0.004	<u>4498589</u>	<u>-48458</u>	<u>0.9572</u>			
0.003						
0.002				<u>-6280955</u>	<u>-3275</u>	<u>0.9330</u>
0.001						

Tabla II. Parámetros de para las (26-27) para $Re(VIT(\omega))$ y $Im(VIT(\omega))$ del $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$, de acuerdo con el ajuste mostrado en la Figura 2

Frecuencia Hz	$Re(VIT(m))$			$Im(VIT(m))$		
	u_1 (K s/V)	u_1 (K/V)	R^2	σ_1 (K s/V)	σ_2 (K/V)	R^2
0.060						
0.050	<u>-1.3365</u>	<u>0.0956</u>	<u>0.9996</u>	<u>1.2040</u>	<u>-0.0630</u>	<u>0.9608</u>
0.040						
0.030	<u>0.8635</u>	<u>0.0089</u>	<u>0.9175</u>			
0.020				<u>3.3723</u>	<u>-0.1502</u>	<u>0.9795</u>
0.010						
0.009						
0.008						
0.007	<u>10.8772</u>	<u>-0.1945</u>	<u>0.9742</u>			
0.006						
0.005						
0.004				<u>-16.9388</u>	<u>0.0089</u>	<u>0.9761</u>
0.003						
0.002	<u>-80.2450</u>	<u>-0.0205</u>	<u>0.8361</u>			
0.001						

3.2. Función de transferencia $\Delta G(\omega)$

En la Figura 3 se presenta el espectro complejo calculado de la función de transferencia $\Delta G(\omega)$. El cálculo fue hecho usando los parámetros de las Tablas I y II en las ecuaciones (33-36). Dado que la función de transferencia $\Delta G(\omega)$ no se ha reportado antes, se considera importante presentar también el diagrama de Bode para facilitar la comprensión e interpretación de los resultados.

La Figura 3a muestra la representación del plano complejo en el que se observa en el cuarto cuadrante un bucle deprimido incompleto tendiendo a valores cercanos a cero conforme la frecuencia disminuye. Además se evidencia un cambio de tendencia a partir de $f = 10 \text{ mHz}$.

La Figura 3b presenta el diagrama de Bode-Módulo en el que se observa la disminución de la magnitud de la función de transferencia de $\Delta G(\omega)$ conforme la frecuencia disminuye. De igual manera que en la Figura 3a se aprecia un cambio de tendencia a partir de 10 mHz . Es importante mencionar que los valores obtenidos en este diagrama no poseen signo y serán siempre positivos. Según Sánchez et al. [4, 7] el cambio de tendencia a partir de 10 mHz refleja la transición entre los procesos difusivos y secundarios propios de la transferencia de carga del sistema ferrocianuro/ferricianuro.

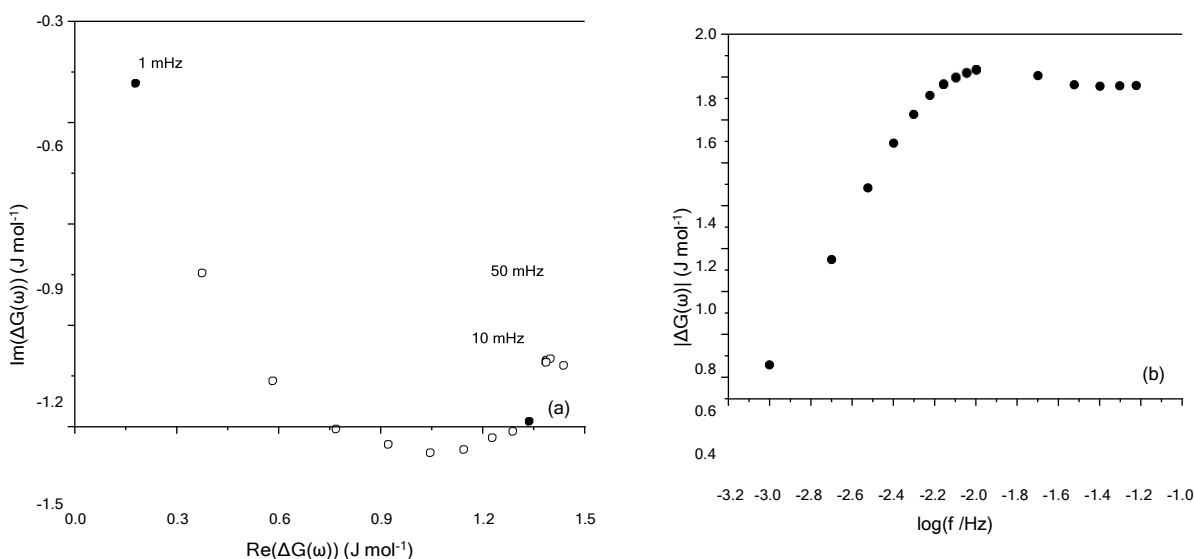


Figura 3. Espectro en el plano complejo calculado de la función de transferencia de $\Delta G(\omega)$ del sistema $[Fe(CN)_6]^{3-} 0.1 \text{ M}/[Fe(CN)_6]^{4-} 0.1 \text{ M}$. (a) Plano complejo para $\Delta G(\omega)$, (b) Bode-Módulo de $\Delta G(\omega)$.

Las mediciones de CA suelen comportarse como mediciones a corriente directa, CD, en el límite de bajas frecuencias. Por lo que la tendencia a cero de los cambios de energía libre de Gibbs en ambos diagramas, Figura 3a y b, conforme la frecuencia disminuye corrobora el marco teórico, debido a que en el equilibrio $\Delta G = 0$ [18].

Lo anterior confiere validez tanto al modelo desarrollado en las ecuaciones (11-36) y además prueba la validez y sensibilidad de la técnica $VIT(\omega)$ para cuantificar cambios de temperatura en la interfase electrodo/electrolito.

Los siguientes pasos, que se llevarán a cabo en un futuro próximo, consisten en extender el uso del modelo planteado en sistemas electroquímicos diversos, tales como: la deposición de cobre en medio ácido, $CuSO_4/KCl/HCl$, y iones de hierro en medio ácido.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta por primera vez una estrategia viable para calcular los cambios de energía libre de Gibbs en corriente alterna para sistemas electroquímicos de interés. Se probó específicamente con datos previamente reportados del sistema ferrocianuro/ferricianuro. La tendencia de los resultados de $\Delta G(\omega)$ conforme la frecuencia disminuye apoya la validez del marco teórico así como de la configuración experimental y los datos reportados en trabajos anteriores por Sanchez et al. [3-4, 7].

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el apoyo otorgado a través del proyecto de ciencia de Frontera Conacyt CF-2096004. Así como por la beca de maestría de Sara Hernández Rizo. Al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) las facilidades brindadas en el uso de las instalaciones de LEC. A la Sociedad Mexicana de Electroquímica por la oportunidad de compartir este trabajo así como por el Apoyo de Hospedaje

6. REFERENCIAS

- [1] P. Gründler, *In-situ Thermoelectrochemistry. Working with Heated Electrodes*, p. 144, Vol. XII, 1st Ed., Springer Berlín, Heidelberg, (2015).
- [2] M. Bárcena-Soto, G. Kubsch and F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 528(1-2), 18-26, (2002).
- [3] M. Sánchez-Amaya, M. Bárcena-Soto, A. Rodríguez-López, R. Antaño-López and E.R. Larios-Durán, *Electrochemistry Communications*, 117, 106769, (2020).
- [4] M. Sánchez-Amaya, *Desarrollo de un método para la caracterización de sistemas electroquímicos a través de impedancia y la variación de la temperatura interfacial y su interpretación como función de transferencia.*, Pg. d, Tesis Doctoral, Universidad de Guadalajara, (2021).
- [5] H. F. Holmes and M. J. Joncich, *Analytical Chemistry*, 31(1), 28–32, (1959).
- [6] M. Bárcena-Soto and F. Scholz, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 528(1-2), 27–32, (2002).
- [7] M. Sánchez-Amaya, M. Bárcena-Soto, R. Antaño-López, A. Rodríguez-López, A. Gutiérrez-Becerra and E. R. Larios-Durán, *Journal of The Electrochemical Society*, 168(12), 126501, (2021).
- [8] P. Gründler, A. Kirbs and L. Dunsch, *ChemPhysChem*, 10(11), 1722-1746, (2009).
- [9] P. Boudeville, *Inorganica Chimica Acta*, 226, 69-78, (1994).
- [10] T. Ozeki, I. Watanabe and S. Ikeda, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 152(1-2), 41–54, (1983).
- [11] Z. Fang, *Thermochimica Acta*, 516(1-2), 1–7, (2011).
- [12] Y. V. Kuz'minskii and A. V. Gorodyskii, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 252(1), 21–37, (1988).
- [13] T. Ozeki, I. Watanabe and S. Ikeda, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, 96(1), 117–121, (1979).
- [14] V. S. Donepudi, *Journal of The Electrochemical Society*, 131(7), 1477, (1984).
- [15] Z. Jiang, J. Zhang, L. Dong and J. Zhuang, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 469, 1-10, (1999).
- [16] C. Gabrielli, *Journal of The Electrochemical Society*, 141(5), 1147, (1994).

[17] A. J. Bard and L. R. Faulkner , *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, p. 131, 2dn Ed., John Wiley & Sons, Inc, United States, (2001).

[18] *Springer Handbook of Electrochemical Energy*, p. 14-17, 1st Ed., C. Breitkopf and K. Swider-Lyons, Springer Berlin, Heidelberg, (2017).

CARACTERIZACIÓN Y DETERMINACIÓN DE TETRACICLINA MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN MEDIO ACUOSO.

K Lopez Garcia¹, D.S. Guzman Hernandez², J. Juarez Gomez¹, A Rojas Hernandez¹,
M. Palomar Pardave³, M. T. Ramirez Silva^{1*}

¹ Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael
Atlixco #186, Col. Vicentina, CP 09340, CDMX, Mexico.

² CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Av.
San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, CP 09340, CDMX, Mexico.

³ Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San
Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, CP 02200, CDMX, Mexico

E-mail: dsguzman@conacyt.mx

RESUMEN

Se estudia el comportamiento electroquímico de tetraciclina utilizando un electrodo pasta de carbono (EPC) en medio acuoso por voltamperometría cíclica. Se caracterizó un pico anódico en 0.745 V. El EPC mostró un buen desempeño electroquímico en la presencia de tetraciclina. Se presentan los resultados por primera vez los parámetros analíticos de cuantificación obtenidos con el EPC: límite de detección de $(0.904 \pm 0.325) \mu\text{M}$ y una sensibilidad de $(0.088 \pm 0.001) \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$. El EPC propuesto cumple para ser utilizado en la determinación de tetraciclina en los alimentos de acuerdo con el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, (2020).

Palabras Clave: Voltamperometría Cíclica, Electrodo de pasta de carbono, Tetraciclina.

1. INTRODUCCIÓN

La Tetraciclina (Tc), ver fig. 1, es de gran interés en la medicina veterinaria por su uso como antibiótico. El uso abundante e inadecuado de las Tc puede dar lugar a la presencia de sus residuos en tejidos animales comestibles, que pueden ser tóxicos y peligrosos para la salud humana y potencialmente causar reacciones alérgicas [1-2]. Por lo tanto, es importante contar con métodos analíticos adecuados para contribuir al control de calidad de los alimentos, teniendo en cuenta los límites máximos de residuos permitidos.

Para la determinación de Tc, se han implementado diferentes técnicas de detección como: HPLC [3], UV-Vis [4] sumadas a enfoques electroquímicos utilizando electrodos de alto costo [5]. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas estriba en su limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias. En este trabajo se presenta la caracterización y determinación de Tc por voltamperometría cíclica (VC) utilizando un electrodo de trabajo de pasta de carbono (EPC) en medio acuoso.

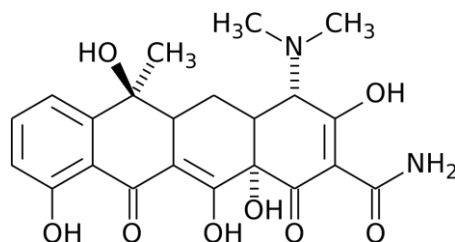


Fig. 1. Estructura molecular de Tc

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1.1. Reactivos y soluciones

Todos los reactivos utilizados son de grado analítico. Tetraciclina (Sigma Aldrich), Ácido Perclórico (J.T. Baker). Todas las soluciones fueron preparadas en agua desionizada de un equipo Milli-Q (Millipore) con resistividad de 18 MΩcm. Las soluciones se mantuvieron en una atmósfera de N₂ comprimido a una temperatura constante de 25°C.

2.1.2. Equipo

Para el análisis de VC se utilizó un potencióstato Bassi-Epsilon, con una celda típica de tres electrodos, como electrodo de trabajo un electrodo de pasta de carbono (EPC), electrodo de referencia Ag/AgCl y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización Electroquímica

La estructura de la Tc se basa en diferentes tipos de grupos funcionales que incluyen dimetilamonio, dicetona fenólica y tricarbonilamida. Estos grupos funcionales son responsables de los procesos de protonación y desprotonación que ocurren en el compuesto. La Tc tiene diferentes tipos de cargas, según el pH de la solución [6]. En una solución ácida con valor de pH inferior a 3.5, se puede encontrar Tc constituida por cationes ($TcCH^{3+}$) debido a la protonación del grupo dimetilamino (figura 2). La estructura de la Tc tiene una carga positiva (catión) en un medio ácido [6]. En este trabajo se estudia la especie $TcCH^{3+}$ la cual presenta mayor predominio a pH 1.1

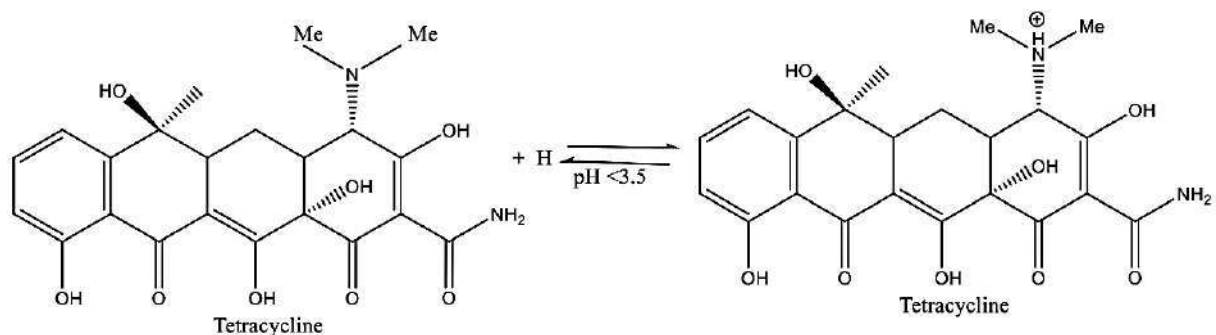


Fig. 2. Estructura química de la Tc en soluciones con valores de pH < 3.5.

En la figura 3 se presenta el VC de Tc 112.5 μM en HClO_4 0.1 M p H 1.1 sobre un electrodo de trabajo de EPC vs Ag/AgCl. El VC se inicia en un potencial de corriente nula de 0.47 V, en dirección catódica, a una velocidad de barrido de potencial de 0.1 Vs^{-1} .

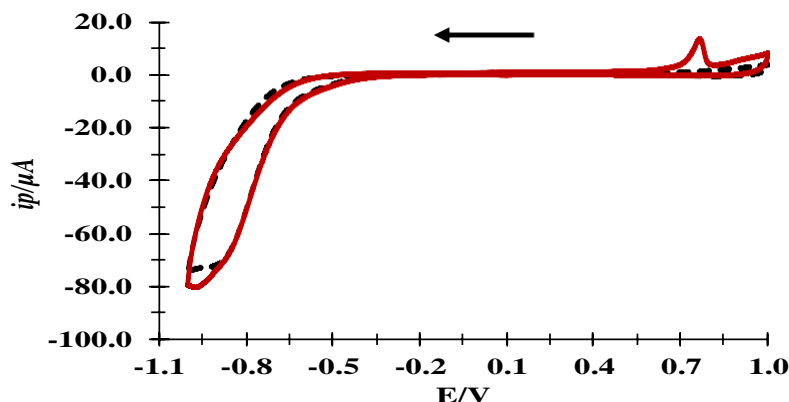


Fig.3. VC de Tc 112.5 μM (línea continua roja) a pH 1.1(línea punteada) sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1 Vs^{-1} .

En la figura 3 se observa en línea punteada el VC del sistema blanco de HClO_4 0.1 M a p H 1.1, el cual no presenta señal y en línea continua de color roja el VC de Tc el cual representa un pico de oxidación en 0.745 V. En la literatura se menciona que la oxidación de Tc es un proceso reversible en el que se involucra 1 electrón a pH 7 [5]. En este trabajo (pH 1.1) para obtener la señal de pico anódico es necesario primero reducir electroquímicamente la molécula protonada (ver fig. 3), sin embargo esta reducción tiene un producto no electro activo ya que no presenta pico de reducción y al oxidar el producto no electro activo es posible obtener el pico de oxidación, por lo que se propone que el mecanismo de oxidación de la molécula de Tc a pH 1.1 sería el siguiente:

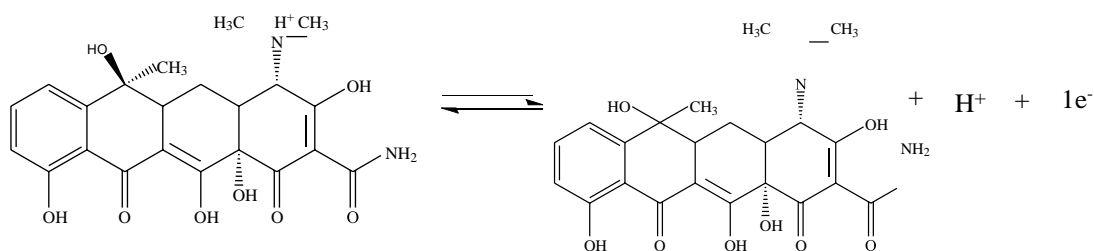


Fig. 4. Mecanismo de oxidación-reducción de Tc

Siguiendo el pico anódico de Tc se llevó a cabo un estudio de velocidades de barrido de potencial. En la figura 5 se muestran una familia de VC's de Tc 112.5 μM a pH 1.1, se inicia el barrido de potencial en un potencial de corriente nula de 0.47 V, en dirección catódica en una ventana de potencial de -1.0 a 1.0 V a diferentes velocidades de barrido de potencial desde 0.01 hasta 0.12 Vs^{-1} .

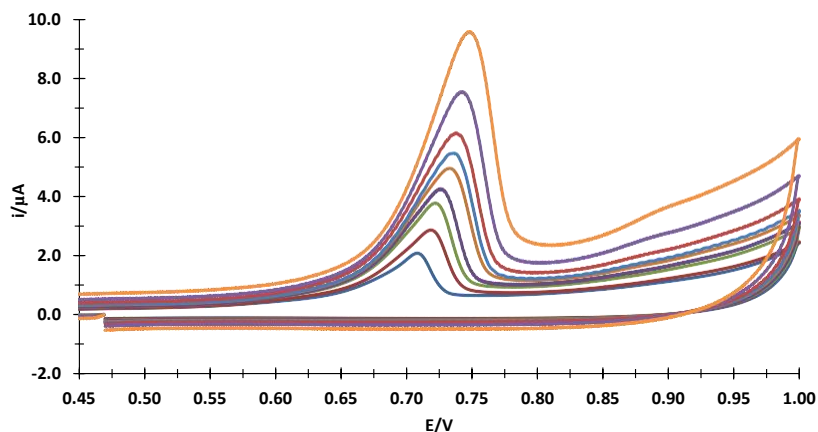


Fig. 5. Familia de VC's de Tc 112.5 μM pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.01 Vs^{-1} , 0.02 V s^{-1} , 0.06 V s^{-1} , 0.07 V s^{-1} , 0.08 V s^{-1} , 0.09 V s^{-1} , 0.12 V s^{-1} .

En la figura 6a se muestra el gráfico de la corriente de pico anódico en función de la velocidad de barrido de potencial y es posible observar una tendencia lineal, lo cual en principio indicaría que el sistema es adsorptivo [6], sin embargo, en el gráfico el $\log i_{\text{pc}} = f(\log v)$, ver figura 6b, se observa una tendencia lineal cuya ecuación está dada por $\log i_{\text{pc}} = (0.56 \pm 0.02) \log(v) - (4.58 \pm 0.03)$, la ecuación de la recta presenta una pendiente de 0.56, lo cual indica que la transferencia de carga hacia el EPC es llevada a cabo por un proceso mixto [6].

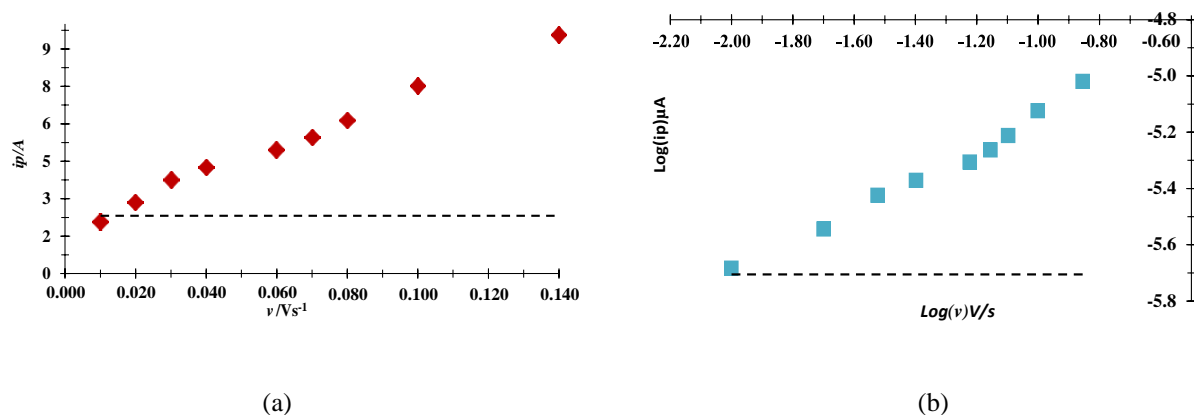


Figura 6. (a) Gráfico de $i_{pc} = f(v)$ y (b) gráfico $\log i_{pc} = f(\log v)$, contruidos a partir de la familia de VC's mostrados en la fig. 5.

3.1.3 Cuantificacion de Tc

Para llevar a cabo la cuantificación de la molécula de Tc sobre el EPC se obtuvo una familia de VC's de Tc a diferentes concentraciones. En la figura 7 se muestra la familia de VC's de Tc a pH 1.1. En el inserto de la figura 7 se muestra la curva de calibración de Tc a pH 1.1 la cual tiene una ecuación de $i_p = (0.088 \pm 0.001) [Tc] \mu A \mu M^{-1} - (0.002 \pm 0.012) \mu A$ con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.997$ y un limite de linealidad de concentración (0-19.90) μM .

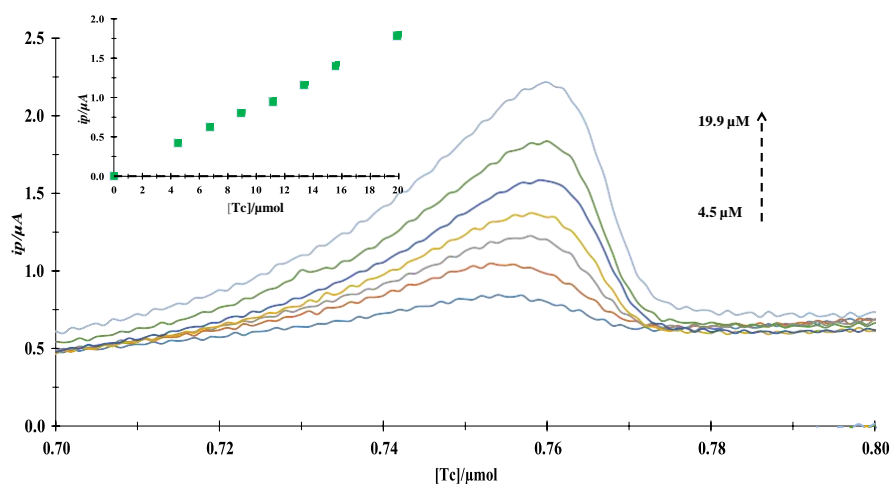


Fig. 7. Familia de VC's de Tc a diferentes concentraciones sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1 Vs^{-1} a pH 1.1. En el inserto se muestra el gráfico de $i_p = f([Tc])$.

A partir de la curva de calibración se pudieron determinar los parámetros de desempeño analítico [7-8], estos parámetros se presentan en la tabla 1 (límite de detección, LOD, límite de cuantificación, LOQ, sensibilidad); así mismo se presenta la comparación de los parámetros analíticos obtenidos con otras técnicas para la determinación de Tc. Es posible observar que el LOD reportado para Tc por HPCL formando complejo de oro es mayor al obtenido en este trabajo, por lo que el método propuesto sería una alternativa a los métodos de alto costo.

Tbala 1. Parámetros de desempeño analítico.

	Método	LOQ (μM)	LOD (μM)	Sensibilidad (μAμM ⁻¹)	Referencia
EPC	VC	(3.14 ± 0.36)*	(0.90 ± 2.58)*	(0.088 ± 0.001)*	Este Trabajo
UV-DNA/GCE P H=3.0	VC		0.27		[9]
Complejo de Tc-Au(III)	UV-Vis		0.74	0.0115	[10]
Complejo de Tc-Au(III)	HPLC		2.647	5.1985	[10]

*Parámetros de desempeño obtenidos en este trabajo con 6 repeticiones.

Así mismo cabe resaltar que este método para cuantificar y determinar Tc presenta un LOD y un LOQ que permite la determinación de Tc en alimentos siguiendo lo indicado por el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, (2020) [12].

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se realizó la caracterización y determinación de Tc en medio acuoso utilizando un EPC. Con el parámetro de desempeño analítico LOD, el electrodo de pasta de carbono ha mostrado resultados muy prometedores en la detección de Tc. El EPC tiene costes operativos considerablemente más bajos, una excelente repetibilidad y un límite inferior de detección en comparación al reportado por otras técnicas, con el cual resultó adecuado para la detección de tetraciclina en alimentos ya que cabe señalar que el valor de LOD se encuentra dentro de los límites máximos de residuos permitidos por el Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, (2020).

5. AGRADECIMIENTOS

MTRS y DSGH externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de cátedra 2159. KLG agradece el apoyo otorgado por el área de Química Analítica de la UAMI. También, JIG, MEPP, ARH, DSGH y MTRS agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] A.R Shalaby, A. Salama, *Food Chemistry*, **Volumen 124**, (2001), 1660-1666.
- [2] P. Masawat, J.M. Slater, *Sensor Actuat B*, **Volumen 124**, (2007), 127-132.
- [3] A. Mehran Mesgari, B.Hosseini, *Advanced Pharmaceutical Bulletin*, **volumen 1**, (2011), 34-39
- [4] A. Amat, S. Fantacci, F. Angelis, *Theor Chem Acc* (2012), 131.
- [5] S. Fernandes, L. Zaccarin, G. Oliveira, *Journal of Sensors*, (2021).
- [6] Z. Shakeel, W. Ademar, K. Sabir, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, (2021)
- [7] J.N. Miller, J.C. Miller, *Estadística y Quimiometría para la Química Analítica*, P.111-150, PEARSON EDUCACIÓN, Madrid, (2002)
- [8] A. Skoog, J. Holler, *Principios de análisis instrumental*, p.1-22, CENGAGE Learning Mexico, D.F, (2008).
- [9] A. Bard L. Faulkner, *ELECTROCHEMICAL METHODS*, Wiley, New York, (2000)
- [10] A. Yibara, G.E. Soyutemiza, *Food Additives and Contaminants: Part B*, **Volumen. 5**, (2012), 45-49
- [11] A.J. Abdulghani, H.H. Jasim, A.S. Hassan, *International Journal Analytical Chemistry*. **Volumen 18** (2013), 1-11
- [12] Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, (2020)

DETERMINACIÓN DE KETOPROFENO MEDIANTE VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA EN MEDIO ACUOSO

E. A. Cruz-González¹, N.M. González Solís¹, D. S. Guzmán-Hernández², M. Palomar-Pardavé³, S. Corona-Avedaño³, M. Romero-Romo³, Ma. T Ramírez Silva^{1*}

¹ Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, CP 09340, CDMX, Mexico.

² CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, CP 09340, CDMX, Mexico.

³ Universidad Autónoma Metropolitana Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo #180, Col. Reynosa-Tamaulipas, CP 02200, CDMX, Mexico

E-mail: dsguzman@conacyt.mx

RESUMEN

Se presenta la caracterización y cuantificación de ketoprofeno (KTP) en medio acuoso por voltamperometría cíclica (VC) sobre un electrodo de trabajo de pasta de carbono (EPC) y se determina el proceso de transferencia de carga al electrodo es por difusión con un valor de $D = (3.73 \pm 0.54) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. Finalmente se presentan los parámetros analíticos de cuantificación: límite de detención = $(24.44 \pm 9.83) \mu\text{M}$, límite de cuantificación = $(81.49 \pm 9.09) \mu\text{M}$ y sensibilidad = $(0.094 \pm 0.0034) \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1}$.

206

Palabras Clave: Voltamperometría ciclica, ketoprofeno, electrodo de pasta de carbono, constante de difusión .

1. INTRODUCCIÓN

El ketoprofeno (KTP), Fig. 1, es un antiinflamatorio no esteroideo (AINES) derivado del ácido propiónico (aril propiónicos) y se utiliza en el tratamiento del dolor e inflamación asociados con artritis reumatoide, osteoartritis, y para el alivio del dolor moderado de diferentes etiologías [1].

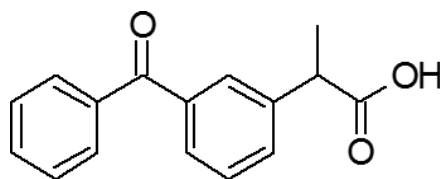


Figura 1. Estructura del ketoprofeno

De acuerdo con Ketoprofen Market [2], el consumo mundial del KTP en los próximos cinco años mantendrá una tasa de crecimiento del 1% por lo que es importante considerar su estudio tomando en cuenta que en el mundo occidental el consumo de AINES representa un mercado de más de 250 millones de personas y abarca un volumen de negocio anual de millones de euros en ventas farmacéuticas sin receta médica [3]. En el 2020 el mercado mundial del ketoprofeno estaba valuado en 33 millones de dólares con una expectativa de 38 millones de dólares para el 2026.

Algunos fármacos, dentro de los que se encuentran los AINES, han sido considerados como sustancias peligrosas de alta prioridad en las aguas superficiales, los sedimentos y el medio ambiente terrestre, razón por la que se incluyeron en las listas de vigilancia. El ketoprofeno es uno de los AINES de mayor consumo, incluso más que el diclofenaco en medicina humana y veterinaria, se considera un contaminante emergente ya que produce alteraciones o efectos negativos al ecosistema, principalmente marino, aun encontrándose reportado en concentraciones del orden de 10^{-11} M en ríos de todo el mundo [4]. En México se reporta la presencia de ketoprofeno con otros fármacos en diferentes fuentes de agua en la Ciudad de Tapachula, en aguas del río Catán, Texcuyupan y en la Laguna Barra de San Simón. Otros estudios evidencian

la presencia de ketoprofeno con otros fármacos en aguas superficiales de la Ciudad de México [5].

Debido a que el ketoprofeno sigue siendo utilizado por los beneficios que aporta al cuerpo humano y a que no se cuenta en el país con una cultura de desecho de medicamentos propia, se encuentra fácilmente en aguas residuales, ríos y otras fuentes por lo que en este trabajo se propone un método electroquímico para su determinación sobre un electrodo de pasta de carbono mediante voltamperometría cíclica con la finalidad de desarrollar metodologías que permitan mejorar su cuantificación y determinación en medio acuoso.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Sistema Electroquímico*

Todas las soluciones se prepararon con reactivos de grado analítico y agua desionizada. Ketoprofeno (Sigma Aldrich), ácido perclórico (J.T.Baker). Las soluciones se mantuvieron en una atmósfera de N₂ comprimido a una temperatura constante de 25 °C, así mismo, se evitó que las soluciones tuvieran incidencia de luz.

2.2. *Equipo*

El análisis por voltamperometría cíclica se llevó a cabo en un potenciostato Ivium Bassi en una celda típica de tres electrodos. Como electrodo de trabajo se utilizó un electrodo pasta de carbono (EPC) [6,7], un electrodo de referencia de Ag/AgCl saturado y como electrodo auxiliar un alambre de platino.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de KTP.

Se obtuvo el voltamperograma cíclico (VC) de KTP $363.23 \mu\text{M}$ en HClO_4 0.1 M a pH 1 sobre un electrodo de trabajo de EPC vs Ag/AgCl. Se inicia el barrido de potencial en un potencial de corriente nula de 0 V en dirección anódica a una velocidad de 0.1 Vs^{-1} .

En la Figura 2 se observa en línea punteada negra el VC del sistema blanco de HClO_4 0.1 M a pH 1 y en línea continua roja el VC de KTP el cual presenta un pico de reducción a -0.87 V .

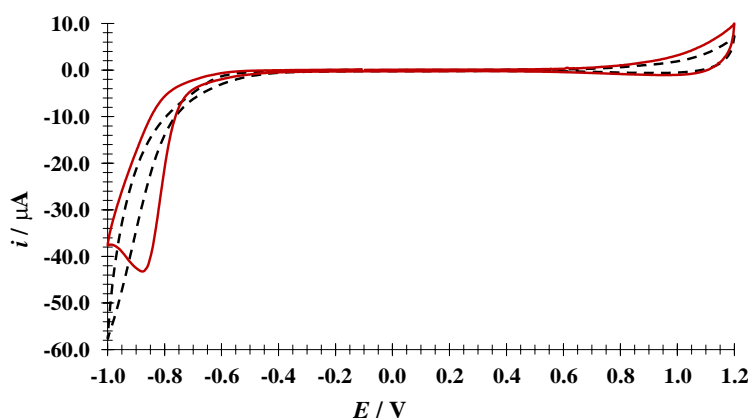


Figura 2. VC's de KTP $363.23 \mu\text{M}$ en HClO_4 0.1 M a pH 1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1 Vs^{-1} . Línea punteada sistema blanco, línea continua KTP.

Mediante un estudio donde se varía la ventana de potencial (E_λ) y la dirección de barrido de potencial (anódico y catódico) se tomaron los VC's de KTP $157.36 \mu\text{M}$ en HClO_4 0.1 M sobre el EPC, ver fig. 3. Los VC's se iniciaron en un potencial de corriente nula de -0.3 V a una velocidad de barrido de 0.1 Vs^{-1} . En la figura 3 se puede observar que el potencial de pico catódico se mantiene, ya sea al iniciar el barrido de potencial en sentido anódico como en sentido catódico, sin embargo, es posible apreciar que al iniciar el barrido de potencial en sentido anódico se favorece la formación del pico catódico por lo que se elige trabajar en una ventana de potencial de -1.0 a 0.0 V dirección anódica (Ver figura 3 (b)).

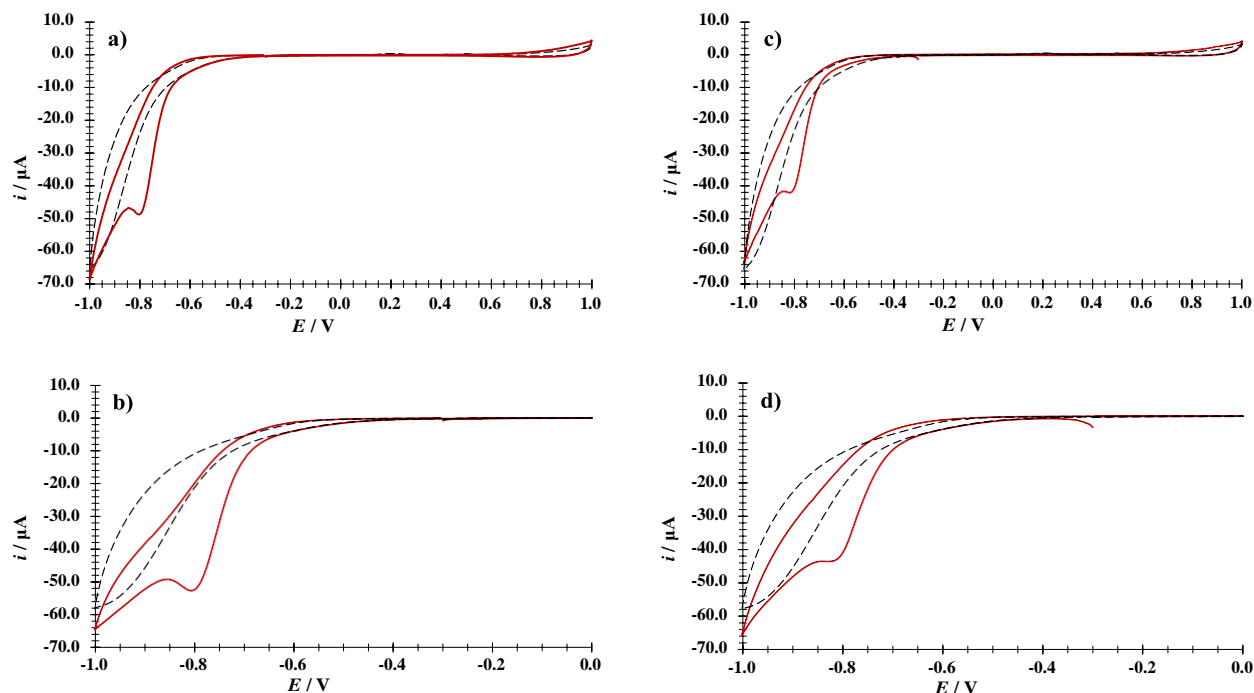


Figura 3. VC's de KTP 157.36 μM en HClO_4 0.1 M a pH 1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1 Vs^{-1} . (a) Dirección anódica de 1.0 a -1.0 V, (b) dirección anódica de 0.0 a -1.0 V, (c) dirección catódica de 1.0 a -1.0 V y (d) dirección catódica de 0.0 a -1.0 V. Línea punteada negra sistema blanco, línea continua roja KTP.

M. Ghoneim y A. Tawfik hablan sobre la reducción del KTP a $\text{pH} < 6$, donde se especifica que existe un intercambio de dos electrones. El KTP gana el primer electrón por la protonación del oxígeno del grupo carbonílico provocando que el carbono obtenga una carga negativa debido a un electrón libre en su estructura por lo que, posteriormente, vuelve a protonarse ganando el segundo e^- , convirtiéndose el KTP en ácido 2-(3-bencildol)-propanoico, ver figura 4 [8].

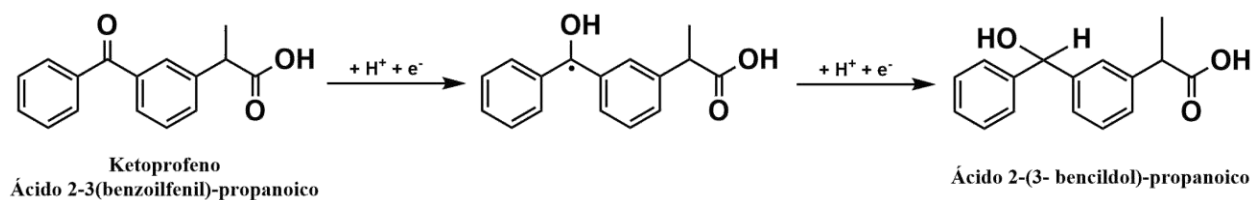


Figura 4. Esquema de la reacción de reducción de KTP.

3.2. Estudio de velocidades de barrido

Siguiendo el pico catódico de KTP se llevó a cabo un estudio de velocidades de barrido de potencial. En la figura 5 se muestran una familia de VC's de KTP 293.053 μM en HClO_4 0.1 M a pH 1 sobre el EPC, se inicia el barrido de potencial de corriente nula en -0.3 V, en dirección

anódica en una ventana de -1.0 a 0.0 V y se toman velocidades de barrido de potencial de 0.04 hasta 0.18 Vs⁻¹.

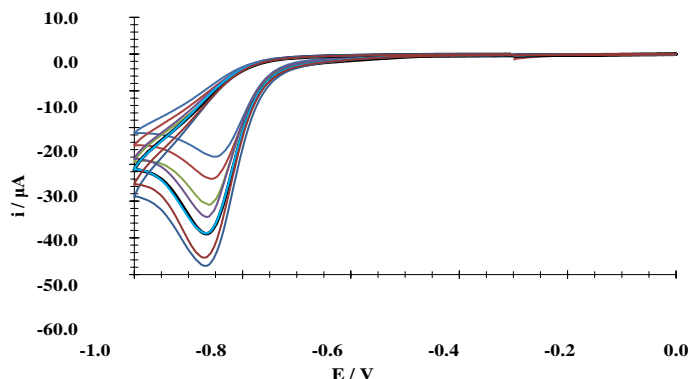


Figura 5. Familia de VC's de KTP 293.05 μM en HClO₄ 0.1 M sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.04, 0.06, 0.08, 0.1, 0.12, 0.14, 0.16 y 0.18 Vs⁻¹.

En la figura 6 (a) se muestran los gráfico de $i_{pc} = f(v^{0.5})$ y se observa que presenta una tendencia lineal con una ecuación $i_p = -(151.62 \pm 4.26) \mu A v^{-1/2} + (3.32 \pm 1.30) \mu A$, lo que indica que el sistema es difusivo [9], así mismo, se presenta el gráfico de $\log i_{pc} = f(\log v)$, ver figura 6 (b), se aprecia una tendencia lineal con una ecuación $\log i_p = (0.54 \pm 0.015) (\log v) + (2.19 \pm 0.016)$, la ecuación de la recta presenta una pendiente prácticamente de 0.5 confirmando que ocurre una transferencia de carga hacia el EPC por un proceso de difusión [9].

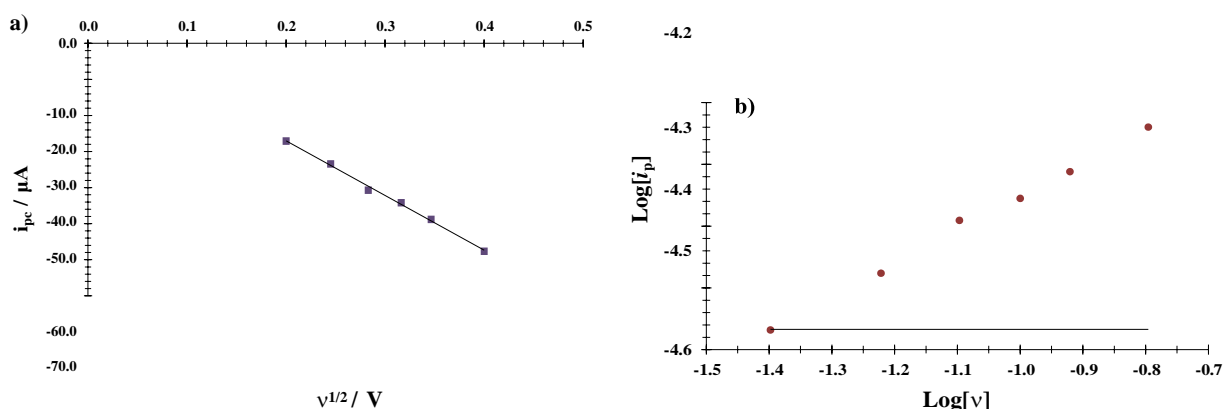


Figura 6. Gráficos (a) i_{pc} vs $v^{1/2}$ y (b) $\log i_{pc}$ vs $\log v$, obtenidos del sistema de la figura 4.

Como se menciona anteriormente, la reducción del KTP es un proceso irreversible en el que se involucran 2 electrones [8,10], este tipo de sistemas se apegan a la ecuación de Randles-Sevcik [11]:

$$i_p = (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} A C_o D^{1/2} v^{1/2} \quad (1)$$

Donde i_p es la corriente de pico, α es el coeficiente de transferencia de carga, A es el área del electrodo de trabajo, C_0 es la concentración del analito, D es la constante de difusión y ν es la velocidad de potencial de barrido. Con la ecuación 1 se determina el coeficiente de difusión obteniendo un valor de $D = (3.73 \pm 0.54) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$.

3.3. Cuantificación de KTP

Siguiendo el protocolo para validar un método de cuantificación [12], se obtuvieron los parámetros de desempeño analítico. En la figura 7 se muestra una familia de VC's de diferentes concentraciones KTP en HClO_4 a pH 1.

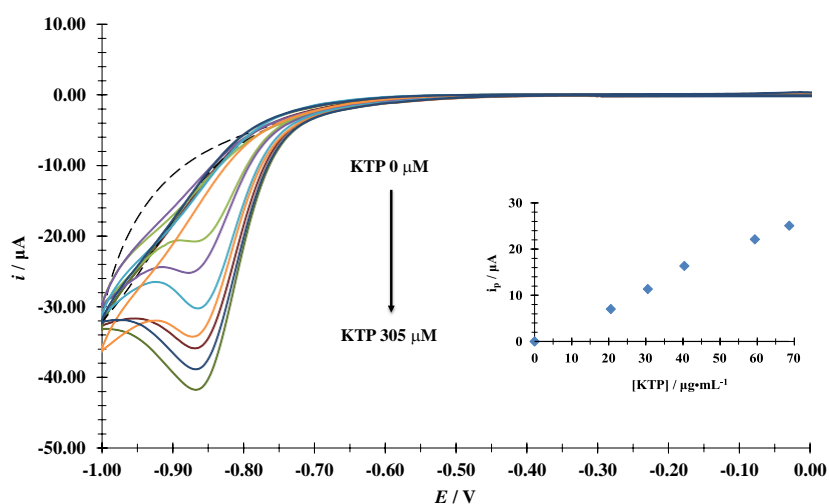


Figura 7. Familia de VC de KTP a diferentes concentraciones mostradas en la figura en HClO_4 0.1 M sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1 Vs^{-1} a pH 1.

Siguiendo la corriente de pico catódico de la figura 7, se obtuvo la curva de calibración (C.C) para KTP. En el inserto de la figura 7 se muestra la CC de KTP a pH 1 con ecuación de $i_p = (0.372 \pm 0.013) \mu\text{A}\cdot\text{mL} \mu\text{g}^{-1} [\text{KTP}] + (0.03 \pm 0.59)$ con un coeficiente de correlación de $R^2 = 0.995$.

A partir de la curva de calibración es posible determinar los parámetros de desempeño analítico de cuantificación [12] los cuales se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de desempeño analítico de cuantificación de KTP.

Sensibilidad	$(0.372 \pm 0.013) \text{ mL } \mu\text{g}^{-1}$
Límite de detección (LD)	$(6.21 \pm 2.49) \mu\text{g mL}^{-1}$
Límite de cuantificación (LC)	$(20.72 \pm 2.31) \mu\text{g mL}^{-1}$

En la tabla 2 se presenta la comparación del LD obtenido en este trabajo junto con los reportados en la literatura para la determinación de KTP en diversos medios con distintos pH. En la comparación de estos datos se aprecia que el LD obtenido en este trabajo es más bajo que el LD reportado por espectroscopia FTIR, y aunque no alcanza el LD obtenido por otras técnicas más sofisticadas es posible usar esta técnica para determinar el KTP en medicamentos en medio acuoso [16].

Tabla 2. Límites de detección del análisis químico experimental para KTP.

Método	KTP en medio:	LD / $\mu\text{g mL}^{-1}$	Referencia
Voltamperometría Cíclica / EPC	Acuoso	6.21±2.49	En este trabajo
Espectroscopia UV-Visible	NaHCO ₃ 1M	0.778 ± N.R	[13]
Inyección de flujo con detección de quimioluminiscencia	KMnO ₄ 10 ⁻⁴ M	0.0059 ± N.R	[14]
	H ₂ SO ₄ 10 ⁻³ M		
	Na ₂ SO ₃ 10 ⁻² M		
Espectroscopia FTIR	CCl ₄	237.6± 4.78	[15]

*N.R: No reportado.

1. CONCLUSIONES

Se caracterizó por medio de VC sobre un EPC a pH 1 la molécula de KTP se determinó que la molécula presenta un proceso de difusión en el que comparte 2 electrones con una constante de difusión $D = (3.73 \pm 0.54) \times 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$, así mismo, se obtuvieron los valores de desempeño analítico del KTP, siendo estos valores competibles con otras técnicas incluidas las propuestas por la USP 30 [16] para su determinación en fármacos en medio acuoso, lo cual indica que la voltamperometría cíclica es un método viable para la determinación de KTP.

2. AGRADECIMIENTOS

MTRS y DSGH externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de cátedra 2159, EACG agradece la beca para sus estudios de maestría 1116740, NMGS agradece el apoyo otorgado al área de Química Analítica de la UAMI. También, SCA, MEPP, MRR, DSGH y MTRS agradecen al SNI por la distinción otorgada

3. REFERENCIAS

- [1] R. R. Carranza, *Vademécum académico de medicamentos*, N.Pag., McGraw Hill, Ciudad de México, (2013).
- [2] Research Reports World, *The Official Network Of Prorodeo*, (2022).
- [3] J. Clària, *Medicina Integral*, **38**, 175, (2001).
- [4] J. Wang, S. Q. Zhao, M. Y. Zhang, B. S. He, *Chemosphere*, **194**, 450, (2018).
- [5] T. E. Félix-Cañedo, J. C. Durán-Álvarez, B. Jiménez-Cisneros, *Sci. Total Environ.*, **454-455**, 109, (2013).
- [6] M. T. Ramírez, M. E. Palomar, I. González, A. Rojas-Hernández, *Electroanalysis*, **7**, 184, (1995).
- [7] R. Martínez, M. T. Ramírez, I. González, *Electroanalysis*, **10**, 336, (1998).
- [8] M. M. Ghoneim, A. Tawfik, *Can J. Chem.*, **81**, 889, (2003).
- [9] D.K. Grosser, *Cyclic Voltametry: Simulation and Analysis of Reaction Mechanisms*, 43, VCH, New York, (1993).

- [10] A. Torrinha, M. Martins, M. Tavares, C. Delerue-Matos, S. Morais, *Talanta*, **226**, 1, (2021).
- [11] A. J Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications*. 236, John Wiley & Sons, Inc., USA.
- [12] A.C. Oliveri, F. Allegrini, *Anal. Chem.*, **86**, 7858 (2014).
- [13] A. A. Hassan, S. W. Shantier, E. A. Gad-Kariem, *Indo American Journal of Pharmaceutical Research*, **9**, 1865, (2019).
- [14] Y. Zhuang, H. Song, *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, **44**, 824, (2007).
- [15] A. M. Azeez, N. A. Fakhre, *Egyptian Journal of Chemistry*, **65**, 215, (2022).
- [16] United States Pharmacopeial Convention. *Farmacopea de los Estados Unidos de América*, 2715, Rockville, USA.

ESTUDIO ELECTROANALÍTICO DE METRONIDAZOL Y SU INTERACCIÓN CON DODECILSULFATO DE SODIO EN MEDIO ACUOSO.

J. H. Villanueva-Reynoso¹, M. T. Ramírez-Silva¹, S. Corona-Avenidaño², M. Palomar-Pardavé², A. Zafra-Roldan³, D. S. Guzmán-Hernández^{4*}

¹UAM- I, Depto de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, CDMX.

²UAM-A, Depto de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, 02200, CDMX

³Tecnológico Nacial de México, ITSTR, División de Ingeniería Mecánica, 74600, Puebla, México

^{4*} CONACYT-UAM- I, Depto de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, CDMX.

E-mail: dsguzman@conacyt.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización y determinación de metronidazol (MTZ) en presencia y ausencia de dodecilsulfato de sodio(SDS) mediante voltamperometría cíclica (VC), utilizando un electrodo de trabajo de pasta de carbon (EPC) en medio acuoso. Se determinó que la transferencia de carga al EPC en ausencia de SDS es difusivo con un $D = (2.991 \pm 0.106) \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$. mientras que en presencia de SDS es adsortivo. Se muestra que en presencia de SDS se mejoran los parametros analíticos de cuantificación: LD = $(3.965 \pm 1.459) \mu\text{M}$, LC = $(13.219 \pm 1.393) \mu\text{M}$ y una sensibilidad de $(0.233 \pm 0.002) \mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$.

Palabras Clave: Metronidazol, Dodecilsulfato de sodio, Voltamperometría cíclica, electrodo de pasta de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

El MTZ, ver figura 1, es un agente sintético antibacteriano y antiparasitario. Se encuentra clasificado dentro de la clase de nitroimidazoles, sustituido en Carbono -1, -2 y -5 con grupos 2-hidroxietilo, nitro y metilo, tiene una solubilidad de 1 mg/mL a 20° C, se usa para tratar infecciones causadas, por bacterias anaerobias y protozoos[1]. Debido a sus propiedades médicas que posee es ampliamente recetado y administrado, sin embargo, del 60 al 80 % es desechado por la orina y del 6 al 15 % por las heces[2]. Una vez administrado puede ser excretado sin sufrir transformación. Esto ha provocado la presencia y acumulación de este fármaco dentro de aguas residuales y de consumo humano causando efectos adversos para los seres humanos (resistencia bacteriana) y el entorno ecológico. Se han encontrado concentraciones (40 a 112) ng/L de MTZ en plantas de tratamiento de aguas hospitalarias y residuales[3].

Debido a lo descrito anteriormente en este trabajo se presenta la caracterización y cuantificación electroquímica de MTZ por la técnica de voltamperometría cíclica (VC) sobre un electrodo de pasta de carbono (EPC) en presencia y ausencia de dodecilsulfato de sodio (SDS) en medio acuoso.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1.1. Reactivos y equipo

Todos los reactivos son grado analítico, MTZ (Sigma), SDS (sigma), ácido perclórico (J.T. Baker); las soluciones fueron preparadas con agua desionizada. Durante el experimento, las soluciones de MTZ en la celda se mantuvieron en atmósfera inerte de nitrógeno, protegidas de luz y a temperatura constante.

El agua se obtuvo de un desionizador Milli-Q (Millipore) con resistividad de 18.0 MΩ. Electrodo de pH /Sension+ 5014T (HACH). Se utilizó un potencióstato AUTOLAB con una celda convencional de tres electrodos: Electrodo de platino (contraelectrodo), Ag/AgCl (electrodo de referencia) y electrodo de pasta de carbono (electrodo de trabajo).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización electroquímica.

En la figura 1, se presenta la molécula de MTZ, la cual muestra un proton ácido, asociado al valor de pKa 2.5 [4]. En este trabajo se mantiene el sistema de análisis a pH 1.1 para asegurar el predominio de la especie neutra de MTZ.

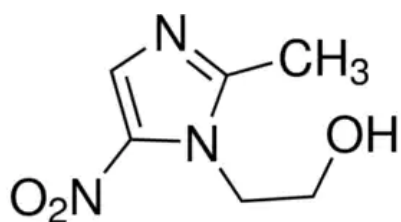


Figura 1. Metronidazol.

Se obtuvo el VC de MTZ 141.23 μM a pH 1.1 (figura 2, línea continua roja) a una velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} . Se inició el barrido de potencial en -0.1 V (potencial de corriente nula) en una ventana de potencial de trabajo -0.9V a 1 V en dirección anódica. Es posible observar un pico de reducción en -0.44 V. No se observa ningún pico de oxidación.

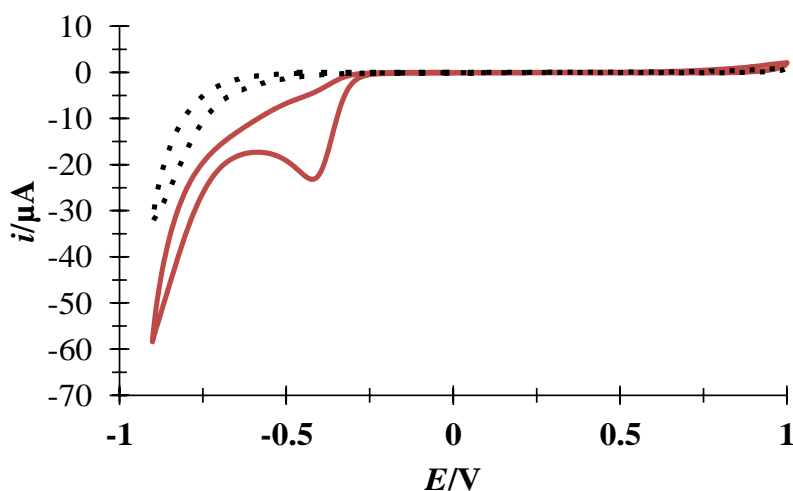
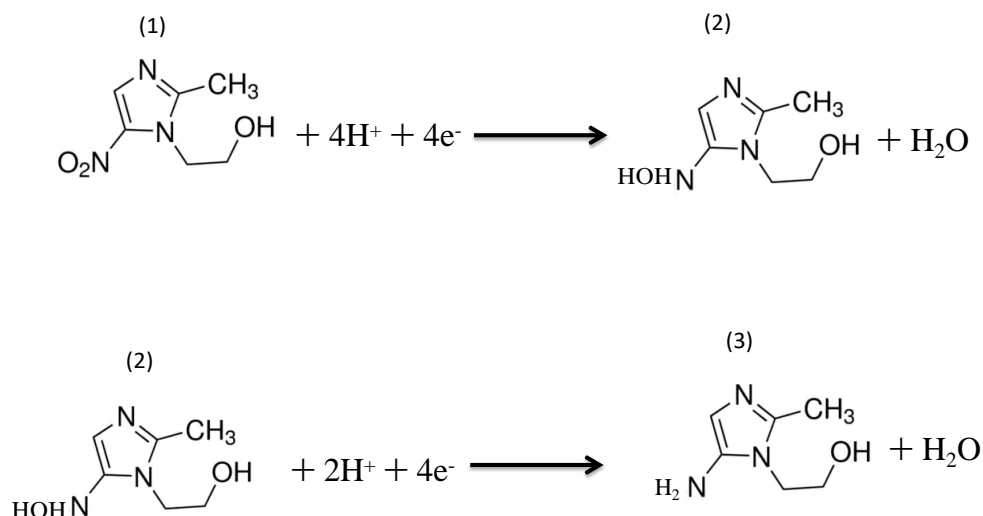


Figura 2. VCs de MTZ 141.23 μM pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1V s^{-1} . Línea continua roja MTZ, línea punteada negra blanco HClO4 0.1 M

En la literatura se encuentra reportado que la molécula de MTZ presenta una reducción en la que participan 4 electrones (e^-) del grupo NO_2 , (1), el cual se transforma en una hidroxilamina (2) al perder los $4e^-$ seguido de una reducción de $2e^-$ de la hidroxilamina transformándose en una

amina(3). De acuerdo con el mecanismo de David I Edwards para la electroreducción de compuestos aromáticos y compuestos nitroheteroaromáticos se propone el mecanismo de reacción[5], esquema 1.



Esquema 1. Mecanismo de reducción de la molécula de MTZ a pH 1.1.

Para conocer el tipo de proceso de transferencia de carga hacia el EPC, se lleva a cabo un estudio de velocidades de barrido de potencial. En la figura 3(a), se presenta una familia de VC's de MTZ 141.23 μM a diferentes velocidades de barrido de potencial (0 a 0.16) Vs^{-1} . Se grafica el logaritmo de la corriente de pico catódico (i_{pc}) en función del logaritmo de la velocidad (v) la cual presenta una tendencia lineal con ecuación $i_{pc} = (0.520 \pm 0.011) \mu\text{A}(\text{Vs}^{-1}) + (2.831 \pm 0.056) \mu\text{A}$ con $r^2 = 0.997$. Su pendiente $0.520 \mu\text{AVs}^{-1}$ indica que el proceso está controlado por difusión [6], ver figura 3(b).

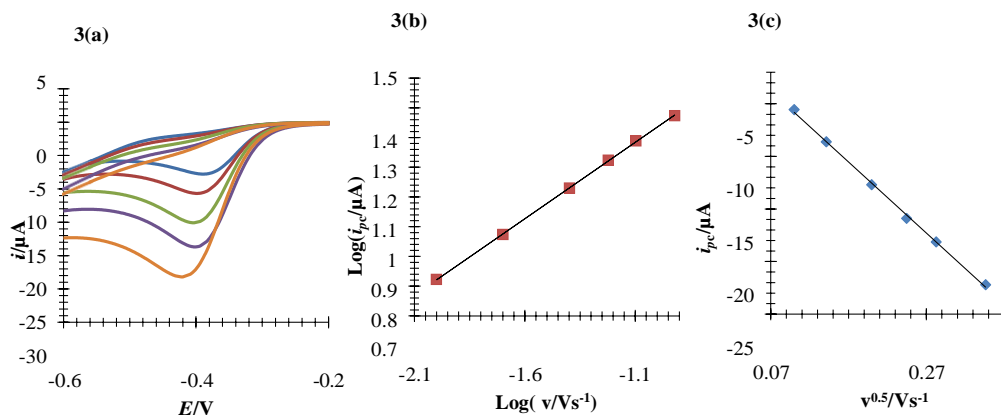


Figura 3. (a) VCs de MTZ 141.23 μM pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a diferentes velocidades de barrido de potencial (0-0.16) Vs^{-1} , (b) Gráfica del $\log(i_{pc}) = f \log(v)$, (c). Gráfica $i_{pc} = f(v)^{0.5}$

Para un proceso electroquímico a 25°C controlado por difusión se tiene la ecuación de Randles-Sevcik, ecuación 1 [6].

$$i_p = (2.99 \times 10^5) n^{3/2} A C_o^* D_o^{1/2} v^{1/2} \quad \text{Ec. 1}$$

Donde i_p es la corriente de pico catódico o anódico en Ampere, n es el número de electrones, A es el área del electrodo de trabajo en cm^2 , C_o es la concentración del analito en mol/cm^3 y D_o es la constante de difusión y presenta unidades de cm^2s^{-1} .

Se grafica $i_{pc}=f(v^{0.5})$ a partir de los VCs presentados en la figura 3(a) y se obtiene la ecuación $i_{pc} = (-6.753 \pm 0.121) \times 10^{-5} \text{ A}(\text{Vs}^{-1}) + (9.46 \pm 2.84) \times 10^{-7} \text{ A}$, $r^2 = 0.998$, ver figura 3(c). Con el valor de la pendiente obtenido del gráfico de $i_{pc}=f(v^{0.5})$ y los 6 electrones que se reportan se calcula D usando la Ec.1 dando un valor $D = (2.991 \pm 0.106) \times 10^{-6} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$

3.1.1. Caracterización en presencia de SDS.

El dodecilsulfato de sodio (SDS) es comúnmente utilizado para solubilizar y estabilizar algunos fármacos, así como también para mejorar parámetros analíticos de cuantificación. Con la finalidad de mejorar la señal analítica del MTZ se propone el uso de SDS. El SDS se caracteriza por adsorberse en superficies e interfaces reduciendo la tensión superficial, cuando en un sistema la tensión superficial llega a un valor mínimo o crítico se forman estructuras bien ordenadas y definidas las cuales se nombran micelas. Cuando hay un cambio de pendiente al graficar la respuesta de una propiedad física en función de la concentración de SDS es posible determinar la concentración micelar crítica (CMC)[7]. Para determinar la CMC de SDS en el sistema de MTZ se lleva a cabo la determinación por VC. En la figura 4(a), se presenta una familia de VCs para MTZ 87.27 μM a diferentes concentraciones de SDS (0 a 1.95 mM). Se observa el pico catódico de MTZ sin SDS en el potencial -0.442 V y se recorre hacia potenciales más oxidativos formando un nuevo pico en -0.25 V conforme aumenta la concentración de SDS. En la figura 4(b), se presenta el gráfico de la $i_{pc} = f([\text{SDS}])$, se observa la intersección de dos pendientes, lo que indica el valor de la concentración micelar crítica (CMC) de 0.95 mM.

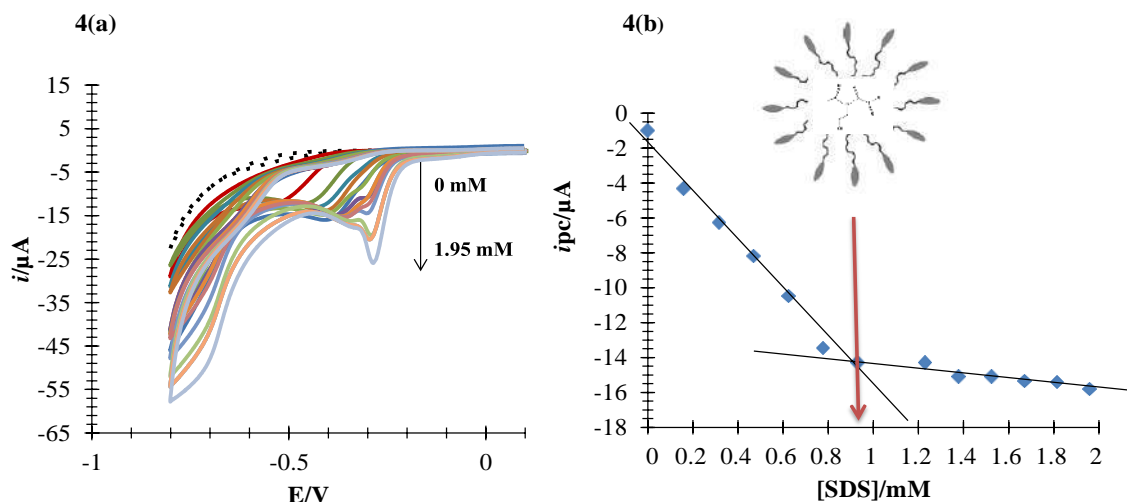


Figura 4.(a) VC's de MTZ 87.27 μM pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1V s^{-1} .(b) Gráfica $i_{pc}=f[\text{SDS}]$

Una vez encontrada la CMC, se lleva a cabo la caracterización electroquímica de MTZ en presencia de SDS.

En la figura 5 se presenta en línea continua el VC del MTZ 141.23 μM en presencia de SDS 1.39 mM a una velocidad de barrido de potencial 0.1Vs^{-1} a pH 1.1, en este VC es posible observar la formación un pico catódico muy bien definido en un potencial de -0.25V . En línea punteada se presenta el VC de SDS 1.39 mM en ausencia de MTZ. Cabe resaltar que las señales que presenta el sistema de SDS a pH 1.1 no interfiere con la señal de pico catódico de MTZ.

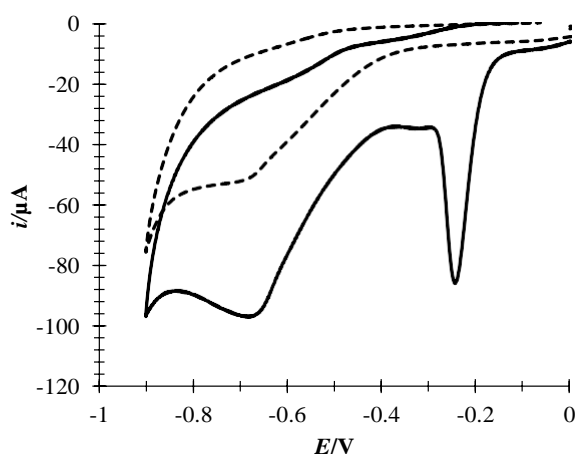


Figura 5 VC de MTZ 141.23 μM / SDS 1.39 mM, pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a 0.1V s^{-1} . Línea continua MTZ en presencia de SDS, línea punteada SDS 1.39mM pH 1.1.

Con la finalidad de conocer si el SDS modifica el proceso de transferencia de carga hacia el EPC, se obtiene una familia de VC's de MTZ 141.1 μM en presencia de SDS 1.39 mM a diferentes velocidades de barrido de potencial (0.01 a 0.1) Vs^{-1} , en una ventana de potencial de -0.6 V a 0.1 V, ver figura 5(a). Al graficar el $\log(i_{pc})$ en función del $\log(v)$, se presenta la ecuación $i_{pc} = (0.969 \pm 0.037) \mu\text{A} (\text{Vs}^{-1})^{0.5} + (2.831 \pm 0.056) \mu\text{A}$, con R^2 de 0.995 donde la pendiente es prácticamente 1, lo que indica que el proceso está controlado por adsorción[6], ver figura 5(b).

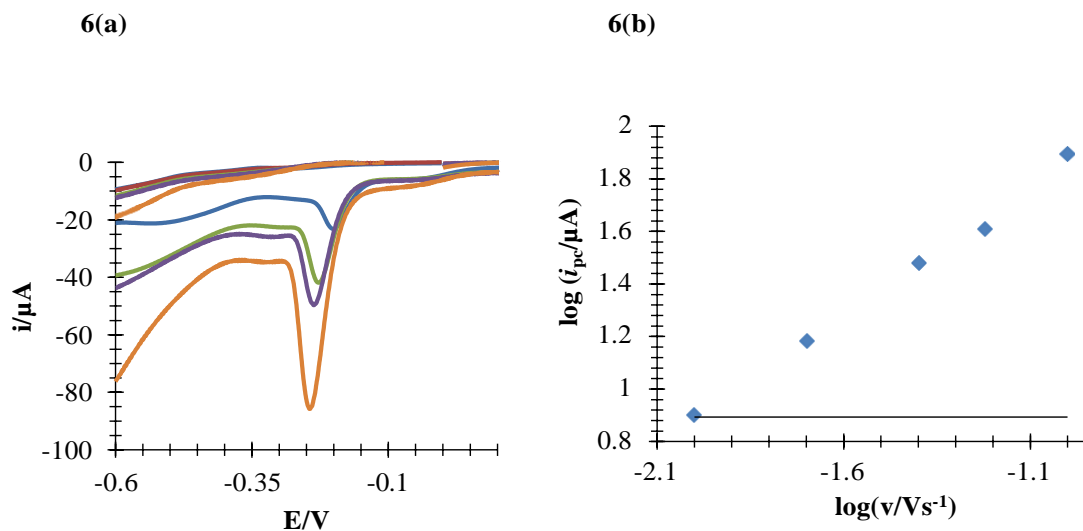


Figura 6. (a).VC's de MTZ 141.23 μM , pH 1.1 y 1.39 mM SDS, sobre un EPC vs Ag/AgCl a diferentes velocidades de barrido de potencial (0-0.16) Vs^{-1} , (b) Gráfica del $\log(i_{pc})=f \log(v)$.

3.1.2. Cuantificación de MTZ en presencia y ausencia de SDS

En la figura 7(a) se muestra una familia de VC's de MTZ a diferentes concentraciones (0 a 108.51 μM) en ausencia de SDS a 0.1 Vs^{-1} , se observa que aumenta la corriente de pico catódico en -0.44 V conforme aumenta la concentración de MTZ. Mientras que en la figura 7(b) se presenta una familia de VC's a diferentes concentraciones de MTZ en presencia de SDS 1.39 mM, se observa el incremento del pico catódico en -0.25 V conforme incrementa la concentración de MTZ. Es posible apreciar que el pico de corriente catódica dobla el valor de corriente comparado con el valor de corriente en ausencia de SDS.

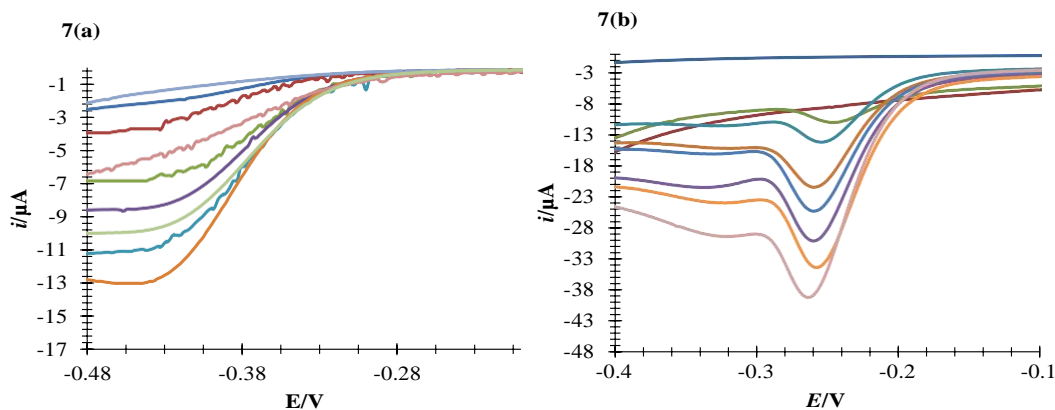


Figura 7. Familias de VC's a 0.1Vs^{-1} , pH 1.1 sobre un EPC vs Ag/AgCl a diferentes concentraciones. (a) VC's de MTZ en ausencia de SDS. (b) VCs de MTZ, en presencia de SDS 1.3 mM.

En la figura 8 se presentan los gráficos de corriente de pico en función de la concentración de MTZ en ausencia de SDS (8a) y en presencia de SDS (8b). Es posible observar que ambas curvas presentan una tendencia lineal, en la tabla 1 se presenta la ecuación de la recta obtenida para cada curva; sin embargo se observa en la tabla 2 que la presencia de SDS mejora el límite de detección (LD), el límite de cuantificación (LC) y la sensibilidad aumenta.

Tabla 1. Ecuaciones de curvas de calibración obtenidas a partir de la familia de VC's obtenidas de la figura 7.

MTZ	Función	R2
En ausencia de SDS	$i_{pc} = (0.128 \pm 0.002) \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1} [\text{MTZ}] + (0.176 \pm 0.2) \mu\text{A}$	0.997
En presencia de SDS	$i_{pc} = (0.233 \pm 0.002) \mu\text{A}\mu\text{M}^{-1} [\text{MTZ}] + (0.032 \pm 0.2) \mu\text{A}$	0.998

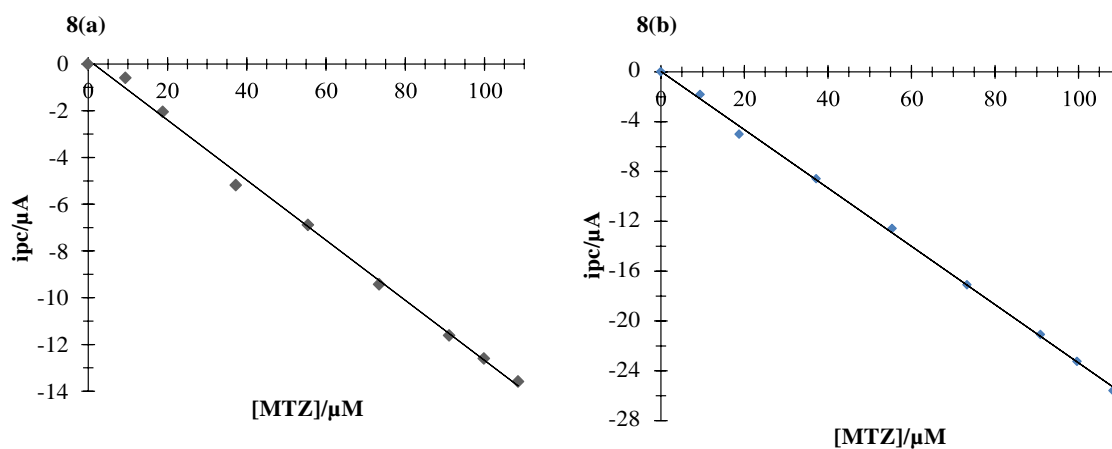


Figura 8. Gráficos de $i_{pc} = f[\text{MTZ}]$. (a) en ausencia de SDS. (b) en presencia de SDS 1.39 mM.

En la tabla 2 se presenta la comparación LD y LC que se obtuvieron en este trabajo junto con otros trabajos reportados en la literatura para la determinación de MTZ en distintos medios y electrodos de trabajo pero con la misma técnica de VC. Se observa que el LD y la sensibilidad obtenido en este trabajo en presencia de SDS dan valores cercano al que se obtiene con el electrodo modificado con película de bismuto.

Tabla 2. Parámetros de desempeño analítico de cuantificación de MTZ.

Método	Sensibilidad ($\mu\text{A} \cdot \mu\text{M}^{-1}$)	Límite de detección (LOD) (μM)	Límite de cuantificación (LC) (μM)	Coefficiente de correlación (R ²)	Referencia
VC/EPC					En este
(En Ausencia de SDS).	0.128 ± 0.002	7.081 ± 2.476	23.606 ± 3.639	0.997	trabajo
VC/EPC					En este
(En presencia de SDS).	0.233 ± 0.002	3.965 ± 1.459	13.219 ± 1.393	0.998	trabajo
VC/Micro disco de fibra de carbono.	$1.50 \pm \text{NR}$	$0.5 \pm \text{NR}$	$1 \pm \text{N.R}$	0.998	[8]
VC/Electrodo de película de bismuto.	$0.388 \pm \text{NR}$	$2.94 \pm \text{NR}$	N.R	0.993	[9]

*N.R: No reportado.

4. CONCLUSIONES

Se caracterizó la molécula de MTZ por VC sobre un EPC en ausencia de SDS y por primera vez en presencia de SDS. Se determina que la molécula de MTZ, en ausencia de SDS, presenta un proceso difusivo en la que se comparten 6 electrones con un coeficiente de difusión $D = (2.991 \pm 0.106) \times 10^{-6}$, mientras que en presencia de SDS la molécula presenta un proceso adsorptivo, así mismo, se obtuvieron los parámetros de desempeño analíticos para MTZ en presencia y ausencia de SDS sobre un EPC en medio acuoso.

5. AGRADECIMIENTOS

MTRS y DSGH externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de cátedra 2159, JHVR agradece el apoyo otorgado por el área de Química Analítica de la UAM-I. También, SCA, MEPP, DSGH y MTRS agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Bendesky and D. Meñendez. *facultad de medicina UNAM*, **44**, p. 256, (2001).
- [2] L. Dobiáš and M. Černá, *Mutation Research*, **317**, p 177, (1994).
- [3] J. Gómez and M. Petrovic, *Journal of Chromatography* , **1114(2)**, p.224, (2006).
- [4] G. Gualberto, C. Renato and P. Radaelli, *The Research Laboratories of Lepetit* , **24** p.864, (1964).
- [5] D I Edwards, *Biochemical Phurmac*, **35**, p. 5358, (1986).
- [6] A. Bard, J. Allen.and R. Larry, *Electrochemical methods: fundamentals and applications*, p. 127-305, John Wiley & Sons, Texas Austin, (2022).
- [7] P. Mukerjee, K.J. Mysels. *Critical micelle concentrations of aqueous surfactant systems*, National Standard reference data system, North Carolina, (1971).
- [8] P.N. Bartletta, E. Ghoneim, *Talanta*, **66**, p 869, (2005).
- [9] K. Asadpour-Zeynali, M.R. Majidi, P. Najafi-Marandi, *chinese chemical society*, **60**, p.1253, (2013).

DETERMINACIÓN DE BUDESONIDA, CORTICOIDE UTILIZADO EN TRATAMIENTO DE LA COVID-19, MEDIANTE SENSOR ELECTROQUÍMICO DE PASTA DE CARBONO MODIFICADO CON β -CICLODEXTRINA.

EA-P12

J. A Hernández Raymundo¹, P. Balderas Hernández^{2*}, G. Roa Morales², C. E Barrera Díaz².

¹ Facultad de Química, Universidad Autónoma del Estado de México
Avenida Paseo Tollocan S/N, C.P 50120 Toluca, México

² CCIQS UAEM-UNAM; Carretera Toluca-Atacomulco Km 14.5, Toluca, Estado de México,
C.P. 50200, México

E-mail: jose_alan28@outlook.com

RESUMEN

En este trabajo se construyó un sensor electroquímico para la evaluación y determinación de la budesonida (BD); glucocorticoide potente, que en pacientes con asma y EPOC disminuye la inflamación de las vías aéreas [1] además de ser predictor de una menor susceptibilidad a la infección por SARS-CoV-2 y por disminuir la morbilidad por COVID-19 [2].

El sensor electroquímico se desarrolló mediante electropolimerización de la β -ciclodextrina sobre la superficie del electrodo de pasta de carbono (CPE) y mediante adición directa de β -CD en la mezcla de la pasta para fabricar los electrodos ; la caracterización del electrodo de pasta de carbono modificado con la β -ciclodextrina (CPE β -CD) se llevó mediante Voltamperometría Cíclica (CV) y Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) ambas técnicas demostraron la formación de la película como resultado de la polimerización de la β -CD sobre la superficie del electrodo.

El comportamiento electroquímico y determinación del corticoide se llevó a cabo por las técnicas de Voltamperometría Cíclica (VC) y Voltamperometría de Onda Cuadrada (SWV) respectivamente.

Palabras Clave: Budesonida, β -ciclodextrina, Voltamperometría Cíclica, Voltamperometría de Onda Cuadrada

1. INTRODUCCIÓN

La budesonida es un glucocorticoide potente, no halogenado, utilizado en el tratamiento y manejo del asma, EPOC, trastornos de la piel como alergias, rinitis alérgica y enfermedad inflamatoria intestinal [1]. Es selectivo para los receptores glucocorticoides sobre mineralocorticoides; inhibe la liberación de Factor de Necrosis Tumoral- α inducida por lipopolisacáridos de las células mononucleares de la sangre periférica humana [3].

Además de los efectos antiinflamatorios, se ha demostrado que ejerce una actividad antiviral in vitro contra la infección por rinovirus humano mediante la activación de la autofagia mediante el enriquecimiento de especies reactivas de oxígeno [4] también reduce el efecto citopático de las células infectadas con el síndrome respiratorio de Oriente Medio (MERS)-CoV [5]. Un estudio adicional informó un efecto inhibitorio de la budesonida en combinación con glicopirronio y formoterol contra el coronavirus humano estacional (HCoV)-229E [6].

Tiene fórmula empírica $C_{25}H_{34}O_6$, conocido químicamente como 11 β ,21-dihidroxi-16 α ,17 α -(butilidenebis(oxy))pregna-1,4-dieno-3,20-diona, con un peso molecular de 430.5 g/mol, punto de fusión de 224°C (224-226°C). Se trata de un polvo fino blanco; prácticamente insoluble en agua, libremente soluble en cloroformo y diclorometano, escasamente soluble en alcoholes y soluble en acetona. El fármaco tiene un coeficiente de partición (Log P) de 1,9-2,4 y tiene un valor de pKa de 13.75 ácido más fuerte [7].

En recientes estudios se realizaron evaluaciones de tecnología sanitaria para evaluar la probable respuesta inhibitoria contra SARS-CoV-2. Observaciones recientes de Ramakrishnan et al. sugieren que la budesonida corticosteroide inhalado reduce los tiempos de recuperación clínica y previene la progresión y el deterioro clínico durante la infección leve por COVID-19 [8]. En pacientes con COVID-19 confirmado, síntomas leves y que pueden usar dispositivos inhaladores, se encontró que los corticosteroides inhalados probablemente reducen el criterio de valoración combinado de ingreso al hospital o muerte y aumentan la resolución de todos los síntomas iniciales en el día 14 [9].

Con este método se busca dilucidar el comportamiento electroquímico de la BD y a partir de ello hacer un análisis electroanalítico, dado que estos métodos tienen alto grado de simplicidad, bajo costo y tiempo de análisis relativamente corto en comparación con otras

técnicas analíticas como lo son HPLC [10][11], TLC-UV Vis[12], LC-MS/MS[13][14], que son las reportadas para análisis del fármaco.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

El sistema utilizado para llevar a cabo los experimentos consistió en una celda electroquímica convencional para tres electrodos; el electrodo de referencia Ag/AgCl (3 M KCl), una barra de grafito como contraelectrodo y el electrodo de trabajo construido a base de pasta de carbono (CPE) a) modificado con β -CD; mediante adición directa (5%) y por modificación electroquímica. b) sin modificar.

El medio electrolítico de soporte elegido fue HClO_4 1M, preparado utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua destilada. Todas las corridas experimentales se llevaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.



Figura 1. Celda electroquímica con sistema de 3 electrodos

2.1.2. Preparación de Electrodos de trabajo

El tratamiento electroquímico se llevó a cabo usando los CPE, $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ como electrodos de trabajo; se prepararon mezclando homogéneamente los componentes con relación másica 1:1

(aceite mineral y grafito); esta mezcla después se empaquetó dentro un cilindro de PVC donde se estableció el contacto eléctrico con una varilla de cobre.

Los electrodos de trabajo destinados para la caracterización electroquímica de la budesonida no llevaron tratamiento adicional, su composición solo fue la pasta preparada.

Para modificar los electrodos mediante electropolimerización se preparó una solución 0.01 M de β -CD que permitió la formación de la película en la superficie del electrodo después de realizar 28 ciclos de potencial 1350 a -850 mV con velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 2 muestra la caracterización del proceso de electropolimerización de la β -CD por adherencia de la ciclodextrina sobre la superficie del electrodo; la modificación de CPE con CD está ligada a las interacciones de los grupos polares, principalmente los grupos primarios del OH del CD con la superficie del sustrato, la cual parece ser favorecida por la perturbación potencial cíclica, esto se hace evidente con el crecimiento en la corriente de cada pico tras el paso de cada ciclo, ya que con la polimerización se permite ampliar la señal electroquímica [15].

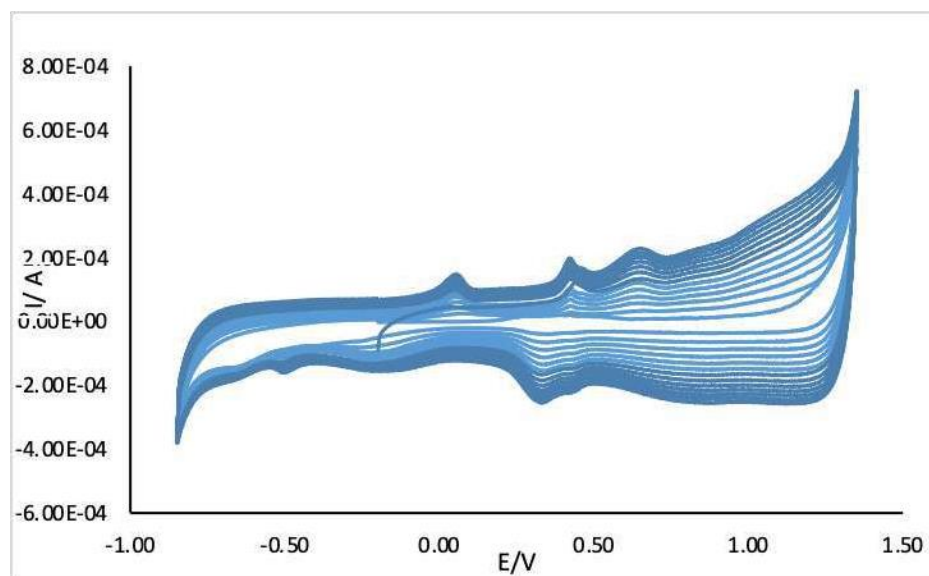


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos para el sistema CPE en 0.01 M β -CD con rango 1350 a -850 mV, $\nu=0.1$ Vs⁻¹ con ($E_{i=0}$) = 0.2 V (28 ciclos)

Para llevar a cabo una comparación en la respuesta de los electrodos con β -CD, se fabricaron CPE a los que se adicionó la ciclodextrina en una proporción 5% del peso total de la

mezcla de grafito y lujol; para caracterizarlos y observar la presencia del acomplejante se realizaron VC donde se observaron claramente los picos catódicos y anódicos de la β -CD.

En el desarrollo del método para identificar la huella electroquímica de la budesonida se realizaron voltamperometrías cíclicas con el CPE desnudo y posteriormente con el CPE $_{\beta}$ -CD.

Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la figura 3. donde se aprecia un pico catódico (r_1) ($E=-865$ mV) asociado al proceso de reducción que sigue la molécula de budesonida, Lo característico de tal pico es su desplazamiento hacia potenciales menos negativos, lo que refleja una acción de la β -CD sobre la respuesta electroquímica del glucocorticoide, esto se asocia a la posible formación de un complejo de inclusión [15].

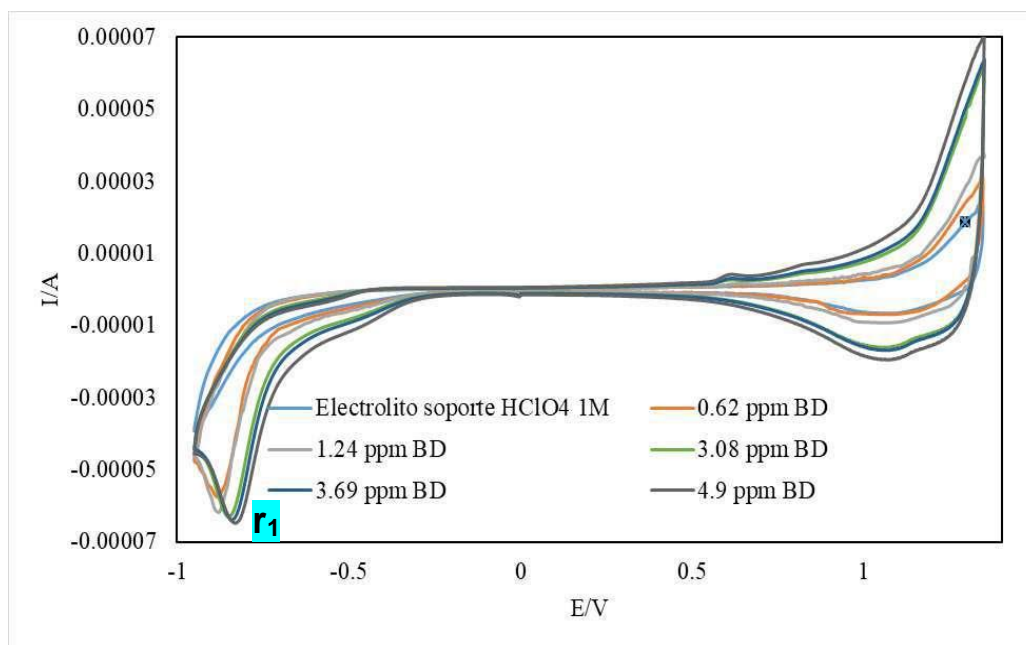


Figura 3. Voltamperogramas Cíclicos con CPE $_{\beta}$ -CD/HClO $_4$ 1M. Intervalo de potencial -900 – 1350 mV, $\nu=0.1$ Vs $^{-1}$

Con el propósito de evaluar la respuesta analítica del electrodo modificado CPE $_{\beta}$ -CD(5%) en la detección de BD, se realizó un análisis mediante SWV en un intervalo de potencial de -0.75 a -0.95 V.

Como se observa en la figura 4, el pico catódico se desplaza a potenciales menos negativos, asociado a la inclusión del corticoide en la CD; por lo anterior se reporta la linealidad del método contemplando el área bajo la curva (carga eléctrica, Q) en función de la concentración de BD, existiendo una excelente correlación que se muestra en la curva de calibración de la figura 5.

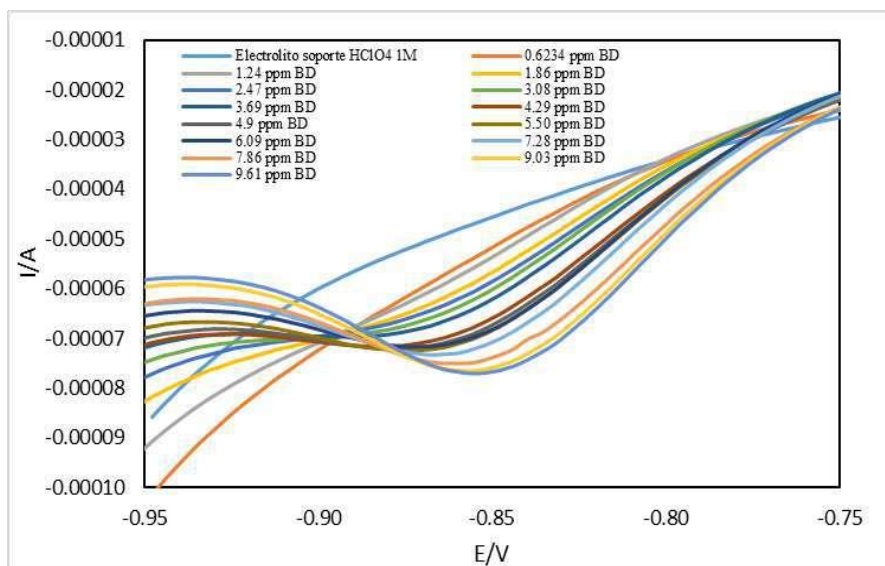


Figura 4. Cuantificación de Budesonida mediante SWV con CPE $_{\beta}$ -CD/HClO $_4$ 1M. Intervalo de potencial -900 – 1350 mV, $\nu=0.1$ Vs $^{-1}$

A partir de los resultados obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4 se construyó un gráfico de carga eléctrica (Q) en función de la concentración de Budesonida, obteniendo la ecuación (1); el gráfico 5 contempla distintas concentraciones en intervalo de 4.29 - 9.61 ppm BD

Ecuación (1) $Q(C)=0.0064c(\mu\text{g mL}^{-1}) - 0.0053$ ($r^2 = 0.9975$; $n = 8$)

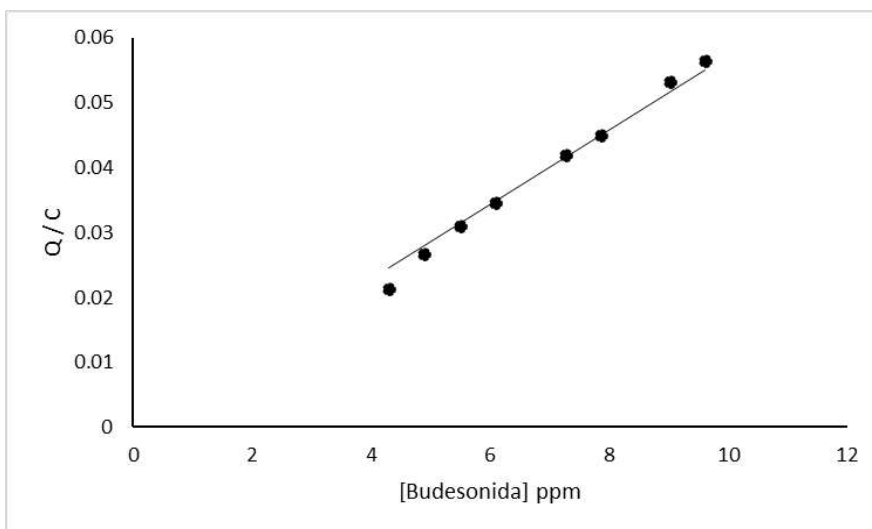


Figura 4. Curva de calibración del electroanálisis del corticoide en intervalo de 4.29 - 9.61 ppm BD. ($r^2 = 0.9975$; $n = 8$)

Con el fin de verificar la aplicabilidad del método SWV del CPE β -CD(5%) en el análisis de muestras farmacéuticas, se determinó la cantidad de BD en la suspensión comercial para nebulización budesonida de AMSA[®] Laboratorios que contenía 0.500 mg/ 2mL.

El análisis se hizo por triplicado analizando el contenido total del medicamento, donde finalmente se corroboró que la cantidad determinada era la establecida en el marbete del producto; en la Tabla 1 se encuentran las cantidades adicionadas y determinadas del corticoide.

El contenido de BD de la formulación farmacéutica se calculó a partir de la ecuación (1) de la regresión lineal obtenida. Los resultados de los ensayos indicaron que la interferencia de la matriz de excipientes era insignificante para la determinación del glucocorticoide por el método propuesto.

Tabla I. Determinación de Budesonida

Muestra	Cantidad de BD (mg)	Cantidad de BD determinada (mg)	DESV.EST
1	0.500 mg	0.517906	0.01266
2	0.500 mg	0.51562	0.01104
3	0.500 mg	0.50746	0.00528

4. CONCLUSIONES

Mediante este trabajo se analizó la influencia de la modificación de los CPE con β -CD, lo que permite potenciar la señal electroquímica de la reducción de la budesonida, el método muestra ser lineal, reproducible. El electrodo modificado muestra una excelente actividad electrocatalítica para la reducción de la budesonida en HClO₄.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM por la facilidad brindada para el desarrollo de esta investigación dentro de sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] Prabhu, P., et al., Investigation and comparison of colon specificity of novel polymer khaya gum with guar gum. *Pakistan journal of pharmaceutical sciences*, 2010.
- [2] National Institutes of Health, Coronavirus Disease 2019 (COVID-19) Treatment Guidelines, (2022)
- [3] Millan, D. S., et al., Design and synthesis of long acting inhaled corticosteroids for the treatment of asthma. *Bioorganic & medicinal chemistry letters*, 21(19), 5826–5830. <https://doi.org/10.1016/j.bmcl.2011.07.106>. (2011).
- [4] Kim, S.R.; et al. Antiviral and anti-inflammatory activity of budesonide against human rhinovirus infection mediated via autophagy activation. *Antiviral Res.*, 151, 87–96. (2018)
- [5] Matsuyama, S.; et al. The Inhaled Steroid Ciclesonide Blocks SARS-CoV-2 RNA Replication by Targeting the Viral Replication-Transcription Complex in Cultured Cells. *J. Virol.*, 95 (2020).
- [6] Yamaya, M.; et al. Inhibitory effects of glycopyrronium, formoterol, and budesonide on coronavirus HCoV-229E replication and cytokine production by primary cultures of human nasal and tracheal epithelial cells. *Respir. Investig.*, 58, 155–168. (2020)
- [7] Farghaly U., et al. Physicochemical Characterization of Budesonide for Nanoparticles Preparation. *European Journal of Biomedical AND Pharmaceutical sciences*. ISSN 2349-8870 Volume: 5 (3): 17-22. (2018)
- [8] Ramakrishnan S, Nicolau DV Jr, Langford B, et al. Inhaled budesonide in the treatment of early COVID-19 (STOIC): a phase 2, open-label, randomised controlled trial. *Lancet Respir Med*. 2021;9(7):763-772. doi:10.1016/S2213-2600(21)00160-0 (2021)
- [9] Griesel M, et al. Inhaled corticosteroids for the treatment of COVID-19. *Cochrane Database Syst Rev*. 9;3(3):CD015125. doi: 10.1002/14651858.CD015125. PMID: 35262185; PMCID: PMC8905579. (2022)
- [10] Kotak RK, Pandya CV, Pandya AC. Validation of novel analytical RP-HPLC method for determination of Formoterol Fumarate and Budesonide in inhalation suspension pharmaceutical dosage form. *Res J Pharm Tech.*;14(8):4383–4390 (2021)
- [11] Hryniewicka M, Starczewska B, Biewska AG. Determination of Budesonide and sulfasalazine in water and wastewater samples using DLLME-SFO-HPLC-UV method. *Water (Basel)*.;11:1581(2019)

- [12] Krzek, J., Hubicka, U., Dabrowska-Tylka, M. et al. Determination of budesonide R(+) and S(-) isomers in pharmaceuticals by thin-layer chromatography with UV densitometric detection. *Chromatographia* 56, 759–762 <https://doi.org/10.1007/BF02492480>. (2002)
- [13] Buscher B. The determination of budesonide and fluticasone in human sputum samples collected from COPD patients using LC–MS/MS. *Journal of Chromatography B*. 880 (1):6-11. <https://doi.org/10.1016/j.jchromb.2011.10.029> (2012)
- [14] Chandra S et al., BIOANALYTICAL METHOD DEVELOPMENT AND VALIDATION OF BUDESONIDE IN HUMAN PLASMA BY LIQUID CHROMATOGRAPHY AND ITS APPLICATION TO A PHARMACOKINETIC STUDY. *World Journal of Pharmaceutical and Medical Research*. 5(3):300-306. www.wjpmr.com(2019)
- [12] G. Roa. Diseño y caracterización de Electrodo de Pasta de Carbono modificados con ciclodextrinas: Aplicación en la determinación de metales pesados y determinación de sus complejos de inclusión. UAM-I.

Caracterización electroquímica por voltamperometría del ácido tánico.

Poster

R. González Vázquez^{1,3}, P. Balderas Hernández¹, G. Roa Morales¹, C. E. Barrera Díaz¹, R. Orozco Cruz²

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM – UNAM; Carretera Toluca-Atlacomulco Km 14.5, C. P. 50200, Toluca, Estado de México.

²Universidad Veracruzana, Instituto de Ingeniería; Av. Juan Pablo II S/N, Costa Verde, C. P. 94292, Boca del Río, Veracruz.

³Universidad Politécnica del Valle de Toluca; Carretera Toluca-Almoloya de Juárez Km 5.6, Santiaguillo Tlalcilcali, C. P. 50904, Almoloya de Juárez, Estado de México.

E-mail: rg33405@gmail.com, pbalderash@uaemex.mx

RESUMEN

La implementación un convertidor de oxido como lo es el ácido tánico es una alternativa sustentable y de menor impacto ambiental en la formación de recubrimientos primarios en metales, lo que significa una alternativa más ecológica para la conservación del patrimonio histórico y arqueológico formado por objetos metálicos con alta disposición a ambientes salinos poco favorables para su conservación, así como rayos UV, lluvia acida y demás inclemencias del tiempo.

La aplicación de ácido tánico como tratamiento primario en metales, transforma a óxidos los elementos presentes en la superficie, a fin de lograr la estabilización del material, eliminando la posibilidad de corrosión después de la aplicación del recubrimiento.

El presente trabajo de investigación evalúa algunas de las propiedades electroquímicas del ácido tánico, así como de extractos obtenidos de la planta *Pinus spp*, donde se obtiene naturalmente al ácido tánico, realizando la caracterización haciendo uso técnico de Voltamperometría Cíclica.

Palabras Clave: ácido tánico, extractos de *Pinus spp*, convertidor de oxido.

1. INTRODUCCIÓN

A través de la historia se han empleado tratamientos y diversas formulaciones con propiedades anticorrosivas para evitar la degradación de materiales metálicos en estos pretratamientos se utilizan fundamentalmente compuestos procedentes de plomo o cromo hexavalente que representan un riesgo para el medio ambiente y la salud humana [1].

En la búsqueda por utilizar sustancias amigables con el medio ambiente se emplean los convertidores de óxido naturales, los cuales son sustancias químicas que tienen actividad anticorrosiva. El ácido tánico es un polifenol extraído de las cortezas de algunos árboles, al igual que algunos otros compuestos el ácido gálico [2].

Los polifenoles son una amplia familia de compuestos presentes en estructuras vegetales como metabolitos secundarios teniendo funciones protectoras ante la radiación UV, ya que su estructura básica es el anillo bencénico con sustituyentes hidróxido (-OH) en distintas posiciones como lo es el caso del ácido tánico [3] del cual podemos ver su estructura en la figura 1.

Existen múltiples investigaciones sobre el efecto de estos compuestos en el proceso de corrosión, sin embargo, son pocas las investigaciones sobre los procesos involucrados, la presente investigación tiene lugar para poder tener una mayor visión sobre lo que ocurre en la superficie metálica al estar en contacto con el ácido tánico con el fin de identificar y caracterizar sus propiedades electroquímicas y así potencializar las capacidades de acción protectora [4].

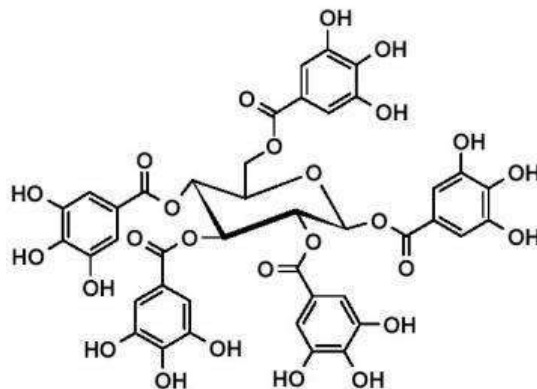


Figura 1. Estructura del Ácido Tánico. *Recubrimiento de acero mediante derivados del ácido tánico*, p. 8, Trabajo Fin de Master, Universidad de Oviedo, (2014).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Extracción

Los extractos se obtuvieron de la corteza y de las hojas verdes de la planta vascular (árboles) *Pinus spp.* Ambas estructuras se secaron durante un periodo de siete días a una temperatura de 70 °C. Una vez terminado el proceso la materia orgánica seca se molió en un mortero de porcelana hasta obtener un polvo homogéneo en textura y tamaño.

Como parte del pretratamiento posterior a la pulverización de la materia orgánica se sometió a un baño de HCl 0.1 M para la eliminación de impurezas y microorganismos que pudieran causar una contaminación durante el periodo de maceración, para el cual se midieron 10g de corteza y hojas, haciendo una adición de 75 mL de alcohol etílico, manteniendo en contacto durante 7 días.

2.2. Experimentos electroquímicos (Voltamperometría Cíclica)

Para la caracterización electroquímica se utilizó la técnica de Voltamperometría Cíclica empleando una celda electrolítica de tres electrodos, a) un electrodo de referencia de Ag/AgCl, b) grafito como contraelectrodo y c) un electrodo de pasta de carbono (EPC) como electrodo de trabajo, así mismo se empleó como electrolito soporte HClO₄ de concentración 0.1 M.

El análisis por Voltamperometría Cíclica para la caracterización del ácido tánico se obtuvo a diferentes concentraciones comenzando en 8.33x10⁻⁴ M hasta llegar a 3.33x10⁻³ M como se muestra en la Tabla 1, utilizando como electrolito soporte 5 mL de HClO₄.

Para el caso de los extractos obtenidos de la planta *Pinus spp* correspondientes a la corteza y hojas, se preparó una solución con agua destilada al 20 % v/v con la que se realizan lecturas utilizando Voltamperometría Cíclica a diferentes volúmenes (Tabla 1).

Tabla 1. Concentraciones y volúmenes utilizadas en la caracterización de ácido tánico y extractos por Voltamperometría Cíclica.

Volumen agregado de Ac. Tánico 5×10^{-3} M y Extractos (mL).	Volumen final (mL)	Concentración de Ac. Tánico (M)	Concentración porcentual de extractos (%)
1	6	8.33×10^{-4}	3.33
2	7	1.42×10^{-4}	5.71
3	8	1.87×10^{-3}	7.50
4	9	2.22×10^{-3}	8.80
5	10	2.50×10^{-3}	10.00
6	11	2.72×10^{-3}	10.90
7	12	2.91×10^{-3}	11.60
8	13	3.07×10^{-3}	12.30
9	14	3.21×10^{-3}	12.85
10	15	3.33×10^{-3}	13.30

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 (A) se observa la familia de voltamperogramas del ácido tánico en diferentes concentraciones con un barrido hacia oxidación, donde se puede observar un pico anódico bien definido en el rango (0.2- 0.8 V) que incrementa en función de la concentración de ácido tánico, de igual manera se encuentra localizado una serie de picos catódicos comprendidos entre los puntos (-0.1, -1.1 V) que incrementa con el aumento de la concentración de ácido tánico. De igual manera se aprecia en la Figura 2 (B) el grupo de voltamperogramas a concentraciones diferentes con un barrido en dirección a reducción.

Se aprecia en ambos voltamperogramas un comportamiento similar puntualizado los mismos picos de oxidación y reducción en los mismos rangos ya mencionados, como es el caso del anódico en el rango (0.2- 0.8 V) el cual se visualiza en ambos conjuntos de voltamperogramas y posee un comportamiento lineal de su crecimiento en función de la concentración en ambos barridos, esto lo podemos observar en la curva de calibración Figura 3.

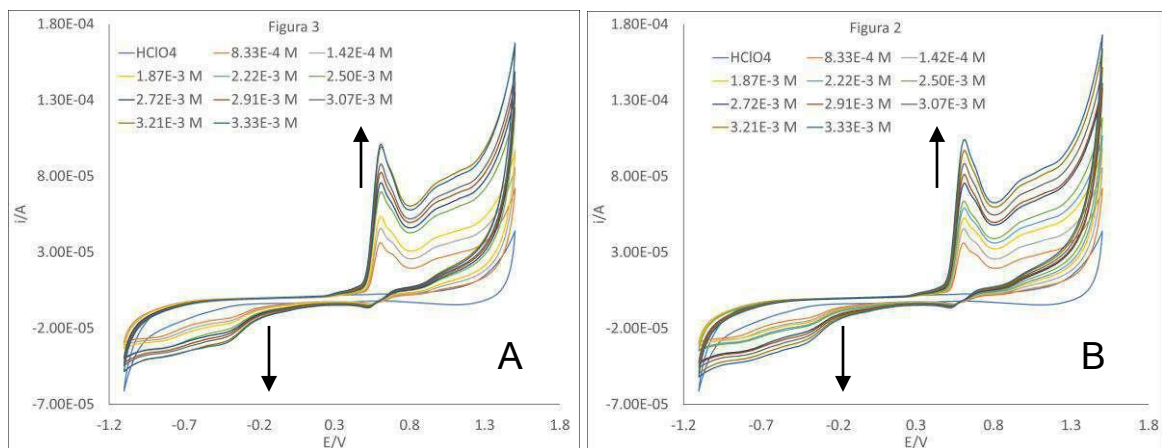


Figura 2. A) Voltamperogramas de ácido tánico a diferentes concentraciones, Barrido hacia oxidación, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$
 B) Voltamperogramas a diferente concentración de ácido tánico, Barrido hacia reducción, $v = 0.1 \text{ Vs}^{-1}$

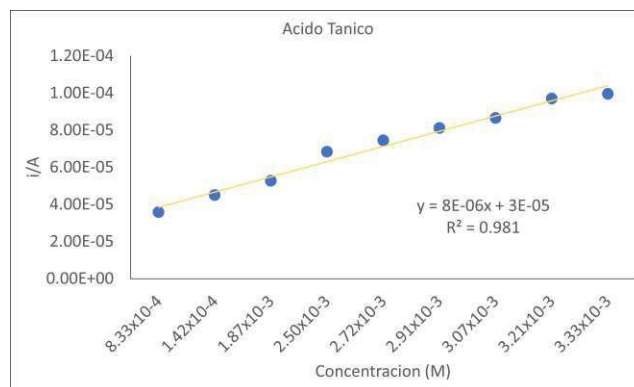


Figura 3. Intensidad de corriente frente a concentración de ácido tánico en el pico anódico (0.2-0.8 V)

Una vez con los parámetros de referencia dados por la caracterización del ácido tánico comercial, se realizó el mismo procedimiento para los extractos (corteza y hojas) bajo las mismas condiciones y utilizando la misma celda electrolítica. A fin de encontrar similitudes y regiones de oxidación o reducción, teniendo como resultado los voltamperogramas que se muestran en la Figura 4.

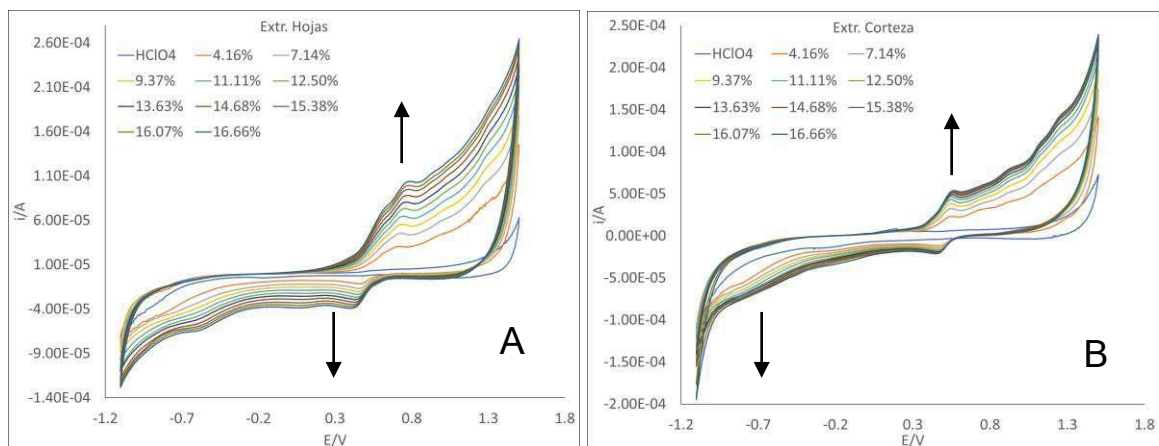


Figura 4: **A)** Voltamperogramas a diferente concentración de extracto de hojas, Barrido de (-1100, 1500 mV), $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$. **B)** Voltamperogramas a diferente concentración de extracto de hojas, Barrido de (-1100, 1500 mV), $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$

En los voltamperogramas obtenidos de los extractos se reportan múltiples puntos de oxidación en la región comprendida entre (0.2 – 1.8 V). los cuales son crecientes según la concentración de los extractos en el sistema.

Los voltamperogramas arrojados que se muestran en la Figura 5 de los extractos así como del ácido tánico poseen un comportamiento parecido indicando así características electroquímicas de tipo oxido-reducción los cuales están relacionados con la actividad anticorrosiva.

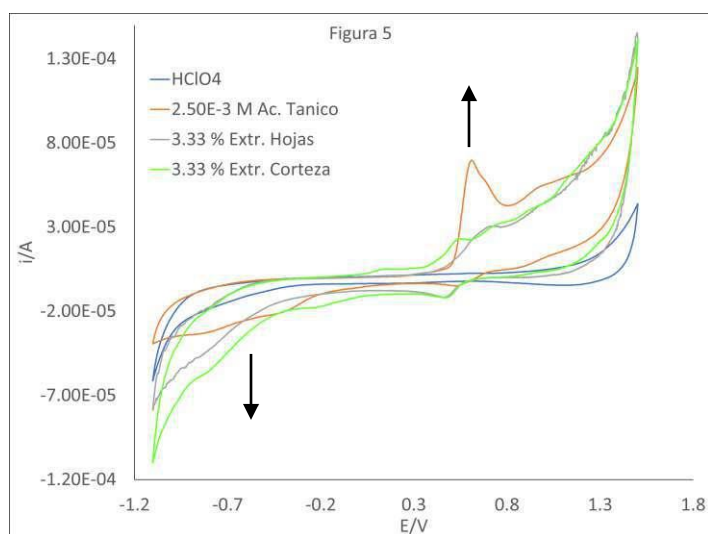


Figura 5: Voltamperogramas de ácido tánico y extractos de la planta *Pinus spp.* Barrido de (-1100, 1500 mV), $v=0.1 \text{ Vs}^{-1}$

4. CONCLUSIONES

Con cada uno de los ensayos realizados y descritos utilizando las mismas condiciones del sistema permite visualizar los puntos de oxidación y reducción arrojados por la voltamperometría cíclica. Para el ácido tánico y los extractos de corteza y hojas, mismos que presentan similitudes entre sí reportando múltiples puntos de oxidación en el rango de (0.2 – 0.8 V) así como un ciclo de reducción comprendido entre (-0.1 – 0.6 V), siendo así que los extractos obtenidos de corteza y hojas de la planta *Pinus spp.* Poseen cualidades reductoras y oxidativas capaces de estabilizar los procesos de oxidación, lo que indica que los extractos poseen la cualidad descrita de un convertidor de oxidación.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable por proporcionarme el equipo y material necesario para llevar a cabo la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] R, Obdulio, *Estudio del comportamiento anticorrosivo del fosfosilicato del aluminio en una imprimación reactiva* p.1, Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata (2012).
- [2] A. O. Morteo Flores, *Estudio del extracto de Mimosa Tenuiflora como convertidor de óxido para protección de materiales metálicos*, Pg. 7, Tesis de Maestría, Universidad Veracruzana, (2017).
- [3] J. Callejera García, *Recubrimiento de acero mediante derivados del ácido tánico*, p. 9, Trabajo Fin de Master, Universidad de Oviedo, (2014).
- [4] O. García León, et al. *Una alternativa ecológica en el recubrimiento de materiales mediante el uso de convertidores de óxidos aplicados a probetas de acero 1010 expuestas en ambientes salinos*, Pg. 2, In Asoc. Española de Ingeniería Mecánica (Ed.), XIX Cong. Nac. Ing. Mecánica, Castellón. (2012).

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE QUININA CON β -CICLODEXTRINA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA.

H. E. Santibañez-Torres¹, M. T. Ramírez-Silva¹, J. Juárez-Gómez¹, A. Rojas-Hernández¹, S. Corona-Avedaño², M. Romero-Romo², D. S. Guzmán-Hernández^{3*}

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, CDMX.

² Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, 02200, CDMX.

³ CONACYT-Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, 09340, CDMX.

E-mail: dsguzman@conacyt.mx

RESUMEN

Se lleva a cabo la caracterización de quinina en medio acuoso con presencia y ausencia de β -ciclodextrina (β -CD) sobre un electrodo de trabajo de pasta de carbono. A partir de la ecuación de Randles-Sevcik se determinó el proceso de quinina difusional en ausencia de β -CDy como mixto de difusión-adsorción en presencia de β -CD. Se obtuvieron los límites de detección (LD), cuantificación (LC) y sensibilidad (Sens) en ausencia y presencia de β -CD.

Palabras Clave: Quinina, β -ciclodextrina, electroquímica, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

La quinina (Quin), ver figura 1, es un alcaloide natural con propiedades antiparasitarias, antipalúdicas y antipiréticas. La quinina era el principal compuesto empleado en el tratamiento de la malaria hasta que fue sustituido por otros medicamentos sintéticos más eficaces, aunque aún se usa en casos de malaria resistente [1].



Figura 1. Molécula de quinina, extracción del árbol de chinchona.

El mecanismo de acción anti-malaria se debe al compuesto estable que forma la quinina con el ADN en el *Plasmodium* (genero de protistas, parásito que infecta a los humanos de malaria), de esta forma bloquea la replicación del ADN del Plasmodium y la transcripción del ácido ribonucleico, y, en consecuencia, tiene efectos curativos [2]. La quinina en dosis terapéuticas puede provocar cinchonismo (tipo de tinnitus); en dosis altas o casos raros, puede ser incluso letal provocando un edema pulmonar agudo y fulminante. Mujeres embarazadas que ingieren dosis muy elevadas pueden sufrir aborto espontáneo. Debido a los efectos secundarios por altas dosis de quinina, su concentración se ha limitado por la Administración de Drogas y Alimentos de Estados Unidos (FDA) a 83 ppm [3], sin embargo, en México no existe una norma que regule la dosis de Quin. Por tal motivo es necesario tener métodos y técnicas que permitan la cuantificación rápida y económica de quinina en medio acuoso, medicamentos y/o alimentos con el fin de evitar intoxicaciones o en peores escenarios, casos letales. En este trabajo se propone el estudio de Quin en medio acuoso sobre un electrodo de pasta de carbón (EPC) en ausencia y presencia de β -ciclodextrina (β -CD) mediante voltamperometría cíclica (VC).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos

Todos los reactivos son grado analítico, Quin (Sigma), β -CD (Sigma), las soluciones fueron preparadas con agua desionizada. Durante el experimento, las soluciones de Quin en la celda se mantuvieron en atmósfera inerte de nitrógeno, protegidas de luz y a temperatura constante. El agua se obtuvo de un desionizador Milli-Q (Millipore) con resistividad de 18.0 M Ω .

2.2. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se llevaron a cabo con un potenciostato Épsilon (Basi) y una celda electroquímica convencional para tres electrodos. Se utilizó un electrodo de trabajo de pasta de carbono [4], un contraelectrodo de alambre de platino y como electrodo de referencia un electrodo de plata/cloruro de plata saturado (Ag/AgCl satd.).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de quinina.

En la figura 2 se presenta el VC's sobre un EPC vs Ag/AgCl satd. de Quin 104 μ M en ausencia (línea azul) y presencia (línea roja) de β -CD 1.3 mM en buffer de fosfatos 0.1 M pH 6.8. Es posible observar que el VC de Quin en ausencia β -CD presenta un pico de oxidación en 1.050 V, mientras que en presencia de β -CD presenta un pico de oxidación en 1.075 V.

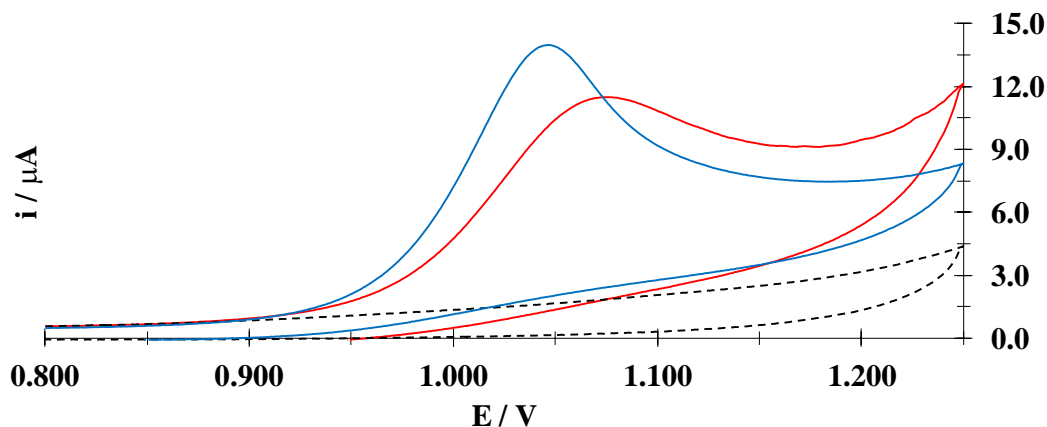
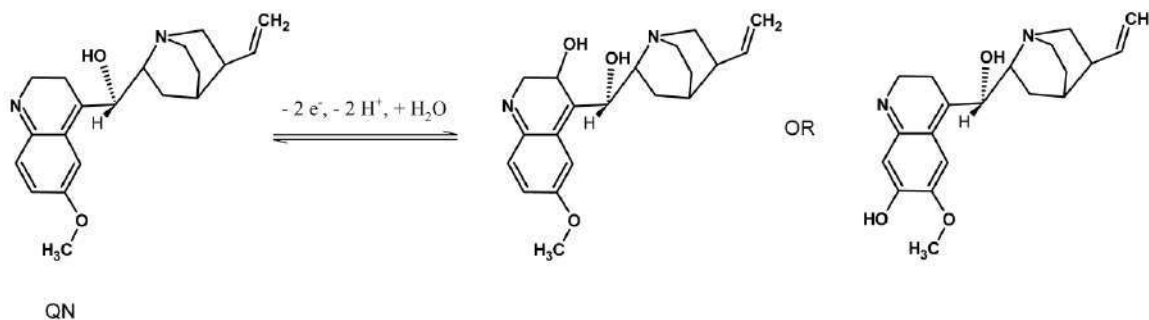


Figura 2. VC's sobre un EPC vs Ag/AgCl satd. de Quin 104 μ M en ausencia (línea azul) y presencia (línea roja) de β -CD 1.3 mM en buffer de fosfatos 0.1 M pH 6.8. Velocidad de barrido de potencial 0.1 Vs⁻¹ en dirección anódica.

La reacción de oxidación asociada a la quinina propuesta por Romana Sokolová y col. se presenta en el esquema 1 [5]. La reacción de oxidación de Quin presenta el intercambio de dos electrones y dos protones. Los cálculos teóricos muestran que los orbitales HOMO están localizados en el anillo de quinolina y en el grupo metoxi. Esto significa que el electrón es extraído de esta parte y que, por tanto, la oxidación sigue como se muestra en el esquema 1. Esta reacción sugiere que después de la oxidación, se produce una adición nucleófila por parte del agua a las posiciones orto o para del grupo metoxi. La interacción que presenta la β -CD puede darse con cualquiera de los productos, pero se verá mayormente favorecida hacia la formación del complejo orto, por lo que el VC de Quin en presencia de β -CD se recorre a potencial más oxidativos, disminuye su intensidad de corriente de pico anódico y los procesos electroquímicos son muy parecido de la Quin en ausencia y presencia de β -CD.



Esquema 1. Reacción de oxidación de la quinina.

3.2 Estudio de velocidades

Se llevo a cabo un estudio a diferentes velocidades de barrido para Quin 141.5 μ M en ausencia y presencia de β -CD 293 μ M. En la figura 3 se puede observar la familia de VC's en (a) ausencia y (b) en presencia de β -CD, en el inserto de las figuras se aprecian los gráficos de $i_{pa} = f(v^{1/2})$ y se observa una tendencia lineal.

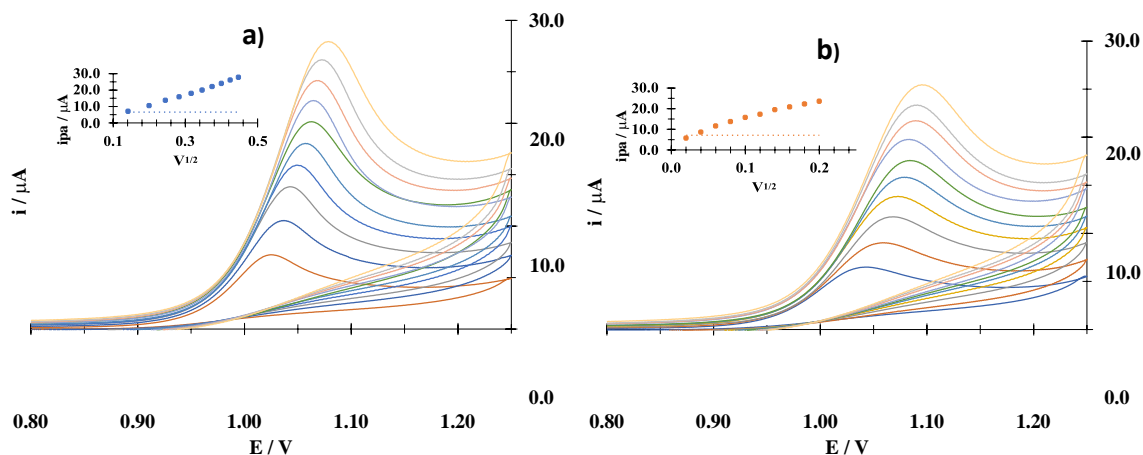


Figura 3. Familia de VC's para diferentes velocidades de barrido para Quin 141.5 μM y $\beta\text{-CD}$ 293 μM en búfer de fosfatos 0.02 M y pH 6.8 sobre un EPC vs Ag/AgCl sat. (a) Ausencia de $\beta\text{-CD}$. (b) Presencia de $\beta\text{-CD}$. El inserto de la figura muestra la gráfica $i_{pa} = f [V^{1/2}]$.

Seguendo Randles-Sevcik (1) para procesos difusivos se puede afirmar que en ambos casos se trata de un proceso difusivo.

$$i_p = 0.4463 (F^3/RT)^{1/2} n^{3/2} A C D_o^{1/2} V^{1/2} \quad (1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de oxidación, F es la constante de Faraday, R la constante de los gases, D_o y C son respectivamente el coeficiente de difusión y la concentración de la especie electroactiva, mientras que A es el área del electrodo.

Para corroborar el control difusivo se obtuvo la gráfica del logaritmo de la corriente de pico anódico en función del logaritmo de la velocidad de barrido de potencial, ver figura 4.

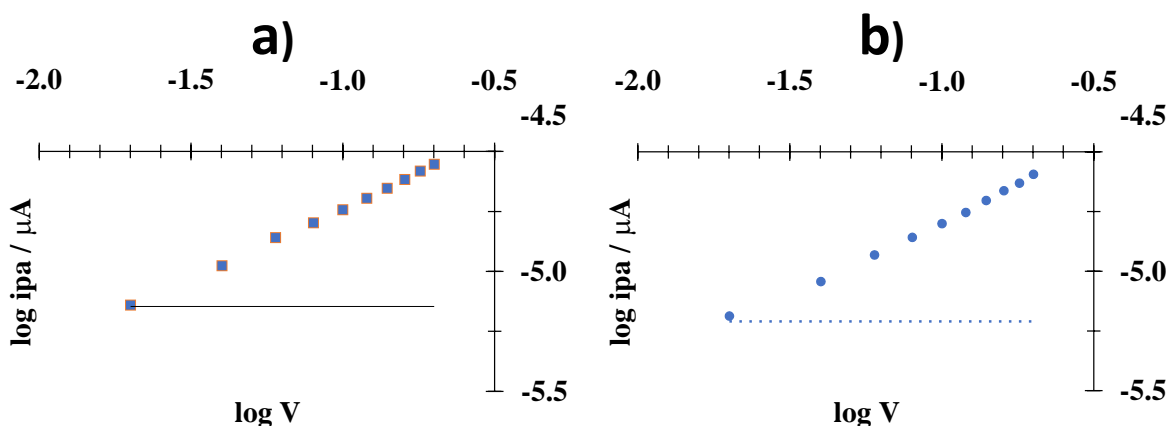


Figura 4. Gráficos de $\log V$ vs $\log I_{pa}$ para Quin 141.5 μM en búfer de fosfatos 0.02 M y pH 6.8 sobre un EPC vs Ag/AgCl sat. (a) Ausencia de $\beta\text{-CD}$. (b) presencia de $\beta\text{-CD}$.

La ecuación de la recta de la figura 4 (a) en ausencia de β -CD presenta la ecuación $\log i_{pa} = (0.5862 \pm 0.0013) (\log V) + (-4.15 \pm 0.22)$ y en presencia de β -CD, figura 4 (b) presenta la ecuación $\log i_{pa} = (0.6185 \pm 0.0031) (\log V) + (1.81 \pm 0.44)$. Se observa que ambas pendientes tienen valores alejados de 0.5 por lo que podemos decir que los procesos no son totalmente difusivos, se llevan a cabo procesos mixtos donde la difusión y la adsorción sobre el electrodo de trabajo se ven involucrados.

3.3 Determinación de quinina.

Se llevó a cabo la determinación de Quin en ausencia y presencia de β -CD. En la figura 5 se presenta una familia de VC's a diferentes concentraciones de Quin mostradas en la figura en ausencia de β -CD.

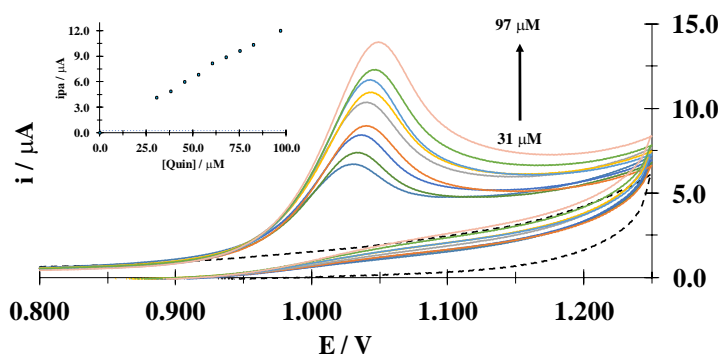


Figura 5. Familia de VC's de Quin [31 a 97] μM en búfer de fosfatos 0.02 M y pH 6.8 sobre un EPC vs Ag/AgCl satd. Velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} . Línea punteada sistema blanco. Líneas continuas Quin. El inserto de la figura muestra la gráfica $i_{pa} = f [Quin]$.

Siguiendo el pico anódico en 1.050 V asociado a la oxidación de Quin se obtuvo el gráfico de $i_{pa} = f [Quin]$, ver el inserto de la figura 5. Con la regresión lineal se determinaron los parámetros analíticos cuantitativos a partir de la ecuación de la recta $i_{pa} = (0.1245 \pm 0.0027) \mu\text{A } \mu\text{M}^{-1} [Quin] + (0.25 \pm 0.17) \mu\text{A}$. La sensibilidad (Sens), el límite de detección (LD) y cuantificación (LC), se presentan en la tabla 1. Así mismo se obtuvo la familia de VC's de Quin en presencia de β -CD, ver figura 6.

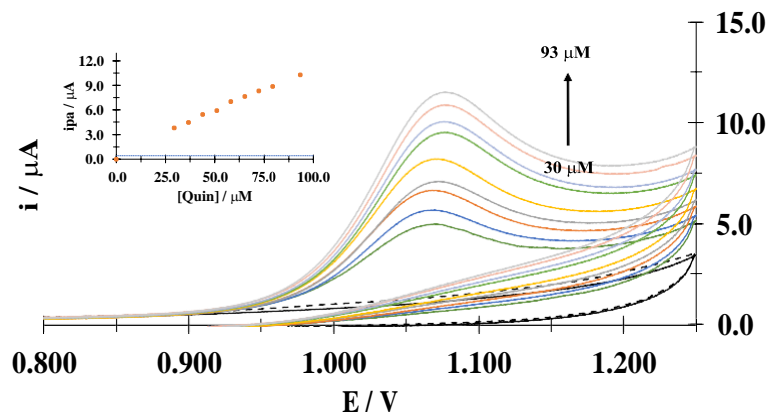


Figura 6. Familia de VC's de Quin [31 a 97] μM en presencia de $\beta\text{-CD}$ 293 μM en búfer de fosfatos 0.02 M y pH 6.8 sobre un EPC vs Ag/AgCl satd. Velocidad de barrido 0.1 Vs^{-1} en dirección anódica. Línea punteada sistema blanco. Líneas continuas Quin. El inserto de la figura muestra la gráfica $i_{pa} = f [Quin]$.

En la tabla 1 se presenta la comparación de los parámetros analíticos de cuantificación obtenidos para Quin en presencia y ausencia de $\beta\text{-CD}$. Es posible observar que la presencia de $\beta\text{-CD}$ en el sistema con Quin, estadísticamente se obtienen los mismos límites de detección y cuantificación, sin embargo la sensibilidad del método es menor con $\beta\text{-CD}$.

Tabla I. Valores de los parámetros analíticos obtenidos a partir de los diferentes estudios.

Parámetro analítico	Sin $\beta\text{-CD}$	Con $\beta\text{-CD}$
Sens. / $[\mu\text{M}^{-1}]$	(0.1245 ± 0.0027)	(0.1091 ± 0.0032)
LC / $[\mu\text{M}]$	(18.39 ± 2.76)	(23.66 ± 5.27)
LD / $[\mu\text{M}]$	(5.52 ± 1.95)	(7.10 ± 2.49)

4. CONCLUSIONES

Se caracteriza por primera vez la interacción de Quin con $\beta\text{-CD}$ en medio acuoso sobre un EPC y se determinan los parámetros analíticos como Sens., LC, y LD de la Quin, en ausencia y presencia de $\beta\text{-CD}$. Se describen procesos mixtos, (difusivo-adsortivo).

5. AGRADECIMIENTOS

MTRS y DSGH externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de cátedra 2159, HEST agradece el apoyo otorgado por el área de Química Analítica de la UAM-I. También, SCA, MEPP, DSGH y MTRS agradecen al SNI por la distinción otorgada. Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del uso de sus laboratorios, equipos y reactivos.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Weatherford, *Indian Givers*, vol. 5, pág.194, (2015).
- [2] Chavatte, J.M., Chiron, F., Chabaud, A. and Landau, I., 2007. Probable speciation's by" host-vector "fidelity": 14 species of Plasmodium from magpies. *Parasite* (Paris, France), 14(1), pag.21
- [3] FDA.gov, Food and Drugs Administration. Consultado 28 de Junio del 2022.
- [4] M.T. Ramírez, M.E. Palomar, *Electrodes with electrolytic binar system in electroanalysis*, 7 (1995), 184-188.
- [5] Romana-Sokolová, Gregorio Andrea, *Actividad Electroquímica de Productos Naturales*. Pag.67 Universidad de Valladolid.

DIVISIÓN 2.

Ingeniería Electroquímica y Aplicaciones Tecnológicas (IE)

MODELADO DE CORRIENTE SECUNDARIA EN UN REACTOR ELECTROQUÍMICO PARA SU APLICACIÓN COMO BATERÍA FLUJO REDOX DE VANADIO.

I.N. Rodríguez Hernández, G. Orozco Gamboa, F.F. Rivera Iturbe *

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, parque tecnológico
Querétaro, s/n, Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Qro.

E-mail: irodriguez@cideteq.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se estudiaron los cambios de corriente y voltaje en una superficie electroactiva de una geometría de reactor electroquímico el cual fue diseñada vía CAD. Se simuló la corriente secundaria en la carga de una batería flujo redox, aplicando 0.5 A/cm^2 , 0.75 A/cm^2 y 1 A/cm^2 , mostrando una distribución uniforme y homogénea sobre el área electroactiva de la geometría, de la misma forma se hizo una variación en el espesor de los electrodos siendo de 0.5 mm, 1 mm, 2mm y 3 mm, mostrando una mayor diferencia de voltaje a mayores espesores. Se obtuvieron que a espesores de electrodos de 0.5 y 1 mm, se tiene un valor de 0.65 V en el potencial de la solución, este valor disminuye a mayores espesores, siendo que a 3 mm de espesor el potencial de solución tuvo una caída hasta los 0.4 V, este comportamiento se le atribuye a la distancia entre los electros la cual al incrementarse aumenta la resistencia óhmica produciendo una resistencia en la celda.

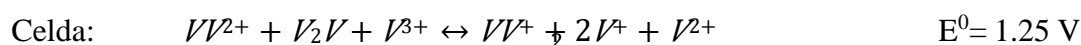
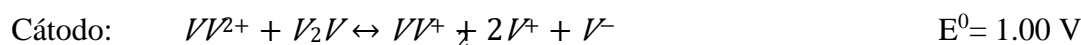
Palabras Clave: VRFB, Reactor electroquímico, Simulación de electrodos.

1. INTRODUCCIÓN

Durante años la industria ha explotado los combustibles fósiles para la producción de energía. Sin embargo, estas fuentes pretenden ser gradualmente reemplazadas por sistemas de energía renovable, con la finalidad de disminuir los gases de efecto invernadero, los cuales son responsables del calentamiento global. La agencia nacional de energía (AEI), predice una duplicación en el uso de los sistemas energéticos de combinación, del 27% en 2019 al 60% en 2030, para lograr el escenario de “Cero emisiones netas para 2050” [1].

Sin embargo, esto es cada vez más difícil de lograr con una proporción cada vez mayor de energías renovables en los sistemas combinados a nivel mundial, ya que muchas de ellas son intermitentes por naturaleza (solar, eólica) y no pueden ajustarse a la curva de demanda [2]. El almacenamiento mediante baterías electroquímicas, pueden ayudar a resolver este problema. Las baterías flujo redox (RFB, redox Flow battery) en particular pueden ser de gran utilidad en el almacenamiento de energía estacionaria a gran escala (10 kW- 10 MW), gracias a su costo, flexibilidad, profundidad de descarga, respuesta rápida y ventajas de seguridad en comparación con otras tecnologías [3].

Entre muchas RFB, la batería de flujo redox de vanadio (VRFB) se ha convertido en uno de los equipos de almacenamiento de energía con mayor potencial debido a su larga vida útil y bajo costo [4]. Las baterías flujo redox se encuentran compuestas principalmente por tres partes, la membrana, electrodos y electrolitos, su operación principal está basada en un sistema de oxidación/reducción, todas las baterías de flujo redox de vanadio (VRFB) tienen ventajas sobre otras RFB, ya que emplean cuatro estados de oxidación diferentes de vanadio, V^{4+}/V^{5+} en el lado del cátodo y V^{4+}/V^{3+} en el lado del ánodo y por lo tanto, minimizan el efecto crossover de la membrana [5]. Tanto el anolito como el catolito se almacenan por separado en tanques de almacenamiento externos y se hacen circular a través de la celda mediante bombas. V^{4+} se oxida a V^{5+} en el cátodo mientras que V^{3+} se reduce a V^{2+} en el ánodo durante la carga y estas especies cargadas se invierten durante la descarga [6], [7], [8]. El proceso completo se puede describir de la siguiente forma:



Sin embargo, estas baterías han mostrado bajas densidades de corriente, este concepto se encuentra ligado a la transformación de las especies dentro del área electroactiva, por lo que diversos equipos de investigación se han dado a la tarea a hacer variaciones en las geometrías, están han ido desde formas, interdigitadas, serpentin, paralelo o en espiral [9], con el fin de mejorar el rendimiento.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. construcción geometría CAD

2.1.1. Sistema Electroquímico

Se diseño una geometría haciendo uso de un programa CAD, de un reactor electroquímico, con un área electroactiva de 100 cm^2 . La figura 1 muestra que la geometría cuenta con seis distribuidores de flujo a la entrada y salida, los cuales son de diferentes dimensiones, pero equidistantes. Se puede ubicar que L corresponde al largo con un valor de 10 cm^2 , B tiene un valor de 10 cm^2 y S corresponde al grosor de la geometría el cual es de 1 mm .

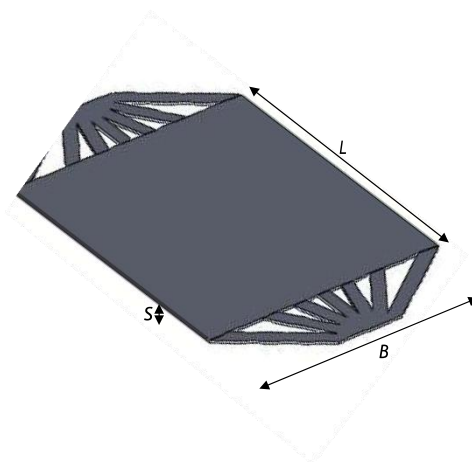


Figura 1 Geometría de reactor propuesta para su uso como batería flujo redox.

De la geometría anterior de reactor se realizó el ensamble canales, electrodos y membrana,

2.1.2. Simulación de corriente secundaria

Haciendo uso del simulador COMSOL Multiphysics, se resolvió la distribución del potencial y densidad de corriente en los electrodos y membrana, en la descarga de la batería flujo redox de vanadio. Como principio se utilizó la ecuación de la conservación de carga eléctrica según la ley de Kirchhoff.

$$\nabla \cdot \mathcal{V} = 0 \quad (1)$$

Considerando que en nuestro sistema se toma en cuenta el electrodo y la solución electrolítica, la ecuación tomara la siguiente forma.

$$\square \cdot \mathbf{j}_j + \mathcal{V} \cdot \mathbf{j}_s = 0 \quad (2)$$

Donde el primer término hace referencia a la densidad de corriente del metal sumado a la densidad de corriente del electrolito. Dentro del segundo término se hace referencia a la densidad de corriente electrolítica. Tal y como lo describe la ecuación

$$\square \cdot \mathbf{j}_j = -\mathcal{V}^2 \mathcal{V}_V = \mathcal{V}_{VVV} \quad (3)$$

Donde se encuentran, englobados, los términos de conductividad y potencial de la solución. Sujeto a la corrección de Bruggeman [10]

Para resolver la cinética de la reacción se utilizó la ecuación de Butler-Volmer.

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_{VV}^0 \square \left[\mathcal{V}_{VV} \left(\frac{(1-\mathcal{V})\mathcal{V}}{\mathcal{V}_V} \right) + \mathcal{V}_{VV} \left(\frac{-\mathcal{V}\mathcal{V}}{\mathcal{V}_V} \right) \right] \quad (4)$$

Donde los sobrepotenciales están dados por:

$$\mathcal{V} = \mathcal{V}_V - \mathcal{V}_V - \mathcal{V}_{VVV} \quad (5)$$

Donde Φ es el potencial del metal y de la solución, el ultimo termino, E_{ocp} , es referente al potencial a circuito abierto

Se utilizaron las siguientes condiciones a la frontera.

$V_V = -V_V \nabla V_V$, donde σ es la conductividad del electrolito.

$V_V = 0$, el potencial cero en el lado catódico, también conocido como tierra.

Se aplicaron tres diferentes densidades de corriente en el lado anódico las cuales fueron de 0.5 A/cm^2 , 0.75 A/cm^2 y 1 A/cm^2 . En los cuales se definieron los siguientes parámetros mostrados en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros utilizados para la simulación de corriente secundaria.

Valores para J0	0.5 A/cm ² , 0.75 A/cm ² y 1 A/cm ²
Ánodo	
I_0	2.4121 A/m ²
α_c	0.5 [11]
α_a	0.5 [11]
Cátodo	
I_0	6.7554 A/m ²
α_c	0.5 [11]
α_a	0.5 [11]
Electrolito	
σ	9.1 S

Se realizo la simulación en estado estacionario para finalmente hacer una variación en el espesor de los electrodos de 0.5, 1, 2 y 3 mm, esta última se simulo a 0.75 A/cm^2 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se muestran los resultados del potencial de los componentes, electrodos y membrana, se puede observar en estos cortes trasversales que la distribución de potencial es uniforme a lo ancho de los electrodos y membrana, de la misma forma va aumentando el valor de la densidad de corriente el valor del voltaje va en aumento, a 0.5 A/cm^2 , se tiene un voltaje aproximado de 0.6 en el lado anódico, el cual va disminuyendo hasta llegar al lado catódico, mientras que a 1 A/cm^2 , el voltaje va de 1.2 hasta 0.2 V.

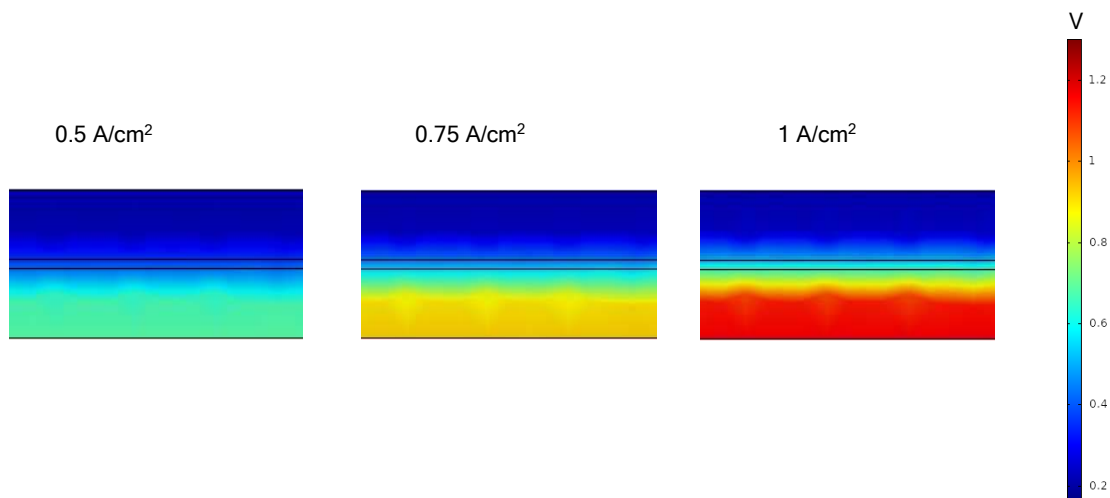


Figura 2 Distribución de potencial en los componentes, ánodo, y cátodo y membrana, a tres diferentes densidades de corriente.

En la figura 3 se observa de una manera detallada como la densidad de corriente se comporta de manera uniforme a lo largo y ancho de la membrana del reactor, de la misma forma la barra de colores indica que a 1 A/cm^2 tenemos valores de 0.7 y 0.75 A/cm^2 , mientras que a 0.5 A/cm^2 la densidad es de 0.35 y 0.4 A/cm^2 , esto nos indica que al aplicar una densidad de corriente menor, tenemos pérdidas de 0.1 A/cm^2 y mientras que a densidades de corriente de 1 A/cm^2 , las pérdidas están alrededor de los 0.3 y 0.5 . Esto se puede atribuir a la resistencia del electrodo y de la membrana.

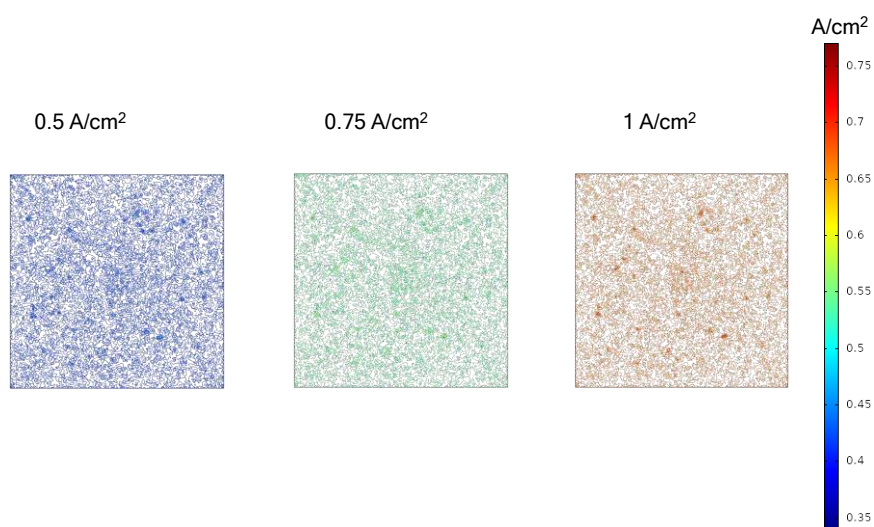


Figura 3 Distribución de densidad de corriente en un corte 2D de la membrana, a tres diferentes densidades de corriente.

En la figura 4 se muestran los resultados del potencial de solución al variar el espesor de los electrodos. Se puede observar que a espesores de 0.5 y 1 mm, el valor del potencial es el mismo, no hay variación significativa, sin embargo, de 1 mm a 2 mm, existe una variación evidente cambiando el valor de 0.65 a 0.5 V, finalmente al tener un grosor de 3 mm, el potencial de solución disminuye hasta el valor de 0.4 V, evidenciando que, a mayor espesor, el potencial de solución disminuye.

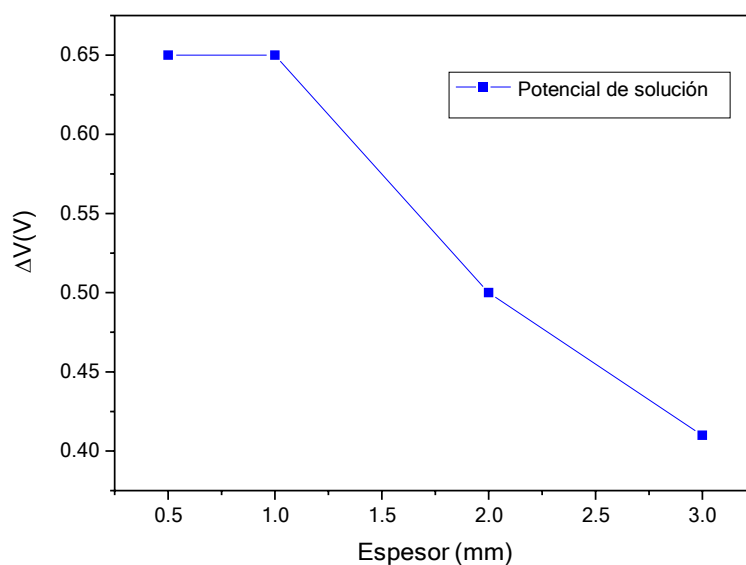


Figura 4 Potencial de solución, a 0.5, 1, 2 y 3 mm de espesor de electrodos.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado el modelado de corriente secundaria en una geometría de reactor electroquímico para su aplicación como batería flujo redox, simulando la carga de la batería aplicando diferentes densidades de corriente, las cuales fueron de 0.5, 0.75 y 1 A/cm², mostrando que cualquiera de estas tres densidades de corriente el voltaje en los componentes fue homogéneo y uniforme. Al igual se mostró que a densidades de corriente de 1 A/cm², el voltaje en los componentes era mayor que a 0.5 1/cm², llegando a un valor de 1.2 V, valor aproximado al voltaje de celda.

A espesores de electrodos de 0.5 y 1 mm, se tiene un valor de 0.65 V en el potencial de la solución, este valor disminuye a mayores espesores, siendo que a 3 mm de espesor el potencial de

solución tuvo una caída hasta los 0.4 V, atribuyendo este comportamiento a el aumento de la distancia entre los electrodos, incrementando la resistencia óhmica.

5. AGRADECIMIENTOS

Un agradecimiento a CIDETEQ y a CONACYT por brindar la beca de doctorado, a la candidata a doctora, Ingrid N. Rodríguez Hernández.

6. REFERENCIAS

- [1] “IEA: World energy outlook 2006 - Google Académico”. https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=World%20Energy%20Outlook%202020&author=IEA&publication_year=2020 (consultado el 14 de junio de 2022).
- [2] L. Briot, M. Petit, Q. Cacciuttolo, y M.-C. Pera, “Aging phenomena and their modelling in aqueous organic redox flow batteries: A review”, *J. Power Sources*, vol. 536, p. 231427, jul. 2022, doi: 10.1016/j.jpowsour.2022.231427.
- [3] P. Leung, X. Li, C. P. de León, L. Berlouis, C. T. J. Low, y F. C. Walsh, “Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage”, *RSC Adv.*, vol. 2, núm. 27, pp. 10125–10156, oct. 2012, doi: 10.1039/C2RA21342G.
- [4] Q. Jiang, Y. Ren, Y. Yang, L. Wang, L. Dai, y Z. He, “Recent advances in carbon-based electrocatalysts for vanadium redox flow battery: Mechanisms, properties, and perspectives”, *Compos. Part B Eng.*, vol. 242, p. 110094, ago. 2022, doi: 10.1016/j.compositesb.2022.110094.
- [5] S. Abbas *et al.*, “A novel approach for forming carbon nanorods on the surface of carbon felt electrode by catalytic etching for high-performance vanadium redox flow battery”, *Carbon*, vol. 128, pp. 31–37, mar. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.11.066.
- [6] E. Sum, M. Rychcik, y M. Skyllas-kazacos, “Investigation of the V(V)/V(IV) system for use in the positive half-cell of a redox battery”, *J. Power Sources*, vol. 16, núm. 2, pp. 85–95, oct. 1985, doi: 10.1016/0378-7753(85)80082-3.
- [7] E. Sum y M. Skyllas-Kazacos, “A study of the V(II)/V(III) redox couple for redox flow cell applications”, *J. Power Sources*, vol. 15, núm. 2, pp. 179–190, jun. 1985, doi: 10.1016/0378-7753(85)80071-9.

- [8] M. Rychcik y M. Skyllas-Kazacos, “Characteristics of a new all-vanadium redox flow battery”, *J. Power Sources*, vol. 22, núm. 1, pp. 59–67, ene. 1988, doi: 10.1016/0378-7753(88)80005-3.
- [9] C. R. Dennison, E. Agar, B. Akuzum, y E. C. Kumbur, “Enhancing Mass Transport in Redox Flow Batteries by Tailoring Flow Field and Electrode Design”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, núm. 1, p. A5163, nov. 2015, doi: 10.1149/2.0231601jes.
- [10] M. W. Verbrugge y R. F. Hill, “Ion and Solvent Transport in Ion-Exchange Membranes: I. A Macrohomogeneous Mathematical Model”, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 137, núm. 3, p. 886, mar. 1990, doi: 10.1149/1.2086573.
- [11] A. A. Shah, M. J. Watt-Smith, y F. C. Walsh, “A dynamic performance model for redox-flow batteries involving soluble species”, *Electrochimica Acta*, vol. 53, núm. 27, pp. 8087–8100, nov. 2008, doi: 10.1016/j.electacta.2008.05.067.

DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN SISTEMA HIDRODINÁMICO ROTATORIO PARA MEDICIÓN DE RUIDO ELECTROQUÍMICO

L. M. Cando Peñaherrera, M. A. Hernández, G. Delgado Reyes, R. Galván Martínez,
G. Hermida Saba

Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Juan Pablo II S/N, 94294, Boca del Río,
Veracruz, México.

E-mail: zS0022549@estudiantes.uv.mx

RESUMEN

El fenómeno de corrosión representa un problema importante de atender para la industria petrolera. La NACE (Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión), explica que, este fenómeno puede desencadenar problemáticas que cuestan millones de dólares anualmente poniendo en riesgo a trabajadores y al medio ambiente. Para combatir dicho fenómeno es necesario implementar prácticas de control, que mitiguen el efecto desarrollado por la corrosión. Para ello, es necesario equipos y dispositivos sensibles para la medición del mismo. Por lo tanto, el presente trabajo plantea el diseño de un prototipo de laboratorio que, como propósito principal emule el funcionamiento dinámico del electrodo cilindro rotatorio (ECR). Para ello dicho prototipo de laboratorio del electrodo cilindro rotatorio (PECR), se desarrolla aplicando una metodología experimental que se basa en la caracterización físico-mecánica del ECR, el modelado matemático de sus actuadores (motores eléctricos) y su instrumentación electrónica. Esta metodología permite el diseño e implementación de un sistema de control para manipular la velocidad de rotación del vástago del ECR, permitiendo el rechazo de perturbaciones externas al sistema y seguimiento de referencias en cuanto a velocidad propias del flujo turbulento en la evaluación de ruido electroquímico. El diseño de la parte de control del PECR permite brindar una optimización en cuanto a costo, adquisición y mantenimiento comparado con los equipos que se comercializan actualmente (ECR). Posteriormente para validar el correcto diseño y funcionamiento del PECR, se realizan mediciones del ruido electroquímico (EN) bajo condiciones controladas.

Palabras Clave: Corrosión, ruido electroquímico, flujo turbulento, prototipo de ECR, sistema de control.

1. INTRODUCCIÓN

El término “Corrosión” es introducido en 1819 por el francés Thenard quien lo define como el desgaste de un material en este caso el metal, por consecuencias externas ya sea por parte del medio ambiente, material, aleaciones o impurezas [1]. Dicho proceso se desarrolla rápidamente después de la ruptura de la barrera protectora y va acompañado de una serie de reacciones que cambian la composición y las propiedades tanto de la superficie del metal como del entorno local, formando óxidos, cambios de pH, potencial electroquímico, por mencionar algunos [2].

Este fenómeno ha sido a lo largo de los años uno de los inconvenientes más fuertes económicamente hablando, generando pérdidas millonarias alrededor del mundo en diferentes tipos de industrias, en este caso la industria hidrocarburífera por las condiciones internas y externas que maneja [3]. Los efectos de la corrosión son tan dañinos que se han desarrollado especificaciones para un grado de acero como la API 5L X52, la cual se enfoca en sistemas de transporte de gas, agua y petróleo, agentes corrosivos predominantes en la industria petrolera, agentes abrasivos que generan fallas, desgaste y degradación debido al entorno en el que se encuentran [4].

Las técnicas electroquímicas tienen un papel crucial para ayudar al análisis y estudio para mitigar el fenómeno de corrosión. Una de estas, es la técnica conocida como ruido electroquímico (EN por sus siglas en inglés), la cual puede llevarse a cabo de una manera simultánea realizando la medición en potencial y corriente a través de las oscilaciones, todo esto respecto a un electrodo de referencia como el de ENH o un electrodo equivalente (idéntico nominalmente) y bajo control potencioestático [5]. Dicha técnica es apropiada para su uso en el estudio de procesos de corrosión ya que permite llevar condiciones reales externas de régimen turbulento a laboratorio [6], dicho flujo aumenta el transporte de masa de las especies corrosivas desde el seno del medio agresivo hacia la superficie del metal [7]. Una de las principales aplicaciones de la técnica EN es para detectar el tipo de corrosión localizada tales como picaduras [8].

Por lo tanto, es sumamente necesario el desarrollo o rediseño de instrumentos que son de utilidad al momento de identificar y mitigar la velocidad de corrosión. En este sentido, el presente trabajo propone el diseño e implementación de un prototipo de laboratorio para medición de ruido electroquímico (EN), bajo condiciones de flujo turbulento [9]. Se pretende que el prototipo PEQR

pueda obtener un porcentaje de eficacia de al menos un 70% en comparación a su equivalente comercial ECR, como primer paso a un diseño comercial. Asimismo, este prototipo contará con una mejora en cuanto a adquisición, tamaño, costo, consumo de energía y mantenimiento del mismo. Finalmente, la etapa de la validación se lleva a cabo al realizar mediciones de EN sobre muestras de acero X52 en solución de NaCl a 3.5 % de concentración comparadas entre el prototipo propuesto PECR y el ECR comercial.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

La metodología a desarrollar presenta como objetivo principal realizar un prototipo que cumpla con los requerimientos mínimos necesarios para la correcta medición de ruido electroquímico, validado mediante la realización de una prueba electroquímica altamente sensible en un medio 3.5% p/p NaCl, para determinar la velocidad de corrosión de un material acero; en este caso un acero API 5L X52 a condiciones de flujo turbulento de 1000 rpm. Para el desarrollo de esta investigación se propone de forma general el diseño experimental segmentado en una parte electrónica y otra electroquímica.

2.1. Experimentación Electrónica.

El PECR posee diversas variables independientes (modelado matemático, diseño estructura, potencia del motor, RPM), tomados de la caracterización del ECR comercial, como se ilustra en la Figura 1. Como variables se tiene valores obtenidos en la medición de ruido electroquímico. En la etapa de experimentación electrónica el diseño de PECR se divide en tres partes: motor, control y estructura.



Figura 1. Caracterización Electromecánica ECR comercial.

2.1.1. Modelado Matemático Experimental del Motor.

Se planteó la elección de componentes y materiales para el prototipo del sistema hidrodinámico rotatorio evaluando factores como disponibilidad, costo, tamaño y revoluciones por minuto. En este sentido, el motor brushless “Readytosky MT2204 2300KV” se ha seleccionado como actuador acoplado directamente al vástago del sistema.

Para realizar el modelado matemático del actuador, se ha utilizado la técnica conocida como espacio de estados, mediante la cual se ha obtenido una función de transferencia en el dominio de Laplace para caracterizar el motor brushless. Para llevar a cabo el fin antes mencionado, se ha utilizado un controlador de velocidad ESC, el cual es un circuito electrónico diseñado para variar la velocidad del brushless y de ser necesario, también su posición.

El motor brushless está conectado a su vez al ESC tal que, este a su vez está conectado a la fuente y a la placa Arduino UNO, el cual es un microcontrolador de código abierto que utiliza lenguaje C+. Este punto primordial facilita el poder controlar la velocidad del motor, así como también sensar sus revoluciones por minuto y realizar una correcta implementación de una estrategia de control que permita obtener una velocidad contante en condiciones de flujo turbulento (1000 rpm). Para el registro correcto de las revoluciones por minuto del motor se requirió el uso de un dispositivo denominado sensor encoder infrarrojo FC-03, el cual es un dispositivo adicional de Arduino UNO. Los dispositivos antes mencionados se ilustran en la Figura 2.

El sensor encoder FC-03 óptico está constituido por un opto interruptor infrarrojo MOCH22A, el cual está construido por dos partes, la primera es un emisor IR y un receptor IR. Entre este emisor y receptor IR existe un espacio comúnmente utilizado para un disco ranurado, que como función tiene bloquear el paso de luz, generando un pulso. Los pulsos son digitalizados por un amplificador operacional LM393 en modo comparador, entregando así pulsos que pueden ser interpretados por el microcontrolador Arduino UNO.

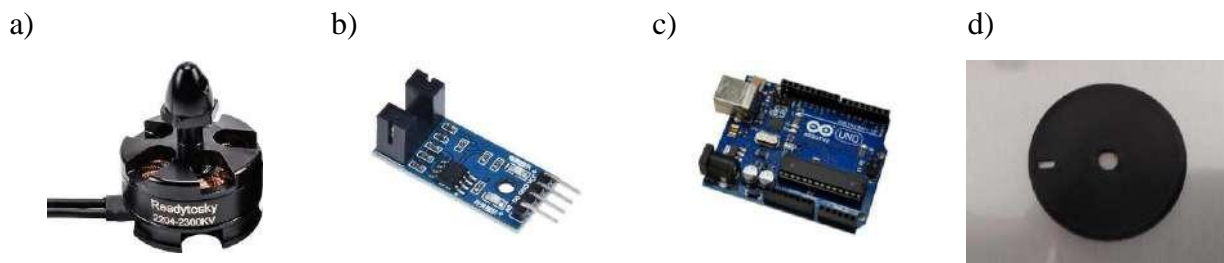


Figura 2. a) Motor brushless. b) Sensor FC-03. c) Placa Arduino UNO. d) Disco encoder 3D

Para el desarrollo del sistema hidrodinámico rotatorio PECR, se realizó la impresión en 3D del disco encoder ranurado para el sensor FC-03, con el propósito de mejorar el registro de datos, disminuyendo la frecuencia al momento de generar pulsos en el transcurso de una vuelta completa.

El montaje de la estructura para llevar a cabo el modelado experimental del actuador acoplado al PECR se ha realizado mediante un soporte de laboratorio el cual, mantiene en posición fija al motor brushless. Dicho motor está conectado a un variador de velocidad (ESC), que a su vez está conectado por un lado a una fuente de 15V (Voltaje recomendado por el fabricante) y por el otro a la placa Arduino UNO la cual ha sido utilizada para la programación, registro y adquisición de datos.

Por lo tanto, se realiza el registro de RPM a diferentes valores de voltaje, reduciendo la tensión en segmentos de 2.5V consecutivamente, hasta obtener el valor de rango deseado por el prototipo, pudiendo así medirlas con el sensor FC-03 y corroborar su velocidad con un tacómetro digital normado de uso de laboratorio. En este sentido, el arreglo experimental antes mencionado se puede apreciar en la Figura 3.

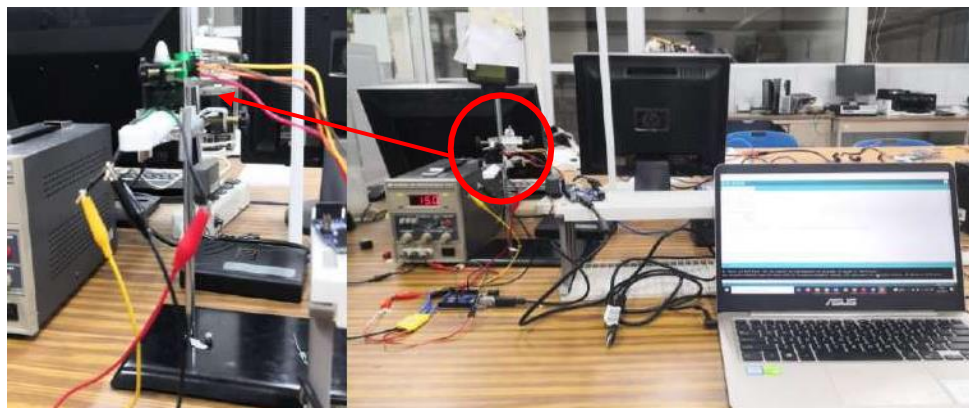


Figura 3. Arreglo experimental para adquisición de datos.

En los experimentos anteriores se establece una tensión de 5V por parte de la fuente hacia el motor brushless, con la cual se han podido registrar velocidades de 1020 RPM, logrando alcanzar el flujo turbulento a 1000 rpm. El periodo de muestreo utilizado para encontrar el modelo experimental que describa las características dinámicas del motor brushless en condiciones de flujo turbulento es de 0.35 segundos, logrando obtener el comportamiento experimental observado en la Tabla 1. Una vez obtenidos los datos que describen el comportamiento dinámico, estos se ajustan mediante la Ecuación 1.

$$y = -1.78x^4 + 45.4x^3 - 431.6x^2 + 1822.8x - 165.4 \quad (1)$$

Tabla 1. Tasa de Muestreo – Motor brushless

Segundos	RPM
0	0
0.35	171
0.7	855
1.05	1368
1.4	1710
1.75	2052
2.1	2223
2.45	2223
2.8	2394
3.15	2565
3.5	2565
3.85	2565
4.2	2720
4.55	2736
4.9	2736

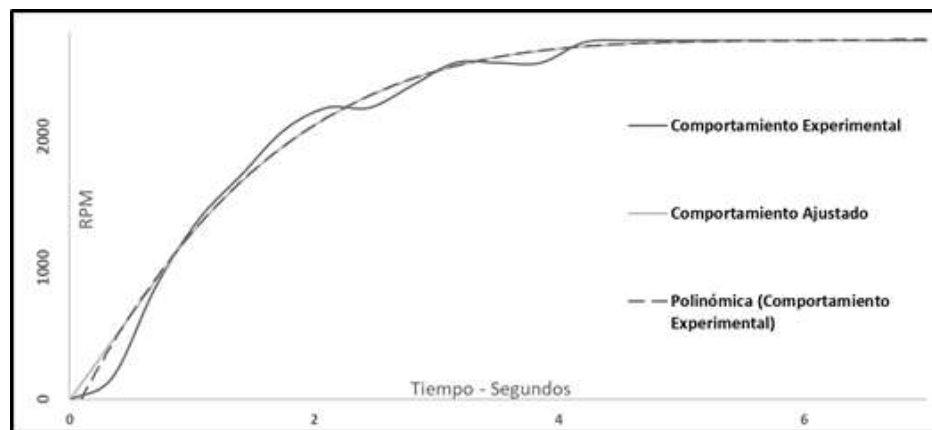


Figura 4. Comportamiento Experimental del Motor brushless - 5V.

Una vez que se obtienen los datos experimentales y mediante la Ecuación 1 se logra una aproximación matemática de las características dinámicas del actuador del PECR mediante una

función de transferencia. Esta aproximación se la ilustra en la Figura 4 y queda representada mediante la Ecuación 2 con una entrada de 5 V.

$$\frac{\omega(s)}{Va(s)} = \frac{1,57384}{(s + 0.67204)} \quad (2)$$

Una vez obtenidos los valores experimentales se lleva a cabo el diseño e implementación de un sistema de control PID para lograr mantener constante la velocidad de 1000 rpm logrando analizar el comportamiento de un acero X52 bajo condiciones de flujo turbulento.

2.1.2. Diseño y Selección del Sistema de Control PID.

Sintonización Control PID-Lugar Geométrico de las Raíces: El Lugar Geométrico de las Raíces expone gráficamente información relacionada con la respuesta transitoria proporcionada por el motor y la estabilidad del sistema de control a implementar. Tomando como referencia la Ecuación 2, que representa la dinámica del motor brushless se pudo obtener la Ecuación 3, la cual es la conjunción entre el sistema PEER y el control a diseñar. Nótese que se propone una estrategia de control debido a sus características básicas como seguimiento de referencias y rechazo de perturbaciones.

$$\frac{\omega(s)}{Va(s)} = \frac{K(s + a)(s + b)(1,57384)}{s(s + 0.67204)} = PID + Planta \quad (3)$$

Despejando K de la Ecuación 3, asumiendo valores tal que $a = 1$ y $b = 2$ se procede a realizar el cálculo de su derivada teniéndolo en cuenta como valor absoluto. Obteniendo así en el denominador un polinomio de 2do grado, cuyas raíces ayudan a determinar la estabilidad del sistema. Obteniendo como resultado final las 3 constantes que componen el Control PID (Proporcional, Integrador y Derivativo) evidenciándolas en la Tabla 2.

Tabla 2. Ganancias PID - L. G. R.

Constantes PID	
Kd	2,44654
Kp	7,33962
Ki	4,8931

Sintonización Control PID-Ziegler & Nichols: El ajuste de Ziegler-Nichols propone unos parámetros para el PID de forma que el sistema controlado posea un buen rechazo a las perturbaciones que se puedan introducir en el sistema, mencionando que este método es conocido

como el método gráfico puesto que sus variables se toman referenciándose a la respuesta transitoria de la planta, sin tener conocimiento de la función de transferencia del sistema, utilizando la Ecuación 4, para la obtención de las constantes PID de la Tabla 3.

$$Gp(s) = \frac{Ke^{-L(s)}}{r(s) + 1} \quad (4)$$

Tabla 3. Ganancias PID - Z. N.

Constantes PID	
Kd	0.2379
Kp	3.2043
Ki	10.7889

Sintonización Control PID- Autotune Matlab: El ajuste automático de PID es el proceso de ajuste de las ganancias del controlador en función de un modelo o datos de la planta, modificando parámetros como tiempo de respuesta, agresividad o robustez del sistema PID. Una vez evaluado por el sistema Simulink-Matlab se obtuvieron las siguientes constantes para el control PID, evidenciado en la Tabla 4.

Tabla 4. Ganancias PID - Matlab

Constantes PID	
Kd	6.729660316018
Kp	20.01284475259
Ki	0.155443763399

Evaluación, selección e implementación del método de Sintonización: Una vez obtenidas las ganancias de la Tabla 2, 3 y 4 mediante los métodos descritos, se procede a la evaluación mediante el uso del software Matlab-Simulink; a través del cual se podrá comparar el tiempo de respuesta, su agresividad o robustez de las diferentes opciones, tomando en cuenta así que, el PID Autotune es la mejor opción al momento de sintonizar las ganancias; puesto que su tiempo de desempeño es notable referente a su tiempo de respuesta y robustez ante una perturbación al segundo 4, comparada con sus similares. En este contexto, en la Figura 5 se aprecia la comparación de las respuestas de lazo cerrado aplicando las técnicas de sintonización antes descritas.

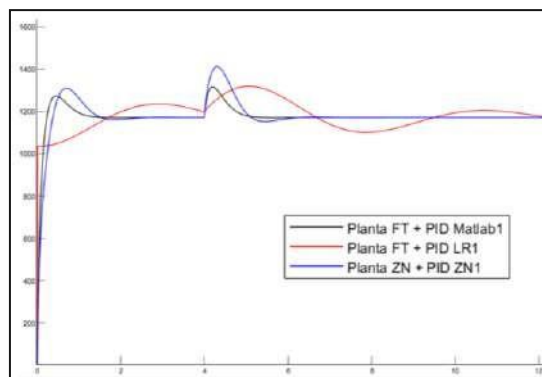


Figura 5. Simulación del sistema de control y comparación entre sí.

Una vez realizada la evaluación y selección del método de sintonización de ganancias para el sistema de control PID, se realiza la implementación adecuada mediante el uso de programación en lenguaje C+ en la plataforma de hardware libre Arduino UNO. Conjuntando así, programación del motor brushless, sensado de rpm (mediante el sensor FC-03) y su PID.

2.1.3. Diseño e Implementación del Prototipo PECR.

Una vez llevado a cabo la caracterización mecánica del ECR comercial (ver Figura 6), se presenta el diseño del prototipo PECR que se utiliza para las mediciones electroquímicas propuestas en el presente trabajo.

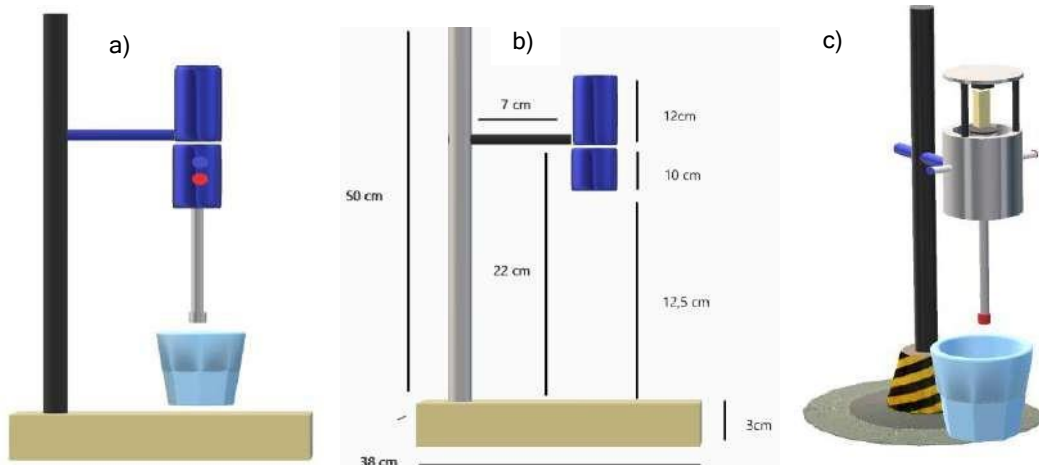


Figura 6. a) Vista lateral ECR. b) Dimensionamiento del ECR. c) Prototipo PECR.

2.2. Experimentación Electroquímica.

Para la validación electroquímica se consideran dos muestras de acero X52 nominalmente idéntico, en una solución de NaCl a 3.5 % de concentración. Se realiza la técnica de Ruido Electroquímico mediante pruebas de medición de potencial a circuito abierto, a 1200 puntos a 1 punto por segundo. Se realizan pruebas a un tiempo de 0, 1, 2, 3, 4, 5 y 6 horas. Por lo tanto, se toman 2 muestras, en las mismas condiciones para cada medición; una con el prototipo PEQR y otra con el dispositivo ECR comercial marca PINE. Las experimentaciones se emplean para el análisis electroquímico por método Índice de Localización (IL) en el dominio del tiempo.

2.2.1. Materiales y arreglo para experimentación de EN

Para la elaboración del puente salino se ha requerido el siguiente procedimiento:

- a. En 20 ml de agua destilada mezclar 0.7 gramos de NaCl y agitar en una estufa a 80°C durante 30 minutos. Obteniendo así 20 ml de una solución de 3.5% p/p NaCl.

$$0.7 \text{ gr NaCl} = \frac{3.5\% \frac{p}{p} \text{ NaCl} * 20\text{ml Agua destilada}}{100\%} \quad (5)$$

- b. A la solución de 20 ml de 3.5% NaCl a 80°C se adiciona 0.7gr de Agar-Agar y se procura agitar inmediatamente evitando así que se gelifique.

$$0.7 \text{ gr Agar - Agar NaCl} = \frac{3.5\% \frac{p}{p} \text{ Agar - Agar} * 20\text{mlNaCl}}{100\%} \quad (6)$$

- c. Con una jeringa de 10ml absorber la solución obtenida y verter el líquido en el recipiente cristalino (puente salino), evitando generar grumos o burbujas en el proceso que pueden provocar error de comunicación entre las celdas a conectar.
- d. Sellar los extremos con papel parafilm para evitar una contaminación posterior.

Se maquinaron probetas cilíndricas con una altura de 1 cm y un diámetro de 1.2 cm, el área superficial expuesta fue de 3.76 cm². Antes de cada ensayo electroquímico se realizó una limpieza química de conformidad con la norma ASTM G1. Se procede a realizar una limpieza mecánica del acero X52 para su posterior evaluación para eliminar los productos de corrosión formados y evitar sitios preferenciales de corrosión sobre la superficie, siguiendo los siguientes pasos:

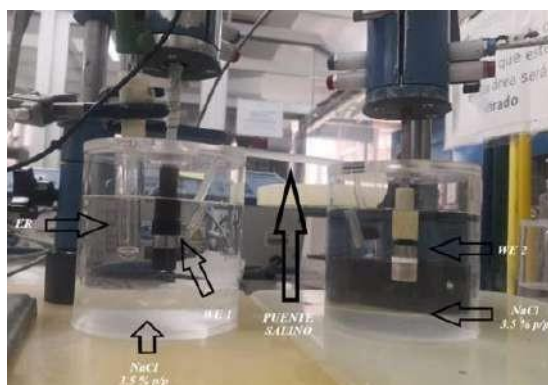
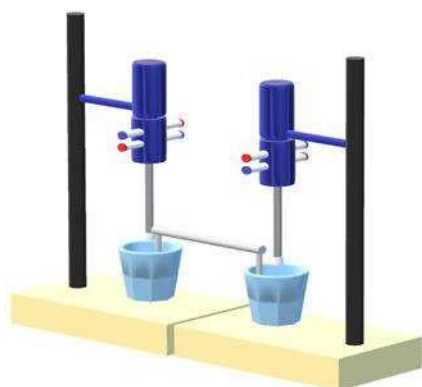
- a. Se procede a lijar el acero mediante el uso de un taladro con el fin de guardar su uniformidad al lijar en la cara externa del cilindro.
- b. Se procede a seguir el pulido mediante el uso de lijas de siguiente numeración salvaguardando el orden ascendente 220-440 y 600.

- c. Una vez pulido se deberá lavar la pieza metálica X52 con agua destilada procurando evitar tener contacto con la mano y la cara externa del cilindro.
- d. Lavar la pieza metálica con metanol para quitar cualquier impureza o grasa.
- e. Secar y envolver la pieza metálica con papel parafilm y guardarlo evitando cualquier indicio de humedad.

Las mediciones de EN se realizan en condiciones de flujo turbulento con el uso del prototipo propuesto PECR y dos ECR de uso comercial acoplados mediante un puente salino constituido por agar-agar y una solución de 3.5% de NaCl para cada celda experimental. Se obtendrán 1200 datos con una frecuencia de muestreo de 1 Hz.

Los electrodos de trabajo son del acero API X52, como electrodo de referencia se usará el electrodo Ag/AgCl y como electrodo auxiliar una punta de platino, el arreglo a utilizarse se ejemplifica en la Figura 6. En este sentido, en el trabajo presentado por Galván et al (2016), se menciona que esta configuración tiene excelente desempeño en mediciones de EN.

a)



b)

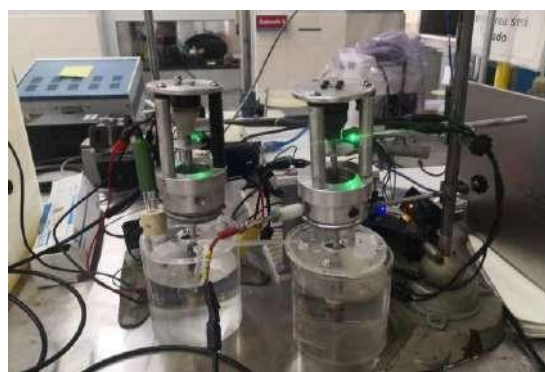
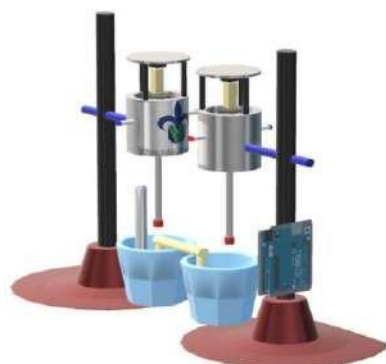


Figura 7. Arreglo para medición de ruido electroquímico a) ECR prototipo - b) ECR comercial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una vez realizados los distintos experimentos tanto en el prototipo propuesto PEQR y el ECR comercial mediante la técnica de ruido electroquímico es posible observar los siguientes resultados:

- Análisis de Resultados ECR marca PINE – Ruido Electroquímico: En la figura 8 se presentan los valores de índice de localización con respecto al tiempo de exposición a 1000 rpm. Los resultados del valor de índice de picadura o índice de localización, son obtenidos a partir del cálculo de dividir la desviación estándar de la corriente medida (σ_i), entre la raíz cuadrada media de la corriente medida (IRMS). El índice de localización se divide en rangos de $0.001 < IL < 0.01$, en dicho rango la corrosión esperada es de tipo generalizada, entre $0.01 < IL < 0.1$ corrosión mixta y de $0.1 < IL < 1$ se espera corrosión localizada. Ante lo cual se observa que en la Figura 8, para el acero X52 expuesto en una solución 3.5 % NaCl durante 6 horas a una velocidad de rotación 1000 rpm presenta con mayor tendencia un tipo de corrosión mixta, resaltando que a las 0 horas de exposición se evidencia un tipo de corrosión localizada, como puede ser una picadura.

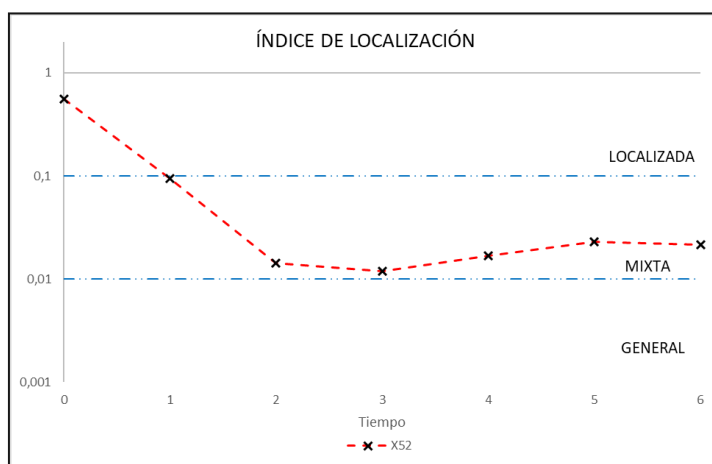


Figura 8. IL de un acero X52 a 1000 rpm - ECR comercial.

- Análisis de Resultados PEQR – Ruido Electroquímico: Como se muestra en la Figura 9 se evidencia una tendencia de tipo de corrosión mixta, destacando también que, el acero X52 en una solución 3.5 % de NaCl a una velocidad de rotación de 1000 rpm presenta a las 0 horas un índice de picadura puesto que supera el valor de 0.1.

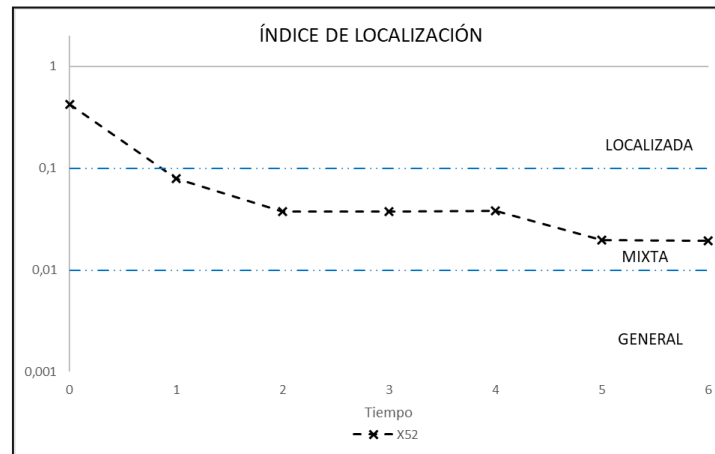


Figura 9. IL de un acero X52 a 1000 rpm – PECR.

- Análisis de Resultados ECR comercial vs PECR prototipo: Como se puede observar en la Tabla 5, se realizó la comparación entre los valores obtenidos por parte del ECR y PECR a una velocidad de rotación de 1000 rpm, donde se puede denotar que el porcentaje de eficacia en su mayoría supera el 75% al momento de realizar la adquisición de mediciones, exceptuando la hora 2, 3 y 4 aunque poseen valores que sobresalen del margen de porcentaje a pesar de estar muy próximos al valor obtenido por parte del ECR. Ante esto podemos inferir que tomando en cuenta los valores a la hora 2, 3 y 4 están alejados del porcentaje, sin embargo, se encuentran dentro de los límites de tendencia al momento de corroborar el tipo de corrosión existente. Por lo tanto, se puede observar que, tanto en los experimentos llevados a cabo por el ECR comercial y el prototipo PCER propuesto el tipo de corrosión que presenta el metal bajo las condiciones de flujo turbulento a 1000 rpm y en solución de 3.5% NaCl es de tipo mixta. Ante lo cual, como análisis más exhaustivo y comparativo, a las 0 horas por el dispositivo PECR y ECR para corroborar el fenómeno de picadura se recomienda una micrografía de barrido SEM.

Tabla 5. Eficiencia entre ECR y PECR para determinar el IL de un acero X52 a 1000 rpm.

EFICIENCIA IL			
Hora	ECR	PECR	%
0	0.5554	0.425004486	76.5

1	0.09400115	0.078748845	83.8
2	0.0143	0.037762642	---
3	0.01187299	0.037698249	---
4	0.0169	0.038273013	---
5	0.02310069	0.019718442	85.4
6	0.0215	0.019469234	90.6

- Análisis Costo/Beneficio.

Tabla 6. Costos y adquisición del PECR.

	Elemento PECR	Elemento ECR comercial
Estructura	Accesible*	Inaccesible
Motor	Accesible*	Elevado
Material electrónico	Inmediato/Accesible*	Tardía/Elevado
Disponibilidad	Inmediata*	Tardía
Mantenimiento	Inmediato/Accesible*	Tardía/Elevado

Nota: *Accesibilidad = Costos menores aprox. a 5000 pesos MXN.

Tabla 7. Beneficios PECR vs ECR.

	ECR	PECR
Energética	24 V	5 V
Costo	80 – 200k MXN	5300 MXN
Movilización	Robusto	Portable
Adquisición	-----	15 días
Rango de operación	1000 a 5000 rpm	1 a más 7000 rpm

Como se puede observar en la Tablas 6 y 7 se llega a inferir que, la construcción e implementación de un prototipo de sistema hidrodinámico rotatorio PECR para la medición y aplicación de técnicas de ruido electroquímico en el análisis del fenómeno de la corrosión es asequible y funcional ya que existe una reducción en costos de adquisición, gasto energético y mantenimiento del dispositivo, características de las cuales carece el ECR comercial.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se presentó el diseño e implementación de un prototipo de sistema hidrodinámico rotatorio PEQR para el análisis de la corrosión en un acero API 5L X52 mediante el uso de técnicas de ruido electroquímico bajo condiciones de flujo turbulento a 1000 rpm. Se presentó la caracterización de las dinámicas del PEQR mediante el análisis y modelado experimental del actuador mediante la adquisición de datos y sensado por medio del sistema Arduino UNO y Matlab. Así mismo se llevó a cabo el diseño de una estrategia de control que sirve como apoyo en el seguimiento y manteamiento (seguimiento de referencias tipo escalón y rechazo de perturbaciones) de la velocidad constante de flujo turbulento diseñado para soportar 1000 rpm bajo condiciones de laboratorio. Posteriormente se llevó a cabo un análisis electroquímico con el fin de validar el desempeño del prototipo utilizando la técnica de ruido electroquímico y comparándola con el uso comercial de un ECR. Las condiciones de experimentación electroquímica fueron dos muestras de acero X52 nominalmente idéntico. en una solución de NaCl a 3.5 % de concentración. realizando EN mediante pruebas de medición de 0 a 6 horas de potencial a circuito abierto. a 1200 puntos a 1 punto por segundo. Finalmente. se observó mediante un análisis comparativo de resultados de la experimentación y mediante el análisis de índice de localización en el dominio de tiempo. que el prototipo PEQR al igual que el dispositivo ECR comercial tiene la misma tendencia a presentar un tipo de corrosión mixta. presentando una mayor predisposición en presentar un porcentaje de eficacia similar al del ECR alcanzando valores de hasta 90%. Por lo tanto. se concluye que el prototipo PEQR emula las condiciones de un ECR comercial abaratando costos y teniendo mayores beneficios en cuanto a reducción en costos de adquisición. gasto energético y mantenimiento del dispositivo.

5. AGRADECIMIENTOS

Se externan gratitud a CONACYT por la beca otorgada para la realización del posgrado de Maestría en Ingeniería de Corrosión (MIC). Así mismo se agradece al laboratorio de Mecatrónica y de MIC del instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana.

6. REFERENCIAS

- [1] Maiquez Ortega. Corrosión Industrial. *Prodúctica* 37. Morcombo. 1990.
- [2] S. Marzorati. Inhibidores verdes de la corrosión de fuentes naturales y desechos de biomasa. (Basilea. Suiza) . 2018.
- [3] J. &. G. J. Ávila. Más allá de la herrumbre. Mexico: Fondo de Cultura económica.. 1987.
- [4] M. Y. M. Sholihin. Analysis of the remaining life of API 5L grade B gas pipeline in the flare gas recovery unit. *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering* 432 - doi:10.1088/1757-899X/432/1/012016. 2018.
- [5] Robert A. Cottis. *Techniques for Corrosion Monitoring*. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-103003-5.00005-9>.: Woodhead Publishing Series in Metals and Surface Engineering Pages 99-122.. 2021.
- [6] K. &. D. L. Hladky. *Corrosion Monitoring Using Low Frequency Electrochemical Noise*.. Manchester: Corrosion and Protective centre. 1982.
- [7] W. K. Blake. *Mechanics of Flow-Induced Sound and Vibration. Volume 2 - Complex Flow-Structure Interactions*. Academic Press 978-0-12-809274-3. 2017.
- [8] E. Wright. "Rotating Cylinder Electrode (Rce) Simulation Of Corrosion In Sweet Production.". New Orleans. Louisiana: Paper presented at the CORROSION. 2008.
- [9] K. Ogata. *Ingeniería de control moderna 5ta Edicion*. Madrid-España: Pearson. 2010.

MODELADO Y CARACTERIZACIÓN DE CELDAS DE FLUJO REDOX CON ELECTRODOS TRIDIMENSIONALES PARA SU APLICACIÓN EN SISTEMAS DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

J. J. Rivera García¹, F. F. Rivera Iturbe¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque tecnológico
Querétaro, s/n, San Fandila, Pedro Escobedo, Qro.

E-mail: jjrg@cideteq.mx

RESUMEN

Se estudió en una celda de flujo redox Eco-cell la comparación entre un electrodo de trabajo de placa de carbón y un electrodo de fieltro de carbón para el modelado y caracterización de estudios hidráulico como de transporte de masa en ambos tipos de electrodo. Para esto, se hizo de forma experimental y dinámica de fluidos computacional para recopilar datos que permitan conocer estos fenómenos. Experimentalmente, se estudió las distribuciones de tiempos de residencia mediante conductimetría inyectando al reactor una solución 30% p/v de cloruro de sodio y la corriente fue tomada mediante galvanometría con una solución electrolítica acuosa de sulfato de sodio 0.5 M con ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM, todo esto alimentado con caudales de 40, 60, 80, 100 y 120 mL/min. Por otro lado, las simulaciones de distribución de tiempos de residencia se realizaron con distintas expresiones de conservación de momentum y masa: Navier-Stokes para el electrodo de placa y Brinkman para electrodos porosos.

Palabras Clave: Hidrodinámica, Transporte de masa, Modelado, Batería flujo redox, Corriente límite, Electrodo de fieltro, Electrodo de placa.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías de flujo redox RFB (redox flow battery) han sido de gran interés en la industria tanto para el sector de energías renovables como para aquellos que necesitan de una estación de banco eléctrico debido a la gran versatilidad que tienen para adaptarse a las necesidades de estos como la capacidad de almacenamiento de energía, pues este varía dependiendo del tamaño del sistema, así como el volumen de electrolito y caudales de alimentación [1,2]. Sin embargo, esto no garantiza una mejoría en el desempeño de las baterías RFB por lo que se ha investigado formas de optimizar ingenierilmente estos sistemas, además de procurar una disminución en el costo de inversión y extender la vida útil.

Algunos trabajos de investigación han propuesto a este tipo de celdas el aumento del área electroactiva, es decir, adaptar una mayor área de superficie entre el electrodo y electrolito. Para esto, se han propuesto mayas o fieltros cuyo material sea electroquímicamente favorable [4] así como estudiar fenómenos hidrodinámicos y de transporte de masa a través de correlaciones empíricas que afecten el flujo del electrolito, así como la distribución de las especies electroquímicas en la interfase electrodo-electrolito.

Sin embargo, los estudios basados en correlaciones empíricas a escala experimental no son suficientes para un escalamiento mayor en reactores debido a los efectos de distribución del líquido y de las zonas de perturbación del mismo, por lo que es útil conocer y comprender el comportamiento del flujo del líquido a lo largo del canal de la celda a través de ecuaciones de transporte de momentum y masa. Esta información brinda una mejor perspectiva para desarrollar una estrategia adecuada, así como una metodología que permita desarrollar escalamientos a una mayor escala tanto para trabajos piloto hasta escala industrial [3].

La dinámica de fluidos computacional CFD (del inglés *Computational Fluid Dynamics*) es de gran utilidad para estudiar estos fenómenos hidrodinámicos a través de ecuaciones de transferencia de masa y de momentum, permitiendo conocer características de difusión y corriente límite en celdas de flujo redox.

En este trabajo presenta los avances realizados para conocer la distribución de tiempo de residencia en una celda Eco-cell con un electrodo de placa de carbón y otro con un electrodo de fieltro de carbón tanto en simulación computacional de dinámica de fluido, así como experimentalmente. Adicionalmente se realizaron experimentaciones para la adquisición de datos de la corriente límite en ambos casos de estudio mediante galvanometría. Las dimensiones de la

celda y electrodo se muestran en la figura 1. El área del electrodo de placa de carbón consta de las mismas dimensiones descritas de la figura 1.a y las dimensiones del electrodo de fieltro de carbón

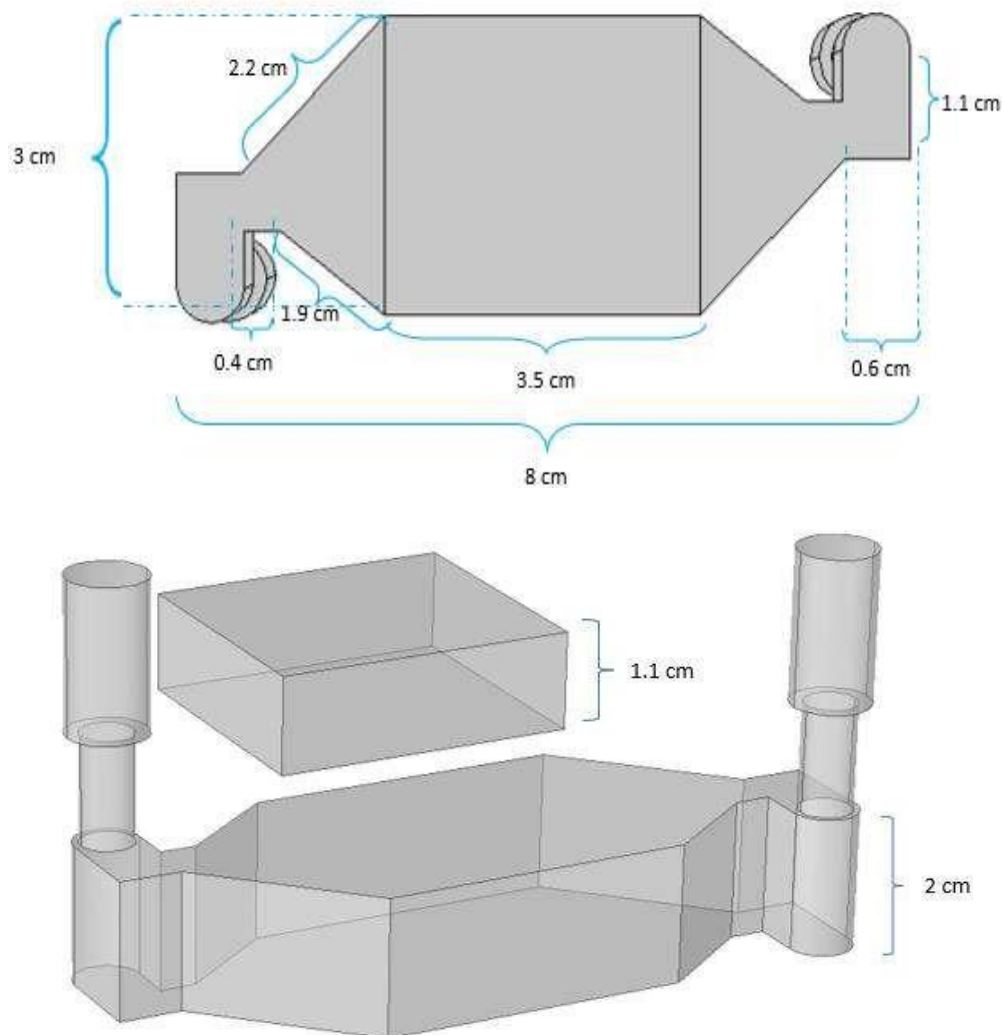


Figura 1. Dimensiones de la celda Eco-cell

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y DE SIMULACIÓN

2.1. Distribución de Tiempo de Residencia

2.1.1. Sistema Experimental de Distribución de Tiempo de Residencia

Mediante conductimetría, se alimentó al reactor experimental Eco-cell de 100 mL de volumen un flujo de agua a 40, 60, 80, 100 y 120 mL/min en la cual se inyecta 5 ml de un trazador de solución acuosa de cloruro de sodio 30% p/v a la entrada del reactor electroquímico, mientras que salida está conectada a un conductímetro (Fig. 2). Los experimentos fueron divididos en dos casos de estudio: electrodo de placa de carbón y un electrodo tridimensional poroso de fieltro de carbon.

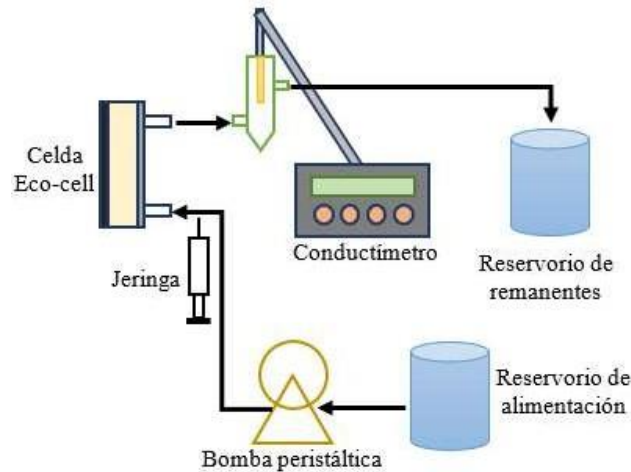


Figura 2. Diagrama de circuito hidráulico de la celda Eco-cell para el registro de concentración de trazador mediante conductimetría.

2.1.2. Simulación de Distribución de Tiempo de Residencia

Para las distintas geometrías de electrodo y siendo que se utilizaron corriente de flujo lamirares, se utilizaron distintas expresiones matemáticas de conservación de momentum y masa. Para el electrodo de placa se utilizó la ecuación de Navier-Stokes:

$$(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla \left[-\frac{1}{\rho}p\mathbf{I} + \mu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u})^T \right] \quad (1)$$

$$-\nabla \cdot \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

Donde la viscosidad (μ), presión (p), densidad del fluido (ρ), y aplicadas en el vector de velocidad (\mathbf{u}) en un sistema sin obstrucciones y considerando un flujo laminar por el canal y asumiendo que la cantidad de materia no cambia con el tiempo en la ecuación 2.

Para la celda con electrodo de fieltro de carbón se simuló a partir de la ecuacion de Brinkman:

$$\frac{\rho}{\varepsilon_p} \left(\frac{\partial \mathbf{u}}{\partial t} + (\mathbf{u} \cdot \nabla) \frac{\mathbf{u}}{\varepsilon_p} \right) = \quad (3)$$

$$-\nabla p + \nabla \cdot \left[\frac{1}{\varepsilon_p} \left\{ \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T) - \frac{2}{3} \mu (\nabla \cdot \mathbf{u}) \mathbf{I} \right\} \right] - \left(\kappa^{-1} \mu + \frac{Q_m}{\varepsilon_p^2} \right) \mathbf{u} + \mathbf{F}$$

$$\rho \nabla \cdot \mathbf{u} = Q_m \quad (4)$$

Donde la porosidad (ε_p), la permeabilidad del medio poroso (κ), la influencia de la gravedad y otras fuerzas volumétricas (\mathbf{F}) y la cantidad de remante (Q_m). La ecuación 4 asume una relación de continuidad de depositos en los dominios asumida a una velocidad cero. Se tomó un valor de porosidad para el fieltro de carbon de 0.90 y una permeabilidad de $1\text{E-}6 \text{ m}^2$.

Por medio del uso de software de dinámica de fluidos computacional COMSOL multiphysics[®] 5.2a, se aplicó estas expresiones a ambos casos con alimentaciones de caudad como en la experimentación. Para la difusión de la concentración de un trazador en la simulación se tomó el valor de $6.4\text{E-}10 \text{ m}^2/\text{s}$ con una concentración de $15 \text{ mol}/\text{m}^3$.

2.2. Sistema experimental de corriente límite

Para este proceso, se instaló el circuito electrico a modo del diagrama de la figura 3, tal que mediante galvanometría se recolectaron los datos de corriente a partir de la variación del potencial entre 0 a 2.0 V de la fuente de energía a la celda con un paso de 0.1 V cada 20 segundos.

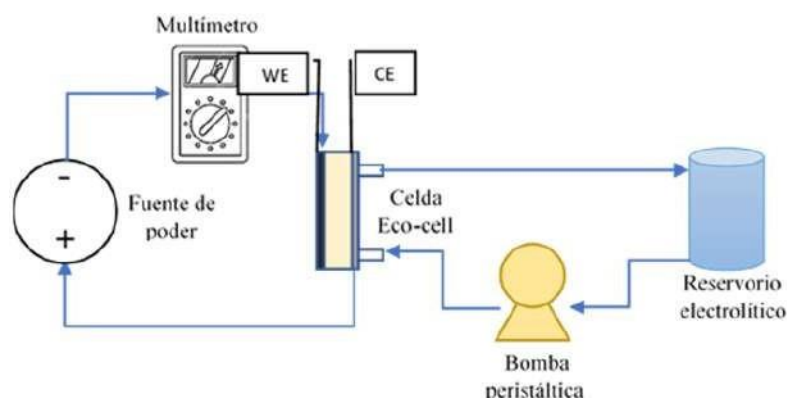


Figura 3. Diagrama de circuito eléctrico (izquierda) y circuito hidráulico de electrolito (derecha) de la celda Eco-cell para el registro de la corriente eléctrica en la celda.

La solución electrolítica que se empleó para ambos casos de estudio fue una solución acuosa de agua desionizada de sulfato de sodio 0.5 M con ferrocianuro de potasio 15 mM y ferricianuro de potasio 5 mM. Los electrodos empleados fueron un electrodo de acero inoxidable como contra electrodo (CE) y como electrodo de trabajo (WE) los electrodos que determinan el caso de estudio: el electrodo de placa de carbon y el electrodo de fieltro de carbón. La toma de datos se llevó a cabo para caudales de 40, 60, 80, 100 y 120 mL/min de la solución electrolítica a la celda mediante una bomba peristáltica. La solución se mantenía en un reservorio donde se hacerecircular de vuelta a la celda.

281

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Distribución de Tiempo de Residencia

Por razones de tomar valores adimensionales que permitan comparar reactores, las distribuciones de tiempos de residencia son normalizadas bajo la función $E(\Theta)$ [4]:

$$E(\Theta) = \tau E(t) \quad (5)$$

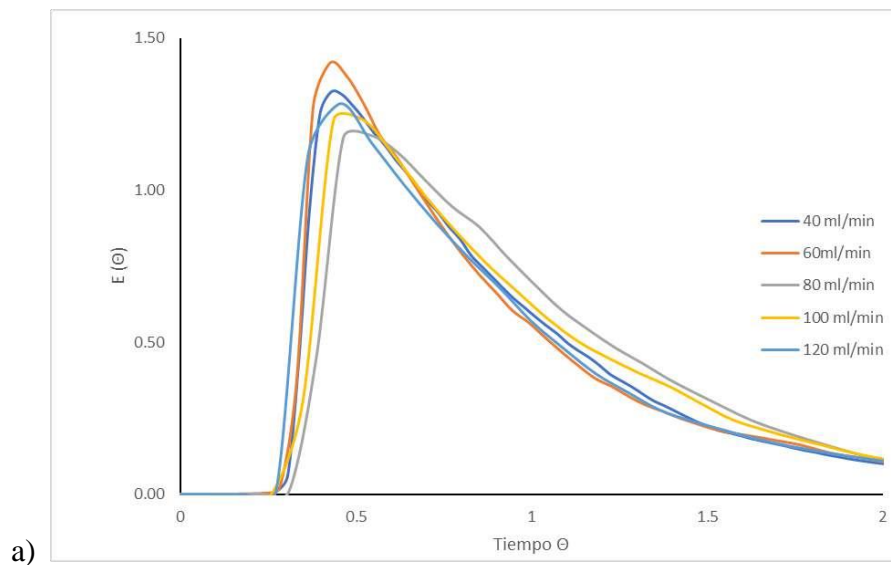
Donde $E(t)$ es la función de la distribución de tiempo de residencia en un tiempo t , es decir, representa la concentración C que sale y ha residido dentro del reactor.

$$E(t) = \frac{C(t)}{\int_0^{\infty} C(t) dt} \quad (6)$$

Por otro lado, τ es el tiempo medio de residencia:

$$\tau = \int_0^{\infty} tE(t) dt \quad (7)$$

Las distribuciones de tiempo de residencia normalizadas se realizaron en la celda Eco-cell con la inyección de un trazador de una solución acuosa de cloruro de sodio 30% a la alimentación del reactor. Los resultados experimentales de la DTR normalizada pueden verse en la figura 4:



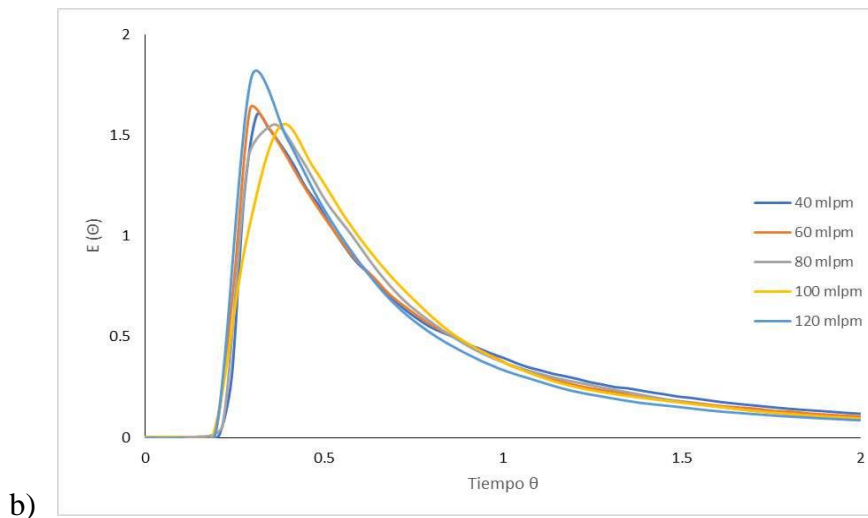
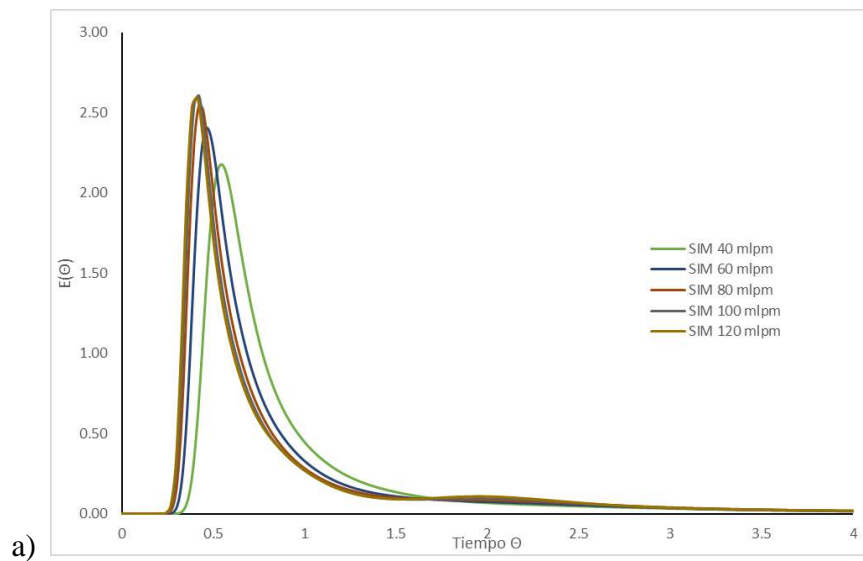


Figura 4. Diagrama de DTR normalizada experimentales en electrodo de placa de carbón (a) y electrodo de fieltro de carbón (b).

Así mismo, este mismo procedimiento fue aplicado a las concentraciones de salida obtenidas en las simulaciones para ambos tipos de electrodos, como se ve en la figura 5:



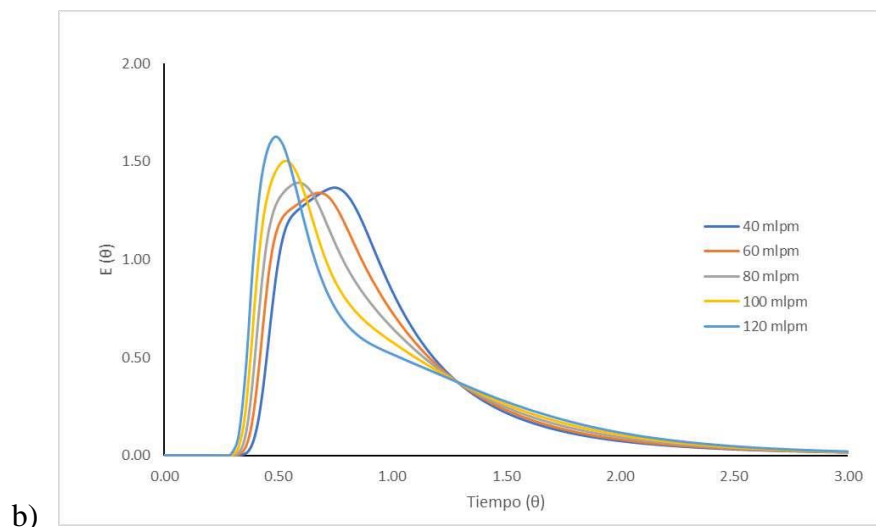


Figura 5. Diagrama de DTR normalizada simuladas en electrodo de placa de carbón (a) y electrodo de fieltro (b).

Algo que puede notarse entre la DTR normalizada de la experimentación y de la simulación es la disminución de la altura de la campana gaussiana entre mayor es el caudal de alimentación, además que las dispersiones del tiempo θ es parece entre ambas formas.

284

3.2. Corriente límite experimental

Se realizaron barridos de potencial eléctrico para cada uno de los caudales (40, 60, 80, 100 y 120 ml/min), obteniendo los siguientes resultados de corriente contra potencial en la gráfica de la figura 6, la cual muestra los datos recolectados para el electrodo de carbón de placa de carbón y el electrodo de fieltro de carbón. Conforme aumenta el voltaje de la celda, la densidad de corriente eléctrica va aumentando hasta llegar a los 0.5 V. En el rango de potencial de 0.6 a 1.3V, la densidad de corriente forma una meseta en la gráfica, lo cual es asociada a la corriente límite de la reducción de ferricianuro en el electrodo de trabajo.

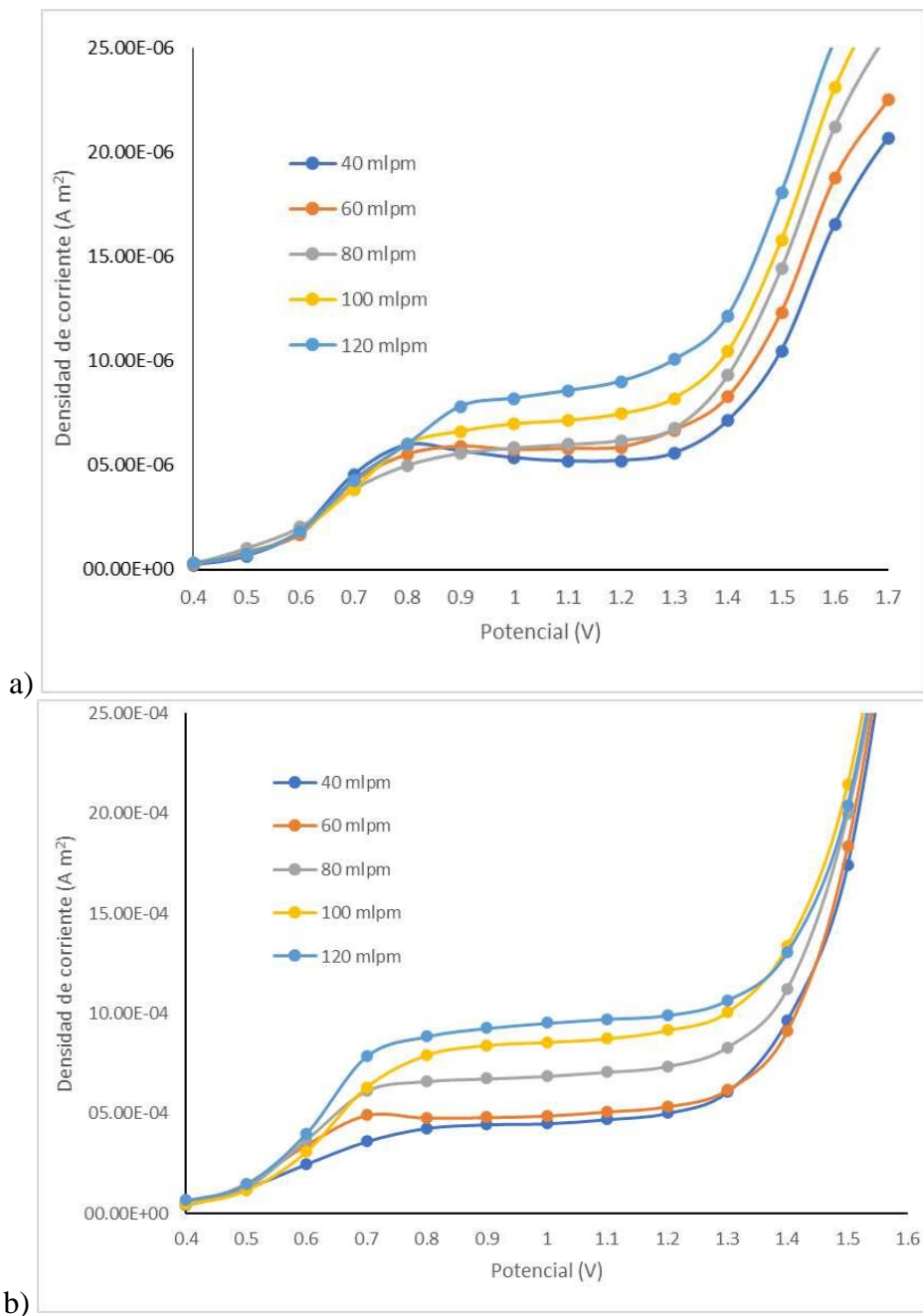


Figura 6. Comparación de curvas experimentales de densidad de corriente en un caudal de 120 ml min⁻¹ de una solución acuosa de Na₂SO₄ 0.5 M con K₄Fe(CN)₆ 0.015 M y K₃Fe(CN)₆ 0.005 M en electrodo de placa de carbón (a) y electrodo de fieltro de carbón (b).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación y comparación de la distribución de tiempos de residencia normalizada entre la experimentación y simulación de la celda Eco-cell tanto para el electrodo de placa de carbón como para el electrodo de fieltro de carbón, casos de estudio que permitirán entender el desempeño hidráulico y escalamiento de dicho reactor.

A su vez, se probó que la distribución de corriente en la interfaz electrolito-electrodo en el electrodo de fieltro de carbón es mayor que en el electrodo de placa de carbón. De momento estos resultados satisfacen la teoría que entre mayor sea el área de contacto entre el electrolito, la cantidad de corriente será mayor.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo de la beca de maestría otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto, así como al CIDETEQ por brindar los servicios necesarios para desarrollar la investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Leung, X. Li, C. Ponce de Leon, L. Berlouis, C.T.J. Low, F.C. Walsh, *Progress in redox flow batteries, remaining challenges and their applications in energy storage*, p. 10125-10156, RSC Adv. 2, (2012).
- [2] C. Ponce de Leon, A. Frias-Ferrer, J. Gonzalez-Garcia, D.A.e Szanto, F.C. Walsh, *Redox flow cells for energy conversion*, p. 716-732, J. Power Sources 160, (2006).
- [3] Eligio P. Rivera, Fernando F. Rivera, Martín R. Cruz-Díazc, Elvia Mayena, Ignacio González, *Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient*, p. 1970
- [4] H. Scott Fogler, *Elementos de ingeniería de las reacciones químicas*, cuarta edición, Pearson Educación, 2008.

EVALUACIÓN DEL DEPÓSITO DE MANGANESO CON 4 ARREGLOS ELECTROQUÍMICOS

Q. L. Reyes Morales¹, V. E. Reyes Cruz¹, A. Trujillo Estrada², J. A. Cobos Murcia¹, M. Pérez Labra¹, G. Urbano Reyes¹

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

² Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

E-mail: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

En los últimos años se ha implementado el uso de membranas de intercambio aniónico (AEM) para mejorar la eficiencia del proceso de electrowinning del manganeso al contener los iones Mn^{2+} en el lado catódico de manera eficaz; sin embargo, no se ha evaluado apropiadamente el efecto de membranas aniónicas con propiedades diferentes apropiadamente. Es por ello que en el presente trabajo se evaluó el efecto que dos membranas aniónicas diferentes (AMI 7001s y Neosepta AMX) y dos ánodos modificados diferentes ($Ti|RuO_2$ y $Ti|IrO_2$) tienen sobre las figuras de mérito como eficiencia de corriente, rendimiento espacio tiempo y consumo energético del proceso de depósito de manganeso en un reactor de dos compartimentos.

Palabras Clave: Manganeso, MME, Electrowinning, AEM, DSA.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, el uso del manganeso en la obtención de aceros avanzados de alta resistencia ha ganado relevancia; ya que son materiales clave para la obtención de productos automotrices más resistentes y livianos [1-2]. En México, el panorama anteriormente descrito, así como las perspectivas de crecimiento acelerado en la industria automotriz nacional, hacen necesario satisfacer de manera más regional la demanda de manganeso metálico de alta pureza; con el propósito de abatir y estabilizar costos.

La electrorecuperación de manganeso en soluciones sulfatadas ha sido convencionalmente usada para la producción de la mayor parte del manganeso metálico en el mundo; ya que a partir de esta especie se obtienen otros productos de manganeso (Mn) [3]. Dadas las características del manganeso, es común que el proceso de electrowinning de manganeso se lleve a cabo en reactores electroquímicos de dos compartimentos, separados por diafragmas poliméricos permeables con el propósito de contener el manganeso del lado catódico [4]. Sin embargo, la literatura ha demostrado que el uso de membranas de intercambio aniónico mejora la eficiencia del proceso de electrowinning al contener los iones Mn^{2+} en el lado catódico de manera eficaz [5]. Es por ello que en el presente trabajo se evalúa el efecto de las membranas AMI7001s y Neosepta AMX sobre el depósito de manganeso, los procesos electroquímicos secundarios y la eficiencia de corriente del proceso.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de soluciones

Todos los experimentos se realizaron utilizando una solución catolítica con 0.27 M de $MnSO_4$ (marca Meyer), 0.91 M de $(NH_4)_2SO_4$ y 5.4×10^{-4} M de SeO_2 (Marca J.T. Baker). Como anolito se utilizaron una solución de H_2SO_4 0.5 M (marca J.T. Baker). En ambos casos se utilizó la combinación de reactivos más apropiada según lo reportado en la literatura [5,6].

2.2. Preparación de electrodos

Como ánodo se utilizó un electrodo DSA de Ti|RuO₂ preparado por el método Pechini. Para lo que se utilizó una solución precursora con 0.012 mol de ácido cítrico y 0.050 mol de etilenglicol; mezclados y calentados a 70 °C, para posteriormente añadir 0.002 mol de RuCl₃. La tinta obtenida se aplicó sobre una placa de Ti, previamente tratada mediante inmersión en ácidos clorhídrico y nítrico puros por 15 minutos para decapar y limpiar su superficie. Posteriormente, el recubrimiento fue sinterizado con una rampa de calentamiento de 5 °C/min hasta llegar a los 500 °C, temperatura a la que se mantuvo por 5 horas.

Por otro lado, se utilizó una placa de titanio pulida mecánicamente hasta acabado espejo con papel de lija 1200 marca Truper y 1500 marca Buehler, ambas de carburo de silicio; posteriormente la placa es enjuagada con abundante agua desionizada. Este proceso se repitió como preparación para el cátodo antes de cada experimento.

2.3. Membranas de intercambio iónico utilizadas

Las membranas evaluadas en el presente trabajo fueron Neosepta AMX y AMI 7001s, ambas siendo membranas aniónicas. Las propiedades individuales de cada membrana se mencionan en la tabla I [6].

Tabla I.- Especificaciones de las membranas aniónicas AMI 7001s y Neosepta AMX

Membrana aniónica	AMI 7001S	Neosepta AMX
Estructura	PS/DVB	PS/DVB
Capacidad de intercambio iónico [meqg⁻¹]	1.3 ± 0.1	1.4–1.7
Espesor [mm]	0.45 ± 0.025	0.12–0.18
Resistividad [Ω·Cm²]	<40	20–35
Ion de intercambio	Cl ⁻	Cl ⁻
Grupo funcional	Amonio cuaternario	Amonio cuaternario
Estabilidad térmica [°C]	90	40

Ambas membranas fueron activadas y almacenadas en solución de cloruro de sodio 5% por un día; para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada.

2.4. Estudios electroquímicos

Las microelectrólisis por cronopotenciométricas se realizaron imponiendo densidades de corriente que abarcan de los -100 y -400 Am^{-2} utilizando una fuente CD Ametek/Sorensen HPD-30-10 en un arreglo de dos electrodos (excluyendo el electrodo de referencia del sistema), se utilizó un multímetro Fluke 189 True RMS conectado en paralelo con el ánodo y cátodo para medir los cambios en el potencial de celda. El sistema empleado para las pruebas en escala de banco se ve representado en la Figura 1.

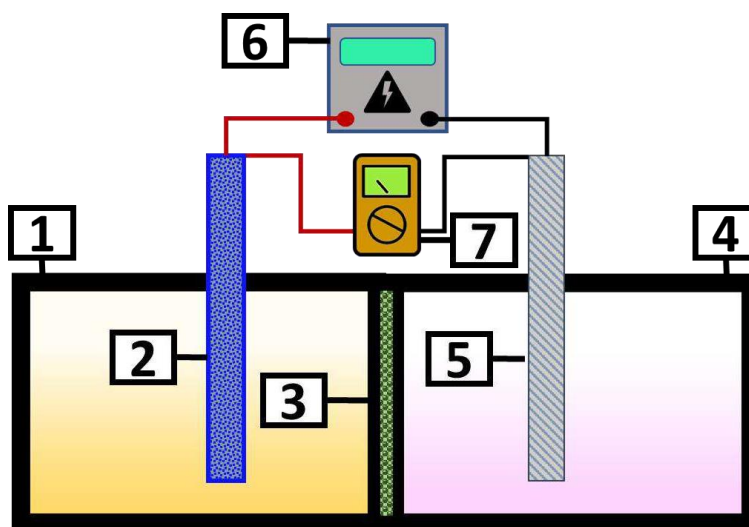


Figura 1. Representación esquemática del sistema empleado para las pruebas a escala de banco: 1) compartimento aniónico, 2) DSA, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico 5) Cátodo de titanio, 6) Fuente CD Ametek/Sorensen HPD-30-10, 7) multímetro Fluke 189 True RMS

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potencial de celda del sistema

La Figura 2 compara los potenciales de celda alcanzados por el sistema cuando se utilizan los ánodos modificados con IrO_2 y RuO_2 para las membranas AMI (Figura 2 A) y AMX (Figura 2 B) cuando se imponen densidades de corriente entre -100 y -400 Am^{-2} .

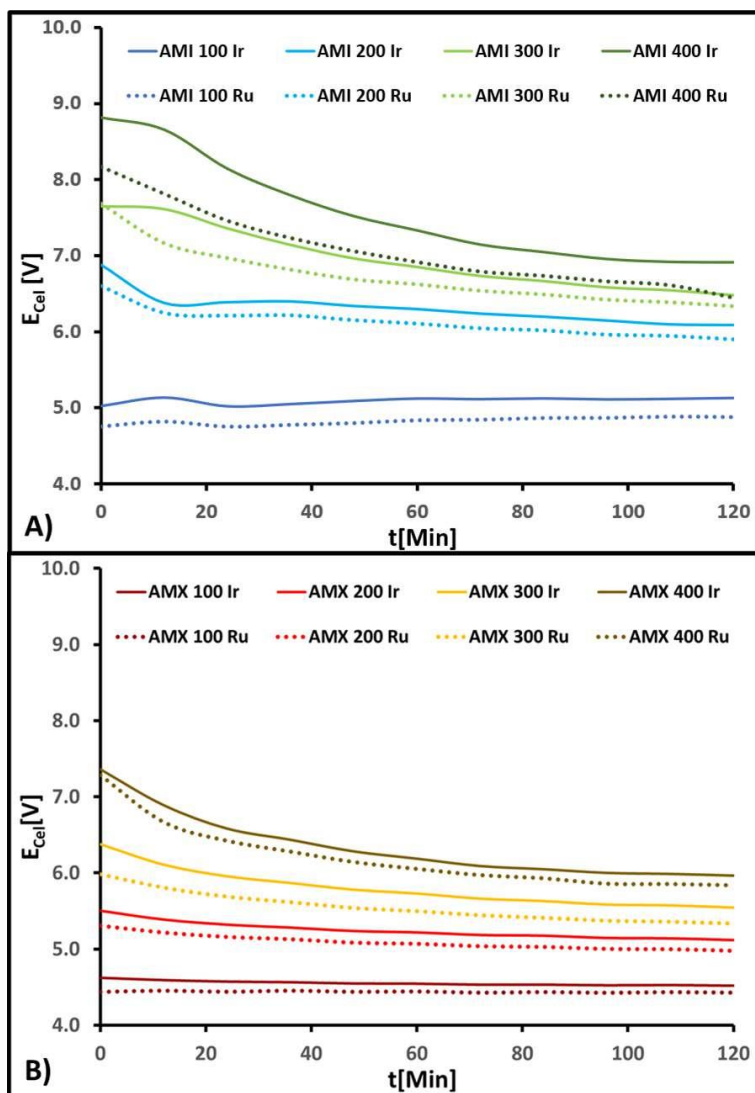


Figura 2. Potencial de celda durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ (—) y $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ (·····), cuando se imponen -100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2} .

Al comparar las Figuras 2 A y B se observa que el potencial de celda alcanzado al utilizar la membrana AMI es mayor que con AMX, este efecto se hace más significativo conforme la densidad de corriente aplicada se hace más catódica en el intervalo de -100 a -400 Am^{-2} . Por su parte, se observa que el DSA de $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ genera respuestas de potencial superiores al ánodo modificado con RuO_2 consistentemente con ambas membranas; sin embargo, la diferencia es más notoria al imponer -400 Am^{-2} con AMI.

Uno de los aspectos más importantes observados en la Figura 2 es que el potencial de celda tiende a volverse menos catódico al pasar el tiempo de electrolisis cuando se imponen densidades de corriente superiores a -200 Am^{-2} , especialmente con AMI; mientras que a -400 Am^{-2} el potencial de celda se mantiene prácticamente constante.

Para conocer el origen de este comportamiento es necesario comparar los potenciales de electrodo alcanzados por el cátodo y ánodo individualmente; la Figura 3 muestra el aporte de potencial del ánodo y el cátodo al imponer -100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2} cuando se utilizan las membranas AMI (Figura 3 A) y AMX (Figura 3 B) y para ambos electrodos DSA.

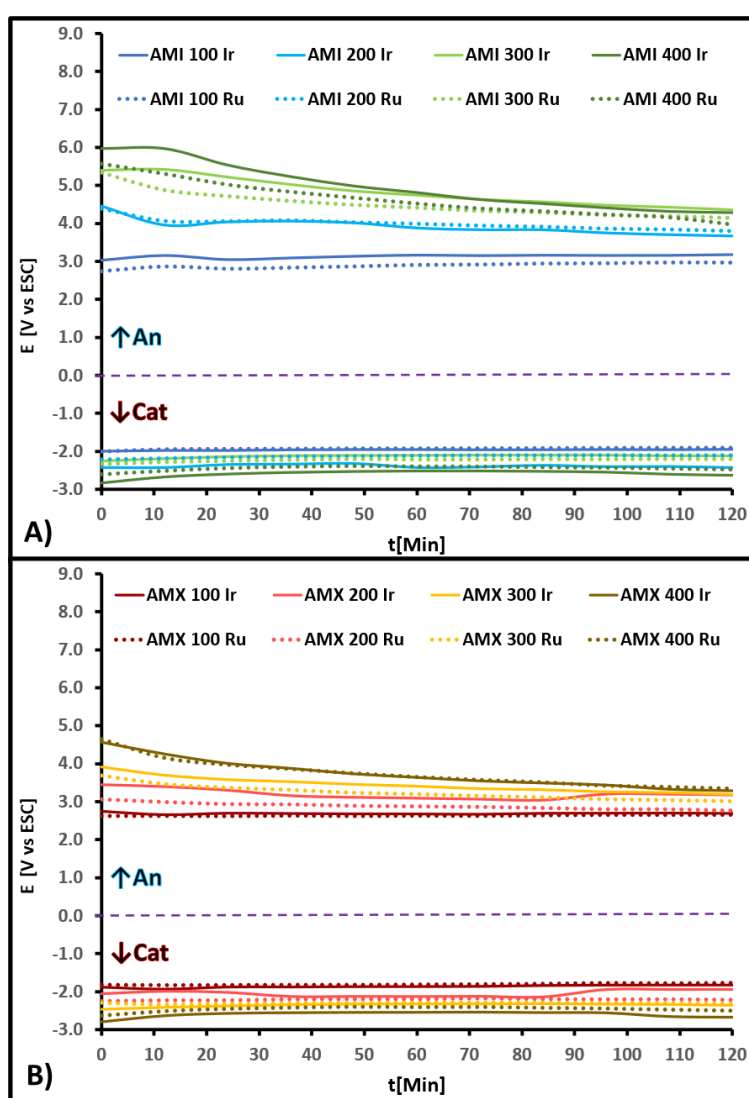


Figura 3. Potenciales de electrodo durante los 120 minutos de electrolisis al utilizar AMI (A) y AMX (B) en conjunto con los DSA de Ti|IrO_2 (—) y Ti|RuO_2 (·····), cuando se imponen -100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2} .

Al comparar el comportamiento con AMI y AMX hace evidente que el comportamiento catódico se desenvuelve en el intervalo de -2 y -3 V vs SCE con ambas membranas; mientras que del lado anódico hay una mayor variabilidad entre membranas, alcanzándose potenciales de oxidación en el intervalo de -3 a -6 V vs SCE para AMI y de -2.75 a -5 V vs SCE con AMX.

Dos aspectos generales a resaltar, observados con ambas membranas, son que los potenciales de oxidación son ligeramente menores al utilizar el DSA de Ti|RuO₂ y que el potencial anódico tiende a disminuir al incrementar el tiempo de electrolisis cuando se imponen densidades de corriente superiores a -200 Am⁻²; esto es más evidente al utilizar la membrana AMI con densidades de corriente superiores a -300 Am⁻² y con cualquiera de los ánodos modificados.

Este comportamiento puede atribuirse a que a densidades de corriente superiores a -200 Am⁻² comienza un proceso de difusión de los iones sulfatos contenidos en el catolito hacia el anolito, que se hace más significativo conforme las densidades de corriente se hacen más catódicas [7]; lo cual mejora la conductividad del electrolito al avanzar el tiempo de electrolisis. Mientras que la resistencia eléctrica y la capacidad de intercambio iónico de la membrana AMI generan un incremento en el potencial anódico y de celda.

Los resultados evidencian que tanto el tipo de electrodo como la membrana aniónica utilizada tienen un mayor efecto sobre el comportamiento anódico del sistema electroquímico y, finalmente, en su rendimiento general.

Conociendo el potencial de celda del sistema es posible evaluar su desempeño a través de parámetros comparables como la eficiencia de corriente, el consumo energético y el porcentaje de manganeso recuperado.

3.2. Evaluación de figuras de mérito.

Las figuras de mérito son parámetros que analizan de manera cuantitativa el funcionamiento de un sistema y facilitan la evaluación del mismo con respecto a otros sistemas existentes, ya sea que compartan características entre sí o no.

Tratándose de sistemas electrolíticos, uno de los factores más utilizados para cuantificar el comportamiento energético es la eficiencia de corriente, esta permite determinar el porcentaje de la energía que el sistema está utilizando en el proceso de depósito; la energía que no es

aprovechada en la reacción principal generalmente es consumida por reacciones secundarias y el efecto Joule. Los cálculos se realizaron utilizando la ecuación 1:

$$\eta_c = \frac{[\rho m_r z F]}{[M_A I t]} \quad (1)$$

Donde η_c es la eficiencia de corriente, ρ es la pureza del depósito, m_r es la masa de manganeso recuperada en el proceso de electrolisis, z es el número de electrones implicados la reacción de depósito, F es la constante de Faraday, M_A es la masa atómica del manganeso, I es la corriente impuesta y t el tiempo de electrolisis.

Es importante señalar que, además de funcionar como un parámetro electroquímico, la eficiencia de corriente también puede ser considerada como la eficiencia exergética del reactor; esto es debido a que evalúa el desempeño del reactor tomando en cuenta únicamente el producto de interés del mismo, en este caso el depósito metálico, y descarta cualquier contribución proveniente de subproductos concomitantes.

La Figura 5 muestra la eficiencia de corriente del sistema a escala de banco cuando se utilizan las membranas AMI y AMX en conjunto con los ánodos modificados con IrO_2 y RuO_2 cuando se imponen densidades de corriente de entre -100 y -400 Am^{-2} .

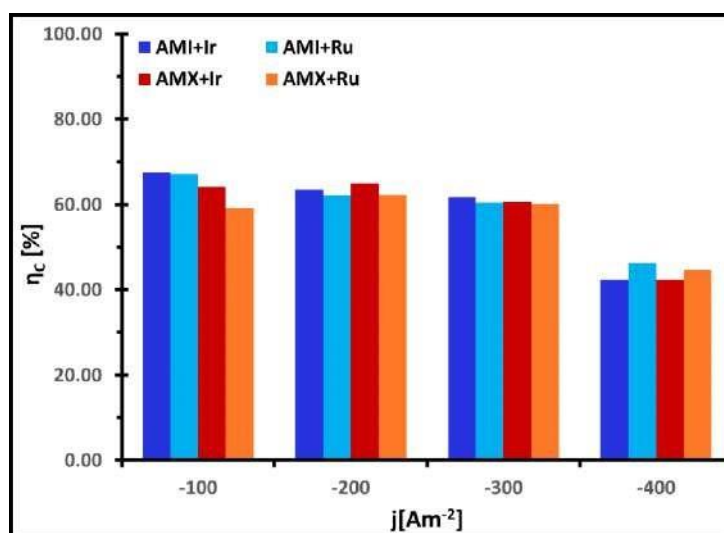


Figura 5. Eficiencia de corriente del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de Ti|IrO_2 y Ti|RuO_2 , cuando se imponen -100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2} .

Se observa que cuando se imponen -100 Am^{-2} la eficiencia de corriente es superior con AMI independientemente del DSA que se utilice, mientras que con AMX la eficiencia de corriente es mayor cuando se utiliza el DSA de Ti|IrO_2 (dado que se recupera una mayor cantidad de manganeso). Entre los -200 y -300 Am^{-2} el comportamiento con ambas membranas y ambos electrodos DSA es básicamente el mismo. Mientras que a los -400 Am^{-2} la eficiencia cae hasta el 40%, a pesar de que se logra recuperar una mayor cantidad de manganeso; este comportamiento es atribuible a que en esta densidad de corriente se supera la velocidad con la que los iones manganeso se reducen sobre la superficie del cátodo y la mayoría de la energía disponible es empleada en reacciones concomitantes, como la reducción de sulfatos, el ciclo del selenio y la evolución masiva de hidrógeno [7].

Así como la eficiencia de corriente toma en consideración únicamente el depósito de manganeso, el rendimiento espacio-tiempo utiliza la misma información para evaluar la cantidad de manganeso recuperada en función de su velocidad de depósito y el volumen de solución empleado, por lo que está íntimamente relacionado con el porcentaje del manganeso presente en la solución que efectivamente se depositó en el electrodo y ofrece un parámetro más centrado en la operación y economía del sistema. Los cálculos se realizaron utilizando la ecuación 2:

$$\rho_{st} = \frac{A \eta_c J M}{V_r n F} \quad (2)$$

Donde ρ_{st} es el rendimiento espacio-tiempo, A es el área electroactiva del cátodo, η_c es la eficiencia de corriente, J es la densidad de corriente, M es la masa atómica del manganeso, V_r es el volumen de catolito utilizado, n es el número de electrones implicados en la reacción y F es la constante de Faraday.

La Figura 6 muestra el rendimiento espacio-tiempo del reactor cuando se utilizan las membranas AMI y AMX en conjunto con los DSA de Ti|RuO_2 y Ti|IrO_2 cuando se imponen densidades de corriente de entre -100 y -400 Am^{-2} .

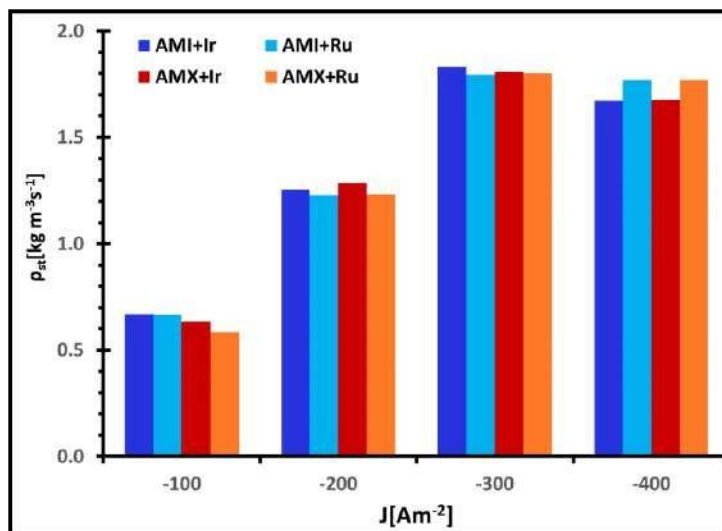


Figura 6. Rendimiento espacio-tiempo del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX en conjunto con los DSA de Ti|IrO₂ y Ti|RuO₂, cuando se imponen -100, -200, -300 y -400 Am⁻².

La Figura 6 evidencia que el rendimiento espacio-tiempo continúa incrementando conforme la densidad de corriente se hace más catódica a partir de los -100 Am⁻² y alcanza su máximo a los -300 Am⁻² con cualquier membrana o DSA utilizado; sin embargo, a los -400 Am⁻² el rendimiento espacio-tiempo disminuye, especialmente cuando se utiliza el DSA de Ti|IrO₂.

El comportamiento observado al imponer -100 y -200 Am⁻² es atribuible a que las densidades de corriente son demasiado bajas y generan velocidades de depósito lentas, esto queda evidenciado con el bajo porcentaje de recuperación para estas densidades de corriente después de los 120 minutos de electrolisis.

Al imponer -400 Am⁻² se tiene un efecto similar, pero de origen diferente; en este caso, lo que genera la baja en la velocidad de depósito es que los iones Mn²⁺ en la proximidad del electrodo están siendo consumidos más rápido de lo que el transporte de masa por difusión puede reponerlos; en consecuencia, el depósito se ve ralentizado conforme avanza la electrolisis y disminuye la concentración de iones Mn²⁺, dado que el transporte de masa por difusión se ve potenciado por los gradientes de concentración.

Al conocer tanto la masa recuperada en el reactor como el potencial de celda alcanzado con ambas membranas y ambos ánodos modificados, es posible calcular el consumo energético del manganeso en cada una de las densidades de corriente evaluadas. Esta figura de mérito permite analizar la energía consumida por el proceso electroquímico para conseguir una unidad de masa

de producto, es un parámetro muy valioso para comparar varios sistemas a nivel productivo, comercial y en términos de sustentabilidad. El cálculo se realiza según la ecuación 3:

$$CE = \frac{E_{Cel}}{E_{EQ} \eta_c} \quad (3)$$

Donde CE es el consumo energético, E_{Cel} es el potencial de celda, E_{EQ} es el equivalente electroquímico del manganeso ($1.025 \text{ g A}^{-1}\text{h}^{-1}$) y η_c es la eficiencia de corriente.

La Figura 7 muestra el consumo energético para el manganeso recuperado después de imponer -100, -200, -300 y -400 Am^{-2} durante 120 minutos de electrolisis en un reactor con compartimentos de 500 ml, utilizando las membranas AMI y AMX en conjunto con los ánodos modificados con IrO_2 y RuO_2 .

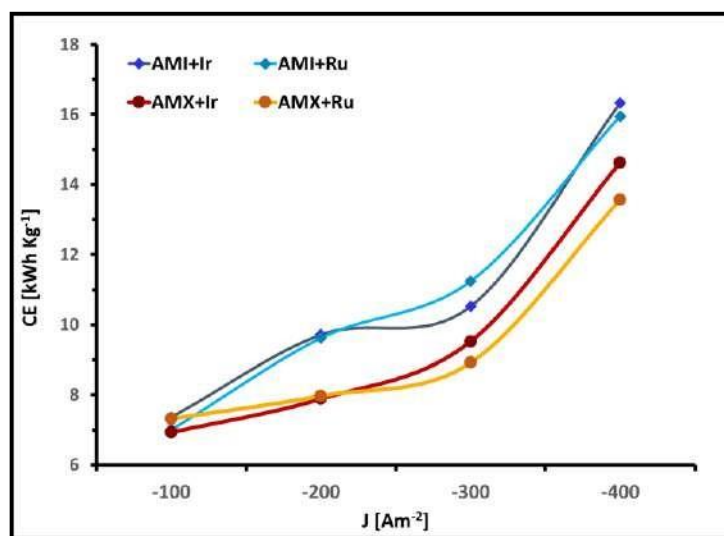


Figura 7. Consumo energético del reactor a escala de banco al utilizar AMI y AMX con los DSA de $\text{Ti}|\text{IrO}_2$ y $\text{Ti}|\text{RuO}_2$, cuando se imponen -100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2} .

Se observa que el consumo energético tiende a incrementar conforme la densidad de corriente aplicada se hace más catódica, con cualquiera de las membranas y DSA evaluados; sin embargo, el incremento es más significativo al pasar de -300 a -400 Am^{-2} .

En la Figura 7 también se hace evidente que la membrana aniónica empleada tiene un mayor efecto sobre el consumo energético del reactor a partir de los -200 Am^{-2} ; de manera que se

requieren 2 kWh menos para obtener la misma cantidad de manganeso con AMX. En cuanto al DSA utilizado, se observa un efecto menos significativo; con AMI se observa que a los -300 Am^{-2} el consumo energético es menor con el DSA de Ti|IrO_2 y a los -400 Am^{-2} este comportamiento se invierte; mientras que con AMX el manganeso metálico tiene un menor consumo energético con el DSA de Ti|RuO_2 a partir de los -300 Am^{-2} .

Habiendo evaluado los cuatro sistemas electroquímicos posibles (AMI+Ru, AMI+Ir, AMX+Ru y AMX+Ir) en distintas condiciones energéticas (-100 , -200 , -300 y -400 Am^{-2}) es posible determinar cuál de las condiciones evaluadas es la más propicia para el depósito de manganeso. De esta manera, se observa que en un sistema electrolítico para la recuperación de manganeso metálico en condiciones de difusión no estacionaria (sin convección forzada) las condiciones más óptimas se dan cuando se utiliza la membrana aniónica Neosepta AMX imponiendo una densidad de corriente de -300 Am^{-2} , dado que es posible recuperar un mayor porcentaje de manganeso con un menor consumo energético.

En cuanto al tipo de electrodo DSA más óptimo, hay pocas diferencias entre los ánodos evaluados; si bien el consumo energético es ligeramente mayor con el ánodo de Ti|IrO_2 , también incrementa la pureza del depósito (según el análisis del depósito por ICP-OES: 93.64 y 90.16% con el DSA de Ti|RuO_2 para las membranas AMX y AMI, respectivamente, y 97.56 y 95.78% con el DSA de Ti|IrO_2 a los -300 Am^{-2} para las membranas AMX y AMI, respectivamente). Dado que una mayor pureza hace que el producto final sea más rentable comercialmente, el ánodo de Ti|IrO_2 se muestra como una alternativa prometedora para la electrorecuperación de manganeso; esto se ve respaldado al obtenerse un recubrimiento más estable en condiciones anódicas con el IrO_2 que con el RuO_2 [11]. Las figuras de mérito del sistema AMX+ IrO_2 a -300 Am^{-2} son resumidas en la tabla II.

Tabla II. Figuras de mérito para el sistema electroquímico AMX + Ti|IrO_2 .

$J [\text{Am}^{-2}]$	$\eta_c [\%]$	EC [kWh Kg^{-1}]	$P_{st} [\text{kg m}^{-3}\text{s}^{-1}]$
-300	60.72	9.52	1.807

4. CONCLUSIONES

Se demostro que el tipo de DSA y membrana de intercambio anionico utilizada tienen un efecto limitado en el comportamiento catodico del sistema; sin embargo, son capaces de modificar significativamente el comportamiento de la celda en terminos de potencial de celda y, conecuentemente, en el consumo energetico del manganeso recuperado. Este fenomeno es particularmente importante al variar la membrana anionica empleada; de manera que el consumo energetico y el potencial de celda son menores al utilizar la membrana Neosepta AMX, esto es atribuible al espesor y capacidad de intercambio anionico de la membrana.

Otro factor que evidencio ser relevante para el comportamiento del sistema fue la densidad de corriente impuesta, al imponer -300 Am^{-2} se obtuvo el mejor comportamiento, observandose el mejor rendimiento espacio tiempo ($1.807 \text{ kg m}^{-3}\text{s}^{-1}$) sin comprometer la eficiencia de corriente o el consumo energetico del sistema (60.72% y 9.52 kWh Kg^{-1} respectivamente) cuando se aplica esta densidad de corriente en el sistema que usa la membrana AMX con el DSA de TiIrO_2 .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT y la UAEH por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Díaz-Arista, P., Antaño-López, R., Meas, Y., Ortega, R., Chañet, E., Ozil, P., & Trejo, G, *Electrochemical acta*, p.51(21), Vol. 4393-4404 (2006).
- [2] Ministerio de Economía. *The mexican automotive industry: current situation, challenges and opportunities*. Ciudad de México: ProMéxico, p.22-41 & 42-71 (2016).
- [3] Liu, B., Zhang, Y., Su, Z., Li, G., & Jiang, T., *Minerals Engineering*, p. 286-303, Vol. 131.
- [4] W. Zhang & C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*, p. 89, Vol. 137 (2007).
- [5] Rojas-Montes, J. C., Pérez-Garibay, R., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 65-7, Vol. 803 (2017).
- [6] K. S. Kim, W. Ryoo, M. S. Chun and G. Y. Chung, *Desalination*, 2013, 318, 79–87
- [1] 3 Q. L. Reyes-Morales, V. E. Reyes-Cruz, A. Trujillo-Estrada, J. A. Cobos-Murcia, G. Urbano-Reyes and M. P´erez-Labra, *RSC Adv.*, 2021, 11(41), 25542–25550

EFFECTO DEL PH Y CONCENTRACIÓN DEL ANOLITO EN EL DEPÓSITO DE MN.

Expositor: Q.L. Reyes Morales¹, V.E. Reyes Cruz¹, A. Trujillo Estrada², J. A. Cobos Murcia¹, M. Pérez Labra¹, G. Urbano Reyes¹.

¹Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

² Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito constructor, Deleg. Benito Juárez, Ciudad de México, CP. 03940, México.

E-mail: reyescruz16@yahoo.com

RESUMEN

Para asegurar la pureza del Manganese Metálico Electrolítico se requiere de sistemas electroquímicos de compartimentos separados. La mayoría de investigaciones relacionadas con este tema se han centrado en determinar las condiciones óptimas de la solución catolítica para la recuperación de Mn, mientras que los componentes del lado anódico han sido poco estudiados. Si bien lo común es utilizar como anolito una solución 0.5 M de un ácido que comparta aniones con la sal de Mn del catolito, no se han realizado investigaciones que indaguen en el efecto de anolitos sobre el proceso de depósito de Mn. Es por ello que en el presente trabajo se analizó el efecto de soluciones anolíticas de ácido sulfúrico de diferentes concentraciones, así como sulfato de sodio sobre el proceso de depósito de manganese.

Palabras Clave: Manganese, Electrowinning, Anolito.

1. INTRODUCCIÓN

El manganeso tiene propiedades químicas y físicas que le dan múltiples aplicaciones en la industria metalúrgica como elemento aleante, ya que aumenta de una manera considerable la dureza, viscosidad y capacidad de fraguar del hierro y el acero; al mismo tiempo que agrega características anticorrosivas y aumenta la solidez de otros metales. Adicionalmente, se puede utilizar en la formación de recubrimientos que funcionan como ánodos de sacrificio para la protección de sustratos de hierro contra la corrosión; ya sea como metal puro o en aleaciones de Cu-Mn, Zn-Mn, Ni-Mn y Co-Mn [1,2].

Para cumplir con las expectativas de producción de manganeso, existen tres principales métodos de extracción; el pirometalúrgico, piro-hidrometalúrgico y el hidrometalúrgico. Este último, (utilizado en minerales con <40% de Mn) implican una lixiviación, purificación, separación y procesos finales de recuperación [3]. Este último paso generalmente implica la electrorecuperación del metal a partir de soluciones de sulfatos, cloruros u otros agentes lixiviantes y, dependiendo de la composición química del medio utilizado, los parámetros para la recuperación de manganeso difieren sustancialmente en cada ocasión.

La electrorecuperación de manganeso en soluciones sulfatadas ha sido convencionalmente usada para la producción de la mayor parte del manganeso metálico en el mundo; ya que a partir de esta especie se obtienen otros productos de manganeso. Sin embargo, en este medio se requieren de condiciones particularmente energéticas, dadas las propiedades reactivas del metal de interés, la eventual evolución de hidrogeno como reacción concomitante en el depósito de manganeso, la necesidad de una membrana iónica que impida la interferencia de los productos anódicos en la eficiencia del proceso y la evolución de oxígeno como contrareacción a la reducción del ion Mn^{2+} y la evolución de hidrógeno [4].

En la literatura se han abordado comúnmente la composición del anolito y el material del cátodo ampliamente con el propósito mejorar el desempeño del proceso de depósito de manganeso [4,6]; sin embargo, el efecto de la naturaleza o concentración del anolito no ha sido profundizado. Es por ello que en el presente trabajo se evaluaron mediante macroelectrolisis los efectos de la concentración del anolito, a través de soluciones de ácido sulfúrico con concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.00 M; así como el efecto del pH y naturaleza del anolito a través de una solución de sulfato de sodio 0.50 M.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de soluciones

Para las pruebas de microelectrólisis se preparó una solución de 0.27 M de MnSO_4 , 0.91 M de $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ y 5.4×10^{-4} de SeO_2 . Para lo cual se utilizó sulfato de manganeso marca Meyer, así como sulfato de amonio y el dióxido de selenio marca J.T. Baker; todos en grado reactivo, esta combinación se seleccionó de la literatura al ser la más apropiada [5,6]. En el caso del anolito, se utilizaron soluciones de H_2SO_4 (AS) 0.25, 0.5 y 1 M preparada con ácido sulfúrico marca J.T. Baker grado reactivo; así como una solución de Na_2SO_4 (SS) 0.5M preparada con sulfato de sodio marca J.T. Baker grado reactivo.

2.2. Preparación de electrodos

El electrodo modificado de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ se preparó por método Pechini. Por lo que se utilizó una solución polimérica precursora con 0.012 mol de ácido cítrico, 0.050 mol de etilenglicol, los cuales fueron mezclados y calentados a 70 °C en una parrilla de calentamiento, para posteriormente añadir 0.002 mol de RuCl_3 y agitar hasta la homogenización. La tinta obtenida se aplicó como recubrimiento sobre la placa de Ti, la cual fue previamente tratada en un baño de ácido clorhídrico puro por 15 minutos para decapar la superficie y darle rugosidad, así como un baño posterior de ácido nítrico concentrado para limpiar la superficie. Una vez recubierta, la placa fue sometida a un proceso de sinterizado con una rampa de calentamiento a 5 °C/min hasta llegar a los 500 °C, temperatura a la que se mantuvo por 5 horas para obtener el recubrimiento final de RuO_2 . Por otro lado, como cátodo se utilizó una placa de titanio sin modificar. Para su uso, la superficie de la placa fue pulida mecánicamente hasta acabado espejo con papel de lija 1200 marca Truper y 1500 marca Buehler, ambas de carburo de silicio.

2.3. Membrana de intercambio iónico utilizada

Se utilizó una membrana AMI 7001s que posee una estructura de también de PS/DVB, con una capacidad de intercambio iónico de 1.3 ± 0.1 meq/g, espesor de 0.45 ± 0.025 mm y resistividad $< 40 \Omega \cdot \text{cm}^2$ [6]. Para su activación fue sumergida en una solución de cloruro de sodio 5% por un día y para su uso fueron previamente enjuagadas con agua desionizada.

2.4. Estudios electroquímicos

Todos los estudios de microelectrólisis se realizaron en un potencióstato galvanostato Princeton Applied Research 263 A controlado por el software Powersuite 3.0, en una celda de placas paralelas con compartimentos separados y con un arreglo de tres electrodos.

En el compartimento catódico se colocó el electrodo de Ti y un electrodo de calomel saturado como referencia (ESC; $E = 0.242$ V vs Standard Hydrogen Electrode SHE); mientras que en el lado anódico se utilizaron los electrodos modificados de Ti| RuO_2 y Ti| IrO_2 . Las soluciones utilizadas fueron el catolito y los anolitos en sus respectivos compartimentos. El arreglo electroquímico anteriormente descrito se esquematiza en la Figura 1.

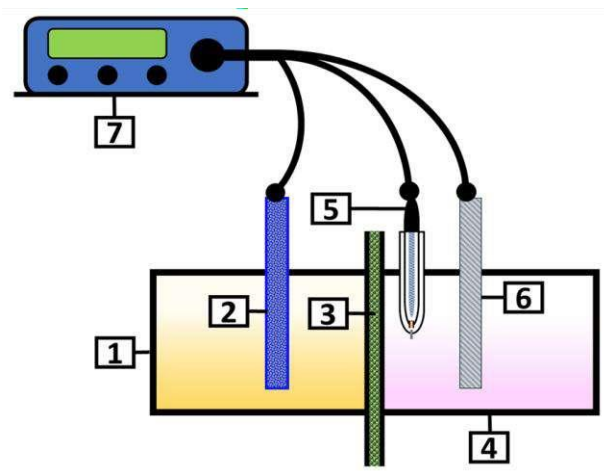


Figura 1. Representación esquemática del sistema empleado: 1) compartimento aniónico, 2) DSA/contraelectrodo, 3) membrana de intercambio aniónico, 4) Compartimento catódico, 5) electrodo de referencia ESC, 6) Cátodo de titanio/electrodo de trabajo, 7) Potencióstato/galvanostato Princeton Applied Research 263 A.

Con el arreglo que se observa en la Figura 1 se realizaron las macroelectrólisis por cronopotenciometrias imponiendo una densidad de corriente de -300 Am^{-2} por 120 minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potencial de celda del sistema

La Figura 2 muestra los potenciales catódicos alcanzados al utilizar los anolitos AS con concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.00 M, así como la solución de SS con 0.50 M.

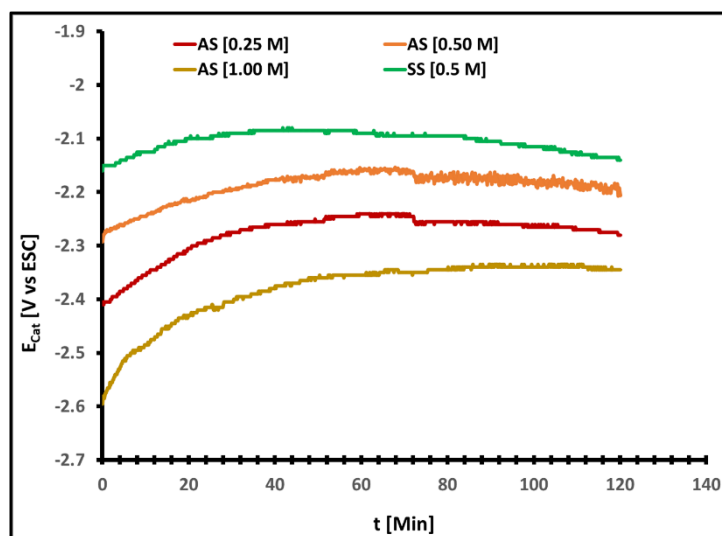


Figura 2. Potencial catódico de los sistemas al utilizar los anolitos con ácido sulfúrico (AS) en concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.00 M, así como el anolito con 0.50 M de sulfato de sodio (SS), obtenido al imponer -300 Am^{-2} durante 120 minutos.

Se observa que con el anolito con sulfato de sodio 0.50 M se obtienen los potenciales de reducción menos catódicos de las 4 soluciones evaluadas. Mientras que con los anolitos de ácido sulfúrico los potenciales menos catódicos se alcanzaron con la solución de 0.50 M de H_2SO_4 , seguida por la de 0.25 M y la de 1 M. Estos anolitos mostraron una clara tendencia a generar potenciales de reducción que se van haciendo menos catódicos conforme avanza el tiempo de electrolisis, comportamiento más notorio al utilizar el anolito de mayor concentración; al contrario, con el electrolito de sulfato de sodio el potencial se mantiene con cambios menos significativos durante los 120 minutos de electrólisis.

La Figura 3 ofrece un panorama mas completo al mostrar el potencial de celda alcanzado al utilizar los anolitos con 0.25, 0.50 y 1.00 M de H₂SO₄, así como el de 0.5 M de Na₂SO₄, durante los 120 minutos de electrolisis cuando se imponen -300 Am⁻².

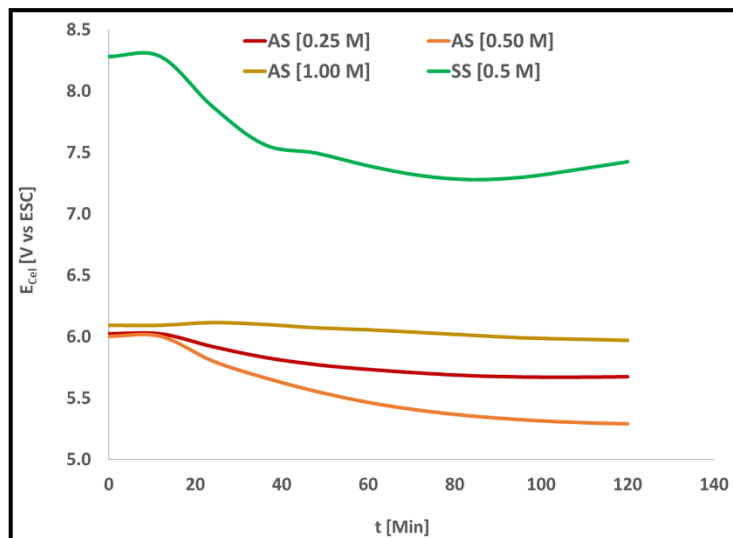


Figura 3. Potencial de celda al utilizar los anolitos con ácido sulfúrico (AS) 0.25, 0.50 y 1.00 M, así como el anolito con 0.50 M de sulfato de sodio (SS), obtenido al imponer -300 Am⁻² durante 120 minutos.

En la Figura 3 se destaca que el anolito de sulfato de sodio induce un comportamiento considerablemente divergente al inducido por los anolitos con ácido sulfúrico. En el caso de los anolitos de H₂SO₄ se observa que después de los primeros 20 minutos de electrólisis el potencial de celda tiende a bajar, alcanzando el menor potencial de celda con la solución de 0.50 M de ácido sulfúrico, seguido por la de 0.25 M y la de 1M; la diferencia en el potencial alcanzado por los tres anolitos ácidos es considerablemente mayor a las observadas en el potencial catódico (entre 0.300 y 0.400 V de diferencia en el potencial de celda y menos de 0.100 V de diferencia en el potencial catódico), lo cual indica que la concentración en el anolito tiene un efecto más significativo en los procesos anódicos.

Tratándose de la solución con sulfato de sodio, se observa que el potencial de celda alcanzado por el sistema es mayor al de los anolitos ácidos; con una diferencia superior a los 2 V. Esto contrasta con el comportamiento catódico observado, pues se alcanzó el potencial de reducción menos negativo de los 4 electrolitos evaluados; indicando que el uso del sulfato de sodio propicio la aparición de procesos anódicos diferentes a los propiciados por los anolitos ácidos.

3.2. Evaluación de figuras de mérito.

La Figura 4 muestra la eficiencia de corriente (Figura 4 A), consumo energético (Figura 4 B) y rendimiento espacio tiempo (Figura 4 C) del proceso de depósito de manganeso cuando se utilizan soluciones con ácido sulfúrico 0.25, 05 y 1 M, así como sulfato de sodio 0.50 M, como anolitos en un reactor de compartimentos separados con una membrana de intercambio aniónico AMI 7001s, que utiliza un cátodo de titanio y un ánodo de $\text{Ti}|\text{RuO}_2$.

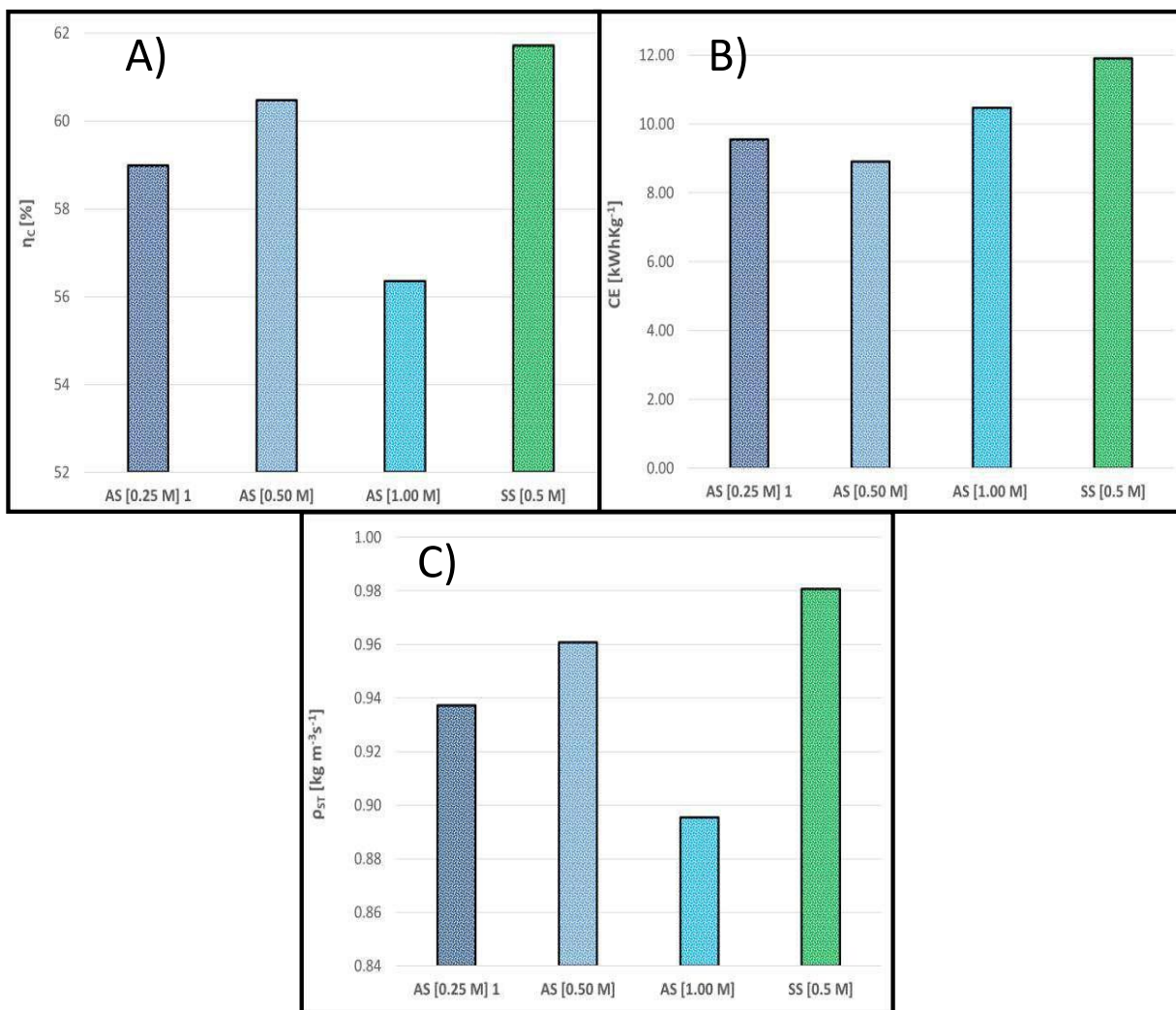


Figura 4. Eficiencia de corriente del sistema cuando se utilizan los anolitos de ácido sulfúrico (AS) con concentraciones de 0.25, 0.50 y 1.00 M, así como el de sulfato de sodio (SS).

Al comparar las tres figuras de merito de las Figuras 4 A, B y C se observa que los sistemas con la mejor eficiencia de corriente y rendimiento espacio tiempo son los que utilizan la solución de sulfato de sodio (SS) 0.50 M y ácido sulfúrico (AS) 0.50 M; sin embargo, la solución con sulfato de sodio presento el mayor consumo energético de todos los sistemas, mientras que con la solución de ácido sulfúrico 0.5 M se obtuvo el menor. Esto es atribuible a que, aun cuando se consiguió una mayor cantidad de manganeso con la solución SS 0.50 M, se vieron procesos anódicos que implicaban una mayor permeabilidad de iones Mn^{2+} ; proceso evidenciado por la formación de permanganatos en lado anódico que se degradan después de 24 horas formando un precipitado negro (presumiblemente óxidos de manganeso) según se muestra en la Figura 5.

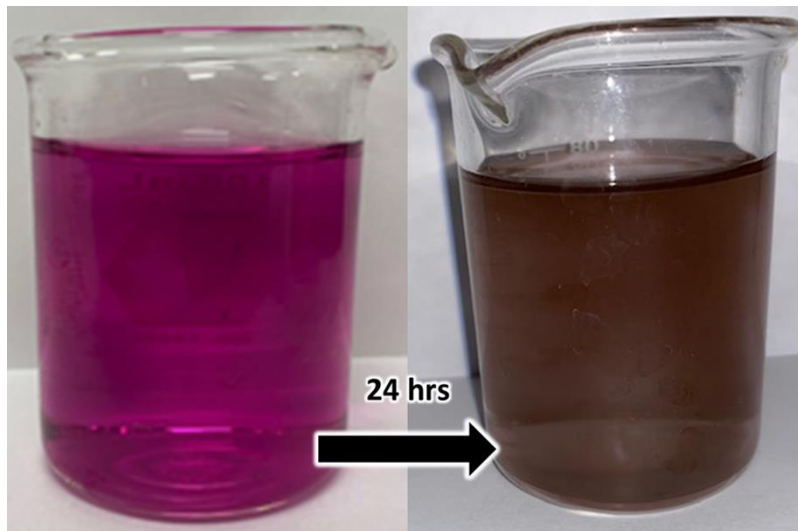


Figura 5. Cambio en el anolito de sulfato de sodio (SS) obtenido después de 120 minutos de electrolisis con la membrana AMI 7001s al imponer -300 Am^{-2} .

Este mismo comportamiento puede atribuirse a que el pH neutro de la solución SS (pH 7) favorece la formación de óxidos de manganeso que pueden fácilmente reaccionar con los persulfatos formados en el ánodo para formar permanganatos, que se descomponen para ser nuevamente óxidos debido a la presencia de sulfatos en la solución y a su propia inestabilidad. Es importante resaltar que este comportamiento es dañino para los electrodos DSA, pues genera una capa de óxidos de manganeso que se deposita sobre los óxidos conductores y merma sus capacidades catalíticas.

En cuanto a las soluciones con ácido sulfúrico 0.25 y 1.00 M; las Figuras 4 A, B y C revelan que con la solución de menor concentración el proceso se desarrolla con parámetros considerablemente cercanos a los alcanzados por la solución AS 0.5 M, mientras que la solución AS 1.00 M muestra la peor eficiencia de corriente y rendimiento espacio-tiempo, al igual que un consumo energético cercano al alcanzado con la solución de sulfato de sodio, dado que es posible recuperar una menor cantidad de manganeso metálico.

4. CONCLUSIONES

Se demostró que la naturaleza o concentración de las soluciones tienen un efecto limitado sobre el comportamiento catódico del proceso de depósito de manganeso; sin embargo, el efecto sobre el comportamiento anódico es más relevante y afecta significativamente el rendimiento del sistema al incrementar el potencial de celda o modificar la cantidad de depósito recuperado.

De esta manera; la solución con 0.5 M de ácido sulfúrico permitió recuperar manganeso con el mejor desempeño posible; sin embargo, la solución con 0.25 M de ácido sulfúrico alcanzó un desempeño cercano utilizando una solución que puede resultar más rentable económicamente. Finalmente, la solución con sulfato de sodio permitió recuperar más manganeso, pero presenta desventajas como un alto consumo energético y la formación de lodos anódicos

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT y la UAEH por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Díaz-Arista, P., Antaño-López, R., Meas, Y., Ortega, R., Chañet, E., Ozil, P., & Trejo, G, *Electrochemical acta*, p.51(21), Vol. 4393-4404 (2006).
- [2] Ministerio de Economía. *The mexican automotive industry: current situation, challenges and opportunities*. Ciudad de México: ProMéxico, p.22-41 & 42-71 (2016).
- [3] Liu, B., Zhang, Y., Su, Z., Li, G., & Jiang, T., *Minerals Engineering*, p. 286-303, Vol. 131.
- [4] W. Zhang & C. Y. Cheng, *Hydrometallurgy*, p. 89, Vol. 137 (2007).
- [5] Rojas-Montes, J. C., Pérez-Garibay, R., Uribe-Salas, A., & Bello-Teodoro, S., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, p. 65-7, Vol. 803 (2017).
- [6] K. S. Kim, W. Ryoo, M. S. Chun and G. Y. Chung, *Desalination*, 2013, 318, 79–87

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA Y MECÁNICA A MEZCLAS DE CONCRETO MODIFICADO

M. A. Luna Jiménez, A. C. Espíndola Flores, E. Onofre Bustamante*
Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Unidad Altamira.
E-mail: michelle_k_eka@hotmail.com

RESUMEN

La sobreexplotación de materiales como la arena y la grava representa uno de los problemas más importantes que afectan a la humanidad. La extracción de estos materiales representa entre el 70% y el 80% de los materiales de extracción en el mundo, lo que provoca la pérdida de diversos ecosistemas, por lo que la búsqueda de alternativas para la sustitución de estos agregados ha cobrado importancia. Algunos plásticos poseen buenas propiedades mecánicas, como es el caso del PET. En este sentido, el proyecto propone la sustitución parcial de agregado fino (arena) en % en peso por PET-reciclado a un sistema concreto-acero de refuerzo, con el objetivo de estudiar el impacto en la propiedad de resistencia a la compresión a diferentes tiempos de fraguado y su efecto en las propiedades electroquímicas del acero de refuerzo. Las propiedades mecánicas fueron evaluadas mediante pruebas de resistencia a la compresión. Los resultados preliminares indican que el comportamiento en los especímenes evaluados a diferentes tiempos de fraguado y a diferente porcentaje de sustitución del agregado fino, presentan incremento en la resistencia a la compresión comparado con el concreto comercial. Asimismo, se determinó la influencia del PET sobre las propiedades electroquímicas de cada una de las mezclas mediante mediciones de potencial a circuito abierto y curvas de polarización, en donde se observó la reducción de la velocidad de corrosión en el acero de refuerzo.

Palabras Clave: concreto-acero, diseño de mezcla, PET, resistencia a la compresión.

1. INTRODUCCIÓN

La sobreexplotación de recursos naturales tales como la arena y la grava es uno de los principales problemas que afecta a la humanidad, dichos materiales representan entre el 70% y el 80% de los materiales de extracción en el mundo. Las consecuencias de este tipo de prácticas conllevan la pérdida de recursos naturales no renovables y la pérdida de ecosistemas, lo que provoca la alteración del ciclo natural de lo que los rodea.

El PET es un polímero que posee buenas propiedades que permiten que sea empleado en proyectos donde su función principal sea la de soportar cargas mecánicas. Algunas de las propiedades del PET que son de interés son: 1,700 MPa (Módulo de Young), 0.5% de absorción de agua (en 24 horas), etc.

El sistema concreto – acero de refuerzo es un sistema de construcción de gran importancia específicamente en el desarrollo de un país, sin embargo, está sujeto a cambios físicos y químicos que alteran sus propiedades, en ocasiones de manera negativa por ejemplo, cuando el pH del concreto es altamente alcalino, favorece la formación de la capa pasiva del acero de refuerzo, la cual ofrece protección a las varillas, pero la estabilidad del pH depende de la zona de exposición del concreto además de otras variables, por lo tanto, cuando el pH se modifica, la capa pasiva sufre alteraciones dentro de las cuales pueden desencadenarse fenómenos de corrosión uniforme o por picaduras, fenómeno que también sucede por medios físicos debido a la interacción de la capa pasiva con los iones agresivos como O_2 , CO_2 , H_2O , etc.

Sin embargo, el PET, ofrece propiedades como barrera frente a gases como O_2 y CO_2 , al igual que con iones agresivos en medios acuosos o ambientes saturados, provocando de tal manera, una disminución en las reacciones de óxido-reducción en el acero de refuerzo.

De acuerdo con las características que el PET posee, tales como su alta resistencia al desgaste y su larga vida, resulta ser un material adecuado para ser empleado en la industria de la construcción, asimismo, sus propiedades como barrera frente a diversas sustancias, iones y moléculas, le brindará protección al acero de refuerzo prolongando su tiempo de vida.

En este sentido se propone la incorporación del PET reciclado en sustitución del agregado fino, a una mezcla de concreto, para mejorar sus propiedades mecánicas y electroquímicas en el

sistema concreto-acero de refuerzo, así como el aprovechamiento de residuos y la disminución del impacto ambiental, por la acumulación de este tipo de residuos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Elaboración de las probetas de concreto

Para elaborar las probetas se realizó un diseño de mezcla de acuerdo con lo que el American Concrete Institute (ACI) establece, para tal fin, fue requerida información específica de cada uno de los agregados. Como por ejemplo, para el cemento se requirió del tipo, resistencia, características especiales y peso específico (kg/m^3), para el agregado fino, peso unitario suelto (kg/m^3), peso unitario compactado (kg/m^3), módulo de finura, % de absorción de agua, % de humedad; mientras que la información requerida del agregado grueso fue; perfil, peso unitario suelto (kg/m^3) peso unitario compactado (kg/m^3), peso específico (kg/m^3), módulo de finura, tamaño máximo nominal, % de absorción de agua y % de humedad además de la $f'c$ del diseño propuesto y el slump requerido [1].

Para continuar con el diseño de mezcla, se determinó la relación a/c, para este fin se deben considerar tanto la $f'c$, como el contenido de aire, posteriormente, según sea el caso debe considerarse la utilización de un método específico para la dosificación de los agregados, que en este caso requirió de la utilización de una tabla en donde se localiza la $f'c$, a partir de la cual se calcula la cantidad a incorporar de los agregados que componen la mezcla. Se determinó una relación a/c de 0.45 tomando en consideración la aplicación final a la que va dirigido el proyecto.

Tabla 1. Diseño de mezclas sin datos previas de resistencia de probetas

$F'c$	$F'cr$
Menos de 210	$F'c + 70$
210 - 350	$F'c + 84$
Mayor a 350	$F'c + 98$

Una vez que se calcularon las cantidades de agregado grueso, cemento, agua y agregado fino se determinó la cantidad de agregado fino que será sustituida por partículas de PET de tamaño y forma similares, en diferentes porcentajes en peso de 2.5%, 5% y 10%.

2.2 Caracterización mecánica

Las mezclas serán vertidas en probetas cilíndricas y posteriormente serán estudiadas a diferentes tiempos de curado de 7, 14, 28 y 180 días, en cuanto se cumpla la edad de curado las probetas serán caracterizadas mecánicamente mediante pruebas de resistencia a la compresión para observar el desempeño de esta propiedad a través del tiempo y mientras el porcentaje de sustitución aumenta.

Para determinar la resistencia a la compresión de las probetas cilíndricas se empleará una maquina universal sujeta a la norma NMX-C-083-ONNCCE-2014 “Industria de la construcción–concreto–determinación de resistencia a la compresión de especímenes–método de prueba”, donde las probetas se llevarán hasta la rotura.

2.3 Caracterización electroquímica

Las mezclas serán vertidas en probetas rectangulares con el propósito de estudiar el efecto de la adición de las partículas de PET a un sistema concreto – acero de refuerzo, con el objetivo de simular pilotes de puente en un relación de 1/10 expuestas a distintos ambientes corrosivos tales como: atmósfera, arena de playa y agua de mar.

Para la evaluación electroquímica fue propuesto un arreglo de tres electrodos: electrodo de trabajo, varilla de acero de refuerzo de 3/8”, electrodo auxiliar, varilla de acero inoxidable, y electrodo de referencia, electrodo de calomel saturado. Las condiciones de exposición propuestas permitiran determinar si existe una correlación entre la adición de las partículas de PET en las diferentes mezclas y su comportamiento electroquímico.

2.3.1 Medición de potencial a circuito abierto “OCP”

Se midió el potencial con respecto al tiempo durante 10 minutos para permitir la estabilización del sistema y obtener el valor del potencial de corrosión.

2.3.2 Extrapolación de Tafel

Para la prueba de extrapolación de Tafel se aplicó un sobre potencial de ± 300 mV con respecto al potencial de corrosión con una velocidad de barrido de 30 mV/min con el objetivo de conocer la densidad de corriente de corrosión y determinar la velocidad de corrosión del electrodo de trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Elaboración de las probetas de concreto

Como producto del diseño de mezcla se tiene la siguiente dosificación de los agregados (tabla 2), para un volumen de 45 litros con una $f'c$ de 40 MPa y una relación a/c de 0.45.

Tabla 2. Diseño de las mezclas

Probeta	Componente de la mezcla, peso en kg para un volumen de 45 litros, $f'c$ 40 MPa				
	Cemento	Agua	A. Grueso	A. Fino	PET
P 2.5	17.78	8.32	42.88	37.791	0.969
P 5	17.78	8.85	43.10	36.89	1.941
P 10	17.78	8.98	42.15	34.08	3.787

3.2 Caracterización mecánica

Los resultados de las pruebas de compresión fueron obtenidos a cuatro tiempos de curado de 7, 14, 28 y 180 días (6 meses).

Tabla 3. Resultados de las pruebas de resistencia a la compresión (MPa)

Probeta	Días de exposición			
	7	14	28	180
P R	49.4	55.4	59.8	69.8
P 2.5	43	52	54.9	62.1
P 5	38.4	42.5	50.2	72.0
P 10	31.2	35.6	40	41.9

De acuerdo con los resultados obtenidos, en las mezclas con sustitución de agregado fino se tiene una disminución de las propiedades mecánicas inversamente proporcional a la adición de PET; la mezcla con una mayor sustitución tiene el peor desempeño mecánico, sin embargo, ésta cumple con la $f'c$ del diseño; con respecto a la mezcla de referencia, la mezcla con una sustitución de 2.5% presenta una pérdida de 8.2%, la mezcla de 5% una pérdida de 16%, y la mezcla con una sustitución del 10% pierde el 33.1% de sus propiedades mecánicas; demostrando así, relación entre la pérdida de propiedades mecánicas con el incremento del porcentaje de sustitución.

La pérdida en estas propiedades es atribuida a la modificación en la relación a/c de cada una de las mezclas, tal modificación fue propiciada por la aparente absorción de agua por parte del PET, se requiere de un análisis de esta propiedad en las partículas producidas en la segunda molienda, aunque dentro del proceso de llenado de los moldes de las probetas existió una ligera separación de agua, misma que se resolvió mezclando manualmente, sin embargo, dentro del proceso de curado inicial se observó un sangrado excesivo en las probetas con una sustitución de 10%, lo que aparentemente confirmaría que no existe absorción por parte del PET y que más bien se trata de un fenómeno de conglomeración de las partículas debido a que son muy finas y ligeras y forman una especie de grumos que al tacto están secos.

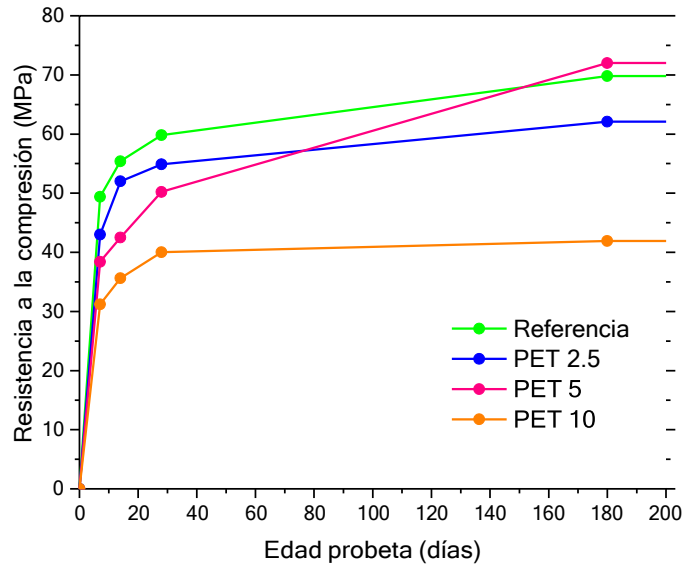


Figura 1. Evolución de la resistencia a la compresión de las diferentes probetas a 7, 14, 28 y 180 días de curado.

Cuando el cemento entra en contacto con el agua y posteriormente inicia su proceso de fraguado, se formarán una cierta cantidad de productos sólidos determinada por la cantidad de este, de tal manera que, el exceso de agua tiende a formar poros capilares, mientras mayor sea la cantidad excedente, mayor será la cantidad de poros y su tamaño; comúnmente los poros capilares están interconectados entre ellos, lo que facilita la entrada de sustancias agresivas en el concreto y en el acero de refuerzo, aunado a ello, los poros capilares forman microfisuras a lo largo de toda la estructura de concreto que lo pueden llevar al fallo con cargas menores a la resistencia a la compresión obtenida en pruebas de laboratorio.

Sin embargo, con la adecuada selección de agregados, incluidos el agua y el cemento y tomando en cuenta la relación a/c, la resistencia a la compresión ha mostrado una mejora de hasta el 20% con respecto a la resistencia obtenida a los 28 días. De acuerdo con los resultados obtenidos, se observa un incremento de: 17% para la probeta de referencia, 13% para P2.5, 43% para P5 y 4% para P10.

3.3 Caracterización electroquímica

3.3.1 Medición de potencial a circuito abierto “OCP”

Una varilla de acero de refuerzo está compuesta principalmente de material ferroso en aleación de baja proporción con carbono, lo que significa que en relación con un electrodo de referencia normal de hidrógeno su potencial es de -440 mV, y en relación con un electrodo de calomel saturado el potencial es de -681 mV.

Tabla 4. Potencial de las probetas a 3 y 5 meses de elaboración

Probeta	Potencial (mV) 3 meses	Potencial (mV) 5 meses
Atmósfera		
P R	-193.1	255.26
P 2.5	-263.5	416.16
P 5	-70.6	289.06
P 10	-253.4	487.23
Arena de playa		
P R	-289.2	110.76
P 2.5	-269.6	266.87
P 5	-325.1	288.15
P 10	-335.6	352.77
Agua de mar		
P R	-433.2	468.8
P 2.5	-304.7	329.58
P 5	-271.2	146.65
P 10	-248.8	386.08

Si se observan con atención los resultados obtenidos en la tabla 4, el potencial de las varillas a los 3 meses de elaboración en su mayoría se ha desplazado hacia valores más positivos en al menos 200 mV y hasta más de 400 mV con respecto al potencial del hierro desnudo.

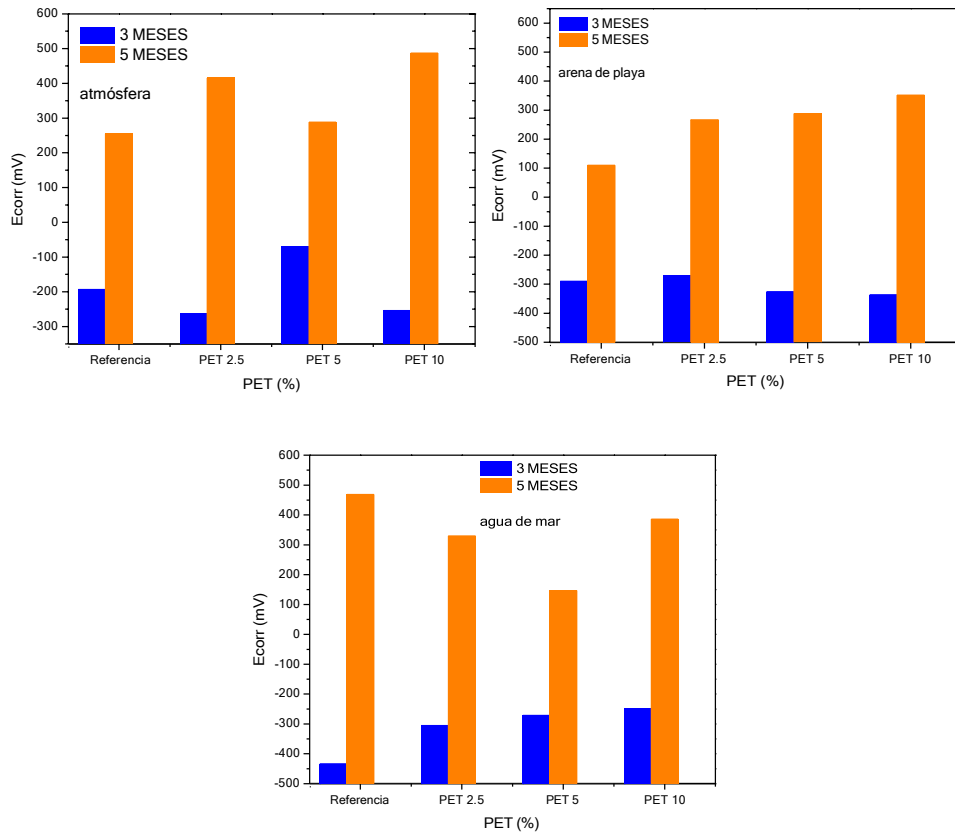


Figura 2. Evolución del potencial de las probetas a través del tiempo.

Tomando como referencia la figura 3, que muestra potenciales con respecto al electrodo normal de hidrógeno, se considera que especies como Fe_2O_3 como un óxido estable que permiten la pasivación de las varillas bajo determinadas condiciones de potencial y pH, que en un medio como lo es el concreto, permanecen estables durante mucho tiempo.

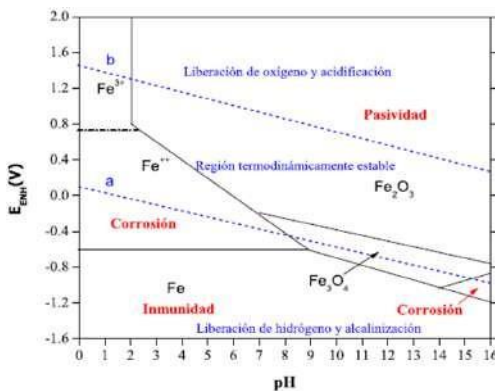


Figura 3. Diagrama de Pourbaix del Fe con respecto al ENH.

10-14 OCTUBRE, 2022

PUEBLA, PUEBLA

Sin embargo, si se toma en consideración que el PET tiene propiedades como barrera frente a gases como O_2 y CO_2 podría interpretarse que justamente está desempeñando esta función, situación que no puede ser precisada debido a lo dispersos que son los resultados de potencial; mientras en los ambientes de atmósfera y arena de playa el potencial de la probeta de referencia no tiene el peor desempeño electroquímico que indique que el PET en la mezcla no tiene gran influencia como retardante de los iones agresivos que llegan a las varillas de acero de refuerzo

Otra manera de interpretar los resultados sería que tanto la película pasiva como el PET incorporado en la mezcla coexisten y ambos mecanismos protegen a las varillas de acero de refuerzo, la película se mantiene estable debido a que el PET no permite el paso de H_2O , O_2 y CO_2 que provoquen la ruptura de esta y comiencen un proceso de corrosión por picadura.

Para los potenciales evaluados a 5 meses de elaboración de las probetas se observa un desplazamiento hacia valores más positivos en comparación a los obtenidos en el primer mes de evaluación en al menos 350 mV, lo que muestra que las varillas de acero de refuerzo continúan con su tendencia a ser pasivado.

3.3.2 *Extrapolación de Tafel*

Los resultados de las curvas de extrapolación de Tafel a las probetas después de tres meses de elaboradas mostraron un comportamiento electroquímico con una tendencia de desplazamiento de potencial hacia valores más positivos, en donde el ambiente más agresivo es el agua de mar, debido a la presencia de iones cloruro que aumentan la conductividad en el concreto.

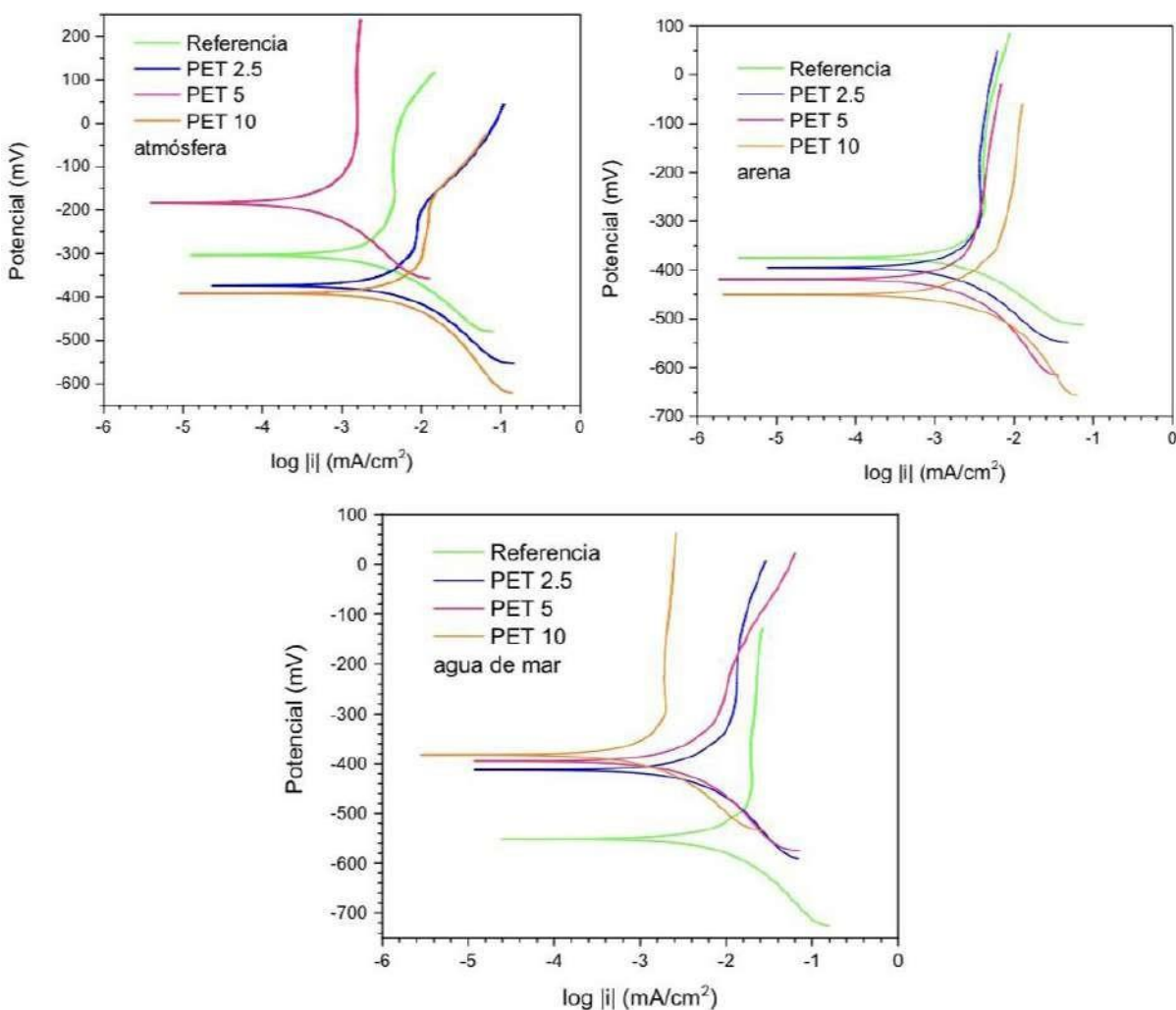
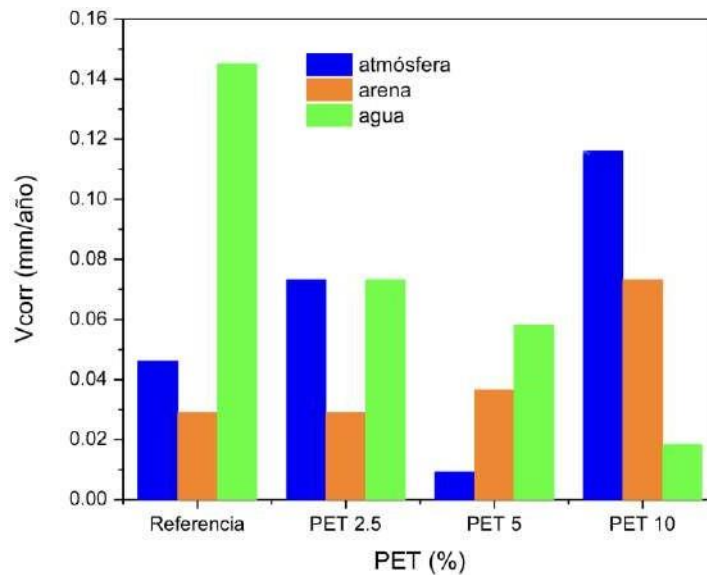


Figura 4. Diagramas de extrapolación de Tafel, probetas evaluadas a 3 meses.

Las probetas de referencia, PET 2.5, PET 5 Y PET 10 expuestas a la atmósfera presentan un ligero incremento en la salida de corriente, en donde posiblemente se encuentra el potencial de picado; mientras que en las 8 probetas restantes se muestra un comportamiento estable de la capa pasiva que se ha formado en las varillas, por lo tanto, los iones Fe^{2+} que se liberan en la interfase acero – concreto no reaccionan con los hidroxilos (HO^-).

Tabla 7. Potencial de las probetas, i_{corr} , velocidad de corrosión de las probetas evaluadas a tres meses de su elaboración

Probeta	Potencial (mV)	i_{corr} A/cm ²	Vcorr mm/año	Vcorr mp/año
Atmósfera				
P_R	-303	3.98×10^{-6}	0.0462	1.8188
$P_{2.5}$	-367	6.3×10^{-6}	0.0732	2.8838
	-182	7.94×10^{-7}	9.21×10^{-3}	0.3629
P_{10}	-391	1×10^{-5}	0.116	4.5669
Arena de playa				
P_R	-374		0.0291	1.1456
$P_{2.5}$	-395	2.51×10^{-6}	0.0291	1.1456
P_5	-419	3.16×10^{-6}	0.0366	1.4409
P_{10}	-452	6.3×10^{-6}	0.0732	2.8838
Agua de mar				
P_R	-552	1.25×10^{-5}	0.1451	5.7086
$P_{2.5}$	-413	6.3×10^{-6}	0.0732	2.8838
P_5	-393	5.011×10^{-6}	0.0581	2.2874
	-382	1.58×10^{-6}	0.0183	0.7204

**Figura 5.** Evolución de la velocidad de corrosión en los diferentes ambientes de exposición de las probetas a 3 meses.

La evaluación de las probetas a cinco meses de ser elaboradas mostró un desplazamiento de potencial hacia valores aún más nobles en comparación con los obtenidos en la evaluación previa, adicionalmente, se tiene una disminución en la i_{corr} , lo que tiene como consecuencia una notoria disminución en la velocidad de corrosión de las varillas.

Se observa un comportamiento similar al observado en la evaluación anterior, teniendo que las probetas PET 5, expuesta a la atmósfera, PET 2.5, expuesta a arena de playa y PET 10, expuesta a agua de mar, presentan menores velocidades de corrosión en sus respectivos ambientes. No obstante, al observar la figura 7 C, se puede apreciar el potencial de picado en la probeta con una sustitución del 10% debido a la alteración de la capa pasiva producto de la interacción de los iones cloruro presentes en el agua de mar aunado la mayor porosidad de la misma.

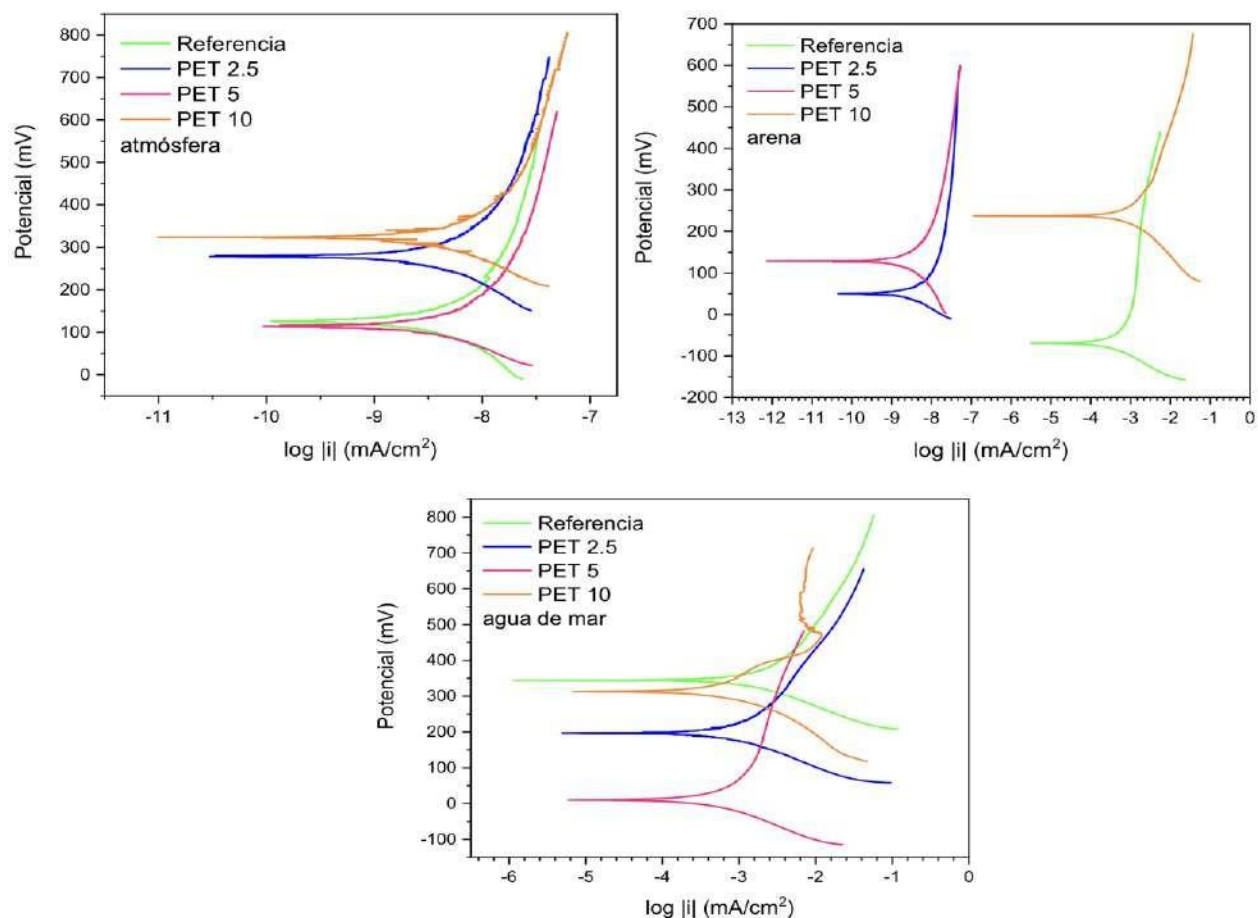


Figura 6. Diagramas de extrapolación de Tafel, probetas evaluadas a 5 meses.

Tabla 8. Potencial de las probetas, i_{corr} , velocidad de corrosión de las probetas evaluadas a cinco meses de su elaboración

Probeta	Potencial (mV)	i_{corr} A/cm ²	Vcorr mm/año	Vcorr mp/año
Atmósfera				
P_R	125	3.98×10^{-12}	4.62×10^{-8}	1.818×10^{-6}
$P_{2.5}$	278	3.98×10^{-12}	4.62×10^{-8}	1.818×10^{-6}
P_5	117	2.51×10^{-12}	2.91×10^{-8}	1.147×10^{-6}
P_{10}	322	3.98×10^{-12}	4.62×10^{-8}	1.818×10^{-6}
Arena de playa				
P_R	-71	3.16×10^{-7}	3.66×10^{-3}	0.144
$P_{2.5}$	51	2.51×10^{-12}	2.91×10^{-8}	1.147×10^{-6}
P_5	129	3.98×10^{-12}	4.62×10^{-8}	1.818×10^{-6}
P_{10}	237	1×10^{-6}	0.0116	0.4566
Agua de mar				
P_R	348	1×10^{-6}	0.0116	0.4566
$P_{2.5}$	198	6.3×10^{-7}	7.32×10^{-3}	0.2881
P_5	10	3.98×10^{-7}	4.62×10^{-3}	0.1818
P_{10}	314	3.98×10^{-7}	4.62×10^{-3}	0.1818

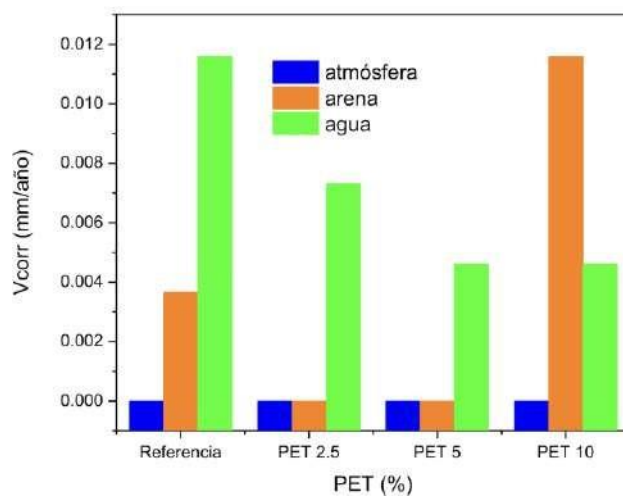


Figura 7. Evolución de la velocidad de corrosión en los diferentes ambientes de exposición de las probetas a cinco meses.

4. CONCLUSIONES

Se determinó que la adición de partículas de PET de tamaño equivalente al del agregado fino facilita la obtención de una mezcla de concreto con propiedades mecánicas similares a las de una mezcla comercial. Confirmando que el reciclado de PET en estas condiciones sea una alternativa prometedora para la industria de la construcción, reduciendo los costos de extracción y favoreciendo el aprovechamiento de recursos naturales no renovables.

Mediante las pruebas de resistencia a la compresión se determinó que la sustitución de agregado fino, tiene un comportamiento similar al concreto comercial. Sin embargo, se observó una relación inversamente proporcional entre la cantidad de agregado fino sustituido y la resistencia a la compresión. No obstante, la resistencia a la compresión no se vio afectada negativamente.

Finalmente mediante la evaluación electroquímica se observó que el potencial se desplaza hacia valores más positivos en función del tiempo, lo que indica la presencia de la capa pasiva de óxidos que protegen al acero de refuerzo como consecuencia de las reacciones óxido-reducción. Por medio de las curvas de polarización fue posible observar el comportamiento general de las muestras modificadas expuestas a los distintos ambientes agresivos, determinando que, todas ellas presentan menor velocidad de corrosión, como consecuencia de la presencia o bien de una película pasiva más estable (control Ohmico) o por el desplazamiento a densidades de corrosión menores. Es importante mencionar que los resultados más relevantes se observaron en las muestras evaluadas en arena saturada con agua de mar.

5. AGRADECIMIENTOS

La investigación se ha realizado con el apoyo del Instituto Politécnico Nacional, con los proyectos SIP 20220986 y SIP 20221194. Agradecemos la colaboración de la empresa Concretos Tancol S.A. de C.V., bajo la supervisión del Ing. José Antonio Cristóbal Hernández, para el desarrollo de las mezclas de concreto.

6. REFERENCIAS

- [1] Norma ACI 211.1 “*Práctica estándar para seleccionar proporciones para hormigón pesado normal y en masa*”.
- [2] Secretaría de Comunicaciones y Transportes. (2006). *Durabilidad de la infraestructura de concreto reforzado expuesta a diferentes ambientes urbanos de México* (n.o. 292). <https://imt.mx/archivos/Publicaciones/PublicacionTecnica/pt292.pdf>
- [3] N-CMT-2-02•005/04 “*Calidad del concreto Hidráulico*”
- [4] N-CMT-2-02•001/02 “*Calidad del cemento Portland*”
- [5] N-CMT-2-02•002/19 “*Calidad de agregados pétreos para concreto hidráulico*”
- [6] Mansor, A. M., Borg, R. P., M Hamed, A. M., Gadeem, M. M., & Saeed, M. M. (2018). *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 442, 012017.
- [7] M-MMP-2-02-058-/04 “*Resistencia a la compresión simple de cilindros de concreto*”
- [8] Sohail, M. G., Kahraman, R., Alnuaimi, N. A., Gencturk, B., Alnahhal, W., Dawood, M., & Belarbi, A.. *Construction and Building Materials*, **232**, 117205 (2020).
- [9] Ren, J., Zhang, J., Wang, X., Li, D., Han, N., & Xing, F.. *Cement and Concrete Composites*, **114**, 103776 (2020).

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS PARES REDOX DE COBRE EN MEDIO ACUOSO Y APRÓTICO PARA SU APLICACIÓN EN UNA BATERÍA DE FLUJO REDOX

A. Cruz Zabalegui*, R. Antaño López, F. F. Rivera Iturbe
Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica Parque Tecnológico
Querétaro, s/n, Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Qro.
*E-mail: azabalegui@cideteq.mx

RESUMEN

El presente manuscrito trata sobre la investigación y el estudio de electrolitos y materiales de electrodos que se contemplan para ser utilizados en una batería de flujo redox (RFB) totalmente basada en cobre. En primera instancia, los pares redox de cobre se evaluó considerando soluciones de CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en medio acuoso y aprótico (MeCN), Se utilizaron técnicas de voltamperometría cíclica para evaluar la respuesta electroquímica en los diferentes electrolitos empleados, mientras que las reducciones electroquímicas se realizaron mediante técnicas espectrofotométricas in situ y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Para el electrolito acuoso, las curvas de potencial-corriente muestran una buena reversibilidad de los pares redox cuando se usa un electrodo de grafito, sin embargo, las pruebas de UV-vis muestran una baja estabilización de las especies de Cu^+ , y los potenciales de media onda calculados sugirieron que el potencial de celda alcanzado en el sistema RFB será bajo. Para los electrolitos apróticos, el cálculo de los potenciales de media onda indica que esos sistemas son adecuados para aumentar el potencial de celda esperado para las reacciones de carga y descarga, aunque el comportamiento reversible mejora cuando se emplea el ligando NO_3 .

Palabras Clave: Almacenamiento de energía electroquímica, baterías de flujo, voltamperometría cíclica, pares redox de cobre, electrolitos acuosos y apróticos.

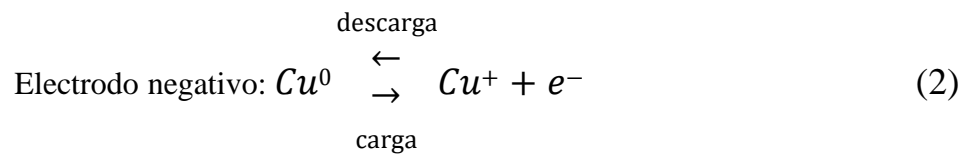
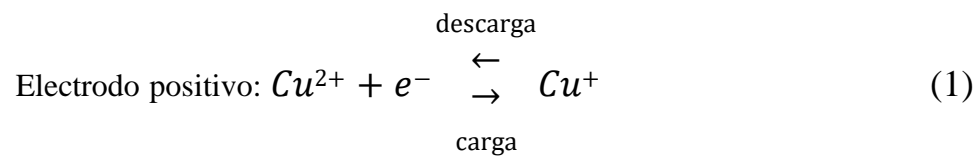
1. INTRODUCCIÓN

El uso de la energía eléctrica es uno de los servicios más importantes a nivel mundial para el desarrollo de actividades que mejoran la comodidad y desempeño de la vida humana. Las soluciones futuras para combatir el impacto ambiental causado por la explotación de recursos no renovables y la inminente generación de CO₂ por la creciente demanda de energía en todo el mundo, han generado un importante interés en el desarrollo de sistemas de generación de energía a partir de recursos renovables, que requieren dispositivos de almacenamiento, capaces de garantizar la disponibilidad energética [1].

En los últimos años, las baterías de flujo redox (RFB) se han desarrollado como una alternativa al almacenamiento eficiente de energía a escala de red, ya que pueden ampliarse sin las consiguientes pérdidas en la densidad de potencia [2]. Sin embargo, debido a sus altos costos y bajas densidades de energía en primera instancia, no resultaron interesantes en comparación con otros sistemas. Estudios recientes han demostrado que, bajo ciertas configuraciones, utilizando complejos de coordinación química, materiales de electrodos más económicos y pares redox con cinéticas rápidas, podrían alcanzarse eficiencias operativas competitivas como en otros sistemas de baterías.

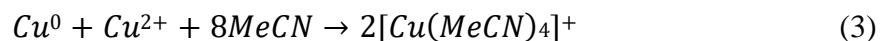
De esta forma, se han revisado varios pares redox con diferentes ligandos y composiciones de electrolitos en alternativas acuosas y no acuosas, y solo algunos de ellos han estado recibiendo especial atención para aplicaciones industriales y a gran escala y se han llevado a cabo procedimientos tecnológicos posteriores. para lograr una etapa de comercialización. Por ejemplo, All vanadium es uno de los sistemas más desarrollados debido a la alta reversibilidad de los pares redox de vanadio y su variedad en los estados de oxidación existentes durante el ciclo de carga/descarga [3].

El uso del par redox de cobre ha llamado la atención de investigadores y tecnólogos, ya que dicho componente puede estar presente en tres estados de oxidación diferentes en la misma celda, disminuyendo los problemas de cross-fouling y contaminación de las membranas empleadas y el consiguiente aumento de la densidad de energía del sistema [4], las reacciones redox del cobre que describen los ciclos de carga y descarga son las siguientes:



A pesar de los grandes esfuerzos para mejorar la reversibilidad de cobre en medio acuoso utilizando electrodos de carbono, se han reportado limitaciones del sistema relacionadas con el bajo potencial de celda y los complicados mecanismos de formación de complejos cloro $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$.

Uno de los electrolitos aproticos más prometedores para aumentar el potencial de celda en baterías de flujo redox de cobre es el acetonitrilo (MeCN), ya que este solvente no acuoso tiene una interacción especial con las especies Cu^0 y Cu^{2+} según la reacción 3.



De acuerdo con esta reacción, la presencia de cobre sólido en el sistema de la batería podría favorecer la estabilidad del estado de oxidación del Cu^+ , a través de una reacción de dismutación o desproporción [5]. Este efecto ha sido estudiado en algunos informes logrando baterías de flujo redox a base de cobre.

Por otro lado, también se han explorado estrategias basadas en el uso de ligandos orgánicos en sistemas MeCN-Cu para aumentar la densidad de energía, el estado de carga y el potencial de celda, entre otras capacidades. Eli et al. [6], exploró el comportamiento de un par redox de cobre, donde Cu^+ se obtuvo de la reacción de desproporción y se estabilizó como líquido iónico tetrakis (acetonitrilo) cobre (I) bis (trifluorometilsulfonil) imida para aumentar la solubilidad y los potenciales redox. Los estudios de voltamperometría y RDE evidenciaron que el Cu^+ formado por la reacción de desproporción exhibió una baja reversibilidad, principalmente a altas velocidades de barrido. Este sistema alcanzó un 87 % de eficiencia faradaica y una densidad de energía de 6 Wh L^{-1} a una tasa de descarga de 5 mA cm^{-2} . A pesar de la mejora en el rendimiento de esta batería con respecto a otros sistemas basados en cobre, los autores identificaron algunos desafíos para su

315TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

implementación a escala de red, como la optimización de la membrana y la caracterización del electrolito sólido-líquido para disminuir los sobrepotenciales durante la descarga. .

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema de electrodos.

Se utilizó una celda electroquímica típica de tres electrodos con capacidad de 50 ml, empleando como electrodos de trabajo (WE) barras de cobre y grafito con un área de exposición de 1 cm^2 en medio acuoso, electrodo de referencia saturado (RE) de Ag./AgCl y un contraelectrodo (CE) de barra de grafito. En el medio aprótico se utilizó como WE cobre y carbón vítreo de 1 y 0.071 cm^2 respectivamente, alambre de plata como RE y varilla de grafito como CE. Se utilizaron sales de CuCl_2 y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ en medio acuoso y aprótico (MeCN) a 20 mM con la presencia de CaCl_2 1 M como electrolito soporte en medio acuoso y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio 0,1 M (TBAPF_6) en medio aprótico .

2.1.2. *Métodos electroquímicos.*

Las pruebas electroquímicas se realizaron con un potenciostato Biologic modelo VSP. Se realizaron mediciones de voltamperometría cíclica (CV) para evaluar la reversibilidad del sistema; los depósitos de cobre se realizaron por cronoamperometría y se caracterizaron por espectroscopía de impedancia electroquímica. Además, el espectro UV-visible de las especies de cobre en solución durante las reducciones electroquímicas se controló con un espectrómetro ALS Modelo SEC2000.

Todos los potenciales determinados en este trabajo fueron referidos a SHE para electrolitos acuosos y sistema Fc^+/Fc para electrolitos apróticos. Durante el estudio de voltamperometría se utilizaron diferentes velocidades de barrido de potencial y se eligió la velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} en todos los experimentos de CV; todos ellos se iniciaron a 0 V vs OCP.

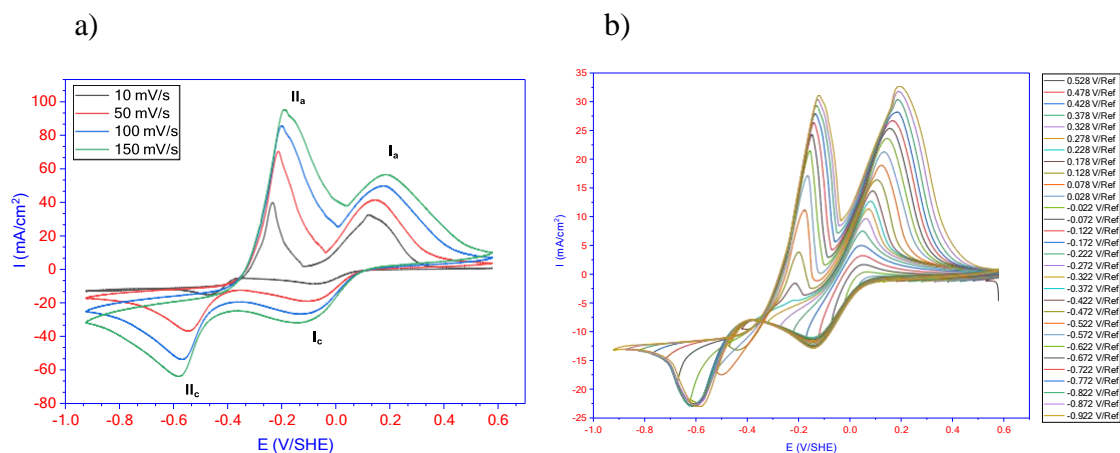
Se realizaron pruebas de impedancia electroquímica en sistemas apróticos en un rango de frecuencia de 10 KHz a 10 mHz con 7 puntos por década y una amplitud de 10 mVrms. a los potenciales de interés de acuerdo con los resultados de CV. Finalmente, se realizaron experimentos

espectrofotométricos in situ en una celda de cuarzo especializada (1 mm por cada lado) para experimentos electroquímicos acoplados con espectroscopia UV-Vis. El electrodo de trabajo fue un electrodo transparente de óxido de indio-Titanio típicamente utilizado en estas pruebas espectrofotométricas in situ (los potenciales de los electrodos fueron verificados previamente por CV, el contraelectrodo y electrodo de referencia fueron alambres de platino. El potencial impuesto al electrodo de trabajo fue el potencial de pico catódico (pico Ic) para cada sistema y los espectros se obtuvieron cada 10 min durante 90 y 100 min, mientras que el rango de longitud de onda del espectro varió de 200 nm a 950 nm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1. Medio acuoso

Se evaluó la respuesta electroquímica del cobre sobre electrodos de carbón. De la Figura 1a, es posible observar la presencia de 2 picos anódicos (IIa, Ia) y 2 catódicos (IIc, Ic), donde los procesos IIa/IIc y Ia/Ic son dependientes del proceso de reducción de Cu^+/Cu^0 y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ respectivamente, lo cual fue confirmado por las pruebas de cambio de potencial (Figura 1b). El potencial de cruce (E_c) es evidente a aproximadamente -400 mV frente a SHE, lo que indica, según Fletcher [7], el control de transferencia de carga durante el proceso de electrocristalización de cobre o también conocido como el mecanismo de nucleación de cobre [8, 10]. El potencial de cruce desaparece gradualmente a velocidades de exploración más altas, lo que indica para estos casos un control mixto donde las contribuciones de transferencia de carga y masa limitan la reducción de Cu^+ a Cu^0 .



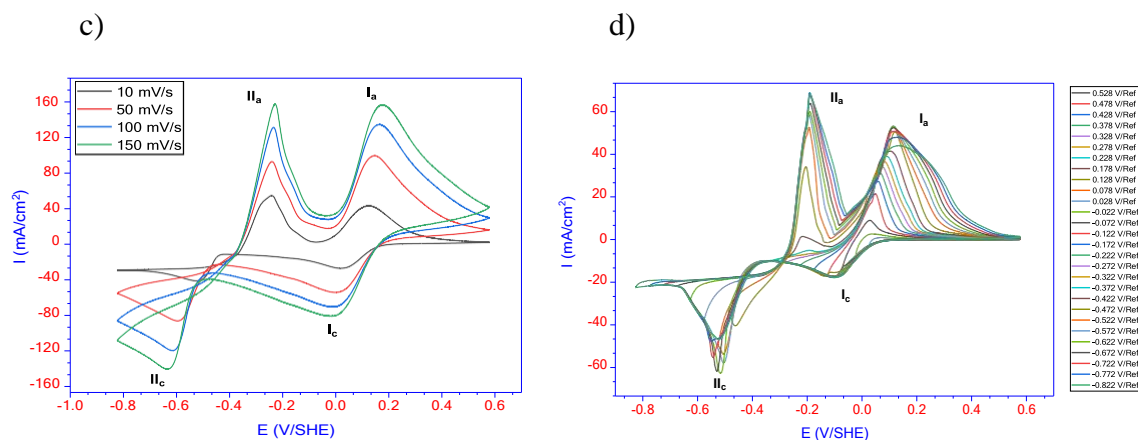


Figura 1. Voltamperometría cíclica para grafito inmerso en a) CuCl_2 y CaCl_2 a diferentes velocidades de barrido, b) inversiones de potencial catódicos misma especie. c) grafito inmerso en CuNO_3 y CaCl_2 a diferentes velocidades de barrido y d) inversiones de potencial catódicos misma especie.

A pesar de la buena reversibilidad del sistema $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$ en medios de cloruro, se podrían explorar otros ligandos en electrolitos acuosos para aumentar la media onda y los potenciales de celda esperados en un RFB de cobre. Las medidas de voltamperometría cíclica se realizaron sobre electrodos de grafito utilizando una solución acuosa de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + \text{CaCl}_2$ según figura 1c). Es posible observar la presencia de 2 picos anódicos (II_a , I_a) y 2 picos catódicos (II_c , I_c) similar a lo que ocurre en CuCl_2 . 2 potenciales de cruce (E_c) son evidentes a aproximadamente -0,372 y -0,422 V frente a SHE, lo que indica el proceso de electro nucleación y cristalización del cobre, como un efecto adicional de la presencia acuosa de NO_3^- [11, 12]. Los voltamogramas de potencial de desplazamiento (Figura 1d) de cobre sobre grafito confirman que los procesos II_a/II_c y I_a/I_c corresponden al proceso de reducción Cu^+/Cu^0 y $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$, respectivamente.

A partir de estos resultados anteriores, resulta interesante la evaluación de la reversibilidad de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ con técnicas espectrofotométricas. La Figura 2a muestra los espectros UV-vis in situ obtenidos durante la electrólisis masiva a $E = -0,122$ V frente a SHE. Se ha informado ampliamente que en la región UV (800-900 nm) la respuesta de absorbancia está asociada con una interacción de transferencia de carga Ligando-Metal (MLCT) que indica el grado de complejación de las especies de Cu^{2+} , mientras que en la banda de 275-350 nm se lleva a cabo una transición d-d en el centro-metal (MC) del complejo, siendo la absorbancia de estas respuestas, dependiente de la

concentración de Cu^{2+} . En el tiempo de electrólisis $t=0$, los espectros UV-vis muestran la interacción LC y MLCT, y el valor de la absorbancia disminuye durante el tiempo de electrólisis indicando un consumo de Cu^{2+} . De esta forma, se presenta un aumento de absorbancia a aproximadamente 500 nm, evidenciando la formación y reversibilidad de especies de Cu^+ .

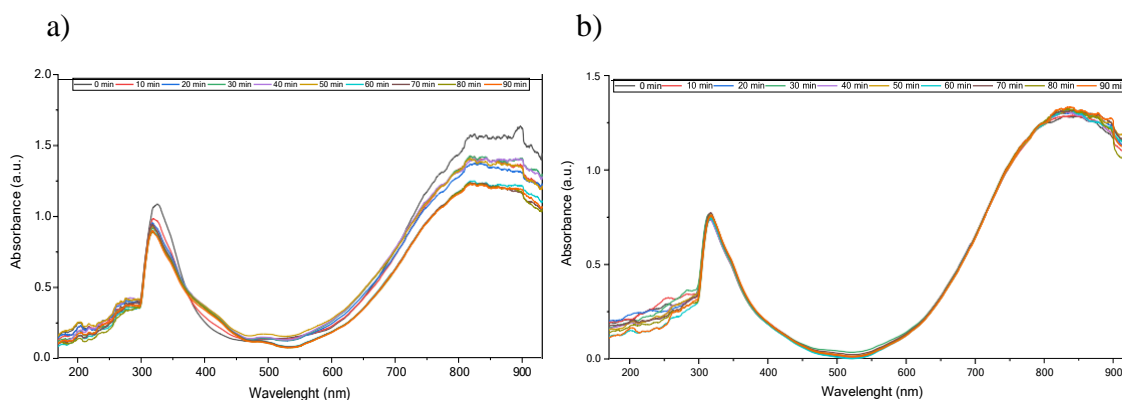


Figura 2. Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a partir de una solución de a) CuCl_2 0,02 M en presencia de CaCl_2 1 M. a $E = -0,122$ vs SHE. y b) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 0,02 M en presencia de CaCl_2 1 M a $E = -0,072$ V vs. SHE.

Los espectros UV-vis obtenidos para el electrolito de nitrato (Figura 2b) tienen respuestas en las mismas bandas de longitud de onda que en los medios de cloruro, durante su electrólisis masiva a $E = -0.072$ V vs. SHE. Sin embargo, la intensidad de absorbancia en las zonas LC y MLCT disminuye ligeramente, y la respuesta en la banda de 500 nm es menor que en el electrolito de cloruro, lo que indica que la estabilidad de Cu^+ no mejora en el sistema nitrato-acuoso (a pesar de la separación entre potenciales máximos que dilucidan un aumento en el potencial celular esperado con este sistema).

3.1.2. Medio aprótico.

La Figura 3a) muestra los voltamogramas de una solución de CuCl_2 20 mM en MeCN y TBAPF6 0.1 M, donde se evidencian los picos del par redox de cobre $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y Cu^+/Cu^0 . Las formas de voltamogramas cíclicos muestran un comportamiento cuasireversible del sistema. El potencial de cruce cercano a $-0.85\text{V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ indica el efecto de la cristalización o nucleación del cobre. A través de los desplazamientos de potencial, es posible observar la dependencia de los procesos Ia/Ic y IIa/IIc respectivamente, sin embargo, es importante mencionar que a medida que

se alcanza el pico de reducción de Cu^+ a Cu^0 , aparece una señal IIa^* a $-0,3 \text{ V}/(\text{Fc}^+/\text{Fc})$ en la dirección anódica que depende del proceso IIc , y podría corresponder a un fuerte pico de desorción, que puede indicar la recristalización del cobre oxidado recientemente en la superficie debido al efecto de la desproporción del cobre, debido a una débil complejación de los iones Cl^- del centro metálico en el complejo de coordinación $2[\text{Cu}(\text{MeCN})_4]^+$. Se ha identificado un hombro similar en electrolitos acuosos en medio de ClO_4^- [13], y lo atribuyeron a un proceso de desproporción similar, sin embargo, se deben realizar pruebas adicionales como EIS en un electrodo carbonoso previamente cubierto con un depósito de cobre, para evidenciar el correcto implicaciones de tal proceso. La Figura 3b) muestra la voltamperometría cíclica para una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mM en MeCN y TBAPF_6 0,1 M. También se observan los picos característicos de los procesos de reducción de cobre. De acuerdo con los valores de los potenciales de pico y las corrientes, el sistema presenta características cuasireversibles. Esto indica que los procesos Ia/Ic y IIa/IIc están asociados con la formación electroquímica de $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ y Cu^+/Cu^0 respectivamente. Es importante mencionar que el uso de MeCN con ligandos Cl^- y NO_3^- aumentan la separación entre los procesos Ic/IIc y Ia/IIa , dilucidando también un aumento en los potenciales de media onda (y por supuesto en el potencial esperado de celda) referente a los sistemas acuosos (Tabla 1).

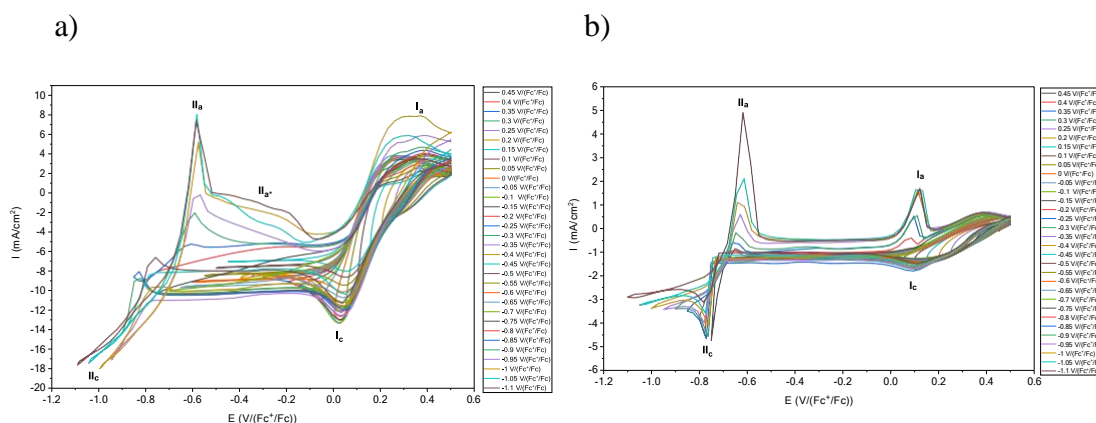


Figura 3 Voltametría cíclica de potenciales de desplazamiento catódico obtenida en un electrodo de trabajo de carbón vítreo a partir de una solución de Cu^{2+} 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF_6 0,1 M como electrolito de soporte. a) empleando Cl^- como ligando, b) empleando NO_3^- como ligando

Tabla 1 Diferencia de potenciales de media onda de especies de cobre en medio acuoso y aprótico.

Medio	Compuesto	$E_{1/2} \text{ Cu}^+/\text{Cu}^0$ vs. SHE	$E_{1/2} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ vs. SHE	ΔE
Acuoso	CuCl ₂	-0.402 V	0.028 V	0.430 V
	Cu(NO ₃) ₂	-0.422 V	0.078 V	0.500 V
Medio	Compuesto	$E_{1/2} \text{ Cu}^+/\text{Cu}^0$ vs. Fc ⁺ /Fc	$E_{1/2} \text{ Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ vs. Fc ⁺ /Fc	ΔE
Aprótico	CuCl ₂	-0.800 V	0.150 V	0.950 V
	Cu(NO ₃) ₂	-0.700 V	0.110 V	0.810 V

Los semicírculos de Nyquist para CuCl₂ en medio aprótico (Figura 4a) exhibieron a 0.5 y 0 V/(Fc⁺/Fc) las mismas características, es decir, un lazo capacitivo a altas frecuencias y una contribución tipo Warburg con un ángulo de fase cercano a 45° a bajas frecuencias. El bucle capacitivo a altas frecuencias se puede relacionar con la resistencia de transferencia de carga en paralelo a la doble capa, mientras que la contribución de Warburg a bajas frecuencias se relaciona con los fenómenos de transporte de masa (difusión) de iones de cobre a la superficie del electrodo. Por tanto, la interfase electroquímica se puede describir mediante un circuito tipo Randles, es decir, una resistencia en serie con un elemento de fase constante (simula un capacitor no ideal) en paralelo con la resistencia de transferencia de carga y un elemento de fase constante que simula un comportamiento difusivo similar al de Warburg [14]. Los diagramas de Bode (figura 4b) para estas condiciones indican que a 0,5 V se observa una campana característica de un circuito RC en serie con una resistencia, el ángulo de fase de 20 grados no indica ningún fenómeno de transferencia de masa que domine el sistema, sin embargo, a bajas frecuencias, se observa un aumento en los ángulos de fase, lo que sugiere un aumento en el transporte de masa. La reducción de potencial a 0 V vs. (Fc⁺/Fc) muestra una disminución del ángulo de fase a altas frecuencias y desplazamiento de la campana, lo que está asociado con el favorecimiento de las reacciones de reducción, observándose un ángulo de fase de 35° en bajas frecuencias. A -0,75 V, donde se produce el cruce de potencial según la Figura 3a, tiene lugar el proceso de nucleación del cobre como se mencionó anteriormente.

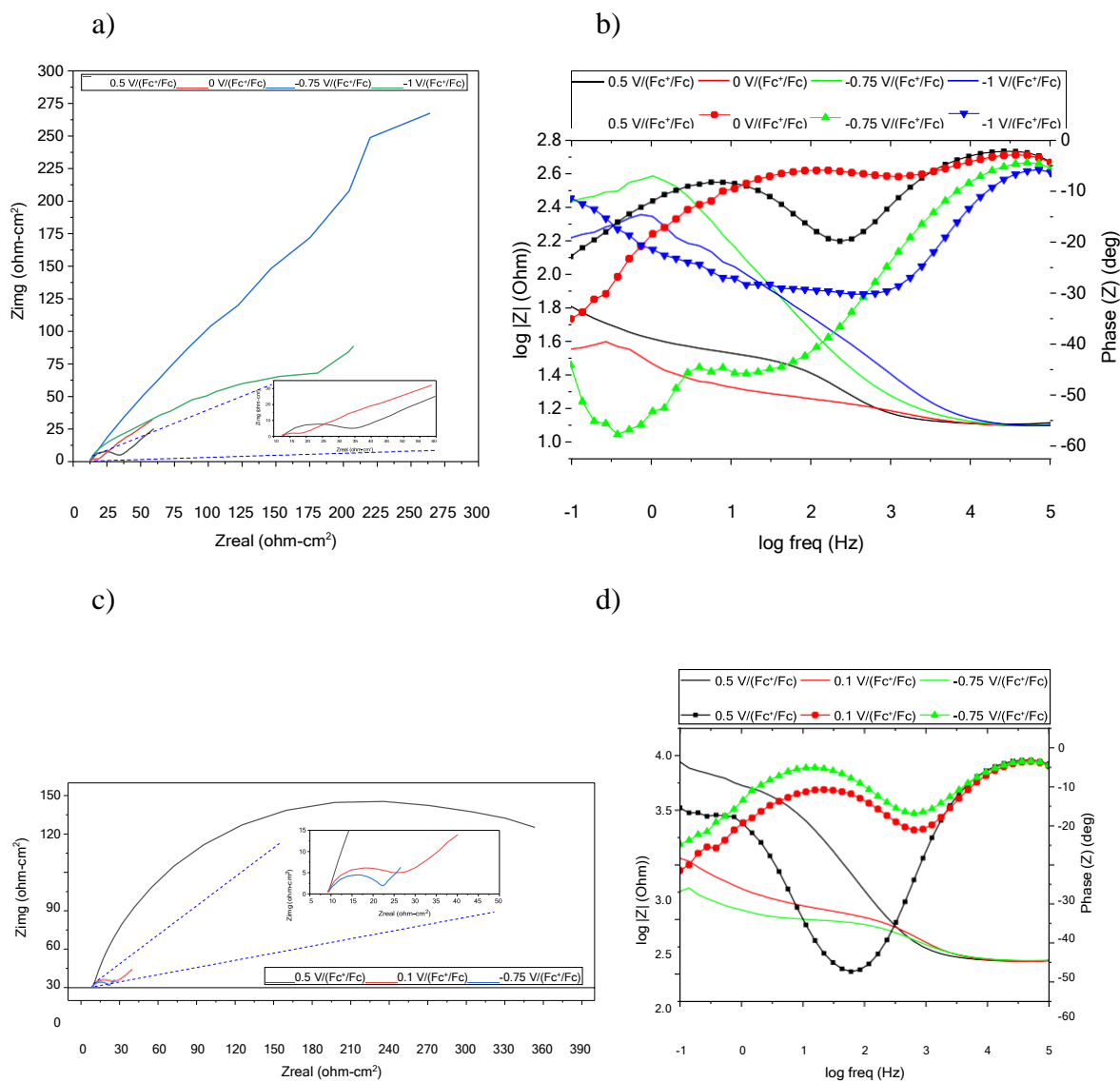


Figura 4 EIE de carbono vítreo sumergido en soluciones de MeCN con 0,02 M Cu²⁺ y 0,1 M TBAPF₆ a los potenciales impuestos indicados dentro de las figuras. a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode que emplea Cl⁻ como ligando, c) Diagrama de Nyquist y d) Diagrama de Bode que emplea NO₃ como ligando.

La figura 4c) muestra los espectros de impedancia del electrodo de carbono sumergido en Cu(NO₃)₂ en un medio aprótico. A 0,5 V, el diagrama de Nyquist muestra un semicírculo capacitivo controlado por transferencia de carga, lo que tiene sentido si consideramos que las especies que abundan en el medio son los iones de cobre (II) y las reacciones interfaciales no están limitadas por el transporte de masa. Cuando se aplican potenciales catódicos (0,1 V y -0,75 V) para reducir las especies de cobre Cu²⁺/Cu⁺ y Cu⁺/Cu⁰, respectivamente, se observa una disminución de los valores

de impedancia. Además, a altas frecuencias también se detecta un desplazamiento del ángulo de fase en los diagramas de Bode (Figura 4d). Este comportamiento podría estar asociado a la disminución de la contribución en el elemento capacitivo que se relaciona con una disminución en el área efectiva del electrodo (dado que la capacitancia es función directa del área electroactiva) por la deposición de cobre. A bajas frecuencias se adopta un comportamiento tipo Warburg cuando se presenta una pendiente con un ángulo cercano a los 45° , representativa de los fenómenos difusionales en la interfase del electrodo.

Ensayos Espectrofotométricos.

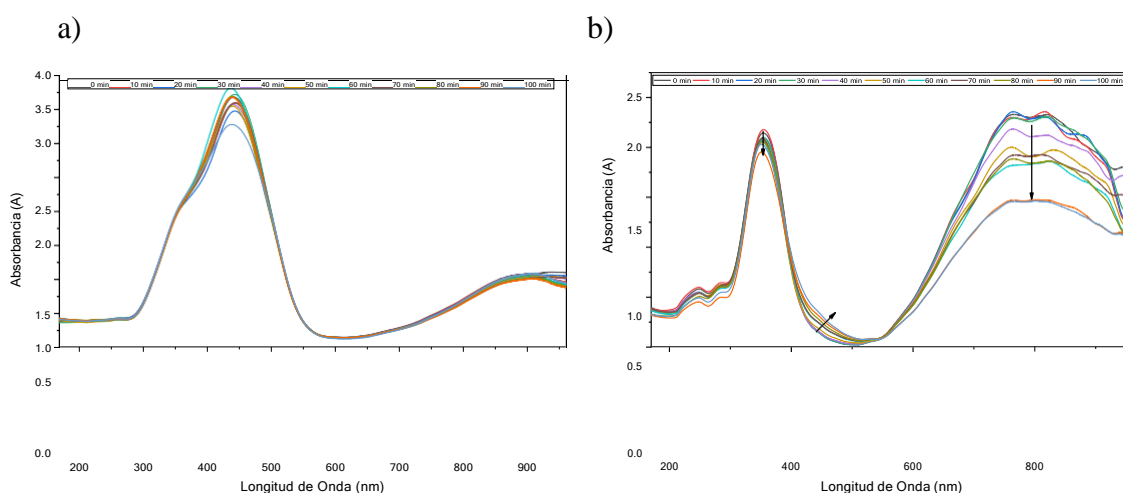


Figura 5 Estudio espectrofotométrico UV-vis in situ a partir de una solución de a) CuCl_2 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF6 0,1 M a $E = 0$ V vs. a Fc^+/Fc . y b) a partir de una solución de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 20 mM disuelta en MeCN y TBAPF6 0,1 M a $E = 0$ V vs a Fc^+/Fc .

En el espectro UV-Visible para CuCl_2 en medio aprótico (figura 5a) se observa una importante señal de absorbancia entre 225 y 500 nm relacionada con el orbital de enlace de transición del estado fundamental a un orbital de mayor energía de tipo $\pi \rightarrow \pi^*$. La señal máxima a 890 nm (región MLCT) corresponde a la transición metálica del ligando, característica de la unión de un centro metálico con un ligando, en este sentido se refiere a la señal entre Cu^{2+} y Cl^- . Si bien existen cambios en los valores de absorbancia durante los tiempos de muestreo para detectar la formación electrolytica de complejos Cu^+ a $E=0$ V vs (Fc^+/Fc) , éstos no resultan relevantes para indicar una reducción estable de esta especie en el banda de 600-650 nm, lo que indica poca reversibilidad para propósitos de batería.

Los espectros UV-Visible de la Figura 5b para $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ presentan las mismas características que los anteriores, indicando la región centrada en el ligando con transiciones intraligando $\pi \rightarrow \pi^*$ a longitudes de onda bajas (200-400 nm). Los resultados mostraron que los nitratos tienen una fuerte afinidad de unión, mostrando a 750 nm una alta absorbancia característica atribuida a una transición de transferencia de carga metal-ligando (MLCT) con transiciones $d \rightarrow d^*$ [15-17] con una respuesta de señal en la región de 400-500 nm, atribuible a la presencia de Cu^+ estable en el electrolito. Las señales en el espectro UV en longitudes de onda de 600 a 900 nm indican cambios en la transferencia de carga del metal al ligando, mientras que a 450 nm después de la región LC hay un aumento de absorbancia en función de la reducción de especies Cu^{2+} . Esto, en primera instancia, estaría relacionado con un cambio en el estado de oxidación del centro metálico, dando lugar a las especies de cobre (I). Además, la disminución de las señales de absorbancia con el tiempo de electrólisis se asocia con un agotamiento de la concentración de iones Cu^{2+} , lo que está de acuerdo con las respuestas atribuidas a la formación y estabilización electroquímica de Cu^+ .

4. CONCLUSIONES

En este estudio se realizó una caracterización electroquímica y física de pares redox basados en cobre para ser utilizados en un sistema RFB empleando electrolitos acuosos y apróticos. De los resultados encontrados aquí, se puede ver que en soluciones acuosas con ligandos Cl^- y NO_3^- , el cobre se reduce electroquímicamente muy bien en electrodos de carbón, sin embargo, los espectros UV-Visible no muestran una señal fuerte en longitudes de onda cercanas a 500 nm, que es donde comúnmente aparece la señal de Cu^+ . De acuerdo con la literatura, es evidente que es necesario lograr la estabilización de los complejos de Cu^+ para que estos electrolitos puedan ser utilizados como media celda en una batería de flujo redox. Para ambos ligandos acuosos, los depósitos de cobre presentan muy buena distribución y geometría, siendo incluso los depósitos de CuCl_2 los más uniformes, mientras que los obtenidos a partir de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ parecen tener mayor área efectiva, pero con una morfología tipo estalactita, lo que podría favorecer la pérdida de capacidad en la batería, por la precipitación de las dendritas metálicas formadas.

Probando los mismos ligandos en los electrolitos apróticos, los voltamogramas muestran los 4 picos característicos de los cambios en el estado de oxidación del cobre, sin embargo, estos

presentan un mayor desplazamiento, a diferencia del medio acuoso, por lo que sugieren un mayor potencial de celda. Los espectros UV-Visible para el medio aprótico no muestran la presencia de Cu^+ , sin embargo, en algunos casos, es posible apreciar la disminución en los valores de absorbancia de Cu^{2+} , donde una fuerte afinidad de unión, atribuida a una carga metal-ligando se observó transición de transferencia (MLCT) con una respuesta de señal leve en la región de 400-500 nm, lo que sugiere un cambio en el estado de oxidación atribuible a la presencia de Cu^+ estable en el electrolito.

Es importante señalar que el sistema de cobre con ligando NO_3^- en medios apróticos muestra un comportamiento promisorio para ser utilizado en un concepto de RFB, sin embargo, se sugiere que la estabilización de las especies Cu^+ mediante reacciones químicas o utilizando complejos, es una prioridad. tema para futuras investigaciones, ya que permite su uso en baterías de flujo redox sin perder eficiencia en el sistema en función de los ciclos de carga y descarga.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al consejo nacional de ciencia y tecnología por los recursos otorgados y al centro de investigación y desarrollo en electroquímica por facilitar el uso de sus instalaciones y equipos para llevar a cabo este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Leung, A.A. Shah, L. Sanz, C. Flox, J.R. Morante, Q. Xu, M.R. Mohamed, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Recent developments in organic redox flow batteries: A critical review, *J. Power Sources* 360 (2017) 243.
- [2] L.F. Arenas, C. Ponce de León, F.C. Walsh, Redox flow batteries for energy storage: their promise, achievements and challenges, *Curr. Opin. Electrochem.* 16 (2019) 117.
- [3] G. Kear, A.A. Shah, F.C. Walsh, Development of the all-vanadium redox flow battery for energy storage: a review of technological, financial and policy aspects, *Int. J. Energy Res* 36 (2012) 1105.

- [4] G. Lacarbonara, L. Faggiano, S. Porcu, P.C. Ricci, S. Rapino, D.P. Casey, J.F. Rohan, C. Arbizzani, Copper Chloro-Complexes Concentrated Solutions: An Electrochemical Study, *Batteries* 7 (2021) 83.
- [5] I. Benesperi, R. Singh, M. Freitag, Copper Coordination Complexes for Energy-Relevant Applications, *Energies* 13 (2020) 2198.
- [6] Y. Li, J.Sniekers, J. Malaquias, X. Li, S. Schaltin, L. Stappers, K. Binnemans, J. Fransaer, I.F.J. Vankelecoma, A non-aqueous all-copper redox flow battery with highly soluble active species, *Electrochim. Acta* 236 (2017) 116.
- [7] S. Fletcher, Some new formulae applicable to electrochemical nucleation/growth/collision, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 917.
- [8] C. Nila and I. González, The role of pH and Cu(II) concentration in the electrodeposition of Cu(II) in NH₄Cl solutions, *J. Electroanal. Chem.* 401 (1996) 171.
- [9] S. Kologo, M. Eyraud, L. Bonou, F. Vacandio, Y. Massiani, Voltametry and EQCM study of copper oxidation in acidic solution in presence of chloride ions *Electrochim. Acta* 52 (2007) 3105.
- [10] P. Peljo, D. Lloyd, N. Doan, M. Majaneva, K. Kontturi, Towards A Thermally Regenerative All-Copper Redox Flow Battery, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 16 (2014) 2831.
- [11] G. Guanawardena, G. Hills and I. Montenegro, Electrochemical nucleation: Part I. General considerations, *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
- [12] G. Ouanawardena, G. Hills and I. Montenegro, Electrochemical nucleation: Part IV. Electrodeposition of copper onto vitreous carbon, *J. Electroanal. Chem.* 184 (1985) 357.
- [13] D.E. García-Rodríguez, L.H. Mendoza-Huizar, C.H. Rios-Reyes, M.A. Alatorre-Ordaz, Copper electrodeposition on glassy carbon and highly oriented pyrolytic graphite substrates from perchlorate solutions, *Quim. Nova* 4 (2012) 699.
- [14] A.E. Bolzán, Electrodeposition of copper on glassy carbon electrodes in the presence of picolinic acid, *Electrochim. Acta* 113 (2013) 706.
- [15] S. Bernhard, K. Takada, D. Jenkins, Héctor D. Abruña, Redox Induced Reversible Structural Transformations of Dimeric and Polymeric Phenanthroline-Based Copper Chelates, *Inorg. Chem.* 41 (4) (2002) 765-772.
- [16] J. F. Nierengarten, I. Nierengarten, M. Holler, A. Sournia-Saquet, B. Delavaux-Nicot, E. Leoni, F. Monti, N. Armaroli, Dinuclear Copper(I) Complexes Combining

Bis(diphenylphosphanyl) acetylene with 1,10-Phenanthroline Ligands. *Eur. J. Inorg. Chem.* 22 (2019) 2665.

[17] V. Ramírez-Delgado, R.E. Morales-León, L.F. Hernández-Ayala, V.A. Ramírez-Coutiño, F.J. Rodríguez, G. Osorio-Monreal, J.C. García-Ramos, M. Flores-Alamo, L. Ruiz-Azuara, L. Ortiz-Frade, First example of bridge mono-coordination mode for the ligand 1,8-bis-(2-pyridyl)-3,6-dithiaoctane (pdto) in a Co(II) tetrahedral complex, *Polyhedron* 74 (2014) 72.

RECUPERACIÓN DE LITIO MEDIANTE UN SISTEMA DE ELECTRODIÁLISIS

Presentación Oral

E. T. Jasso Olmedo, G. Vázquez Rodríguez, J. C. Baltazar Vera, M. Caudillo
González, L. G. Alvarado Montalvo *

División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato

E-mail: lucia.alvarado@ugto.mx

RESUMEN

El litio es un elemento sumamente importante debido a su amplio uso en baterías, sin embargo, se ha estimado que su producción podría no ser satisfecha dada su creciente demanda. La fuente principal de litio, hasta la fecha, es el agua: ya sea el propio océano o bien algunos lagos, estimándose que la presencia de este en el océano, es de alrededor 20M Ton [1,2]. Comúnmente, la vía principal para la recuperación de este elemento es el método de evaporación (sales), siendo un proceso que demora meses para llevarse a cabo. En la búsqueda de procesos que permitan obtener mayores porcentajes de recuperación de metales encontramos bastantes pero que son antiguos y que no tienen un buen rendimiento, no al menos con el litio. De los diferentes procesos que existen en la actualidad para la remoción de metales, la electrodiálisis es de los más amigables en cuanto a consumo de energía se refiere. Además que es una de las técnicas con mayor tasa de efectividad en cuanto a rapidez en la recuperación de metales y qué decir de su fácil implementación.

Dado que el litio se obtiene a menudo a partir de agua de mar y salmueras, en este trabajo se realizaron experimentos aplicando un sistema de Electrodiálisis (ED) para la remoción y recuperación de litio de soluciones sintéticas, donde las membranas comerciales de intercambio iónico AMI-7001S y CMI-7000S mostraron un buen desempeño. Durante el proceso, utilizando un área efectiva de 30 cm² en la celda electroquímica. En el presente trabajo se estudia la posibilidad de concentrar al Litio de una solución sintética mediante el uso de la Electrodiálisis,

ED, y evaluar hasta qué concentración es posible obtenerlo en relación al consumo de energía que ha de utilizarse, considerando la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} [3]. Se probaron concentraciones de litio de 10 ppm y el caudal de la solución a través de la celda fue de 20 mL min^{-1} . Se midió la conductividad de la solución en los compartimentos de diluido y concentrado, alcanzando a las 25h el agotamiento total de iones y también la concentración de iones, aunque el consumo de energía mostró ser elevado.

Palabras Clave: electrodiálisis, litio, tratamiento de agua

1. INTRODUCCIÓN

El litio es un elemento sumamente importante debido a su amplio uso en baterías, sin embargo, se ha estimado que su producción podría no ser satisfecha dada su creciente demanda. La fuente principal de litio, hasta la fecha, es el agua: ya sea el propio océano o bien algunos lagos, estimándose que la presencia de este en el océano, es de alrededor 20MTon [1,2]. Comúnmente, la vía principal para la recuperación de este elemento es el método de evaporación (sales), siendo un proceso que demora meses para llevarse a cabo. En el presente trabajo se estudia la posibilidad de concentrar al Litio de una solución sintética mediante el uso de la Electrodiálisis, ED, y evaluar hasta qué concentración es posible obtenerlo en relación al consumo de energía que ha de utilizarse, considerando asimismo la presencia de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} [3].

La celda de electrodiálisis es un reactor electroquímico, en el cual se generan compartimentos de solución electrolítica, concentrado y diluido, con el posicionamiento de membranas de intercambio iónico (IEM). Estas membranas son afines a cationes (CEM: por sus siglas en inglés Cation Exchange Membrane) o aniones (AEM: por sus siglas en inglés Anion Exchange Membrane), lo cual básicamente indica qué iones, ya sean positivos o negativos, fluirán a través de ellas [4, 5]. En la celda las membranas están separadas por diferentes tipos de espaciadores que forman compartimentos individuales que permite que ingresen diversos flujos de líquido sin mezclarse. Estos espaciadores separan las membranas y contienen la distribución de las corrientes de flujo. Al colocar las membranas, intercaladas, se logrará que cationes y aniones puedan fluir a través de ellas, moviéndose a otro compartimento de manera selectiva. En una celda las membranas están separadas por diferentes tipos de espaciadores que forman celdas individuales. Estos espaciadores separan las membranas y contienen la distribución de las corrientes de flujo. También proporcionan una mezcla adecuada de las soluciones en la celda. Al colocar múltiples membranas en una fila, que permitan fluir iones con carga positiva o negativa alternativamente, los iones pueden ser removidos desde el agua residual. En algunas columnas la concentración de iones tendrá lugar, y en otras columnas los iones serán removidos. el flujo concentrado de agua salada se circula hasta que alcanza un valor que permite la precipitación. En este punto el flujo se descarga. Esta tecnología, entonces, puede ser aplicada para remover iones del agua y al mismo tiempo concentrarlos en otro compartimento [6-9].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Todos los experimentos se llevaron a cabo en modo semicontinuo a temperatura ambiente (23 ± 24 °C). Los volúmenes totales para la solución electrolítica y el concentrado fueron de 300 y 250 mL respectivamente, y para el diluido el volumen fue de 200 mL, estos volúmenes fueron recirculados constantemente en los compartimentos de la celda usando una bomba peristáltica (MASTERFlex L/S® Economy Drive Cole- Palmer 6- 600 rpm modelo 7553-20) utilizando una manguera L/S 14. Todas las soluciones se prepararon con agua deionizada (Karal S.A de C.V, 18 MΩ-cm). En cuanto a equipos se utilizaron un pHmetro Ecotestr pH 2, Oakton® Modelo 35423-10 y de la misma marca comercial un conductímetro ECSTest 11 Modelo 35662-30. El potencióstato/galvanostato/ZRA Interface 1010 T, Modelo 23188 Marca Gamry Instruments® además de la fuente de poder Gw instek® Modelo GPD-3303S.

Las membranas utilizadas estuvieron inmersas durante 24 horas en una solución de la misma naturaleza con la que se trabajaría posteriormente en los procesos de determinación de corriente límite y de electrodiálisis.

La celda electroquímica fue diseñada en base al criterio de cubrir la necesidad de nuestro experimento para realizar los experimentos en escala laboratorio. La celda consistió de 2 placas acrílicas que anidaron al cátodo y ánodo de 30 cm² (dimensiones 4 cm x 7.3 cm x 2 cm) y 3 marcos de acrílico centrales de dimensiones 4 cm x 7.5 cm x 0.6 cm con un claro central de 30 cm² (que daría origen al área efectiva de membrana) en cada placa y marcos se colocaron válvulas de entrada y salida de pvc. Los electrodos y los compartimentos fueron separados por el intercalamiento de dos membranas de intercambio aniónico y una membrana de intercambio catiónico. El ánodo fue una malla de titanio (Ti) y el cátodo es una placa de acero inoxidable 304. Entre los compartimentos electrolíticos, compartimentos y membranas, se colocaron marcos de etilvinilacetato, para lograr el sellado de la celda.

La solución electrolítica utilizada fue Na₂SO₄ 0.1 M (Macron Fine Chemicals™ 99% pureza). Las concentraciones de las soluciones utilizadas fueron de 10 ppm Li. También se usó una solución que contiene 10 ppm Li, 200 ppm Ca²⁺ y Mg²⁺ que es la relación de concentración que se tiene entre los iones Ca²⁺ y Mg²⁺ que se encuentran disueltos en el agua de salmuera. Las soluciones fueron preparadas a partir de cloruro de litio, sulfato de magnesio y carbonato de

calcio y aforadas con agua deionizada. En el caso de la solución multi iónica se utilizó ácido clorhídrico de baja concentración que facilitó la disolución de las partículas que presentan baja solubilidad

2.1. Determinación de corriente límite

El experimento fue corrido utilizando la técnica de voltamperometría de barrido lineal, aplicando 50 mV/s

2.2. Electrodiálisis

Después de conocer la intensidad de corriente límite se realizó la electrodiálisis utilizando el 85% de su valor de acuerdo a las siguientes condiciones: 10 ppm Li, 200 ppm Ca^{2+} y 200 ppm Mg^{2+} . El caudal utilizado fue de 20 mL/min y la solución electrolítica Na_2SO_4 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de corriente límite

En los experimentos con adición de iones Ca^{2+} y Mg^{2+} donde la concentración fue de 10 ppm Li, 200 ppm Ca^{2+} y 200 ppm Mg^{2+} ; la intensidad de corriente límite fue 63 mA, Figura 2, correspondiente 5.5 V, lo cual significó un valor muy por encima de la solución únicamente con iones litio.

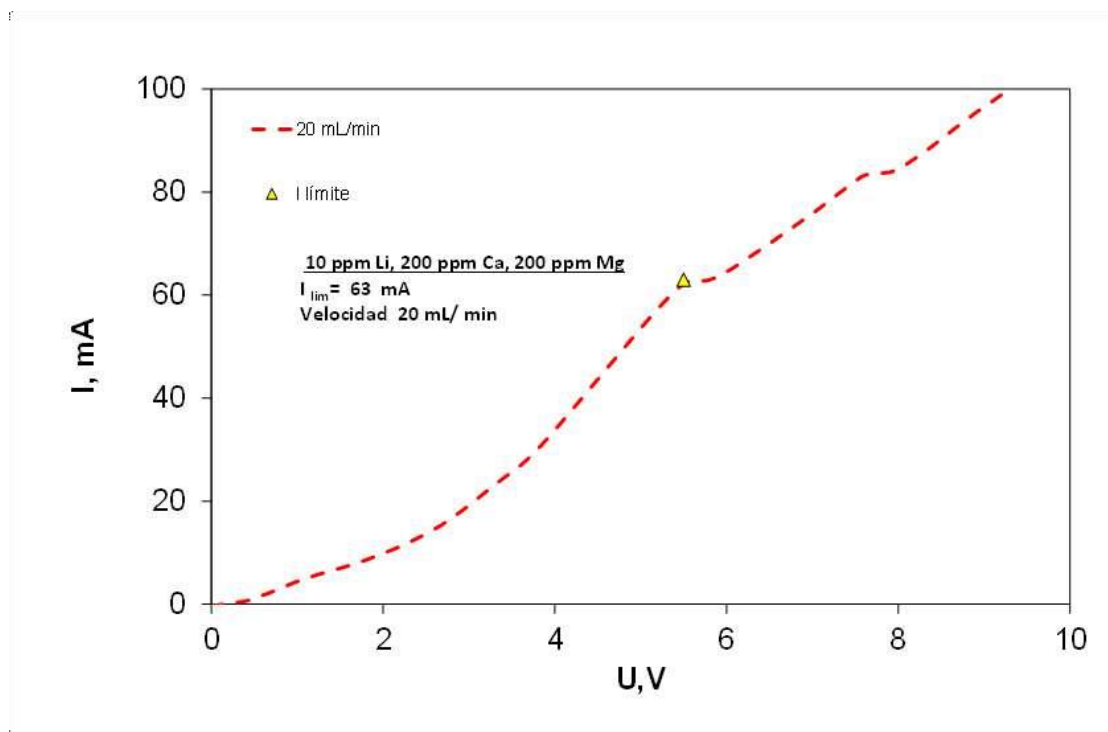


Figura 1. Curvas de polarización I vs E , con solución 10 ppm Li, Mg^{2+} 200 ppm y Ca^{2+} 200 ppm.

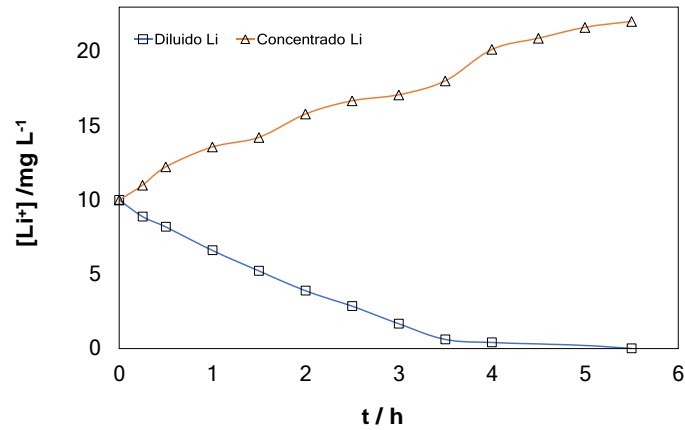
3.2. Electrodialisis

La corriente aplicada durante la ED fue de 53 mA. Los resultados se muestran en la Figura 2a indicando que, al cabo de 5.5 horas, el diluido llegó a 0 ppm, lo que significa una tasa de remoción global de 1.81 ppm/h, en los primeros 15 minutos se presenta en el diluido la mayor tasa de separación: 4.4 ppm/h, en las 3.5 horas, la separación se reduce a 2.55 ppm/h; y finalmente la tasa de recuperación es de 0.3 ppm/h. En cuanto al compartimento concentrado se presentan tres pendientes: la primera ocurre en los primeros 15 minutos removiendo 4 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 11 ppm Li; en la hora 3.5 la tasa de separación se reduce a 2.15 ppm/h hasta alcanzar una concentración de 18 ppm Li, finalmente, durante las últimas 2 horas se recupera a una velocidad de 2 ppm/h para alcanzar una concentración final 22 ppmLi. En la Figura 2b se presenta la gráfica de concentración Ca^{2+} vs tiempo. En el caso del diluido la tasa de remoción más alta se presenta en los primeros 15 minutos obteniendo una tasa de separación de 85.6 ppm/h. Se mantiene así hasta las 3.5 horas donde la tasa de separación es de 16.18 ppm/h y cuya concentración obtenida es 126 ppm Ca^{2+} . A partir de este tiempo, la razón de recuperación se reduce a 4.85 ppm/h las últimas 2 horas de proceso, alcanzando a una

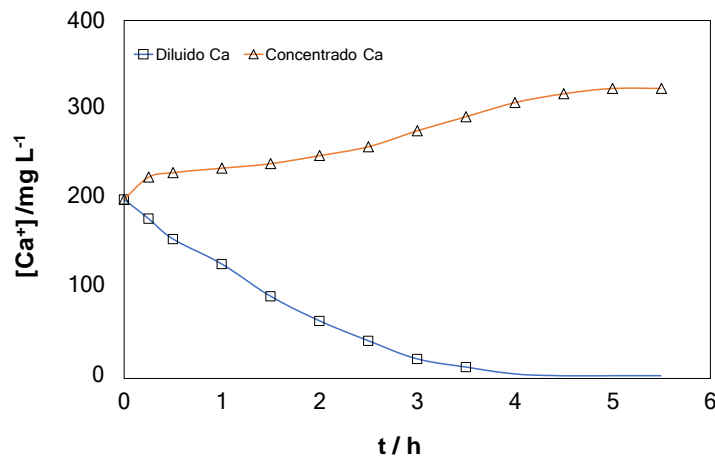
concentración final de 2.89 ppm Ca^{2+} . Por su parte el concentrado, presenta una tasa de remoción de 100 ppm/h en los primeros 15 minutos, en las 3.5 horas de trabajo la concentración de iones calcio es de 277 ppm haciendo lo que conlleva a una tasa de concentración de 16 ppm/h y finalmente la concentración total de calcio es de 324 ppm representando una tasa de recuperación, para las últimas horas, de 23.5 ppm/h. Por su parte, para el caso del magnesio (Figura 2c), la tasa de remoción global es de 35.1 ppm/h en el compartimento diluido al transcurrir las 5.5 horas de trabajo solo se llegó un porcentaje de remoción del 96.3%, es decir al final de la ED únicamente quedaron 6.6 ppm Mg^{2+} en la solución. Por su parte el concentrado es recuperado el 190.5% (381 ppm Mg del calcio disponible), al cabo de 5.5 horas, esto se relaciona con lo que pasa en el diluido.

Por otra parte, en el caso del pH la gráfica muestra simetría en el caso de las dos curvas como es de esperarse en el caso de trabajar con volúmenes iguales. El valor inicial de pH es de 7.5 (Figura 2d), sin embargo a la primera hora este valor empieza a decrecer en el caso del concentrado, y crece en el caso del diluido. Los valores finales son de 10.7 para el diluido y de 2 en el concentrado. Por lo valores obtenidos se demuestra que el precipitado que se formó en esta ED se debe a la formación de, brucita o magnesita según sea el caso.

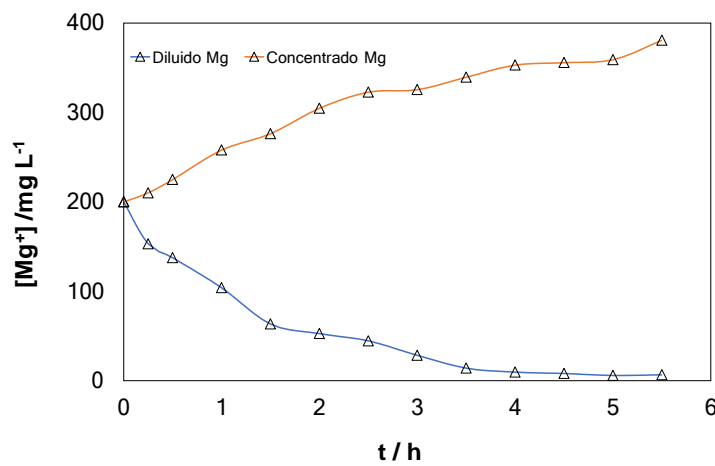
En la Figura 2e observamos que en la gráfica de tiempo vs conductividad cuyo valor inicial es de $2400 \mu\text{S cm}^{-1}$ se aprecia la similitud que tiene con las Figuras 2 a-d que es de esperarse por que la conductividad es la medida de la concentración de los iones presentes. Tal así que la pendiente en la curva del diluido es pronunciada durante las primeras 4 horas como lo es en las gráficas mencionadas y llega a una conductividad de $10 \mu\text{S cm}^{-1}$, que lógicamente, se relaciona con que al tiempo final de la ED aún existen iones presentes de calcio y magnesio como se analizó previamente. En el caso del reservorio concentrado, la pendiente inclinada durante todo el trayecto se debe a la presencia de los distintos y cada uno suma al valor de la conductividad iónica. El valor final de conductividad en el concentrado al cabo de 5.5 horas es de $4700 \mu\text{Scm}^{-1}$.



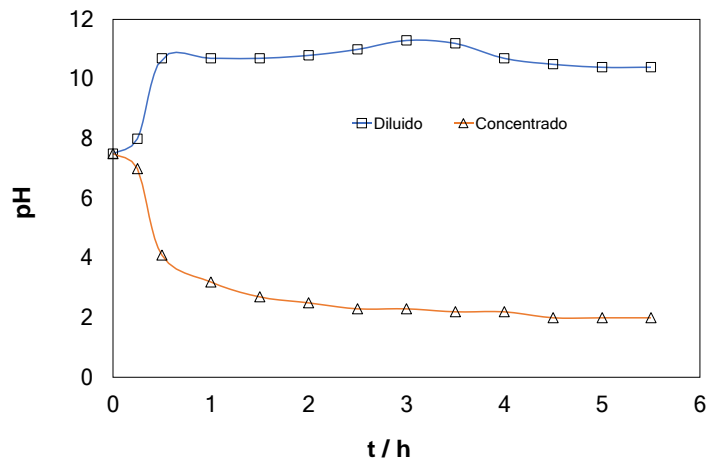
a)



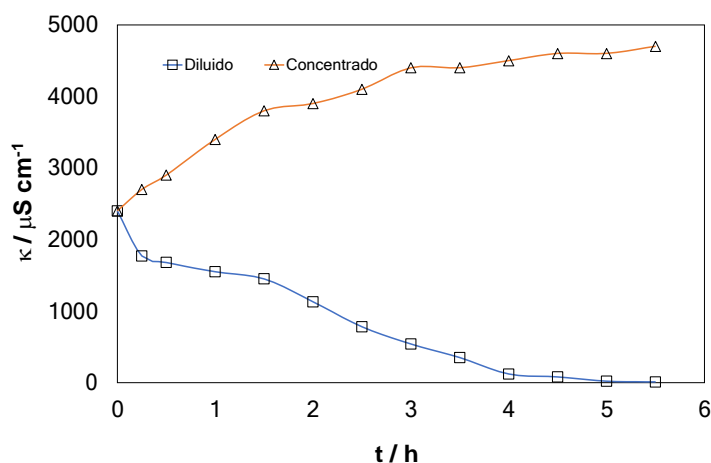
b)



c)



d)



e)

Figura 2. Electrodialisis. a) [Li] vs t.; b) [Ca²⁺]; c) [Mg²⁺]; d) pH vs t.; e) Conductividad vs t.

En el caso del gasto energético se muestra en la Figura 3, donde al calcular el tiempo total, se nota que éste alcanza un valor de 24.7 kWhm⁻³ en el proceso de ED bajo estas condiciones, este es un valor alto en comparación con otros procesos, sin embargo, se debe a que se ha llegado hasta la desionización total de la solución. Es de notarse que al cabo de aproximadamente dos horas el proceso puede detenerse pues a este tiempo el valor de concentración en el diluido es de 4 ppm que representa una remoción de iones litio de más del 60%.

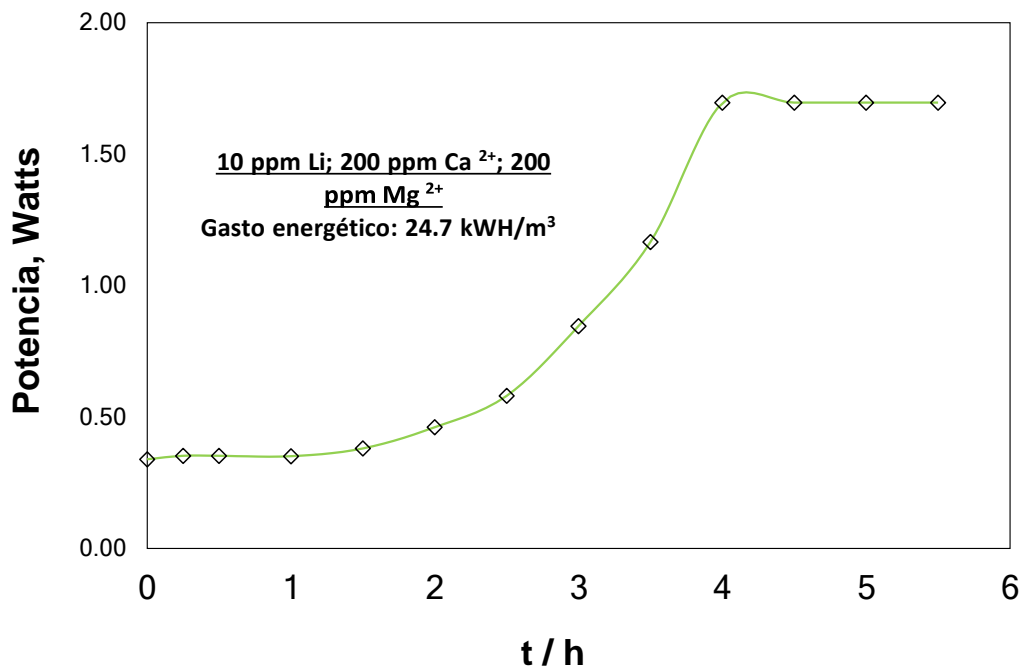


Figura 3. Gasto de energía durante el proceso de ED

4. CONCLUSIONES

En conclusión la recuperación de litio es posible mediante electrodiálisis, sin embargo, se debe de cuidar el pH de la solución para evitar precipitaciones de calcio y magnesio, o en su defecto acidificar previendo el posible ensuciamiento de las membranas. En cuanto a la concentración fue posible recuperar la totalidad del litio, sin embargo al ser un sistema de ED se genera una gran resistencia en el sistema al ir despojando de iones al diluido, por lo que habrá que ver hasta qué grado de concentración es factible la aplicación de este tipo de sistemas para evitar ineficiencia energética. En este trabajo se nota que después de las 3 horas de operación la eficiencia cae, sin embargo se llega a concentraciones por debajo de los 3 ppm, lo cual es un punto a favor.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Facultad de Minas, Metalurgia y Geología de la Universidad de Guanajuato por las facilidades para llevar a cabo esta investigación. Y al CONACYT por la beca de Edna Thalía Jasso Olmedo por su beca de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] Vikström, H., Davidsson, S., & Höök, M. (2013). Lithium availability and future production outlooks. *Applied Energy*, **110**, 252-266
- [2] Sterba, J., Krzemién, A., Fernández, P., García-Miranda, C., & Valverde G.F. (2019). Lithium mining: accelerating the transition to sustainable energy. *Resource Policy*, **62**, 416-426.
- [3] Mei, Y., & Tang, C. (2018). Recent developments and future perspectives of reverse electro dialysis technology: A review. *Desalination*, **425**, 156-174.
- [4] Khan, M., Luque, R., Akhtar, S., Shaheen, A., Mehmood, A., Idress, S., Rehman, A. (2016). Design of anion exchange membranes and electro dialysis studies for water desalination. *Desalination, Materials* **9**, 1-14.
- [5] Khan, M., Zheng, C., Mondal, A., Hossain, M., Wu, B., K., E., Xu, T. (2017). Preparation of anion exchange membranes from BPPO and dimethylethanolamine for electro dialysis. *Desalination*, **402**, 10-18.
- [6] Kibirige, D., Luzinda, K., Ssekitoleko R. (2013). Spectrum of lithium induced thyroid abnormalities: a current perspective. *Thyroid Research*, **6**, 3
- [7] Krebs R. E. (2006). The history and use of our earth's chemical elements: a reference guide (Vol. 2). (Greenwood Press) Library of Congress Cataloging-in-Publication Data
- [8] Kushnir, D., & Sandén, B. (2012). The time dimension and lithium resource constraints for electric vehicles. *Resource Policy*, 93-103.
- [9] Luo, X., Cao, X., Mo, Y., Xiao, K., Zhang, X., Liang, P., & Huang, X. (2012). Power generation by coupling reverse electro dialysis and ammonium bicarbonate: implication for recovery of waste heat. *Electrochemistry Communications*, **19**, 25-28.

MODELAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DE REACTORES ELECTROQUÍMICOS PARA EL TRATAMIENTO DE AGUAS RESIDUALES MEDIANTE OXIDACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIADA

B. Miranda Alcántara¹, J. Vazquez Arenas², F. Rivera Iturbe^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica.

²Centro Mexicano para la Producción más Limpia, Instituto Politécnico Nacional.

E-mail: bmiranda@cideteq.mx

RESUMEN

El objetivo de este estudio es proponer un diseño de reactor óptimo para la degradación de compuestos orgánicos mediante oxidación mediada a partir de la generación de especies cloradas en un reactor electroquímico de flujo. En el presente trabajo se evaluó el desempeño de varias configuraciones de celda partiendo de las dimensiones del conocido reactor FM01-LC (B=4, L=16 y S=1), aumentando y disminuyendo 25% en cada coordenada. Se realizaron análisis de dinámica de fluidos computacional para evaluar el comportamiento de las configuraciones y obtener los valores de tiempo máximo de contacto y coeficiente de transferencia de masa para posteriormente realizar un diseño de superficie de respuesta Box Behnken para la optimización de la configuración de celda.

352

Palabras Clave: CFD, Producción de cloro activo, Modelado matemático, Optimización.

1. INTRODUCCIÓN

La oxidación electroquímica ha sido propuesta como una técnica manejable y eficiente para tratar contaminantes de difícil degradación, sobresaliendo como una novedosa alternativa, debido a la simplicidad de las técnicas utilizadas en comparación con otros procesos de oxidación avanzada. Particularmente, en la generación de especies oxidantes de cloro activo, la capacidad del cloro activo para oxidar, degradar e inactivar compuestos y microorganismos respectivamente se ha demostrado en varios estudios [1]–[3].

La degradación de compuestos mediante especies cloradas es una tecnología factible. Sin embargo, lograr un sistema de tratamiento altamente eficiente requiere el desarrollo de un diseño de reactor bien fundamentado y métodos de aplicación. El modelado y la simulación pueden proporcionar una descripción de las complejas interrelaciones de los fenómenos dentro del reactor para analizar su comportamiento y así ayudar al desarrollo de los reactores y sistemas de tratamiento deseados. La mayoría de los estudios sobre la degradación de compuestos orgánicos se han realizado en celdas de laboratorio en condiciones que no se pueden escalar a reactores piloto o industriales. Los pocos estudios informados sobre el uso de reactores con una configuración de flujo bien definida y disposición geométrica muestran que los parámetros de rendimiento dependen del diseño del reactor y las condiciones de operación [4]–[7].

El reactor electroquímico FM01-LC es un ejemplo común de reactor de placa plana, comúnmente utilizado a escala laboratorio para estudiar procesos electroquímicos, como síntesis, recuperación de metales y tratamiento de agua. Sin embargo, el FM01-LC, al igual que otros tipos de reactores electroquímicos de placa plana, exhibe un patrón de flujo no homogéneo dentro del canal del reactor causado por el diseño del reactor, especialmente por los distribuidores de líquido de entrada y salida [8], [9]. Zonas estancadas, canalizaciones, baipás, recirculación y otros fenómenos de flujo observados [10] dan lugar a variaciones en el coeficiente de transferencia de masa a lo largo de los electrodos. Estas variaciones del coeficiente de transferencia de masa son muy importantes, no solo por la cantidad de especies electroactivas que pueden llegar a la superficie del electrodo, si no también por su efecto sobre el sobrepotencial en cada zona del reactor.

Por lo tanto, acoplamiento hidrodinámico, transporte de masa, cinética electroquímica y la distribución de corriente y potencial son necesarios para obtener una comprensión completa del comportamiento del reactor electroquímico.

Una de las herramientas más eficientes para la investigación local de la hidrodinámica y su influencia en el transporte de masa dentro de la celda de flujo electroquímica es la dinámica de fluido computacional (CFD)[11]. Los resultados de las simulaciones de CFD son útiles para el diseño de reactores, la evaluación del transporte de masa, la visualización del flujo a través de la celda, distribución de corriente entre otras.

A pesar de las ventajas de la degradación por cloro activo utilizando electrodos DSA, sigue siendo necesario desarrollar ingeniería de reactores para diseñar dispositivos más eficientes con consumo energético óptimo y un alto rendimiento espacio-tiempo que puedan hacer que esta tecnología sea visible para su aplicación práctica. En este sentido, es importante comprender el efecto del flujo y el patrón de flujo en el transporte de masa de las especies actuales y su relación con la corriente y el potencial, así como las reacciones principales y secundarias. Llevar a cabo el modelamiento de reactores para la degradación de compuestos orgánicos mediante cloro activo es una forma conveniente de comprender estas complejas relaciones, sin embargo, no se ha explorado lo suficiente. En este sentido, en el presente trabajo, se plantea el estudio del efecto de la hidrodinámica sobre el transporte de masa junto con la cinética electroquímica y el estudio de la distribución de corriente primaria y secundaria en un reactor electroquímico para la generación de cloro activo, partiendo de la geometría del reactor FM01-LC.

2. MÉTODOS

2.1. Métodos de diseño

El reactor FM01-LC se utilizó como base para la geometría computacional, partiendo de la geometría que considera $B=4\text{cm}$ $L=16\text{cm}$ y $S=1\text{cm}$, aumentando y disminuyendo un 25 % a la geometría inicial en cada uno de los ejes, con el fin de establecer el dominio de la simulación numérica. Se utilizó un entorno de software del método de elementos finitos (FEM) para realizar simulaciones en 3D del campo de velocidad del fluido como la difusión del trazador en el reactor a diferentes caudales (1Lmin^{-1} y 5Lmin^{-1}).

2.1.1. *Diseño de experimentos.*

Tabla 1. Diseño de experimentos de Box-Behnken .

Ancho de celda	Largo de celda	Espesor de celda
4	20	0.75
3	16	0.75
3	16	1.25
4	16	1
4	16	1
4	12	0.75
3	12	1
5	12	1
5	16	0.75
3	20	1
5	16	1.25
4	20	1.25
4	16	1
4	12	1.25
5	20	1

Para llevar a cabo las pruebas se planteo un diseño de experimentos 2^3 , donde se evaluaron los factores: Ancho de celda (B), Largo de celda (L) y espesor de celda (S). Las variables de respuesta fueron el tiempo máximo de contacto y el coeficiente de transferencia de masa. La elaboración y análisis de los diseños experimentales fueron realizados con el software Minitab 18.0. Licencia, edición de evaluación gratuita.

El diseño Box-Behnken fue implementado para optimizar la configuración de celda. Los detalles del diseño se presentan en la tabla 2, para experimentos llevados a cabo a 1Lmin^{-1} y 5Lmin^{-1} respectivamente, el cual arrojó un total de 15 experimentos.

Tabla 2. Diseño de Box-Behnken para el análisis de superficie de respuesta.

Corrida	Blq	A	B	C
1	1	0	1	-1
2	1	-1	0	-1
3	1	-1	0	1
4	1	0	0	0
5	1	0	0	0
6	1	0	-1	-1
7	1	-1	-1	0
8	1	1	-1	0
9	1	1	0	-1
10	1	-1	1	0
11	1	1	0	1
12	1	0	1	1
13	1	0	0	0
14	1	0	-1	1
15	1	1	1	0

2.1.2. Simulación

Las ecuaciones que rigen la transferencia de masa y las ecuaciones de momento, junto con las ecuaciones de distribución de corriente, se resolvieron numéricamente mediante el método de elementos finitos mediante COMSOL Multiphysics® 5.2 en una PC equipada con procesador Intel® Core i5, Windows® 10 de 64 bits, 8GB de RAM y NVIDIA® GeForce®. Se evaluaron varias configuraciones de malla con el fin de proporcionar la precisión de tamaño de malla necesario para obtener mejores resultados. Se eligió la opción de malla gruesa predeterminada proporcionada en el software que satisface los requisitos de mallado. Malla final para dominio computacional consta de 132514 elementos de malla tetraédrica, 236 elementos de malla piramidal, 34196 elementos de malla prisma, 18312 elementos de malla triangulares, 296 elementos cuadriláteros, 818 aristas y 32 vértices.

Se considero el uso del método de elementos finitos ya que este método se basa en la descripción de funciones conservadoras para la mecánica de fluidos en su forma variacional integral. Permite obtener una solución numérica más precisa de las ecuaciones diferenciales parciales, incluso en dominios de fluido complejos. Por esta razón, en algunos casos, este método podría utilizar más recursos computacionales en comparación con el método de volumen finito,

ya que FEM es adecuado para encontrar soluciones numéricas precisas en geometrías complejas [12].

2.1.2.1 Flujo laminar

En condiciones de flujo laminar, las ecuaciones de Navier-Stokes (NS) pueden describir el movimiento del fluido dentro del canal de flujo. Considerando el flujo incompresible y el régimen de estado estacionario, las ecuaciones de Navier-Stokes se pueden expresar de la siguiente manera:

$$(\mathbf{u}\nabla)\mathbf{u} = \nabla \left[-\frac{1}{\rho}pI + \nu(\nabla\mathbf{u} + \nabla\mathbf{u}^T) \right] + \rho\mathbf{g} \quad (1)$$

$$\nabla * \mathbf{u} = 0 \quad (2)$$

Donde ν denota la viscosidad cinemática del fluido, \mathbf{u} son los componentes locales del vector de velocidad, p es la presión, ρ es la densidad del fluido e I es el vector de identidad. Para resolver las ecuaciones anteriores, las condiciones de contorno correspondientes son las siguientes:

- 1) A la entrada, se utilizó una condición de frontera $\mathbf{u} = -v_0\mathbf{n}$, la cual especifica un valor de velocidad de entrada. Esta condición establece que la velocidad es igual a un vector de velocidad dado.
- 2) Un valor de presión constante a la salida, $\rho(\mathbf{u} * \nabla)\mathbf{u} = \nabla * [-pI + \mu(\nabla\mathbf{u})] = P_0$.
- 3) En las paredes, se estableció una condición de no deslizamiento: $\mathbf{u} = 0$, esta condición se utiliza en paredes solidas estacionarias y prescribe que la velocidad en la pared es igual a cero.

2.1.2.2 Simulación de trazador.

El comportamiento dependiente del tiempo de un trazador dentro del reactor podría describirse mediante la forma general de la ecuación de difusión convección [13]:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - \mathbf{v} \nabla C_i \quad (3)$$

Donde C_i es la concentración del trazador, t es tiempo, D_i es el coeficiente de difusión del trazador y \mathbf{v} es el vector de magnitud de la velocidad obtenido de la solución del modelo de flujo laminar NS.

Para simular la inyección del trazador en un instante de tiempo se empleó una función de pulso gaussiano y se representa de la siguiente manera:

$$y(t) = \frac{e^{-\frac{(t-t_0)^2}{2\sigma^2}}}{\sigma\sqrt{2\pi}} \quad (4)$$

Es importante mencionar que se prefirió el uso del pulso gaussiano en lugar de la función derivada acumulativa del trazador por que la concentración y el volumen inyectado experimentalmente del trazador aseguran que el pulso gaussiano describa la parte experimental con mayor precisión. El principal inconveniente de usar la función de pulso para describir el experimento de la entrada de trazador radica en su deformación en $t=0$ debido a los efectos de retro mezclado a bajas velocidades en la entrada del colector donde se realiza la inyección del trazador.

Considerando las condiciones de mezcla completa antes de la entrada y después de la salida del reactor, el límite y las condiciones iniciales establecidas son las siguientes:

- 1) Antes de la inyección del trazador dentro del reactor en $t=0$, la concentración inicial del trazador es $C_i = 0$.
- 2) La concentración del trazador en la entrada del límite fue $C_i = C_{0i}$.
- 3) Flujo cero en la salida y en las paredes, $D\nabla C_i = 0$.

2.1.2.3 Simulación de la corriente primaria y secundaria.

Se realizaron simulaciones en 3D de las distribuciones de corriente primaria y secundaria. Se determinó la densidad de corriente, J en zonas diluidas en cualquier punto del reactor a partir del gradiente de potencial local de acuerdo con la ley de Ohm [14]:

$$J = -k\nabla\phi \quad (5)$$

Donde k es la conductividad del electrolito. La distribución de potencial en el electrolito esta descrita por la ecuación de Laplace [14], [15]:

$$\nabla^2\phi = 0 \quad (6)$$

Dependiendo de las características de las condiciones de contorno en el electrodo de trabajo, se pueden especificar tres tipos de modelos de distribución de corriente (primario, secundario y terciario). Para una distribución de corriente primaria, se emplean las siguientes condiciones de contorno. Para el cátodo y el ánodo, los potenciales locales ϕ_c y ϕ_a son iguales al potencial de la solución adyacente a cada electrodo V_c y V_a respectivamente.

$$\phi_c = V_c \quad (7)$$

$$\phi_a = V_a \quad (8)$$

Para las paredes aislantes se considera lo siguiente:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = 0 \quad (9)$$

Donde ξ es la normal a la superficie de la pared aislante. En la práctica, el potencial de la solución adyacente a cada electrodo corresponde al potencial de circuito abierto. Sin embargo, si la reacción electroquímica en el electrodo de trabajo se considera reversible, estos potenciales corresponden al potencial de equilibrio.

Se puede obtener una distribución de corriente secundaria cuando la reacción electroquímica en el electrodo de trabajo depende exclusivamente de la transferencia de carga y el gradiente de concentración es despreciable. Se supone que la concentración de la especie es similar en la superficie del electrodo de trabajo y en el bulk de la solución. Bajo estas condiciones la densidad de corriente local se puede relacionar con el sobrepotencial local en el electrodo. El sobrepotencial es la diferencia entre el potencial del electrodo aplicado y el potencial adyacente al electrodo:

$$\eta = V - \phi_0 \quad (10)$$

El sobrepotencial está adecuadamente relacionado con la magnitud de la densidad de corriente local a través de la aproximación de Butler-Volmer [14], [15]:

$$I = -j_0 \left(\frac{c}{c_b} \right) \exp\left(\frac{-\eta}{b_c}\right) \quad (11)$$

Donde j_0 corresponde a la densidad de corriente de intercambio, b es la pendiente de Tafel catódica y η es el sobrepotencial en el electrodo. Para el modelo de distribución de corriente secundaria, las condiciones de frontera son expresadas de la siguiente forma:

- 1) No hay flujo de corriente en todas las superficies aislantes. Si se aplica la cinética de Tafel en el electrodo de trabajo en condiciones controladas de transferencia de carga [14], [15]:

$$-k \frac{\partial \phi}{\partial \xi} = -j_0 \exp\left(\frac{-\eta}{b_c}\right) \quad (12)$$

Donde ξ es la normal a la superficie del electrodo. La reacción del contraelectrodo se supone como una densidad de corriente constante aplicada.

2.1.2.4 Modelo de la transferencia de masa.

El flujo de transporte de masa total, asociado con el coeficiente de transporte de masa y la corriente límite dentro del reactor, podría calcularse en estado estacionario para especies electroactivas i . bajo este estado estacionario, el primer término de la ecuación $\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i - v \nabla C_i$ se cancela y se debe usar la siguiente forma de la ecuación de difusión-convección:

$$D_i \nabla^2 C_i = v \nabla C_i \quad (13)$$

Donde C_i es la concentración de la especie electroactiva.

Por lo tanto, para el transporte de masa masivo en condiciones de corriente límite, las condiciones de contorno son las siguientes:

- 1) Una concentración de especies electroactivas a la entrada del reactor, $C_i = C_0$.
- 2) La concentración en la superficie del electrodo en condiciones de flujo laminar es $C_i = 0$.
- 3) Flujo cero en la salida y en las paredes, $D \nabla C = 0$.

Cuando se considera un proceso controlado por transferencia de masa inercial, la corriente límite se obtiene mediante la integración del flujo de transferencia de masa sobre la superficie del electrodo de acuerdo con la ecuación anterior. Este valor puede ser comparado con la corriente límite determinada experimentalmente y con el coeficiente de transferencia de masa para validar la simulación.

$$I_L = z_i F \int (N_i \cdot n) dA_e \quad (14)$$

Donde, z_i es el número de electrones intercambiados en la reacción, F es la constante de Faraday, N_i es el flujo de transferencia de masa en la superficie del electrodo, n es el vector normal en la superficie respectiva y A_e es el área de salida del dominio de simulación del reactor.

El coeficiente de transferencia de masa se obtiene mediante la siguiente ecuación:

$$k_m = \frac{I_L}{z_i F C_{i,0}} \quad (15)$$

Donde k_m corresponde al coeficiente de transferencia de masa, I_L es la densidad de corriente límite, z_i es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday y $C_{i,0}$ es la concentración de entrada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Determinación de la geometría óptima.

3.1.1. Análisis estadístico del diseño Box-Behnken.

La eficiencia de los reactores se ve afectada principalmente por la geometría del mismo (ancho, largo y espesor). Por tal efecto, la optimización de estos parámetros se realizó mediante el diseño de Box-Behnken, que permite describir una matriz de tres variables y un bloque en un conjunto de 15 experimentos, como se muestra en las tablas 1 y 2.

Por otra parte en las tablas 3 y 4 es posible apreciar los resultados obtenidos realizando los experimentos a diferentes flujo de entrada 1L/min y 5L/min respectivamente.

Tabla 3. Diseño experimental y resultados obtenidos a un flujo de entrada de 1L/min.

Corrida	Flujo (L/min)	Ancho de canal B (cm)	Largo de canal L (cm)	Espesor de canal S (cm)	Variables de respuesta	
					Tiempo máximo de contacto	Coficiente de transferencia de masa (cm/s)
1	1	4	20	0.75	0.87	1.71
2	1	3	16	0.75	0.79	3.11
3	1	3	16	1.25	0.78	1.70
4	1	4	16	1	0.83	1.73
5	1	4	16	1	0.83	1.73
6	1	4	12	0.75	0.81	2.08
7	1	3	12	1	0.74	2.74
8	1	5	12	1	0.83	1.25
9	1	5	16	0.75	0.86	1.52
10	1	3	20	1	0.85	1.95
11	1	5	16	1.25	0.98	1.04
12	1	4	20	1.25	0.9	1.35
13	1	4	16	1	0.83	1.73
14	1	4	12	1.25	0.77	1.50
15	1	5	20	1	0.92	1.13

Tabla 4. Diseño experimental y resultados obtenidos a un flujo de entrada de 5L/min.

Corrida	Flujo (L/min)	Ancho de canal B (cm)	Largo de canal L (cm)	Espesor de canal S (cm)	Variables de respuesta	
					Tiempo máximo de contacto	Coefficiente de transferencia de masa (cm/s)
1	5	5	12	1	0.59	1.14
2	5	4	16	1	0.67	1.84
3	5	5	16	1.25	0.68	1.07
4	5	3	12	1	0.63	3.16
5	5	4	12	1.25	0.61	1.73
6	5	3	16	0.75	0.7	1.92
7	5	4	20	0.75	0.68	1.51
8	5	5	16	0.75	0.71	1.38
9	5	4	12	0.75	0.59	1.87
10	5	4	16	1	0.67	1.84
11	5	4	20	1.25	0.7	1.57
12	5	4	16	1	0.67	1.84
13	5	5	20	1	0.71	1.09
14	5	3	16	1.25	0.66	1.84
15	5	3	20	1	0.71	1.91

El resultado de la varianza (ANOVA) se muestra en las tablas 5 y 6 para experimentos llevados a cabo a 1L/min y 5L/min respectivamente, el bajo valor de p obtenido para ambos casos indica que explica de manera significativa el efecto de la geometría de celda, mientras que el coeficiente de correlación ($R^2= 93.76$ y $R^2= 91.15$ respectivamente) sugiere un ajuste aceptable para el modelo.

El análisis del valor F para el primer caso Tabla 5, que el parametro que mayor influencia tiene sobre los resultados es el ancho de celda, y para el segundo caso Tabla 6, dicho parametro es el largo de celda, lo que se atribuye a la influencia del valor de flujo a la entrada de la celda.

Tabla 5. Resultados de ANOVA para el modelo de superficie de respuesta para el tiempo de contacto, variando B, L y S llevados a cabo a 1L/min.

Fuente	Análisis de varianza				
	GL	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Modelo	9	0.049968	0.005552	8.35	0.015
Ancho de celda	1	0.23113	0.023113	34.76	0.0020
Largo de celda	1	0.019013	0.019013	28.59	0.003
Espesor de celda	1	0.00125	0.00125	1.88	0.229
Falta de ajustes	3	0.003325	0.001108	*	*
Error puro	2	0.00000	0.00000		

Tabla 6. Resultados de ANOVA para el modelo de superficie de respuesta para el tiempo de contacto, variando B, L y S llevados a cabo a 5L/min.

Fuente	Análisis de varianza				
	GL	Suma de cuadrados	Media de cuadrados	Valor de F	Valor de P
Modelo	9	0.022398	0.002489	5.72	0.035
Ancho de celda	1	0.000012	0.000012	0.03	0.8720
Largo de celda	1	0.01805	0.01805	41.49	0.001
Espesor de celda	1	0.000112	0.000112	0.26	0.633
Falta de ajustes	3	0.002175	0.000725	*	*
Error puro	2	0.00000	0.00000		

Por otro lado, se muestran gráficos de contorno Figura 1 y 2 para ilustrar la influencia de las variables experimentales en este caso las dimensiones de la celda, sobre el tiempo de contacto. La variable S o espesor de celda se mantuvo en niveles bajos ya que es el parametro que menos influye en el proceso, para el primer caso de la Figura 1, donde se trabajo a una velocidad de flujo relativamente baja, se observo que el parametro más influyente es el ancho de celda, sin embargo, para el segundo caso Figura 2, el parametro más influyente corresponde al largo de celda.

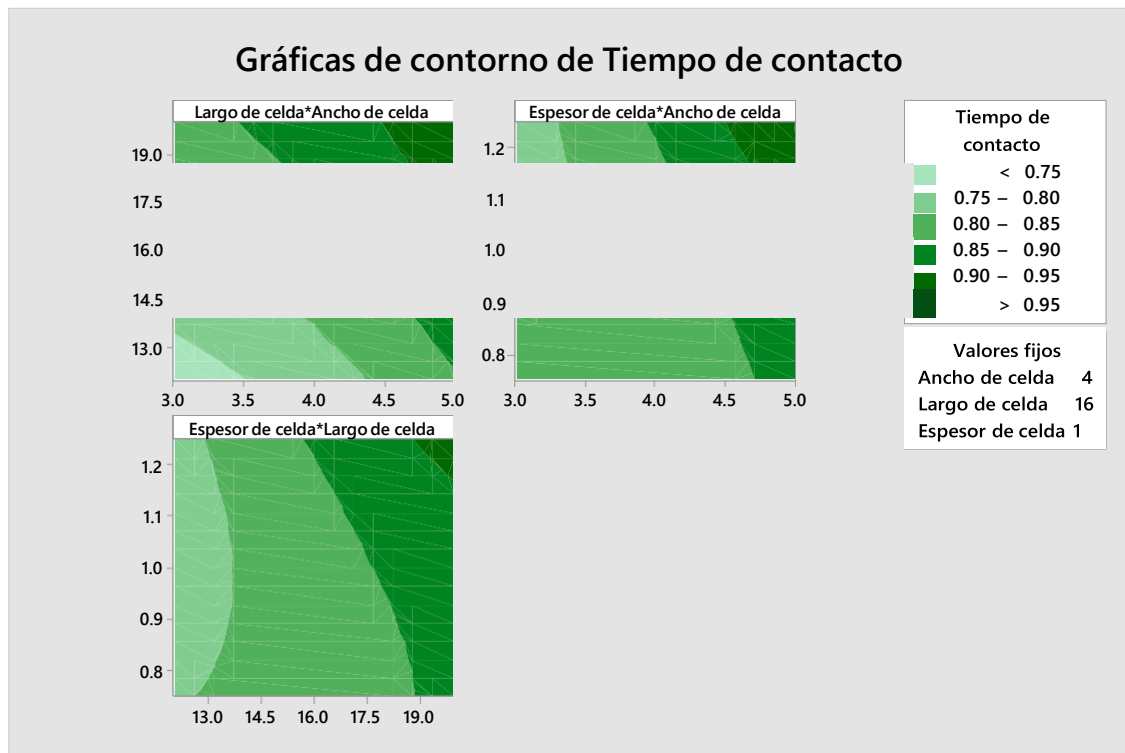


Figura 1. Gráficos de contorno que describen la relación de las dimensiones de la celda sobre el tiempo de contacto, en pruebas realizadas a 1L/min.

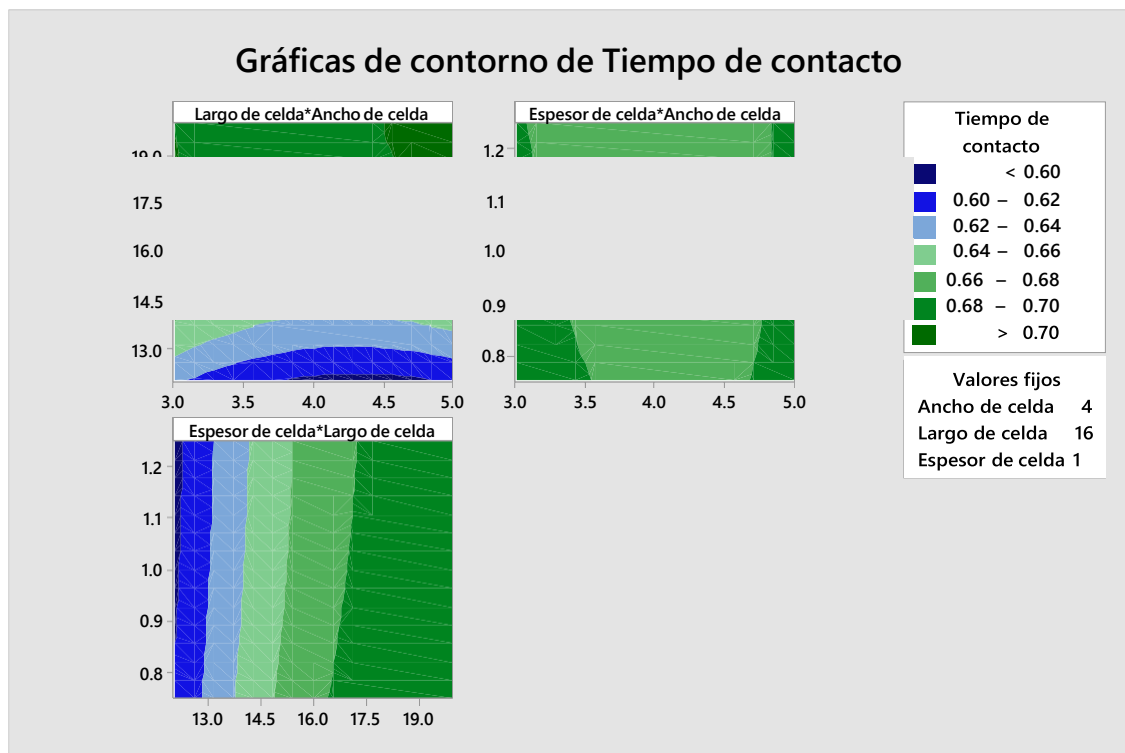


Figura 2. Gráficos de contorno que describen la relación de las dimensiones de la celda sobre el tiempo de contacto, en pruebas realizadas a 5L/min.

En dichos gráficos también es posible observar, que como se espera de acuerdo a la ingeniería de reactores, al trabajar a velocidades de flujo relativamente bajas Figura 1, es posible observar que el parámetro que presenta mayor influencia sobre los valores de tiempo de contacto corresponde al largo de la celda ya que este debe tener un valor mayor para obtener valores de tiempo de contacto más altos, sin embargo cuando se trabaja a valores de velocidad de flujo más altos Figura 2, el parámetro que cambia en el diseño de celda es el espesor de la misma, el cual debe aumentar.

3.1.2. *Proceso de optimización de factores.*

En este estudio, tres variables independientes fueron optimizadas, el ancho de celda (B), el largo de celda (L) y el espesor de celda (S). Se realizó el análisis del modelo BB mediante el diseño superficie de respuesta con ayuda del software Minitab, para determinar la configuración óptima de celda para obtener valores altos con respecto al tiempo de contacto y el coeficiente de transferencia de masa. Los valores de celda óptimos para trabajar a un flujo de fluido de 1L/min y 5L/min se presentan en la siguientes figuras respectivamente.

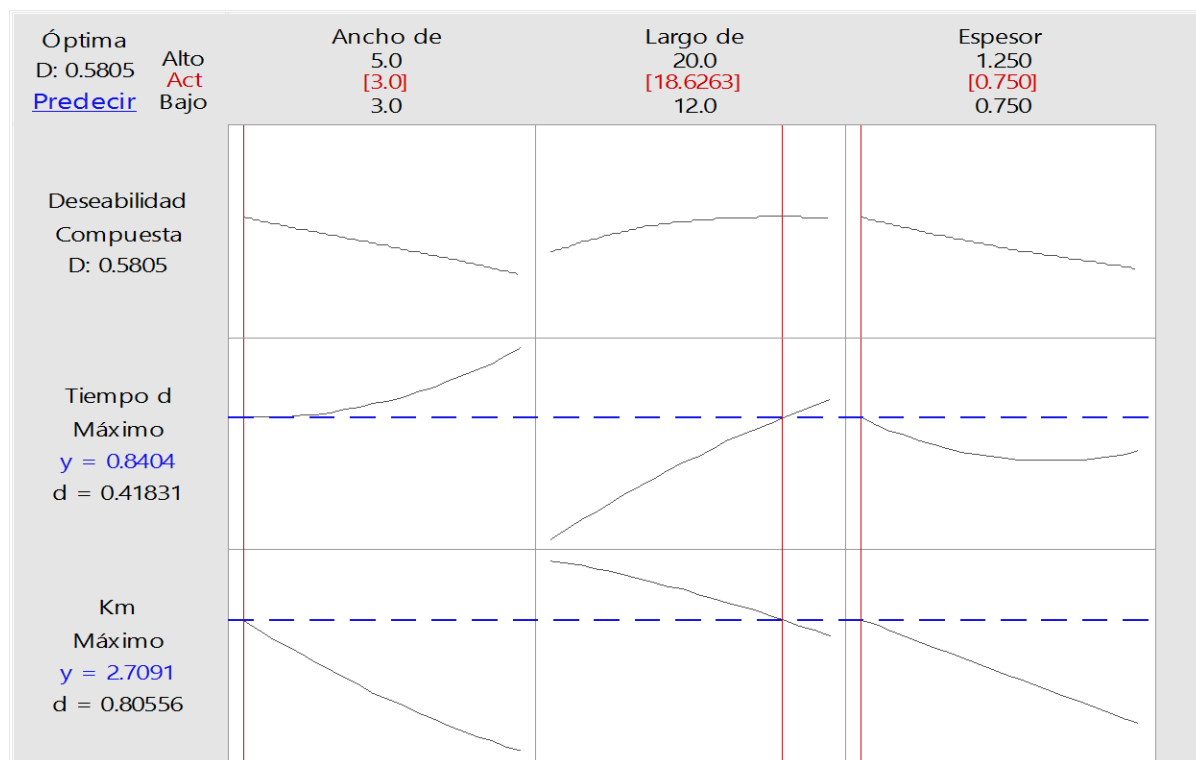


Figura 3. Rampa de deseabilidad para optimización de la geometría de celda en pruebas realizadas a 1L/min (Configuración 1).

Para el caso donde se trabajo a un caudal de 1L/min la geometría óptima tiene un valor de 3.0 cm para el ancho de celda, 18.6263 cm para el largo de celda y 0.75 cm de espesor de celda con lo cual se pretende obtener valores maximos de tiempo de contacto igual a 0.84 y de coeficiente de transferencia de masa igual a 2.7×10^{-4} cm/s, mientras tanto cuando los experimentos se realizaron a un caudal de 5L/min la geometría óptima tiene los siguientes valores, 3 cm para el ancho de celda, 15.7172 para el largo de celda y 0.9470 para el espesor de celda, prediciendo un valor maximo de tiempo de contacto de 0.68 y un coeficiente de transferencia de masa igual a 2.31×10^{-4} cm/s.

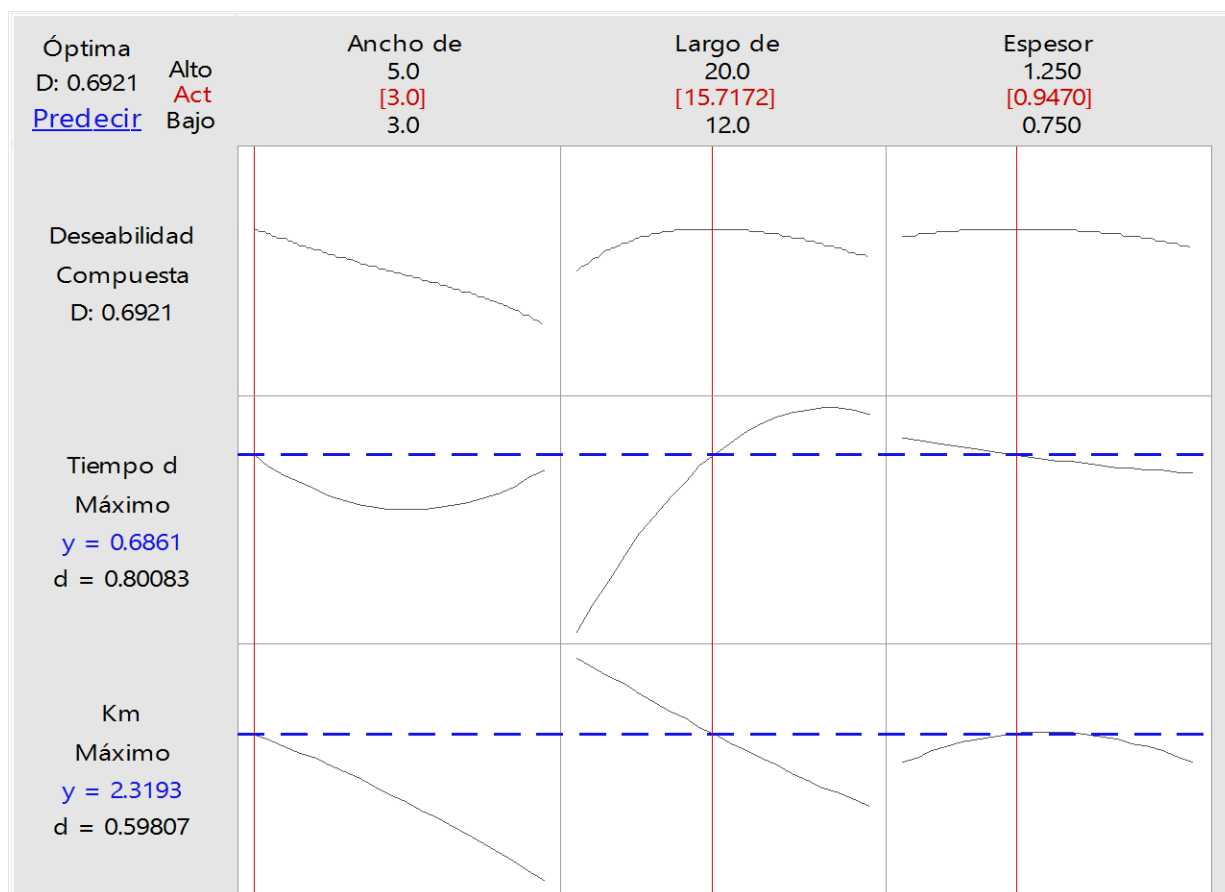


Figura 4. Rampa de deseabilidad para optimización de la geometría de celda en pruebas realizadas a 5L/min (Configuración 2).

3.2. Validación teórica de las geometrías optimizadas.

3.2.1. Distribución de tiempo de residencia.

La Figura 5 muestra las gráficas correspondientes a la distribución de tiempos de residencia para las geometrías optimizadas, la DTR para la configuración 1 se llevaron a cabo a 1L/min y la DTR para la configuración 2 se llevaron a cabo a 5L/min, dichas curvas se realizaron mediante simulaciones CFD. El eje y representa las distribuciones de edades adimensionales $E(\theta)$, y el eje x representa el tiempo adimensional ($\theta = t/\tau$), donde τ es el tiempo de residencia espacial dado por la relación L/U_0 , es decir, la longitud del reactor (L) a la velocidad de entrada (U_0).

La curva DTR obtenida para la configuración 1, muestra que la altura máxima de la curva $E(\theta)$ se alcanza en tiempo adimensional $\theta=0.83$, y para la configuración 2, la altura máxima de la curva se alcanza en un tiempo adimensional $\theta=0.66$, en ambos casos los valores de tiempo máximo de contacto son vastantes cercanos a los predichos mediante la optimización presentando % de error de 1% y 4% respectivamente.

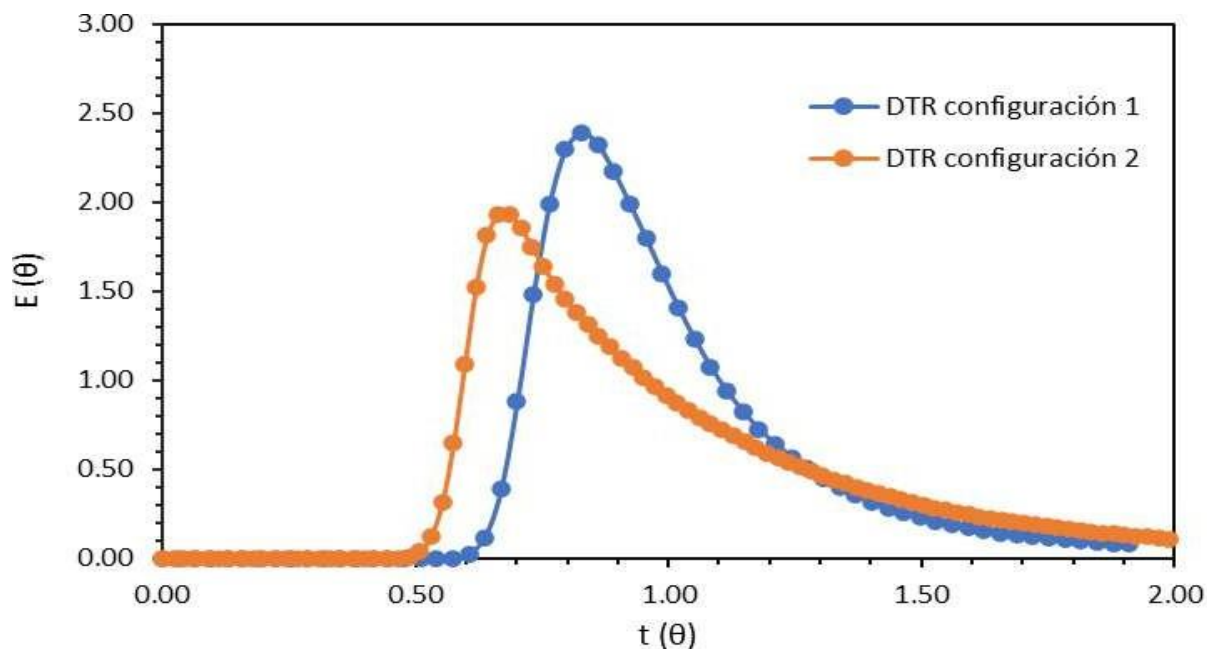


Figura 5. Distribución de tiempos de residencia para las configuraciones optimizadas.

3.2.2. Simulación numérica del transporte de masa.

La figura 6 muestra el flujo de transferencia de masa simulado sobre la superficie del electrodo donde tiene lugar la reducción del ion ferricianuro, la figura 6 a) corresponde a la configuración 1 para pruebas realizadas a 1L/min, mientras que la figura 6 b) corresponde a la configuración 2 para pruebas realizadas a 5L/min.

En ambos casos, en la entrada del reactor, donde se forman corrientes de mayor velocidad, existe un mayor flujo de transferencia de masa, lo que se aprecia mejor en el b) debido a que la velocidad de entrada es mayor que en el caso del a).

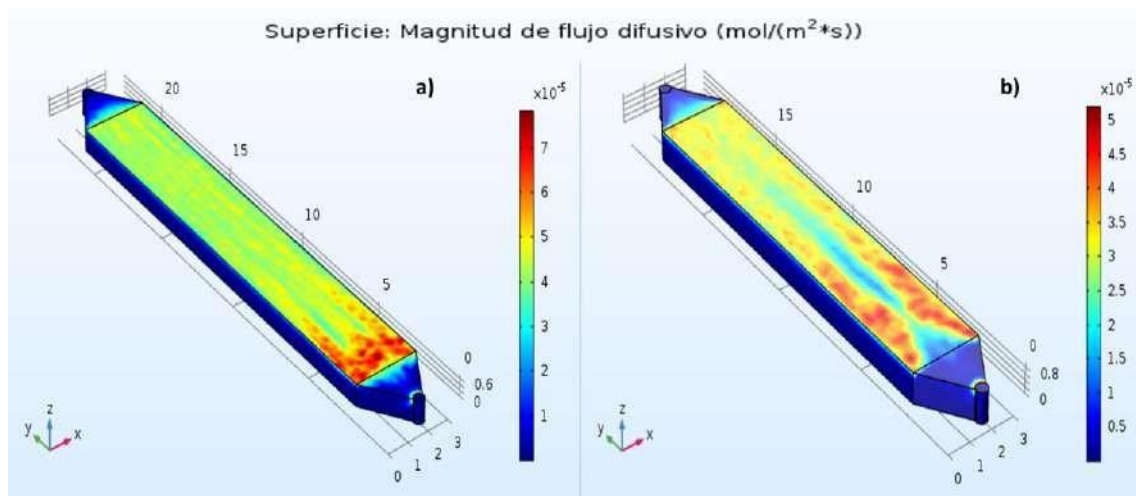


Figura 6. Manitud de flujo difusivo sobre la superfie del electrodo: a) Configuración 1, b) Configuración 2.

El flujo de transferencia de masa para la configuración 1 fue 2.50×10^{-7} mol/m² s, mientras que para la configuración 2 fue de 1.47×10^{-7} mol/m² s. Una forma de verificar las soluciones numéricas alcanzadas es mediante el balance de masa total. Bajo la consideración del modelo que tiene en cuenta sólo la reacción en uno de los electrodos, la diferencia entre los moles de entrada y salida de la especie electroactiva es igual a los moles transportados a la superficie del electrodo de acuerdo con la ecuación de corriente limite. El coeficiente de transferencia de masa se calculo a partir de los datos de densidad de corriente limite, los valores de densidad de corriente limite calculados a partir del flux obtenido mediante simulación fueron 4.31A/m² y 3.0A/m² para la configuración 1 y 2 respectivamente, valores muy cercanos a los reportados en investigaciones llevadas a cabo en el reactor FM01-LC [16].

Los valores obtenidos para los coeficientes de transferencia de masa fueron 2.98×10^{-4} cm/s y 2.07×10^{-4} cm/s para la configuración 1 y 2 respectivamente. Dichos valores son muy cercanos a los valores predichos en la optimización mostradas en las Figuras 3 y 4.

A continuación se muestra una tabla con los resultados para las configuraciones optimizadas.

Tabla 7. Configuraciones optimizadas.

Ancho de celda (cm)	Largo de celda (cm)	Espesor de celda (cm)	Tiempo de contacto	Km (cm/s) X10 ⁻⁴	Deseabilidad compuesta	Configuración
3	18.6263	0.75	84.0395	2.70912	0.580498	1
3	15.7172	0.94697	0.686099	2.31931	0.692065	2

1. CONCLUSIONES

La generación de especies cloradas para la oxidación de compuestos contaminantes requiere condiciones eficientes, por lo que en el presente trabajo se realizó el modelamiento y la optimización de reactores partiendo del conocido reactor de tipo filtro prensa FM01-LC. Se llevo a cabo un diseño de Box-Behnken (BBD) para realizar una optimización estadística de la geometría de la celda considerando como variables experimentales, el ancho, largo y espesor del reactor y tomando en cuenta el tiempo máximo de contacto y el coeficiente de transferencia de masa como variables de respuesta, se logro la optimización de celda para flujos de entrada de 1 y 5L/min, las configuraciones optimizadas se muestran en la siguiente tabla 7.

2. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 000288.

3. REFERENCIAS

- [1] S. Garcia-Segura, J. D. Ocon, and M. N. Chong, "Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review," *Process Saf. Environ. Prot.*, vol. 113, pp. 48–67, 2018.
- [2] C. A. Martínez-Huitle and S. Ferro, "Electrochemical oxidation of organic pollutants for

- the wastewater treatment: Direct and indirect processes,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 35, no. 12, pp. 1324–1340, 2006.
- [3] I. Sirés, E. Brillas, M. A. Oturan, M. A. Rodrigo, and M. Panizza, “Electrochemical advanced oxidation processes: Today and tomorrow. A review,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 21, no. 14, pp. 8336–8367, 2014.
- [4] C. A. Basha, J. Sendhil, K. V. Selvakumar, P. K. A. Muniswaran, and C. W. Lee, “Electrochemical degradation of textile dyeing industry effluent in batch and flow reactor systems,” *Desalination*, vol. 285, pp. 188–197, 2012.
- [5] C. Ahmed Basha, P. A. Soloman, M. Velan, L. R. Miranda, N. Balasubramanian, and R. Siva, “Electrochemical degradation of specialty chemical industry effluent,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 176, no. 1–3, pp. 154–164, 2010.
- [6] M. Mascia, A. Vacca, and S. Palmas, “Fixed bed reactors with three dimensional electrodes for electrochemical treatment of waters for disinfection,” *Chem. Eng. J.*, vol. 211–212, pp. 479–487, 2012.
- [7] F. A. Rodríguez, M. N. Mateo, J. M. Aceves, E. P. Rivero, and I. González, “Electrochemical oxidation of bio-refractory dye in a simulated textile industry effluent using DSA electrodes in a filter-press type FM01-LC reactor,” *Environ. Technol. (United Kingdom)*, vol. 34, no. 5, pp. 573–583, 2013.
- [8] F. C. W. A. Frias-ferrer, J. González-García, V. Sáez, C. Ponce de Leon, “The effects of manifold flow on mass transport in electrochemical filter-press reactors.,” *AIChE J.*, vol. 54, pp. 811–823, 2008.
- [9] A. A. Wragg and A. A. Leontaritis, “Local mass transfer and current distribution in baffled and unbaffled parallel plate electrochemical reactors,” *Chem. Eng. J.*, vol. 66, no. 1, pp. 1–10, 1997.
- [10] C. Bengoa, A. Montillet, P. Legentilhomme, and J. Legrand, “Characterization and modeling of the hydrodynamic behavior in the filter-press-type FM01-LC electrochemical cell by direct flow visualization and residence time distribution,” *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 39, no. 7, pp. 2199–2206, 2000.
- [11] F. C. Walsh, L. F. Arenas, and C. Ponce de León, “Developments in plane parallel flow channel cells,” *Curr. Opin. Electrochem.*, vol. 16, pp. 10–18, 2019.
- [12] Á. Frías-Ferrer *et al.*, “Optimized design of an electrochemical filter-press reactor using

- CFD methods,” *Chem. Eng. J.*, vol. 169, no. 1–3, pp. 270–281, 2011.
- [13] M. J. Rivera, M. Trujillo, V. Romero-García, J. A. López Molina, and E. Berjano, “Numerical resolution of the hyperbolic heat equation using smoothed mathematical functions instead of Heaviside and Dirac delta distributions,” *Int. Commun. Heat Mass Transf.*, vol. 46, pp. 7–12, 2013.
- [14] C. Madore, M. Matlosz, and D. Landolt, “Experimental investigation of the primary and secondary current distribution in a rotating cylinder Hull cell,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 22, no. 12, pp. 1155–1160, 1992.
- [15] C. T. J. Low, E. P. L. Roberts, and F. C. Walsh, “Numerical simulation of the current, potential and concentration distributions along the cathode of a rotating cylinder Hull cell,” *Electrochim. Acta*, vol. 52, no. 11, pp. 3831–3840, 2007.
- [16] E. P. Rivero, F. F. Rivera, M. R. Cruz-Díaz, E. Mayen, and I. González, “Numerical simulation of mass transport in a filter press type electrochemical reactor FM01-LC: Comparison of predicted and experimental mass transfer coefficient,” *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 90, no. 11, pp. 1969–1978, 2012.

CARACTERIZACIÓN DE UN DESINCRUSTANTE A BASE DE ÁCIDOS ORGÁNICOS Y SU EFECTO EN LAS CORROSIÓN DE TUBERÍAS DE ACERO

- I. L. Calderón Anaya², A. Malik, A. G. González Gutiérrez¹, N. Casillas Santana¹,
¹Departamento de Química, ²Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara,
Blvd. Marcelino García Barragán #1451, Guadalajara, Jal., CP. 44430, México.
E-mail: calderonianleo@gmail.com

RESUMEN

Las incrustaciones calcáreas en tuberías de intercambiadores de calor, torres de enfriamiento o calentadores domésticos provocan la obstrucción y reducción del caudal, caídas de presión elevadas y coeficientes de transferencia de calor bajos, entre otros efectos nocivos, que redundan en un impacto económico negativo para las industrias y la economía familiar. Los compuestos que forman las incrustaciones varían en función del tipo y calidad del agua en donde se formaron, pero frecuentemente están constituidas de carbonatos de calcio y magnesio, aluminio silicatos, sales de calcio y magnesio, hidroxiapatita, sulfatos y fosfatos y óxidos de hierro. Por lo regular, las tuberías con este tipo de incrustaciones son tratadas con ácidos minerales fuertes a los que se adiciona un inhibidor, tales como HCl, HF y ácidos orgánicos como el sulfámico que resultan ser agresivos a las tuberías y dañinos al medio ambiente. Este trabajo se orienta a la caracterización fisicoquímica y de corrosión de un desincrustante preparado a base de ácidos orgánicos y EDTA para la desincrustación de tuberías de acero. Los resultados incluyen un estudio de especiación de una solución modelo del desincrustante en contacto con carbonato de calcio y el monitoreo de los OCP's del acero. La presencia de diferentes grupos funcionales en los ácidos orgánicos del desincrustante y EDTA, favorecen la formación de complejos y facilitan la remoción de los residuos de la tubería al impedir su sedimentación.

Palabras Clave: Incrustación calcárea, ácidos orgánicos, especiación y complejos.

1. INTRODUCCIÓN

Las incrustaciones calcáreas en tuberías de intercambiadores de calor y torres de enfriamiento son problemas recurrentes en la industria, que provocan la reducción del caudal, caídas de presión elevadas en los equipos y coeficientes de transferencia de calor bajos. Los compuestos que constituyen las incrustaciones son por lo regular: carbonatos de calcio y magnesio, aluminio-silicatos, sales de calcio y magnesio, hidroxiapatita, sulfatos y fosfatos. Además de incrustaciones de óxidos de hierro [1]. Para la remoción de este tipo de incrustaciones calcáreas normalmente se emplean ácidos minerales fuertes, tales como HCl, HF y ácidos orgánicos como el sulfámico con buenos resultados, pero resultan ser agresivos en contra de las tuberías, por lo que requieren del uso de inhibidores de corrosión.

Lo anterior ha motivado al desarrollo de desincrustantes alternativos más inocuos e inhibidores que sean menos agresivos con la tubería y más amigables con el medio ambiente. En esta línea de investigación aparecen los desincrustantes e inhibidores a base de compuestos de origen vegetal, como son los extractos de hoja de granada (*Pullica granatum*) [3] y de *Gypsophila aretioides* [4]. También se han desarrollado antiincrustantes de origen animal, tales como el suero de leche fermentado que a resultando ser un agente de bajo costo y un impacto ecológico mínimo [5].

En este trabajo se presenta un estudio fisicoquímico y electroquímico de la desincrustación de una tubería de acero con depósitos calcáreos empleando una mezcla de ácidos orgánicos. La solución desincrustante se prepara con una mezcla de ácido cítrico, fosfórico, acético y EDTA a diferentes concentraciones. Los datos obtenidos de las mediciones de OCP y pH permiten obtener información experimental para simular los equilibrios químicos que pueden formarse de las especies iónicas involucradas, mediante el uso del software MEDUSA. Las muestras calcáreas removidas y la solución desincrustante son caracterizadas por medio de XRD y FTIR. El desempeño de la solución desincrustante con una concentración 0.1 M presenta un comportamiento similar a la solución de HCl 0.1 M, pero a diferencia del HCl, la solución desincrustate no corroe la tubería una vez removida la incrustación, estos resultados fueron

validados mediante curvas de polarización y el análisis de Tafel practicadas a las tuberías desincrustadas en diferentes medios.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de la solución desincrustante.

La solución desincrustante se prepara a tres concentraciones distintas: 0.1 M, 0.5 M y 1.0 M con una mezcla de ácido cítrico, ácido fosfórico, ácido acético y 1 mM de EDTA. En todos los casos, se emplean reactivos de grado analítico y agua desionizada en su preparación.

2.2. Caracterización Electroquímica.

El potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) y el pH se monitorean en tiempo real para una solución en blanco preparada con 0.1 g de CaCO_3 en 10 mL de solución desincrustante. Las pruebas se llevan a cabo en una celda de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo una lámina de Pt, un contraelectrodo de Pt y un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés). Los datos obtenidos en estas mediciones son utilizados en la simulación de los equilibrios químicos que se forman para las especies presentes y el software MEDUSA.

El análisis del comportamiento de la solución desincrustante se hace poniéndolas en contacto con tubos de acero al carbón con incrustaciones calcáreas provenientes de instalaciones domésticas. El tubo de hierro actúa como electrodo de trabajo ($\varnothing=1.5$ y $h=4.5$ cm), se emplea un contraelectrodo de Pt y un electrodo de calomel saturado (SCE) que actúa como referencia, tal y como se muestra en la fig. 1. En todos los casos los OCP's son monitoreados por un periodo de 12 horas y posteriormente se realiza un barrido del potencial en una ventana de potencial de -0.3 a 0.3 V vs. SCE a 1 mVs^{-1} a fin de obtener las curvas de polarización. Los resultados obtenidos se comparan con aquellos obtenidos al exponer una sección de tubo similar en una solución 0.1 M de HCl para su comparación. Todos los experimentos son realizados a temperatura ambiente y presión atmosférica.



Figura 1. Montaje experimental empleado para el monitoreo del OCP en tuberías de acero con una incrustación calcárea como electrodos de trabajo.

2.3. Caracterización estructural y fisicoquímica de las muestras.

Los compuestos presentes en las incrustaciones calcáreas son analizados antes y después de exponerlos a la solución desincrustante mediante la técnica de difracción de rayos X (XRD). Se emplea en esta determinación un difractómetro marca Bruker, modelo D2 Phaser. Los difractogramas se comparan con la respuesta obtenida de muestras de CaCO_3 grado reactivo.

2.4. Caracterización Electroquímica.

La formación de los complejos después de la disolución de las incrustaciones calcáreas en la solución desincrustante son analizados por medio de espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, por sus siglas en inglés). Se colectan las muestras de incrustación directamente de los tubos, se trituran en un mortero de ágata y se disuelven en la solución desincrustante a diferentes concentraciones (0.1, 0.5 y 1 M). En todos los casos se emplea 1 g de polvo de incrustación por cada 4 mL de solución desincrustante y se deja reposar por 24 h. Las soluciones son filtradas y los residuos se secan en vacío y se caracterizan por XRD. Las soluciones remanentes del filtrado también son analizadas. Los resultados obtenidos se comparan con

aquellos obtenidos para el CaCO_3 puro. Este análisis se lleva a cabo en un equipo ThermoScientific, modelo NICOLET iS5 iD5 ATR.Z a una longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La fig. 2 muestra el comportamiento de los OCP's en función del tiempo por un lapso de 90 minutos para un electrodo de Pt y las soluciones desincrustantes. En este arreglo se coloca un electrodo de Pt que actúa como electrodo de trabajo en contacto con la solución desincrustante a diferentes concentraciones. Al inicio del experimento, se tiene una variación apreciable del OCP para todas las concentraciones ensayadas. Una vez transcurridos los primeros 30 min, se adiciona a la solución 1 g de CaCO_3 puro. En ese momento, los OCP's cambian súbitamente, pero en un lapso de 30 min logran estabilizarse, alcanzando el equilibrio. De manera paralela, se monitorean los cambios de pH que se producen en el medio. Todo en tiempo real, los resultados aparecen en la fig. 3. Como es de esperarse por las características de las soluciones, el pH es ácido (< 1.2 unidades de pH). A los 30 min de monitorear el pH se adicionan a las soluciones la solución de CaCO_3 . Después de la adición, el pH aumenta subitamente alcanzándose el pH más alto para la solución más diluida (< 2.9 unidades de pH), dado que hay una reacción inmediata del carbonato con el medio ácido formando ácido carbónico y CO_2 con cierta efervescencia. Para las soluciones con concentraciones más elevadas el pH permanece bajo (< 1.1 unidades de pH). Este resultado garantiza que la solución desincrustante podría seguir reaccionando con una mayor cantidad carbonato en caso de requerirse, un comportamiento que es conveniente, sobre todo, para procesos en donde se tiene recirculación.

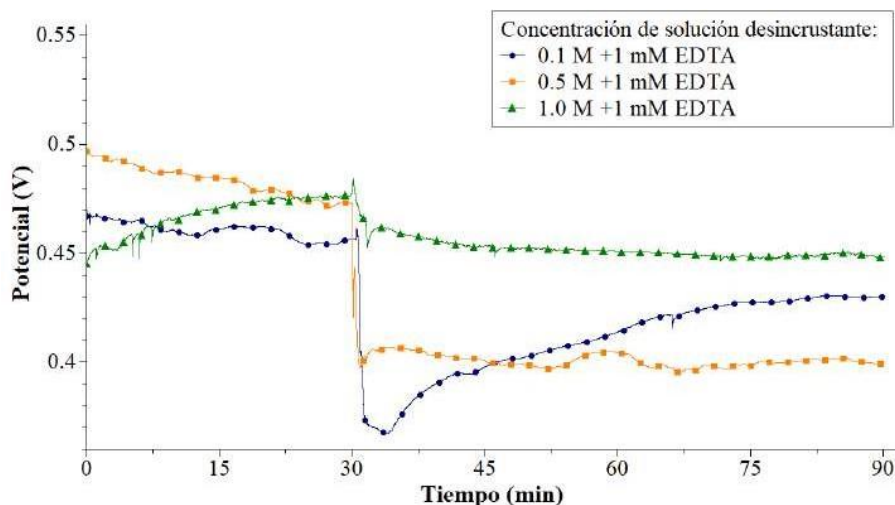


Figura 2. Monitoreo del OCP de la solución desincrustante a diferentes concentraciones y la adición de CaCO_3 a los 30 min.

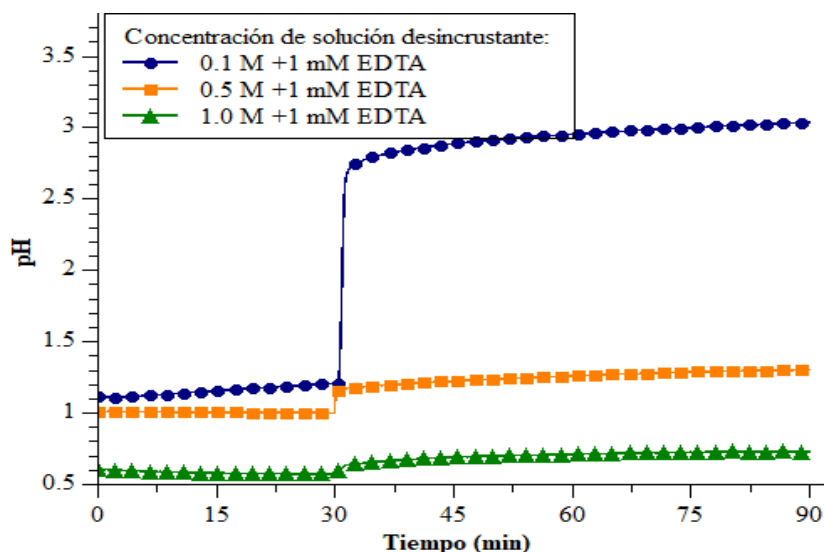


Figura 3. Evolución del pH de la solución en función del tiempo del desincrustante a diferentes concentraciones y la adición de CaCO_3 a los 30 min.

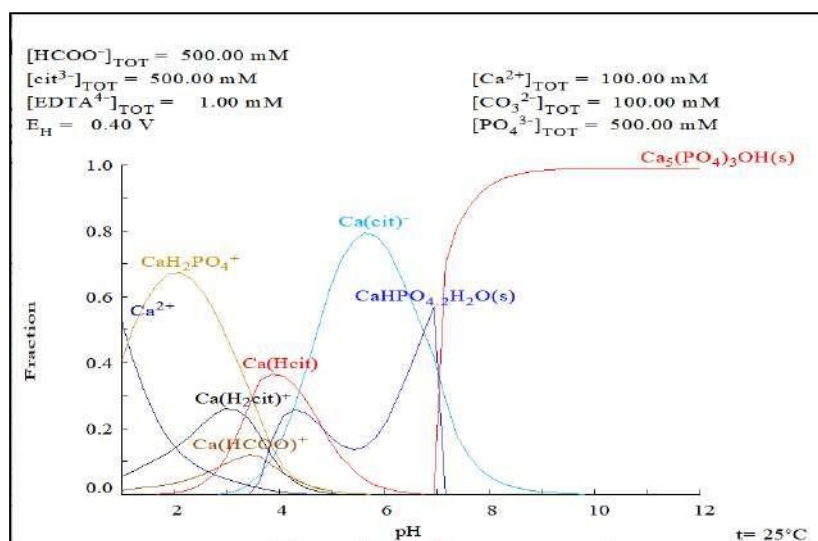


Figura 4. Diagrama de especiación de la solución desincrustante a 0.5 M + 1 mM EDTA y CaCO_3 1 mM en contacto con CaCO_3 simulado con el software MEDUSA.

Los datos de pH y OCP's que fueron colectados en este experimento modelo, nos permiten construir los diagramas de especiación, mediante el uso del software de MEDUSA (Figura 4).

Los complejos formados a las diferentes concentraciones del desincrustante no presentan una variación significativa. Sin embargo, el pH juega un papel notable en términos de la proporción de los complejos totales formados. En la fig. 4 se presentan los resultados para la simulación de una solución desincrustante con una concentración de 0.5 M + 1 mM de EDTA en presencia del CaCO_3 y un potencial medio de 0.40 V vs. SCE. Es posible observar que en la región a un pH de 1.3, se tiene la mayor formación de complejos, tales como, $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$ y Ca^{2+} , $\text{Ca}(\text{H}_2\text{cit})^+$ (complejo de citrato de calcio) y $\text{Ca}(\text{HCOO})^+$ en menores proporciones. A estas condiciones, se presenta la mayor interacción de las moléculas del desincrustante y el CaCO_3 .

Enseguida, son comparados los difractogramas de la incrustación removida del tubo de acero y el difractograma del CaCO_3 puro. Los resultados aparecen en la fig. 5. En ambos difractogramas aparecen las difracciones características del carbonato de calcio con un ángulo de difracción de $2\theta = 30^\circ$. El caso del desincrustante los picos de difracción del CaCO_3 , aparecen atenuados debido a la presencia de otras sales presentes en la incrustación. Pero, es evidente que el principal componente en la incrustación de las tuberías investigadas es el CaCO_3 .

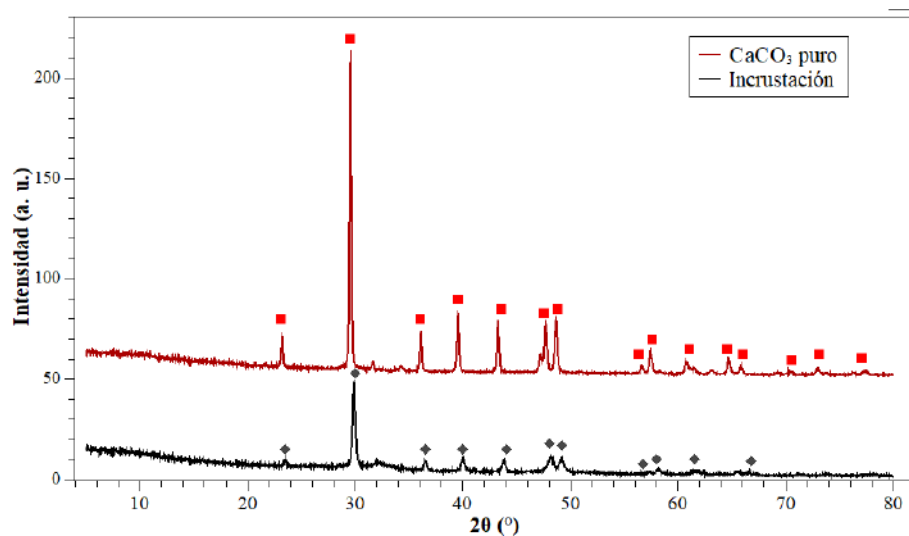


Figura 5. Difractogramas de XRD de CaCO_3 puro y una de la incrustación calcárea removida de un tubo incrustado.

La fig. 6 muestra la estructura molecular de los ácidos orgánicos y el agente complejante utilizados para preparar las soluciones desincrustantes, así como los espectros de FTIR con fines de comparación (Fig. 7). El ácido cítrico influye grandemente en el pH de la solución, pero

además existen otros ácidos carboxílicos presentes que se evidencian a un número de onda de 1700 cm^{-1} y los grupos hidroxilo que aparecen como una banda extendida y atenuada a 3300 cm^{-1} . El ácido fosfórico presenta un óxido de fosfina con un número de onda de 1100 cm^{-1} . El grupo carboxilo presente en el ácido acético aparece como un pico pronunciado a un número de onda de 1700 cm^{-1} , los carbonos con números de onda a 1600 cm^{-1} y 1300 cm^{-1} . Por otra parte, los grupos carboxilos $-\text{COOH}$ e hidroxilos $-\text{OH}$ presentes en la solución desincrustante, liberan protones al medio y aumentan la acidez de la solución desincrustante. El EDTA actúa como agente quelante, atrapando y formando complejos estables con los metales liberados de la incrustación, tales como el calcio, magnesio y hierro, que son componentes principales en las incrustaciones en tuberías facilitando su remoción.

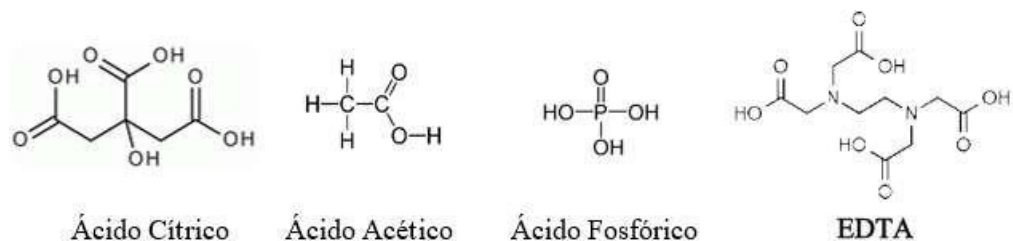


Figura 6. Estructura molecular de los ácidos orgánicos y el agente complejante utilizados para preparar las soluciones desincrustantes.

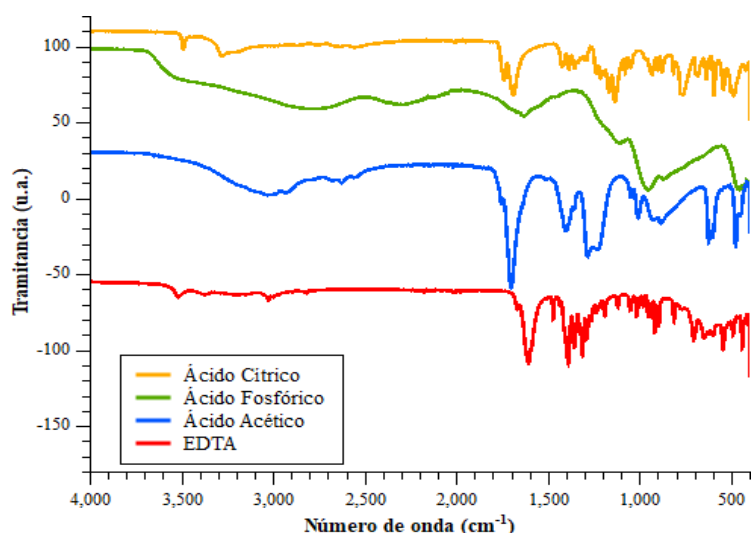


Figura 7. Espectro IR de la mezcla de ácidos que conforman la solución desincrustante.

El espectro de IR del CaCO_3 y de la incrustación calcárea aparece en la Fig. 8. En este caso, coinciden las señales a números de onda de 1400 cm^{-1} y 800 cm^{-1} que corresponden al calcio puro. Mismos que aparecen en los espectros de FTIR de la incrustación una vez que ha sido tratada con la solución desincrustante a diferentes concentraciones, al igual que las soluciones remanentes. En la fig. 6 se aprecia que a medida que se incrementa la concentración de la solución desincrustante, disminuye la señal del CaCO_3 y la señal de las moléculas en su estado natural (Fig. 5). Aquí también se presenta un incremento de la señal del $-\text{OH}$, lo cual confirma la formación de los diferentes complejos, que aumentan a medida que se incrementa la concentración de la solución desincrustante.

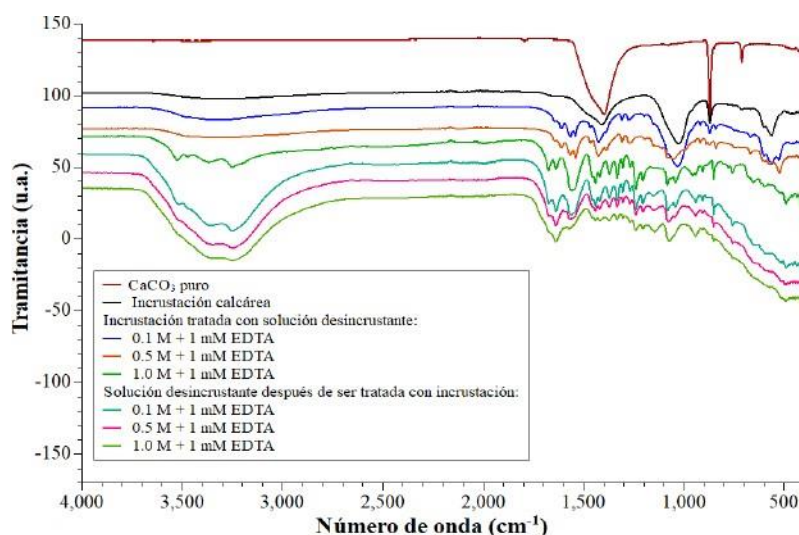


Figura 8. Espectro IR del CaCO_3 y la incrustación calcárea antes y después de ser tratada por la solución desincrustante a diferentes concentraciones.

El comportamiento de los OCP's de las soluciones desincrustantes para las diferentes concentraciones utilizadas (0.1, 0.5 y 1 M) y en contacto con los tubos incrustados aparecen en la fig. 9. Estos resultados son comparados con aquellos obtenidos con la solución de HCl 0.1 M. Inicialmente, los OCP's varían con el tiempo, pero conforme se va alcanzando el equilibrio logran estabilizarse alcanzando diferentes valores para cada solución. El comportamiento del potencial tiende a valores más positivos a medida que incrementa la concentración de la solución desincrustate.

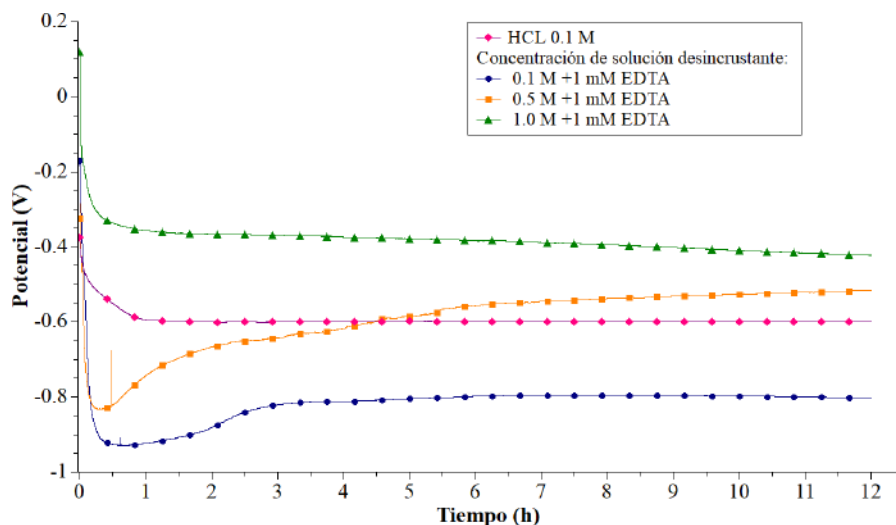


Figura 9. Evolución del OCP durante 12 horas de los tubos con incrustación en presencia de la solución desincrustante y comparada con una solución de HCl 0.1 M.

La fig. 10 muestra una colección de curvas $\log j$ vs. E de la solución desincrustante a las diferentes concentraciones investigadas (0.1, 0.5 y 1 M) y en HCl 0.1 M en contacto con muestras de tubo de acero incrustadas. Esta prueba fue realizada después de monitorear los OCP's por más de 12 horas, procurando no interferir en el proceso de desincrustación. Con base al análisis de las curvas de curvas $\log j$ vs. E se colectan los datos que aparecen en la Tabla 1.

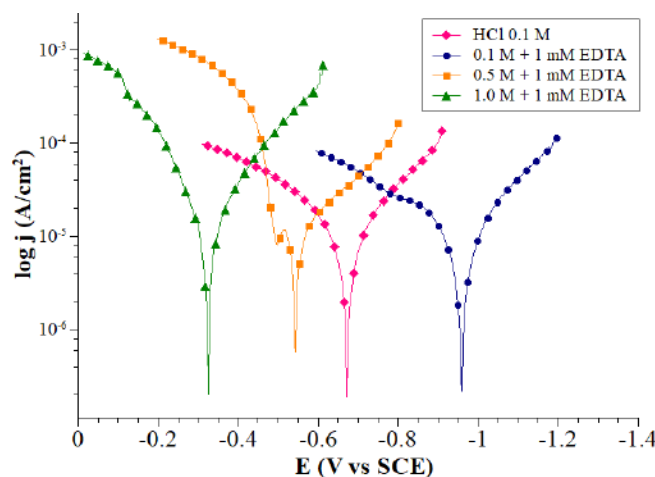


Figura 10. Curvas $\log j$ vs. E de tubos de acero con una incrustación calcárea en contacto con una solución desincrustante y comparada con la solución de HCl 0.1 M.

Tabla I. Parámetros de las curvas de Tafel

	B_c(mV)	B_a(mV)	E (V)	j (A/cm²)
HCl 0.1 M	151	162	-0.67	5.204 e-6
0.1 M	72	85	-0.96	3.19 e-6
0.5 M	41	63	-0.54	4.17 e-6
1.0 M	62	64	-0.32	5.12 e-6

La Tabla I presenta los parámetros de las pendientes de Tafel catódicas y anódicas, el potencial de corrosión y la densidad de corriente. Los resultados muestran un aumento en la densidad de corriente conforme aumenta la concentración de la solución desincrustante, sin embargo, este valor es mayor para el HCl, siendo más agresivo y corrosivo que la solución desincrustante.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta un estudio de especiación y caracterización fisicoquímica y electroquímica de muestras de incrustaciones calcáreas en tuberías de acero y una solución desincrustante a base de ácidos orgánicos. La solución desincrustante resultó ser efectiva en la disolución del CaCO₃ que es el componente principal de las incrustaciones. Es una solución menos corrosiva comparada con las soluciones desincrustantes a base de ácidos inorgánicos como el HCl y más amigables con el medio ambiente. La concentración más adecuada para llevar a cabo la desincrustación es de 0.5 M + 1 mM EDTA, ya que, a diferencia de la de 0.1 M tiene un mayor efecto en la disolución de la desincrustación y el efecto corrosivo es menor en comparación con concentraciones superiores. Así también, se corroboró la formación de complejos de la incrustación con las moléculas presentes en la solución propuesta, esto permitió un desalojo más eficiente de los productos removidos durante el proceso.

5. AGRADECIMIENTOS

A todos los miembros del Laboratorio de Electroquímica y Corrosión (LEC) de la UdeG, en especial a la Dra. Ana Gabriela González Gutierrez por su ayuda y oportunidad para realizar los experimentos, a la M.C María de Jesús Palacios Sánchez del Laboratorio de Físicoquímica por su apoyo en las mediciones de los espectros IR y al Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI) por permitirnos ser parte de su comunidad estudiantil.

6. REFERENCIAS

- [1] J. MacAdam & P. Jarvis, Water-Formed Scales and Deposits: Types, Characteristics, and Relevant Industries. In *Mineral Scales and Deposits Scientific and Technological Approaches*; Z. Amjad, K.D Demadis., Elsevier: Amsterdam, The Netherlands, (2015).
- [2] Zahlan H., E. S. Saeed, R. Alrasheed, N. M. Alandes & T. Aouak, *Synthesis of Poly (Citric Acid-Co-Glycerol) and Its Application as an Inhibitor of CaCO₃ Deposition*. Materials, (2019).
- [3] A.M. Abdel-Gaber, B.A Abd-El-Nabey, E. Khamis, H. Abd-El-Rhmann, H. Aglan & A. Ludwick, *Green Anti-scalent for Cooling Water Systems*. Int. J. Electrochem. Sci, (2012).
- [4] A. Hajizadeh, T.B. Lotfabad & M. Bahmaei, *Assessment of aqueous extract of Gypsophila aretioides for inhibitory effects on calcium carbonate formation*. De Gruyter. (2019).
- [5] A. Kaziullayeva, K Olaiifa & E. Marsili, *Fermented whey as natural descaling agent: Electrochemical and microscopical analysis*, Arabian Journal of Chemistry. (2021).

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL PAR [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ EMPLEANDO UNA CELDA ELECTROQUÍMICA DE BAJO VOLUMEN IMPRESA EN 3D

G. M. Ramos-Reyes¹, S. Corona-Avendaño^{1*}, M.T. Ramírez-Silva²,
M. E. Palomar-Pardavé¹, M. A. Romero-Romo¹.

^aUniversidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de
Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México.

^b Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica,
Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México, D.F., C.P. 09340.

*E-mail responsable de la investigación: scav@azc.uam.mx

RESUMEN

Este trabajo aborda la construcción de una celda electroquímica de bajo volumen a partir del uso de tecnologías de impresión 3D y tintas conductoras comerciales, con el propósito de desarrollar una alternativa que ofrezca ventajas con respecto al alto costo asociado a los electrodos *screen-printed* comerciales. Para la evaluación de la celda electroquímica, se estudió el comportamiento del par [Fe(CN)₆]³⁻/[Fe(CN)₆]⁴⁻ en medio acuoso por medio de un arreglo de 3 electrodos con un electrodo de trabajo de carbón vítreo. La celda de bajo volumen propuesta, fue comparada con un arreglo de electrodos convencional obteniendo resultados equivalentes, así como comparables con lo reportado por otros autores en donde se ha observado la *quasi*-reversibilidad del sistema, soportado mediante distintos elementos de diagnóstico y estimaciones de diversos parámetros tales como α y k^0 , que permiten a su vez, resaltar la fiabilidad de este tipo de dispositivos portátiles, con un costo asociado significativamente menor a sus versiones comerciales.

Palabras Clave: *screen-printed electrode*, carbón vítreo, celda de bajo volumen, ferricianuro.

1. INTRODUCCIÓN

La construcción de las celdas electroquímicas ha cambiado a lo largo del tiempo, no sólo en función de los distintos tipos de materiales y geometría empleados durante las trabajos de investigación [1–3], sino también debido al tipo y tamaño de muestra empleado, siendo las muestras de origen biológico aquellas que debido a su rigidez cuentan con un volumen reducido, volviendo necesario el desarrollo de electrodos con áreas de trabajo pequeñas, así como celdas que empleen un bajos volúmenes [2,3]. Dentro de los dispositivos desarrollados para este fin se encuentran los arreglos de electrodos serigrafiados, mejor conocidos como *screen-printed electrodes*, SPE, los cuales tienen la ventaja de contar un área de trabajo pequeña, no obstante, dado que en su forma comercial el costo asociado a estos es dependiente de su construcción hecha a medida, se vuelve una necesidad la búsqueda de alternativas con las cuales se puedan obtener las mismas ventajas, pero con un menor costo asociado que facilite el desarrollo de proyectos de investigación, así como mediciones rutinarias [1,2,4,5].

Diversos trabajos han desarrollado SPE con soportes construidos en su mayoría por finas hojas de acetato o placas de acetato de cloruro de polivinilo, PVCA o PVC, con un grosor similar al que cuentan identificaciones de tipo oficial, mientras que la composición de las tintas conductoras sobre éstos varía dependiendo del requerimiento del sistema de estudio o de las modificaciones necesarias del electrodo de trabajo [6,7]. El tiempo de vida de estos dispositivos, por otro lado, varía dependiendo del material del soporte, pero también en gran medida por los procesos electroquímicos que se llevan a cabo en los electrodos, siendo un factor que puede limitar su desempeño y por el cual generalmente el uso de estos elementos se limita a uno solo. Para evaluar la viabilidad y desempeño de estos dispositivos en su etapa de desarrollo, comúnmente se emplean reacciones electroquímicas con un comportamiento conocido y consistente bajo diversos sistemas. Un ejemplo se encuentra al utilizar al anión ferricianuro ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), ya que durante la reducción y oxidación de su átomo de hierro se genera un par redox que dependiendo del sistema puede comportarse de manera reversible o *quasi-reversible* [4,8].

Considerando lo expuesto anteriormente, en este trabajo se presenta la evaluación del comportamiento del par redox $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ empleando una celda electroquímica de bajo volumen impresa en 3D.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Modelado e impresión de la celda electroquímica

El modelado del soporte requerido para la construcción de la celda electroquímica se llevó a cabo mediante el software de diseño Autodesk Fusion 360. Para dimensionar este elemento, se tomó como referencia la disposición de las pistas en electrodos serigrafiados de tipo comercial, así como también las medidas específicas acordes con el material volumétrico disponible en el laboratorio (con un volumen de trabajo de 1 a 5 mL) y conectores necesarios para establecer el contacto eléctrico hacia el potenciostato. Para la impresión 3D del soporte, se utiliza una impresora 3D Artillery, usando como material de termoformado un filamento de ácido poliláctico, PLA, de 1.75 mm de espesor.

2.2. Estudio electroquímico

2.2.1. Sistema Electroquímico

Para llevar a cabo las mediciones electroquímicas, se utiliza un potenciostato modelo Epsilon de la marca BASi. En el caso del sistema impreso en 3D, se emplea un arreglo de tres electrodos en donde los electrodos de *quasi*-referencia y contraelectrodo se forman a partir de tintas comerciales de plata y grafito, mientras que el electrodo de trabajo, denominado como ECV_{c3D}, es de carbón vítreo con un área geométrica estimada de 0.0314 cm² (0.1 mm de radio). Por otro lado, la celda de trabajo convencional de tres electrodos utilizada como medio de comparación, se construye mediante un electrodo de referencia de Ag/AgCl_{sat}, una espiral de platino como contraelectrodo y un electrodo de carbón vítreo como electrodo de trabajo. Las soluciones de trabajo empleadas para las determinaciones electroquímicas están compuestas por 1 M KCl (Sigma Aldrich, 99 %) y 6 mM K₃[Fe(CN)₆] (Sigma Aldrich, 98 %), disueltas con agua desionizada Milli-Q de tipo 1 (18.2 MΩ·cm) a temperatura ambiente.

2.2.2. Técnicas electroquímicas

Para llevar a cabo el estudio del comportamiento del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ se hace uso de la voltamperometría cíclica, en un intervalo de velocidades de barrido de potencial, v , de 20 a $200 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Modelado e impresión de la celda electroquímica

La Figura 1, muestra el modelo en tres dimensiones de la celda electroquímica de bajo volumen creado para las pruebas de este estudio, en éste se encuentran las pistas destinadas para los electrodos de referencia y contraelectrodo, en donde son colocadas las tintas conductoras comerciales de plata y grafito necesarias para establecer el contacto eléctrico, mientras que el electrodo de trabajo de carbón vítreo se coloca por separado por medio de un conector para establecer contacto eléctrico. Una vez impresa, la pieza termoformada es sometida a un proceso de refinado para eliminar imperfecciones en su superficie provenientes del proceso de extrusión.

387

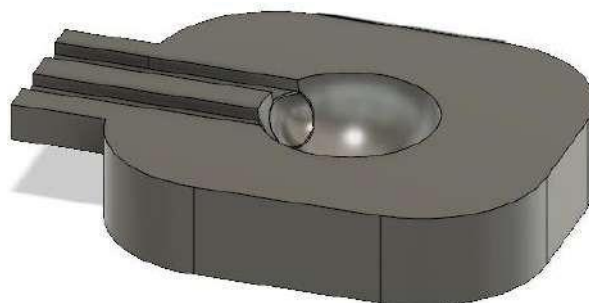


Figura 1. Modelo tridimensional de la celda de bajo volumen impresa para las pruebas electroquímicas.

3.2. Señal electroquímica característica par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en el ECV_{c3D}

Dado que la celda electroquímica propuesta en este trabajo cuenta con electrodos serigrafiados y un electrodo de carbón vítreo cuyo desempeño en conjunto no es conocido, es

necesario llevar a cabo el análisis de las señales redox que es posible obtener a partir de éstas. La Figura 2, muestra la señal electroquímica típica del electrolito soporte, así como de la cupla redox en solución, para una concentración 6 mM $K_3[Fe(CN)_6]$, dentro un intervalo de potencial de -200 a 700 mV, y una ν de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. A partir de estas señales, es posible observar que el electrolito soporte (curva negra) carece de señales que puedan atribuirse a procesos redox y que su corriente capacitiva se mantiene prácticamente invariable y cercana al cero dentro del intervalo de potencial (ver Figura 2), mientras que el voltamperograma del par $[Fe(CN)_6]^{3-}/[Fe(CN)_6]^{4-}$ (curva roja), cuya reacción electroquímica puede expresarse por medio de la Ecuación 1, cuenta con una señal de reducción situada en un potencial E_{pc} de 145 mV con corriente de pico catódico, i_{pc} , de $-83 \mu\text{A}$, así como una señal de oxidación situada en un E_{pa} de 315 mV con corriente de pico anódico, i_{pa} , de $72 \mu\text{A}$. Algunos trabajos de tipo teórico acerca de este tipo de procesos [4], indicando que bajociertas condiciones este sistema presenta un comportamiento de tipo reversible que cumple con ciertas condiciones, tales como una diferencia entre potenciales de pico de 59 mV, así como una relación de picos $i_{pa}/i_{pc}=1$, sin embargo, dado que la separación de picos obtenida por este sistema es de 174 mV y la relación de picos tiene un valor de $i_{pa}/i_{pc}=0.87$, es necesario llevar a cabo un análisis más extenso del sistema para poder categorizarlo y que es abordado más adelante.

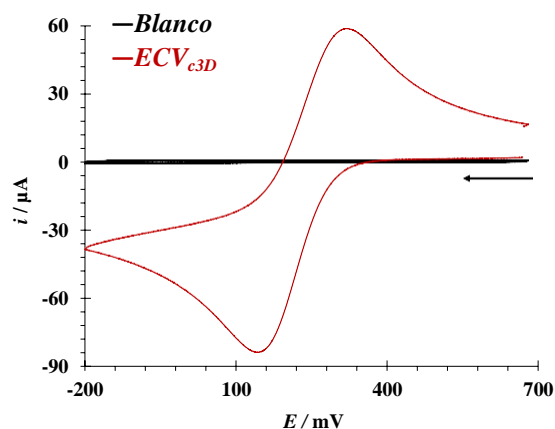
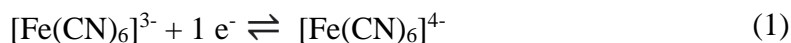


Figura 2. Perfiles voltamperométricos característicos obtenidos a partir del sistema $ECV_{c3D}/1 \text{ M KCl}$, para una ν de $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en ausencia (—) y presencia (—) de $K_3[Fe(CN)_6]$ a una concentración 6 mM.



Para corroborar que las señales electroquímicas alcanzadas por este sistema son consistentes con las obtenidas en una celda electroquímica convencional, se lleva a cabo la comparación de las señales electroquímicas obtenidas por ambos sistemas. La Figura 3a, muestra la comparación de los perfiles voltamperométricos del electrolito soporte en los sistemas ECV_{c3D}(—) y ECV(—) / 1 M KCl, para una ν de 100 mV·s⁻¹, en donde es claro que no existen variaciones significativas entre las corrientes capacitivas. La Figura 3b, por otro lado, muestra la comparación de los perfiles voltamperométricos del par redox en los sistemas ECV_{c3D}(—) y ECV(—) / 6 mM K₃[Fe(CN)₆], 1 M KCl, para una ν de 100 mV·s⁻¹; en donde es notable la gran semejanza que se mantiene entre ambos sistemas, siendo su principal diferencia un desplazamiento de los potenciales de pico catódico y anódico de 50 mV hacia potenciales negativos, que puede atribuirse al tipo de electrodo de referencia utilizado en cada una de las celdas.

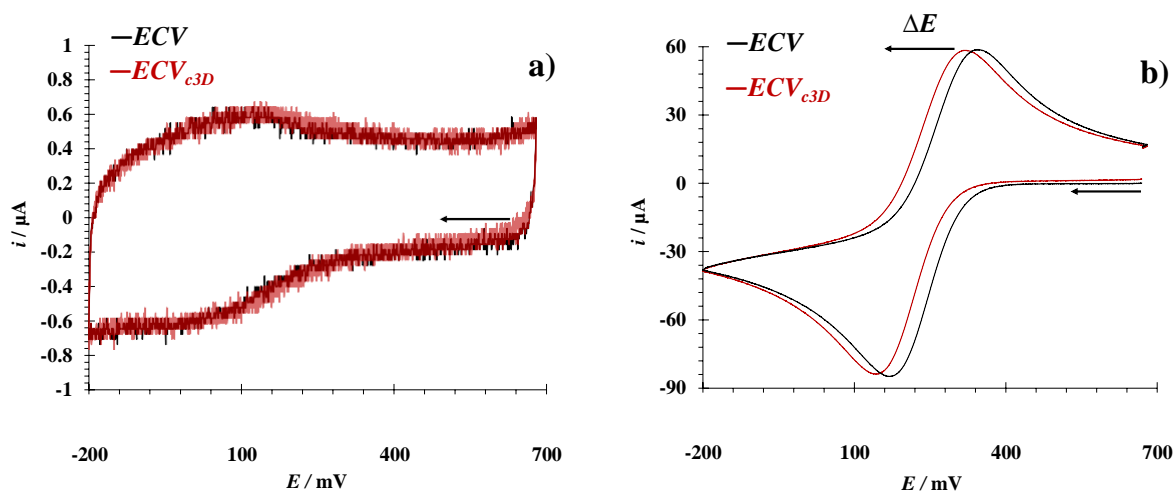


Figura 3. a) Perfiles voltamperométricos característicos de los sistemas ECV_{c3D}(—) y el ECV(—) / 1 M KCl, para una ν de 100 mV·s⁻¹, b) perfiles obtenidos en presencia de K₃[Fe(CN)₆] a una concentración 6 mM.

3.3. Estudio de velocidad

Para conocer con mayor detalle el comportamiento del sistema en términos del transporte de masa, se efectúa un estudio de variación de ν en el sistema ECV_{c3D} / 6 mM K₃[Fe(CN)₆], 1 M KCl, empleando un intervalo de ν de 20 a 200 mV·s⁻¹. La Figura 4a, muestra la familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos de este estudio, en donde es notable que derivado del

incremento de ν se presenta un aumento consistente de la corriente de pico catódico y anódico, así como un ligero aumento de la separación de picos. Para conocer el tipo de transporte de masa en que rige ambos procesos, se emplea como elemento de diagnóstico un gráfico en el cual se representa la variación del $\log i_p$ en función del $\log \nu$, para el cual un valor de pendiente cercano a 0.5 confirma un mecanismo difusivo, mientras que un valor cercano a 1 confirma un mecanismo adsorbtivo [9,10]. La Figura 4b, muestra este elemento de diagnóstico para los procesos catódico y anódico, en donde, dado que ambos procesos cuentan con una pendiente cercana 0.5, es posible concluir que en ambos se lleva a cabo un régimen puramente difusivo.

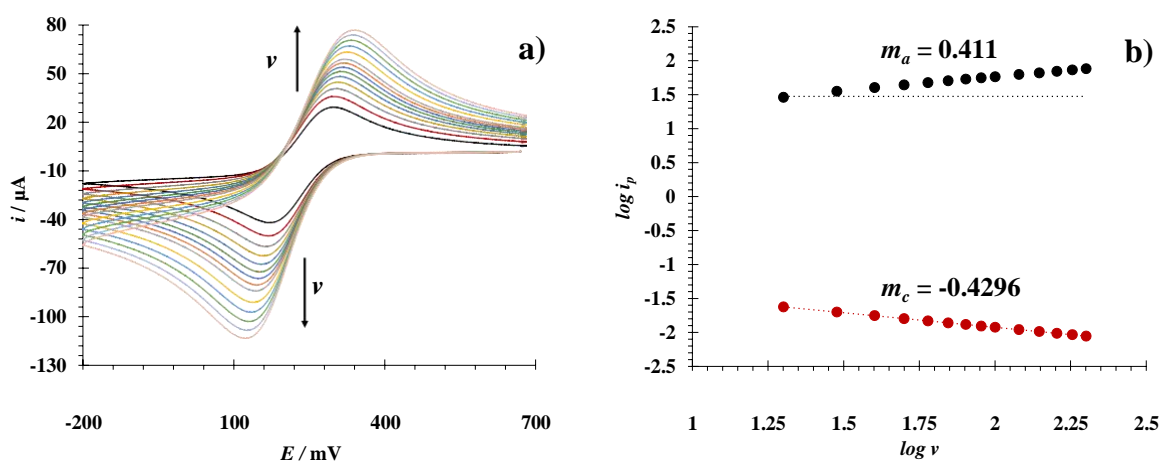


Figura 4. a) Familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir del estudio de variación de ν en el sistema ECV_{c3D} / 6 mM K₃[Fe(CN)₆], 1 M KCl, para un intervalo de ν de 20 a 200 $\text{mV} \cdot \text{s}^{-1}$.
 b) Gráfico $\log i_p$ en función del $\log \nu$

Además de este diagnóstico que emplea $\log i_p = f(\log \nu)$, existen otros criterios de aceptación que pueden utilizarse para conocer más a fondo la naturaleza del sistema en términos de la cinética del sistema y darle una identidad que ajuste con las características de este sistema y modelos matemáticos conocidos. La Figura 5a, muestra la tendencia que sigue la relación i_{pa}/i_{pc} en función de ν , en donde es notable que para bajas velocidades de barrido dicha relación muestra una clara tendencia hacia $i_{pa}/i_{pc}=1$, y por consiguiente hacia la reversibilidad. La figura 5b, por otro lado, muestra la tendencia formada por la variación de $\Delta E = f(\nu)$, en donde nuevamente se vuelve notable una tendencia hacia la reversibilidad en bajas velocidades, pero también hacia la irreversibilidad a medida que la velocidad de barrido aumenta. Estas características en su conjunto han sido abordadas por diversos autores previamente, permitiendo establecer con ello que la naturaleza del

sistema es de tipo *quasi*-reversible, controlado por un proceso difusivo cuya cinética de transferencia electrónica encuentra una limitación fuertemente influenciada por la transferencia de carga inducida por ν [11–13].

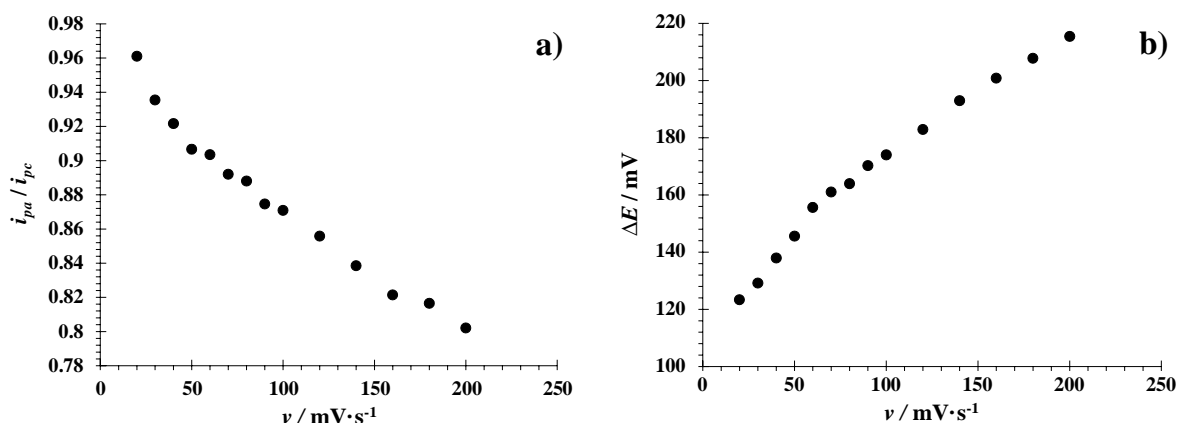


Figura 5. a) Tendencia de la relación de $i_{pa}/i_{pc}=f(\nu)$ y b) tendencia de $\Delta E=f(\nu)$.
 Ambas gráficas son construidas a partir del estudio de variación de ν .

A partir del estudio variación de ν , también es posible obtener información acerca de la cinética del sistema para complementar los resultados previamente discutidos. La Figura 6a, muestra una curva construida mediante la metodología de Laviron [14], para un voltamperograma cíclico de $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$, en donde la pendiente de la curva generada, con valor de -8.50 es usada para estimar el valor del coeficiente de transferencia, α , que para este sistema cuenta con valor de 0.5016 (ver Ecuación 3), concordando con el valor reportado por otros autores [4,15]. Haciendo uso de este coeficiente, también es posible estimar la constante heterogénea de transferencia de carga para la rama catódica y anódica, respectivamente. La Figura 6b muestra, por otro lado, una curva que refleja la tendencia del sobrepotencial, η , en función de $\log \nu$, para la rama anódica y catódica, con la cual, tras realizar un análisis semejante al de Sempionatto y col. [16-18], se determina la velocidad de intersección con $\eta=0$, donde la transferencia electrónica se lleva a cabo exclusivamente por efecto de la cinética del sistema (Ecuación 4). Los valores determinados de k^0 para la rama catódica y anódica de este sistema cuentan con valores de 0.144 y $0.155 \text{ cm}\cdot\text{s}^{-1}$, respectivamente, que corresponden dentro del intervalo considerado por diversos autores para sistemas de tipo *quasi*-reversible [10,12,17], dando soporte a los resultados discutidos previamente.

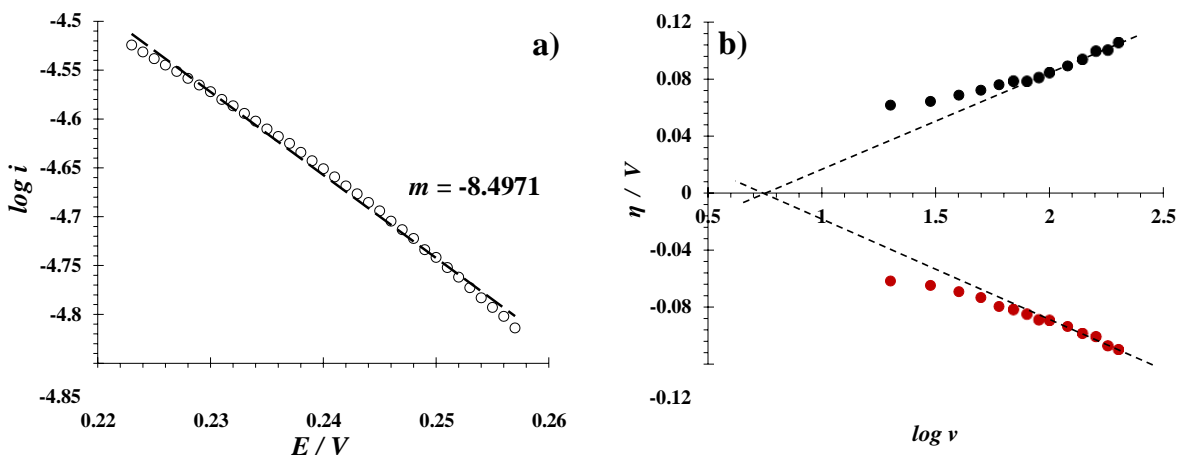


Figura 6. a) Tendencia de $i_{pa}/i_{pc}=f(v)$ y b) tendencia de $\eta=f(\log v)$. Ambas gráficas son construidas a partir del estudio de variación de v .

$$m = \frac{-\alpha F}{2.3RT} \quad (2)$$

Donde m representa la pendiente de la tendencia generada por $\log i=f(E)$, α es el coeficiente de transferencia de carga, F la constante de Faraday, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta del sistema.

$$k^o = \frac{nF\alpha v}{RT} = \frac{nF(1 - \alpha)v}{RT} \quad (3)$$

Donde k^o es la constante de velocidad heterogénea de transferencia de carga ($\text{cm}\cdot\text{s}^{-1}$), n es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica (ver Ecuación 1) y v es la velocidad de intersección con el sobrepotencial de cero ($\text{V}\cdot\text{s}^{-1}$).

Ya que en este sistema el par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ mantiene el comportamiento difusivo que ha sido observado en otros trabajos [4,8,16,18], es posible tomar provecho de modelos matemáticos que describen este tipo de comportamiento para calcular parámetros tales como el área electroactiva del electrodo. La Ecuación 4, presenta la ecuación de Randles-Sevcik para sistemas de tipo *quasi*-reversible controlados por la difusión [10,19], con la cual es posible realizar esta aproximación a través de la variación de i_{pc} en función de $v^{1/2}$. Como resultado, se tiene que el área electroactiva del electrodo de trabajo empleado cuenta con un valor de 0.067 cm^2 , representando un área dos veces mayor al del área geométrica del electrodo.

$$i_p = \pm (2.99 \times 10^5) \alpha^{1/2} n^{3/2} A D^{1/2} C v^{1/2} \quad (4)$$

Donde i_p representa la corriente máxima alcanzada por el proceso electroquímico de interés (A), D el coeficiente de difusión ($\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), A el área electroactiva del electrodo de trabajo (cm^2), C la concentración del analito en la solución expresada en $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-3}$ y v la velocidad de barrido de potencial ($\text{V} \cdot \text{s}^{-1}$).

4. CONCLUSIONES

La celda electroquímica impresa en 3D, resultó ser una alternativa conveniente para realizar estudios electroquímicos dentro del intervalo de potencial de la reacción modelo del par $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}/[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, obteniendo resultados equivalentes con la señal obtenida por una celda convencional y a su vez congruentes con lo presentado en trabajos reportados por otros autores. La ventaja de la celda impresa en comparación con los electrodos serigrafiados desechables es destacable, ya que además de ser un dispositivo portátil, es posible emplearla en múltiples ocasiones, sin que ello conlleve la necesidad de mantenimiento de la celda o el reemplazo de las tintas conductoras, resultando además en beneficio económico significativo derivado del costo reducido que implica su elaboración. Asimismo, debido a su construcción, se convierte en un dispositivo autoportante que no requiere de recipientes adicionales para contener las soluciones de trabajo y que es ideal para trabajar con pequeños volúmenes.

5. AGRADECIMIENTOS

GMRR (693797) agradece a la Universidad Autónoma Metropolitana y al CONACyT el apoyo financiero otorgado para realización sus estudios de doctorado. MTRS, SCA, MARR, y MEPP agradecen a la SEP PRODEP por la RED —RedNIQAE. MTRS agradece a CONACyT por el apoyo del proyecto 237327.

6. REFERENCIAS

- [1] O. D. Renedo, M. A. Alonso-Lomillo, and M. J. A. Martínez, *Talanta*, **73**, 202–219 (2007).
- [2] S. K. Tuteja, C. Ormsby, and S. Neethirajan, *Nanomicro Lett*, **10**, 1–10 (2018)
- [3] G. Ibáñez-Redín, D. Wilson, D. Gonçalves, and O. N. Oliveira, *J Colloid Interface Sci*, **515**, 101–108 (2018)
- [4] P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *J Chem Educ*, **9**, 702–706 (1983).
- [5] A. García-Miranda Ferrari, C. W. Foster, P. J. Kelly, D. A. C. Brownson, and C. E. Banks, *Biosensors (Basel)*, **8**, 1–10 (2018).
- [6] H. Sun, S. Zhao, and F. Qu, *Measurement*, **45**, 1111–1113 (2012).
- [7] Y. G. Li, Y. X. Zhou, J. L. Feng, Z. H. Jiang, and L. R. Ma, *Anal Chim Acta*, **382**, 277–282 (1999).
- [8] W. Richard, D. Evrard, and P. Gros, *Int J Electrochem Sci*, **14**, 453–469 (2019).
- [9] F. Haque, M. S. Rahman, E. Ahmed, P. K. Bakshi, and A. A. Shaikh, *Dhaka Univ. J. Sci*, **61**, 161–166 (2013).
- [10] A. J. Bard, L. R. Faulkner, E. Swain, and C. Robey, *Electrochemical methods: Fundamentals and Applications*, 2nd. Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, (2001).
- [11] A. A. Shaikh, M. Begum, A. H. Khan, and M. Q. Ehsan, *Russian Journal of Electrochemistry*, **42**, 620–625 (2006).
- [12] D. Pletcher, R. Greff, R. Peat, I. M. Peter, and J. Robinson, *Instrumental Methods in Electrochemistry* Southampton Electrochemistry Group, Editor, 1st. Ed., Woodhead Publishing, Cambridge, (2001).
- [13] R. S. Nicholson, *Anal Chem*, **37**, 1351–1355 (1965).
- [14] E. Laviron, *J. Electroanal. Chem*, **101**, 19–28 (1979).
- [15] H. Muhammad et al., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **775**, 157–162 (2016).
- [16] M. Zaib and M. Makshoof Athar, *Int. J. Electrochem. Sci*, **10**, 6690–6702 (2015)
- [17] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, 3rd Ed., p. 35, John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, (2006).
- [18] J. R. Sempionatto, L. C. Recco, and V. A. Pedrosa, in *Journal of the Brazilian Chemical Society*, vol. 25, p. 453–459, Sociedade Brasileira de Quimica (2014).
- [19] C. M. A. Brett and A. M. Oliveira Brett, *Electrochemistry: Principles, Methods, and Applications*, 1st. Ed., p. 427, Oxford University Press, Midsomer Norton, United Kingdom, (1994)

COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE LA HIDROCORTISONA EMPLEANDO UN ARREGLO DE ELECTRODOS SERIGRAFIADOS DISPUESTOS EN UN SOPORTE IMPRESO EN 3D

P. C. Sánchez-Becerra¹, G. M. Ramos-Reyes¹, S. Corona-Avenidaño^{1*},
M.T. Ramírez-Silva², M. Palomar-Pardavé¹, Mario Romero-Romo¹.

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica, Av. San Rafael Atlixco #186, Col. Vicentina, México, Ciudad de México, C.P. 09340.

E-mail: scav@azc.uam.mx

RESUMEN

La hidrocortisona es una hormona que controla diversos procesos fisiológicos en el cuerpo humano y es regulada por el ritmo circadiano, así como distintas situaciones de estrés. Este trabajo desarrolla una celda electroquímica a través de tecnologías modernas como es la impresión en 3D y tintas conductivas que permitan el estudio de esta, y a su vez realiza una comparación con la celda convencional de tres electrodos. El mecanismo de transporte de masa, difusión, fue el mismo para ambos sistemas, mientras que, existió un aumento en la intensidad de corriente de pico tanto en la zona anódica como catódica, habiendo un incremento del doble de respuesta en la primera zona con la celda impresa. De esta forma el diseño la celda permitió una reducción en los tiempos de análisis y obtención de resultados, así como disminución en el costo de su implementación en comparación con la celda típica de tres electrodos.

Palabras Clave: Hidrocortisona, electrodo serigrafiado, celda impresa en 3D, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

La hidrocortisona o cortisol (HC) se ha utilizado durante mucho tiempo en estudios humanos como marcador biológico del estrés, la ansiedad y la depresión [1], en la literatura esta hormona glucocorticoide cuenta con una alta relevancia biológica, ya que, le ayuda al cuerpo humano a mantenerse alerta y además le otorga la capacidad para funcionar de manera asertiva en situaciones de estrés físico o mental [2]. La variación de la HC se encuentra cada vez más relacionada con diferentes alteraciones del sistema cardiovascular, el sistema nervioso central, las enfermedades infecciosas y las alteraciones en el sistema psicosocial. Un ejemplo es la alteración del sistema en la respuesta fisiológica al despertar que se ha asociado a enfermedades físicas y mentales como estrés crónico, el autismo y la obesidad [3], por ello que es necesario el desarrollo de dispositivos que sean de bajo costo, portátiles, y confiables en los resultados que arrojan. Las nuevas tecnologías se han enfocado en crear nuevos modelos de sensores electroquímicos ya que con anterioridad el estudio de la HC se ha llevado a cabo a través de metodologías electroquímicas que se centran en modificaciones superficiales al electrodo de trabajo y electrodos miniaturizados [4], estos métodos tienen una débil respuesta por parte del glucocorticoide, sin mencionar que, tienen mecanismos complejos que no permiten un análisis constante. Es por ello la necesidad de desarrollar electrodos con una mejor capacidad de respuesta y que a su vez sean fáciles de utilizar, entre las tecnologías más recientes se encuentra la utilización de electrodos serigrafados, los cuales utilizan tintas conductoras que actúan de igual forma que un electrodo convencional.

A partir de estos sistemas y con la ayuda de innovaciones tecnológicas como la impresión en 3D este trabajo presenta el estudio de la HC a través de los medios anteriormente mencionados, y a su vez utilizando como electrodo de trabajo uno de pasta de carbono, todo esto es para muestras a bajo volumen del analito.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Diseño, impresión y montaje de la celda electroquímica

2.1.1. Modelado de la celda electroquímica

Utilizando el software computacional Autodesk Fusion 360, basado la forma de los electrodos serigrafiados Dropsens se lleva a cabo el diseño de la celda electroquímica, la impresión 3D del modelo se realiza a través de una Impresora 3D Artillery X1, utilizando un filamento de PLA de 1.75mm.

2.1.2. Montaje de la celda electroquímica

Para este estudio se emplean dos tipos de celdas electroquímicas, una montada en el soporte impreso en 3D y una celda convencional. En el caso de la celda electroquímica impresa, como electrodo de referencia y contraelectrodo se utilizan tintas de plata y grafito respectivamente, una vez montadas se realizó la verificación de continuidad eléctrica para cada uno de las terminales, y esta medición resultó en que la resistencia eléctrica de cada uno de los electrodos de la celda es de 3.2Ω para el de referencia y 385Ω para el contraelectrodo, mientras que, en la celda convencional se emplea un electrodo de $\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}}$ y un alambre de platino. El electrodo de trabajo de pasta de carbono, por otro lado, cuenta con la misma construcción tanto en la celda impresa, EPC_{3D} , como en la celda convencional, EPC, basado en la metodología de Martínez y col. [5], con una mezcla 1:1 en peso de grafito de alta pureza y aceite mineral, obteniendo una pasta homogénea que se introduce en un soporte plástico, en donde mediante un conector establece contacto hacia el potencióstato.

2.2. Estudio electroquímico

2.2.1. Sistema electroquímico

El electrolito soporte es una solución a 0.1 M NaCl (Sigma Aldrich, 98 %), 0.25 mM HC (Sigma Aldrich, 97 %), 1.38 mM SDS (Sigma Aldrich, 98 %), HCl a pH2 (Sigma Aldrich, 37 %) y agua desionizada tipo I (18.2 MOhm·cm) obtenida de un desionizador Milli-Q modelo integral 5. Las mediciones electroquímicas efectuadas son realizadas a través de un potencióstato galvanostato Epsilon BASi.

2.2.2. *Técnicas electroquímicas*

El estudio de los parámetros de la HC en la celda impresa y convencional se lleva a cabo a través de la técnica de voltamperometría cíclica donde se hace un estudio de variación de concentración de hidrocortisona, de velocidad de barrido y de potencial.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio de la hidrocortisona se ha llevado a cabo previamente en otros trabajos empleando celdas electroquímicas convencionales [6], en donde se ha observado que la interacción entre la molécula de HC y la interfaz del EPC es débil, debido principalmente a diferencias de polaridad que resultan en la obtención de señales electroquímicas débiles y procesos que sugieren la presencia de reacciones químicas acopladas, por lo cual, el uso de agentes como el SDS para promover una interacciones más fuertes con el electrodo es recomendable. La Figura 1, muestra evidencia de la interacción mencionada anteriormente al comparar los voltamperogramas cíclicos obtenidos del sistema EPC_{i3D}/ 0.1 M NaCl, 0.01 M HCl (pH=2) en ausencia (curva negra) y presencia de SDS (curva azul), para una concentración de 0.18 mM HC y una velocidad de barrido de potencial 100 mV/s, en donde es posible observar diferencias notables, ya que además del incremento de la corriente capacitiva debida a la presencia del surfactante, para una misma concentración de HC es posible observar en el sistema con SDS dos señales redox situadas en potenciales 667 y 821 mV, mientras que en el sistema sin el SDS no se observan señales debidas a la presencia de la hormona. Esto corresponde a lo anteriormente ya reportado [6] donde la presencia del surfactante incremento la respuesta del analito en cuestión, lo cual permite afirmar que la respuesta del analito es mejorada con la presencia del SDS, debido posiblemente a una interacción entre la HC y las micelas del surfactante, no obstante, dada la complejidad del sistema electroquímico en la región catódica, en este trabajo se emplea en su mayoría a la región anódica como medio de comparación.

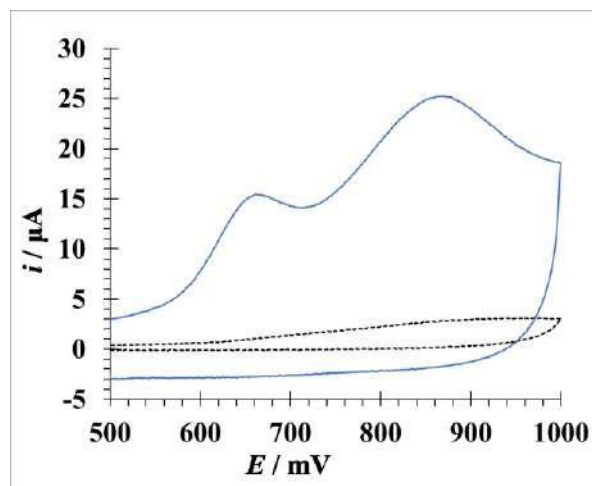


Figura 1. Comparación de voltamperogramas cíclicos, a partir del sistema EPC_{13D}/ 0.1M NaCl, 0.01 M HCl (pH=2), 0.18 mM HC con y sin presencia de SDS (1.38 mM), esto a 100 mV/s. (--) con SDS, (--) sin SDS.

Para estudiar la consistencia de las señales obtenidas mediante la celda impresa, se efectúa un estudio de variación de concentración en un intervalo de concentración de 80 a 250 μM HC. La Figura 2, presenta una familia de voltamperogramas cíclicos obtenidos en el sistema EPC_{13D}, para un intervalo de potencial de 500 a 1000 mV y una velocidad de barrido de potencial de 100 mV/s, en donde se aprecian dos señales de oxidación en potenciales de 577 y 830 mV, así como un aumento de corriente consistente en función de la concentración de hidrocortisona, sugiriendo que no hay una alteración de las superficies utilizadas como electrodos de referencia y contraelectrodo, y que por lo tanto éstas pueden ser empleadas de manera confiable sin que se lleve a cabo una afectación en las señales de respuesta.

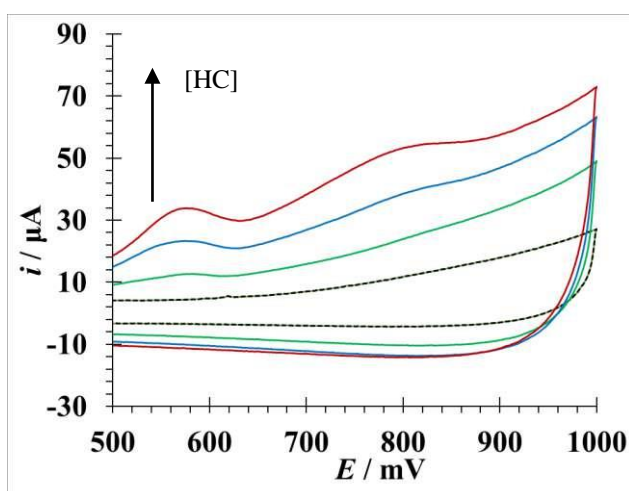


Figura 2. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema EPC_{13D}/ 0.1 M NaCl, 0.01 M HCl, pH=2, adiciones de HC (--) Blanco, (..) 80.11 μM , (—) 180 μM , (-.-) 250 μM de HC, esto observando la zona anódica de la celda desde 500mV a 1000mV.

Aunque la señal obtenida por la celda impresa es consistente en función de la concentración de HC, las señales electroquímicas obtenidas podrían contar con diferencias respecto de la celda convencional, razón por la cual, es necesario efectuar una comparación entre el sistema con tintas conductoras y el que se ha estudiado previamente [6]. La figura 3a, muestra la comparación de los perfiles voltamperométricos de la HC, obtenidos en el sistema EPC como en el EPC_{i3D}, en un intervalo de potencial de -1300 mV a 1000 mV, en donde es notable que los mayores cambios observados en los perfiles son debidos principalmente al cambio de las corrientes capacitivas generadas por ambos sistemas, así como un desplazamiento de las señales de los procesos redox, mayoritariamente hacia potenciales menos positivos. En particular para la HC, su señal de reducción presenta un desplazamiento de 60 mV, mientras que las señales anódicas presentan un desplazamiento de 83 y 45 mV; además, es posible apreciar un cambio significativo de corriente en cada una de estas señales, aumentando de 4.8 a 74.6 μA en el caso de la señal de reducción y de 5.43 a 8.66 μA en el caso de la primera señal de oxidación (ver Figura 3b). Estas variaciones observadas en los procesos redox, representan cambios favorables para el análisis de la HC, por lo que el uso del arreglo de electrodos propuesto puede ser conveniente para estudios en los que la corriente capacitiva de la región catódica represente un impedimento, así como para la obtención de señales más intensas que vuelven al sistema potencialmente más sensible a la HC.

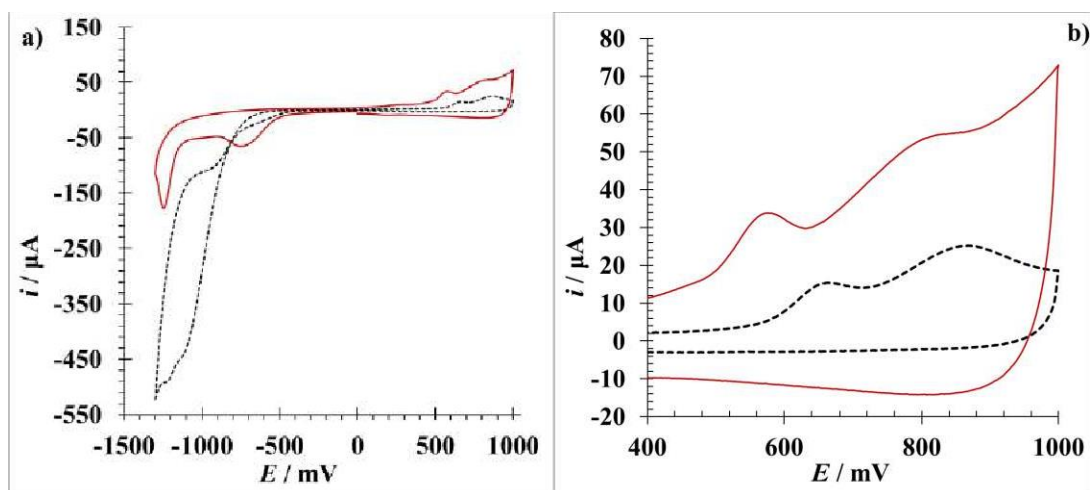


Figura 3. a) Comparación de voltamperogramas en el sistema EPC y EPC_{i3D}/ 0.1 M NaCl, 0.01M HCl (pH=2), 0.25mM HC. b) Ventana de potencial del sistema del inciso a) de 400mV a 1000mV. (—) tintas, (---) convencional.

Ya que en el sistema propuesto se observaron cambios en los potenciales y corrientes respuesta asociados a los procesos redox de la HC, se efectúa además un estudio de variación de velocidad de barrido de potencial con el propósito de conocer si existe un cambio adicional en el proceso de transferencia de masa difusivo que ha sido observado previamente [6]. La figura 4a, muestra una familia de voltamperogramas cíclicos en el sistema de tintas y en el convencional, empleando un intervalo de velocidades de barrido de 30 a 70 mV/s, a partir del cual se esboza un gráfico de corriente de pico anódico en función del cuadrado de la velocidad de barrido (ver figura 4b). Está variación, que a su vez se ajusta al modelo de Randles–Sevcik (Ecuación 1), indica que el comportamiento difusivo del sistema se mantiene sin variación, siendo una característica deseable de del arreglo de electrodos propuesto.

$$i_{pa} = 0.4463 \left(\frac{n^3 F^3}{RT} \right)^{\frac{1}{2}} A \cdot C (D \cdot v)^{1/2} \quad (1)$$

Donde i_{pa} es la corriente de pico anódico de la hidrocortisona, n es el número de electrones transferidos, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta del sistema, A es el área del electrodo, D es el coeficiente de difusión, C es la concentración del analito y v es la velocidad de barrido de potencial.

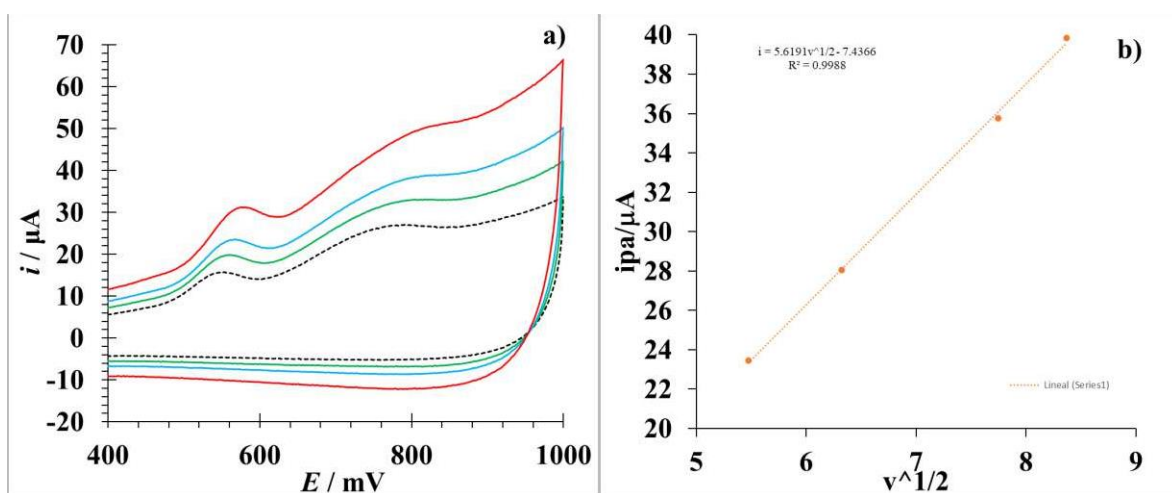


Figura 4. a) Voltamperograma obtenido a partir de la variación de velocidad de 30 a 70 mV/s en un sistema EPC y EPC_{3D}/ 0.1 M NaCl, 0.01 M HCl, pH=2, 0.18 mM HC, 1.38 mM SDS. b) Gráfica de la corriente del pico anódico en función de $v^{1/2}$, el cual determina que el sistema es por difusión.

4. CONCLUSIONES

La impresión en 3D de la celda electroquímica permitió estudiar la hidrocortisona de manera semejante a los métodos convencionales estudiados previamente, obteniendo resultados favorables, puesto que al realizar la comparación de ambos sistemas se observó un incremento de corriente en las señales de oxidación – reducción de la hormona. Asimismo, este modelo presenta ventajas con respecto a los electrodos serigrafiados convencionales, pues la celda presenta una mayor facilidad de manipulación al llevar a cabo su montaje, así como menores costos de operación, ya que es posible reutilizar este dispositivo en diversos estudios. Estas ventajas, implican un panorama positivo para el uso de las nuevas tecnologías emergentes en los ensayos electroquímicos, mediante el desarrollo de sistemas que faciliten las mediciones de campo.

5. AGRADECIMIENTOS

PCSB agradece a la UAM por el apoyo financiero otorgado para realización sus estudios de licenciatura. GMRR (693797) agradece a CONACyT el apoyo financiero para realización sus estudios de doctorado. MTRS, SCA, MARR, y MEPP agradecen a la SEP PRODEP por la RED —RedNIQAE. MTRS agradece a CONACyT por el apoyo del proyecto 237327.

6. REFERENCIAS

- [1] Aparajita Singha, Ajeet Kaushika..., «Electrochemical Sensing of Cortisol: A Recent Update,» Appl Biochem Biotechnol, p. 1115–1126, (2014).
- [2] Lovallo, W. R., «Psychoneuroendocrinology,» pp. 15-20, (2010).
- [3] Law, Robin, «State variation in the cortisol awakening response,» Stress, pp. 483 - 492, (2013).
- [4] Syed Khalid Pasha, Ajeet Kaushik, «Electrochemical Immunosensing of Saliva Cortisol,» Journal of The Electrochemical Society, (2014).
- [5] R. Martínez, M. T. Ramírez, and I. González, Electroanalysis, **10**, pp. 336-342, (1998).
- [6] G. M. Ramos, S. Corona, D. S. Guzmán, M.T. Ramírez, «Determinación de parámetros electroquímicos de la hidrocortisona en electrodos de pasta de carbono en presencia de dodecil sulfato de sodio» de SMEC, Chihuahua, (2020).

DIVISIÓN 3.

Electroquímica Molecular (EMB)

DESCARBOXILACIÓN DE FERROCENOCARBOXILATO USANDO 1,4-BENZOQUINONA COMO OXIDANTE Y SU APLICACIÓN EN EL GRAFTING QUÍMICO DE SUPERFICIES DE CARBÓN VÍTREO

J. I. Palacios Ramírez*, D.E. Ramírez Chan, R. Fragoso Soriano, F. J. González Bravo.

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360, CDMX, México

E-mail: jesusi.palacios@cinvestav.mx

RESUMEN

Un exceso de ácido ferrocenocarboxílico (FcCOOH) se adicionó a una solución de 1,4-benzoquinona (Q), cuyo pico reversible ($E^{0'} = -0.51$ V/SCE), se convirtió en uno químicamente irreversible. En este pico, el proceso global involucra la formación de hidroquinona (H_2Q), mediante una transferencia de dos electrones y dos protones. Al adicionar ferrocenocarboxilato ($FcCOO^-$), se observó que esta mezcla ternaria es inestable, ya que la 1,4-benzoquinona se consume debido al carácter reductor del $FcCOO^-$, que es la base conjugada del FcCOOH, lo que provoca un decaimiento en la intensidad del pico correspondiente. Este proceso tiene una cinética de transferencia electrónica homogénea lenta entre Q y $FcCOO^-$, con una constante de velocidad de segundo orden de $2.26 \times 10^{-3} M^{-1} s^{-1}$. Los radicales ferrocenilo (Fc^{\bullet}) generados en la mezcla ternaria permitieron modificar un electrodo, sin ninguna conexión eléctrica. Este electrodo modificado presentó una señal de adsorción reversible, con un potencial formal, cercano a especies de ferroceno interconectadas como el biferroceno y terferroceno. Con la integración del pico de oxidación, se calculó una concentración superficial de ferroceno que corresponde a un arreglo en multicapas.

Palabras Clave: Modificación covalente, modificación química, superficies de carbono, quinonas, película de ferroceno.

1. INTRODUCCIÓN

Las reacciones de reducción u oxidación de moléculas orgánicas pueden involucrar la ruptura de enlaces para la formación de radicales libres como intermediarios de gran reactividad, la cual permite la formación de enlaces covalentes con superficies de electrodos de carbono con una gran abundancia en átomos con hibridación sp^2 [1]. Este proceso de modificación electroquímica no solo se ha logrado sobre superficies de carbono, sino también sobre otros materiales conductores en diferentes condiciones [2, 3, 4]. De particular interés ha sido la modificación a partir de intermediarios paramagnéticos generados en una reacción química que no dependa del uso de una diferencia de potencial entre electrodos. Este tipo de modificación covalente o *grafting químico* ha sido principalmente explorado en el caso de la descomposición espontánea de los cationes de arildiazonio [5, 6, 7], aunque, otras reacciones también han sido documentadas. Por ejemplo, en el caso de aminas [8, 9], amoniaco [10], compuestos insaturados como alquenos y alquinos [11, 12, 13] y reacciones Diels-Alder [14, 15]. También existen otras metodologías en donde ocurre la descomposición de compuestos tipo alquil litio [16] o la descomposición de ácidos carboxílicos fuertes con su base conjugada [17]. Entre estas estrategias, la descomposición espontánea de cationes arildiazonio como método para modificar superficies de carbono y otros sustratos ha sido ampliamente estudiada [5, 18, 19, 20].

Debido a que la reacción de transferencia de electrón entre un oxidante y un reductor depende de la brecha entre sus potenciales de oxidación y reducción respectivamente, y de las energías libres de las reacciones químicas acopladas subsecuentes, se considera que una reacción de este tipo podría utilizarse para la generación de radicales libres que induzcan el proceso de modificación de algunas superficies de carbono. Por lo tanto, en este trabajo, se utilizó una mezcla de 1-4, benzoquinona (Q) como oxidante y al ferrocenocarboxilato ($FcCOO^-$) como reductor en acetonitrilo para la modificación química de superficies de carbón vítreo con moléculas de ferroceno.

Se ha observado que la 1-4, benzoquinona se reduce a la semiquinona ($Q\bullet-$) en presencia de ácidos carboxílicos, la cual es protonada para generar el radical $QH\bullet$. Al ser más fácilmente reducible que Q, se produce el anión QH^- , el cual se protona para formar finalmente la hidroquinona QH_2 [21]. Aunado a esto, un estudio previo demostró la capacidad reductora del

ferrocenocarboxilato, cuya oxidación provoca la formación del zwitterion Fc^+COO^- , que luego de una transferencia electrónica intramolecular, ocurre una ruptura homolítica de enlace C-C para producir CO_2 y un radical ferrocenilo Fc^\bullet [22].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Los reactivos utilizados adquiridos con Merck. Como disolvente y electrolito soporte se utilizaron acetonitrilo anhidro (99.8%) y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (98%). Este último fue recrystalizado en etanol y secado a 70°C durante toda una noche. El ácido ferrocenocarboxílico (97%) fue usado tal cual se recibió. El ferrocenocarboxilato de tetrabutilamonio se preparó neutralizando el correspondiente ácido con hidróxido de tetrabutilamonio 1 M en metanol. La 1,4-benzoquinona fue purificada por sublimación.

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos bajo una atmósfera de argón y a temperatura ambiente (25°C). Como electrodo de trabajo se utilizó un disco de carbón vítreo de 3 mm, el cual fue pulido con polvo de alúmina de 0.05 μm . Se utilizó una malla de platino como electrodo auxiliar y el electrodo de referencia fue un electrodo de Calomel Saturado (SCE), el cual fue conectado a través de un puente salino con acetonitrilo y *n*-BuNPF₆ 0.1 M. Los experimentos fueron realizados en un potenciostato Autolab 302N (Metrohm).

En este trabajo se modificaron una varilla de 10 mm de diámetro y un electrodo de 3 mm de diámetro, sumergiéndolos en una solución de acetonitrilo que contenía 1,4-benzoquinona 2 mM, ferrocenocarboxilato de tetrabutilamonio (4 mM) y ácido ferrocenocarboxílico (10 mM). Durante el tiempo de modificación (6 hrs.), se mantuvo agitación constante y bajo atmósfera inerte de argón. Después de la modificación, las superficies de carbono fueron enjuagadas con ultrasonido en acetonitrilo durante 10 minutos. El electrodo modificado fue usado en voltamperometría cíclica, mientras que la varilla de carbón vítreo modificada fue seccionada para obtener una muestra de 1 mm de espesor, la cual fue utilizada para la Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Las imágenes de AFM fueron tomadas por una Autosonda CP (ThermoMicroscopes, Veeco), en el modo contacto. Se utilizaron cantilevers de nitruro de silicio (MiKromash).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1a muestra el comportamiento voltamperométrico de la 1,4-benzoquinona (Q), la cual se caracteriza por dos pares de picos Ic-Ia ($E^{\circ'} = -0.51$ V/SCE) y IIc-IIa ($E^{\circ'} = -1.195$ V/SCE) que son electroquímicamente cuasi reversibles y están representados por las ecuaciones 1 y 2. En el pico Ic y IIc se generan respectivamente la semiquinona radical anión $Q^{\cdot-}$ y el dianión Q^{2-} [21].

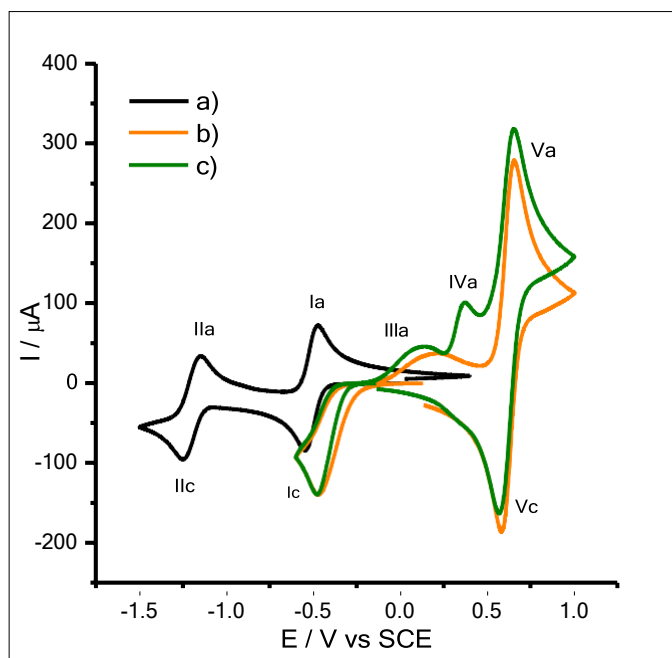
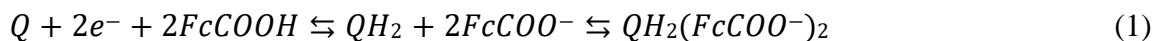


Figura 1. Voltamperometría cíclica en acetonitrilo + 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ a 0.1 Vs^{-1} . a) 1,4-benzoquinona 2 mM, b) 1,4-benzoquinona 2 mM + ácido ferrocenocarboxílico 10 mM, c) 1,4-benzoquinona 2 mM + ácido ferrocenocarboxílico 10 mM + ferrocenocarboxilato 4 mM

Cuando un exceso de ácido ferrocenocarboxílico (FcCOOH) se agrega a la solución (figura 1b), el pico Ic-Ia se vuelve químicamente irreversible con un $E_p = -0.469$ V V/SCE a 0.1 Vs^{-1} y corresponde a un proceso bielectrónico, en donde la hidroquinona (QH_2) y el ferrocenocarboxilato (FcCOO^-) se forman como productos. La hidroquinona, al ser un donador de protones, se une al carboxilato en un complejo de asociación $\text{QH}_2(\text{FcCOO}^-)_2$ por enlace de hidrógeno (ecuación 1). El exceso de ácido se determinó a partir de experimentos de titulación, en donde la intensidad del pico catódico Ic aumenta proporcionalmente con la concentración del ácido carboxílico hasta el punto en donde la corriente permanece constante.



Dicho complejo se oxida a un potencial cercano a 0.2 V/SCE, mientras que la hidroquinona libre se oxida a 1.029 V/SCE a 0.1 Vs^{-1} . Debido a esta asociación, el pico de oxidación es ancho (figura 1b) y puede ser evidencia de que este proceso de transferencia de electrón y protón podría ser concertado [23]. La posición de este pico es sensible a la concentración relativa del ácido carboxílico con respecto a la del carboxilato, lo que indica que la asociación carboxilato-ácido carboxílico compite con la asociación entre la hidroquinona y el ferrocenocarboxilato [24]. Los picos Va-Vc corresponden a la oxidación reversible del ácido ferrocenocarboxílico en exceso.

Al adicionar ferrocenocarboxilato a la mezcla de la 1,4-benzoquinona con el ácido ferrocenocarboxílico (figura 1c), se favorece la interacción entre la hidroquinona formada en el pico Ic y el carboxilato, provocando un desplazamiento en el pico IIIa. También se puede observar la aparición de un pico IVa en la figura 1c, el cual corresponde a la oxidación auto mediada y a la descarboxilación del ferrocenocarboxilato [22].

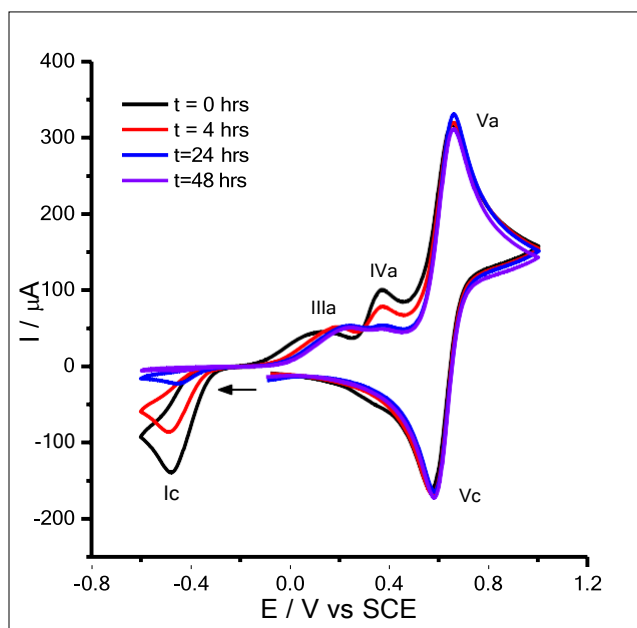
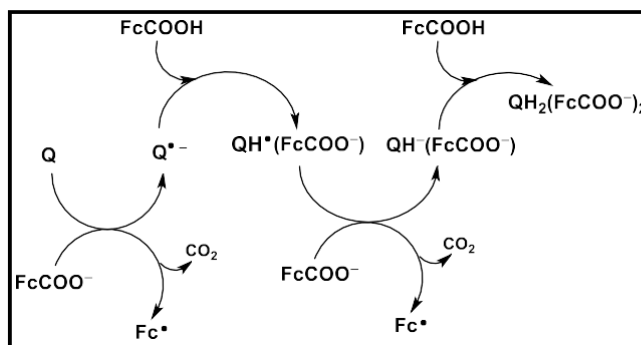


Figura 2. Dependencia en el tiempo de la voltamperometría cíclica del comportamiento de la mezcla ternaria de Q (2mM), FcCOOH (10 mM) y FcCOO⁻ (4 mM) en acetonitrilo a 0.1 Vs^{-1} .

Por otro lado, la figura 2 muestra el comportamiento voltamperométrico de una solución de 1,4-benzoquinona, ácido ferrocenocarboxílico y ferrocenocarboxilato, a una composición 2:10:4. Esta solución resultó ser inestable y, por lo tanto, el pico Ic fue monitoreado para evaluar el

consumo gradual de la 1,4-benzoquinona. Este comportamiento se puede atribuir a la capacidad del ácido ferrocenocarboxílico para reducir especies y al mismo tiempo fungir como un donador de protones [24, 25]. El mecanismo propuesto (Esquema 1) inicia con la transferencia de un electrón del FcCOO^- a la Q, formando el intermediario Fc^+COO^- y la semiquinona $\text{Q}^{\cdot-}$. El primer intermediario se propone considerando que el potencial del pico de oxidación del FcCOO^- ($E^{\circ'}=0.306$ V/SCE) se encuentra cercano al potencial formal del ferroceno (0.392 V/SCE). Además, su naturaleza química y electrónica le permitiría llevar a cabo, con relativa facilidad, una transferencia electrónica disociativa intramolecular y así formar el radical Fc^{\cdot} y CO_2 [26]. La formación del ferrocenilo podría provocar que este reaccione en solución o con la superficie de un substrato de carbono.



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la reducción homogénea de Q en presencia de FcCOO^- .

Por otro lado, la semiquinona $\text{Q}^{\cdot-}$ se protona muy rápido por la gran concentración de FcCOOH , y se forman QH^{\cdot} y FcCOO^- , que interaccionan para generar un complejo de asociación por enlace de hidrógeno $\text{QH}^{\cdot}(\text{FcCOO}^-)$. Debido a que QH^{\cdot} es más fácil de reducir que la quinona neutra, puede interactuar nuevamente con el FcCOO^- en una reacción redox para generar QH^- y posteriormente protonarse, formando así la QH_2 con la posibilidad de asociarse y obtener el complejo $\text{QH}_2(\text{FcCOO}^-)_2$. Esto se asume debido al hecho de que el pico IIIa se comporta de manera muy similar al caso reportado para complejos del tipo hidroquinona-acetato [24].

Se consideró como etapa de activación a la transferencia electrónica homogénea entre Q y FcCOO^- debido al lento decaimiento de la intensidad de pico Ic , por lo que se estudió como un modelo

cinético de segundo orden en donde se obtuvo una constante de transferencia electrónica homogénea de $2.26 \times 10^{-3} \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

La curva a de la figura 3 muestra el voltamperograma del sistema anterior, después de 48 horas en un barrido hacia oxidación y se puede observar que la presencia del pico IIIa concuerda con la formación del complejo $\text{QH}_2(\text{FCOO}^-)_2$ y con la atenuación del pico de oxidación del carboxilato (IVa) y su desplazamiento a potenciales más positivos.

Con el fin de poder observar un cambio en el comportamiento del voltamperograma y del complejo, se adicionó ácido hexafluorofosfórico para neutralizar al carboxilato asociado (curva b) y se identificó la desaparición de los picos IIIa y IVa, correspondientes a la oxidación del complejo y del FcCOO^- . Además, como producto de esta neutralización, se libera QH_2 quedando evidenciada por el pico VIa de la curva b, comparada con la curva d, perteneciente a la hidroquinona libre.

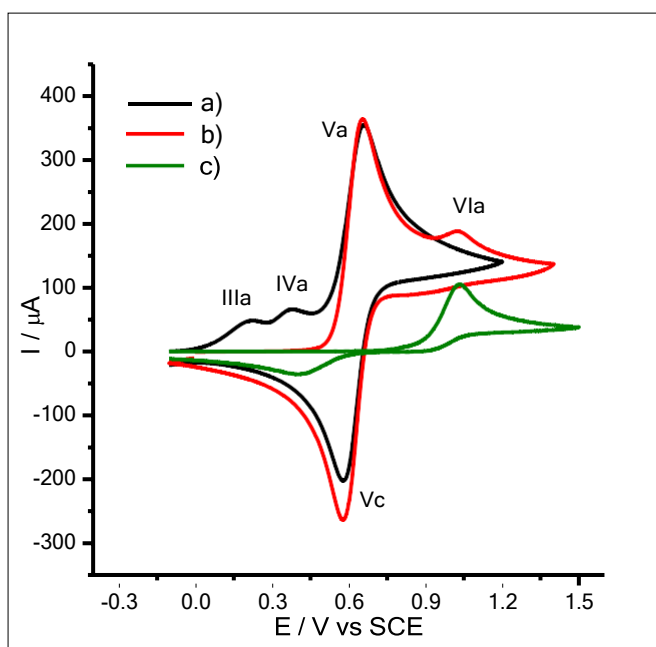


Figura 3. Voltamperometría cíclica en acetonitrilo + 0.1 M de $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ a 0.1 Vs^{-1} sobre carbón vítreo de: a) Mezcla: Q 2 mM + FcCOOH 10 mM + FcCOO^- 4 mM después de 48 h de reacción, b) en presencia de HPF_6 4 mM, c) hidroquinona 2 mM

Una manera de demostrar la existencia de radicales ferrocenilo en solución fue atrapándolos en una superficie de carbón. Para esto se sumergieron dos electrodos de carbono en una solución con 1,4-benzoquinona (2 mM), ácido ferrocenocarboxílico (10 mM) y ferrocenocarboxilato de

tetrabutilamonio (4mM) en acetonitrilo. Estos electrodos no se conectaron a ningún circuito eléctrico durante el tiempo de reacción. Estos electrodos se probaron a diferentes tiempos en voltamperometría cíclica (Figura 4). Después de seis horas de reacción, se observó un voltamperograma reversible, con una separación de picos de 6 mV, acorde al comportamiento de especies adsorbidas. Esta onda de adsorción presenta un potencial formal de 0.64 V/SCE, el cual es mayor que el del ferroceno en solución (0.425 V/SCE) y que se acerca a especies acopladas como el biferroceno ($E^{\circ}=0.66$ V) y el terferroceno ($E^{\circ}=0.68$ V) [27, 28]. A partir de la integración del pico de oxidación se pudo calcular una concentración superficial del ferroceno quimisorbido ($\Gamma_{\text{exp}}=3.02 \times 10^{-9}$ mol·cm⁻²) que resulta ser más alto que el valor teórico para una superficie cubierta por ferroceno e indica la formación de multicapas.

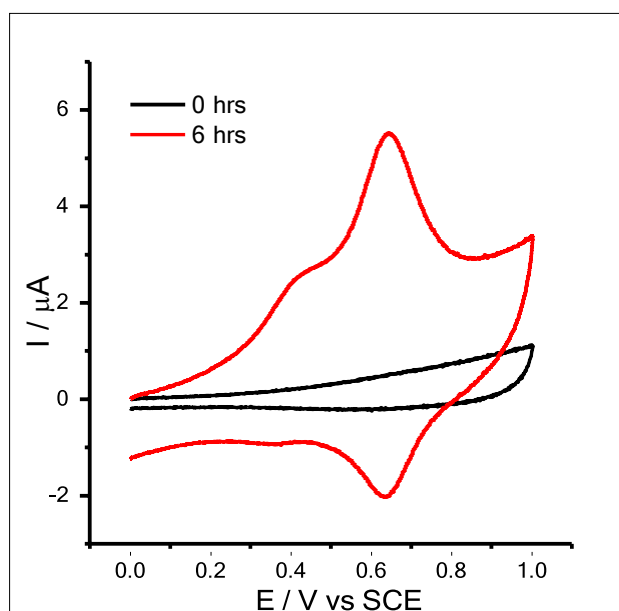


Figura 4. Voltamperometría cíclica en acetonitrilo + 0.1M *n*-Bu₄NPF₆ a 0.1 Vs⁻¹, sobre diferentes electrodos de carbón vítreo de 3 mm de diámetro. A) En un electrodo a t=0 hrs. B) Electrodo modificado durante 6 hrs. La solución utilizada para modificar los electrodos contenía 1,4-benzoquinona (2mM), ferrocenocarboxilato (4 mM) y ácido ferrocenocarboxílico (10mM), en acetonitrilo.

La película en la placa de carbón vítreo químicamente modificada con la mezcla ternaria pudo ser observada por AFM (Figura 5). Esta imagen demuestra la presencia de montículos sobre la superficie de carbón vítreo pulida y presenta una película delgada con una altura promedio de 47.8

nm. Lo que nos dice que el número de capas de ferroceno podría aumentar conforme se emplea un mayor tiempo de reacción, lo que daría lugar a una película con un aumento en la capacidad de almacenamiento de carga.

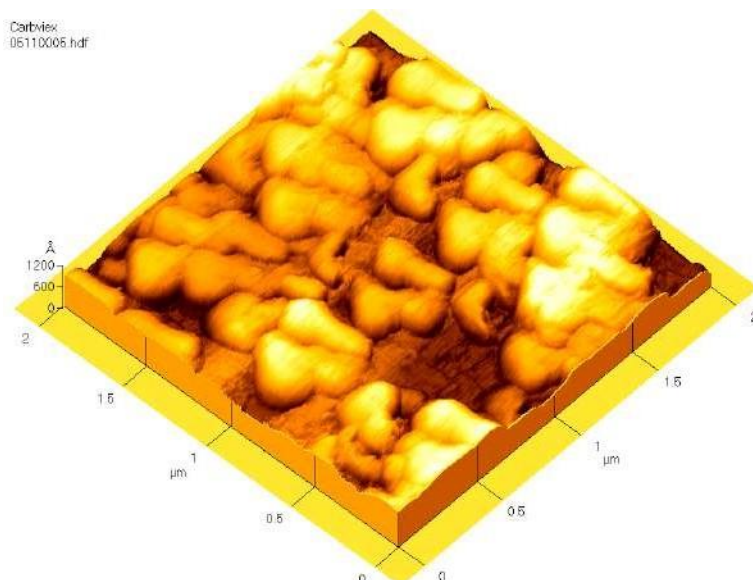


Figura 5. Microscopía de Fuerza Atómica del disco de carbón vítreo químicamente modificado por 6 horas en una solución de 1,4-benzoquinona (2mM), ferrocenocarboxilato (4 mM) y ácido ferrocenocarboxílico (10mM).

4. CONCLUSIONES

Se consideró que las quinonas son reducidas a sus respectivas hidroquinonas en presencia de un donador de protones, mientras que los carboxilatos son oxidados a dióxido de carbono y radicales libres. En conjunto, estas dos reacciones pueden ser usadas para una reacción de *grafting químico* sobre superficies de carbono. Se propone un comportamiento oxidante de la 1,4-benzoquinona, mientras que el ferrocenocarboxilato actúa como reductor en un exceso de ácido ferrocenocarboxílico como donador de protones. La formación de radicales ferrocenilo durante esta reacción redox permitió la modificación de superficies de carbono, demostrando por experimentos de voltamperometría cíclica, un comportamiento reversible en una escala de potencial que condujo a la propuesta de un acoplamiento de moléculas de ferroceno en la película formada. La Microscopía de Fuerza Atómica confirmó la formación de esta película.

5. AGRADECIMIENTOS

Jesús Israel Palacios Ramírez y Daniel Enrique Ramírez Chan externan su gratitud a al CONACyT por el apoyo financiero otorgado a través de su beca de doctorado.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Barriere y A. J. Downard, *J. Solid State Electrochem.*, **12**, 1231, (2008).
- [2] A. Downard, *Electroanalysis*, **12**, 1085 (2000).
- [3] D. Bélanger y J. Pinson, *Chem. Soc. Rev.*, **40**, 3995, (2011).
- [4] J. Pinson y F. I. Podvorica, *Curr. Opinion Electrochem.*, **24**, 44, (2020).
- [5] A. Adenier, E. Cabet-Deliry, A. Chaussé, S. Griveau, F. Mercier, J. Pinson y C. Vautrin-UI, *Chem. Mater.*, **17**, 491, (2005).
- [6] J. Lehr, B. E. Williamson y A. J. Downard, *J. Phys. Chem. C*, **115**, 6629, (2011).
- [7] D. R. Jayasundara, R. J. Cullen y P. E. Colavita, *Chem. Mater*, **25**, 1144, (2013).
- [8] D. A. Buttry, J. C. M. Peng, J. B. Donnet y S. Rebouillat, *Carbon*, **37**, 1929, (1999).
- [9] I. P. J. Gallardo y N. Vilá, *J. Phys. Chem. B*, **110**, 19521, (2006).
- [10] A. Anne, B. Blanc, M. J. y J. M. Savéant, *Langmuir*, **14**, 2368, (1998).
- [11] Y. Zhang, A. A. Tamijani, M. E. Taylor, B. Zhi, C. L. Hynes, S. E. Mason y R. J. Hamers, *J. Am. Chem. Soc.*, **141**, 8277, (2019).
- [12] S. Ababou-Girard, H. Sabbah, B. Fabre, K. Zellama, F. Solal y C. Godet, *J. Phys. Chem. C*, **111**, 3099, (2007).
- [13] S. Ssenyange, F. Anariba, D. F. Bocian y R. L. McCreery, *Langmuir*, **21**, 11105, (2005).
- [14] W. N. Al-Dine, A. Mehdi, I. BouMalham, Z. Herro, A. Vioux, N. Brun y O. Fontaine, *ACS Omega*, **4**, 20540, (2019).
- [15] A. K. Farquhar, C. M. Fitchett, H. M. Dykstra, M. R. Waterland, P. A. Brooksby y A. J. Downard, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **8**, 23389, (2016).
- [16] M. V. Sheridan, K. Lam y W. E. Geiger, *Electrochem. Commun.*, **52**, 63, (2015).
- [17] V. Ramírez-Delgado, A. Méndez-Albores, A. Galano y F. J. González, *Electrochim. Acta*, **245**, 472, (2017).
- [18] P. Actis, G. Caulliez, G. Shul, M. Opallo, M. Mermoux, B. Marcus, R. Boukherroub y S. Szunerits, *Langmuir*, **24**, 6327, (2008).
- [19] J. Liu, M. R. Zubiri, B. Vigolo, M. Dossot, B. Humbert, Y. Fort y E. McRae, *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **7**, 3519, (2007).
- [20] D. Kosynkin, m. Bockman y J. K. Kochi, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 4846, (1997).

- [21] B. R. Eggins y J. Q. Chambers, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 186, (1970).
- [22] L. S. Hernández-Muñoz, M. A. González-Fuentes, B. R. Díaz-Sánchez, R. Fragoso-Soriano, C. Vázquez-López y F. J. González, *Electrochim. Acta.*, **63**, 287, (2012).
- [23] C. Constantine, M. Robert y J. M. Savéant, *Acc. Chem. Res.*, **43**, 1019, (2010).
- [24] P. D. Astudillo, J. Tiburcio y F. J. González, *J. Electroanal. Chem.*, **604**, 57, (2007).
- [25] B. D. A. Shennan, D. Berheci, J. L. Crompton, T. A. Davison, J. L. Field, B. A. Williams y D. J. Dixon, *Chem. Soc. Rev.*, **51**, 5878, (2022).
- [26] C. P. Andrieux, F. González y J. M. Savéant, *J. Electroanal. Chem.*, **498**, 171, (2001).
- [27] K. Seo, I. C. Jeon y D. J. Yoo, *Langmuir*, **20**, 4147, (2004).
- [28] N. Camire, U. T. Mueller-Westehoff y W. E. Geiger, *J. Organomet. Chem.*, **637**, 823, (2001).

EFFECTO DEL O₂ DURANTE LA REDUCCION ELECTROQUÍMICA DE DERIVADOS QUINONICOS EN ACETONITRILO.

E. J. Soriano-Castillo¹, G. Rocha-Ortiz¹, M. Salas-Reyes², P. D. Astudillo-Sánchez^{1*}

¹Centro Universitario de Tonalá. Universidad de Guadalajara. Av. Nvo. Periférico. No. 555. Ejido
Sn. José Tateposco. CP. 45425, Tonalá, Jalisco México.

²Unidad de Servicios de Apoyo en Resolución Analítica. Universidad Veracruzana. Luis
Castelazo Ayala, S/N CP 911190, Xalapa, Veracruz, México.

E-mail: pablo.astudillo@cutonala.udg.mx

RESUMEN

Las quinonas son compuestos cuyas propiedades químicas y físicas resultan interesantes ya que algunas de ellas desempeñan procesos de transporte de carga en los sistemas biológicos. En éste trabajo, se analiza la reducción voltamperométrica de la duroquinona (DQ) y menadiona (MQ) en presencia de oxígeno durante la cual se logra evidenciar la ocurrencia de una reacción homogénea de transferencia de electrón (RHTE) entre los aniones electrogenerados con el oxígeno molecular. Asimismo, se llevaron a cabo electrólisis a potencial controlado tanto de las quinonas así como del oxígeno molecular, adicionando posteriormente las especies neutras de oxígeno molecular y las quinonas, respectivamente. Los cambios de coloración de la solución (la DQ y la MQ, así como los respectivos aniones, poseen colores específicos) evidenciaron la ocurrencia del proceso RHTE entre las especies quinónicas y de oxígeno molecular de manera reversible.

Palabras Clave: Duroquinona, Menadiona, Voltamperometria, Catalisis, Oxigeno

1. INTRODUCCIÓN

Es bien sabido que las propiedades redox de las quinonas les confiere a dichos compuestos tener la capacidad como acarreadores de carga en procesos biológicos donde se llevan a cabo reacciones químicas de conversión de energía. Además, dependiendo de la estructura molecular, dichas quinonas pueden tener efectos biológicos interesantes, sobre todo desde el punto de vista farmacológico, utilizándose algunas de ellas como vitaminas o como medicamentos [1-3]. Debido a lo anterior, desde hace unas décadas se han llevado a cabo muchos estudios electroquímicos en estos compuestos no sólo por su amplia distribución en la naturaleza sino que además por el hecho de que algunos derivados quinónicos participan como transportadores de electrones y protones, como ya ha sido mencionado anteriormente [4,5]. En el caso de la duroquinona (DQ), o también conocida como 2,3,5,6 metil, 1,4 benzo-quinona (**Figura 1-a**), ésta juega un papel importante en la transferencia de energía en la fotosíntesis y en algunos otros procesos fisiológicos, donde DQ es un fotosensibilizador común [6]. De igual manera, la menadiona (MD; 2-metil-1,4-naftoquinona) (**Figura 1-b**) o también conocida como vitamina K₃, presenta varias actividades biológicas importantes, entre ellas en la respiración celular y como transportador de electrones, además de participar como uno de los componentes en el proceso de la fotosíntesis [1,7].

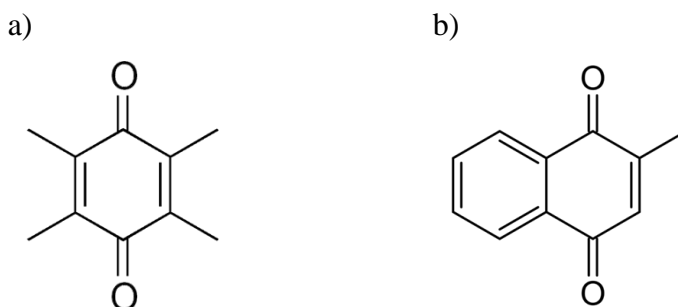


Figura 1. Estructura de DQ y MD.

En la actualidad, en nuestro grupo de investigación se ha evidenciado la participación de los aniones generados durante la reducción catódica de algunos derivados quinónicos en procesos de transferencia de carga (TE), particularmente cuando se encuentra presente el oxígeno molecular y todos los componentes se encuentran en solución [5]. En este sentido, se destaca la participación de los derivados quinónicos a base de antraquinona (AQ), como el rojo disperso 60

(RD60) por ejemplo, así como la misma AQ, durante la reducción electroquímica en presencia de oxígeno molecular.

De esta forma, considerando las propiedades redox de la DQ y la MQ y la participación que tienen como componentes en procesos biológicos de importancia, en éste trabajo se estudia la reducción electroquímica de dichas quinonas, particularmente el efecto que tiene el oxígeno molecular durante la reducción electroquímica de éstos compuestos en el mecanismo de reacción global. Dicho efecto se ha evidenciado en la literatura que corresponde a la ocurrencia de un proceso de RHTE en donde los aniones obtenidos electroquímicamente tienen la capacidad de transferir el electrón excedente al oxígeno molecular neutro. Este proceso consiste en la presencia de un par redox P, el cual puede experimentar una reacción redox a nivel de electrodo para desencadenar el intermediario R^{\bullet} (**Esquema 1 – (1)**); así como la presencia de un sustrato A que puede seguir una reacción redox para producir el intermediario B^{\bullet} (**Esquema 1-(2)**). Cuando ambas sustancias están presentes en una solución, es viable que se genere un proceso homogéneo de transferencia de electrón, donde el intermediario R^{\bullet} puede reaccionar con el sustrato A que se encuentra presente en la solución para regenerar el material inicial P y obtener el producto B^{\bullet} (**Esquema 1 –(3)**)[5].



Esquema 1. Esquema de reacción de una reacción redox homogénea (RHTE)

Este proceso al parecer ocurre de manera reversible, por lo que la especie aniónica del oxígeno molecular también es capaz de transferir el electrón excedente a las especies neutras de las quinonas. Lo anterior permite establecer algunas perspectivas en las propiedades redox de estos compuestos, entre ellas la utilización de sus derivados para el diseño de sensores electroquímicos para detectar oxígeno molecular, o bien para acoplar los aniones a reacciones RHTE con el fin de activar procesos de transferencia de carga en dispositivos de conversión de energía [8].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Reactivos

Se empleó 2,3,5,6 - tetrametil- 1,4 - benzoquinona (Duroquinona) 97 % y 2 – metil -1,4 - naftoquinona (Menadiona) 98% como reactivos de estudio; el electrolito soporte ocupado es tetrabutilamonio hexafluorofosfato (Bu_4NPF_6), todos obtenidos de Sigma-Aldrich.

2.1.2. Sistema Electroquímico

La voltamperometría cíclica se realizó utilizando un arreglo de celda de 3 electrodos, utilizando un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, un alambre de platino como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia. Se inyectó oxígeno molecular en las soluciones de trabajo usando aire comprimido. La electrólisis fue realizada a concentración de 1.7 mM y en solución saturada de O_2 señalada en la literatura [9] y utilizando un potenciostato VoltaLab40 de Radiometer con un arreglo de celda de 3 electrodos, usando fibras de carbono y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

418

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se obtuvo la respuesta voltamperométrica de DQ y menadiona MD, donde se observan, en ambos casos, dos señales ($\text{I-I}'$ y $\text{II-II}'$) correspondientes a la transferencia sucesiva de un electrón, siendo característico para compuestos que poseen la unidad quinónica en su estructura molecular [10,11]. (**Figura 2.**)

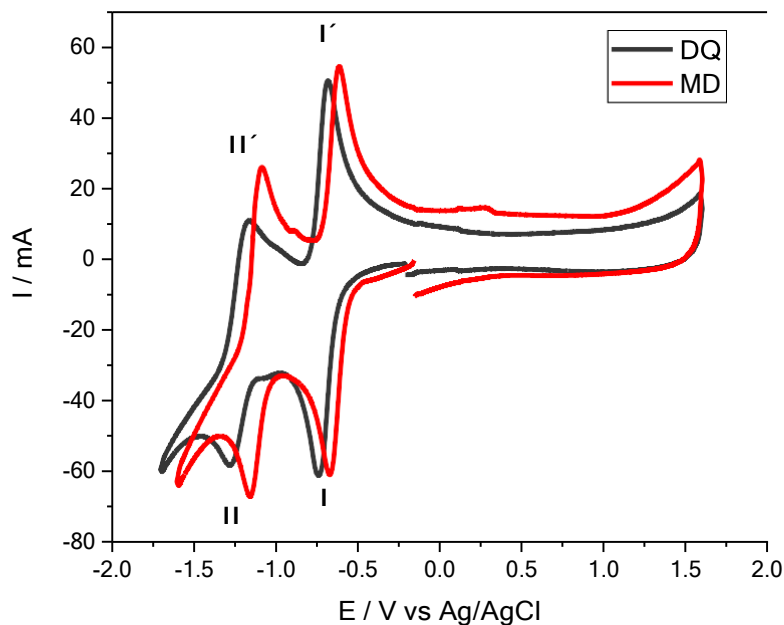


Figura 2. Respuesta voltamperométrica en Acetonitrilo + 0.1 M Bu_4NPF_6 de Duroquinona (DQ) y Menadiona (MD) a 1.7 mM, velocidad de barrido de 0.1 V/s y temperatura ambiente.

Posteriormente, se procedió a saturar con oxígeno molecular las soluciones de trabajo con DQ y MQ usando aire comprimido, esto debido a la evidencia reportada de la ocurrencia de un proceso RHTE entre los aniones radicales de las quinonas con oxígeno molecular. Cabe mencionar, que de acuerdo a la literatura, este proceso ha sido evidenciado utilizando derivados de antraquinona, los cuales incluso han sido utilizados para llevar a cabo la reducción mediada del oxígeno molecular [5]. En este caso, se logró evidenciar dicho proceso con DQ y MQ al observarse en la respuesta voltamperométrica la pérdida de la reversibilidad de los picos I-I' tanto de la quinona y del oxígeno molecular, así como un incremento en la corriente pico I (**Figura 3**). Lo anterior pone de manifiesto que los cambios observados en la onda voltamperométrica se deben principalmente a la ocurrencia de una reacción homogénea acoplada que utiliza los aniones radicales electrogenerados en donde se obtienen como producto las quinonas neutras sobre la superficie del electrodo [12]. Asimismo, se logra restablecer la reversibilidad de la onda de reducción I-I' de las quinonas al purgar con nitrógeno la solución de trabajo, removiendo por completo el oxígeno molecular del medio. Esta última observación respalda significativamente el efecto del oxígeno molecular en el proceso de reducción electroquímica de estas quinonas.

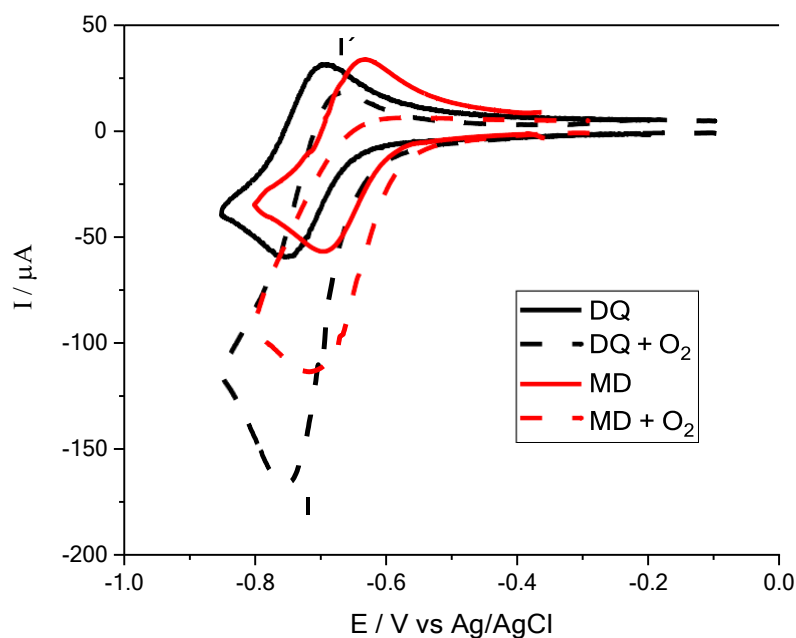


Figura 3. Respuesta voltamperométrica en Acetonitrilo + 0.1 M Bu₄NPF₆ de Duroquinona (DQ) y Menadiona (MD); además de su respectiva respuesta voltamperométrica en presencia de oxígeno a saturación; a 1.7 mM, velocidad de barrido de 0.1 V/s y temperatura ambiente.

De igual manera la interacción entre las quinonas y el oxígeno también se examinó haciendo reaccionar los aniones radicales de DQ y MQ obtenidos mediante electrolisis a potencial controlado con O₂, observando un cambio de coloración tanto de DQ como de MD. Este cambio de coloración sugiere el consumo parcial del anión radical quinónico electro-generado y la formación parcial de la especie neutra evidenciando el proceso de RHTE (**Figura 5**). Los cambios en la coloración observados también sugieren que el proceso RHTE alcanza un equilibrio químico en las soluciones de trabajo.

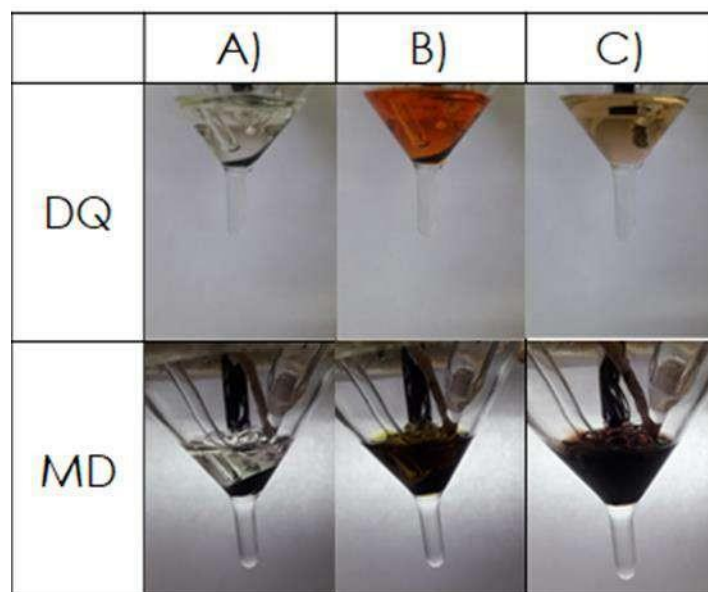


Figura 5. Duroquinona (DQ) y Menadiona (MD) en Acetonitrilo + 0.1 M Bu₄NPF₆ respectivamente; A) Estado Neutro B) especie electrogenerada C) en presencia de oxígeno a saturación; a 1.7 mM .

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró evidenciar la ocurrencia de un proceso RHTE en derivados de naftoquinonas (MQ) y de benzoquinonas (DQ) cuando existe oxígeno molecular en soluciones de acetonitrilo. Los cambios registrados en el comportamiento voltamperométrico durante la reducción catódica de dichas quinonas, evidenciaron la ocurrencia de una reacción homogénea acoplada que sugiere la ocurrencia de este proceso de RHTE. El restablecimiento de la reversibilidad en las ondas voltamperométricas de reducción de las quinonas cuando se remueve el oxígeno molecular del medio, sugiere que dicho proceso requiere de la presencia de oxígeno molecular. Además, se llevó a cabo la obtención de los aniones radicales electrogenerados a potencial controlado y saturando las soluciones de trabajo con oxígeno molecular. Los cambios en la coloración en las soluciones de trabajo conteniendo los aniones radicales de las quinonas en presencia de oxígeno molecular, también sugiere la ocurrencia de un proceso RHTE que involucra la participación de éste último, el cual ocurre de manera reversible.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece el apoyo por parte de la beca de posgrado otorgado por Conacyt, número de apoyo 791299. P.D.A.S. agradece el apoyo del programa institucional PROESDE de la Universidad de Guadalajara.

6. REFERENCIAS

- [1] F. J. González, Cyclic Voltammetry of Two Analogue K-Group Vitamin Compounds in Dimethylsulfoxide, *Electroanalysis*, 10, No. 9, 638-642, (1998).
- [2] G. Lenaz & M. L. Genova, Quinones, *Reference Module in Biomedical Sciences*, 2013, 722-729, (2013).
- [3] P. D. Astudillo, J. Tiburcio & F. J. González, The role of acids and bases on the electrochemical oxidation of hydroquinone: Hydrogen bonding interactions in acetonitrile, *Electroanal. Chem.* 604, 57, (2007).
- [4] J. Q. Chambers, *Electrochemistry of quinones*, pp 719-759, Wiley, New York, USA (1988).
- [5] G. Rocha-Ortiz, M. E. Tessensohn, M. Salas-Reyes, R. Flores-Moreno, R. D. Webster & P. D. Astudillo-Sánchez, Homogeneous electron-transfer reaction between anionic species of anthraquinone derivatives and molecular oxygen in acetonitrile solutions: Electrochemical properties of disperse red 60, *Electrochimica Acta*, 354, 136601, (2020).
- [6] L. Zhang, S. Zhou, G. Zhu, X. Wang, Z. Cui & X. Xu, Effect of N-butyl-pyridinium bis(trifluoromethyl sulfonyl)imide on the photoinduced electron transfer between duroquinone and amines, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 272, 625-630, (2018).
- [7] O. Hakli, C. Karapire, Y. Posokhov & S. Icli, A study on photophysical properties of some Vitamin K3 derivatives, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 162, 283–288, (2004).
- [8] C. E. Barrera-Díaz, *Electrochemical Applications to Wastewater Treatment*, Chapter 10, Reverté, Barcelona, (2014).
- [9] P. S. Singh & D. H. Evans, Study of the electrochemical reduction of dioxygen in acetonitrile in the presence of weak acids, *Journal of Physical Chemistry. B* 110 (1), 637, (2006).

- [10] N. Gamboa-Valero, P. D. Astudillo, M. A. González-Fuentes, M. A. Leyva, M. J. Rosales-Hoz & F. J. González, Hydrogen bonding complexes in the quinone-hydroquinone system and the transition to a reversible two-electron transfer mechanism, *Electrochim. Acta*, 188, 602,(2016)
- [11] P. S. Guin, S. Das & P. C. Mandal, Electrochemical Reduction of Quinones in Different Media: A Review, *Int. J. Electrochem.*, 22, (2011).
- [12] J. M. Savéant, Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry, Second edition, Wiley-Interscience, New Jersey (2019).

ESTUDIO DE LA BIODEGRADABILIDAD Y BIOCOPATIBILIDAD DE ANDAMIOS BASE PVA/SA CON CÉLULAS HACAT MEDIANTE EIS

A. Soto-Quintero^{1*}, P. González-Alva², A. Covelo-Villar¹, M.A. Hernández-Gallegos^{1*}

¹Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados (CENISA-DIMEI), Facultad de Ingeniería, UNAM, 04510, CDMX, México

²Laboratorio de Bioingeniería de Tejidos, Facultad de Odontología, UNAM, 04510, CDMX, México

E-mail: albanelly.sotoq@gmail.com

RESUMEN

El desarrollo de andamios adecuados para la bio-fabricación requieren propiedades estructurales que proporcionen microambientes óptimos que promuevan la integración, la adhesión y crecimiento celular. Asimismo, deben tener características de biodegradabilidad y biocompatibilidad para que, una vez cumplida su función, pueda ser eliminado del sitio de acción. El presente trabajo se centra en el análisis y la correlación entre las propiedades morfológicas, hidrofílicas, de biodegradación y biocompatibilidad de andamios a base de poli (vinil alcohol)/alginato de sodio (PVA/SA). Este estudio demuestra que estas características dependen de la variación de la concentración de SA empleado (3,5, 4,0 y 5,0 wt%). Se determinó una mayor degradación a mayor grado de SA. El análisis morfológico mediante SEM confirma un cambio en la estructura fibrilar del andamio después del proceso de degradación. La formación de grupos hidrofílicos se confirmó mediante FTIR y el grado hidrofílico se midió por ángulo de contacto. Adicionalmente, se determinó que la pérdida de masa (estudio de degradación in vitro) se correlacionó con las propiedades dieléctricas (evaluación por espectroscopía de impedancia electroquímica) de los andamios durante el período de exposición (90 días de inmersión a pH 7 y 37°C); la resistencia de los andamios disminuyó con el tiempo. El sistema PVA/SA 4,0 mostró el valor de capacitancia más bajo ($1,5 \cdot 10^{-5}$ F) y el comportamiento de resistencia más alto ($4,6106 \text{ ohm}\cdot\text{cm}^2$) entre todas las concentraciones. Todas las condiciones experimentales presentan biocompatibilidad, sin embargo, se observó que una mayor rugosidad de los andamios promovió

una mayor proliferación y adhesión de las células HaCat, como en el observado en el sistema PVA/SA 4,0 (1422 nm Ra). Las características de biodegradabilidad y biocompatibilidad obtenidas en los andamios PVA/SA los convierte en potenciales candidatos para aplicaciones de injerto biomédico temporal y estrategias de regeneración de tejido.

Palabras Clave: Biodegradabilidad, Biocompatibilidad, Andamios nanofibrilares

1. INTRODUCCIÓN

Las nanofibras poliméricas biodegradables se han convertido en un candidato atractivo como material de andamiaje para la ingeniería de tejidos debido a su estructura biomimética, que se asemeja físicamente a la matriz extracelular nativa.[1] Las propiedades fisicoquímicas como la topografía de la superficie, la hidrofilia y la funcionalidad del material estructurado influyen en la cinética de degradación optimizando su capacidad de andamiaje.[2] El presente trabajo se centra en el análisis y la correlación entre las propiedades de biodegradación y biocompatibilidad de andamios a base de poli (alcohol vinílico) (PVA)/Alginato de sodio (SA) reticuladas (CaCl_2) y cargadas con una línea celular de queratinocitos humanos (HaCaT). Este estudio busca establecer que las propiedades fisicoquímicas de los andamios fabricados proporcionen un soporte de crecimiento apropiado a la vez que se degraden a un ritmo controlado a medida que son reemplazadas por tejido nuevo.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

Poli(alcohol vinílico) (PVA) (M_w 89,000-98,000, 99+% hidrolizado) (CAS:9002-89-5) y alginato de sodio (SA) (CAS:9005-38-3) fueron adquiridos de Sigma-Aldrich y se usaron de acuerdo con las instrucciones del fabricante.

2.2. Fabricación de andamios

Los andamios nanofibrilares se prepararon mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, se disolvieron en agua bidestilada 10 wt% de PVA (a 70 °C, durante 6 h a reflujo) y por otro lado 3,5 wt%, 4,0 wt% y 5,0 wt% de SA (a temperatura ambiente durante 48 h). Posteriormente, las soluciones de PVA y SA se mezclaron en una proporción 1:1 para cada concentración de SA. La solución final para cada mezcla PVA/SA 3.5, PVA/SA 4.0 y PVA/SA 5.0 se agitó a temperatura ambiente durante 24 h. En segundo lugar, se llevó a cabo el proceso de electrohilado y reticulado de los andamios. Los parámetros de electrohilado se ajustaron utilizando un voltaje de 15-20 kV, una velocidad de flujo de 10-15 $\mu\text{L}/\text{min}$ y una distancia entre

punta y colector de 10-15 cm. Los andamios se electrohilaron en un electrodo EIS serigrafiado (para mediciones EIS) o en papel encerado (para estudios de degradación *in vitro* y ensayos biológicos) unidos a un colector metálico (aluminio) conectado a tierra. En tercer lugar, los andamios nanofibrosos se entrecruzaron sumergiéndolos en una solución de CaCl_2 (2 wt%) durante 2 h. Finalmente, las redes semiinterpenetradas formadas se enjuagaron al menos dos veces.

2.3. Estudio de degradación *in vitro* y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

El análisis de degradación *in vitro* de los andamios se llevó a cabo mediante incubación de las membranas en una solución de tampón fisiológica que se reemplazó cada semana durante 90 días, almacenadas en una estufa a 37 °C. Para realizar el experimento se utilizaron membranas de tamaño 1 cm² para cada formulación, las cuales se pesaron antes y después la incubación. La degradación se siguió mediante el registro del peso, retirando los andamios de la solución a diferentes intervalos de tiempo y secados en un desecador para eliminar la humedad. Adicionalmente se registró la degradación de andamios incubados en agua destilada bajo las mismas condiciones.

El análisis de degradación mediante evaluación electroquímica se realizó bajo las mismas condiciones de inmersión del estudio *in vitro*. Se realizó la medición EIS de electrodos serigrafiados de platino recubiertos de nanofibras de PVA/SA con un área circular expuesta de 4 mm² a una frecuencia de 10⁶ hasta 10⁻² Hz, 10 puntos por década y una señal senoidal con una amplitud de 10 mV en un potencial de circuito abierto. Se realizaron tres mediciones por concentración para evaluar la reproducibilidad.

2.4. Estudio de biocompatibilidad de los andamios

Se realizaron ensayos biológicos para evaluar la respuesta de adhesión, proliferación y biocompatibilidad celular del material hilado de nanofibras de PVA/SA utilizando queratinocitos humanos (HaCaT). Brevemente, las células HaCaT se cultivaron en (medio Eagle modificado por Dulbecco/Ham's F12 (DMEM/Ham's F12, Caisson, DFL14, Smithfield, EE. UU.) suplementado con suero bovino fetal al 15 %v/v (FBS, Biowest, BIO-S1480, Francia),

Penicilina/Estreptomycin/Fungizona al 1% (AAs, Biowest, MS005Q1021, EE. UU.), e incubados a 37 °C, CO₂ al 5% (incubadora New Brunswick, Galaxy 14S, Eppendorf, EE. UU.) hasta una confluencia del 80%, y se utilizaron después del segundo o tercer pase. La proliferación de células HaCat se evaluó mediante el ensayo bioquímico de resazurina. Las células se sembraron en andamios de PVA/SA 3,5, 4,0 y 5,0 wt% a una densidad de 5×10^4 células/mL, y los resultados se compararon con placas de cultivo celular de plástico como control. Se permitió que las células HaCat se adhirieran en condiciones de cultivo estándar durante 1, 3, 5 y 7 días. Todos los experimentos se realizaron por triplicado con tres repeticiones cada vez (n = 9 por cada grupo).

2.5 Caracterización de los andamios.

Caracterización química por FTIR de los andamios antes y después del proceso de entrecruzamiento. La morfología de los andamios después del proceso de degradación *in vitro* se caracterizó a través de un microscopio electrónico de barrido de emisiones de campo (FE SEM) (JSM-7610F). Las propiedades hidrofílicas de los andamios se determinaron utilizando la técnica de ángulo de contacto con el agua usando un aparato See-System-E (Advex Instruments). Se realizaron tres mediciones en cada muestra para garantizar los criterios de reproducibilidad. Los valores de rugosidad de los andamios se obtuvieron mediante un análisis por microscopía de fuerza atómica (AFM). Los patrones de proliferación celular se visualizaron con tinción vital con diacetato de fluoresceína (Calcein-AM, CMFDA, Sigma, EE. UU., Cat. C7025) y se observaron con una longitud de onda de excitación de filtro de 485 nm con un microscopio fluorescente AmScope.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1A muestra el espectro IR de la serie de andamios entrecruzados PVA/SA (3,5, 4.0 y 5.0 wt%) con CaCl₂. La banda ancha centrada entre 3229 a 3289 cm⁻¹ (3.5 < 4.0 < 5.0 wt% de SA) corresponde a la vibración de estiramiento de los grupos hidroxilo (-OH) de los enlaces hidrógeno intermoleculares e intramoleculares. La presencia de los picos intensos entre 1610 y 1414 cm⁻¹ se asigna a la vibración de grupos carboxilo, los cuales confirman la interacción entre sí de grupos -OH y -COO formando grupos funcionales hidrofílicos y la formación de una estructura semiinterpenetrada (IPN).[3] Las bandas observadas entre 2919 – 2915 cm⁻¹ (3.5 < 4.0

< 5.0 wt% de SA) corresponde a la vibración de los grupos -CH. Los picos a 893 cm^{-1} indican la presencia de enlaces O-Na en el radical -COONa del alginato de sodio. La banda observada a 1049 cm^{-1} se asigna al estiramiento de los grupos C-O-C del SA. El análisis IR confirma la formación de grupos funcionales hidrofílicos formados a través de la fuerza electrostática entre los enlaces de hidrógeno. La figura 1B representa las diferencias en el espectro de la muestra PVA/SA 4.0 antes y después del proceso de entrecruzamiento. Se observa un desplazamiento a longitudes de onda más baja en el pico asignado al grupo -OH de 3286 cm^{-1} a 3229 cm^{-1} , el cual confirma la participación de grupos -OH en el proceso de entrecruzamiento. Este evento también se observa en los picos de los grupos C-H a 2940 cm^{-1} y 2917 cm^{-1} . Por lo tanto, el proceso de entrecruzamiento forma una estructura de red polimérica (IPN) mediante la quelación de unidades G de SA y los grupos Ca^{2+} , y la formación de enlaces de hidrógeno en presencia del PVA. Por otro lado, también se forman enlaces iónicos entre los grupos COO- del SA y los iones de Ca^{2+} . [4-5]

La Figura 1C muestra la morfología de los andamios después del proceso de degradación *in vitro*. Las micrografías de SEM confirman que la concentración de SA produce cambios en la morfología y estructura del material. Un mayor grado de SA induce una mayor degradación como lo confirman los valores de degradación *in vitro* obtenidos (Tabla 1). Debido que el andamio PVA/SA 3,5 es el que presenta el menor porcentaje de degradación, en su morfología después de la degradación es la única muestra que hasta los 90 días bajo estudio aún conserva una estructura mayormente fibrilar comparada con los andamios PVA/SA 4.0 y PVA/SA 5.0, donde la estructura fibrilar es menos notoria. Este comportamiento se debe al mayor porcentaje de degradación en el que las fibras sufren un proceso de hidrólisis y depolimerización que provoca una morfología aglomerada entre las fibras y un encogimiento de la porosidad intrínseca del material después del análisis. Este último comportamiento se debe quizás a un cambio en su estructura cristalina que vuelve al material mucho más frágil después de un proceso de degradación por inmersión. La hidrofiliidad de los andamios también está relacionada con la degradación, según lo observado en la figura C, la muestra mayormente hidrófila (PVA/SA 3.5 ($65.16 \pm 0.51^\circ$)) presenta menor porcentaje de degradación (41 %), mientras que las muestras PVA/SA (4.0 y 5.0) con un ángulo de contacto muy parecido ($79.2 \pm 2.34^\circ$ y $79.97 \pm 0.21^\circ$) tienen un porcentaje de degradación muy cercano en el tiempo (47% y 49%). Según lo

observado, una mayor concentración de SA controla mejor el grado de hinchamiento de los andamios. De acuerdo con otros autores, el cambio de morfología a nivel de microestructura después de un proceso de degradación se atribuye al acortamiento de las fibras debido al ataque hidrolítico y a las propiedades intrínsecas de hidrofilia del polímero empleado, esto provoca el encogimiento del andamio a nivel microscópico y el hinchamiento de las fibras obliga a la interfibra a cerrar los poros de tal forma que macroscópicamente la estructura se contrae y varias de las fibras también son desvanecidas.

De acuerdo con los resultados anteriores, los datos EIS de los andamios de PVA/SA obtenidos con la concentración variable de SA mostraron una tendencia en su comportamiento capacitivo-resistivo a lo largo de los 90 días de exposición (Figura 1D y 1E). La respuesta de impedancia osciló con el tiempo de exposición; observamos una disminución de la impedancia después de las primeras 30 h de exposición; sin embargo, alrededor de los 60 días de exposición, los valores de impedancia se mantienen estables. Este comportamiento se correlaciona con lo ocurrido en la degradación *in vitro*, donde también a partir de los 60 días la degradación llega a un punto de equilibrio y se mantiene con pocos cambios hasta el final del análisis (Figura 1F y 1G). Por lo tanto, la disminución de la resistencia observada a lo largo del tiempo se atribuye a la pérdida de masa del andamio durante la incubación. Varios estudios han sugerido que los sistemas de andamios fibrosos con respuesta capacitiva podrían tener un comportamiento de baja impedancia en ciertas soluciones fisiológicas. [6-7]

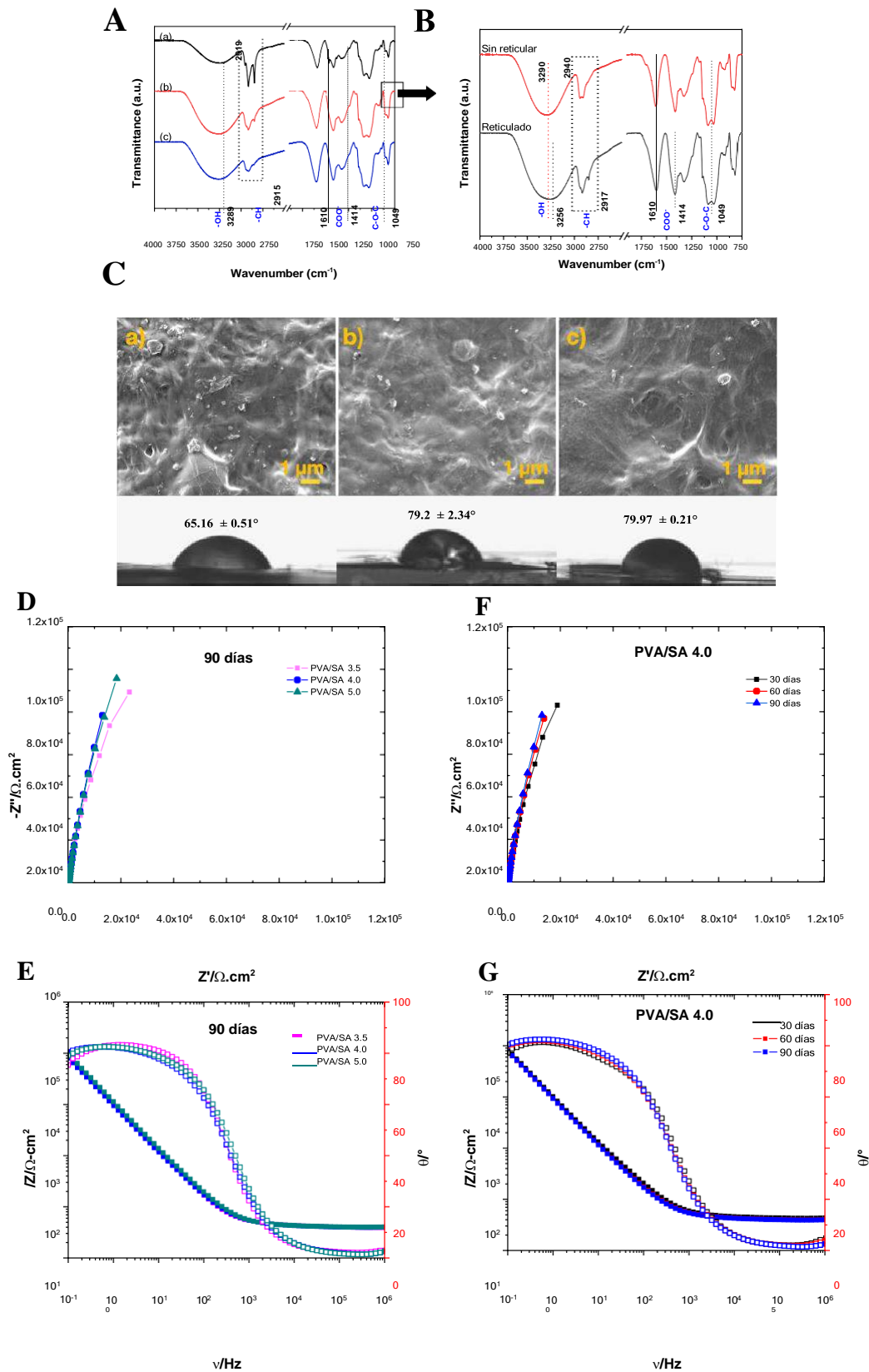


Figura 1. (A) Espectro FTIR de los andamios PVA/SA entrecruzados (a) PVA/SA 3,5, (b) PVA/SA 4,0 y (c) PVA/SA 5,0. (B) Espectro FTIR del andamio PVA/SA 4,0 sin entrecruzar/entrecruzado. (C) Micrografía por SEM de andamios degradados observado a un aumento de 10,000 X (2,00 kV) y ángulo de contacto de los andamios sin degradar (a) PVA/SA 3,5, (b) PVA/SA 4,0 y (c) PVA/SA 5,0. (D y E) Diagramas de Nyquist y de Bode de los andamios PVA/SA a los 90 días de inmersión (PBS 7, 37°C). (F y G) Diagramas de Nyquist y de Bode del andamio PVA/SA 4 a los 30, 60 y 90 días de inmersión (PBS 7, 37°C). (|Z|/Ω.cm²) representa el módulo de impedancia y θ⁰ representa el cambio de fase, representado frente a la frecuencia [τ]).

Los valores de capacitancia estimados para los sistemas de andamios PVA/SA fueron 1.7×10^{-5} , 1.5×10^{-5} , 2.1×10^{-5} F con valores de resistencia de 5.8×10^5 , 4.6×10^6 y 2.6×10^6 ohm-cm² para el 3.5, 4.0 y 5.0 wt% de SA, respectivamente. Como se informa en la literatura, [8] los andamios electrohilados con la resistencia más alta y los valores de capacitancia más bajos indican una fuerte biocompatibilidad. Por lo tanto, la muestra PVA/SA 4,0 cumple con estos requisitos (Figura 1F, 1G y 2d). De acuerdo con el estudio de degradación, los resultados del EIS sugieren que un alto porcentaje de degradación como el observado en el sistema PVA/SA 5,0 se deriva de un alto valor de resistencia exhibido a lo largo del tiempo, lo que puede estar sugiriendo que los altos valores de resistencia promueven una alta tasa de despolimerización y, en consecuencia, el peso de los andamios disminuye. Los materiales utilizados en ingeniería de tejidos y específicamente para la regeneración de la piel no deberían degradarse tan rápidamente y tampoco tener un hinchamiento alto porque esta característica puede cambiar la integridad estructural y afectar su actividad como soporte celular. La muestra PVA/SA 4.0 muestra una degradación media y una hidrofiliencia media, tal propiedad puede garantizar un soporte celular efectivo sin afectar su integridad estructural.

Los resultados del ensayo de resazurina, en el presente estudio, mostraron que todos los andamios de PVA/SA son biocompatibles y promueven la adhesión y proliferación celular, observándose los mejores resultados para el sistema de PVA/SA 4,0 (Figura 2b y 2c). Los resultados confirman que después de 3 días, las células HaCat se adhieren, migran y proliferan en los poros de los andamios de PVA/SA, y el patrón de adhesión depende de la concentración de SA (Figura 2a-2d). Estudios previos han demostrado que la nanotopografía de andamios controla la unión celular y, en consecuencia, regula funciones celulares como el grado de proliferación y diferenciación celular.[9] Después de 7 días, solo las esteras de PVA/SA 4,0 mostraron un aumento en la absorbancia ($n < 0.001$) en comparación con el control. Además, el andamio PVA/SA 3,5 (Figura 2a y 2d) mostró los valores de absorbancia más bajos ($n < 0,001$), sin embargo, las células HaCaT conservaron su actividad metabólica y pudieron reducir la sal de resazurina a un ritmo similar en comparación con el control. Las propiedades de degradación, hidrofiliencia y crecimiento celular están relacionadas y la muestra con las propiedades intermedias PVA/SA 4,0 es la que presenta la mayor viabilidad y adhesión de células HaCat sobre el andamio fibrilar.

Tabla I.

Valores del porcentaje de degradación in vitro, valores de capacitancia y resistividad de los sistemas PVA/SA durante 90 días de inmersión.

Muestras	Degradación: 90 días de inmersión	Ra/antes del ensayo de adhesión celular	Viabilidad celular (número de células por pocillo, día 7)
PVA/ SA 3,5	41 %	1079 nm	135081.57
PVA/ SA 4,0	47 %	1422 nm	163369.47
PVA/ SA 5,0	49 %	1237 nm	142795.14

Los resultados actuales también demostraron que una tasa de degradación alta y una rugosidad baja no son ideales para una proliferación celular alta, y estas fueron las condiciones encontradas en las muestras PVA/SA 3,5 y 5,0 wt %. Para controlar la tasa de degradación, es muy importante obtener una superficie de alta rugosidad (Tabla I). La superficie con el mayor grado de rugosidad se encontró en el andamio PVA/SA 4,0 donde las células crecieron incluso en un patrón ordenado y alineado antes de colonizar un área más amplia del andamio (Figura 2a, b y c).

La estructura porosa y fibrilar de la membrana electrohilada es ideal para aplicaciones en el campo de la regeneración celular ya que en todas las muestras propiciaron un ambiente adecuado de crecimiento de las células HaCat sin afectar su fenotipo típico de los queratinocitos (cuboidal o fusiforme). Hay una diferencia en el patrón de crecimiento celular en los andamios de PVA/SA 4 y los sistemas PVA/SA 3.5 y 5.0, como se mencionó anteriormente en el primero se da un crecimiento ordenado y los segundos presentan una proliferación aislada sin línea ni estructura definida. Las interacciones célula-andamio están influenciadas por la concentración de SA, ya que consideramos que el PVA intrínsecamente no tiene sitios que las células puedan reconocer como sustratos a los cuales adherirse, sin embargo, la mezcla de PVA/SA 4,0 es la proporción adecuada que confiere sitios de anclaje en un modo óptimo, proporcionando un soporte físico superior para la adhesión y proliferación celular (Figura 2 y Tabla I).

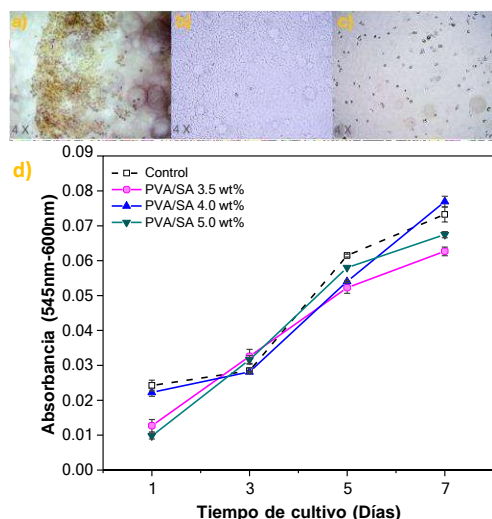


Figura 2. (a) PVA/SA 3,5, (b) PVA/SA 4,0 y (c) PVA/SA 5,0. Micrografía observada con un aumento a 4X después de 3 días de cultivo celular de la proliferación de células HaCat y el comportamiento de adhesión celular en esteras de andamios de PVA/SA preparadas con concentraciones variables de SA. (d) Viabilidad celular determinada mediante absorbancia a 545–600 nm, los valores de desviación estándar fueron $n < 0,002$ para la muestra de control de TCP, $n < 0,002$ para PVA/SA 3,5 % en peso, $n < 0,001$ para PVA/SA 4,0 en peso % y $n < 0,00$ para los andamios de PVA/SA 5,0 % en peso, respectivamente ($n = 9$ para cada grupo).

4. CONCLUSIONES

Los andamios biodegradables y biocompatibles fabricados, mostraron un gran potencial como andamios de ingeniería de tejidos, específicamente, para su aplicación como injertos de piel, debido a sus convenientes propiedades fisicoquímicas para apoyar y dirigir la adhesión y proliferación de queratinocitos humanos (células HaCat).

5. AGRADECIMIENTOS

Albanelly Soto-Quintero agradece al Programa de Becas Postdoctorales de la DGAPA, UNAM (2020-2022) por otorgar la beca que permitió la realización de este trabajo. Los autores desean agradecer a K. K. Gómez-Lizárraga por su orientación con la técnica de electrospinning, a José Guadalupe Bañuelos de ICAT, UNAM por su ayuda con las mediciones AFM y a la Dra. Astrid L. Giraldo Betancur por su apoyo en la obtención de las mediciones SEM. Esta

investigación no recibió ninguna subvención específica de agencias de financiación en los sectores público, comercial o sin fines de lucro.

6. REFERENCIAS

- [1] D. F. Williams, *Front. bioeng. biotechnol*, **7**, 127 (2019).
- [2] L. A. Dobrzański, *Biomaterials in Regenerative Medicine*, BoD–Books on Demand, London, (Ed. 2018).
- [3] A. Payam, and Arash Asfaram, *J. Hazard. Mater.*, **384**, 121394 (2020)
- [4] J. Li, Y. Wu, J. He, and Y. Huang, *J. Mater. Sci.*, **51(12)**, 5791 (2016)
- [5] Z. Han, M. Zhang, S.Y. Cai, Y.T. Cai, P. Wang, S.Y. Bao, M.L. Zou, and M.L. Du, *RSC advances*, **4**, 794 (2014)
- [6] L. F. Q. P. Marchesi, F. R. Simões, L. A. Pocrifka, E. C. Pereira, *J. Phys. Chem. B.*, **115**, 9570 (2011)
- [7] N. Golafshan, M. Kharaziha, M. Fathi, *Carbon*, **111**, 752 (2017)
- [8] D. Liu, G. Xu, S. S. Jamali, Y. Zhao, M. Chen, T. Jurak, *Bioelectrochemistry*, **129**, 106 (2019)
- [9] 53S. J. Sequeira, D. A. Soscia, B. Oztan, A. P. Mosier, R. Jean-Gilles, A. Gadre, M. Larsen, *Biomaterials*, **33**, 3175 (2012)

ELUCIDACIÓN DEL MECANISMO DE ELECTORREDUCCIÓN DE PORFIRINAS DIPROTONADAS EN MEDIO NO ACUOSO Y HClO_4 COMO DONADOR DE PROTONES

H. M. Castro Cruz, N. A. Macías Ruvalcaba*
Facultad de Química, Departamento de Físicoquímica, UNAM.
E-mail: nmaciasr@gmail.com.mx

RESUMEN

Los mecanismos de reducción electroquímica de tetrafenilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ y octaetilporfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ se estudiaron en perclorato de tetrabutilamonio / benzonitrilo. Ambas porfirinas se someten a dos procesos de reducción reversibles de un electrón para formar isoflorina. Se demostró la existencia de reacciones de transferencia de protones intermoleculares, entre la porfirina diprotonada original y la isoflorina, para formar especies de florina catión, que es la isoflorina protonada en la posición meso. La florina catión de ambas porfirinas se somete a protonación en una segunda posición *meso*- del macrociclo, para formar porfodimeteno, que tiene el mismo grado de reducción que la florina catión, con propiedades ópticas diferentes a su respectiva florina.

Los resultados de esta investigación permitieron mostrar que la ausencia de sustituyentes fenilo en las posiciones *meso*- influye en la estabilidad y basicidad de las especies reducidas. Las especies provenientes de la reducción de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ son más reactivas que las de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. A diferencia de la tetrafenilporfirina que genera directamente especie diprotonada, la ausencia del fenilo en la octaetilporfirina permite la estabilización de especies monoprotonadas, y modifica también la basicidad de las especies de florina catión, lo cual está relacionado con los cambios conformacionales menores que experimenta el macrociclo.

Palabras Clave: Porphirina, Reducción electroquímica, Mecanismo de reducción.

1. INTRODUCCIÓN

Las porfirinas son compuestos tetrapirrólicos altamente coloridos que poseen una vía de conjugación de 18 electrones π , que le otorga un alto grado de conjugación al macrociclo. Estas características le confieren propiedades fisicoquímicas que permiten aprovecharlos en múltiples aplicaciones [1]. Asimismo, la reducción de porfirinas permite modificar las propiedades fisicoquímicas típicas a conveniencia de la aplicación. Existen dos diferentes sitios de protonación del macrociclo reducido, en anillos pirrólicos, generando compuestos estables en ambiente oxidativo, como clorinas y bacterioclorinas [2], ó en los puentes metino, dando lugar a especies estables en atmósfera inerte, como florinas y porfodimetenos [3]. La preferencia en la formación de una especie sobre la otra ha sido estudiada en medio acuoso, y se ha encontrado que depende del pH: a mayor acidez, se favorece la formación de las especies estables en atmósfera oxidativa, mientras que a menor acidez se generan las especies estables en atmósfera inerte [4].

En medio aprótico, las especies reducidas de porfirinas base libre y metaladas son estables a escala de tiempo voltamperométrica, y en presencia de trazas de agua se protonan en la posición *meso*- [5 - 6]. Sin embargo, en la literatura existen pocos estudios que exploren de manera detallada el mecanismo de reducción electroquímica de porfirinas diprotonadas [7 - 8]. En este trabajo se llevó a cabo un estudio mecanístico profundo de los procesos de reducción electroquímica de H_4TPP^{2+} y H_4OEP^{2+} en medio de benzonitrilo y $HClO_4$ como donador de protones. Se escogieron estas dos porfirinas con el fin de investigar el efecto del sustituyente en la posición *meso*- , siendo un grupo fenilo para la H_4TPP^{2+} , e hidrógeno para la H_4OEP^{2+} .

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las determinaciones de voltamperometría y coulombimetría se realizaron en un potenciostato Autolab PGSTAT 302 controlado por el software GPES. Los espectros de absorción UV-vis se obtuvieron en un espectrofotómetro UV-vis Agilent 8453.

Para los experimentos de voltamperometría cíclica y cronocoulombimetría se utilizó una celda encaquetada con arreglo de tres electrodos. En ambos casos el contraelectrodo fue un alambre de platino y $Ag/AgNO_3$ como referencia (un alambre de plata sumergido en 0.10 M Bu_4NClO_4 / 0.01 M nitrato de plata/acetonitrilo) separado de la disolución por un vidrio poroso Vycor de Bioanalytical Systems. El electrodo de disco de carbón vítreo de 0.3 cm de diámetro se utilizó

para los experimentos de voltamperometría cíclica y una tela de carbón poroso (0.3×0.2 cm) para la coulombimetría. En los experimentos de coulombimetría, el alambre de Pt se utilizó como contraelectrodo y estaba separado de la disolución por medio de un compartimiento de vidrio poroso.

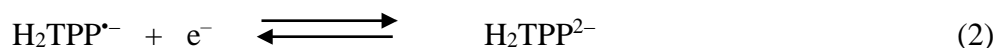
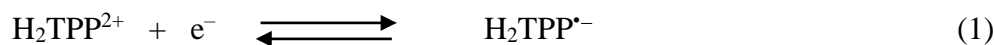
El potencial del par redox ferrocenium/ferrocene, Fc^+/Fc , se midió experimentalmente y todos los potenciales se reportan vs el par Fc^+/Fc . Todos los experimentos se realizaron en medio de Bu_4NClO_4 0.1 M/ PhCN a 25 °C. Previo a las determinaciones electroquímicas, las disoluciones se burbujearon con N_2 durante aproximadamente 50 min. El electrodo de trabajo se pulió con pastade alumina (0.05 μ m, Buehler) previo a cada determinación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H_2TPP y su protonación con $HClO_4$.

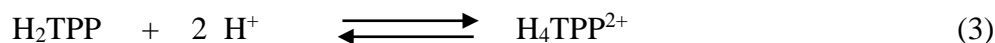
La Fig. 1a muestra el patrón espectral de H_2TPP , que exhibe las bandas características de porfirinas, con una banda Soret de alta intensidad en 422 nm, y cuatro bandas Q de menor intensidad en 517, 551, 592 y 648 nm (línea negra).

La reducción de H_2TPP en benzonitrilo nominalmente seco, presenta dos procesos de reducción monoelectrónicos reversibles, Ic/Ia and Ic/Ia (Fig 1b, línea negra), correspondientes a la formación de porfirina radical cantión y porfirina dicatió, reacciones 1 y 2, respectivamente [1], con $E_{1/2} = -1.65$ V para Ic/Ia , $E_{1/2} = -2.03$ V para Ic/Ia , respectivamente, y $\Delta E_p = 0.07$ para ambos picos. La corriente de pico catódico, i_{pc} , vs la raíz cuadrada de la velocidad de barrido de ambos procesos produjo una relación lineal con cero intercepto, indicando procesos controlados por difusión.



Con el fin de preparar la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} , se realizó la adición de hasta 2.0 equivalentes de $HClO_4$ a la disolución de H_2TPP en 0.1 M $Bu_4NClO_4/PhCN$. La adición de ácido provocó el cambio de color de morado a verde (inserto en Fig. 1a). El monitoreo por espectroscopia UV-visible mostró que las bandas características de H_2TPP en 422 nm, 517 nm y

551 nm desaparecieron, mientras que surgió una nueva banda en 442 nm, y la banda en 648 nm se desplazó hipsocrómicamente 10 nm e incrementó en intensidad (Fig. 1a), lo que confirma que se generó la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} , reacción 3. Cabe resaltar que la presencia de un único punto isobéptico en 431 nm, indica que la adición de ácido forma directamente la especie diprotonada, H_4TPP^{2+} , sin pasar por la forma monoprotonada, H_3TPP^+ .



La Fig 1b muestra el efecto del incremento en las concentraciones de $HClO_4$ en el comportamiento voltamperométrico de H_2TPP . Dos procesos de reducción contiguos aparecen y crecen en intensidad de corriente, $I_{c'}/I_{a'}$ y $I_{Ic'}/I_{IIa'}$, mientras que los procesos de reducción de la H_2TPP no protonada, I_c/I_a y I_{IIc}/I_{IIa} , disminuyen con el incremento en la concentración de ácido. Los voltamperogramas en donde el barrido de potencial se invierte pasando el proceso $I_{IIc'}$, muestran que los procesos $I_{c'}$ y $I_{IIc'}$ tienen sus correspondiente picos de oxidación acoplados $I_{a'}$ y $I_{IIa'}$ (Fig 1c), con $E_{1/2} = -0.72$ V y -0.81 V, respectivamente, y $\Delta E_p = 0.07$ para ambos picos. Basados en los resultados de la titulación espectrofotométrica que demuestran que la adición de ácido, aún en cantidades menores a un equivalente, forma directamente la porfirina diprotonada H_4TPP^{2+} , sin pasar por la especie monoprotonada H_3TPP^+ , reacción 1, los procesos de reducción $I_{c'}/I_{a'}$ y $I_{IIc'}/I_{IIa'}$, se asignan a reducciones monoelectrónicas de la especie diprotonada H_4TPP^{2+} , formando porfirina radical catión $H_4TPP^{•+}$ e isoflorina H_4TPP , reacciones 4 y 5. Un comportamiento similar se ha observado durante la reducción voltamperométrica de *meso*-tetra(4-N-metil-piridil)porfirina diácido en medio acuoso de HCl 1.0 M [9].

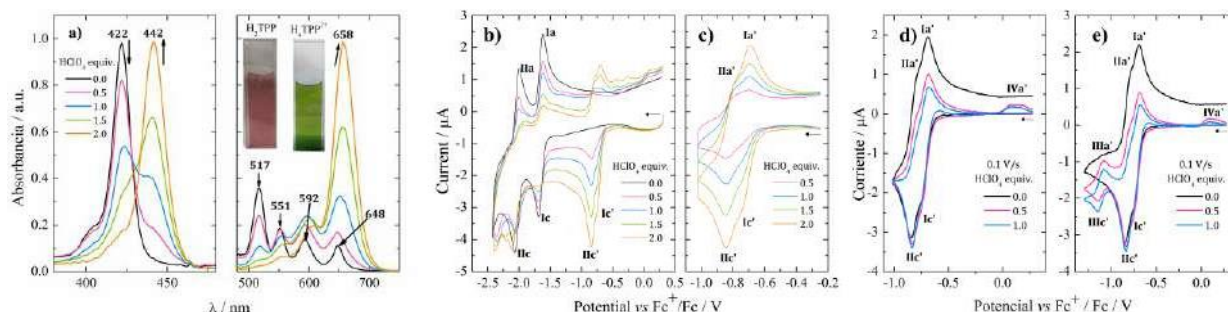
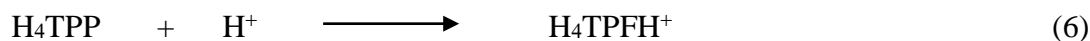


Figura 1. a) Espectros de absorción UV-visible y b) voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_2TPP 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de cantidades crecientes de $HClO_4$. No se observó ninguna banda

adicional más allá de 750 nm. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ 0.25 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con diferentes cantidades de HClO_4 con potenciales de inversión: d) $E_i = -1.02$ V y e) $E_i = -1.33$ V.

El monitoreo del comportamiento voltamperométrico de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ con la adición de 0.5 y 1.0 equivalentes de HClO_4 muestra que los picos de oxidación acoplados Ia' y IIa' experimentan una notable disminución de corriente, lo que indica que hay una pérdida de reversibilidad de los procesos Ic'/Ia' y IIc'/IIa' (Fig. 1d), lo que sugiere que la isoflorina H_4TPP electrogenerada no es estable en presencia de ácido. Igualmente, al extender la ventana de barrido a potenciales más negativos, surge la señal de reducción IIIc' en -1.14 V (Fig. 1e), y al invertir el barrido justo después de este pico, se observa un pico de oxidación acoplado IIIa' en -1.09 V. Además, la continuación del barrido en dirección anódica exhibe la aparición de una señal de oxidación IVa' alrededor de 0.09 V (Fig. 1e). Estas nuevas señales manifiestan que, en la escala de tiempo de la voltamperometría y en presencia de ácido, la isoflorina H_4TPP reacciona con los protones libres disponibles, formando una especie denominada florina catión H_4TPFH^+ , reacción 6, que es un macrociclo porfirínico reducido 2 electrones, y protonado en un carbono de la posición *meso*-.

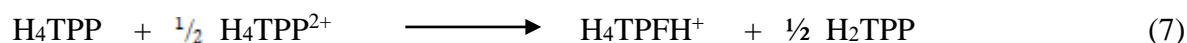
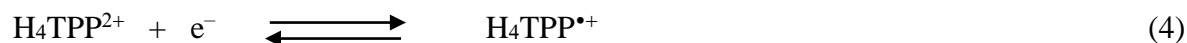


3.2 Electrorreducción de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en ausencia y presencia de 1 equivalente de HClO_4 . Obtención de H_4TPFH^+ y caracterización de proceso de reducción.

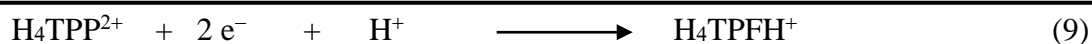
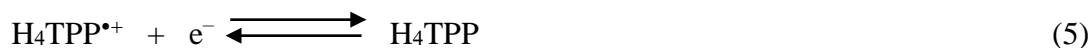
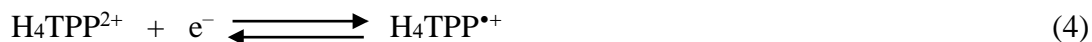
Con el fin de obtener y caracterizar las especies reducidas de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$, se efectuó la coulombimetría, en ausencia de HClO_4 , a potencial ligeramente superior al del pico IIc', en -0.89 V, por 50 minutos. Se obtuvo una carga correspondiente 1.4 electrones (promedio de 3 experimentos) y el color de la disolución cambió de verde bandera característico de la disolución de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ a verde olivo (inserto en Fig. 2c). El voltamperograma catódico de la disolución electrorreducida muestra la desaparición de los picos Ic' y IIc' (Fig. 2a, línea verde), lo que evidenció que la porfirina diprotonada se consumió por completo. Además, el barrido en dirección positiva no exhibe el pico de oxidación IIa' (Fig. 2a, línea azul), lo que demuestra la ausencia de isoflorina H_4TPP en la disolución. Esto indica que H_4TPP no es estable a la escala de tiempo del experimento, incluso en ausencia de HClO_4 .

El barrido catódico muestra también la aparición de una señal IIIc' en -1.14 V (Fig. 2a, línea verde); y en el barrido anódico se observa una señal de oxidación IVa' en 0.08 V. Por otra parte,

el espectro de absorción de la disolución reducida reveló la aparición de una banda en 773 nm que, de acuerdo a la literatura [10], se atribuye a la florina catión H_4TPFH^+ . Además de esta banda, surgen las bandas Q de porfirina base libre H_2TPP (Fig. 2c, línea azul). Con base en esto, los picos IIIc' y IVa' se atribuyeron respectivamente a procesos de reducción y oxidación de H_4TPFH^+ . Debido a que durante la electroreducción no había protones libres en el medio, se propuso que la florina catión proviene de una reacción de autoprotónación entre la isoflorina H_4TPP y la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ de partida, reacción 7, en la que se forma también una fracción de porfirina base libre H_2TPP . La suma de las reacciones 4, 5 y 7 dan como resultado la reacción global 8, la cual obtiene el número de electrones teórico de $4/3 e^-$ ó $1.33 e^-$, que concuerda con la carga obtenida experimentalmente de $1.4 e^-$.



Para suprimir la reacción de autoprotónación 7, y obtener únicamente la florina H_4TPFH^+ , se efectuó una coulombimetría de $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ en presencia de 1.0 equivalente de HClO_4 en -0.89 V (línea rosa, Fig. 2b). Al término de la coulombimetría se obtuvo una carga equivalente a 2.1 electrones/ $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. El monitoreo voltamperométrico registró la aparición de las señales IIIc' (Fig. 2b, línea verde), y IVa' (Fig. 2b, línea azul), además de la banda espectral en 773 nm (Fig. 2c, línea verde), que se atribuyeron a H_4TPFH^+ electrogenerada. La ausencia de picos voltamperométricos y bandas espectrales de la H_2TPP proveen evidencia de que se efectuó la reacción 6, en la que se sustituye a $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$ como la fuente de protones por el equivalente extra de HClO_4 , y la suma de las reacciones 4, 5 y 6 dan como resultado la reacción global 9, que obtiene $2 e^-$ como carga total, que concuerda con la carga obtenida experimentalmente.



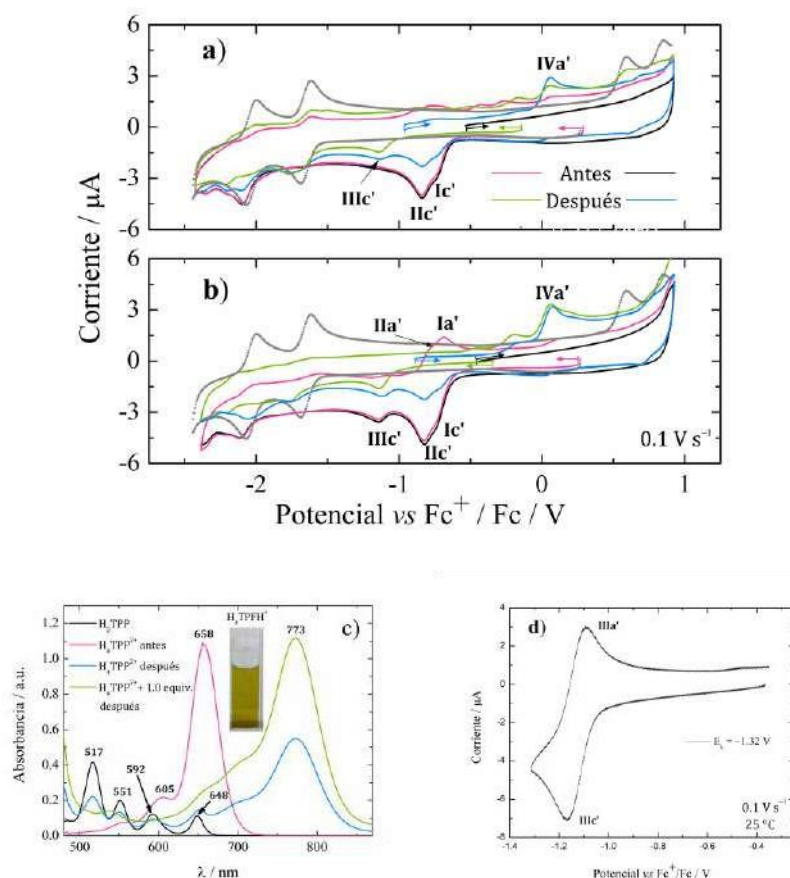


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de la disolución de: a) H₄TPP²⁺ y b) H₄TPP²⁺ + 1 equivalente de HClO₄ en Bu₄NClO₄ 0.1 M /PhCN, antes y después de la electroreducción exhaustiva en E = -0.89 V (pico IIc). Voltamperogramas cíclicos de H₂TPP (línea gris punteada) se incluyen para comparación. c) Espectros de absorción de las disoluciones (a) y (b), espectro de H₂TPP (curva negra). No se observan bandas adicionales en la región de 850 – 1000 nm. d) Voltamperograma cíclico en dirección negativa de la disolución de H₄TPFH⁺ 0.74 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M /PhCN, con E_k = -1.49 V.

Una vez obtenida la tetrafenilflorina, se caracterizó su proceso de reducción electroquímica. El barrido catódico de H₄TPFH⁺ a 0.1 V s⁻¹ evidenció la existencia de un proceso de reducción monoeléctrico IIIc'/IIIa' en E_{1/2} = - 1.13 V (Fig. 2d). Este proceso es reversible y se ha atribuido a la formación de florina radical neutro H₄TPFH[•], reacción 10 [8], [11].



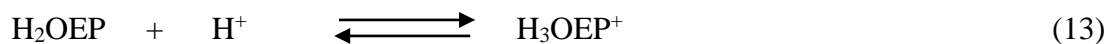
3.3 Caracterización espectroscópica de absorción UV-vis y electroquímica de H₂OEP y su protonación con HClO₄.

La Fig. 3a muestra el patrón espectral de la H₂OEP, que también exhibe bandas características de porfirinas, con la presencia de una banda Soret de alta intensidad en 402 nm, y cuatro bandas Q de menor intensidad en 498, 532, 568 y 622 nm (línea negra).

En ausencia de ácido, la H₂OEP se reduce en dos procesos consecutivos de un electrón, correspondientes a la formación de las especies porfirina radical anión y dianión, reacciones 11 y 12, respectivamente (Fig 3a, curva negra). El primer proceso es de naturaleza reversible, con E_{1/2} = -1.91 V y ΔE_p = 0.08 V, y el segundo de naturaleza cuasi-reversible, E_{1/2} = -2.34 V y ΔE_p = 0.09 V.



Con el fin de obtener la especie diprotonada H₄OEP²⁺ se adicionaron cantidades crecientes de HClO₄ a la disolución de H₂OEP 0.1 M Bu₄NClO₄/PhCN, los cambios se monitorearon por voltamperometría cíclica y espectroscopia de absorción UV-vis. A diferencia de H₂TPP, la adición de 1.0 equivalente de HClO₄ a la disolución de H₂OEP generó la especie monoprotonada H₃OEP⁺, reacción 13. El monitoreo por espectroscopia UV-visible muestra que la banda Soret de H₂OEP en 402 nm se desplazó 7 nm hipsocrómicamente e incrementó ligeramente de intensidad, mientras que las bandas Q en 498 nm y 622 nm desaparecieron, junto con el incremento de intensidad y desplazamiento hipsocrómico de 13 nm de la banda en 568 nm, una pequeña disminución en intensidad de la banda en 532 nm, y la aparición de una nueva banda en 602 nm (línea roja, Fig. 3a). Este comportamiento se debe a que la ausencia de sustituyentes fenilo en la posición *meso*- en H₂OEP distorsiona en menor medida el macrociclo [12], exponiendo en menor medida el segundo nitrógeno disponible a protonación y, por tanto, siendo menos básico.



La adición de un segundo equivalente de HClO₄ generó la porfirina diprotonada H₄OEP²⁺, reacción 14. El monitoreo espectroscópico UV-visible evidenció que la banda Soret en 395 nm de H₃OEP⁺, así como la banda en 532 nm desaparecieron. Simultáneamente, apareció una nueva banda Soret en 407 nm, de mayor intensidad que la anterior de 395 nm, y las bandas de 555 nm y

602 nm incrementaron de intensidad y se desplazaron hipsocrómicamente 3 nm y 8 nm, respectivamente (línea azul, Fig. 3a).

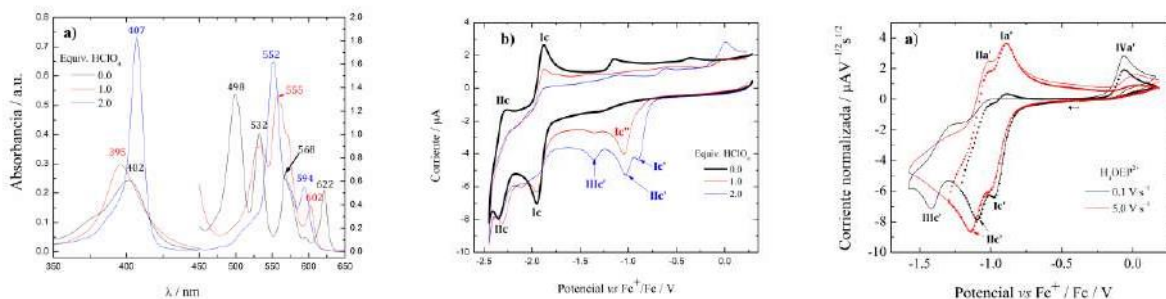


Figura 3. a) Espectros de absorción UV-vis y b) voltamperogramas de la disolución de H_2OEP 0.50 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con la adición de 1 y 2 equiv. de HClO_4 . No se observó ninguna banda adicional más allá de 650 nm. c) Voltamperogramas cíclicos normalizados con la velocidad de barrido para la disolución de $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$ 0.8 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN con $E_\lambda = -1.21$ V (línea punteada negra), $E_\lambda = -1.29$ V (línea punteada roja) y $E_\lambda = -1.58$ V (línea sólida roja y negra).

La adición de HClO_4 a la disolución de H_2OEP presenta un comportamiento diferente al de H_2TPP . Con la adición de 1.0 equiv. de HClO_4 se observó la aparición e incremento de corriente de un proceso de reducción en -1.07 V, pico Ic'' (línea roja, Fig. 3b). Cuando la cantidad de HClO_4 llegó a 2.0 equiv., surgieron tres picos de reducción: Ic' en -0.96 V, IIc' en -1.07 V, y un tercer pico a potenciales más catódicos, IIIc'' (línea azul, Fig. 3b). Al igual que en la titulación espectrofotométrica, el efecto de la adición de HClO_4 en los voltamperogramas de H_2OEP presenta dos tendencias muy marcadas; una para 1.0 equiv. de ácido, y la otra para 2.0 equiv. de ácido, que coinciden con la formación de las especies monoprotonada H_3OEP^+ y diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$.

Una vez formada la porfirina diprotonada $\text{H}_4\text{OEP}^{2+}$, se obtuvieron curvas voltamperométricas a diferentes velocidades de barrido, en dirección negativa. El barrido a 5.0 V s^{-1} muestra la presencia de dos picos de reducción reversibles Ic'/Ia' y IIc'/IIa' , en -0.96 V y -1.07 V, respectivamente (Fig. 3c, línea roja sólida y punteada), que corresponden a procesos de reducción monoeléctricos para formar porfirina radical catión $\text{H}_4\text{OEP}^{\bullet+}$ e isoflorina H_4OEP , reacciones 15 y 16, análogas a las reacciones 4 y 5 de la $\text{H}_4\text{TPP}^{2+}$. En el barrido a baja velocidad, 0.1 V s^{-1} , la reversibilidad de los procesos Ic'/Ia' y IIc'/IIa' disminuye notablemente (Fig. 3c, línea negra punteada), lo que sugiere que, en la escala de tiempo del experimento, la isoflorina H_4OEP

experimenta reacciones químicas acopladas. Además, al extender el barrido a potenciales más negativos, se observa una tercera señal de reducción IIIc' en -1.42 V, y en el barrido inverso aparece el pico de oxidación IVa' en -0.06 V (Fig. 3c, línea negra). Este comportamiento es análogo al observado para la reducción de H_4TPP^{2+} en presencia de 1.0 equivalente de $HClO_4$ (Fig. 1e, Sección 3.1). Así, se propuso que la isoflorina H_4OEP generada en la superficie del electrodo se protona con la H_4OEP^{2+} que se difunde del seno de la disolución hacia el electrodo, en una reacción de autoprotónación, reacción 17, formando florina catión H_4OEFH^+ y H_2OEP . Esta reacción se corroboró experimentalmente con la electrorreducción exhaustiva de H_4OEP^{2+} sin exceso de ácido, obteniendo una carga de 1.35 electrones que está de acuerdo con el proceso global 18, correspondiente a la suma de las reacciones 15-17.



La presencia del pico IVa' en la curva de 5.0 V s^{-1} (Fig. 4c, línea roja), indica que la isoflorina H_4OEP es mucho más reactiva que la isoflorina H_4TPP , por lo que la autoprotónación, reacción 17, se produce incluso a escalas de tiempo breves. Este comportamiento contrasta con el de H_4TPP^{2+} , en donde la formación de florina catión H_4TPFH^+ se observó únicamente en experimentos de escala de tiempo larga, como la coulombimetría, o bien en voltamperogramas cuando se adicionó 1 equivalente de $HClO_4$ (Fig. 1e).

3.4 Electrorreducción de H_4OEP^{2+} en presencia de 1 equivalente de $HClO_4$. Obtención de H_4OEFH^+ y caracterización de proceso de reducción.

Se llevó a cabo el experimento de coulombimetría para la reducción de H_4OEP^{2+} en presencia de 1.0 equivalente de $HClO_4$, aplicando un potencial controlado de -1.06 V, que es ligeramente más negativo que el del proceso Ic-IIc. Al término de la coulombimetría, el color de la disolución cambió de rosa a marrón (inserto en Fig. 4a), y se obtuvo una carga equivalente a 2.0 electrones/ H_4OEP^{2+} . El espectro UV-visible y el voltamperograma cíclico de la disolución resultante, demuestran que la H_4OEP^{2+} de partida se consumió por completo, al evidenciar la

desaparición de las bandas Q en 552 nm y 594 nm, (Fig. 4a, línea roja), y la ausencia del pico Ic-Iic en -0.92 V (línea verde, Fig. 4b). Por otra parte, la presencia de la banda en 745 nm, característica de florinas, así como los procesos de IIIc' en -1.42 V y IVa' en 0.03 V (línea verde y azul, Fig. 4b), confirman que el producto de reducción es la florina catión H_4OEFH^+ , reacción global 20, a partir de las reacciones 15, 16 y 19.

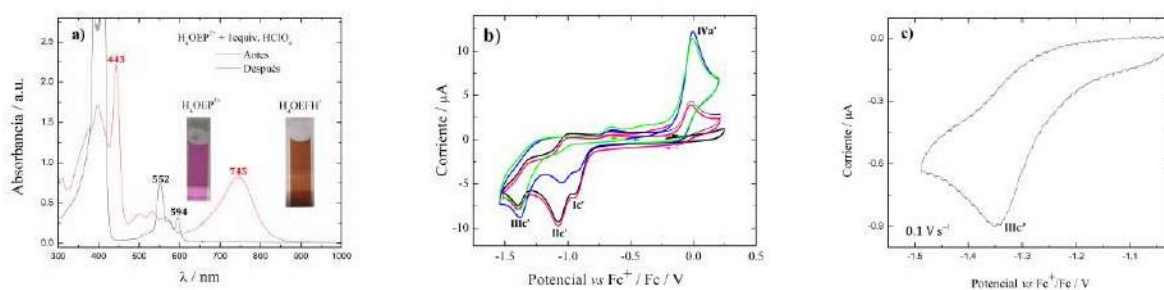


Figura 4. a) Espectros de absorción UV-vis de la disolución de H_4OEP^{2+} 0.56 mM + 1 equivalente de $HClO_4$ en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes y después de la coulombimetría en -1.06 V (pico Ic-Iic). b) Voltamperogramas cíclicos de la disolución de H_4OEP^{2+} 0.8 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, antes (catódico-rosa; anódico-negro) y después (catódico-verde; anódico-azul) de electroreducción en $E = -1.06$ V. c) Voltamperograma cíclico en dirección negativa de la disolución de H_4OEFH^+ 0.75 mM en Bu_4NClO_4 0.1 M / PhCN, con $E_\lambda = -1.49$ V.

Una vez obtenida la octaetilflorina, se caracterizó su proceso de reducción electroquímica. El barrido catódico a 0.1 V s^{-1} evidenció que H_4OEFH^+ posee un proceso de reducción IIIc', que genera la florina radical neutro H_4OEFH^{\bullet} , reacción 21 (Fig. 4c, línea azul). Al invertir la dirección del barrido se encontró que el pico es de naturaleza irreversible, lo que sugiere que H_4OEFH^{\bullet} es una especie reactiva en la escala del tiempo de la voltamperometría cíclica.



3.5 Adición de HClO₄ a H₄TPFH⁺ y H₄OEFH⁺. Obtención de porfodimeteno H₄TPPDH₂²⁺ y H₄OEPDH₂²⁺.

Con el propósito de averiguar el comportamiento químico de las especies de florina catión H₄TPFH⁺ y H₄OEFH⁺ en presencia de HClO₄, se llevó a cabo la adición de ácido a la disolución de ambas florinas. La adición de HClO₄ a H₄TPFH⁺ indujo un cambio de color de la disolución de verde olivo a naranja (inserto en Fig. 5a), que demuestra que la H₄TPFH⁺ se protonó. El espectro de absorción (Fig. 5a) evidenció la disminución en la intensidad de la banda de H₄TPFH⁺ en 773 nm, la cual desapareció cuando se alcanzaron 3.0 equivalentes de ácido, y está acompañada por el incremento de intensidad de la banda en 461 nm, la aparición de dos bandas pequeñas en 522 y 552 nm, y un ligero incremento con desplazamiento batocrómico, de 7 nm, de la banda en 382 nm.

La disminución en la absorbancia de la banda en 773 nm, junto con el cambio de color de la disolución, indican que la especie H₄TPFH⁺ se está protonando posiblemente en la posición *meso*- opuesta del macrociclo (posiciones 5, 15-), formando una especie denominada porfodimeteno dicatión H₄TPPDH₂²⁺, reacción 22. Se ha reportado que esta clase de compuestos presentan una coloración naranja típica [13], así como una intensa banda de absorción en la región de 400-500 nm del espectro de absorción UV-visible [14], de características similares a la banda en 461 nm de la disolución acidificada.

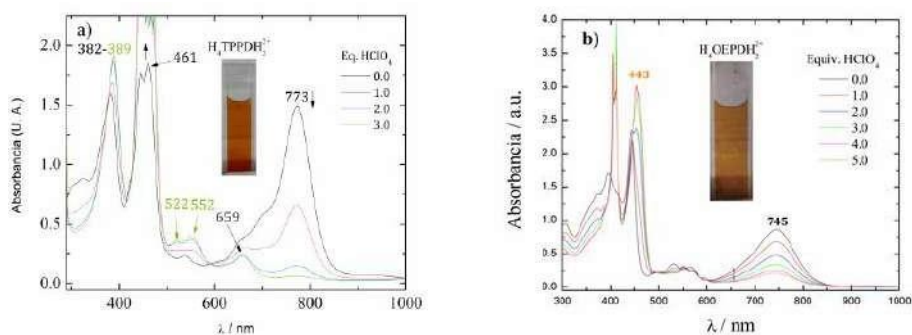


Figura 5. Espectros de absorción UV-visible de disolución de a) H₄TPFH⁺ 0.5 mM y b) H₄OEFH⁺ 0.75 mM en Bu₄NClO₄ 0.1 M / PhCN, con la adición de diferentes cantidades de HClO₄.

En la octaetilflorina H₄OEFH⁺, la adición de HClO₄ provocó un cambio en el color de la disolución de marrón a amarillo mostaza (inserto en Fig. 5b), así como la disminución de la

banda en 745 nm (Fig. 5b). Puesto que la disolución obtenida presenta características espectroscópicas y voltamperométricas similares a las del porfodimeteno de la *meso*-tetrafenilporfirina, $H_4TPPDH_2^{2+}$; se puede proponer que la protonación de la H_4OEFH^+ produce el correspondiente porfodimeteno dicatión $H_4OEPDH_2^{2+}$, reacción 23. Cabe destacar que, a diferencia de la H_4TPFH^+ , en este caso se requirieron hasta 5.0 equivalentes de $HClO_4$ para lograr la protonación cuantitativa de H_4OEFH^+ , lo que indica que la basicidad de H_4OEFH^+ es menor que la de H_4TPFH^+ .



4. CONCLUSIONES

Tanto H_4TPP^{2+} como H_4OEP^{2+} se reducen vía dos electrones a florina catión en un proceso electroquímico que implica una reacción de autoprotónación para el intermediario isoflorina, para generar la florina catión. Igualmente, en presencia de 1.0 equiv. extra de $HClO_4$, la electrorreducción exhaustiva de ambas porfirinas genera cuantitativamente florina catión, que posee un proceso de reducción monoeléctrico para obtener florina radical neutro. La adición de $HClO_4$ a cada florina catión genera el correspondiente porfodimeteno dicatión.

Los resultados indican que la ausencia del fenilo en las posiciones *meso*- del macrociclo incrementa la reactividad de las especies reducidas. La reacción de autoprotónación de H_4OEP es mucho más rápida que la de H_4TPP ; también la florina radical neutro de octaetilporfirina (H_4OEFH^*), tiene menor tiempo de vida que la H_4TPFH^* . Esto indica que los fenilos de la posición *meso* contribuyen a deslocalizar la densidad electrónica adquirida por la transferencia electrónica.

Por otra parte, la estabilidad de la especie monoprotonada H_3OEP^+ , así como la menor basicidad de la florina H_4OEFH^+ hacia la segunda protonación para formar el porfodimeteno, podría estar relacionada a que al no contar con un sustituyente voluminoso en *meso*-, los cambios conformacionales que experimenta la octaetilporfirina son menores que los de la tetrafenilporfirina.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada a H.M.C.C. (No. de beca 478791), y a la DGAPA, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos IN-212518 y IN- 206021.

6. REFERENCIAS

- [1] H. M. Castro-Cruz, L. R. Arias-Aranda, N. Farfán, E. Xochitiotzi-Flores, and N. A. Macías-Ruvalcaba, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 167, no. 15, 2020.
- [2] Y. Harel, J. Manassen, and H. Levanon, *Photochem. Photobiol.*, vol. 23, pp. 337–341, 1976.
- [3] T. P. G. Sutter, R. Rahimi, P. Hambright, J. C. Bommer, M. Kumar, and P. Neta, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, vol. 89, no. 3, pp. 495–502, 1993.
- [4] K. Kalyanasundaram, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, vol. 42, pp. 87–109, 1988.
- [5] G. Peychal-Heiling and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, vol. 43, no. 4, pp. 550–556, 1971.
- [6] J. G. Lanase and G. S. Wilson, *J. Electrochem. Soc.*, vol. 119, no. 8, pp. 1039–1043, 1972.
- [7] Y. Fang, P. Bhyrappa, Z. Ou, and K. M. Kadish, *Chem. - A Eur. J.*, vol. 20, pp. 524–532, 2014.
- [8] Y. Cui *et al.*, *ChemElectroChem*, vol. 3, pp. 228–241, 2016.
- [9] D. L. Langhus and G. S. Wilson, *Anal. Chem.*, vol. 51, no. 8, pp. 1139–1144, 1979.
- [10] M. Gouterman, G. H. Wagnière, and L. C. Snyder, *J. Mol. Spectrosc.*, vol. 11, no. 1–6, pp. 108–127, 1963.
- [11] A. G. Maher, M. Liu, and D. G. Nocera, *Inorg. Chem.*, vol. 58, no. 12, pp. 7958–7968, 2019.
- [12] P. H. Hynninen, *J. Porphyr. Phthalocyanines*, vol. 18, no. 5, pp. 385–395, 2014.
- [13] D. Dolphin, *J. Heterocycl. Chem.*, vol. 7, no. 2, pp. 275–283, Apr. 1970.
- [14] D. Mauzerall, *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 84, pp. 2437–2445, 1962.

ESTUDIOS ELECTROQUÍMICOS Y ESPECTROSCÓPICOS DE COMPUESTOS DE CU(II) PARA LA GENERACIÓN DE ESPECIES REACTIVAS DE OXIGENO Y SU INTERACCIÓN CON BSA

J. Ocampo Hernández, L. A. Ortiz Frade*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ).

E-mail: lortiz@cideteq.mx

RESUMEN

Se estudio el comportamiento electroquímico de tres compuestos de coordinación de C(II) con el ligante tridentado (4'-Cl-2,2',6',2''-terpiridina) y tetradentados (*tren*: tris(2-aminoetil)amina y *tpa*: tris (2-piridilmetil) amina) en presencia de peróxido de hidrogeno (H₂O₂), con potencial interés en la generación de especies reactivas de oxígeno (ROS). Así mismo se evaluó su interacción con BSA(albúmina de suero bovino), una proteína de transporte, mediante voltamperometría cíclica y espectroscopia de dicroísmo circular, evidenciando los cambios conformacionales y parámetros termodinámicos de interacción. Los análisis a estos compuestos permitieron dar un acercamiento sobre el mecanismo para la generación de ROS, a partir de H₂O₂ y predecir un tipo de interacción con BSA, siendo de gran interés en estudios posteriores como posibles agentes anticancerígenos.

450

Palabras Clave: Compuestos de Cu(II), BSA, interacción, ROS

1. INTRODUCCIÓN

Una estrategia de estudio, en la búsqueda de fármacos menos tóxicos para el tratamiento del cáncer, se basa principalmente en el desarrollo de compuestos a base de cobre [1]. Debido a la participación de este metal en procesos bioquímicos que involucran la formación de especies reactivas de oxígeno (ROS), principalmente; peróxido de hidrogeno (H_2O_2), anión superóxido (O_2^-) y el radical hidroxilo ($\bullet OH$), mediante de reacciones tipo Fenton o Haber-Weiss y considerado que un desequilibrio en la producción y eliminación de ROS causan daño en lípidos, proteínas y ADN [2]. Como paradigma al estrés oxidativo, se ha demostrado que la presencia de ROS en células cancerosas es menos tolerada que en células sanas y que la generación principalmente de $\bullet OH$ promueve un daño directo sobre el ADN. Volviéndose una alternativa en el mecanismo de acción de nuevos fármacos anticancerígenos [3], [4].

En este sentido, para el desarrollo y estudio de compuestos de Cu(II) que mimeticen dicha acción, deben considerarse factores, tales como; interacción con proteínas de transporte y ADN, estabilidad redox, así como estudios citotóxicos. Propiedades que en gran medida son influenciadas por el tipo de ligante unido al centro metálico. A la fecha, se han utilizado diversas moléculas y especialmente compuestos de coordinación con ligantes tetradentados del tipo: Tris(2-piridilmetil)amina y tris(2-aminoetil)amina han sido estudiados por sus propiedades fotoluminiscentes, catalíticas y miméticas a proteínas que participan en la activación de oxígeno como nucleasas químicas [5], [6]. Por lo tanto, es importante conocer su comportamiento en sangre, debido a que los ligantes pueden sufrir cambios, alterando el mecanismo de acción. Dado que la distribución y metabolismo de fármacos está íntimamente ligado a la afinidad con proteínas plasmáticas. Una de ellas, es la albumina sérica, cuya función más importante es el transporte de iones metálicos (Zn(II), Ca(II), Co(II) y Cu(II)) y compuestos endógenos. Es por ello que distintos grupos de investigación suelen utilizar la albúmina sérica bovina (BSA) como proteína modelo, debido a su accesibilidad y gran similitud con la albúmina humana (HSA) (cerca de un 76%) [7].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Comportamiento electroquímicos de los compuestos de Cu(II) con H₂O₂ e interacción BSA-complejo

2.1.1. Voltamperometría cíclica

Los experimentos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato SP-300 con una celda convencional de tres electrodos; Ew: carbón vitreo, Eaux: alambre de Pt y Eref: Ag/AgCl. Se prepararon disoluciones de los compuestos **1-3** (donde; **1**: [Cu(tren)(H₂O)]Cl₂, **2**: [Cu(4'-Cl'-terpy)(H₂O)]Cl₂ y **3**: [Cu(tpa)(H₂O)]Cl₂) a 1x10⁻³ M en buffer de fosfatos (PBS, pH=7.2) 0.1M, como electrolito soporte. Posteriormente se registró su respuesta voltamperométrica en ausencia y presencia de H₂O₂ 1% (10-50μL) o de BSA (100-500μL, 1mg/mL). Los experimentos en presencia de H₂O₂ se obtuvieron a diferentes velocidades de barrido (50-1000mV/s), mientras que para la interacción con BSA se llevaron a cabo a 10mV/s. El barrido de potencial inicio a circuito abierto en sentido catódico con compensación de caída óhmica, manteniendo durante toda la experimentación una atmosfera inerte de N₂.

2.1.2. Espectroscopia de dicroísmo circular

Para el análisis termodinámico se preparó una disolución de BSA 1.5μM en PBS y 3mL se llevaron a una celda de cuarzo (1cm), a la cual se le añadieron 300μL de los compuestos de cobre (**1-3**, 3.03x10⁻⁴M). En un espectrofotómetro de dicroísmo circular, MOS-500 y a través del programa Biokine, se estableció una rampa de temperatura de 25-71°C, con slit:0.5, step:0.25, tadq: 0.5s, step(°C):2, Δ(°C):0.1 y una ventana de longitud de onda de 206-250nm. Donde finalmente se obtuvieron sus correspondientes espectros y parámetros termodinámicos. La temperatura fue controlada a través de un peltier, acoplado a un baño termostático.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** muestra los voltamperogramas cíclicos del blanco (PBS) y el compuesto **3** en ausencia y presencia de H₂O₂, aquí se observa que para ambos casos la presencia de H₂O₂ en el medio cambia su comportamiento electroquímico. Evidenciado por aumentos en los valores de corriente y desplazamiento de potencial de pico. Donde, tras el barrido de potencial en el primer caso (PBS + H₂O₂) aparece un pico catódico (E_{pc}= -0.37V vs/Ag/AgCl), atribuido a la reducción secuencial de H₂O₂, según las siguientes reacciones: H₂O₂ + e⁻ → OH⁻ + OH[•], H⁺ + OH[•] + e⁻ →

H₂O y se obtiene un I_{pc}=-20.16μA. Posteriormente, cuando se estudia el compuesto **3** + H₂O₂ se registró un ΔI_{pc}=80.3μA y un desplazamiento de ΔE_{pc}=0.068V vs/Ag/AgCl, considerables, respecto a cuando la especie electroactiva está sola en disolución. Llevando a un cambio en el sistema electroquímico reversible a uno acoplado.

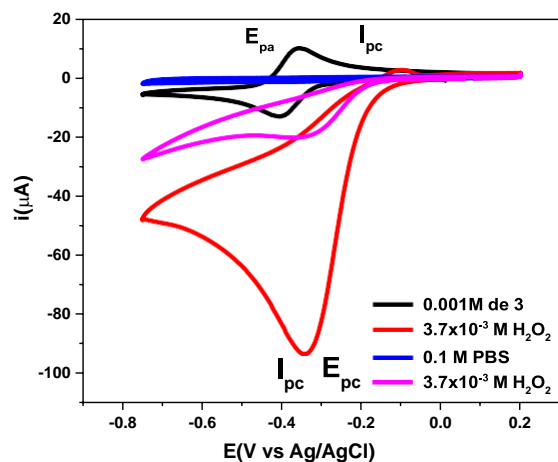


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos comparativos de **3** (1mM) y PBS (0.1M) en ausencia y presencia de H₂O₂ (3.7x10⁻³M) a 100mV/s.

Un comportamiento similar fue observado para los compuestos **1** y **2**. En la **tabla 1**, se registraron los valores de I_{pc} y E para cada sistema. Teniendo que para **1** y **3** la reducción de H₂O₂ es bien favorecida, debido al cambio considerable en estos parámetros, lo cual lleva a considerar un mecanismo electroquímico con generación de ROS.

Tabla I. Valores de corriente y potencial para los compuestos **1-3** en ausencia y presencia de H₂O₂

Compuesto	H ₂ O ₂ agregado [M]	E _{pc} (V vs Ag/AgCl)	I _{pc} (μA)	E _{pc} -E _{pc/2} (mV vs Ag/AgCl)
1	0	-0.257	-16.64	118
	3.7x10 ⁻³	---	-96.16	---
2	0	-0.285	-12.73	50
	3.7x10 ⁻³	---	-34.97	---
3	0	-0.410	-12.92	66
	3.7x10 ⁻³	-0.342	-93.23	90

Una vez evidenciada la posible formación de ROS, mediante electroquímica, se obtuvieron voltamperogramas cíclicos de **1-3** en presencia de BSA. La **figura 2A** representa a **3**

con diferentes adiciones de BSA, sin cambios significativos de E y I para el proceso reversible, infiriendo una interacción probablemente débil proteína-complejo. Por otro lado, en la **figura 2B** se obtuvo un comparativo de $E_{1/2}$ vs [BSA agregada] para los tres sistemas estudiados, donde **1** mostro un cambio más sustancial, seguido de **2** y por último **3**.

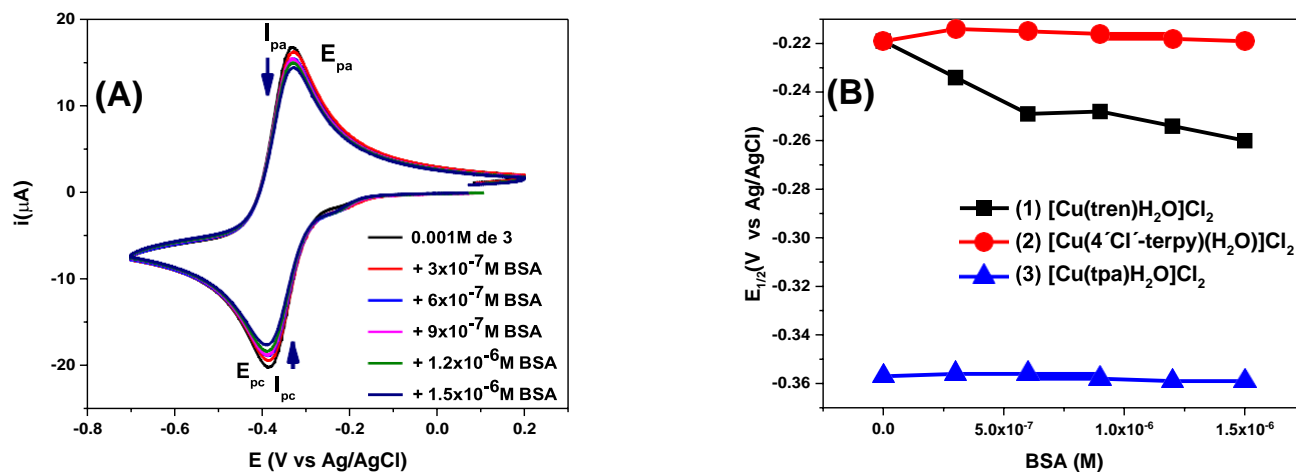


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos de **3** (1mM) con adiciones de BSA (15µM) de 3×10^{-7} - 1.5×10^{-6} M en PBS (0.1M) a 10mV/s (A) y gráfico de $E_{1/2}$ vs BSA (M) de los compuestos **1-3** en presencia de BSA (B)

De los valores termodinámicos arrojados por desnaturalización térmica de los compuestos (**1-3**) con BSA mediante difracción circular. En la **tabla 2** es posible observar que T_m (temperatura de desnaturalización) se mantiene en valores muy cercanos y los valores positivos de ΔH confirman la espontaneidad de los sistemas. Por lo tanto, se infiere que los compuestos estudiados presentan interacciones de tipo hidrofóbicas, electrostáticas o puentes de hidrogeno con la proteína.

Tabla I. Parámetros termodinámicos (ΔH , ΔS y T_m) de los compuestos **1-3** con BSA después de una desnaturalización térmica (25-71°C).

	T_m (K)	ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/molK)
BSA (A)	322.40	197.89	0.61
A + (1)	320.88	319.92	0.99
A + (2)	330.88	167.90	0.50
A + (3)	327.80	190.7	0.58

4. CONCLUSIONES

Por voltamperometría cíclica el compuesto **3** catalizo mejor la reducción de H₂O₂. Sin embargo, fue el que mostro una menor interacción con BSA, sin cambios significativos en los voltamogramas cíclicos. Confirmando estos resultados a través del estudio por dicroísmo circular en donde T_m (327.8K) resulto ser muy cercano al valor del blanco (BSA, T_m=322.4K), proponiendo una interacción débil proteína-complejo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT, por la beca de posgrado otorgada y a CIDETEQ por las facilidades técnicas para el desarrollo de este proyecto de investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Arredondo and M. T. Núñez, "Iron and copper metabolism," *Mol. Aspects Med.*, vol. 26, no. 4-5 SPEC. ISS., pp. 313–327, 2005, doi: 10.1016/j.mam.2005.07.010.
- [2] L. Tong, C. C. Chuang, S. Wu, and L. Zuo, "Reactive oxygen species in redox cancer therapy," *Cancer Lett.*, vol. 367, no. 1, pp. 18–25, 2015, doi: 10.1016/j.canlet.2015.07.008.
- [3] M. Valko, C. J. Rhodes, J. Moncol, M. Izakovic, and M. Mazur, "Free radicals, metals and antioxidants in oxidative stress-induced cancer," *Chem. Biol. Interact.*, vol. 160, no. 1, pp. 1–40, 2006, doi: 10.1016/j.cbi.2005.12.009.
- [4] D. G. Knorre, O. S. Fedorova, and E. I. Frolova, "Oxidative degradation of nucleic acids," *Russ. Chem. Rev.*, vol. 62, no. 1, pp. 65–86, 1993, doi: 10.1070/rc1993v062n01abeh000006.
- [5] T. J. P. McGivern, S. Afsharpour, and C. J. Marmion, "Copper complexes as artificial DNA metallonucleases: From Sigman's reagent to next generation anti-cancer agent?," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 472, pp. 12–39, 2018, doi: 10.1016/j.ica.2017.08.043.
- [6] W. Xu *et al.*, "Effect of the central metal ion on the cleavage of DNA by [M(TPA)Cl]ClO₄ complexes (M = CoII, CuII and ZnII, TPA = tris(2-pyridylmethyl)amine): An efficient artificial nuclease for DNA cleavage," *Inorganica Chim. Acta*, vol. 373, no. 1, pp. 159–166, 2011, doi: 10.1016/j.ica.2011.04.012.
- [7] R. Oprean, "Bovine serum albumin interactions with metal complexes," vol. 87, no. 4, pp. 215–220, 2014, doi: 10.15386/cjmed-357.

IMPLEMENTACIÓN DE LA ELECTRODIÁLISIS CON MEMBRANAS DE ULTRAFILTRACIÓN PARA LA OBTENCIÓN DE PÉPTIDOS BIOACTIVOS CON POTENCIAL AGROALIMENTARIO, A PARTIR DE SORGO BLANCO (*Sorghum bicolor* L. Moench) VARIEDAD PERLA 101

A. D. Dlaikan Castillo¹, L. Bazinet², R. I. Ortiz Basurto¹, M. A. Chacón López¹, L. G. Alvarado Montalvo³, U. M. López Garcia¹

¹ Instituto Tecnológico de Tepic

² Universidad de Laval

³ Universidad de Guanajuato

E-mail: aldadlaikanca@ittpic.edu.mx

RESUMEN

Las moléculas con actividad biológica tienen una gran relevancia en el campo de la investigación del área agroalimentaria, debido a sus potenciales efectos benéficos para la salud. Dentro de los principales grupos de moléculas con actividad biológica, destacan los péptidos bioactivos. Recientemente, se ha venido utilizando la tecnología de electrodiálisis con membranas de ultrafiltración (EDUF) para la obtención de péptidos bioactivos, la cual logra separar especies por tamaño y carga eléctrica. Con esta tecnología se han logrado separar péptidos a partir de diversas fuentes, con purezas y actividades biológicas superiores a las que se obtendrían con otros procedimientos más convencionales.

El objetivo de este trabajo es separar selectivamente péptidos bioactivos a partir de hidrolizados del grano sorgo blanco variedad Perla 101, implementando electrodiálisis con membranas de ultrafiltración.

La metodología se llevó a cabo en tres etapas. En la etapa 1, se realizó una extracción de las proteínas del grano de sorgo blanco con etanol y metabisulfito de sodio, junto con una cuantificación de proteínas por el método de Bradford y una prueba de electroforesis SDS-PAGE.

Posteriormente se hizo una la hidrólisis de las proteínas con alcalasa EC 3.4.21.62 (pH 7.5, 50 °C, 24 h) y se realizó una medición del grado de hidrólisis mediante espectrofotometría. En la etapa 2, los hidrolizados fueron separados mediante EDUF a condiciones de pH 6 y 3, midiendo la evolución del pH y la conductividad eléctrica, así como una cuantificación de la concentración de péptidos en los compartimientos de recuperación. En la etapa 3 se hizo una evaluación de la actividad antioxidante por los métodos de DPPH y ABTS. Se procesó aproximadamente 1 kg de harina de sorgo, obteniendo un rendimiento de extracción de 9.5 %. Se encontró un contenido de proteínas del 43.35 ± 1.93 % en el extracto y 4.12 ± 0.36 gde proteína/100 g de harina. En el análisis electroforético, se pudo comprobar la presencia de dímeros de α , β , y γ kafirinas con pesos moleculares menores a 48 kDa, de trímeros con pesos entre 48 y 80 kDa y oligómeros con pesos mayores a los 80 kDa. Asimismo, se obtuvo un grado de hidrólisis del 20.56 ± 2.35 % luego de la hidrólisis de las proteínas con la enzima alcalasa. En la separación de los péptidos por EDUF, se evidenció variaciones en el pH, lo cual indujo fenómenos de retromigración observados en la evolución de la concentración de los péptidos en el tiempo. Asimismo, para la condición de pH 6 se obtuvo una concentración similar de péptidos catiónicos y aniónicos, mientras que para el pH 3 la concentración obtenida de péptidos catiónicos fue de aproximadamente el doble que la de aniónicos. Finalmente, se evidenciaron actividades antioxidantes de los péptidos catiónicos muy superiores a las de péptidos aniónicos, neutros, sin separar, y obtenidos en otros trabajos mediante otras tecnologías. Se logró satisfactoriamente la extracción de las proteínas del grano de sorgo blanco, con un rendimiento de extracción del 43 %; La hidrólisis enzimática de las proteínas produjo péptidos con potencial actividad biológica, como lo refleja el valor del GH obtenido (20.56 ± 2.35 %). En el análisis electroforético se comprobó la presencia de las kafirinas en forma de dímeros, trímeros y oligómeros. Se logró la separación de péptidos mediante EDUF, y se vio que el pH de 3 favorece la producción de péptidos catiónicos, los cuales tuvieron una actividad antioxidante significativamente mayor que la del resto de fracciones.

Palabras Clave: Péptidos bioactivos, Electrodiálisis con membranas de ultrafiltración, Actividad antioxidante

1. INTRODUCCIÓN

En la industria de alimentos existe un interés cada vez mayor en la obtención de moléculas con actividad biológica, esto debido a sus potenciales efectos benéficos en la salud. Algunos de los principales grupos de moléculas bioactivas son los glucósidos, flavonoides y proantocianidinas, taninos, terpenoides, lignanos y péptidos (Bernhoft, 2010). Entre los efectos bioactivos que suelen presentar estas moléculas, están los efectos antioxidante, antimutagénico, anticancerígeno, antiinflamatorio, antihipertensivo, antihipercolesterolémico, antimicrobiano, opioide, quelante de metales, inhibición de enzimas, entre otros (Torruco-uco, 2012).

Actualmente, existe un enfoque importante en la obtención de moléculas como los péptidos bioactivos de origen animal, como por ejemplo, aquellos extraídos a partir de los lácteos, el huevo, la carne y el pescado (Piovesana et al., 2018); mientras que la producción de péptidos bioactivos de origen vegetal aún no se encuentra totalmente explorada. Se han realizado investigaciones en las que se han obtenido péptidos bioactivos a partir de materias primas vegetales como soya, maíz, chícharo, arroz, trigo, entre otras (Piovesana et al., 2018). En un esfuerzo de buscar nuevas fuentes vegetales para la obtención de péptidos bioactivos, recientemente se han publicado estudios en los que se utiliza como materia prima el sorgo. Agrawal et al. (2017) produjeron péptidos con actividad antioxidante a partir de sorgo verde tierno y Monsalvo (2020) extrajo péptidos con actividad inhibitoria sobre la enzima tirosinasa; en ambos trabajos utilizaron la tecnología de ultrafiltración como tecnología para la separación de los péptidos.

De la misma forma en que se investigan nuevas fuentes o materias primas para obtención de moléculas con actividad biológica, también se están desarrollando estudios en los que se analizan nuevas tecnologías para su obtención. Las dos tecnologías principales en este ámbito, son la cromatografía líquida, que tienen una selectividad muy alta, sin embargo la obtención de productos es a muy baja escala; y los procesos de membranas, que se destacan por permitir una obtención a mayor escala. Debido al peso molecular de los péptidos bioactivos (por lo general entre 1~10 kDa), la tecnología de membranas que más se emplea para este fin, es la ultrafiltración. Sin embargo, esta tecnología puede tener ciertas limitantes, por ejemplo, su separación puede no ser lo suficientemente selectiva, esto si se trata de moléculas con pesos moleculares similares y además suele presentar problemas de colmatamiento. Si se quiere lograr

una separación más selectiva, se puede aprovechar el hecho de que los péptidos son moléculas que pueden tener carga eléctrica; por lo tanto, se ha venido explorando la utilización de la electrodiálisis, que es una tecnología de membrana que, para separar moléculas cargadas, utiliza un campo eléctrico generado por dos electrodos. En esta tecnología, se utilizan membranas de intercambio iónico (IEM), que pueden ser de intercambio catiónico o aniónico, las cuales permiten el paso de cationes o aniones, respectivamente. En este sentido, el grupo de investigación del Dr. Laurent Bazinet de la Universidad de Laval en Quebec, Canadá, patentaron una tecnología que permite incorporar membranas de ultrafiltración a un equipo de electrodiálisis, de tal manera, que al utilizar las IEM en conjunto con membranas de ultrafiltración, es posible separar selectivamente especies de acuerdo a su peso molecular y carga eléctrica.

De esta manera, en la presente investigación se propuso implementar la electrodiálisis con membranas de ultrafiltración, para separar selectivamente péptidos con carga eléctrica, tamaño menor a 3 kDa y con potencial actividad biológica (como por ejemplo actividad antioxidante), a partir de hidrolizados de grano sorgo blanco (*Sorghum bicolor* L. Moench) variedad Perla 101.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

459

Para el desarrollo de la presente investigación se utilizó grano de sorgo blanco (*Sorghum bicolor* L. Moench) variedad Perla 101, el cual fue desarrollado en el campo experimental Valle de Culiacán (CEVACU), del Instituto Nacional de Investigaciones Forestales, Agrícolas y Pecuarias (INIFAP). El desarrollo experimental se dividió en las siguientes etapas:

- Etapa 1: Obtención de los péptidos a partir de la materia prima
- Etapa 2: Separación de los péptidos mediante electrodiálisis con membranas de ultrafiltración
- Etapa 3: Determinación de la concentración de péptidos y actividad antioxidante
- Análisis estadístico.

2.1. Etapa 1: Extracción y fraccionamiento de proteínas de sorgo blanco variedad Perla 101

2.1.1. Obtención de la harina de sorgo blanco

Los granos de sorgo blanco (variedad Perla 101) se sometieron a una molienda utilizando un molino universal y la harina obtenida se separó con un tamiz #60 con un tamaño de malla de 300 μm

2.1.2. *Pre-tratamiento con la enzima α -amilasa*

La harina de sorgo obtenida del proceso de molienda se sometió a un pretratamiento con la enzima α -amilasa según el procedimiento reportado por Castro-Jácome et al. (2020). La harina fue mezclada con una relación harina/agua destilada del 20% (p/v). La mezcla fue gelatinizada previamente a 90°C durante 10 min. Después el gel se dejó enfriar hasta 70 °C, se le agregó 0.13% v/p de α -amilasa (EC 3.2.1.1) y se permitió la reacción durante 77 min a 70 °C con agitación suave. La mezcla se centrifugó a 9000 g durante 30 min a 4 °C y se recolectaron los precipitados.

2.1.3. *Extracción de proteínas del sorgo blanco*

El precipitado de la etapa anterior se mezcló con etanol al 70% (y 0.35% p/v de metabisulfito de sodio) en una proporción 1:9 de harina:etanol (p/v) con agitación durante 1 h a 70 °C. La suspensión se centrifugó a 9000 g durante 30 min a 4 °C. Se recolectó el sobrenadante, y se debió agregar agua destilada hasta bajar la concentración de etanol a un 40%. El sobrenadante se almacenó a -20 °C durante 24 h para favorecer la precipitación de las proteínas. Posteriormente, se centrifugó a 9000 g durante 20 min a 4 °C, se obtuvo el precipitado y se almacenó a -20 °C hasta su posterior uso.

2.1.4. *Cuantificación de proteínas*

Se cuantificó la cantidad de proteínas siguiendo el método de Bradford, midiendo la absorbancia en un espectrofotómetro a una longitud de onda de 595 nm. Para las diluciones de la muestra y para el blanco se utilizó NaCl 0.15 M. Para el cálculo de la concentración de proteína (mg/mL) se realizó una curva patrón con albúmina sérica de bovino (0-1 mg/mL).

2.1.5. *Electroforesis SDS-PAGE*

El análisis electroforético de KAF se realizó en mini placas (Modelo Mini-Protean III, Bio-Rad). Se utilizó un gel concentrador y un gel de separación (4 y 12% p/v de poliacrilamida, respectivamente) en presencia de dodecil sulfato de sodio (SDS). Se prepararon los geles como se indica en el cuadro siguiente, preparando primero el de separación, y después que gelificó, se preparó el concentrador.

Las muestras se prepararon utilizando búfer muestra desnaturizante, cuya composición se describe en la Tabla 1:

Tabla 1. Composición del búfer muestra desnaturizante para electroforesis SDS-PAGE.

Solución o reactivo	Volumen (mL)
Agua desionizada	3.5
0.5 M Tris-HCl, pH 6.8	1.0
Glicerol	1.3
SDS (10 % p/v)	1.6
2-β-mercaptoetanol	0.4
Bromofenol (0.5% p/v)	0.2

Asimismo, se prepararon las muestras utilizando búfer muestra sin 2-β-mercaptoetanol (muestra nativa o sin desnaturizar). En un microtubo se adicionó una relación 50:50 de búfer muestra (nativo o desnaturizante) y la muestra de kafirinas (previamente ajustada a 2 mg/mL). Se aplicaron 10 µL de cada muestra (4 y 8 mg/mL) de kafirinas (antes de la hidrólisis con alcalasa) y de hidrolizados. La electroforesis se llevó a cabo a 90 V por 30 min y a 110 V durante 40 min. Los geles se tiñieron con azul brillante de Coomassie R-250 (0.1% p/v) en metanol- ácido acético (40 y 10% v/v, respectivamente) durante 1.5 h, el desteñido se hizo aplicando solución metanol- ácido acético (40 y 10% v/v) durante 12 h, los geles se guardaron con agua desionizada.

2.1.6. Hidrólisis enzimática de las kafirinas

La hidrólisis de las kafirinas se llevó a cabo con alcalasa EC 3.4.21.62 (proteasa de *Bacillus licheniformis*; actividad específica de 2.4 UA/g, Sigma-Aldrich) a pH de 7.5 y 50 °C de acuerdo con lo reportado por Castro-Jácome et al. (2020); esto con la finalidad de dividir las kafirinas en péptidos.

La reacción de hidrólisis se llevó a cabo en 800 mL de búfer de fosfatos de sodio (0.5 M, pH 7.5) y con una concentración final de kafirinas de 3 mg/mL. Cuando la temperatura alcanzó los 50 °C, se añadió alcalasa para obtener una relación E-S de 3.3 U/g de kafirinas. Después de transcurridas 24 h de la reacción de hidrólisis, la enzima se inactivó por calentamiento a 85 - 90 °C durante 10 min y se centrifugó a 12,000 rpm por 30 min.

2.1.7. Medición del grado de hidrólisis

El grado de hidrólisis se determinó siguiendo el método espectrofotométrico de (Adler-Nissen, 1979), que consiste en la cuantificación de grupos amino primarios que reaccionaron con ácido trinitrobenzensulfónico (TNBS). Se realizó una curva patrón con L-Leucina. El ensayo consistió en tomar 125 µL de hidrolizado de kafirinas y añadir 1 mL de búfer de fosfato de sodio 0.5 M pH 8.2. A continuación se agregó 1 mL de solución de TNBS (1 mg/mL en agua) y se incubó a 50 °C durante 1 h en condiciones de oscuridad. Transcurrido este tiempo, la reacción se detuvo añadiendo 2 mL de HCl 0.1 N. Las muestras se dejaron enfriar a temperatura ambiente por 30 min y se midió la absorbancia a una longitud de onda de 340 nm. Para las diluciones de las muestras y para el blanco se utilizó búfer de fosfato de sodio 0.5 M pH 7.5.

Después de calcular las concentraciones de grupos amino primarios, el grado de hidrólisis se calculó siguiendo la Ecuación 3.

$$GH\% = \left(\frac{NH_{2t} - NH_{20}}{NH_{2m\acute{a}x} - NH_{20}} \right) * 100 \quad (1)$$

donde:

$GH\%$ = porcentaje de grado de hidrólisis.

NH_{2t} = concentración de grupos amino libres después de la hidrólisis con alcalasa.

NH_{20} = concentración de grupos amino libres de kafirinas sin hidrolizar.

$NH_{2m\acute{a}x}$ = concentración de grupos amino libres después de hidrólisis total, determinado por hidrólisis ácida con HCl 6 N a 95 ° C durante 24 h.

2.2. Etapa 2. Obtención de fracciones peptídicas de acuerdo con su carga eléctrica y peso molecular por electrodiálisis con membranas de ultrafiltración (EDUF) a partir de los hidrolizados de kafirinas

2.2.1. *Determinación de la corriente límite*

Para determinar este valor de I_{lim} en el proceso de separación por EDUF, se realizó un barrido de potencial desde 1 hasta 15 V y se sensó la corriente resultante. Posteriormente, los valores resultantes de potencial (voltaje) y corriente fueron utilizados para construir una gráfica de potencial vs corriente, misma que sirvió para determinar el valor de I_{lim} necesario para el proceso de separación. Para asegurar que la energía solo fuera empleada para la migración de las moléculas de interés, se utilizó el 70 % del valor máximo de I_{lim} obtenida (Bazinet and Geoffroy, 2020). Para estudios en laboratorio, se recomienda trabajar en modo potencioestático; por esta razón se utilizó el valor de potencial correspondiente a la I_{lim} obtenida.

2.2.2. *Separación de péptidos por EDUF*

En lo que respecta a la separación de los péptidos por electrodiálisis con membranas de ultrafiltración, se utilizó una celda como la que se esquematiza en la Figura 1., en la cual fueron intercaladas 2 membranas de ultrafiltración de polietersulfona (20 kDa) y 2 membranas de intercambio iónico de poliestireno para electrodiálisis de la marca Sybron (catiónica 3470 y aniónica 3475).

Para este experimento, se utilizó el pH de la solución de alimentación como variable, a valores de 3 y 6. La duración de cada corrida fue de 180 min. Antes de cada corrida, el pH se ajustó mediante la adición de una cantidad específica de NaOH 1 M o HCl 1 M, según fue requerido. Se utilizó Na₂SO₄ como solución para los compartimientos de los electrodos, y KCl como solución electrolítica para los compartimientos de recuperación. Estos ensayos fueron realizados por triplicado.

Durante las corridas se tomaron muestras de 2 mL de los compartimientos de la alimentación y de KCl al inicio y posteriormente cada 60 min. A este mismo tiempo se midieron parámetros como el pH y la conductividad en los mismos compartimientos.

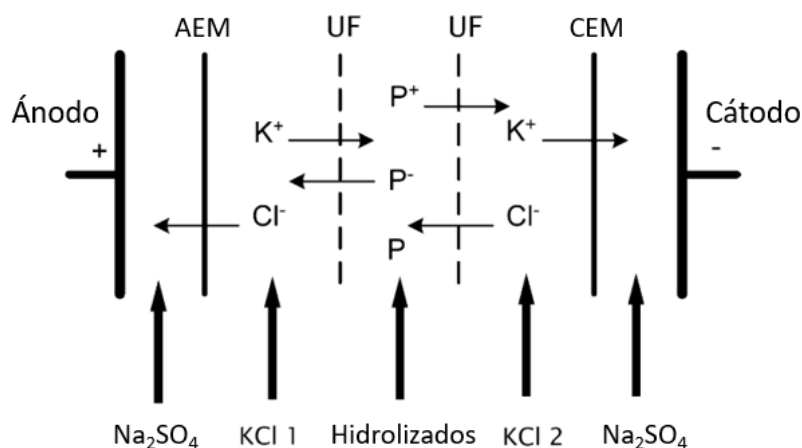


Figura 1. Esquema de la celda utilizada para la separación por EDUF.

2.2.3. Medición de concentración de péptidos obtenidos.

Para este ensayo se siguió el procedimiento espectrofotométrico de He et al. (2016). Con el kit MicroBCA Protein, midiendo la absorbancia a una longitud de onda de 562 nm (curva patrón de seroalbúmina bovina). Esta medición se realizó al inicio y durante cada hora transcurrida de la corrida de EDUF. Con los datos obtenidos, para cada compartimiento se construyó un gráfico de la concentración de péptidos en función del tiempo. Esto permitió obtener el rendimiento general del proceso.

464

2.3. Etapa 3. Caracterización de los péptidos obtenidos

2.3.1. Determinación de la actividad antioxidante por el método DPPH

Se siguió la metodología reportada por Bondet *et al.* (1997).

El cálculo de la actividad antioxidante se llevó a cabo empleando la ecuación que se muestra a continuación.

$$\text{Actividad Antioxidante (\%)} = \left(\frac{A_{CN} - A_M}{A_{CN}} \right) * 100 \quad (2)$$

donde:

A_{CN} : Absorbancia del control negativo.

A_M : Absorbancia de las muestras.

2.3.2. Determinación de la actividad antioxidante por el método ABTS

Para esta determinación se siguió la metodología reportada por Re *et al.* (1999).

El cálculo de la actividad antioxidante se llevó a cabo empleando la ecuación que se muestra a continuación.

$$\text{Actividad Antioxidante (\%)} = \left(\frac{A_{CN} - A_M}{A_{CN}} \right) * 100 \quad (3)$$

En donde:

A_{CN} : Absorbancia del control negativo.

A_M : Absorbancia de las muestras.

2.4. Análisis estadístico

Se realizó el análisis de las muestras de los ensayos de electrodiálisis con membranas de ultrafiltración, y migración de péptidos. Se realizaron pruebas ANOVA y Tukey para comparar medias y desviaciones ($\alpha=0.05$), y la diferencia entre tratamientos y el efecto de los factores fueron reportados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Etapa 1: Extracción y fraccionamiento de proteínas de sorgo blanco variedad Perla 101

3.1.1. Pre-tratamiento con la enzima α -amilasa

El primer paso para el pre-tratamiento con la enzima α -amilasa es la mezcla de la harina con agua y la gelatinización a 90 °C durante 10 min, esta gelatinización se lleva a cabo con el objetivo de romper los puentes de hidrógeno presentes y de esta manera facilitar la extracción de las proteínas en etapas posteriores. En este punto, se evidencia un claro aumento en la viscosidad de la mezcla, de manera que es necesaria la agitación manual durante este tiempo. Posterior a esto, se procedió a añadir la enzima α -amilasa y transcurridos los primeros minutos fue posible observar a simple vista una disminución significativa en la viscosidad de la mezcla, que se atribuye a la hidrólisis de los enlaces glucosídicos de la amilosa.

Estudios como el de Castro-Jácome *et al.* (2020) resaltan la relevancia del pretratamiento con la enzima α -amilasa en el proceso de extracción, argumentando su importancia para aumentar el rendimiento de la extracción de las kafirinas. En dicho estudio, al emplear este pretratamiento enzimático con α -amilasa se obtuvo un rendimiento de $4.12 \pm 0.02\%$; el cual es superior al rendimiento de $3.78 \pm 0.03\%$ obtenido utilizando el mismo solvente (etanol al 70 %) y metabisulfito de sodio, pero sin el pretratamiento, así como a los rendimientos de $2.69 \pm 0.07\%$ y $2.5 \pm 0.01\%$ logrados al utilizar solo etanol al 70% y *t*-butanol y metabisulfito de sodio, respectivamente; demostrando así su efecto en el rendimiento de extracción.

Según Nadar *et al.* (2018), el objetivo de los tratamientos con enzimas en la extracción de proteínas, es propiciar el rompimiento de las barreras biológicas que por lo general, atrapan los compuestos de interés. Estas barreras pueden estar compuestas de celulosa, hemicelulosa, lignina, pectina, almidón o proteínas estructurales. En el caso de las proteínas del sorgo, éstas se encuentran rodeadas por gránulos de almidón (de Mesa-Stonestreet *et al.*, 2010), donde la enzima α -amilasa actúa hidrolizando los enlaces glucosídicos α (1-4).

3.1.2. Extracción de proteínas del sorgo blanco

Según Shewry & Tatham (1990), las kafirinas son solubles en solventes apolares, que en el caso de estas proteínas, tradicionalmente se ha utilizado *t*-butanol (Hamaker *et al.*, 1995; Park & Bean, 2003). Sin embargo, según la metodología seguida (Castro-Jácome *et al.*, 2020) en el presente estudio, se propone la utilización de etanol como solvente, con el fin de lograr que este proceso sea adecuado para el área alimentaria.

Como ya se mencionó en el Cuadro 2.2, las kafirinas son propensas a formar enlaces disulfuro debido a la alta presencia de aminoácidos azufrados, lo cual puede entorpecer el proceso de extracción de éstas; por esta razón resulta de suma importancia el uso del metabisulfito de sodio, que actúa como agente reductor para propiciar el rompimiento de estos enlaces, mejorando así el rendimiento del proceso (Taylor & Taylor, 2018); además, esta sustancia es considerada de grado alimenticio según la Norma Oficial Mexicana (NOM)-218-SSA1-2011.

En total, se han procesado hasta el momento 935.18 g de harina de sorgo blanco del total de 1 kilogramo necesario para obtener la cantidad teórica deseada de péptidos a ser tratados

mediante el proceso de EDUF. De esta cantidad de harina fue posible obtener una masa de 88.89 g de extracto de kafirinas en base húmeda (9.5 g por cada 100 g de harina), lo que corresponde a un rendimiento de extracción del 9.5%. Este resultado es aproximadamente el doble a lo encontrado en el estudio realizado por Monsalvo (2020) (4.46 %), diferencia que es atribuida a que en este trabajo se siguió la metodología optimizada por Castro-Jácome *et al.* (2020), que consistió en el pretratamiento con α -amilasa (70 °C, 77 min), la extracción con etanol al 70% (proporción 1:9 harina-solvente) y 0.35% de metabisulfito de sodio (70 °C, 60 min), y la posterior separación por centrifugación.

3.1.3. Cuantificación de proteínas

A partir de la cuantificación de proteínas realizada siguiendo el método de Bradford, se obtuvo 3.58 ± 0.16 g de proteínas en 8.27 g del extracto proteico (base seca), que equivale a un 43.35 ± 1.93 % de proteínas en el extracto, que es ligeramente inferior a lo obtenido por Pontieri *et al.* (2019) (51.83%). Esta diferencia puede ser atribuida a que en ese estudio fue utilizado NaOH en el procedimiento de extracción, el cual reduce los enlaces disulfuro y transforman la cisteína en ácido cistérico y dehidroalanina, lo que mejora el rendimiento global del proceso (Taylor & Taylor, 2018). Sin embargo, en la extracción que emplea NaOH, presenta como desventaja, la extracción de otros contaminantes no proteicos que deben ser removidos en un paso adicional, lo que incrementa el uso de reactivos y tiempo; además de que se debe neutralizar el NaOH para disminuir el pH, lo que causa la formación de sales que reducen la pureza de las proteínas deseadas. Una estrategia que mencionan estos autores para evitar el uso del hidróxido de sodio, es su reemplazo por ácido acético, de forma que se evita el paso de ajuste del pH, sin embargo, esto tiene como consecuencia una reducción en el rendimiento en un 10%. Además, los mismos autores también argumentan que todas las clases de kafirinas (α , β , γ y δ), son extraídas sin importar el uso o no de hidróxido de sodio en la extracción.

Asimismo, diversos autores han reportado un contenido de proteínas para distintas variedades de granos de sorgo y líneas modificadas, que va de entre 8.7 a 14.5 g de proteína/100g de muestra (da Silva *et al.*, 2011; Espinosa-Ramírez & Serna-Saldívar, 2016; Taylor & Taylor, 2017). En el estudio de Espinosa-Ramírez & Serna-Saldívar (2016), se obtuvieron valores de contenido de proteína en los extractos de kafirinas que van desde un 46.58 ± 1.55 a un $60.13 \pm$

0.63%, donde el límite inferior obtenido, no es estadísticamente diferente del conseguido en este trabajo ($p < 0.05$), lo cual se atribuye a que en ambos trabajos se siguió una metodología de extracción muy similar (extracción con etanol y metabisulfito de sodio). En este caso, el límite superior se logró con otra variedad de sorgo (sorgo rojo decortinado).

Al convertir el valor de proteínas obtenidas a g de proteína/100 g de harina, el resultado es de 4.12 ± 0.36 g de proteína/100 g de harina, lo cual concuerda con el valor reportado por Castro-Jácome et al. (2020) ($4.12 \pm 0.02\%$). De nuevo al comparar con el estudio de Espinosa-Ramírez & Serna-Saldívar (2016), donde se extrajeron proteínas a partir de distintas variedades de granos de sorgo blanco, ellos reportaron rendimientos totales de extracción de entre 4.24 ± 0.14 a $6.75 \pm 0.12\%$, resultado que es congruente con lo obtenido en la presente investigación. Como se mostró en el cuadro 2.1, el contenido promedio de proteínas en el sorgo blanco es de un 11%, por lo tanto, en este trabajo se está extrayendo un 37.46% de las proteínas totales del grano de sorgo blanco.

3.1.4. *Electroforesis SDS-PAGE*

En la Figura 7.1 se muestra el gel resultante de la electroforesis SDS-PAGE, en el cual no se pueden distinguir claramente bandas separadas, sin embargo, se puede apreciar que la presencia de bandas continuas asociadas a proteínas ubicadas en un rango superior a los 80 kDa, lo cual corresponde a oligómeros de α , β , y γ -kafirinas (Espinosa-Ramírez and Serna-Saldívar, 2016). También, es posible apreciar bandas difusas en un rango menor a los 48 kDa, que corresponden a monómeros de α , β , y γ -kafirinas, así como a fracciones no reducidas de dímeros (Espinosa-Ramírez and Serna-Saldívar, 2016). Estos resultados no se asemejan a lo reportado por Pontieri et al. (2019) y Castro-Jácome et al. (2020), en el cual se distinguen claramente bandas separadas inferiores a los 30 kDa, que correspondían a monómeros de α , β , y γ -kafirinas.

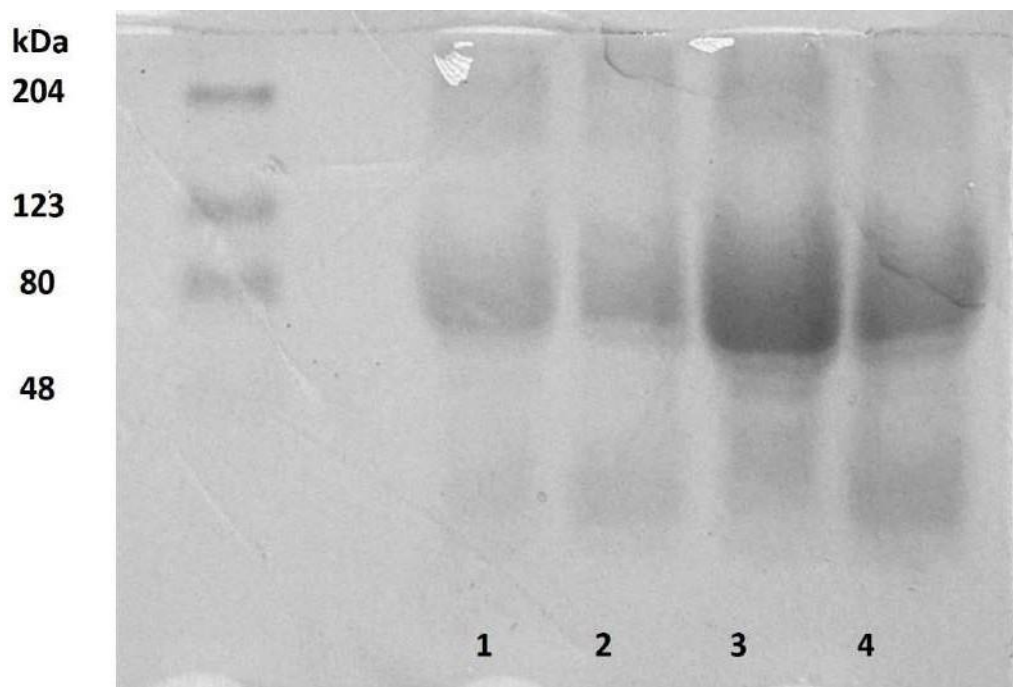


Figura 2. Gel de electroforesis SDS PAGE (Carriles 1 y 2: Kafirinas a una concentración de 4 mg/mL; Carriles 3 y 4: Kafirinas a una concentración de 8 mg/mL).

Estas discrepancias probablemente puedan atribuirse a que el tiempo de corrida no fue el suficiente, por lo tanto, no fue posible inducir una clara separación de las bandas; además de que la concentración (4 y 8 mg/mL) probablemente fue muy alta y debe ajustarse, razón por la cual se observan estas grandes bandas continuas.

3.1.5. Medición del grado de hidrólisis

Como se ha reportado en diversos estudios (Dhanabalan et al., 2017; Castro-Jácome et al., 2019), el grado de hidrólisis es un parámetro que depende significativamente de la relación enzima-sustrato y del tiempo de hidrólisis. De acuerdo con Agyei et al. (2016), las propiedades bioactivas y funcionales de los péptidos producidos dependen de la magnitud del grado de hidrólisis, siendo que un grado de hidrólisis menor al 10%, provee péptidos con propiedades funcionales tales como capacidad espumante y emulsificante, mientras que un grado de hidrólisis mayor al 10%, puede producir péptidos con propiedades bioactivas. Sin embargo, se ha reportado que una sobre-hidrólisis puede provocar una pérdida de las propiedades bioactivas de los péptidos, como lo observado en los estudios de Klompong et al. (2007) y Wu et al. (2008), en

dónde se evidenció una pérdida en las propiedades biológicas de los péptidos al sobrepasar un valor óptimo del grado de hidrólisis, que es particular para cada tipo de péptido.

En el presente estudio siguiendo la estrategia experimental planteada, fue posible obtener una concentración de 62.46 ± 7.12 (mg eq L-Leucina)/(mL de hidrolizado), lo que equivale a un grado de hidrólisis del $20.56 \pm 2.35\%$, que de acuerdo con lo reportado en estudios previos, se espera que los péptidos producidos tengan propiedades bioactivas. Este resultado es ligeramente superior al obtenido por Castro-Jácome et al. (2019) (18.1%), diferencia que puede atribuirse a que en la presente investigación se utilizó una mayor relación E-S y tiempo (3.3 U/g y 24 h), comparado con las condiciones empleadas por Castro-Jácome et al. (2019) de 1.6 U/g y 9 h, respectivamente. No obstante, el resultado logrado en el presente estudio es similar al resultado obtenido por Xu et al. (2019), en el que midieron el grado de hidrólisis a péptidos obtenidos de harina de sorgo blanco, alcanzando un valor de alrededor del 20%, con un tiempo de hidrólisis de 11 h. El hecho de que un tiempo de casi el doble (24 h) produzca un grado de hidrólisis similar puede deberse a que después de este tiempo, se alcanza una meseta en donde la reacción de hidrólisis alcanza un equilibrio y por lo tanto no continúa avanzando a un ritmo significativo. Asimismo, este resultado es comparable a los obtenidos por Wu et al. (2016), en cuyo trabajo se reporta un grado de hidrólisis máximo de péptidos de grano de sorgo dulce del 22% correspondiente a unas condiciones de relación E-S 1:10 y un tiempo de 100 min, sin embargo, en dicho estudio se concluye que el grado de hidrólisis óptimo fue del 19%, ya que ambos valores de grado de hidrólisis produjeron péptidos con una actividad inhibitoria de ACE similar (~80%), lo cual significa que un incremento en el grado de hidrólisis más allá del valor óptimo, no necesariamente se refleja en un aumento en las propiedades biológicas de los péptidos producidos.

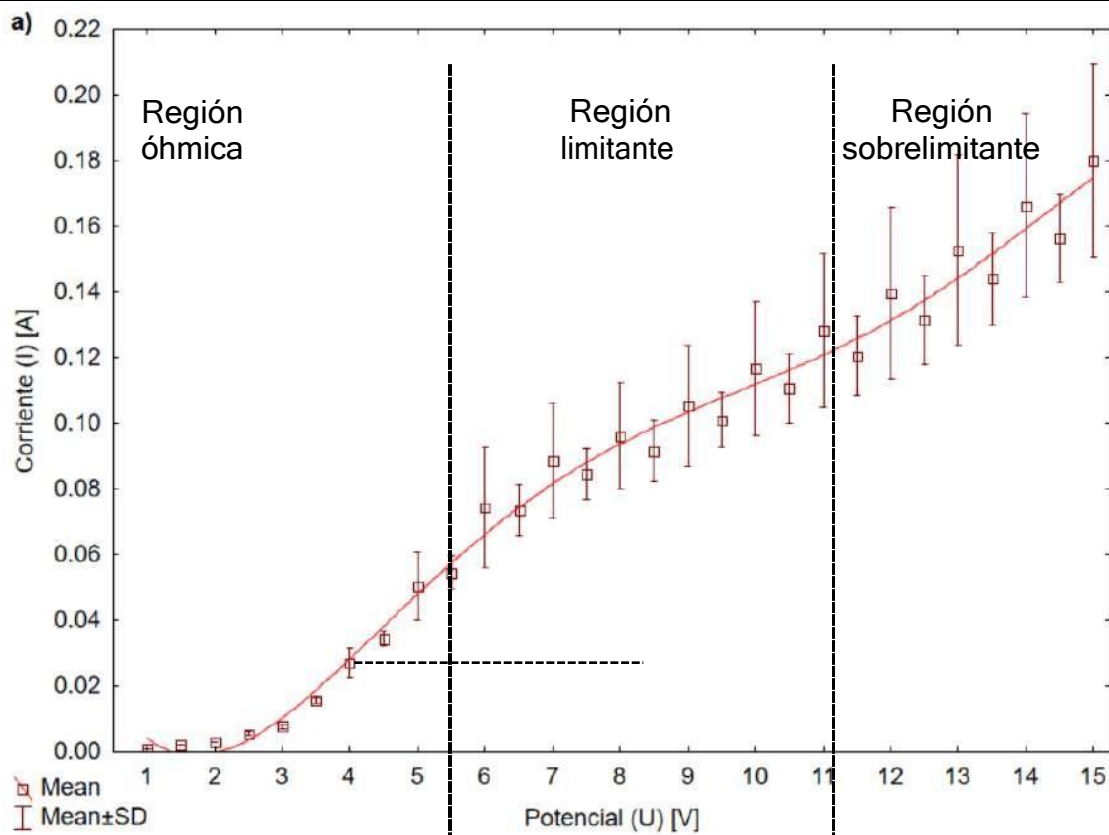
3.2.Etapa 2. Obtención de fracciones peptídicas de acuerdo con su carga eléctrica y peso molecular por electrodiálisis con membranas de ultrafiltración (EDUF) a partir de los hidrolizados de kafirinas

3.2.1. *Determinación de la corriente límite*

Los resultados de los ensayos de corriente límite se presentan a continuación en las figuras 3a, 3b, y el cuadro 2.

Cuadro 2. Valores de corriente límite para los distintos tratamientos.

Tratamiento	Corriente límite [A]	Potencial (U) [V]	Inverso de la corriente (1/I) [A ⁻¹]	Resistencia (R=U/I) [Ω]
pH 6	0.081 ± 0.014	6.3 ± 0.26	12.5 ± 1.48	82.3 ± 7.9
pH 3	0.081 ± 0.005	7.38 ± 0.2	12.0 ± 0.35	89.07 ± 3.21



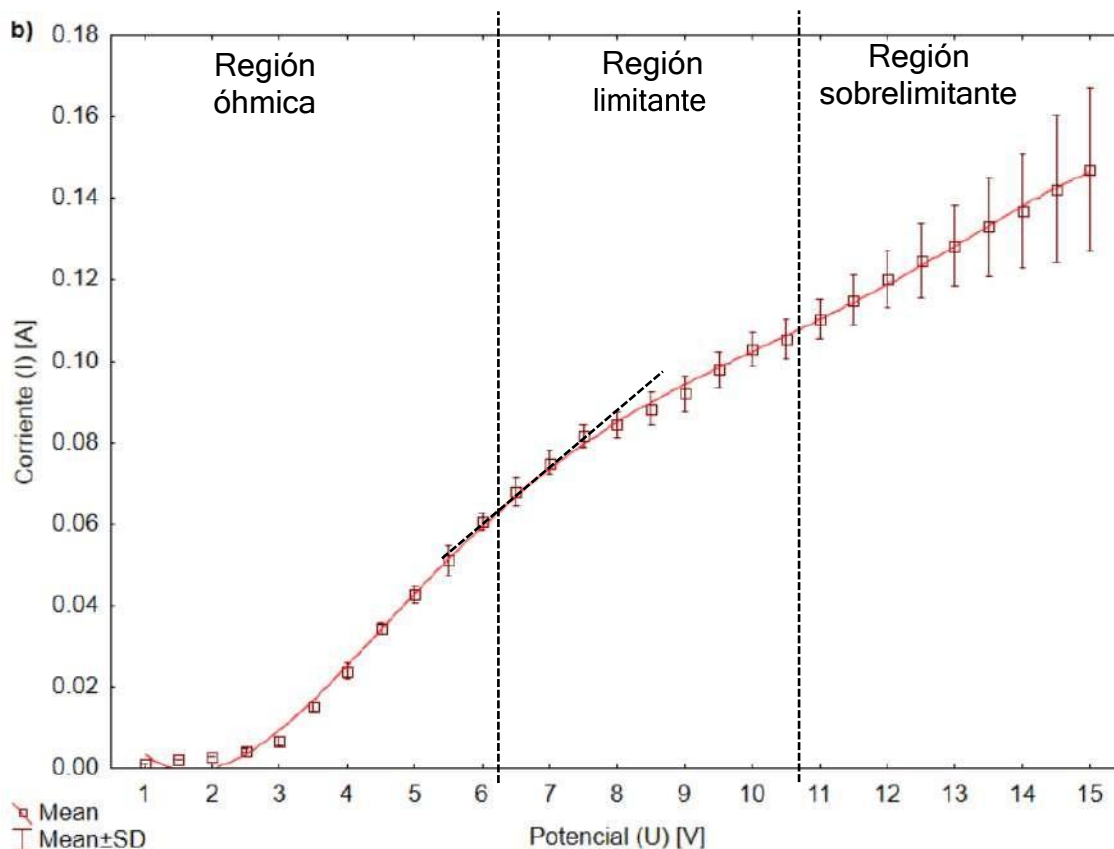


Figura 3. a) Gráfica I vs U para el tratamiento con hidrolizados a pH 6. b) Gráfica I vs U para el tratamiento con hidrolizados a pH 3.

En la Figura 3 es posible visualizar el comportamiento de la corriente como función del potencial. Puede observarse claramente las 3 regiones características; la primera sección conocida como región óhmica (I), en la cual la corriente aumenta linealmente en función del voltaje aplicado (que cumple la ley de Ohm, $V=IR$); la segunda sección denominada como región limitante (II) que tiene forma de meseta, en donde a pesar del incremento en el voltaje, la corriente permanece prácticamente constante (zona de corriente límite); y una tercera región, que de acuerdo a literatura es conocida como región sobrelimitante (III), donde puede observarse que la corriente aumenta linealmente con el voltaje, de tal manera, que la energía eléctrica adicional a partir del valor de corriente límite es utilizada para la disociación de otras moléculas como el agua.

Para la condición de pH 6 (Figura 3a) puede visualizarse claramente la región limitante (zona II) en el que se observa un punto de inflexión que es asociado al valor de la corriente límite, que puede localizarse aproximadamente en 0.081 ± 0.014 A correspondiente a un valor de

potencial de 6.3 ± 0.26 V. Es importante resaltar que las diferencias obtenidas en este valor entre las réplicas realizadas puede ser atribuido a que el sistema se encontraba inicialmente en estados de equilibrio ligeramente distintos. Sin embargo, es importante destacar que la tendencia de los gráficos E vs. I para cada replica fueron muy similares, donde la inflexión se da en valores de voltaje muy cercanos, por lo que se puede afirmar que son mediciones repetibles. De igual forma, en la Figura 7.2b se muestran los resultados obtenidos de corriente límite para el tratamiento con péptidos a un pH de 3. En este resultado, es posible observar claramente la zona II asociada a la región limitante en donde se puede visualizar una ligera inflexión localizada a 0.081 ± 0.005 A correspondiente a un valor de potencial de 7.38 ± 0.2 V, que puede ser asociado al valor de corriente límite.

Por otro lado, en la Figura 3b puede observarse la inflexión característica a valores de corriente y potencial de 0.08 A y 7.42 V, respectivamente.

Como se mencionó en la metodología, de acuerdo a lo reportado en literatura es recomendable utilizar el 70 % del valor de corriente límite obtenido, ya que esto garantiza que se estará trabajando dentro de la región óhmica de las gráficas de corriente vs potencial, asegurando que la energía suministrada sea destinada únicamente al transporte de especies, y reducir al mínimo reacciones secundarias, como las reacciones de descomposición del agua que podrías producir iones H^+ y OH^- , provocando cambios drásticos de pH.

Con estos resultados, para llevar acabo la separación de péptidos mediante EDUF, se utilizó el modo potencioestático de acuerdo a lo reportado en diversos trabajos (Firdaous *et al.*, 2009; Suwal *et al.*, 2014; He *et al.*, 2016; Abou-Diab *et al.*, 2020), empleando los valores de potencial de 4.41 V y 5.17 V para las condiciones de pH de 6 y pH de 3, respectivamente.

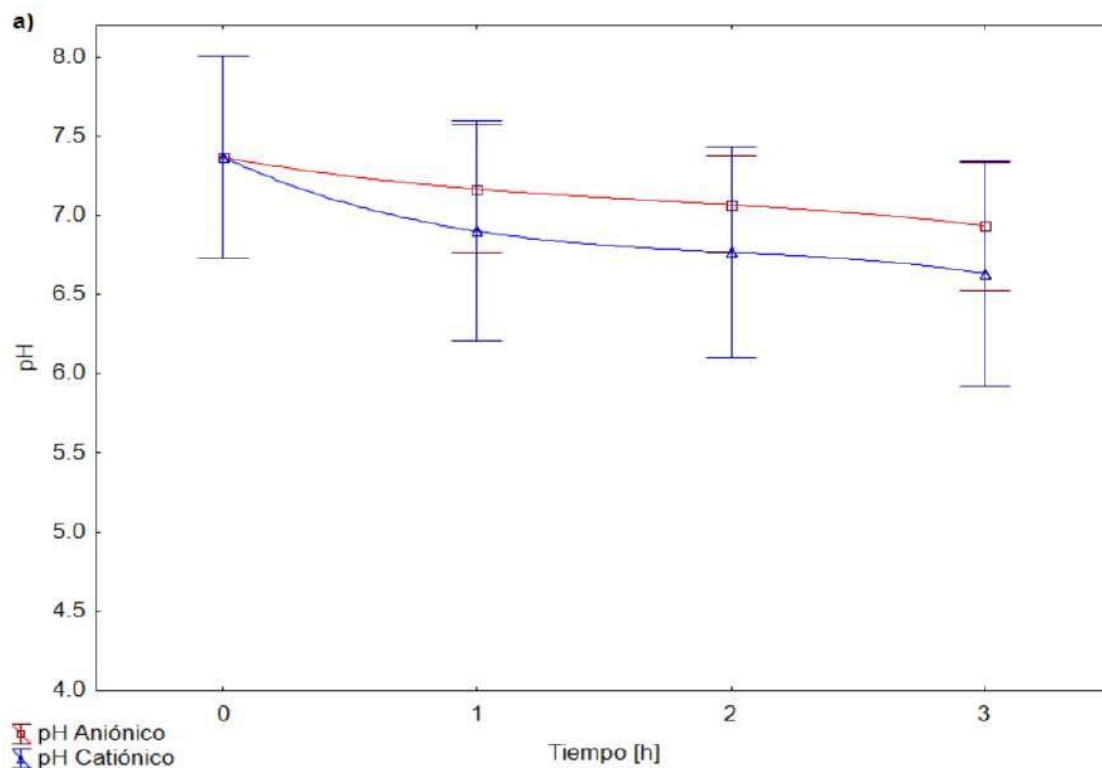
3.2.2. Separación de péptidos por EDUF

La separación de los péptidos se realizó en una celda tipo filtro prensa como la presentada en la Figura 2 en el apartado de metodología. Los resultados de pH y conductividad se presentan a continuación en la Figura 4.

En la Figura 4a, que corresponde a la evolución del pH para los tratamientos con hidrolizados a pH de 6, es posible observar que el pH en ambos compartimientos de recuperación disminuye ligeramente a una tasa aproximadamente constante, desde un valor de 7.4 ± 0.6 , hasta

un valor de 6.9 ± 0.4 para el compartimiento de recuperación anódico, mientras que para el compartimiento de recuperación catódico disminuye desde un valor de 7.4 ± 0.6 hasta un valor de 6.6 ± 0.7 .

Esto podría explicarse al tener en cuenta que el sistema de electrodiálisis se suscita la reacción de electrólisis del agua, de tal manera, que los iones H^+ generados en la interfaz de la membrana de intercambio aniónico con la solución del compartimiento de recuperación aniónico, viajan en dirección hacia el cátodo y así provoca la disminución del pH en el compartimiento de recuperación catiónico. Este resultado es similar a lo reportado por Firdaous *et al.* (2009), en donde también fue observado una disminución del pH en este compartimiento debido al mismo mecanismo. En este mismo orden de ideas, los iones OH^- generados en el mismo compartimiento migran a través de la membrana de intercambio aniónico hacia el ánodo, lo que induciría la disminución del pH en el compartimiento de recuperación aniónico.



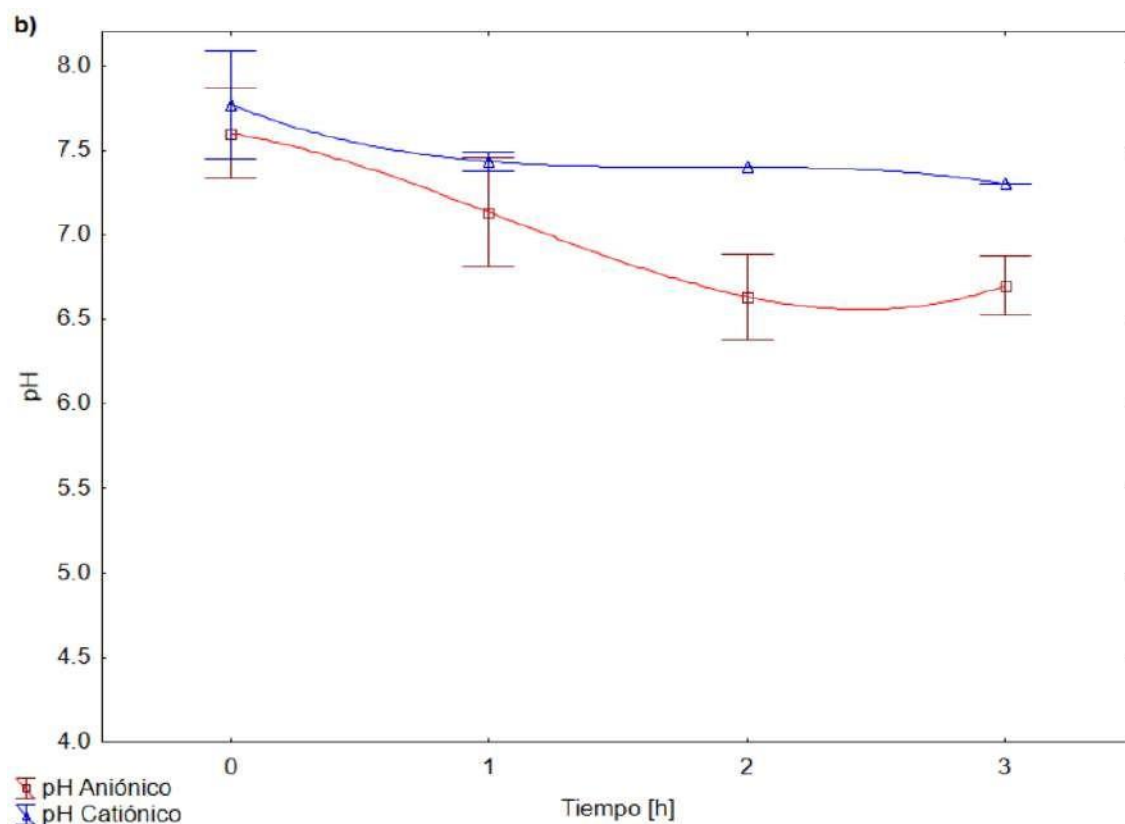


Figura 4. a) Gráfica de la evolución del pH en el tiempo en los compartimientos de recuperación, para los tratamientos con hidrolizados a pH 6. b) Gráfica de la evolución del pH en el tiempo en los compartimientos de recuperación, para los tratamientos con hidrolizados a pH 3.

En la Figura 4b, correspondiente a la evolución del pH para los tratamientos con hidrolizados a pH de 3, en el compartimiento de recuperación catiónico observamos un comportamiento similar a lo descrito para la condición de pH de 6, comenzando en un valor de 7.8 ± 0.3 hasta un valor de 7.3 ± 0.0 , que sería explicado bajo el mismo mecanismo antes descrito. Sin embargo, en el compartimiento de recuperación aniónico se destaca una disminución en el pH desde un valor de 7.6 ± 0.3 en el tiempo 0 hasta 6.6 ± 0.3 en el tiempo de 2 h, para luego mantenerse aproximadamente constante hasta el tiempo de 3 h, lo cual podría deberse a que a partir de ese punto, la velocidad a la que los iones H^+ salen de este compartimiento y los iones OH^- entran, alcanza un equilibrio.

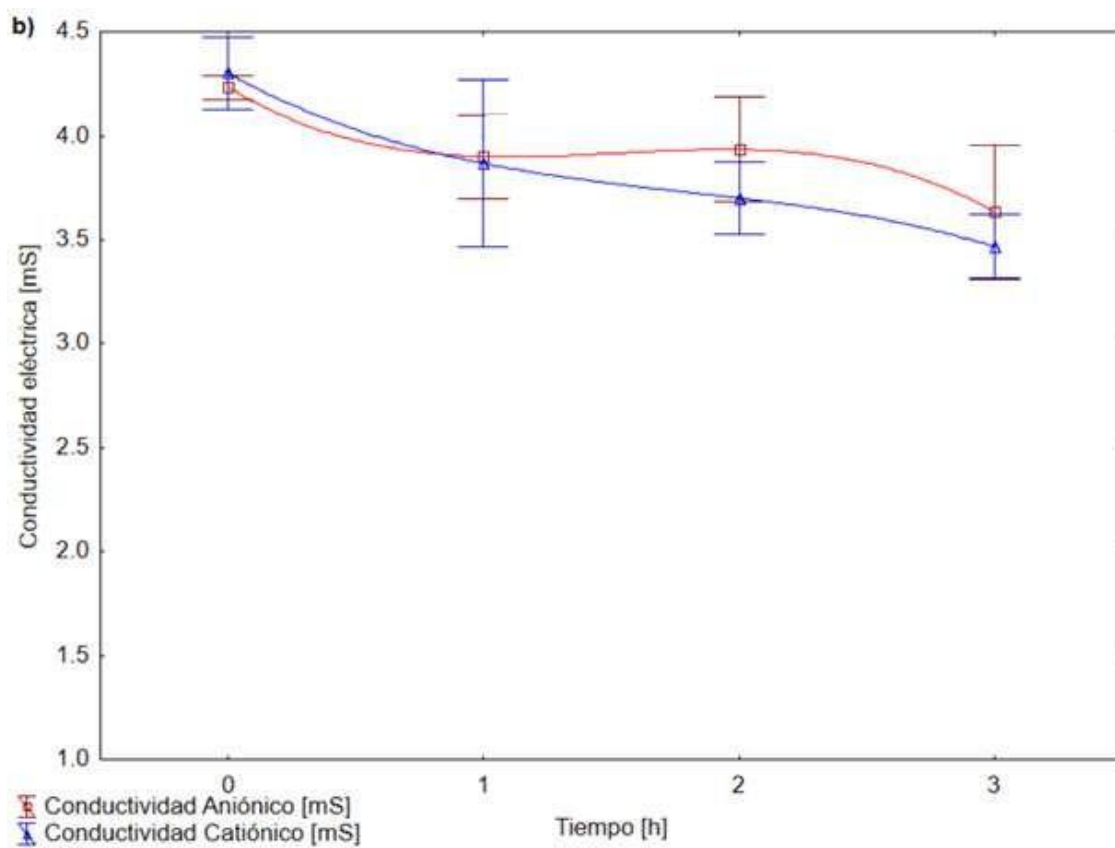
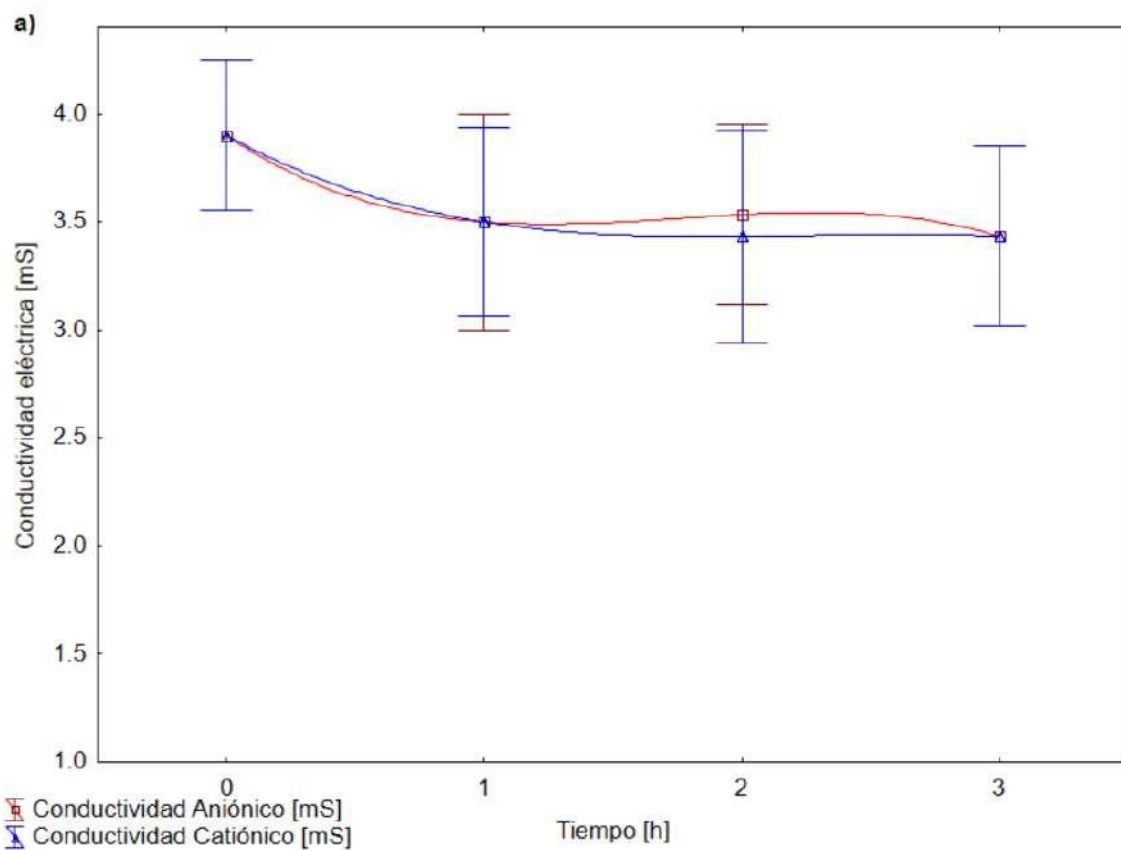


Figura 5. a) Gráfica de la evolución de la conductividad eléctrica en el tiempo en los compartimientos de recuperación, para los tratamientos con hidrolizados a pH 6. b) Gráfica de la evolución de la conductividad eléctrica en el tiempo en los compartimientos de recuperación, para los tratamientos con hidrolizados a pH 3.

En la Figura 5a, se presenta la evolución de la conductividad en los compartimientos de recuperación para los tratamientos con hidrolizados a pH 6, y se puede resaltar que hay una desmineralización de ambos compartimientos debido a la migración de los iones K^+ a través de la membrana de intercambio catiónico, y de los iones Cl^- a través de la membrana de intercambio aniónico. Resultados similares fueron observados en el trabajo realizado por Firdaous *et al.* (2009), en donde evidencian una desmineralización en ambos compartimientos, y en particular, en el compartimiento de recuperación catiónico, a partir del minuto 50 del ensayo se observó que la conductividad se mantenía constante. Por su parte, en el presente estudio pudo observarse que la desmineralización se da principalmente transcurrida la primera hora, partiendo de un valor de conductividad inicial de 3.9 ± 0.3 mS hasta 3.5 ± 0.4 mS, y posteriormente se mantiene aproximadamente constante en este valor. Estos resultados también concuerdan con lo reportado por Doyen *et al.* (2011), en donde la conductividad disminuye significativamente durante las primeras 2 horas, para posteriormente mantenerse aproximadamente constante durante la prueba para todas las condiciones de pH probadas (3, 6 y 9).

Por otro lado, en la Figura 5b, se presenta la evolución de la conductividad en los compartimientos de recuperación para los tratamientos con hidrolizados a pH 3, en donde se tiene un comportamiento similar a lo observado para la condición de pH 6 (Figura 7.5a). Sin embargo, se puede destacar que, en este caso, la conductividad del compartimiento de recuperación catiónico disminuye con un comportamiento aproximadamente lineal, mientras que en el compartimiento aniónico, la conductividad alcanza una meseta entre la primera y segunda hora, para posteriormente continuar disminuyendo. Esta meseta podría ser atribuida a que se alcanza en este intervalo de tiempo, la velocidad a la que los iones Cl^- salen del compartimiento alcanzando un equilibrio con la velocidad a la que entran péptidos cargados al mismo compartimiento.

3.2.3. Medición de la migración de los péptidos

En las Figura 6 y 7 se presentan los resultados correspondientes a la concentración de péptidos en los compartimientos de recuperación; esto para ambas condiciones de pH.

En la Figura 6 que corresponde a la condición de pH 6, se puede evidenciar un drástico incremento en la concentración de péptidos en ambos compartimientos al transcurrir la primera hora, mientras que entre la primera y segunda hora hay una disminución de este parámetro. Esto puede significar que se está dando un fenómeno de retromigración de los péptidos, que puede presentarse debido a la variación en el pH que se presenta en el medio (como se reveló en las Figuras 4a y 4b en el apartado 3.2.2). Este fenómeno podría suscitar un cambio en la carga eléctrica de algunos de los péptidos presentes, lo cual podría causar que éstos retrocedan al compartimiento de alimentación.

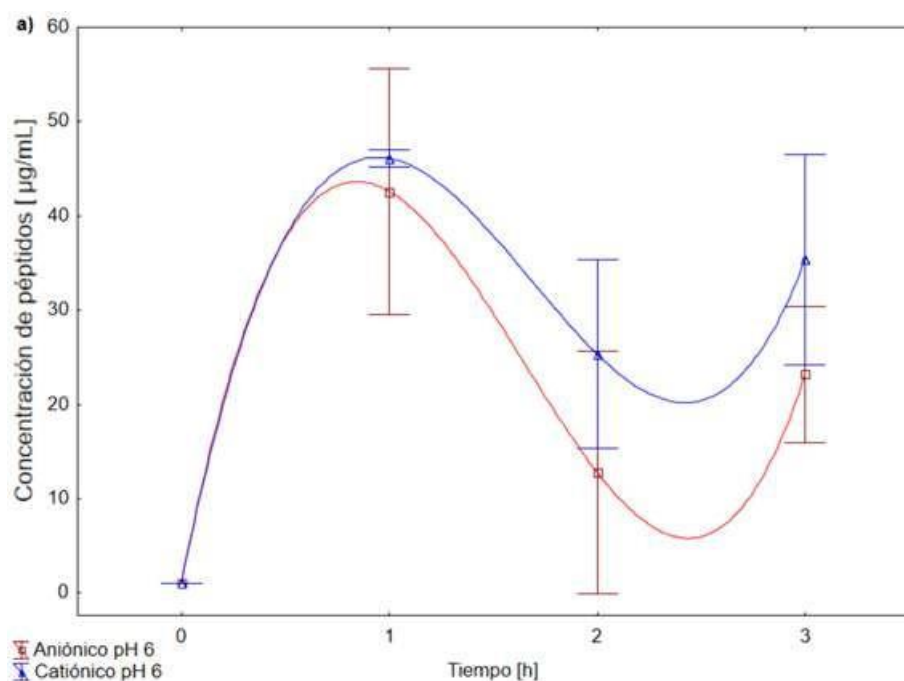


Figura 6. Evolución de la concentración de péptidos en el tiempo, en los compartimientos de recuperación, para el tratamiento de pH 6.

Sin embargo, posterior a esto se presenta un ligero incremento en la concentración, lo que podría deberse a que en este punto se favorece nuevamente el flujo desde el compartimiento de alimentación a los compartimientos de recuperación. Estos resultados son similares a lo obtenido por Poulin *et al.* (2007), en donde se evidencia el mismo fenómeno y se atribuye a los cambios de pH observados en el medio. Por otro lado, es posible observar que en esta condición de pH, la concentración de péptidos catiónicos no es significativamente diferente de la concentración de péptidos aniónicos ($p < 0.05$).

De igual manera, en la Figura 6b, se muestra el resultado obtenido para la concentración de péptidos en los compartimientos de recuperación para la condición de pH de 3. En este caso, es posible observar que se obtiene una concentración de péptidos catiónicos significativamente mayor, de aproximadamente el doble en comparación con la concentración de péptidos aniónicos. Este resultado podría ser atribuido a que en este valor de pH podría existir una cantidad mayor de péptidos por debajo del punto isoeléctrico, generando la presencia de una mayor cantidad de péptidos con carga positiva. Asimismo, es posible observar un crecimiento de las concentraciones de los péptidos recuperados hasta la segunda hora, para posteriormente presentarse un fenómeno de retromigración que podría ser atribuido al cambio de carga eléctrica por la variación del pH que se demuestra en la Figura 4.

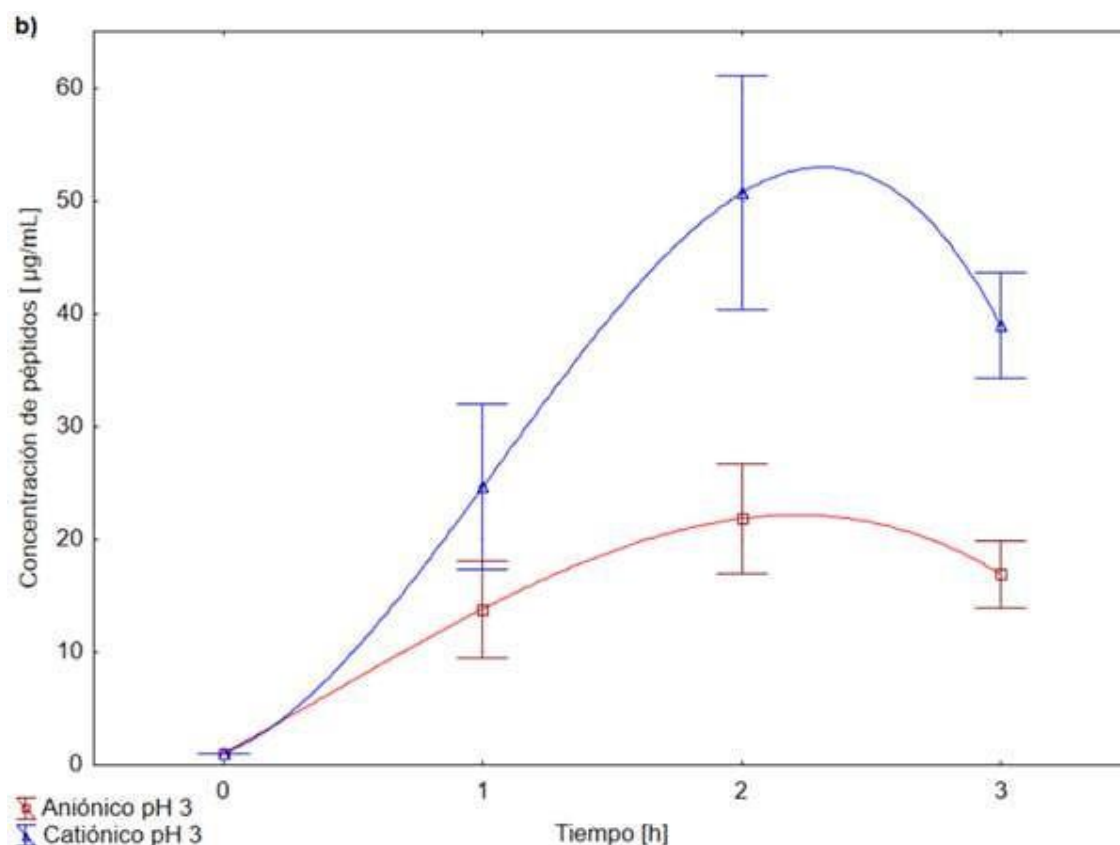


Figura 7. Evolución de la concentración de péptidos en el tiempo, en los compartimientos de recuperación, para el tratamiento de pH 3.

3.3. Etapa 3. Caracterización de los péptidos obtenidos

3.3.1. Determinación de la actividad antioxidante por el método DPPH

Los resultados obtenidos de actividad antioxidante por el método de DPPH se presentan a continuación en el Cuadro 3.

Cuadro 3. Resultados de la medición de actividad antioxidante sobre el radical DPPH.

	Péptidos	Tiempo [h]	Actividad antioxidante (%)	
pH 6	Hidrolizados	3	26.0 ± 4.2	
		Neutros	3	31.4 ± 3.5
		Aniónicos	1	49.2 ± 0.5
	Catiónicos		2	37.1 ± 3.7
			3	40.5 ± 2.8
			1	68.4 ± 3.2
			2	61.5 ± 7.4
			3	66.9 ± 1.5
		pH 3	Hidrolizados	3
Neutros	3			34.7 ± 1.2
Aniónicos	1			34.6 ± 4.2
Catiónicos			2	40.3 ± 2.9
			3	38.2 ± 3.1
			1	53.6 ± 6.5
			2	77.8 ± 5.3
			3	74.1 ± 2.1

Vale la pena mencionar que inicialmente se realizaron los ensayos para las muestras a tiempo de 3 horas como un paso preliminar. Con base en lo observado, se decidió hacer pruebas también a los tratamientos de péptidos catiónicos y aniónicos a las horas 1 y 2, ya que se observaron las mayores actividades biológicas en estas dos fracciones de péptidos; mientras que, para las fracciones hidrolizadas y neutras, se decidió no hacerlos debido a sus bajas actividades biológicas, por lo que no se consideraron de interés.

Con respecto a estos resultados, es posible destacar que los péptidos catiónicos muestran una gran actividad antioxidante, significativamente mayor que los péptidos neutros y aniónicos, para ambas condiciones de pH. Asimismo, es posible evidenciar que los hidrolizados muestran una actividad antioxidante muy baja; lo cual puede atribuirse a que esta muestra contiene hidrolizados con carga positiva, negativa y neutra, como también una fracción de kafirinas no hidrolizada con un peso molecular superior a los 20 kDa. También se puede comprobar que para las fracciones catiónicas y aniónicas, la mayor actividad antioxidante se presenta en el tiempo de 1 hora en el tratamiento de pH 6, y en el tiempo de 2 horas en el tratamiento de pH 3, lo cuál puede explicarse con que a estos tiempos se da la mayor concentración de péptidos en ambos compartimientos, como se mostró en las Figura 6 y 7.

También se puede inferir a partir de estos resultados, que, en el caso de los péptidos aniónicos, se obtiene la mayor actividad en el tiempo de 1 hora

En algunos estudios como el desarrollado por Agrawal *et al.* (2017), se menciona que la actividad antioxidante se ve muy favorecida en fracciones de péptidos con peso molecular bajo < 3 kDa, mientras que en fracciones de péptidos con peso molecular alto, la actividad antioxidante se ve limitada. Aunado a lo anterior, en trabajos como en el de Abou-Diab *et al.* (2020), se reporta que cuando existe una gran cantidad de péptidos no purificados, estos pueden competir entre sí, lo que causa una disminución de la actividad antioxidante resultante.

Al comparar estos resultados con los obtenidos por Agrawal *et al.* (2017), estudio en el que se obtiene una inhibición del radical DPPH del 52.8 ± 0.47 % en la fracción de péptidos de peso molecular inferior a 3 kDa, obtenidos a partir de sorgo verde tierno por ultrafiltración, se puede afirmar que el porcentaje de inhibición de péptidos catiónicos obtenidos en el presente trabajo es significativamente superior. Resultado que podría atribuirse a que en este estudio, los péptidos catiónicos obtenidos se encuentran mucho más purificados al obtenerlos mediante la tecnología de EDUF en comparación a los obtenidos por ultrafiltración convencional. Los péptidos catiónicos obtenidos por EDUF han sido están asociados a grupos funcionales hidrofóbicos, que como se reporta en diversos artículos (Agrawal *et al.*, 2016; Wu *et al.*, 2016; Castro-Jácome *et al.*, 2020), los péptidos de carácter hidrofóbico y de bajo peso molecular favorecen la actividad biológica, que puede explicarse al considerar que un péptido de cadena corta tiene una mayor disponibilidad de sus grupos funcionales para reaccionar con radicales libres u otro tipo de moléculas oxidantes.

Asimismo, en el Cuadro 3 puede observarse que los péptidos catiónicos generados con la condición de pH 3, muestran una actividad antioxidante mayor que los obtenidos a la condición de pH 6, lo cual puede ser atribuido a que en la condición de pH 3 se logra obtener una mayor concentración de péptidos catiónicos, como se reportó en el apartado de la medición de concentración descrito anteriormente (7.2.3). Este hallazgo puede sustentarse con lo observado en previos trabajos, como lo reportado en el estudio de Agrawal *et al.* (2017), quienes lograron separar la fracción que evidenció la mayor actividad antioxidante, evidenciando en su composición un porcentaje alto de péptidos con carga positiva.

3.3.2. Medición de actividad antioxidante por el método ABTS

Los resultados obtenidos de actividad antioxidante por el método de ABTS se presentan a continuación en el Cuadro 7.3.

En este ensayo de inhibición sobre el radical ABTS, se puede comprobar una tendencia muy similar al obtenido en el ensayo de DPPH; donde se puede resaltarla gran actividad antioxidante de los péptidos catiónicos debido a los mismos mecanismos expuestos anteriormente.

Es posible observar una mayor actividad antioxidante en los péptidos neutros y catiónicos obtenidos a un pH de 3, que puede ser atribuida a que a esta condición se logra obtener una mayor concentración de los mismos. También se puede observar que los picos de actividad antioxidante coinciden con los picos de concentración mostrados en las figuras 7.6 y 7.7.

Al comparar estos resultados con lo obtenido en estudios como el reportado por Agrawal *et al.* (2017), estudio en el que obtuvieron una actividad de inhibición del radical ABTS del 54.71 ± 0.74 % para la fracción peptídica inferior a los 3 kDa de péptidos de sorgo verde tierno obtenidos por ultrafiltración, podemos destacar que en este estudio la actividad obtenida para los péptidos catiónicos es significativamente mayor, debido a la alta concentración de estos, mientras que la actividad de los péptidos neutros, aniónicos y los hidrolizados sin separar es inferior debido a que en los péptidos catiónicos, hay una alta proporción de aminoácidos con grupos funcionales hidrofóbicos, que tienen una alta disponibilidad para reaccionar con radicales libres debido a la corta longitud de la cadena de estos péptidos.

Cuadro 4. Resultados de la medición de actividad antioxidante sobre el radical ABTS.

	Péptidos	Tiempo [h]	Actividad antioxidante (%)	
pH 6	Hidrolizados	3	34.1 ± 3.3	
		Neutros	3	37.4 ± 1.2
		Aniónicos	1	52.6 ± 5.1
	Catiónicos		2	36.8 ± 6.2
			3	43.5 ± 2.6
			1	76.2 ± 1.3
			2	70.5 ± 6.8
			3	77.9 ± 2.1
		pH 3	Hidrolizados	3
Neutros	3			39.4 ± 0.5
Aniónicos	1			38.1 ± 2.2
Catiónicos			2	41.6 ± 4.3
			3	41.2 ± 3.4
			1	56.7 ± 5.3
			2	86.7 ± 6.9
			3	85.3 ± 1.2

4. CONCLUSIONES

Se logró satisfactoriamente el procesamiento de aproximadamente 1 kg de harina de sorgo blanco, y la extracción de las proteínas, siendo clave el tratamiento con la enzima α -amilasa para lograr un rendimiento de extracción del 9.5 % de extracto proteico, y un contenido de proteínas del 43 % en dicho extracto.

El proceso de hidrólisis con la enzima alcalasa permitió un fraccionamiento de las kafirinas adecuado, como se reflejó el grado de hidrólisis obtenido de 20.56 %.

Mediante el análisis electroforético se evidenció la presencia de las kafirinas en forma de oligómeros.

Se logró la separación de péptidos mediante la tecnología de EDUF, obteniendo para la condición de pH de 6 una concentración de péptidos aniónicos similar a la de catiónicos, mientras que para el pH de 3 se obtuvo una concentración de aproximadamente el doble de péptidos catiónicos.

Se evidenció una mayor actividad antioxidante en péptidos con carga positiva en comparación con las fracciones con carga negativa y neutra, atribuida a la presencia de aminoácidos hidrofóbicos y a la alta disponibilidad de estos grupos funcionales por la corta longitud de la cadena.

5. AGRADECIMIENTOS

Quiero expresar mi total gratitud a CONACYT por el apoyo económico brindado durante toda la realización de este proyecto, al Dr. Ulises Miguel López García por su guía y constante acompañamiento, al Dr. Bazinet y a la Dra. Lucía por sus invaluable contribuciones, a la Dra. Rosa Isela y la Dra. Chacón por todos sus comentarios y consejos, y a todos mis compañeros que de alguna manera aportaron a la realización de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- Abou-Diab, M., Thibodeau, J., Deracinois, B., Flahaut, C., Fliss, I., Dhulster, P., Bazinet, L. & Nedjar, N. (2020). Bovine hemoglobin enzymatic hydrolysis by a new eco-efficient process-part ii: Production of bioactive peptides. *Membranes*, **10**, 1–23.
- Adler-Nissen, J. (1979). Determination of the degree of hydrolysis of food protein hydrolysates by trinitrobenzenesulfonic acid. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **27**, 1256–1262.
- Agrawal, H., Joshi, R. & Gupta, M. (2016). Isolation, purification and characterization of antioxidative peptide of pearl millet (*Pennisetum glaucum*) protein hydrolysate. *Food Chemistry*, **204**, 365–372.
- Agrawal, H., Joshi, R. & Gupta, M. (2017). Isolation and characterisation of enzymatic hydrolysed peptides with antioxidant activities from green tender sorghum. *LWT - Food Science and Technology*, **84**, 608–616.
- Agyei, D., Ongkudon, C.M., Wei, C.Y., Chan, A.S. & Danquah, M.K. (2016). Bioprocess

- challenges to the isolation and purification of bioactive peptides. *Food and Bioprocess Technology*, **98**, 244–256.
- Ahmadifard, N., Murueta, J.H.C., Abedian-Kenari, A., Motamedzadegan, A. & Jamali, H. (2016). Comparison the effect of three commercial enzymes for enzymatic hydrolysis of two substrates (rice bran protein concentrate and soy-been protein) with SDS-PAGE. *Journal of Food Science and Technology*, **53**, 1279–1284.
- As, Ä., Driana, A.L.O., Orres, Ä.N.T. & Ose, J. (2004). Bioactive Lignans from a Cultivar of *Helianthus annuus*, **1**, 6443–6447.
- Azmir, J., Zaidul, I.S.M., Rahman, M.M., Sharif, K.M., Mohamed, A., Sahena, F., Jahurul, M.H.A., Ghafoor, K., Norulaini, N.A.N. & Omar, A.K.M. (2013). Techniques for extraction of bioactive compounds from plant materials: A review. *Journal of Food Engineering*, **117**, 426–436.
- Baker, R.W. (2012). Membrane Technology and Applications. In: (edited by J.W. Sons). Pp. 15–16.
- Bazinet, L. & Geoffroy, T.R. (2020). Electrodialytic processes: Market overview, membrane phenomena, recent developments and sustainable strategies. *Membranes*, **10**, 1–72.
- Bernhoft, A. (2010). A brief review on bioactive compounds in plants. *Bioactive compounds in plants- benefits and risks for man and animals*, 11–17.
- Bidlingmeyer, B.A., Cohen, S.A. & Tarvin, T.L. (1984). Rapid analysis of amino acids using pre-column derivatization. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, **336**, 93–104.
- Bondet, V., Brand-Williams, W. & Berset, C. (1997). Kinetics and mechanisms of antioxidant activity using the DPPH• free radical method. *LWT - Food Science and Technology*, **30**, 609–615.
- Carbajal, M., Rebollar, S., Hernández, J., Gómez, C. & Guzmán, E. (2018). Demanda de sorgo grano en México con la técnica de retrasos distribuidos. *Tropical and Subtropical Agroecosystems*, **21**, 235–242.
- Castro-Jácome, T.P., Alcántara-Quintana, L.E., Lugo-Cervantes, E., Montalvo-González, E., Ortiz-Basurto, R.I. & Tovar-Pérez, E.G. (2019). Anti-elastase, anti-tyrosinase and antioxidant properties of a peptide fraction obtained from sorghum (*Sorghum bicolor* L. Moench) grain. *International Food Research Journal*, **26**, 1813–1822.

- Castro-Jácome, T.P., Alcántara-Quintana, L.E. & Tovar-Pérez, E.G. (2020). Optimization of Sorghum Kafirin Extraction Conditions and Identification of Potential Bioactive Peptides. *BioResearch Open Access*, **9**, 198–208.
- Charcosset, C. (2006). Membrane processes in biotechnology: An overview. *Biotechnology Advances*, **24**, 482–492.
- Chen, G., Song, W., Qi, B., Li, J., Ghosh, R. & Wan, Y. (2015). Separation of protein mixtures by an integrated electro-ultrafiltration-electrodialysis process. *Separation and Purification Technology*, **147**, 32–43.
- Chew-Guevara, A.A., Pérez-Carrillo, E., Othon Serna-Saldívar, S.R. & La Rosa-Millán, J. De. (2016). Effect of decortication and protease treatment on physicochemical and functional characteristics of red sorghum (*Sorghum bicolor*) and yellow maize (*Zea maiz*) starches. *Starch/Staerke*, **68**, 1–8.
- Chuck-Hernández, C., Pérez-Carrillo, E., Heredia-Olea, E. & Serna-Saldívar, S.O. (2011). Sorghum as a multifunctional crop for bioethanol production in Mexico: Technologies, advances and improvement opportunities. *Revista Mexicana de Ingeniera Quimica*, **10**, 529–549.
- Cowan, D.A. & Brown, J.H. (1959). Effect of Turbulence on Limiting Current in Electrodialysis Cells. *Industrial and Engineering Chemistry*, **51**, 1445–1448.
- Dhanabalan, V., Xavier, M., Kannuchamy, N., Asha, K.K., Singh, C.B. & Balange, A. (2017). Effect of processing conditions on degree of hydrolysis, ACE inhibition, and antioxidant activities of protein hydrolysate from *Acetes indicus*. *Environmental Science and Pollution Research*, **24**, 21222–21232.
- Doyen, A., Beaulieu, L., Saucier, L., Pouliot, Y. & Bazinet, L. (2011). Demonstration of in vitro anticancer properties of peptide fractions from a snow crab by-products hydrolysate after separation by electrodialysis with ultrafiltration membranes. *Separation and Purification Technology*, **78**, 321–329.
- Espinosa-Ramírez, J. & Serna-Saldívar, S.O. (2016). Functionality and characterization of kafirin-rich protein extracts from different whole and decorticated sorghum genotypes. *Journal of Cereal Science*, **70**, 57–65.
- Firdaous, L., Dhulster, P., Amiot, J., Gaudreau, A., Lecouturier, D., Kapel, R., Lutin, F., Vézina, L.P. & Bazinet, L. (2009). Concentration and selective separation of bioactive peptides from

- an alfalfa white protein hydrolysate by electro dialysis with ultrafiltration membranes. *Journal of Membrane Science*, **329**, 60–67.
- Guastalli, A.R. (2006). Estudio sobre la aplicacion de la tecnologia de membranas para la recuperacion del ácido fosfórico de las aguas de lavado en el proceso de anodizado de aluminio, 1–293.
- Hamaker, B R; Mohamed, A A; Habben, J E; Huang, C P; Larkins, B.A. (1995). Method for prolamin determ in maize and sorghum.pdf. *Cereal Chemistry*.
- He, R., Girgih, A.T., Rozoy, E., Bazinet, L., Ju, X.R. & Aluko, R.E. (2016). Selective separation and concentration of antihypertensive peptides from rapeseed protein hydrolysate by electro dialysis with ultrafiltration membranes. *Food Chemistry*, **197**, 1008–1014.
- Huang, C. & Xu, T. (2006). Electro dialysis with Bipolar Membranes for Sustainable Development, **40**, 5233–5243.
- Klompong, V., Benjakul, S., Kantachote, D. & Shahidi, F. (2007). Antioxidative activity and functional properties of protein hydrolysate of yellow stripe trevally (*Selaroides leptolepis*) as influenced by the degree of hydrolysis and enzyme type. *Food Chemistry*, **102**, 1317–1327.
- Kulamarva, A.G., Sosle, V.R., Raghavan, G.S.V., Kulamarva, A.G. & Sosle, V.R. (2010). Nutritional and Rheological Properties of Sorghum, **2912**.
- Li, X., Jiang, L. & Li, H. (2018). Application of Ultrafiltration Technology in Water Treatment Application of Ultrafiltration Technology in Water Treatment.
- Lutz, H. (2015). Ultrafiltration for Bioprocessing. P. 8. Elsevier.
- Mesa-Stonestreet, N.J. de, Alavi, S. & Bean, S.R. (2010). Sorghum proteins: The concentration, isolation, modification, and food applications of kafirins. *Journal of Food Science*, **75**.
- Mohammad, A.W., Ng, C.Y., Lim, Y.P. & Ng, G.H. (2012). Ultrafiltration in Food Processing Industry: Review on Application, Membrane Fouling, and Fouling Control. *Food and Bioprocess Technology*, **5**, 1143–1156.
- Monsalvo, O. (2020). *Implementación de técnicas electroquímicas en el estudio de inhibición enzimática de tirosinasa por péptidos bioactivos extraídos de sorgo blanco (Sorghum bicolor L. Moench) variedad perla*.
- Morais Cardoso, L. de, Pinheiro, S.S., Martino, H.S.D. & Pinheiro-Sant’Ana, H.M. (2017). Sorghum (*Sorghum bicolor L.*): Nutrients, bioactive compounds, and potential impact on

- human health. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, **57**, 372–390.
- Mundia, C.W., Secchi, S., Akamani, K. & Wang, G. (2019). A Regional Comparison of Factors Affecting Global Sorghum Production: The Case of North America, Asia and Africa's Sahel. *Sustainability*, **11**, 2135.
- Nadar, S.S., Rao, P. & Rathod, V.K. (2018). Enzyme assisted extraction of biomolecules as an approach to novel extraction technology: A review. *Food Research International*, **108**, 309–330.
- Park, S.H. & Bean, S.R. (2003). Investigation and Optimization of the Factors Influencing Sorghum Protein Extraction. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, **51**, 7050–7054.
- Piovesana, S., Capriotti, A.L., Cavaliere, C., Barbera, G. La, Montone, C.M., Zenezini Chiozzi, R. & Laganà, A. (2018). Recent trends and analytical challenges in plant bioactive peptide separation, identification and validation. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, **410**, 3425–3444.
- Pontieri, P., Troisi, J., Bean, S.R., Tilley, M., Salvo, M. Di, Boffa, A., Pignone, D., Giudice, F. Del, Aletta, M., Alifano, P. & Giudice, L. Del. (2019). Comparison of extraction methods for isolating kafirin protein from food grade sorghum flour. *Australian Journal of Crop Science*, **13**, 1297–1304.
- Poulin, J.F., Amiot, J. & Bazinet, L. (2007). Improved peptide fractionation by electro dialysis with ultrafiltration membrane: Influence of ultrafiltration membrane stacking and electrical field strength. *Journal of Membrane Science*, **299**, 83–90.
- Przybylski, R., Bazinet, L., Firdaous, L., Kouach, M., Goossens, J.F., Dhulster, P. & Nedjar-Arroume, N. (2020). Electro separation of slaughterhouse by-product: Antimicrobial peptide enrichment by pH modification. *Membranes*, **10**.
- Re, R., Pellegrini, N., Proteggente, A., Pannala, A., Yang, M. & Rice-Evans, C. (1999). Antioxidant activity applying an improved ABTS radical cation decolorization assay. *Free Radical Biology and Medicine*, **26**, 1231–1237.
- Redondo, D., Venturini, M.E., Oria, R. & Arias, E. (2016). Inhibitory effect of microwaved thinned nectarine extracts on polyphenol oxidase activity. *Food Chemistry*, **197**, 603–610.
- Servicio de Información Agroalimentaria y Pesquera. (2020). Avance de siembras y cosechas. Resumen nacional por cultivo [Internet document] URL http://infosiap.siap.gob.mx:8080/agricola_siap_gobmx/AvanceNacionalSinPrograma.do;jses

- sionid=45496E3CE09C774D63235BEC2485BE7E. Accessed 20/11/2020.
- Sharma, S., Singh, R. & Rana, S. (2011). Bioactive peptides: A review. *International Journal Bioautomation*, **15**, 223–250.
- Shewry, P.R. & Tatham, A.S. (1990). The prolamin storage proteins of cereal seeds: structure and evolution. *Biochemical Journal*, **267**, 1–12.
- Silva, L.S. da, Jung, R., Zhao, Z. yo, Glassman, K., Taylor, J. & Taylor, J.R.N. (2011). Effect of suppressing the synthesis of different kafirin sub-classes on grain endosperm texture, protein body structure and protein nutritional quality in improved sorghum lines. *Journal of Cereal Science*, **54**, 160–167.
- Strathmann, H. (2010). Electrodialysis , a mature technology with a multitude of new applications. *DES*, **264**, 268–288.
- Strathmann, H., Giorno, L. & Drioli, E. (n.d.). An Introduction to Membrane.
- Suwal, S., Roblet, C., Amiot, J., Doyen, A., Beaulieu, L., Legault, J. & Bazinet, L. (2014). Recovery of valuable peptides from marine protein hydrolysate by electrodialysis with ultrafiltration membrane: impact of ionic strength. *Food Research International*, **65**, 407–415.
- Tacias-Pascacio, V.G., Morellon-Sterling, R., Siar, E.H., Tavano, O., Berenguer-Murcia, Á. & Fernandez-Lafuente, R. (2020). Use of Alcalase in the production of bioactive peptides: A review. *International Journal of Biological Macromolecules*, **165**, 2143–2196.
- Taylor, J. & Taylor, J.R.N. (2018). Making Kafirin, the Sorghum Prolamin, into a Viable Alternative Protein Source. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, **95**, 969–990.
- Taylor, J.R.N. & Taylor, J. (2017). Proteins From Sorghum and Millets. *Sustainable Protein Sources*, 79–104.
- Tongwen, X. & Weihua, Y. (2002). Citric acid production by electrodialysis with bipolar membranes, **41**, 519–524.
- Torruco-uco, J.G. (2012). Funcionalidad Biológica de Péptidos Bioactivos. Bioactividad de péptidos y diversidad de fuentes alimentarias.
- Wu, J.H., Wang, Z. & Xu, S.Y. (2008). Enzymatic production of bioactive peptides from sericin recovered from silk industry wastewater. *Process Biochemistry*, **43**, 480–487.
- Wu, Q., Du, J., Jia, J. & Kuang, C. (2016). Production of ACE inhibitory peptides from sweet

sorghum grain protein using alcalase: Hydrolysis kinetic, purification and molecular docking study. *Food Chemistry*, **199**, 140–149.

Xu, S., Shen, Y. & Li, Y. (2019). Antioxidant activities of sorghum kafirin alcalase hydrolysates and membrane/gel filtrated fractions. *Antioxidants*, **8**.

FENÓMENOS DE ASOCIACIÓN EN LA REDUCCIÓN DEL NITROBENCENO EN PRESENCIA DE UN DONADOR DE PROTONES EN ACETONITRILO

J. I. Palacios-Ramírez, F. J. González Bravo.*

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional
Av. Instituto Politécnico Nacional 2508, 07360, CDMX, México

E-mail: jesusi.palacios@investav.mx

RESUMEN

En este trabajo se analiza el mecanismo completo de reducción electroquímica del nitrobenzono (PhNO_2) en acetonitrilo, en ausencia y en presencia de ácido acético como donador de protones (HAc). Mediante voltamperometría cíclica se observó la formación de fenilhidroxilamina (PhNHOH) y nitrosobenceno (PhNO), además de la presencia del ión acetato. Los estudios realizados indican que la formación de PhNHOH y PhNO depende de la concentración del donador de protones, siendo la reducción de PhNO crucial en el mecanismo global de reducción del PhNO_2 . La reducción del nitrosobenceno como intermediario en un exceso de ácido acético glacial, mostró un mecanismo con una etapa concertada que involucra la asociación de nitrosobenceno con el donador de protones.

Palabras Clave: nitrobenzono, nitrosobenceno, fenilhidroxilamina, complejos de asociación, enlaces de hidrógeno, mecanismo concertado.

1. INTRODUCCIÓN

La reducción de nitrobenzono (PhNO_2) ha sido estudiada ampliamente [1, 2], sin embargo, su mecanismo principalmente se ha deducido a partir de experimentos preparativos. Fritz Haber propuso un mecanismo de reacción en 1898, en donde el nitrobenzono se transforma en anilina a través de un proceso de tres etapas que involucran a los intermediarios nitrosobenzono (PhNO) y fenilhidroxilamina (PhNHOH) [3]. La formación del radical anión ha sido observada en casi cualquier disolvente aprótico como DMF [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10], DMSO [11], THF [11], CH_2Cl_2 [9, 10] y acetonitrilo [12]. En la mayoría de estos disolventes, la respuesta voltamperométrica presenta una señal monoelectrónica reversible correspondiente a la formación del radical anión $\text{PhNO}_2^{\bullet-}$. Sin embargo, en presencia de un exceso de un donador de protones (condición cinética pura), surge un pico químicamente irreversible de cuatro electrones que produce PhNHOH [2], pero que aparenta ser de tres.

La formación de intermediarios y productos, derivados del nitrobenzono, ocurre a través de varias etapas al adicionar un donador de protones y ya han sido caracterizados por electrólisis preparativa en distintas superficies de electrodo como el carbón vítreo [1]. Esta información ha sido relevante desde el punto de vista sintético, sin embargo, un estudio del mecanismo completo con técnicas transitorias como la voltamperometría cíclica no se ha realizado en estas condiciones. Adicionalmente, el que aparezca una señal químicamente irreversible de tres electrones, bajo condiciones de cinética pura (con un exceso de donador de protones), aun es tema de estudio.

Con estos antecedentes, en este trabajo se estudió, por separado, la reducción de nitrobenzono y nitrosobenzono en acetonitrilo, en ausencia y en presencia de ácido acético como donador de protones. Se plantea la formación intermediarios, además de una asociación cuantitativa entre la fenilhidroxilamina con los iones acetato provenientes de las etapas de protonación. Se simuló el mecanismo de reducción del nitrosobenzono y se obtuvieron todos los parámetros cinéticos y termodinámicos, que después se usaron para proponer un mecanismo completo de reducción. Este mecanismo involucra etapas secuenciales y concertadas de transferencia de electrones y protones, así como la formación de complejos de asociación por enlaces de hidrógeno.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos y Sistema Electroquímico

Todos los reactivos fueron obtenidos de Aldrich, excepto la fenilhidroxilamina, que fue sintetizada a partir de la reducción catalítica del nitrosobenceno con zinc. El nitrosobenceno fue destilado previamente a su uso, mientras que el nitrosobenceno se recrystalizó en acetato de etilo, todo bajo una atmósfera de argón. El acetato de tetrabutylamonio (TBAAc) se sintetizó a partir de la neutralización de ácido acético glacial 99.5% con hidróxido de tetrabutylamonio 1.0 M en metanol. El agua generada en la neutralización se eliminó por evaporación azeotrópica al vacío hasta obtener un sólido blanco de aspecto ceroso. Los experimentos en voltamperometría cíclica fueron llevados a cabo en un potenciostato Radiometer Copenhagen (DEA 332), empleando una celda electroquímica de tres electrodos, con hexafluorofostato de tetrabutylamonio (TBAPF₆) 0.1 M como electrolito soporte y acetonitrilo anhidro al 99.8% como disolvente.

2.2. Preparación de Electroodos

Se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, pulido a espejo sobre un paño con alúmina de 0.05 μ . También se usó un contraelectrodo de platino y un electrodo de calomel saturado como referencia. Las simulaciones se realizaron con el software DigiSim 2.0.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reducción de nitrosobenceno en medio aprótico.

La respuesta voltamperométrica del nitrosobenceno en acetonitrilo resulta en una onda cuasi reversible ($\Delta E_p=68.2$ mV a 0.1 Vs⁻¹) para la primera transferencia electrónica ($E_{1/2}=-1.13$ V/SCE) (Figura 1 a). El gráfico I_p vs $v^{1/2}$ es lineal (Figura 1 b) y converge a cero, por lo que el proceso está controlado por la difusión del nitrosobenceno. Las gráficas de potencial de pico catódico y anódico con el logaritmo de la velocidad de barrido son prácticamente horizontales, pero tienden a desviarse conforme aumenta la velocidad de barrido, lo cual es consistente con el comportamiento cuasi

reversible antes mencionado. En la escala de velocidades estudiada, la amplitud a media altura en función de la velocidad de barrido aumenta también desde 63.6 a 71.5 mV/década, lo que implica que la transferencia electrónica es semi-rápida. Estas aseveraciones se confirman al simular los voltamperogramas (Figura 1a, círculos rojos), en donde la constante cinética de transferencia electrónica k_s (cm s^{-1}) está en el intervalo $[0.08, 0.15]$ y con un coeficiente de difusión D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$) en el intervalo $[2.72 \times 10^{-5}, 2.82 \times 10^{-5}]$.

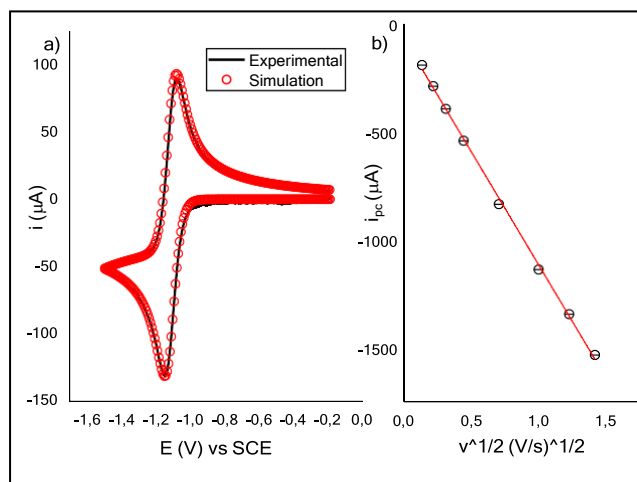


Figura 1. a) Voltamperograma del PhNO_2 en acetonitrilo a 100 mV s^{-1} con $n\text{-Bu}_4\text{NPF}_6$ 0.1 M y su simulación con una $k_s=0.08 \text{ cm s}^{-1}$ y $D=2.75 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a la misma velocidad de barrido. b) Gráfico i_{pc} vs $v^{1/2}$

3.2 Reducción de nitrobeneno en presencia de un donador de protones

La adición de un donador de protones (ácido acético, HAc) a una solución de nitrobeneno 4 mM, provoca la transición de la onda de reducción monoelectrónica a una onda correspondiente a la transferencia de 3 electrones. La concentración con la que la intensidad de la onda permanece constante fue de 122.81 mM (Figura 2), en donde la reversibilidad química desaparece y se establecen las condiciones para un régimen cinético puro.

A una concentración equimolar entre el donador de protones y el nitrobeneno, se observa la formación de un pico a un potencial cercano a -1.0 V vs SCE, y conforme va aumentando la cantidad de ácido acético, ambos picos colapsan en uno solo con un comportamiento químicamente irreversible. En estas condiciones, la relación de intensidades del pico final e inicial (I_{pc}/I_0), da un

valor límite de 2.74. Esto resulta extraño dado que el mecanismo propuesto sobre la base de experimentos de electrolisis involucra una transferencia de cuatro electrones (Ecuación 1).

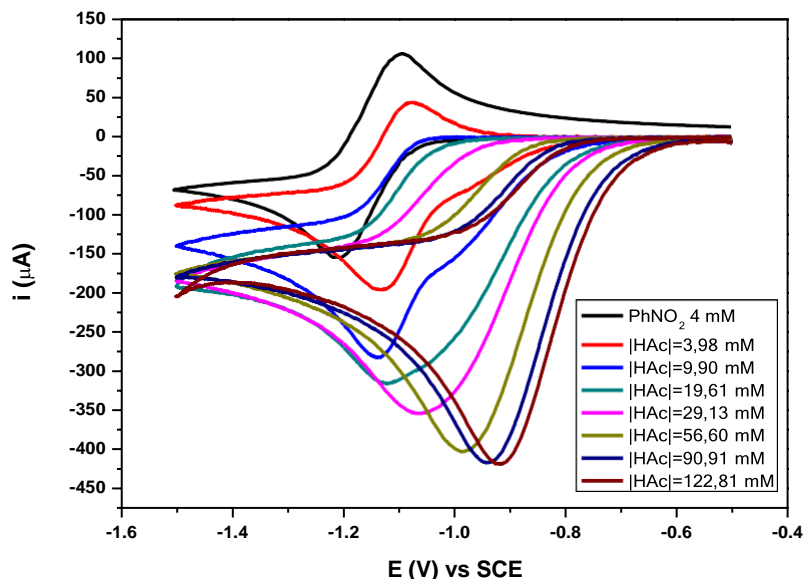
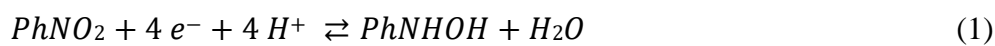


Figura 2. Efecto de la concentración de HAc sobre la voltamperometría cíclica del nitrobenzeno 4 mM, en acetonitrilo + TBAPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro), a 0.1 Vs⁻¹.



Sin embargo, los experimentos por cronoamperometría en condiciones de difusión pura indican que efectivamente en el mecanismo global se transfieren cuatro electrones.

El análisis del pico catódico resultante por la adición de ácido acético mostró que el valor del parámetro $(\partial E_{pc}/\partial \log v) = 43.5$ mV/dec, implica un mecanismo por etapas ECE...C y que se encuentra bajo un control cinético mixto entre las reacciones acopladas y la transferencia electrónica ($28 < (\partial E_{pc}/\partial \log v) < 58$). Se puede señalar aquí que la pendiente experimental de 43.5 mV/dec es inconsistente con la variación de la amplitud a media altura, la cual se encuentra en el intervalo de [110, 131 mV]. Este resultado, al ser mayor que el valor teórico para una reacción homogénea acoplada de 96 mV, sugiere que el pico de reducción probablemente es el resultado de dos picos superpuestos, producto de la competencia entre mecanismos paralelos, provocando que la amplitud a media altura sea más grande de lo normal. En principio, estos picos superpuestos tendrían cierta relación con la pre-onda que surge durante la adición consecutiva de alícuotas de

ácido acético y que aparecería debido a la formación de un complejo unido por un enlace de hidrógeno entre el nitrobenzono y el ácido acético. En acuerdo con esto, se ha propuesto que los valores de $\log i / \log c$ están relacionados con la estequiometría del complejo de asociación (1;1), además de que existe una relación lineal entre el $\Delta E_{1/2}$ (diferencia de potenciales de media onda de la pre-onda y la onda original) y el pK_a del donador de protones [13]. En la literatura se ha asumido que este complejo de asociación solo se forma en la doble capa debido a efectos de dipolo inducido, ya que la densidad electrónica del grupo nitro aumenta cuando se polariza la superficie del electrodo, provocando que su basicidad también aumente [14]. No obstante, la interpretación más viable se refiere a que dicha pre-onda es debida al desplazamiento cinético del pico de reducción, por efecto de la protonación intermolecular del anión radical. De aquí que la contribución al ensanchamiento anormal del pico químicamente irreversible tendría su explicación en un complejo entre el ácido acético y el nitrosobenceno que se forma como intermediario precursor de la fenilhidroxilamina (sección 3.3.1).

3.3. Caracterización cualitativa de productos e intermediarios.

Si se amplía la ventana de potencial (Figura 3) entre -1.5 y 2.4 V/SCE, se observa que el nitrobenzono (curva roja), no presenta ninguna transferencia electrónica a potenciales positivos, sólo ocurre la formación del radical $\text{PhNO}_2^{\bullet-}$ (Ic) y su respectiva oxidación a nitrobenzono (Ia). En presencia de ácido acético (curva negra), aparecen tres ondas químicamente irreversibles, producto de la reducción. Como se demostrará más adelante, la primera onda (IIIa) corresponde a la fenilhidroxilamina asociada con el ión acetato ($\text{PhNHOH}(\text{Ac}^-)$), con un $E_{pa}=0.009$ V/SCE y un $E_{pc}=-0.421$ V/SCE. A esta señal, le sigue el pico (IVa) con un potencial muy similar al observado durante la oxidación del carboxilato proveniente de la desprotonación del ácido acético [15], el cual presenta un $E_{pa}=1.566$ V/SCE. Finalmente, se observa la señal de oxidación de nitrosobenceno (PhNO) ($E_{pa}=1.867$ V/SCE).

La intensidad de los picos Ic y IIc (-144.011 y -408.998 μA respectivamente), dan como resultado una relación de 2.74, lo que significa que aparentemente sólo se transfieren tres electrones durante el proceso global. Dado que los procesos de transferencia electrónica se encuentran en un régimen cinético mixto en la escala de tiempo con el que se realizó la voltamperometría cíclica (0.1

Vs^{-1}), los fenómenos difusivos son tan rápidos que las etapas de transferencia de carga compiten, y el pico es más ancho y menos intenso de lo normal. Una explicación de este comportamiento debería estar relacionado con el mecanismo del nitrosobenceno y su asociación con el ácido acético.

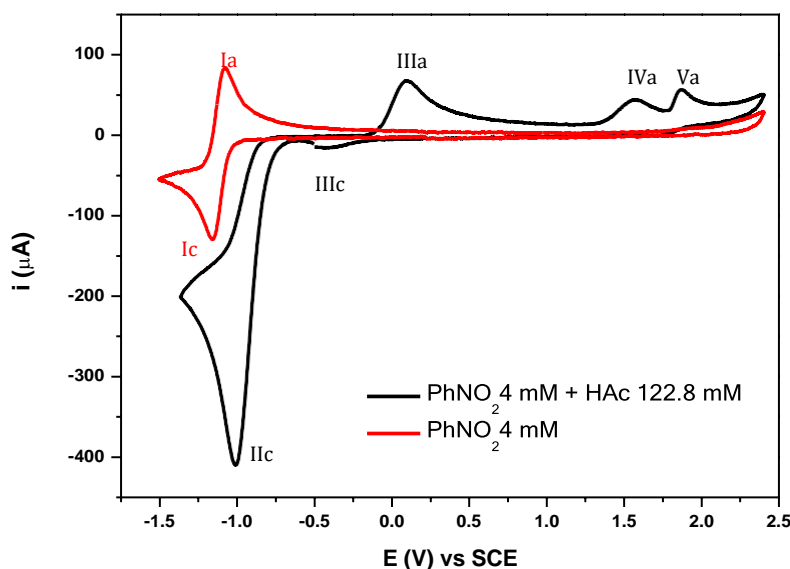


Figura 3. Voltamperometría cíclica del nitrosobenceno 4 mM, en acetonitrilo + TBAPF6 0.1 M, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro), a $0.1 Vs^{-1}$. Ampliación de la ventana de potencial hacia valores más positivos.

3.3.1. Nitrosobenceno

La reducción de nitrosobenceno se comporta como un sistema Nernstiano con un pico de reducción, I_c ($E_{pc} = -0.906 V/SCE$) y un pico de oxidación I_a ($E_{pa} = -0.848 V/SCE$), los cuales presentan un potencial formal de $-0.877 V/SCE$. Este sistema tiene una separación de picos de $57.7 mV$; un valor de $(\partial E_{pc}/\partial \log v) = 0 V/dec$ y una amplitud a media altura (en reducción y oxidación), constante de $58.9 mV$ y $54.8 mV$ respectivamente. Todos estos parámetros implican un comportamiento Nernstiano, sin embargo, como se observa en la figura 1a, el voltamperograma presenta una asimetría atribuida a una reacción química acoplada lenta, ya que solo una parte del radical anión ($PhNO^{\bullet-}$) producido en la interfase se oxida nuevamente a nitrosobenceno. Tal equilibrio químico se desacopla conforme va aumentando la velocidad de barrido, por lo que el

sistema recupera su reversibilidad. Esto se ve reflejado en el gráfico de i_{pa}/i_{pc} vs $\log v$, en donde esta relación va desde 0.213 hasta un valor máximo de 0.989 al aumentar la velocidad de barrido.

En presencia del donador de protones, todas las reacciones acopladas que se encuentran interviniendo en el sistema de la Figura 4, son reemplazadas por la reducción del nitrosobenceno con dos electrones y dos protones (Figura 5).

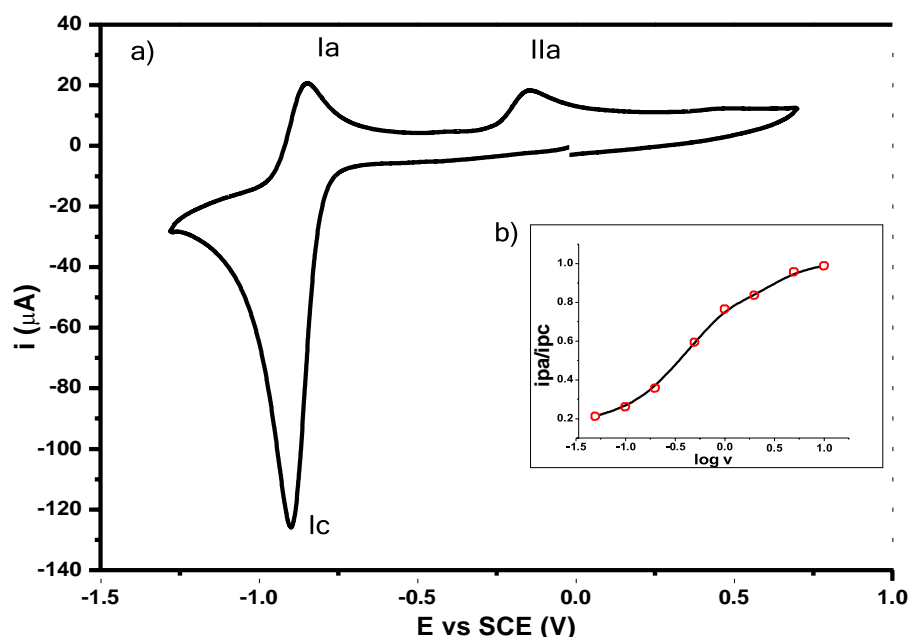


Figura 4. Voltamperometría cíclica del nitrobenzeno 4 mM, en acetonitrilo + TBAPF6 0.1 M, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro), a 0.1 Vs^{-1} . a) Reducción de nitrosobenceno, b) Relación i_{pa}/i_{pc} en función del $\log v$.

El análisis del pico catódico a diferentes velocidades de barrido para una concentración de ácido acético de 122.81 mM, nos indica que el sistema presenta un $(\partial E_{pc}/\partial \log v) = 104.4 \text{ mV/dec}$, lo que se interpreta como un efecto de cinética de transferencia de electrones lenta. La amplitud a media altura va desde los 0.165 hasta los 0.234 V, lo que implica que existen procesos en competencia en la onda de reducción, obteniéndose un pico catódico más ancho de lo normal. Si se calculan los coeficientes de simetría para $(\partial E_{pc}/\partial \log v)$, se obtiene un valor de 0.283, mientras que para el intervalo de amplitudes a media altura, este coeficiente entra en el rango de 0.203 a 0.288, por lo que con esto se concluye que el mecanismo de activación está regido por una

transferencia electrónica concertada con la transferencia de protón. Esta propuesta implicaría necesariamente la formación de un complejo de asociación por enlaces de hidrógeno previo a la transferencia electrónica y este complejo podría ser del tipo (PhNO)HAc.

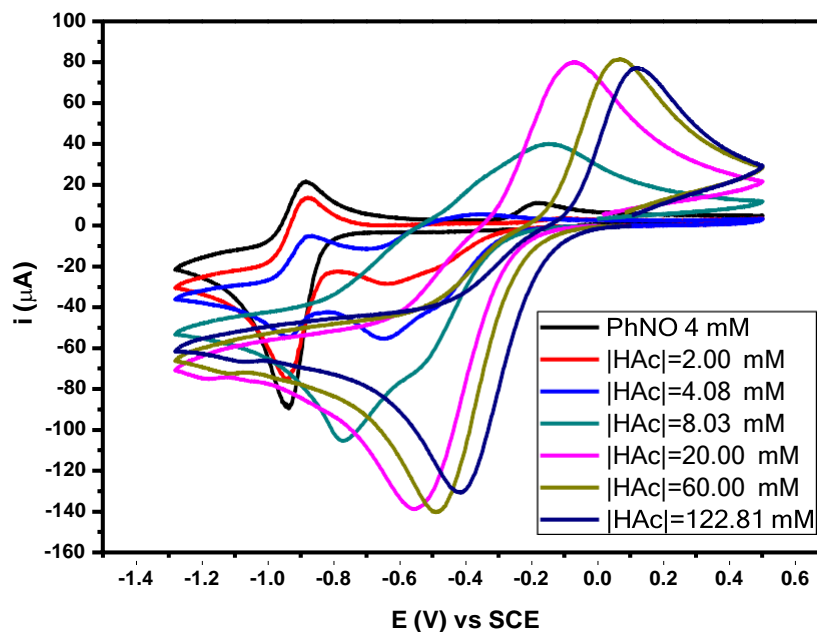


Figura 5. Efecto de la concentración de HAc sobre la voltamperometría cíclica del nitrosobenceno 4 mM, en acetonitrilo + TBAPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro), a 0.1 Vs⁻¹.

El muestreo de corriente en experimentos de cronoamperometría a diferentes tiempos en condiciones de difusión pura resultó en una reducción en la que se transfieren dos electrones, por lo que se propone el siguiente esquema cuadrado:

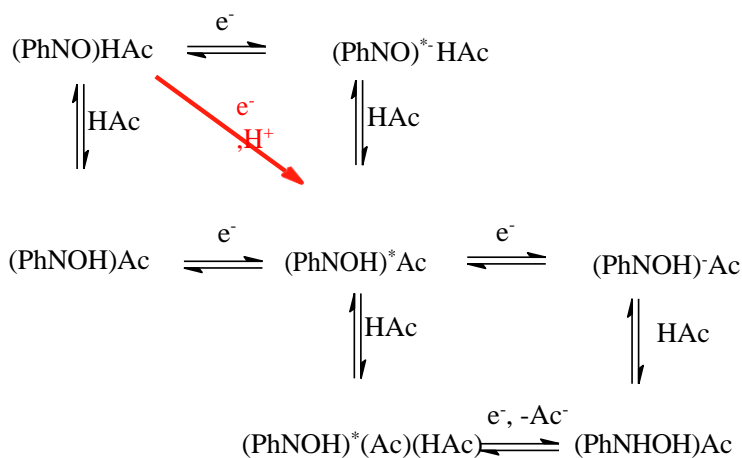


Figura 6. Esquema cuadrado de la reducción del (PhNO)HAc en acetonitrilo.

Como se observa en la Figura 6, la primera etapa es la reducción del complejo de asociación del nitrosobenceno con una molécula de ácido acético y se considera que la transferencia de proton es intramolecular por el hecho de que hay un desplazamiento del potencial de pico catódico que es mayor al que se obtendría para una reacción bimolecular con una constante de rapidez en el límite de difusión de 10^9 . Al ser esta reacción muy rápida, el proceso de transferencia de protón ocurriría de manera intramolecular (primer orden) y existe una gran probabilidad de que esto ocurra en el complejo por enlace de hidrógeno.

3.3.2. Fenilhidroxilamina y acetato de tetrabutilamonio.

La fenilhidroxilamina se estudió en presencia de acetato de tetrabutilamonio (TBAAc), debido a que se considera que ésta se podría asociar con el ión acetato por medio de un enlace de hidrógeno. Esto ocurriría durante el mecanismo global de reducción del nitrobeneno, el cual permite la coexistencia de ambas especies. La adición de alícuotas de acetato de tetrabutilamonio a una solución de fenilhidroxilamina 2 mM se ilustra en la Figura 7. Se observa que existe la formación cuantitativa de una nueva especie y cuando se obtiene una relación de concentraciones de 1:2 PhNHOH/Ac, el potencial se desplaza de 0.622 V hasta -0.098 V; 720 mV de desplazamiento total. Así como con el nitrosobenceno, si consideramos la mínima secuencia (EC) del mecanismo global ECE...C, la máxima rapidez con la que la $\text{PhNHOH}^{\bullet+}$ puede desprotonarse por interacción intermolecular con una base (segundo orden) es de $k_+ = 10^9$, lo que implicaría que el máximo desplazamiento esperado sería de 0.229 V a 25°C y 0.1 Vs^{-1} . Dado que el desplazamiento experimental máximo fue de 0.720 V, esto implica que la transferencia de protón es de primer orden y por lo tanto ocurre dentro del complejo (PhNHOH)Ac.

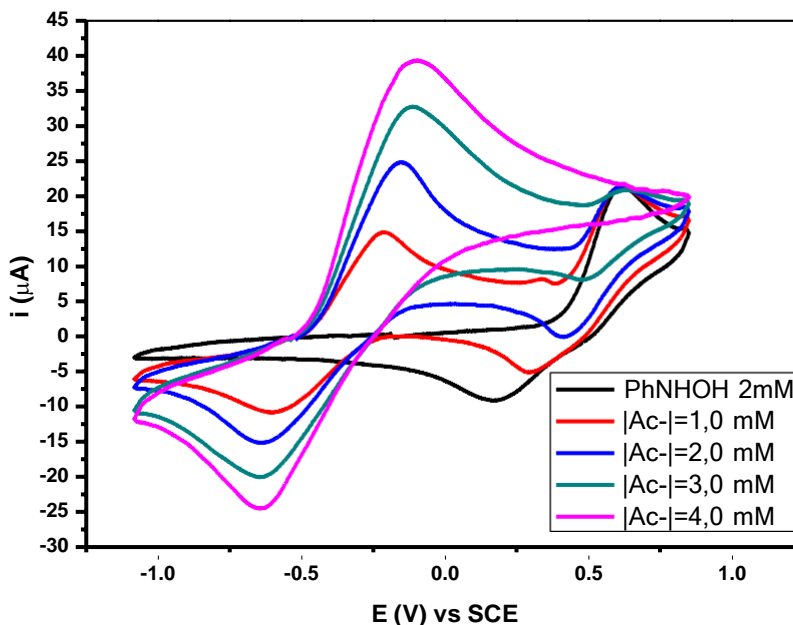
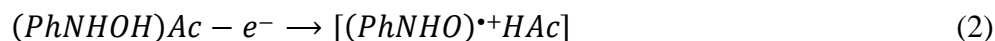


Figura 7. Voltamperometría cíclica de la PhNHOH 2 mM a diferentes concentraciones de acetato de tetrabutilamonio + TBAPF₆ 0.1 M como electrolito soporte a 0.1 Vs⁻¹, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro).

Por otro lado, si se calcula el coeficiente de simetría para una amplitud a media altura de 250.3 mV (correspondiente a este experimento), se obtiene un valor de 0.19, que es mucho menor a 0.5, lo que sugiere que la oxidación del complejo (PhNHOH)Ac también podría ser concertada con la transferencia de un protón [15]. Por lo tanto, la etapa de activación del mecanismo propuesto para la oxidación de la fenilhidroxilamina se representaría con la siguiente ecuación:



En la Figura 8 se muestran todos los voltamperogramas normalizados, relacionados a la reducción del nitrobenzeno en presencia de un donador de protones. En el gráfico 8a, se observa en verde oscuro la oxidación de la fenilhidroxilamina 2 mM, mientras que, en rosa, se presenta el comportamiento de la PhNHOH en presencia de dos equivalentes de acetato de tetrabutilamonio; en amarillo se muestra un voltamperograma considerando la adición de ácido acético 106 mM y acetato de tetrabutilamonio (16 mM, generado *in situ*), intentando emular la interfase después del pico de reducción. Por otro lado, el comportamiento del nitrosobenceno en reducción en ausencia

de ácido acético (curva azul) y con 122.81 mM del donador de protones (curva cian), además de la oxidación de nitrosobenceno mM (curva verde). Como se puede observar, la modulación de la concentración de PhNHOH a condiciones interfaciales sólo es útil para darse una idea de la existencia de un mecanismo con un intermediario entre la oxidación de esta especie y la reducción del nitrosobenceno. También se muestra la oxidación del ión acetato 4 mM (curva negra) a un potencial de 1.317 V/SCE, con el cual se adicionaron alícuotas de ácido acético glacial hasta una concentración de 31.0 mM (curva roja). El desplazamiento del potencial de pico y la forma más ancha de este último voltamperograma es indicativo de una constante de rapidez de transferencia muy lenta, que resulta de la interacción entre el acetato y el exceso del donador de protones.

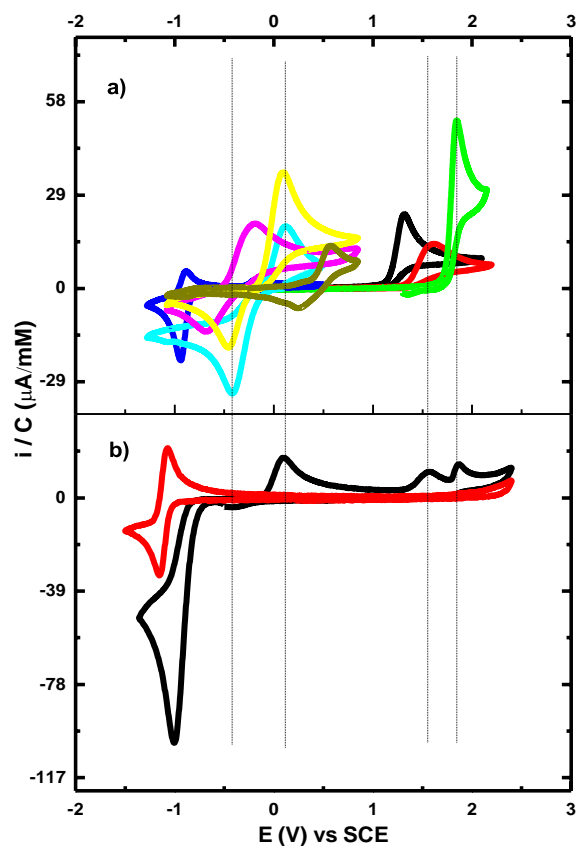


Figura 8. Voltamperometría cíclica de la reducción del nitrosobenceno 4 mM, en acetonitrilo + TBAPF₆ 0.1 M, sobre carbón vítreo (3 mm de diámetro), a 0.1 Vs⁻¹. a) voltamperogramas obtenidos en el estudio de la oxidación de la fenilhidroxilamina 2 mM; reducción y oxidación del nitrosobenceno y modulación de la concentración de ión acetato (31 mM). b) comparación con lo obtenido en la figura 3.

3.4. Simulación del nitrosobenceno en presencia de un donador de protones.

Del estudio cualitativo se pueden distinguir tres puntos clave: 1) La reducción del nitrosobenceno en voltamperometría cíclica aparentemente muestra un proceso de tres electrones, mientras que en condiciones de difusión pura se obtienen cuatro electrones, 2) La reducción del nitrosobenceno y la oxidación de la fenilhidroxilamina muestran una etapa de activación concertada con la transferencia de protón, 3) La asociación del donador de protones es viable, sin embargo, para poder obtener el mecanismo global y la simulación del nitrosobenceno se tiene que analizar primero la reducción del intermediario. Considerando estos puntos, la secuencia de reacciones elementales de reducción del nitrosobenceno, para su simulación a una concentración de 4 mM con ácido acético 122.81 mM, es la siguiente:

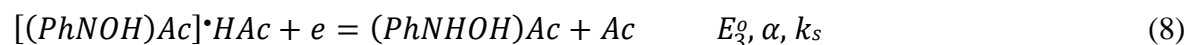
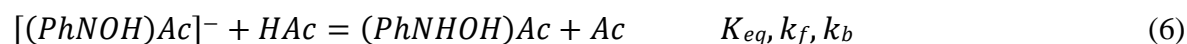


Tabla I. Parámetros cinéticos y termodinámicos de la reducción de Nitrosobenceno 4 mM con HAc 122.81 mM en acetonitrilo, simulados en DigiSim 2.0.

Reacción	E°/ V	α	k_s /cm s ⁻¹
4	-0.20	0.28	[0.028, 0.042]
5	-0.08	0.5	[0.19, 0.38]
8	0.12	0.5	[8.0x10 ⁻⁵ , 2.2x10 ⁻⁴]
	K_{eq}	k_f	k_b
3	[0.097, 0.260]	>1.0x10 ⁷	>5.0x10 ⁷
6	[2.30x10 ⁴ , 1.0x10 ⁵]	>8.0x10 ⁸	>8.0x10 ³
7	[84.998, 443.390]	[8.0x10 ⁴ , 2.0x10 ⁶]	[185.8, 1.37x10 ⁴]

Las simulaciones se corrieron a 0.1, 0.2, 2 y 5 V s⁻¹ y se utilizó una ecuación empírica para el cálculo de los coeficientes de difusión en función de la masa molecular W [17]:

$$D(\text{cm}^2 \text{s}^{-1}) = 35.2 \times 10^{-6} - 6.59 \times 10^{-5}W \quad (9)$$

Tabla II. Coeficientes de difusión calculados a partir de la ecuación 9 e intervalos obtenidos por simulación.

Especie	D / cm ² s ⁻¹	
	Calculado	Simulado
<i>PhNO</i>	2.85	[2.82, 2.90]
<i>(PhNO)HAc</i>	2.42	[1.70, 3.50]
<i>[(PhNOH)Ac]•</i>	2.42	[1.80, 3.30]
<i>[(PhNOH)Ac]⁻</i>	2.42	[1.90, 2.90]
<i>(PhNHOH)Ac</i>	2.41	[2.30, 2.60]
<i>[(PhNOH)Ac]•HAc</i>	2.38	[1.70, 3.30]
<i>HAc</i>	3.1	[1.90, 6.00]

La propuesta de una asociación previa a la transferencia electrónica se justifica al observar que las amplitudes a media altura del voltamperograma es mayor de lo habitual debido a un coeficiente de difusión menor (2.42 cm² s⁻¹) que el de la especie libre (2.85 cm² s⁻¹). El complejo de asociación, *(PhNOH)Ac*, es termodinámicamente poco favorable, pero se encuentra cinéticamente favorecido, el cual presenta una reacción de transferencia de electrón y protón concertada intramolecular. Esta transferencia tiene una constante de rapidez k_s pequeña (ecuación 4) y se utilizó un coeficiente de simetría experimental, obtenido a partir de la amplitud a media altura catódica. Posteriormente, se obtiene como producto, el intermediario inestable *[(PhNOH)Ac]•*, el cual vuelve a reducirse (ecuación 5) para formar la especie aniónica *[(PhNOH)Ac]⁻*. Esta última se vuelve a protonar de manera cuantitativa ($K_{eq} > 2 \times 10^4$) con una molécula de HAc y se forma la *(PhNHOH)Ac*, liberando un ión acetato al medio. Para poder simular el pico anódico del sistema, tuvo que proponerse el intermediario, *[(PhNOH)Ac]•HAc* y su posterior reducción, producto de una segunda asociación, el cual dependía de la formación de *[(PhNOH)Ac]•*, (vértice del mecanismo cuadrado de la Figura 6) y que le da consistencia

termodinámica al mecanismo. Tal intermediario presentaría una gran energía de reorganización para poder llegar al complejo $[(PhNOH)Ac]^*$ y una constante de transferencia electrónica extremadamente pequeña, en un rango de $[8.0 \times 10^{-5}, 2.2 \times 10^{-4}]$. Las simulaciones a distintas velocidades de barrido se muestran en la Figura 9 para la reducción del PhNO en presencia de ácido acético glacial 122.81 mM como donador de protones, siendo el ajuste con los datos experimentales muy satisfactorio.

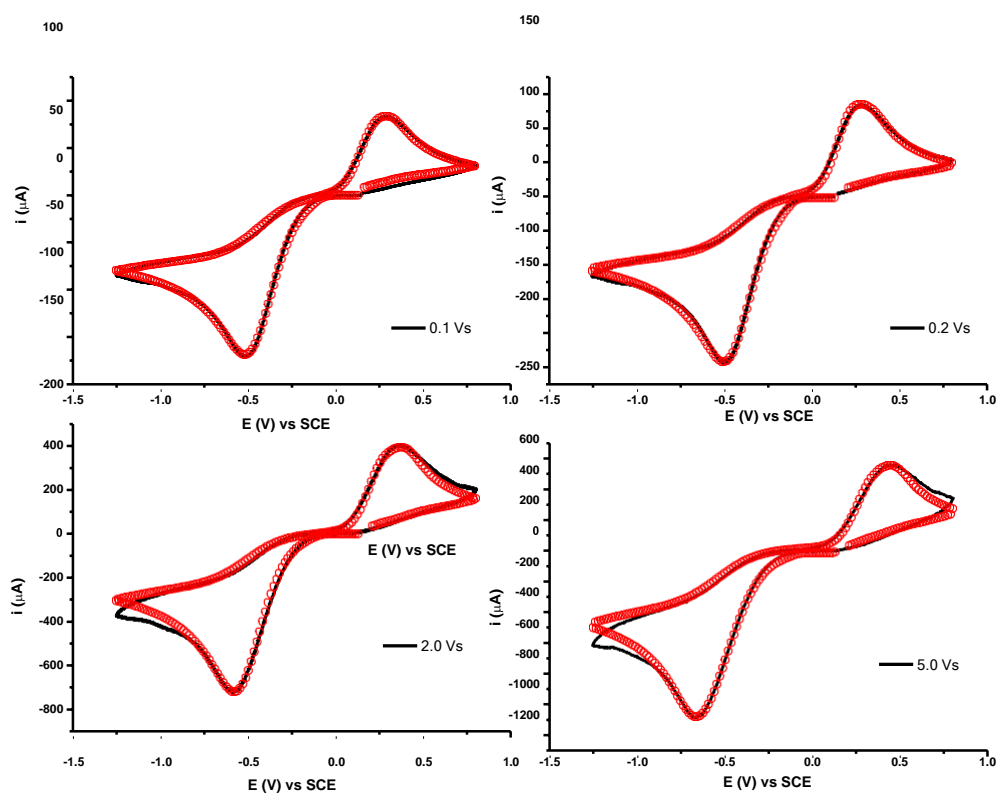


Figura 9. Voltamperogramas simulados para la reducción de nitrosobenceno 4 mM en presencia de HAc 122.81 mM a diferentes velocidades de barrido, experimentales en negro y simulados en rojo.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró determinar que la reducción del nitrobenceno, que aparentemente muestra una estequiometría de tres electrones en voltamperometría cíclica, en realidad se trata de un proceso de cuatro electrones y cuatro protones.

Durante la reducción de PhNO, se propone una asociación con el ácido acético, lo que provoca que la transferencia electrónica sea lenta y concertada con la transferencia de protón, coincidiendo con la estequiometría en condiciones de difusión pura.

La asociación de la PhNHOH con el ión carboxilato es cuantitativa, provoca que su oxidación sea concertada y que ocurra a un potencial mucho menor con respecto al potencial de la especie libre PhNHOH.

5. AGRADECIMIENTOS

Jesús Israel Palacios Ramírez externa su gratitud al Conacyt por el apoyo financiero otorgado a través de la beca de doctorado.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Youquin y J. Lessard, *Electroanalysis*, **28**, 2716 (2016).
- [2] O. Hammerich, de *Organic Electrochemistry*, p. 1149, CRC Press Taylor & Francis Group, Boca Ratón (2016).
- [3] F. Haber, *Z. Elektrochem*, **4**, 506 (1898).
- [4] W. Kemula y R. Sioda, *Nature*, **197**, 588 (1963).
- [5] T. M. Krygowski, M. Lipstajn y Z. Galus, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **261**, (1973).
- [6] B. S. Jensen y V. D. Parker, *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, 367, (1974).
- [7] H. Wayne y A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 5203 (1975).
- [8] M. Lipsztajn, M. T. Krygowski, E. Laren y G. Z., *J. Electroanal. Chem. Interf. Chem.*, **57**, 339 (1974).
- [9] J. Bu y D. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.*, **127**, 6423 (2005).
- [10] C. Chan-Leonor, S. L. Martin y D. K. Smith, *J. Org. Chem.*, **70**, 10817 (2005).

- [11] H. Shalev y D. H. Evans, *J. Am. Chem. Soc.*, **111**, 2667 (1989).
- [12] V. Ramírez-Delgado, D. Morales-Martínez y F. J. González, *Electroanalysis*, **32**, 404 (2020).
- [13] B. Kwiatek y M. K. Kalinowski, *J. Electroanal. Chem.*, **226**, 61 (1987).
- [14] B. Kwiatek y M. K. Kalinowski, *Electrochimica Acta*, **35**, 399 (1990).
- [15] M. Galicia y F. J. González, *J. Electrochem. Soc.*, **149**, 46 (2002).
- [16] C. Constantine y J. M. Saveant, *Elements of Molecular and Biomolecular Electrochemistry: An Electrochemical Approach to Electron Transfer Chemistry*, Wiley, New Jersey, (2019).
- [17] D. P. Valencia y F. J. González, *J. Electroanal. Chem.*, **681**, 121 (2012).

DETERMINACION DE MODELOS DE CRECIMIENTO CELULAR EN ANDAMIOS DE PVA/SA MEDIANTE MEDICIONES ELECTROQUIMICAS

K. A. Martinez Moreno¹, P. Gonzalez Alva², M.A. Hernandez Gallegos^{1*}
, A. Covelo Villar¹

¹ Centro de Ingeniería de Superficies y Acabados, Facultad de Ingeniería, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, CDMX, México

²Facultad de Odontología, Laboratorio de Ingeniería de Tejidos, Universidad Nacional Autónoma de México, 04510, CDMX, México

E-mail: arlene.12k10@gmail.com

RESUMEN

El presente trabajo de investigación consistió en la generacion de andamios polimericos a partir de mezclas de diferentes concentraciones de los biopolimeros Polivinil Alcohol (PVA) y Alginato de Sodio (SA) a 3.5%, 4.0% y 5.0%, mediante la técnica de electrohilado; posteriormente se sembraron cardiomiocitos de ratón en los andamios obtenidos. Se estudió la morfología del material antes y después del sembrado celular mediante técnicas espectroscópicas de SEM y AFM. Se llevaron a cabo pruebas de citotoxicidad y adherencia celular en los andamios a partir de ensayos de rezasurina y tinción con calceína. Después, se llevaron a cabo estudios de impedancia a partir espectroscopía de impedancia electroquimica (EIS) para determinar la capacitancia y resistencia de los andamios celulares. Finalmente, a partir de los datos obtenidos por EIS y los ensayos biológicos, se determinaron modelos matemáticos con el fin de predecir el crecimiento en estos andamios corroborados con los resultados de crecimiento celular. Los resultados obtenidos muestran que es posible calcular la cantidad de numero de células en los sistemas a partir de sus valores de resistencia obtenidos por ensayos de impedancia EIS, siendo la muestra de 4.0% PVA/SA la que mas se acerca a los valores experimentales.

Palabras Clave: Impedancia, andamios, biopolimeros, biomateriales.

1. INTRODUCCIÓN

Un biomaterial es cualquier producto que tiene una interacción con un sistema biológico y cuya interacción busca reemplazar, mejorar o regenerar tejidos humanos dañados, así como recuperar la funcionalidad de algún sistema en el cuerpo humano de manera segura; es por eso que estos materiales deben ser biocompatibles, es decir, no generar ninguna respuesta celular o tisular, local o sistémica indeseada al interactuar con el huésped, favoreciendo el crecimiento celular sin ser tóxicos ni carcinogénicos [1]. Es por esta razón que es común encontrar biomateriales generados a partir de biopolímeros.

Por otro lado, la ingeniería de tejidos es un campo interdisciplinario que integra conocimientos médicos, biológicos e ingenieriles. Esta disciplina desarrolla técnicas que buscan restaurar el funcionamiento y salud de tejidos y órganos humanos [2]. Una de las técnicas más utilizadas en ingeniería de tejidos para la generación de andamios celulares poliméricos es la técnica de electrohilado, cuya estructura proporciona un microambiente a forma de red tridimensional de poros interconectados necesarios para permitir el crecimiento de las células implantadas hasta que las células naturales del huésped logren repoblar y resintetizar la matriz natural [2] [3]. La técnica de electrohilado consiste en el estiramiento de un chorro viscoelástico cargado derivado de una solución de polímero; este estiramiento es debido a la repulsión electrostática entre las cargas superficiales del polímero. Esta técnica permite la obtención de fibras nanométricas de diámetros uniformes [4]. Las fibras son atraídas por un colector conectado a tierra depositándose en éste aleatoriamente [5].

La espectroscopia de impedancia electroquímica es un método analítico utilizado para el estudio de sistemas electroquímicos aplicando un voltaje en función de un intervalo de frecuencias. La impedancia se define como la medida de la resistencia al flujo de corriente eléctrica de un circuito y se mide en unidades de ohm. Esta técnica permite obtener información sobre la evolución de un sistema respecto al tiempo [6].

Este proyecto se enfocó en el estudio de la interacción de los andamios poliméricos con cardiomiocitos de ratón, los cuales corresponden a las células del tejido cardíaco responsables de las contracciones del corazón [7].

Las enfermedades cardíacas son responsables de una mortalidad importante a nivel mundial y la cantidad de donantes no es suficiente para cubrir la demanda de pacientes, además aún cuando los tratamientos tradicionales previenen los daños a futuro, no son capaces de revertir el daño

sufrido ya que el corazón posee una limitada capacidad de regenerarse [8]. Los andamios celulares representan nuevas oportunidades para el desarrollo de terapias modernas que faciliten el tratamiento de tejidos sensibles o con un bajo rango de regeneración.

En trabajos previos en el grupo de investigación, se ha logrado evaluar la biocompatibilidad de los andamios de PVA/SA con células humanas con resultados positivos [9], por lo que se espera que este comportamiento sea similar para la línea celular estudiada en este proyecto.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de disoluciones

2.1.1. Preparación de disolución de PVA/SA

Se prepararon 50 ml de una disolución de PVA al 10% a (Reactivo hidrolizado Aldrich chemistry, CAS 9002-89-5) con 50 ml de agua destilada. La mezcla se mantuvo a reflujo de 75 °C durante 4 horas. Se prepararon disoluciones de SA (reactivo Sigma-Aldrich, CAS 9005-38-3) a diferentes concentraciones 3.5%, 4.0% y 5.0%. Las mezclas se mantuvieron en agitación durante 24 horas. Finalmente se obtuvieron mezclas de PVA/SA en proporción 1:1 con las diferentes concentraciones preparadas. Se tomaron 5 ml de la disolución de PVA al 10% y se mezclaron con 5 ml de cada respectiva concentración de SA. Las mezclas permanecieron en agitación durante 4 horas y en reposo por al menos 24 horas más.

2.2 Formación de andamios por electrohilado

La formación de los andamios por la técnica de electrohilado a partir de cada una de las mezclas PVA/SA obtenidas, se llevó a cabo en 3 diferentes colectores: a) portaobjetos con recubrimiento conductor (Santa Cruz Biotechnology) para ser utilizado en las pruebas de adherencia celular, en b) aluminio para las pruebas de citotoxicidad y microscopías y en c) chips que fueron utilizados como electrodos de trabajo en las pruebas de impedancia. Se utilizó un sistema de bomba INC, junto con una fuente de poder utilizando un voltaje promedio de 19 KV. Los andamios obtenidos fueron sometidos a un proceso de entrecruzamiento de sus fibras con

CaCl₂ al 2% en EtOH-H₂O como agente entrecruzante, esto con el fin de formar películas insolubles en agua.

2.3 Técnicas de caracterización

2.3.1 SEM y AFM

Se realizaron estudios por SEM y AFM con el fin de estudiar la morfología de los andamios generados, y los cambios en la misma debido a la adición de la línea celular. Los estudios por SEM se llevaron a cabo en un equipo DSC JEOL JSM-5900LV con un voltaje de aceleración de 20kV, mientras que los estudios por AFM se llevaron a cabo en un equipo WITec, Alpha 300RA, con punto de ajuste de fuerza constante de 0.2Nm, y velocidad de exploración de línea con una frecuencia de 14 KHz y tamaño de escaneo de 150x150 µm.

2.4 Ensayos biológicos, citotoxicidad y adherencia celular

2.4.1 Cultivo celular

Se cultivaron los cardiomiocitos de ratón en Dulbecco's modified Eagle's medium (Caisson, DFL14, Smithfield, USA) suplementado con 10% v/v de suero fetal bovino (FBS, Biowest, BIO-S1480, Francia), 1% de Pen/Strep/Fungisone (Biowest, MS005Q1021, USA).

2.4.2 Ensayo de citotoxicidad (prueba de resazurina)

Se disolvió Resazurina de alta pureza en DPBS a una concentración de 0.15 mg/ml. La solución se filtró a través de una membrana en un recipiente para protegerlo de la luz. Las células se prepararon en un plato de 96 pozos; las membranas de PVA/SA de cada concentración (3.5%, 4.0% y 5.0%) previamente esterilizadas bajo luz UV, fueron depositadas al fondo de cada pozo y sobre ellas se depositó el medio con células a una densidad de 50 x 140 células/ml. Se dejaron incubar durante 1, 3, 5 y 7 días y el medio fue reemplazado cada 48 h. Posteriormente, se añadió resazurina a cada pozo, y se dejaron incubar durante 3 horas a 37 °C. Finalmente se midió la señal de fluorescencia mediante un espectrofotómetro para placas ELISA (CHROMATE, Awarness Technology Inc.) utilizando filtros de emisión a 590 nm y de excitación de 600 nm.

2.5 Impedancia Electroquímica

La celda electroquímica consistió de electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo de carbono y platino, al estar impresos (serigrafiados) en el chip electroquímico, se le conectó un cable (sonda) especial que a su vez se conectó al potenciostato marca Autolab. Las condiciones experimentales fueron: barrido de frecuencia de 10^6 Hz a 10^{-2} Hz con 10 mV de amplitud (rms), 10 puntos por década en condiciones de potencial de circuito abierto. Los datos fueron medidos durante 71 horas consecutivas y recopilados en el software Nova 2.1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** corresponde a los estudios por SEM para todas la muestras estudiadas. En la micrografía a.1, correspondiente al andamio PVA/SA 3.5%, se puede observar claramente la presencia de aparentes formaciones semiesféricas en un andamio irregular, correspondientes a las células sembradas, estas mismas formaciones semiesféricas logran apreciarse, aunque con mejor claridad en la micrografía a.2, correspondiente a la muestra de 4.0%, que presenta un superficie más homogéna con depósitos celulares más definidos de mayor tamaño. Finalmente, en la micrografía a.3, correspondiente al andamio PVA/SA 5.0% se presenta el mismo tipo de formaciones e irregularidad en la morfología del material aunque con tamaños de células de tamaño variable.

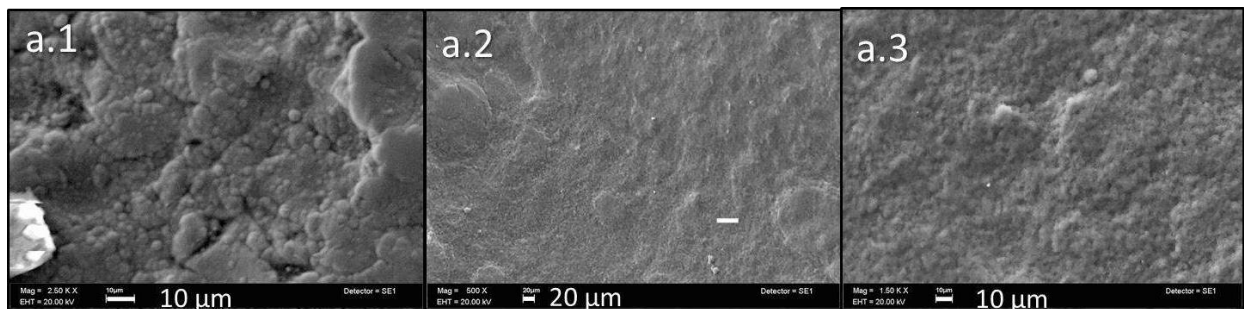


Figura 1. Micrografías SEM donde a.1) andamio PVA/SA 3.5% con cardiomiocitos, a.2) andamio PVA/SA 4.0% con cardiomiocitos, a.3) andamio PVA/SA 5.0% con cardiomiocitos.

En la **Figura 2** se presentan los resultados obtenidos por AFM. Al hacer una comparación entre las muestras estudiadas, se aprecia que el andamio PVA/SA 3.5% es el que presenta una mayor rugosidad y distancia entre pico a pico, mientras que las muestras 4.0% y 5.0% poseen

una rugosidad similar, lo que indica que los cardiomiocitos en la muestra desarrollaron una proliferación y distribución homogénea. En cambio, en la muestra del 3.5% se observa que las células no recubrieron en su totalidad el andamio, por lo que la distribución fue muy heterogénea, por lo que la rugosidad es mayor.

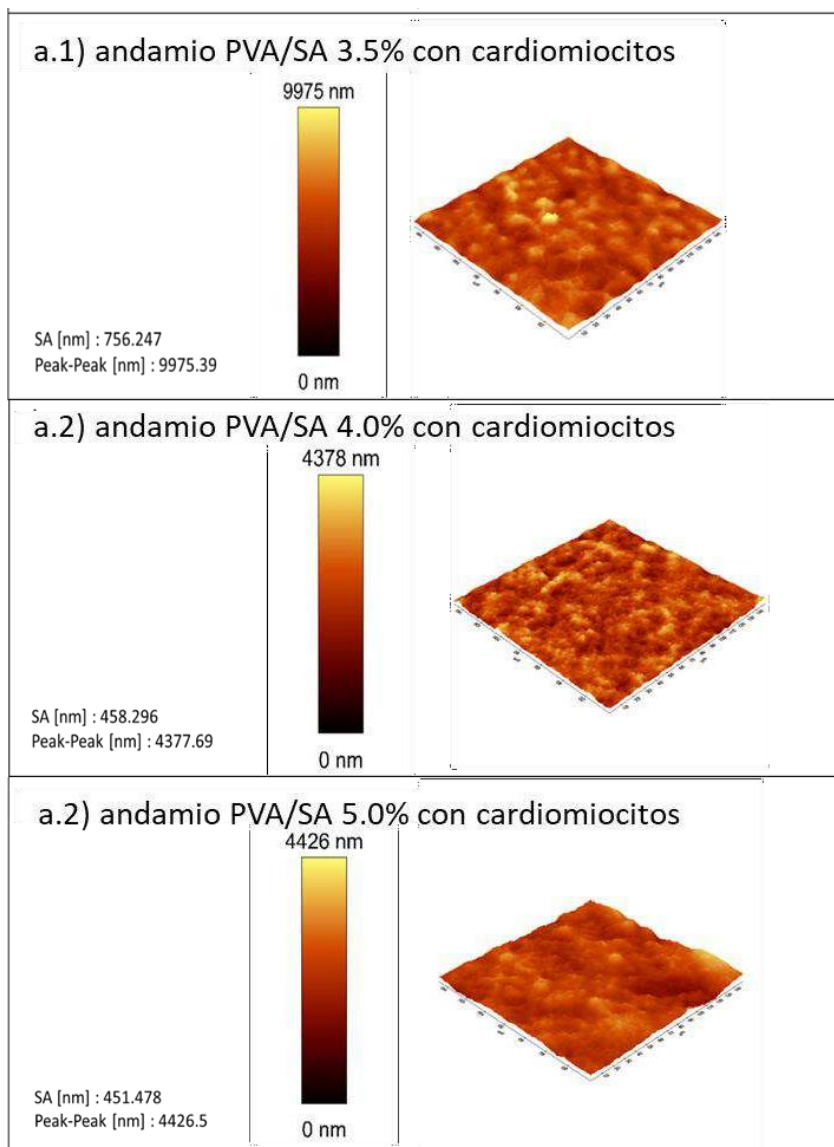


Figura 2. Micrografías AFM para andamio PVA/SA 3.5%, donde a) andamio sin entrecruzamiento de fibras, b) andamio de fibras entrecruzadas, c) andamio de fibras entrecruzadas con cardiomiocitos.

La siguiente gráfica muestra los resultados obtenidos con el ensayo de resazurina, en la que se observa la comparación entre el crecimiento celular durante 7 días para cada muestra respecto al control.

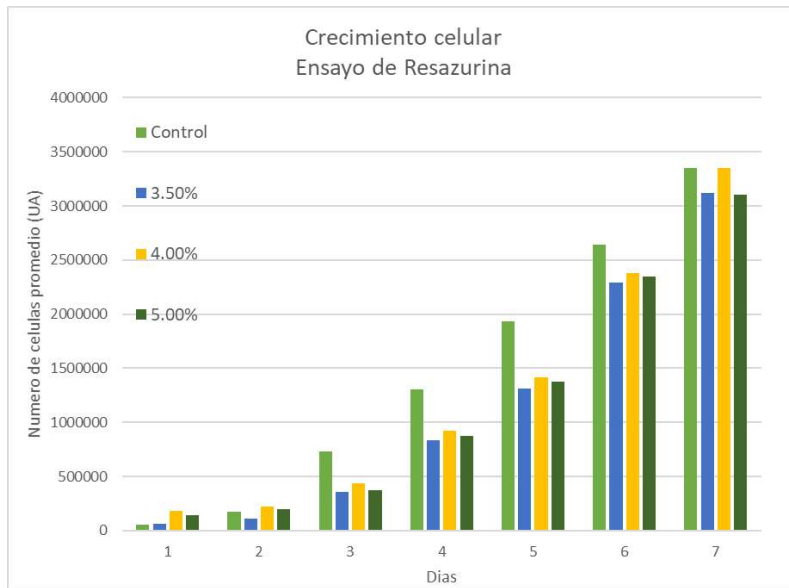


Figura 3. Resultados de ensayo de Resazurina, donde UA se refiere a las Unidades Arbitrarias de células.

Es evidente que el crecimiento celular en la muestra control es superior durante todo el análisis, sin embargo, la muestra del andamio PVA/SA 4.0% logra igualar el crecimiento celular al del control al séptimo día, por lo que se demuestra que las células presentan una afinidad similar con este andamio. Aunque el resto de las muestras presentan un menor crecimiento celular que el control, se observa que existe un crecimiento continuo, lo que demuestra que el material PVA/SA no es citotóxico para los cardiomiocitos ni inhibe su proliferación. Estos resultados son consistentes con lo reportado anteriormente en el grupo de investigación [9].

A continuación se presentan los resultados correspondientes a las pruebas de impedancia para los andamios PVA/SA depositados en chip.

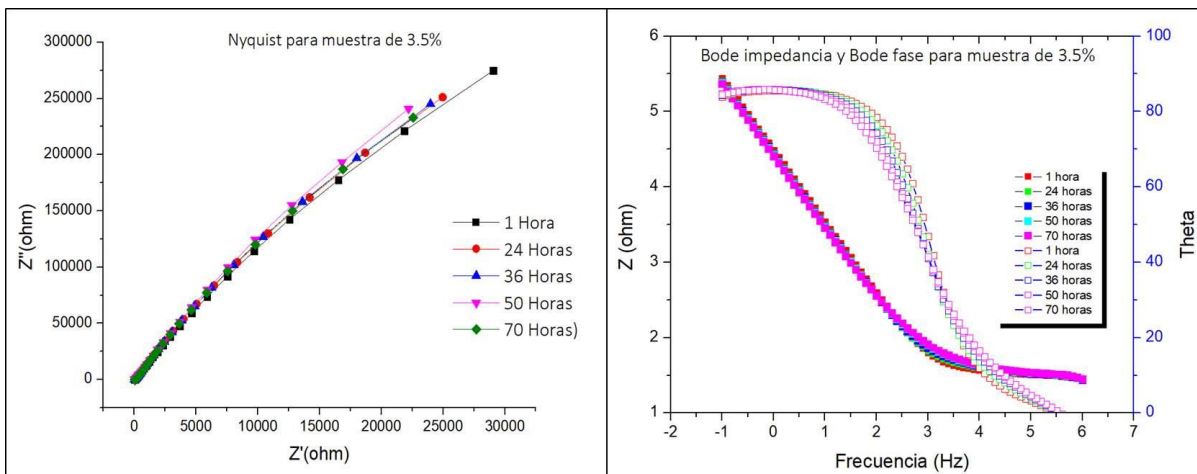


Figura 4. Graficos de EIS para el sistema PVA/SA 3.5%. Grafico Nyquis, Bode impedancia y Bode fase.

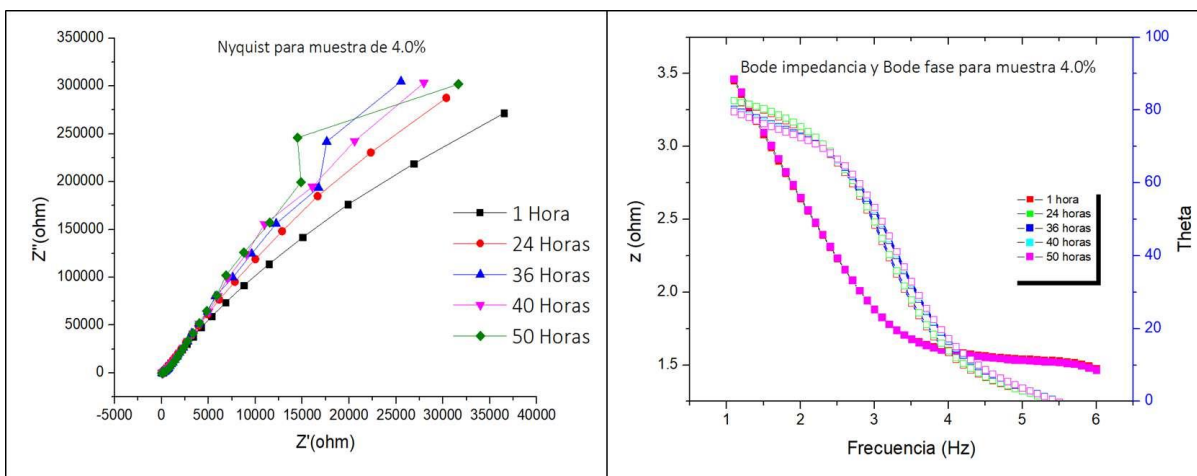


Figura 5. Graficos de EIS para el sistema PVA/SA 4.0%. Grafico Nyquis, Bode impedancia y Bode fase.

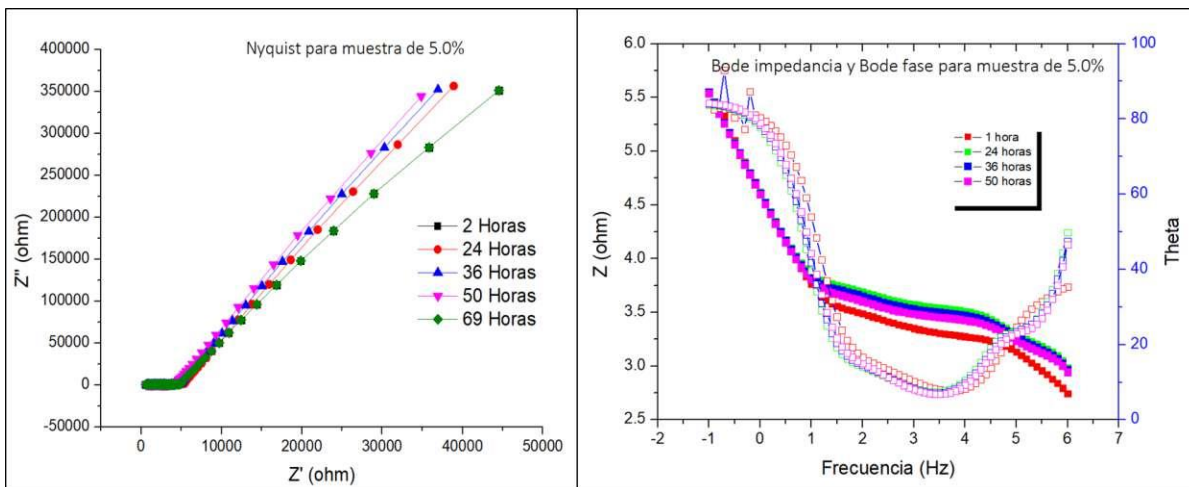


Figura 6. Graficos de EIS para el sistema PVA/SA 5%. Grafico Nyquis, Bode impedancia y Bode fase.

En la **Figura 4** que el sistema del 3.5% registró una misma respuesta electroquímica durante las 70 horas de ensayo. El módulo de impedancia a 0.1 Hz es en torno a 10^5 ohm-cm². Los resultados de Bode-fase muestran una constante de tiempo a altas frecuencias ($\approx 10^5$ Hz) y otra en el resto de intervalo de frecuencias. El diagrama de Nyquist muestra un comportamiento capacitivo-resistivo que no varió durante toda la medición. Para la concentración del 4%, **Figura 5**, se sigue presentando el mismo comportamiento capacitivo-resistivo pero con menores módulos de impedancia a 0.1 Hz ($\approx 10^3$ ohm-cm²). A baja frecuencia hubo más variación en el semi-arco del diagrama de Nyquist. Para el caso del sistema a 5.0% la respuesta electroquímica cambió respecto a las dos anteriores. A alta frecuencia se apreciaba la formación más a detalle de la primera constante de tiempo en el intervalo de frecuencias entre 10^6 a 10^4 Hz, mientras que a baja frecuencia, se formó una respuesta lineal que revela un comportamiento más capacitivo. La respuesta es parecida durante las 70 horas de ensayo con módulo de impedancia finales de 10^5 ohm-cm² a 0.1 Hz.

Para obtener los parámetros dieléctricos de cada andamio celular, se procedió a plantear el correspondiente circuito eléctrico equivalente el cual es útil en la determinación de los valores de capacitancia y resistencia de cada sistema para las dos constantes de tiempo identificadas. La primera constante de tiempo se atribuye al cultivo celular, mientras que la segunda al andamio. La siguiente figura muestra el esquema del circuito equivalente, donde R_s es la resistencia de la disolución, $C_{\text{células}}$ y $R_{\text{células}}$ corresponde a la capacitancia y resistencia del cultivo celular, respectivamente. De igual forma se identifica la C_{andamio} y R_{andamio} que son la capacitancia y resistencia del andamio.

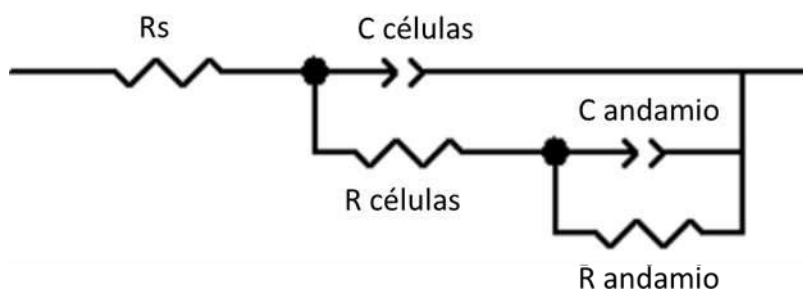


Figura 7. Representación esquemática del sistema analizado (andamio PVA/SA con cardiomiocitos) a modo de circuito equivalente.

Después de obtener los parámetros dieléctricos, se graficó y se obtuvieron las ecuaciones matemáticas correspondientes de acuerdo al comportamiento obtenido. Con el polinomio sugerido, se determinaron los valores de resistencia más allá del tiempo de experimentación, es decir, a partir de estas ecuaciones se obtuvieron los valores de resistencia a 4, 5, 6 y 7 días. A continuación se presentan los gráficos correspondientes a dichos resultados.

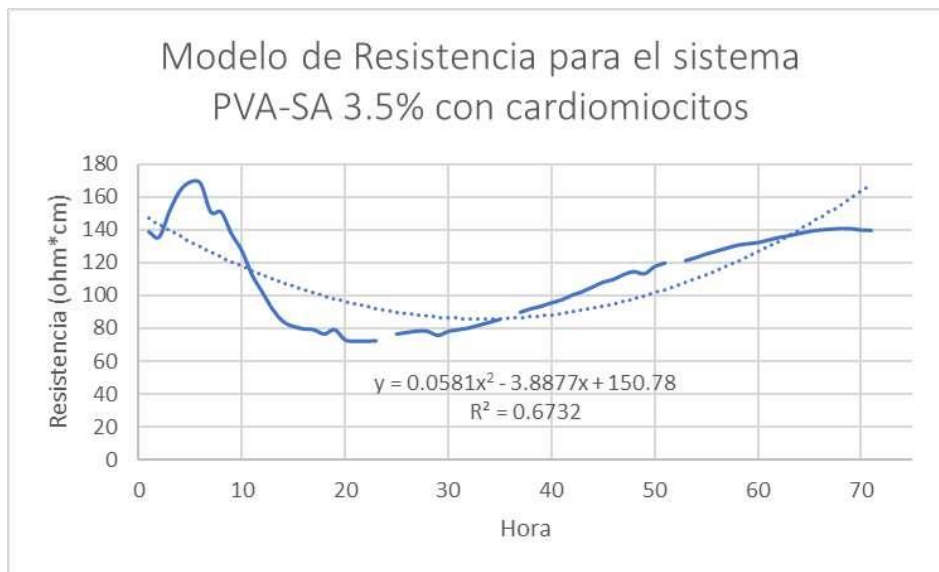


Figura 7. Modelo matemático para los valores de resistencia obtenidos por EIS durante 71 horas para el andamio PVA/SA 3.5%.

Se observa que la muestra de 3.5% en un primer momento presenta un aumento en sus valores de resistencia, posteriormente sufre una disminución de los mismos y finalmente sigue una tendencia de aumento. Esto puede deberse a que dentro de las primeras 10 a 15 horas el sistema compuesto por el andamio con las células sembradas, entra en un periodo de estabilización y a partir de las 20 horas el crecimiento celular se da de forma regular, de esta manera al pasar el tiempo y conforme aumenta la cantidad de células también aumentan los valores de resistencia del sistema.

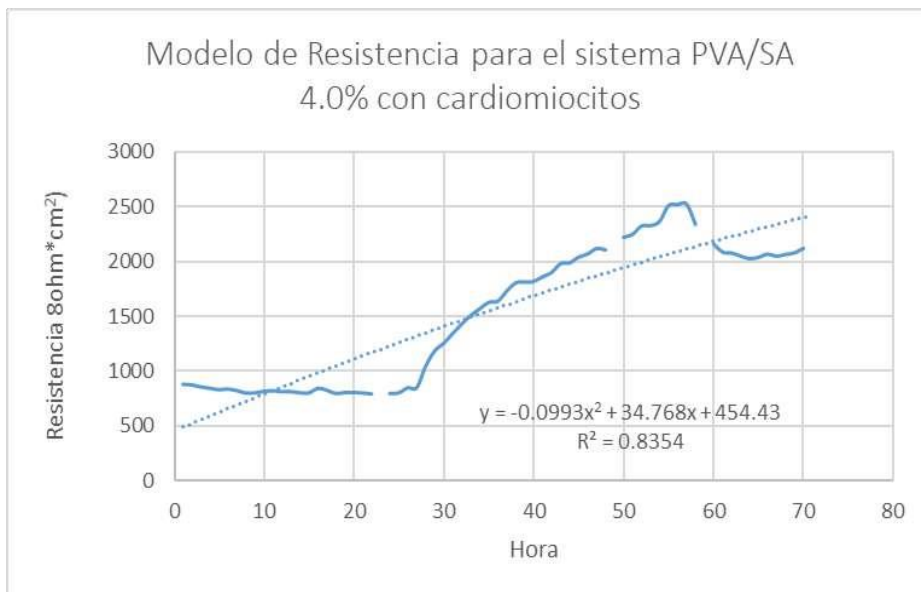


Figura 8. Modelo matemáticos para los valores de resistencia obtenidos por EIS durante 71 horas para el andamio PVA/SA 4.0%.

En este caso se aprecia que, al igual que en el caso anterior, dentro de las primeras horas el sistema presenta una disminución en los valores de resistencia, aunque esta disminución no es tan pronunciada como en el caso de la muestra de 3.5%, posteriormente la tendencia cambia registrándose un aumento en los valores de resistencia conforme avanza al tiempo de medición.

518

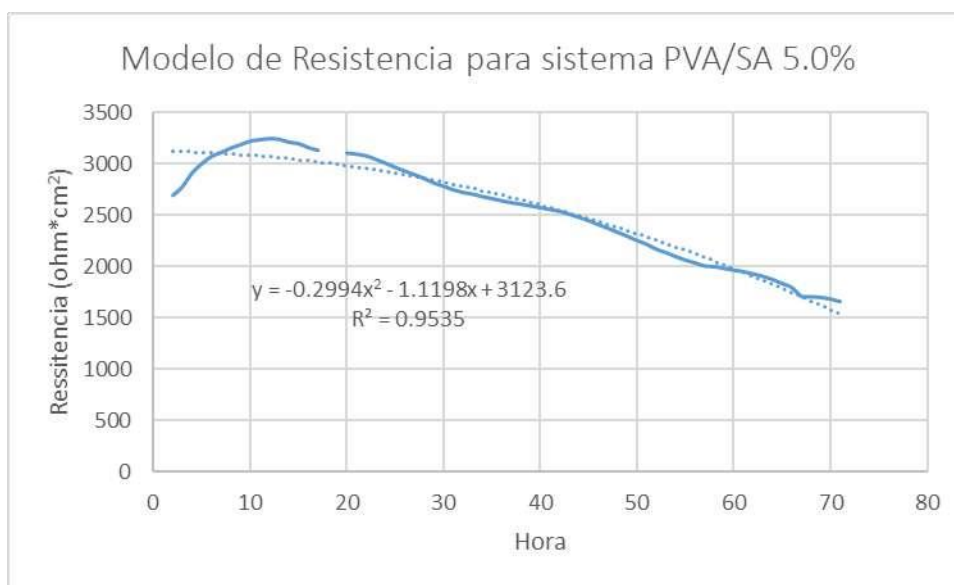


Figura 9. Modelo matemáticos para los valores de resistencia obtenidos por EIS durante 71 horas para el andamio PVA/SA 5.0%.

En este caso, la muestra del 5.0% presentó una tendencia distinta a las muestras anteriores, ya que desde un principio se observó un aumento en los valores de resistencia, seguido de una disminución constante, lo que indica que el crecimiento celular disminuyó con el paso del tiempo. Estos resultados comparados con los presentados en la **Figura 3** son contrarios, ya que los ensayos celulares indican un crecimiento constante. Por lo tanto, las medidas electroquímicas no registraron las variaciones en este sistema.

A continuación, se presenta el modelo obtenido a partir de los valores de resistencia experimental con cantidad de células experimentales. En este modelo se sustituyeron los valores de resistencia calculados para determinar la cantidad de células correspondientes y se compararon con los valores experimentales. De igual manera, en las siguientes tablas se presentan los valores de resistencia calculados para todos los sistemas estudiados, para 96, 120, 144 y 168 horas (4, 5, 6 y 7 días respectivamente), así como la cantidad de células correspondientes y su comparación con lo obtenido experimentalmente.

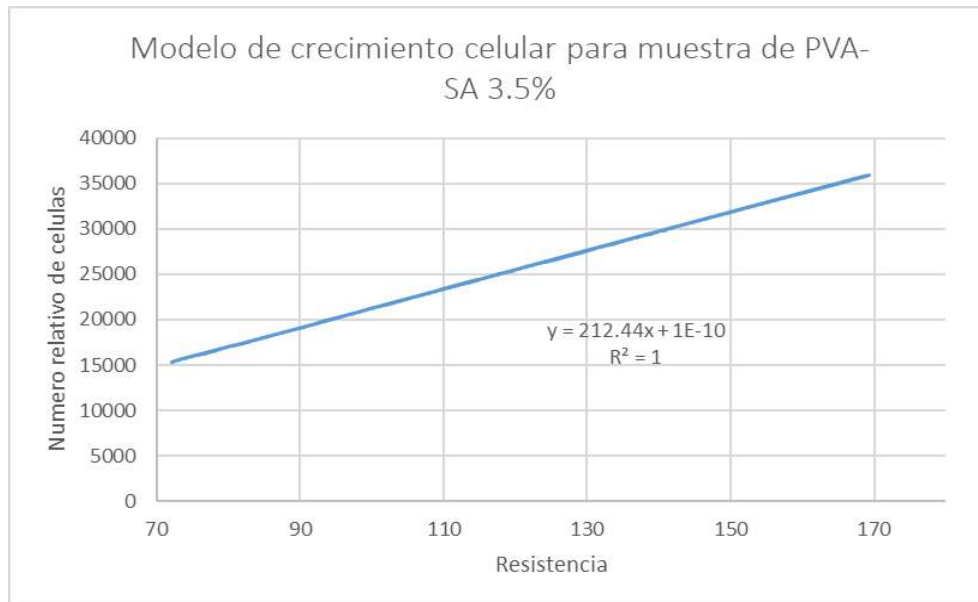


Figura 10. Modelos matemáticos que emulan el crecimiento celular en el andamio de PVA/SA 3.5%, de acuerdo a los valores de resistencia obtenidos por EIS por 71 horas.

Tabla I. Valores de Resistencia y número de células calculados para la muestra 3.5% y numero de celulas experimental

Hora	Células promedio experimentales	Células corregidas al tamaño del chip	Resistencia calculada con modelo	Células calculadas con modelo	% error
96	833333	209333	313.0104	66496	92.02
120	1315277	330398	520.896	110659	91.58
144	2293055	576015	795.7128	169041	92.62
168	3118055	783255	1137.46	241642	92.250

Tal y como se aprecia en los resultados de la Tabla 1, el modelo de predicción obtiene los mismos porcentajes de error durante toda la evaluación, por lo que los valores difieren respecto a lo obtenido experimentales. Lo anterior puede atribuirse a que el modelo propuesto polinomial (Figura 7) no fue el más adecuado para hacer la predicción a mayores tiempo de medición para esta concentración del 3.5%.

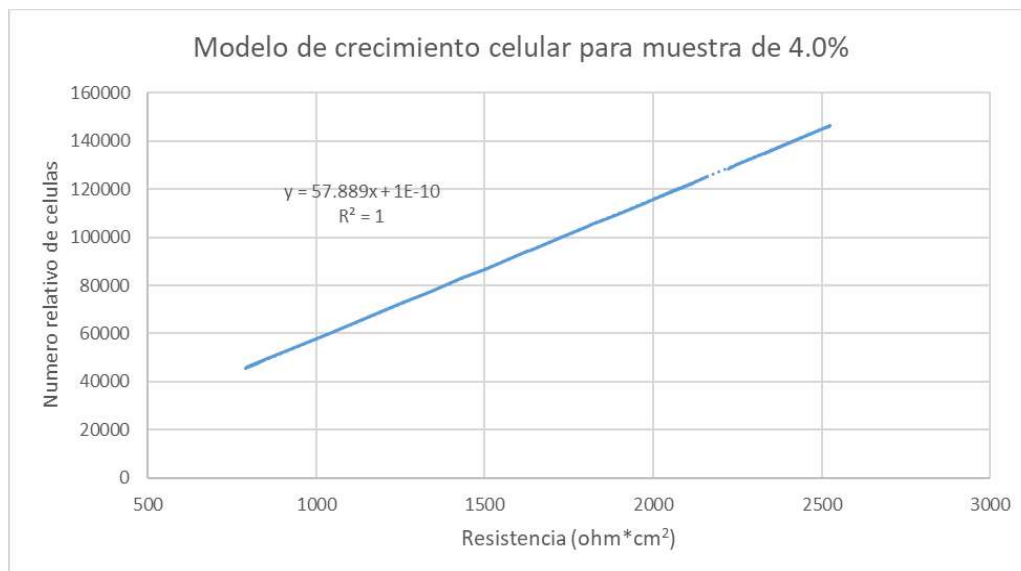


Figura 11. Modelos matemáticos que emulan el crecimiento celular en el andamio de PVA/SA 4.0%, de acuerdo a los valores de resistencia obtenidos por EIS por 71 horas.

Tabla II. Valores de Resistencia y numero de celulas calculados para la muestra 4.0% y numero de celulas experimental

Hora	Células promedio experimentales	Células corregidas al tamaño del chip	Resistencia calculada con modelo	Células calculadas con modelo	% error
96	925000	232360	47865.58	2770857	199.52
120	1419444	356564	48185.24	2789395	96.51
144	2381944	598344	48390.51	2801278	17.6
168	3348611	841171	48481.38	2806538	16.18

Como se aprecia en los resultados de la Tabla III, el porcentaje de error fue grande al principio, sin embargo éste disminuye considerablemente para las mediciones a 144 horas y 168 horas. El polinomio empleado (Figura 8) presenta una buena correlación con los valores experimentales, por lo que se pueden hacer predicciones de crecimiento celular a tiempos largos de ensayo. Los resultados del 5% fueron omitidos dado que no había congruencia entre los datos de resistencia obtenidos con el circuito eléctrico equivalente con las mediciones celulares.

4. CONCLUSIONES

Los estudios por microscopia SEM muestran que existe una adhesión importante de las células al andamio. El crecimiento celular presenta una morfología de estructuras semiesféricas sobre la superficie de los andamios poliméricos. Los cardiomiocitos se ven mas claramente en la muestra del PVA/SA al 3.5% aunque su crecimiento fue heterógeno sobre el andamio, sin embargo, tanto para la muestra de 4.0% como para la de 5.0% el cambio en la morfología del material antes y despues del sembrado celular es evidente. La muestras del 4% presenta una proliferación más homogéne sobre el andamio.

Por otro lado, los estudios de AFM demostraron que la distribución de las células en el material es mas homogénea para la muestra de PVA/SA al 4.0% seguida del andamio al 5.0% y del 3.5%.

Los modelos de predicción son muy sensibles al tipo de polinomio empleado para cada concentración. Cada sistema debe ser modelado de forma independiente. La concentración del

PVA/SA al 4% presenta un alto grado de correlación entre los datos simulados con los valores experimentales.

Los estudios biológicos demostraron que los andamios de PVA/SA para todas las concentraciones permiten el crecimiento y proliferación de los cardiomiocitos, por lo tanto, son un material biocompatible con esta línea celular. El andamio PVA/SA 4.0% resultó ser el más favorable de los tres, ya que logró asemejar el crecimiento celular a los de la muestra control.

5. AGRADECIMIENTOS

K.A. Martínez agradece la beca al CONACYT para realizar los estudios de posgrado en la Universidad Nacional Autónoma de México

6. REFERENCIAS

- [1] R. Blas, O. Armendáriz, *Uso de Biomateriales Funcionalizados con Moléculas Bioactivas en la Ingeniería Biomédica*, Revista Mexicana de Ingeniería biomédica, vol. 40, (2019).
- [2] X. Xie, Y. Chen, *Electrospinning nanofiber scaffolds for soft and hard tissue regeneration*, Journal of Materials Science & Technology, vol. 59, (2020).
- [3] N. Bhattarai, Z. Li, *Alginate-based Nanofibrous Scaffold: Structural, Mechanical and biological properties*, Adv. Mater, vol. 18, (2006).
- [4] D. Reneker, I. Chun, *Nanometer diameter fibres of polymer, produce by electrospinning*, Nanotechnology, vol.7, (1996).
- [5] D. Li, Y. Xia, *Electrospinning of nanofibers Reinventing the Wheel?*, Adv. Mater, Vol. 16, (2004).
- [6] H. Herrera, A. M. Ruiz, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS): A Review Study of Basic Aspects of the Corrosion Mechanism Applied to Steels*, IntechOpen, (2020).
- [7] K. D. Schlüter, *Cardiomyocytes-Active Player in Cardiac Disease*, Springer, (2016).
- [8] Gary R. Skuse, Maureen C. Ferran, *Cardio-myocytes Methods and Protocols*, Springer Protocols, Humana Press, (2015).
- [9] M. Hernández, M.A. Álvarez, *Evaluation of the Biocompatibility of PVA/SA scaffold with a human gingival fibroblast (HGF) by using electrochemical impedance spectroscopy*, Bioelectrochemistry, (2019).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE N-ALCOXIFTAIMIDAS PROVENIENTES DE ALCOHOLES OBTENIENDO PRODUCTOS DE OXIDACIÓN HACIENDO REDUCCIONES

M. López Rivas¹, D. F. Chicas Baños^{1,2}, B. A. Frontana Uribe^{1,2*}

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Km. 14.5, Carretera Toluca– Ixtlahuaca, CP: 50200, Estado de México, México

² Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Química, Ciudad Universitaria, Ciudad de México, México, CP: 04510.

E-mail: bafrontu@unam.com.mx

RESUMEN

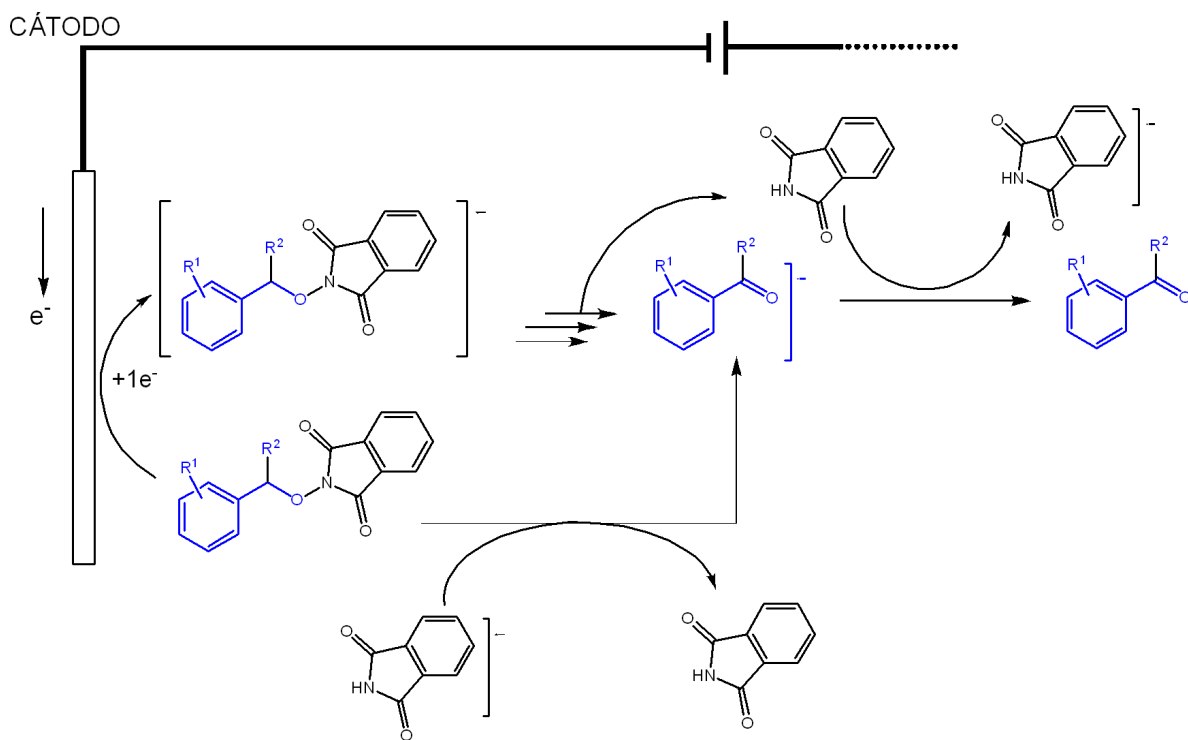
Las N-alcoxiftalimidas (NAFIs) son compuestos conocidos por la capacidad de generar radicales centrados en el átomo de oxígeno en presencia de reactivos iniciadores de radicales que han llevado a la obtención de productos relevantes en la industria química. [1,2]. Por otro lado, estas moléculas han llamado la atención pues, se ha demostrado que la reducción de las NAFIs derivadas de alcoholes bencílicos lleva a la obtención de sus compuestos carbonílicos, [4] es decir, se lleva a cabo una oxidación bajo condiciones catódicas. La principal ventaja de esta metodología es que se puede realizar la oxidación selectiva del alcohol unido a la ftalimida en presencia de grupos sensibles a reacciones redox. El presente trabajo pretende evaluar la aplicación electroquímica de la obtención de compuestos carbonílicos a partir de la reducción electroquímica de NAFIs, para esto se probaron diferentes condiciones de reacción como: disolventes, electrolitos soporte y densidades de corriente.

Palabras Clave: Electroquímica, Alcoxiftalimida, Redox, Oxidación de Alcoholes

1. INTRODUCCIÓN

Las *N*-alcoxiftalimidias (NAFIs) son compuestos químicos que consisten en la unión de la *N*-hidroxiftalimida y un alcohol, y su comportamiento electroquímico es un campo poco estudiado, por lo que resulta de gran interés. Debido a la importancia química de las NAFIs, se han desarrollado distintos métodos para su obtención. De manera general, la reacción consiste en una sustitución nucleofílica de *N*-hidroxiftalimida (NHPI) y alcoholes bencílicos con grupos sensibles a reacciones redox. (ROH) [2].

Hasta la fecha, de acuerdo con la investigación bibliográfica realizada, solo se ha publicado un estudio exhaustivo de las propiedades electroquímicas de las NAFIs (provenientes de alcoholes bencílicos), que incluso describe estudios preliminares de electrólisis en determinadas condiciones [4]. Haciendo un resumen muy general, dicho estudio explica el comportamiento de determinadas *N*-alcoxiftalimidias que, al ser sometidas a reacciones catódicas, a potencial se obtuvieron los productos oxidados de los alcoholes de los que provienen las NAFIs. Los autores proponen que la NAFI se convierte en un radical-anión a través de una transferencia electrónica heterogénea, el cual se fragmenta en dos especies intermediarias: al anión ftalimiduro y el radical benxiloxi. El último se convierte en el aldehído correspondiente mediante una serie de reacciones descritas en la **Esquema 1**.



Esquema 1. Mecanismo propuesto para la oxidación catódica de NAFIs.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

a. Síntesis de *N*-alcóxifitalimidias

1.1.2 Preparación de NAFIs

Para la obtención de las NAFIs se parte principalmente de la *N*-hidroxifitalimida y el alcohol bencílico por medio de una reacción de Mitsunobu asistida por Microondas utilizando una temperatura de 140°C, 140 W de potencia, por 10 minutos en agitación, en el caso de la NAFI 1 y 2, y 25 minutos en agitación para la NAFI 3, las cuales se monitorearon por medio de Cromatografía de capa fina, posteriormente se llevó a cabo la purificación de los productos obtenidos mediante cromatografía en columna. Los tres compuestos fueron caracterizados por medio de técnicas espectroscópicas como resonancia magnética de hidrogeno, resonancia magnética de carbono, e infrarrojo.

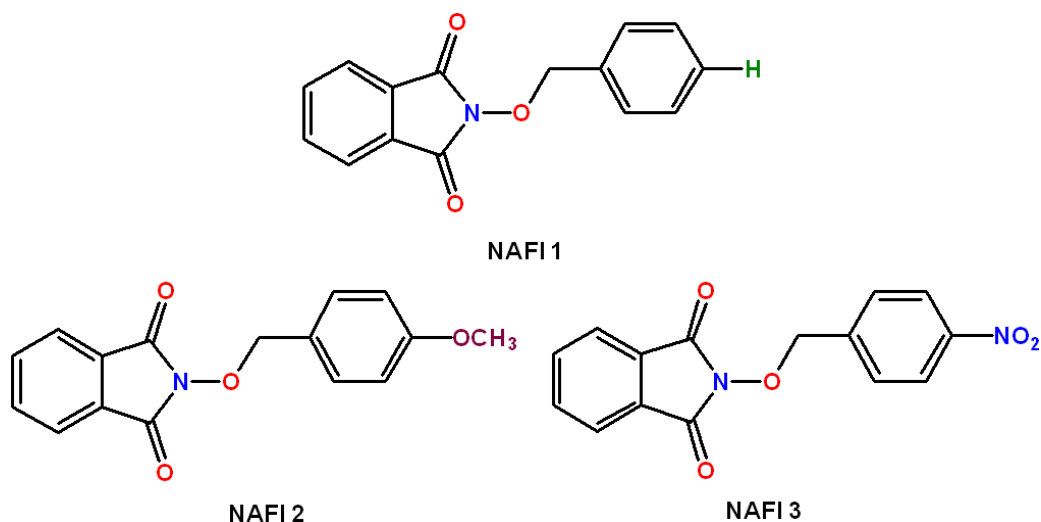


Figura 1. NAFIs preparadas para este trabajo.

b. Estudios Electroquímicos

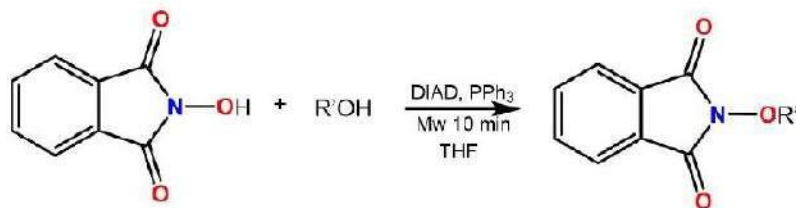
i. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos de voltamperometrías cíclicas se realizaron bajo atmósfera de nitrógeno en una celda electroquímica convencional para tres electrodos (WE: Carbón vítreo, CE: Pt, RE: Ag/Ag⁺) fabricada de vidrio con capacidad de 20 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico: acetonitrilo anhidro como disolvente y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito soporte (0.1M). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

La electrólisis se realizó bajo atmósfera inerte (N₂) con electrodos de carbón vítreo en una celda no dividida con acetonitrilo anhidro y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (TBAPF₆) como electrolito (0.1M).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las NAFIs fueron sintetizados exitosamente por medio de la reacción de Mitsunobu partiendo de la *N*-hidroxifitalimidias y el alcohol bencílico de interés como se muestra en el esquema 2:



Esquema 2. Método de síntesis para las NAFIs sintetizadas.

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a potenciales negativos teniendo como objetivo el proceso de reducción de las NAFIs. Para las tres NAFIs es posible observar el proceso de reducción de esta, al mismo tiempo que se obtiene el producto de oxidación del alcohol. Como ejemplo, en la Figura 2 se puede observar el voltamperograma de la NAFI 2 y del *p*-anisaldehído en el cual puede observar que los picos correspondientes al grupo carbonilo coinciden.

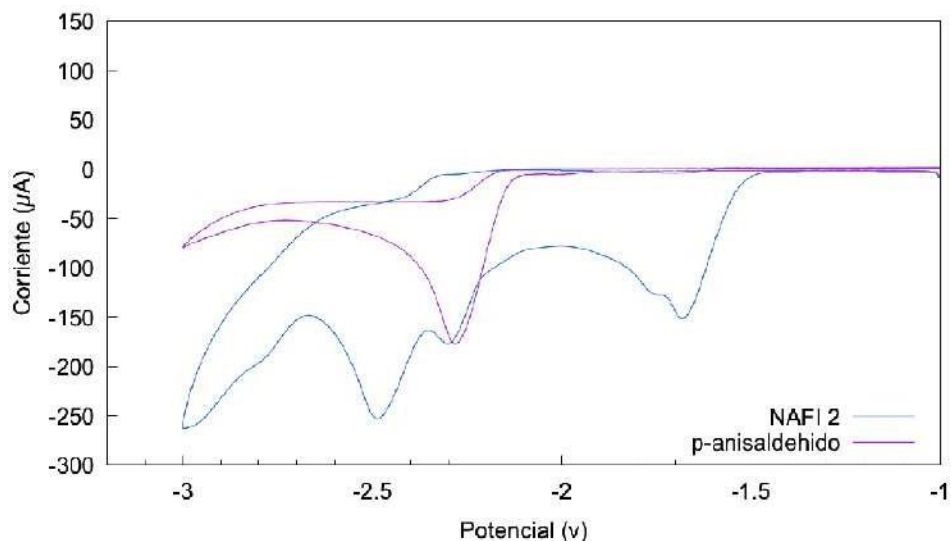


Figura 2. Voltamperograma de NAFI 2(0.1M) y *p*-anisaldehído (0.1M) en 10mLMeCN.GC, Ag/Ag⁺,CE: Pt

En este contexto, puede observarse la influencia del grupo sustituyente en la posición para del anillo aromático en el proceso de reducción del sistema. Cuando este grupo es electrodonador este fenómeno sucede a potenciales más negativos, caso contrario a cuando el sustituyente atrae electrones como el caso del grupo NO₂ (Figura 2)

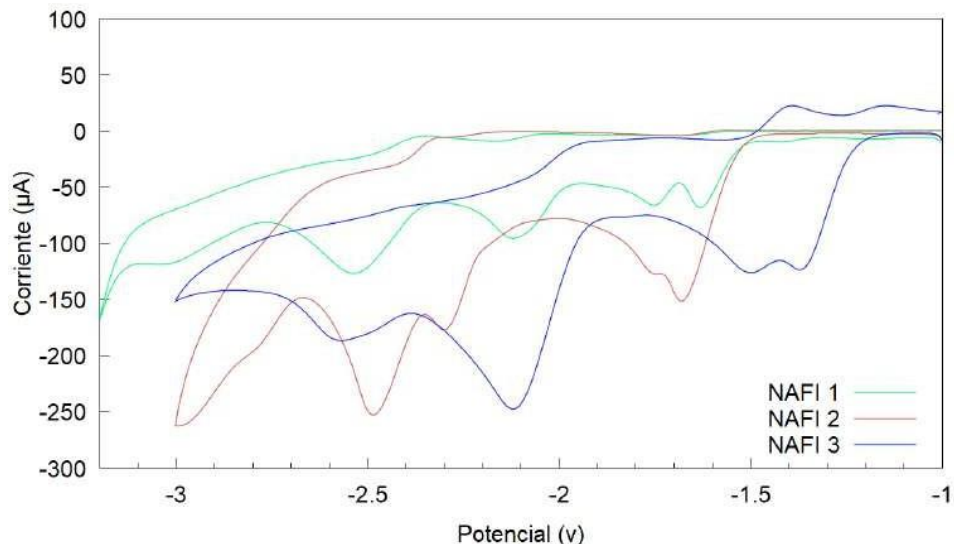
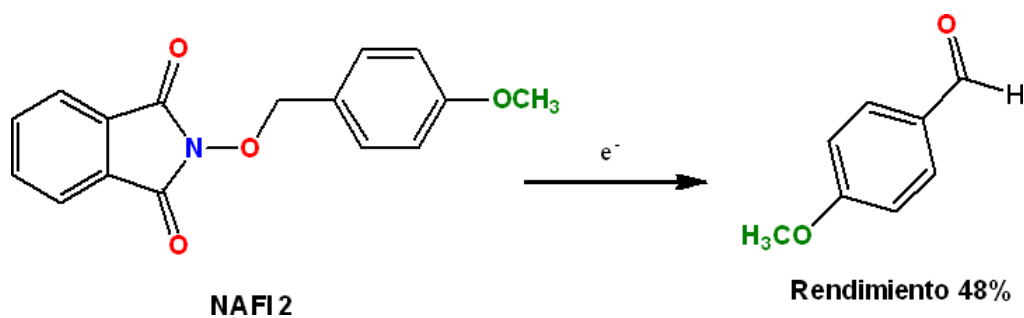


Figura 3. Voltamperograma de NAFI 1, NAFI 2 y NAFI 3 (0.1M) en 10 mL MeCN.GC, Ag/Ag⁺, CE: Pt

Una vez conocido el potencial óptimo para la reducción de los sistemas, se procedió a realizar la electrólisis de la NAFI 2, este procedimiento permitió el aislamiento del p-anisaldehído con un rendimiento del 48 % (Esquema X) confirmando que esta metodología lleva a la oxidación de las moléculas de interés bajo condiciones catódicas.



Esquema 3. Electrólisis de NAFI 2.

4. CONCLUSIONES

Es posible obtener NAFIs con distintas características estereoelectrónicas a través de una reacción de Mitsunobu asistida por microondas. Los voltamperogramas de dichos sistemas muestran que es posible realizar la oxidación a los aldehídos deseados bajo condiciones catódicas

de estos. De la misma manera, se observa que el grupo sustituyente en el anillo aromático del alcohol de partida tiene un efecto sobre el potencial de reducción del sistema, mientras más electroattractor es el grupo el sistema es más reducible. Los resultados de la electrólisis demuestran que la oxidación catódica de NAFIs es un método viable para la obtención de aldehídos que coexisten con grupos sensibles a reacciones redox.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT proyecto A1-S-18230, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación, a M.C. N. Zavala-Segovia, Dr. M. A. García Eleno, y la M.C. L. Triana por el apoyo técnico brindado.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Zhu, J. G. Wickenden, N. E. Campbell, J. C. T. Leung, K. M. Johnson, G. M. Sammis, *Org. Lett*, **11**, 2019, (2009) S. Kim, T. A. Lee, Y. Song, *Synlett*, **5**, 471, (1998)
- [2] S. Kim, T. A. Lee, Y. Song, *Synlett*, **5**, 471, (1998)
- [3] H. Zhu, J. C. T. Leung, G. M. Sammis, *J. Org. Chem*, **80**, 965, (2015)
- [4] M. A. Syroeskin, I. B. Krylov, A. M. Hughes, I. Alabugin, D. V. Nasybullina, M. Y. Sharipov, V. P. Gulyai, A. O. Terentev, *J. Phys. Org Chem*., **30**, 1, (2017)

RECONOCIMIENTO MOLECULAR POR PUENTES DE HIDRÓGENO CONTROLADOS ELECTROQUÍMICAMENTE EN FUNCIÓN DE LA TEMPERATURA

Y. Enriquez Izazaga, G. Armendariz Vidales, C. Frontana*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Sanfandila, Pedro
Escobedo, Querétaro, México.

E-mail: yenriquez@cideteq.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio electroquímico de una serie de derivados del alcohol o-nitrobencílico utilizando voltamperometría cíclica. Se llevaron a cabo experimentos termoelectroquímicos en dimetilsulfóxido (DMSO) a un rango de temperatura entre 300 a 350 K con una configuración de celda no isotérmica con el objeto de obtener valores confiables del cambio de entropía en el proceso de reducción. Los resultados sugieren que la posible formación de un puente de hidrógeno intramolecular (IHB por sus siglas en inglés) durante el proceso de transferencia de electrones determina los valores de entropía de los compuestos estudiados, siendo menores en aquellos compuestos que forman IHB. Además, se analizaron alcoholes o- nitrobencílicos con diferentes sustituyentes y su comportamiento fue similar, lo que confirma la influencia de IHB para toda la familia de compuestos estudiados, generando un análisis dependiente del sustituyente de acuerdo a la metodología descrita por Svaan y Parker.

Palabras Clave: voltamperometría cíclica, puente de hidrógeno, termoelectroquímica, entropía, entalpía.

1. INTRODUCCIÓN

Los nitrocompuestos son de gran importancia biológica. Es ampliamente conocido que la actividad biológica de los nitrocompuestos dependerá de la estabilidad o reactividad de los compuestos reducidos generados, principalmente del primer radical anión ($\text{RNO}_2^{\bullet-}$). Se ha encontrado que los radicales aniones se estabilizan por medio de la formación de puentes de hidrógeno, lo que conllevaría a una alteración de las propiedades termodinámicas de la transferencia electrónica. Estos efectos pueden evaluarse mediante experimentos termoelectroquímicos, en donde se estudia la temperatura como variable independiente, en las reacciones de transferencia de carga. A partir de estos estudios es posible analizar los componentes de energía libre, es decir, entropía y la entalpía de transferencia electrónica. En este trabajo se analizaron las correspondientes funciones termodinámicas de formación de radicales aniones y los efectos provocados por los sustituyentes presentes y la posible influencia del puente de hidrógeno intramolecular.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

La técnica que se utilizó para la generación de radicales aniones fue voltamperometría cíclica (CV). Los experimentos se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 0.1 V/s a diferentes temperaturas, comprendidas en el intervalo de 300 a 350 K cada 5 K. Cada grupo de experimentos se realizó por triplicado con la finalidad de comprobar la reproducibilidad de las mediciones.

Se utilizaron disoluciones de concentración 0.001 mol L^{-1} de los alcoholes nitrobencílicos estudiados. Como disolvente se utilizó dimetilsulfóxido (DMSO) y hexafluoro fosfato de tetrabutilamonio ($\text{n-Bu}_4\text{NPF}_6$) a una concentración de 0.15 mol L^{-1} (previamente desecado a 105°C) como electrolito soporte. Para determinar los valores de potencial se utilizó como referencia la pareja ferroceno/ferricinio (Fc/Fc^+). Como electrodo contador y de trabajo se utilizaron un alambre de Pt y un electrodo de carbón vítreo, respectivamente.

Para poder realizar los estudios termoelectroquímicos, se empleó un sistema no isotérmico que consta de una celda enchaquetada y conectada al recirculador con una mezcla etilenglicol/agua.

En la parte exterior de la celda se colocó electrodo de referencia para evitar que su potencial variara durante los experimentos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para analizar los datos se obtuvo una correlación lineal entre los valores de $\Delta E_{1/2}$ y T en un intervalo de 300 a 350 K. A partir de esta información fue posible determinar los valores de ΔS , representados como la pendiente ($\Delta S = -nF (dE_{1/2}/dT)$).

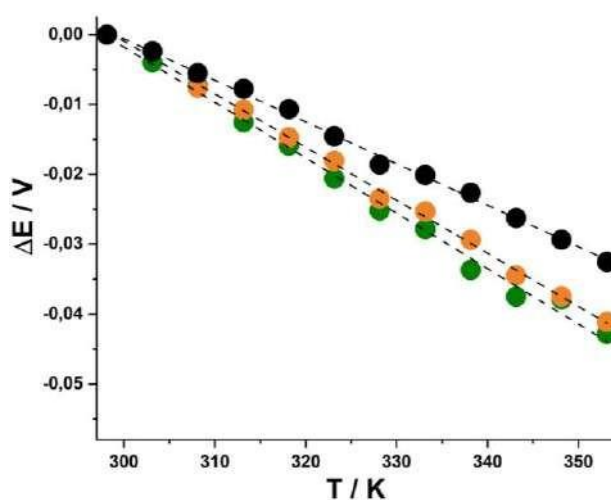


Figura 1. Relación de $E_{1/2}$ con T para la reducción de alcohol *o*-nitrobencílico (●) con nitrobenceno (●) y alcohol *p*-nitrobencílico (●).

Mediante este análisis se compararon los valores de entropía entre los compuestos que forman puente de hidrógeno intramolecular (IHB) (●) y los que no lo forman (●, ●). El alcohol *o*-nitrobencílico (●) muestra valores de ΔS menores que su isómero el alcohol *p*-nitrobencílico (●). En este trabajo se discutieron los efectos en las funciones termodinámicas, tales como entropía y entalpía de la serie de derivados de alcohol *o*-nitrobencílicos estudiados.

Con la finalidad de establecer una relación con la energía libre, se evaluaron cambios de entalpía relativa ($\Delta\Delta H$), de acuerdo con la definición $\Delta\Delta H = -nF(\Delta E_{1/2}) + T\Delta\Delta S$. A partir de los datos experimentales, se obtuvo un valor de pendiente de 0.9102. Estos valores semejan en

comportamiento a los reportados por Svaan y Parker en un estudio sobre entropía en formación de radicales en compuestos heteroaromáticos estructuralmente relacionados con el antraceno. En este artículo los autores explican que la desviación de la pendiente respecto a la unidad está asociada a efectos específicos de reestructuración relacionados con los cambios de entropía en los procesos electroquímicos. Esto demuestra nuevamente que la presencia del puente de hidrógeno intramolecular es crucial en los valores de la energía necesaria para llevar a cabo la reducción de las moléculas, al evaluar $\Delta\Delta H$, en vez de los cambios de entropía.

4. CONCLUSIONES

Se obtuvo una correlación lineal entre los valores del potencial formal de reducción $E_{1/2}$ y la temperatura en un intervalo de 300 a 350 K y a partir de esto fue posible obtener los cambios de entropía de transferencia electrónica (ΔS). Con estos datos fue posible estimar la variación de entalpía relativa ($\Delta\Delta H$) comparando a una familia de alcoholes *o*-nitrobenzílicos sustituidos. Los resultados obtenidos confirman que la formación de puentes de hidrógeno intramoleculares resulta un efecto crítico al describir la termodinámica de transferencia electrónica de este tipo de compuestos. Además, la presencia del IHB es dominante sobre la de sustituyentes de diferentes naturalezas química presentes en su estructura.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT-México (Proyecto CB-2017-2018-A1-S-55204 Fondo SEP Conacyt de Investigación Científica Básica. INFLUENCIA DE LA FORMACIÓN DE ADUCTOS VÍA PUENTE DE HIDRÓGENO DURANTE PROCESOS DE TRANSFERENCIA ELECTRÓNICA)

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Enriquez-Izazaga, G. Armendariz-Vidales, J. A. Rodríguez Nuñez y C. Frontana, *J. Org. Chem.*, (2022) [Manuscrito enviado para su publicación].
- [2] M. Svaan, V. D. Parker, P. Krogsgaard-Larsen and U. Örn, *Acta Chem. Scand.*, 1981, 35b, 559–565.



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
15th MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
Puebla, México
10 al 14 de octubre del 2022



MODIFICACIÓN DE ELECTRODOS DE CARBÓN VÍTREO CON MELATONINA MEDIANTE EL MÉTODO DE *ELECTROGRAFTING*

R. A. Barrera Quiroz, E. Méndez Albores, M. A. González Fuentes*
Facultad de Ciencias Químicas, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Ciudad
Universitaria CU, San Claudio S/N. C.P.72570, Puebla, Pue., México
E-mail: arely.barrera@alumno.buap.mx

RESUMEN

La modificación de superficies de carbono es un área de interés (en electroanálisis, electrosíntesis, conversión y almacenamiento de energía, entre otras áreas) debido a la importancia de proveer a los sustratos de características moleculares específicas. Una superficie modificada tendrá propiedades químicas, electroquímicas u ópticas semejantes a las de las moléculas adheridas. Este trabajo tuvo como objetivo modificar electroquímicamente superficies de carbón vítreo con melatonina (MLT) por el método de electrografting y caracterizarlos mediante la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica y por microscopía de fuerza atómica. La modificación de los electrodos de carbón vítreo con MLT se realizó por voltamperometría cíclica repetitiva, donde se registró la disminución gradual de la corriente (I_p) de acuerdo con el aumento del número de ciclos. Cabe señalar que se logró la modificación de los electrodos de carbón vítreo con el anión de melatonina (MLT^-) y se llevó a cabo su caracterización por técnicas electroquímicas y microscópicas.

Palabras Clave: electrografting, melatonina, carbón vítreo



1. INTRODUCCIÓN

El carbón vítreo es un material ampliamente utilizado como electrodo debido a su alta estabilidad mecánica, excelentes características superficiales (pulido en acabado espejo, biocompatibilidad con otros materiales), bajo costo, así como una estructura química que consiste en una red de átomos de carbono con hibridación sp^2 en su totalidad [1].

Sin embargo, a pesar de las excelentes características que posee, se han desarrollado diversas investigaciones que tienen como objetivo la modificación de estas superficies para su aplicación en la detección electroquímica de sustancias de interés ambiental, médico, entre otros.

Un método versátil de modificación es el electrografting, que consiste en la oxidación o reducción de especies orgánicas y la consecuente formación de enlaces covalentes con la superficie del electrodo, que generalmente se reporta sobre carbono y oro [2, 3]. Se han utilizado diferentes moléculas a anclar sobre la superficie de los electrodos empleando la técnica electroquímica de voltamperometría cíclica en sentido de oxidación y/o reducción. El primer trabajo reportado donde se empleó electrografting fue durante la oxidación de aminas alifáticas no impedidas estéricamente a potenciales cercanos de ~ 1.4 V vs SCE [4]. Sin embargo, este valor de potencial depende de la naturaleza química de la molécula a emplear, ya que la modificación de la superficie del electrodo se ve limitada si la molécula a anclar contiene grupos que se oxidan más fácilmente.

De esta manera, considerando que la oxidación de las especies aniónicas se da más fácil que la oxidación de sus precursores neutros, se puede suponer que la oxidación de los aniones derivados de aminas debe ser energéticamente más favorable que la oxidación de la correspondiente especie neutra. Por tal motivo, en este trabajo se presenta la modificación de electrodos de carbón vítreo a partir de la oxidación electroquímica del anión de melatonina (MLT^-).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Modificación de los electrodos de carbón vítreo con melatonina desprotonada

La modificación de los electrodos de carbono se realizó mediante electrografting con la ayuda de un potenciostato-galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 302N. Para ello, se empleó una celda electroquímica de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue carbón vítreo (GCE), el electrodo auxiliar un alambre de platino y un electrodo de Ag|AgCl fue el electrodo de referencia. El medio de reacción consistió en una disolución de MLT 1 mM + hexafluorofosfato de tetrabutilamonio (Bu_4NPF_6) 0.1 M disueltas en acetonitrilo (CH_3CN , ACN). Además, la melatonina fue desprotonada in situ con hidróxido de tetrabutilamonio (Bu_4NOH). De esta manera, se llevaron a cabo experimentos por voltamperometría cíclica repetitiva a una velocidad de barrido de 0.1 V s^{-1} y se optimizó el número de ciclos para garantizar el máximo recubrimiento de la superficie de carbón vítreo. Previo a la realización de cada ciclo, la disolución se agitó mediante burbujeo de nitrógeno y posterior a la modificación, este electrodo fue sumergido en ACN y llevado a un baño ultrasónico.

2.2 Caracterización del electrodo modificado

La caracterización electroquímica del electrodo de carbón vítreo modificado se llevó a cabo por voltamperometría cíclica, empleando una celda electroquímica de tres electrodos similar a la descrita en la sección 2.1, con la diferencia de que el electrodo de trabajo consistió en el electrodo modificado con melatonina (GCE-MLT). Se evaluó la respuesta del electrodo GCE-MLT en dos medios electrolíticos (orgánico y acuoso), uno conformado por ferroceno (FeCp_2) 1 mM + Bu_4NPF_6 0.1 M en ACN y otro por $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mM + KCl 0.1 M en H_2O .

Además, se realizó la caracterización de las superficies GCE y GCE-MLT por microscopía de fuerza atómica (AFM), obteniendo imágenes a $1 \mu\text{m}$ de resolución.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Modificación del electrodo de carbón vítreo

La Figura 1, muestra los voltamperogramas cíclicos de MLT y MLT^- . Se observa que la oxidación de MLT (curva negra) posee un potencial de pico (E_p) de $1.11 \text{ V vs Ag|AgCl}$. Por otro lado, cuando la hormona es desprotonada, el potencial de pico anódico disminuye drásticamente a un valor de $-0.08 \text{ V vs Ag|AgCl}$ (curva azul), lo que concuerda con el hecho de que los derivados desprotonados de aminas se oxidan a potenciales menores en comparación con las especies neutras.

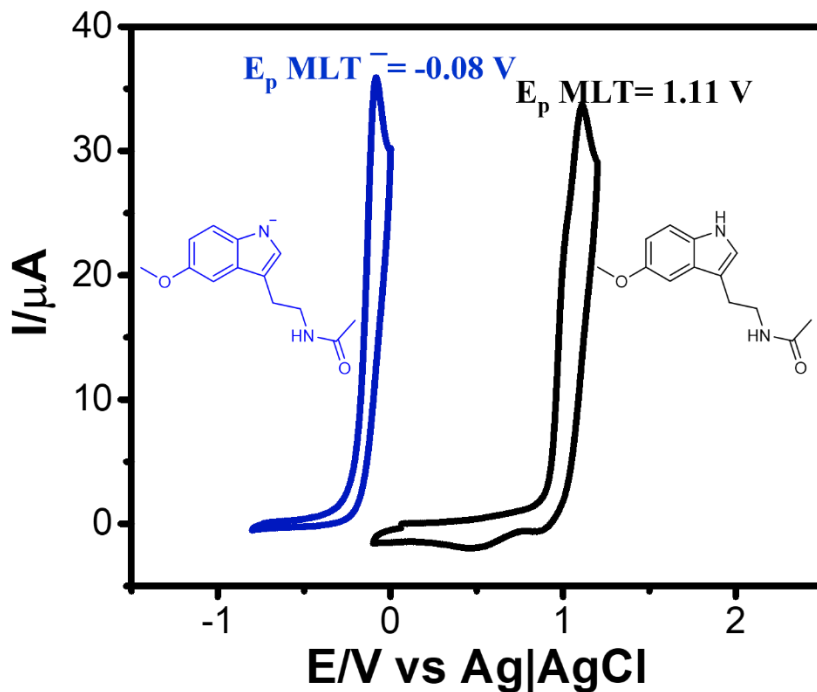


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos de MLT 1 mM (curva negra) y MLT⁻ (curva azul), en acetonitrilo + Bu₄NPF₆ 0.1 M. $v = 0.1$ V s⁻¹.

Tanto la oxidación de MLT como de MLT⁻ son químicamente irreversibles, ya que en MLT⁻ no se observa señal de reducción alguna durante el barrido inverso y en MLT se logra apreciar una pequeña señal de reducción, pero que es significativamente menor que la señal de oxidación, indicativo en este caso de que se reduce solo un bajo porcentaje de los productos de la oxidación previa.

En la Figura 2 se presentan los ciclos 1, 18 y 36 efectuados en MLT⁻. Conforme aumenta el número de ciclos, la intensidad de la corriente de pico disminuye gradualmente, lo cual es una característica de procesos de modificación por inhibición. La corriente alcanza un valor mínimo, que permanece constante a partir del ciclo 35. Este hecho es un indicio de que se ha alcanzado el máximo recubrimiento de la superficie del electrodo.

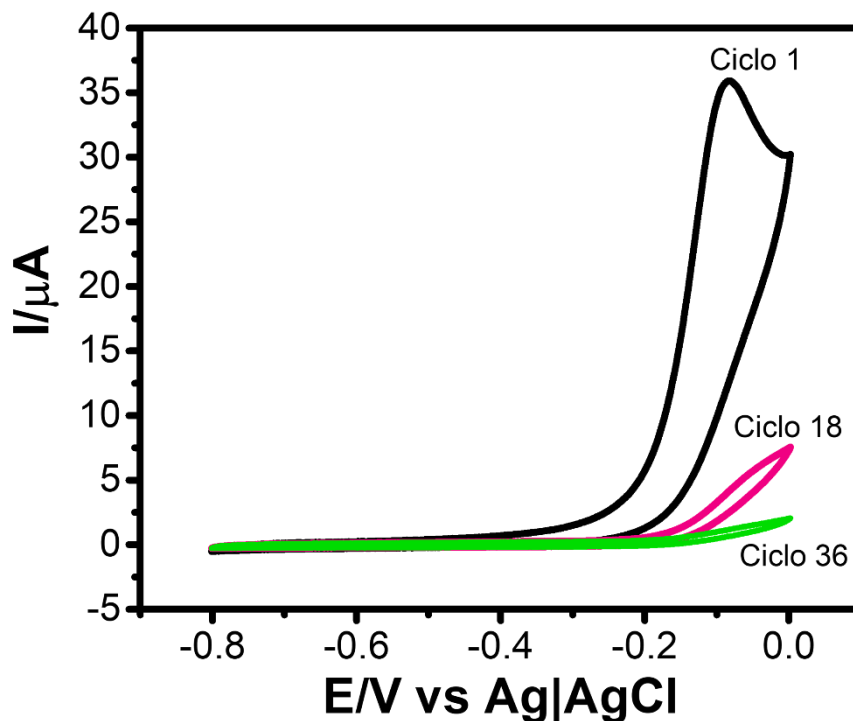


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos sucesivos (ciclos 1, 18 y 36) de MLT^- 1 mM + Bu_4NPF_6 0.1 M, en acetonitrilo. $v = 0.1 \text{ V s}^{-1}$.

3.2 Caracterización del electrodo modificado

3.2.1 Caracterización electroquímica

En la figura 3a se muestra el comportamiento de los electrodos GCE y GCE-MLT en medio orgánico. Se puede observar que la intensidad de corriente de los picos de FeCp_2 disminuye ligeramente sobre la superficie modificada, en comparación con el electrodo desnudo. Por otro lado, en la figura 3b se muestran los resultados en medio acuoso. Para el caso del electrodo GCE, se puede observar un voltamperograma típico de una disolución de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ ($E_{\text{pa}} = 0.25 \text{ V}$ y $E_{\text{pc}} = 0.19 \text{ V}$, vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$), mientras que en la superficie modificada se observa el pico de oxidación del ferrocianuro desplazado hacia potenciales mayores ($E_{\text{pa}} = 0.65 \text{ V}$ vs $\text{Ag}|\text{AgCl}$) y con una corriente de pico notablemente disminuida, además de que no es posible observar un pico de reducción en el barrido inverso dentro de la ventana de potencial investigada.

Estos resultados están relacionados con la interacción de la película de MLT con las sondas redox y demuestra el carácter hidrofóbico de la película, que dificulta la entrada del ion $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ y por tanto provoca una transferencia electrónica lenta. En el caso de los estudios en medio orgánico, la presencia de la película modificadora evita la llegada de una cantidad pequeña de ferroceno hasta la superficie del electrodo, por ello hay una pequeña disminución en la corriente, pero es lo suficientemente hidrofóbica y permeable para que el comportamiento de esta sonda redox no se vea afectado de forma importante.

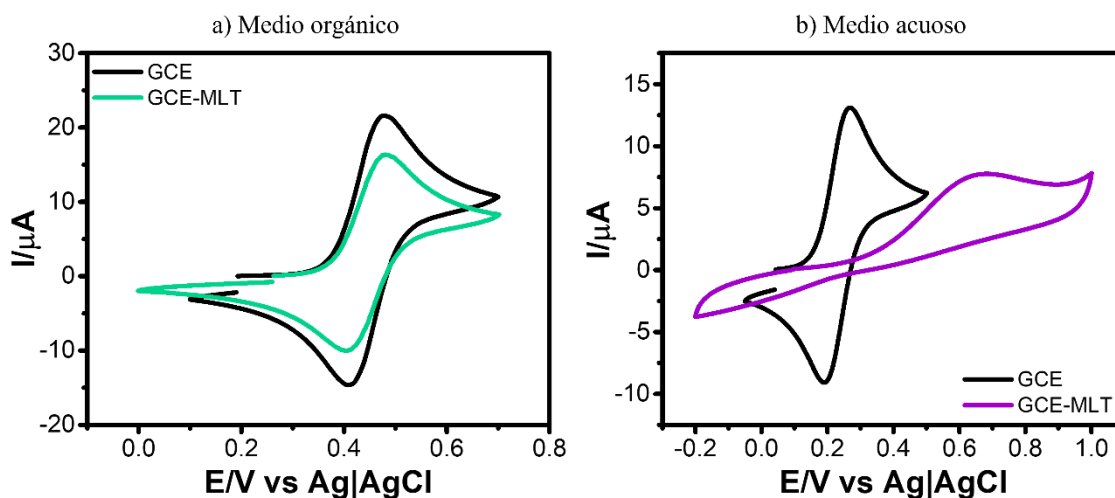
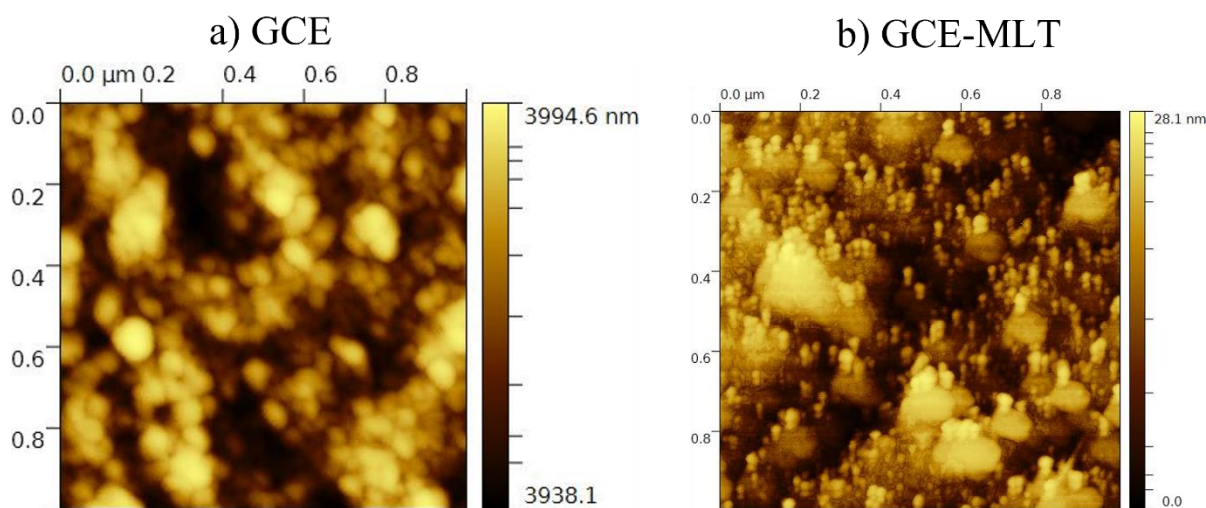


Figura 3. a) Voltamperogramas cíclicos de ferroceno 1 mM + Bu_4NPF_6 0.1 M en acetonitrilo sobre GCE (curva negra) y GCE-MLT (curva verde). $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. El electrodo GCE-MLT se obtuvo mediante 36 ciclos consecutivos. b) Voltamperogramas cíclicos de $\text{K}_4\text{Fe}(\text{CN})_6$ 1 mM + KCl 0.1 M en medio acuoso sobre GCE (curva negra) y GCE-MLT (curva morada). $\nu = 0.1 \text{ V s}^{-1}$. El electrodo GCE-MLT se obtuvo mediante 18 ciclos consecutivos.

3.1.1 Caracterización por AFM del electrodo modificado

Las imágenes de AFM mostradas en la figura 4 exhiben diferencias evidentes entre el electrodo GCE (figura 4a) y el electrodo GCE-MLT (figura 4b).



En la figura 4b, que corresponde al electrodo de carbón vítreo modificado (GCE-MLT), se observan pequeños agregados distribuidos homogéneamente, lo que supone la presencia de melatonina.

4. CONCLUSIONES

La oxidación de MLT desprotonada (MLT^-) se obtiene a un potencial significativamente menor que la oxidación de MLT neutra.

Se logró la modificación de la superficie de carbón vítreo a partir de la oxidación de MLT^- en medio orgánico, la cual presenta características de inhibición típicas del método de electrografting.

La caracterización por AFM del electrodo modificado muestra la presencia de agregados de MLT homogéneamente distribuidos.

La caracterización electroquímica del electrodo GCE-MLT se llevó a cabo tanto en medio orgánico como en medio acuoso empleando ferroceno y ferrocianuro de potasio, respectivamente, como sondas redox.

El comportamiento del electrodo modificado muestra diferencias significativas en medio acuoso respecto del medio orgánico, lo cual puede ser atribuido a que la película formada posee un ambiente hidrofóbico, además de la diferencia en tamaño molecular de las sondas redox, características que confieren una mejor permeación de la especie electroactiva en el medio orgánico que en el medio acuoso.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la VIEP por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos 100519980-VIEP-2022 y 100522434-VIEP-2022. R. A. Barrera Quiroz agradece a la Dra. A. Méndez Albores por su apoyo en la realización de los análisis de AFM, a CONACYT por la beca otorgada para la realización de sus estudios de doctorado y a la SMEQ por la beca otorgada para la participación en este congreso.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Wang, *Analytical Electrochemistry*, p. 144, 3th Ed., John Wiley & Sons, Inc. (1991).
- [2] D. M. Hernández, M. A. González, P. D. Astudillo, L. S. Hernández, F. J. González, *Procedia Chemistry*, **12**, 3, (2014).
- [3] M. A. González-Fuentes, B. R. Díaz-Sánchez, A. Vela, F. J. González, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **670**, 30, (2012).
- [4] B. Barbier, J. Pinson, G. Desarmot, M. Sanchez, *Journal of the Electrochemical Society*, **137**, 1757, (1990).

DIVISIÓN 4

Electroquímica De Materiales (EM)

ESTUDIO DE UN ELECTRODO DE RENIO METÁLICO EN ÁCIDO CLORHÍDRICO

R. García García¹, J. G. Rivera¹, G. Orozco^{2*}

¹Universidad Tecnológica de San Juan del Río, Av. La Palma No. 125, Col. Vista Hermosa, San Juan del Río, Querétaro, México.

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, Parque Tecnológico Querétaro, Sanfandila, Pedro Escobedo, C. P. 76703 Querétaro, México.
E-mail: gorozco@cideteq.mx

RESUMEN

La zona de hidrógeno se encuentra a potenciales menores de -0.1 V en un electrodo de renio estudiado en dos concentraciones de ácido clorhídrico (0.037 M y 0.145 M). El estudio de barridos lineales de potencial a bajas velocidades (0.116 o 1 mV s⁻¹) no superó el límite de 0.15 V y fue realizado después de aplicar un potencial de -0.4 V durante una 2 h, con esta metodología se esperaba medir las constantes cinéticas en una superficie metálica. La densidad de corriente de intercambio de la reacción de hidrógeno está en el orden de magnitud de 10⁻⁷ A/cm² con una pendiente de 76 mV década. Además, el comportamiento del electrodo metálico se estudió mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica, aplicando un potencial de -0.15 V. Las mediciones de impedancia se ajustaron utilizando un circuito modelo Randles. Se determinó con base en los espectros de impedancia una corriente de intercambio uno o dos órdenes mayor que la observada por barridos de potencial. Sin embargo, ambas mediciones indican que el desempeño de renio metálico es menor que el reportado para el metal platino.

543

Palabras Clave: Renio, reacción de hidrógeno, voltamograma, Potencial.

1. INTRODUCCIÓN

Los gráficos tipo volcán muestran la actividad electrocatalítica versus la energía de adsorción de una molécula sonda sobre una superficie metálica. Estos gráficos tienen la forma de un triángulo o a una parábola inversa ($-x^2$) donde el valor máximo en diversas reacciones electrocatalíticas le corresponde al platino (Pt). Por ejemplo, la reacción de formación y desprendimiento del gas hidrógeno tiene su máximo rendimiento en el metal platino. Este rendimiento se determina mediante la corriente de intercambio de la reacción de interés, y para el caso de la reacción de hidrógeno la corriente de intercambio más alta observada es del orden de magnitud de 10^{-3} A/cm², sobre platino, y la menor es del orden de 10^{-12} A/cm², sobre mercurio. Nuestro grupo de trabajo ha encontrado que la reacción de hidrógeno sobre renio metálico tiene una corriente de intercambio en el orden de magnitud de 10^{-6} A/cm² [1-2], pero es reportada en la literatura muy cercana al platino [3]. Por lo anterior, determinaremos la corriente de intercambio de hidrógeno en ácido clorhídrico, para observar si también en este ácido el desempeño de renio es tres órdenes de magnitud menor que el del metal platino, como lo hemos observado en nuestros trabajos anteriores [2].

La reacción de hidrógeno ha sido muy poco estudiada en ácido clorhídrico [4-5], y esto hecho motivó determinar espectros de impedancia en la zona de potenciales de la reacción de hidrógeno. Cabe mencionar que, en nuestro estudio anterior sobre la reacción de hidrógeno sobre renio en ácido sulfúrico, observamos una discrepancia de un orden de magnitud entre las corrientes de intercambio determinadas con técnicas potenciostáticas o impedancia electroquímica [6]. Por lo anterior, es de nuestro interés determinar si esta discordancia existe también en ácido clorhídrico.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales, reactivos y equipo

Los reactivos usados en esta investigación provienen de varios proveedores, todos tenían pureza grado analítico y fueron utilizados sin purificación posterior. Todas las disoluciones fueron

preparadas con agua MilliQ de conductividad 11 M Ω cm. Las disoluciones de fueron preparadas con las concentraciones reportadas por Joncich, Stewart y Posey [4].

Se usaron gases de nitrógeno grado 5.0 Ultra alta pureza 99.999%, proveídos por Infra Praxair. Se utilizó un alambre de Renio (Cas Number 7440-15-5), Marca Sigma Aldrich de 1 mm de diámetro (pureza 99.9), como electrodo de trabajo. El alambre se lijo usando una lija de agua tamaño de grano 2000 SIC B-99. Este electrodo tenía un área geométrica de 0.161007 cm².

Las pruebas se realizaron en un potenciostato- Galvanostato modelo PGSTAT 302 de la marca Autolab y se utilizó una celda de vidrio para tres electrodos. Como contra-electrodo se empleó un alambre de platino (99.99%) y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de mercurio/sulfato mercurioso. Sin embargo, todos los potenciales están reportados con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (RHE). El electrodo de trabajo era un alambre de renio metálico descrito en la sección anterior.

Primeramente, se realizó un pulido al electrodo de trabajo con lija de agua, con el fin de quitar la capa superficial del electrodo, después el electrodo se enjuagaba con agua des ionizada, se sumergía en agua regia durante 30 segundos e inmediatamente se enjuagaba con agua destilada y rápidamente se sumergía en la disolución de estudio. Antes de sumergir el electrodo en la disolución se burbujeo hidrógeno o nitrógeno durante 30 min. Una vez desairada nuestra disolución se introducían a la disolución y se conectaban los electrodos al potenciostato lo rapido posible y se polarizaba catódicamente el electrodo para iniciar la prueba. Cabe mencionar, que la palabra polarización es este caso se refiere a mantener un valor constante del potencial de la celda o a un valor constante del potencial de la electrólisis .

2.2 Metodología de las pruebas de control potenciostático y voltametría.

El estudio del comportamiento del Renio metálico en alambre se realizó en disoluciones HCl 0.037 M y 0.145 M. Al introducir el electrodo de trabajo y burbujear se aplicó un potencial de menos -0.4 V por espacio de 2 h. Durante las pruebas la atmósfera que rodea la disolución fue de nitrógeno. Se aplicó un barrido lineal a bajas velocidades de barrido (0.116, 1 y 10 mVs⁻¹) con la precaución de no superar el límite superior de 0.15 V y de esta manera asegurar la existencia de una superficie metálica. En cambio, en las voltametrías la ventaja de potencial fue mayor para observar el comportamiento global del electrodo en ácido clorhídrico. Todos los experimentos se

realizaron por duplicado a temperatura ambiente, que fue aproximadamente 23 ° C. La presión atmosférica en nuestros laboratorios presentaba un valor promedio de 0.81 atm.

2.3 Metodología de las pruebas de impedancia electroquímica.

Se utilizó una celda de vidrio de tres electrodos de Provitex (México) con un volumen de 25 ml y los tres electrodos ya mencionados en la sección 2.1. Se aplicó durante 2 h un potencial de -0.4 V para reducir los óxidos nativos y a continuación las mediciones de impedancia se realizaron aplicando un potencial de -0.15 V. La medición de impedancia electroquímica se inició después de 15 min de aplicar el potencial de estudio y ya observándose una respuesta estacionaria. Durante la reducción de los óxidos nativos se burbujeo en las disoluciones nitrógeno o hidrógeno gas y los posteriores experimentos se mantuvo una atmósfera de estos gases sobre la disolución. Se escanearon siete frecuencias por década utilizando una señal sinusoidal de 10 mV pico a pico y el rango de frecuencia de 0.1 Hz a 10⁵ Hz. Se obtuvo un ajuste no lineal complejo por mínimos cuadrados de los datos de impedancia utilizando el paquete de software ZView 3.0. Los puntos de datos experimentales se verificaron mediante las relaciones de Kramers-Kronig.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se observa que el voltamograma de renio se compone de tres zonas, la primera está relacionada con la reacción de desprendimiento de hidrógeno gaseoso (en inglés hydrogen evolution reaction), y esta zona se encuentra a potenciales menores de -0.1 V. La segunda zona, entre potenciales de -0.1 V a 0.85 V, corresponde a la capacitancia de la doble capa; y por último la tercera zona, donde existe una alta corrosión, la cual ocurre a potenciales mayores a 0.85 V. En nuestro estudio pasado se observó que en caso de no rebasar el límite de 0.6 V la corriente estaba relacionada con un proceso controlado por adsorción [7], en cambio al superar ese límite como en el voltamograma de la Fig. 1 se obtienen picos y sobrecruces en ciclos posteriores al primero. Estos sobrecruces en la zona catódica son observados en posteriores ciclos de la voltametría, y son originados por el depósito de óxidos solubles formados a potenciales superiores de 0.85 V. En la Fig. 2 se observa un comportamiento lineal del logaritmo de la intensidad de corriente cuando se varía el potencial muy lentamente. Es importante mencionar que en la curva presentada en la Fig.

2 nunca se superó el límite de potencial de 0.15 V, lo que asegura una superficie metálica sin electrodepositar los óxidos solubles observados en la Fig. 1.

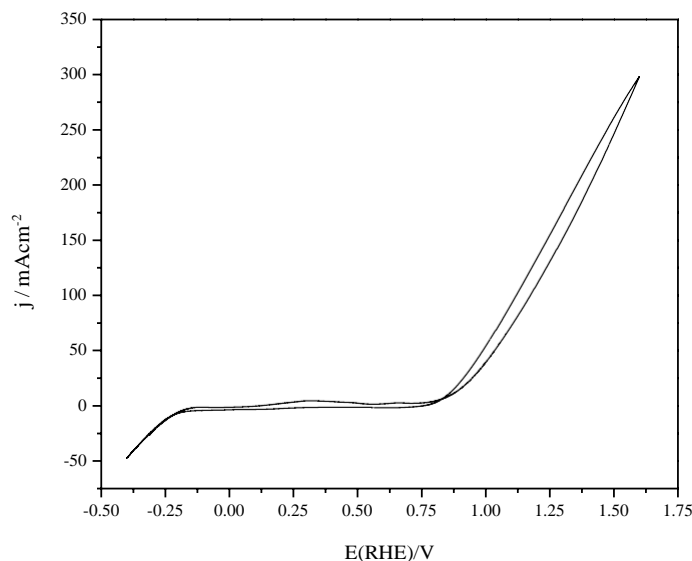


Figura 1. Voltamograma de un electrodo de renio metálico en 0.145 M de HCl. La velocidad de barrido fue de 100 mVs^{-1} se burbujeó nitrógeno gas en la disolución antes de la prueba 2h manteniendo un potencial de -0.4 V . Se realizó la prueba en atmósfera de este gas.

Por otra parte en la Fig. 2 se definen claramente regiones lineales donde se determinaron las pendientes de Tafel de la reacción de desprendimiento de hidrógeno, las cuales están enlistadas en la Tabla I. El promedio de los valores obtenidos es $76 \text{ mV década}^{-1}$, que es diferente al reportado por Joncich et al. [4], pero estos autores consideran valores en una zona muy pequeña no lineal. La pendiente de Tafel en bajos sobrepotenciales de platino y renio electrodepositado en mercurio es de $30 \text{ mV decade}^{-1}$ [8], sin embargo, renio metálico tiene valores de alrededor de $60 \text{ mV decade}^{-1}$ [1,2,7]. Por lo tanto, podemos afirmar que el desempeño de renio metálico es menor que el de platino tanto en ácido sulfúrico [7] como en ácido clorhídrico (Tabla I). Extrapolando al valor de cero se obtiene la corriente de intercambio de la reacción de hidrógeno cuyo promedio es $5.2 \times 10^{-7} \text{ A cm}^{-2}$, véase líneas rojas en trazos de la Fig. 2. Este valor entra en el orden de magnitud de nuestros estudios anteriores [2] y reafirma que el desempeño del renio es tres órdenes de magnitud menor que el platino.

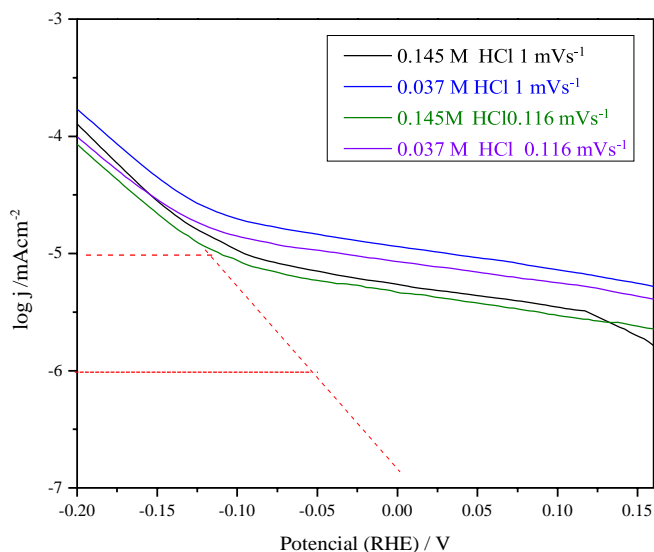


Figura 2. Curvas del logaritmo de la densidad de corriente versus potencial, obtenidas a diferentes velocidades de barrido, las cuales están indicadas en el recuadro. Pruebas electroquímicas de un electrodo metálico en diferentes concentraciones de HCl, indicadas en el recuadro. Se presentan líneas en trazos (líneas rojas) para indicar la determinación de la corriente de intercambio y de la pendiente de Tafel, siendo ambas extrapolaciones con base en los datos. Inicialmente se aplicó un potencial constante de -0.4 V durante 2 h y simultáneamente se burbujeaba nitrógeno gas, y todas las mediciones se realizaron con atmósfera de este gas.

Tabla I. Parámetros cinéticos de HER sobre alambre de Renio burbujeando hidrógeno o nitrógeno en disoluciones

Disolución M, gas	Velocidad barrido mVs ⁻¹	Densidad corriente intercambio A cm ⁻²	Tafel pendiente mV decada ⁻¹	Referencia
0.037 HCl, H ₂	0.116	1.22×10 ⁻⁶	89.8	2015
0.037 HCl, N ₂	0.116	4.45×10 ⁻⁷	87	Este trabajo
0.037 HCl, H ₂	1	4.40×10 ⁻⁷	65.0	2015
0.037 HCl, N ₂	1	3.54×10 ⁻⁷	91.04	Este trabajo
0.145 HCl, H ₂	0.116	2.02×10 ⁻⁶	66.4	2015
0.145 HCl, N ₂	0.116	6.74×10 ⁻⁷	91.5	Este trabajo
0.145 HCl, H ₂	1	3.29×10 ⁻⁷	57.7	2015
0.145 HCl, N ₂	1	3.29×10 ⁻⁷	57.7	Este trabajo
0.145 HCl N ₂	10	7.11×10 ⁻⁷	79.7	Este trabajo

Si trazamos el ángulo de fase ϕ obtenidos experimentalmente en función de la frecuencia aplicada, construimos lo que comúnmente que se llaman gráficos de Bode (Fig. 3). La presencia de una capacitancia pura se detecta cuando el ángulo de fase es diferente a cero e igual a $\pi/2$, sin

embargo en sistemas electroquímicos no se obtienen capacitancias puras. En la Fig. 3a se observan arcos pseudocapacitivos entre las frecuencias 10^{-1} a 10^3 Hz, y en caso de la Fig. 3b estos arcos se observan entre 10^{-1} a 10^5 Hz. La comparación entre las curvas en la Fig. 3 indica que a baja concentración la estructura de la doble capa se aleja más de un capacitor puro, y presenta una estructura más influenciada por del movimiento térmico de los iones. A una mayor concentración el capacitor se expresa con valores mayores y en más amplio rango de frecuencias. Además, en las curvas de la Fig. 3 la reacción de hidrógeno contribuye con una pseudocapacitancia a la impedancia total del sistema.

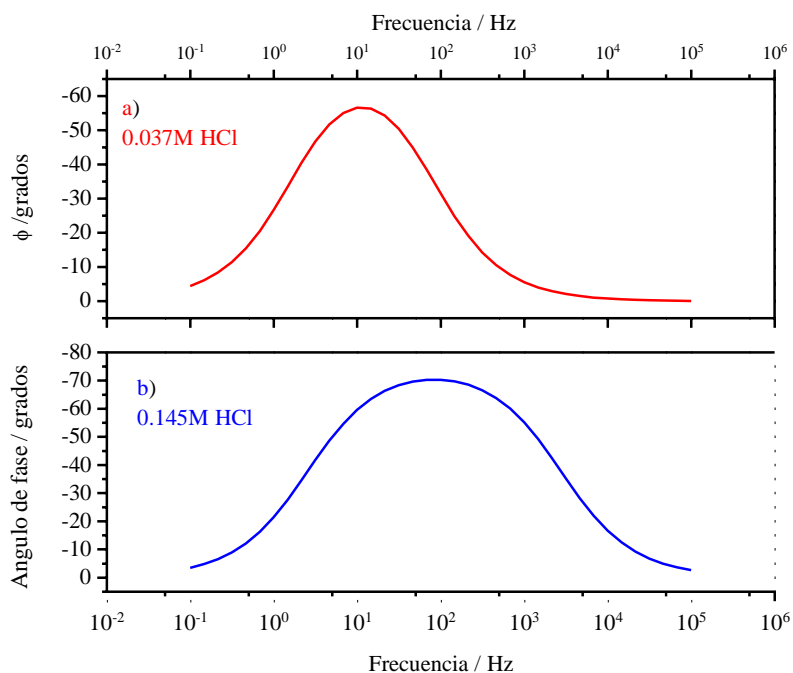


Figura 3. Ángulo fase (ϕ) versus logaritmo de base 10 de la frecuencia; las concentraciones del HCl fueron a) 0.037 M y b) 0.145 M. El potencial inicial aplicado fue de -0.15 V variando su amplitud ± 5 mV. Previamente el electrodo se le aplicó un potencial constante de -0.4 V durante 2 h y simultáneamente se burbujeo nitrógeno gas en la disolución, el cual permaneció como atmósfera en la prueba siguiente. Al cambiar el potencial de -0.4 V a -0.15 V se esperaron 15 min para asegurar un estado estacionario del electrodo.

Una resistencia pura R, puede ser descrita por la ley de Ohm, y corresponde a una situación en donde el ángulo de fase es igual a cero. Un valor cercano a cero se puede observar claramente la Fig. 4a y esta menos definida en al Fig. 4b. Sin embargo, la influencia de la concentración de las disoluciones sobre la resistencia eléctrica de las mismas es más detectable cuando el eje y, corresponde a la magnitud de la impedancia $|Z|$, como se presenta en las Fig. 4. Con base en estas

figuras se puede postular que la respuesta de impedancia está formada por dos resistencias (zonas lineales de pendiente cero, y una pseudocapacitancia (zona lineal con una pendiente diferente de cero).

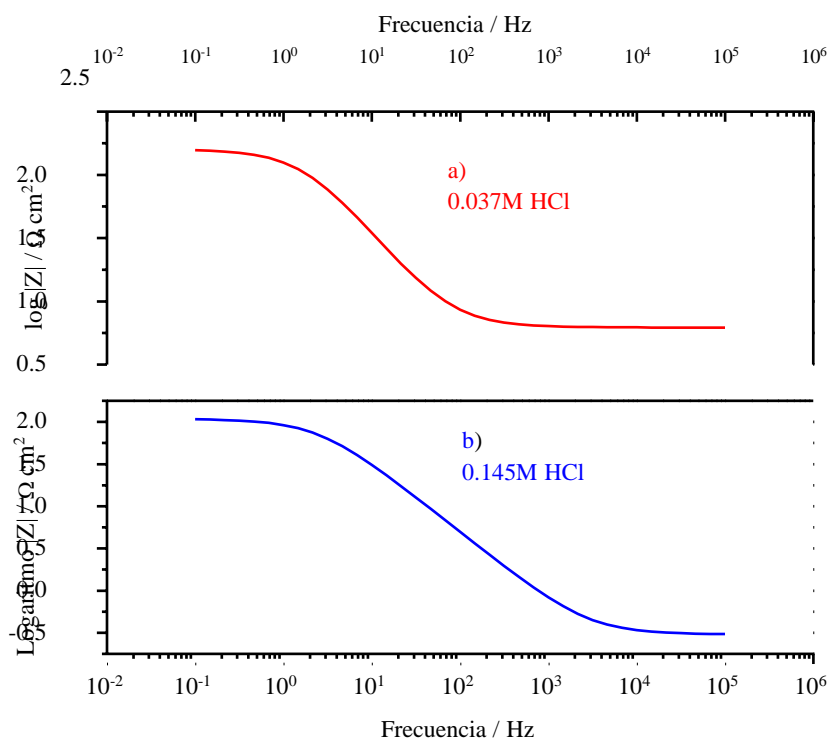


Figura 4. Logaritmo base 10 del módulo de la impedancia $|Z|$ versus logaritmo base 10 de la frecuencia (f). Las concentraciones del HCl fueron a) 0.037 M y b) 0.145 M. Las condiciones específicas de medición se describen en la Fig. 3.

La Fig. 3 y la Fig. 4 corresponden a la respuesta de impedancia de una reacción simple de transferencia de carga [9], que en este caso es la reacción de formación de hidrógeno gaseoso sobre renio metálico. La presencia de una reacción de transferencia de carga se reafirma en los diagramas de Nyquist presentados en la Fig. 5. Por lo tanto, la respuesta de impedancia de electrodo fue simulada con un circuito de Randles, el cual consta del circuito paralelo entre una resistencia y un capacitor, y ambos conectados en serie con una resistencia (véase Fig. 6). Los datos del ajuste del espectro de impedancia con el circuito de Randles son presentados en la Tabla 2 y nos permiten comentar lo siguiente: 1) la raíz cuadrada del error (χ^2) se utilizó para medir la calidad del ajuste, y sus valores están en el orden de magnitud de 10⁻⁹. Por lo tanto, el circuito Randles representa el espectro muy aceptablemente; 2) se observa que la resistencia de la disolución es 3.8 veces mayor

en las disoluciones de baja concentración comparadas con la de mayor concentración; 3) en el caso

de la pseudocapacitancia se observa esencialmente el mismo valor a pesar de que se presentan diferencias en la estructura del espectro (Fig. 3), lo que indica que la estructura del espectro esta mayormente influenciada por las resistencias.

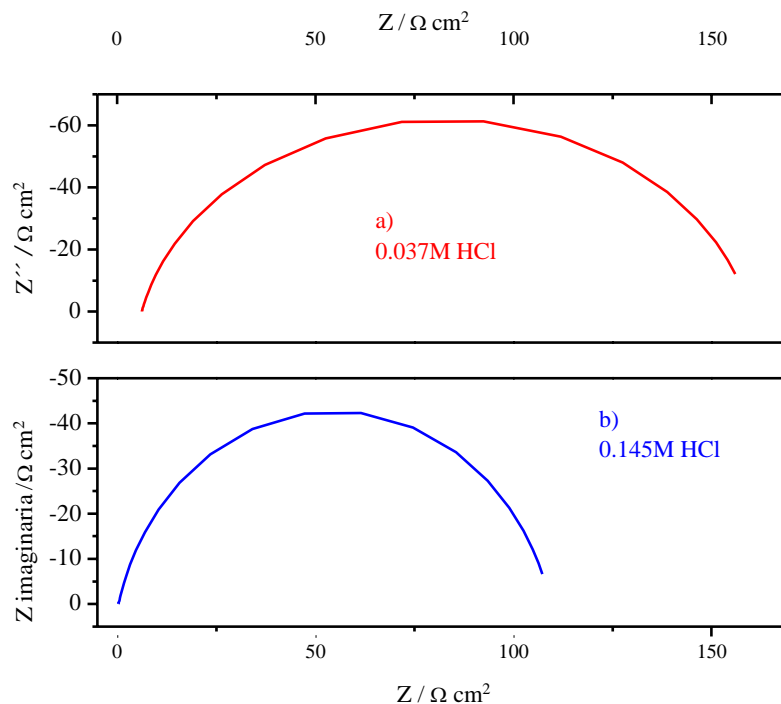


Figura 5. Componente real (Z') e imaginario (Z'') de la impedancia total de un electrodo de renio metálico. Las concentraciones de las disoluciones de HCl fueron a) 0.037 M y b) 0.145 M. Las condiciones de medición son iguales a las presentadas en la Figura 3.

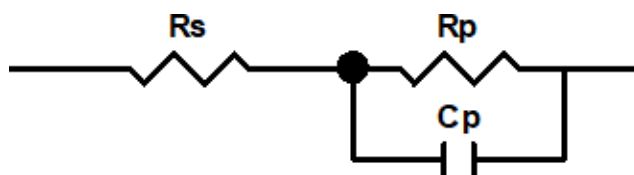


Figura 6. Esquema del circuito equivalente de Randles. Donde R_p representa la resistencia a la transferencia de carga, la resistencia de la disolución se simboliza por R_s y la pseudo-capacitancia se simboliza por C_p , estando esta última en paralelo con la R_p y ambas en serie con R_s .

Tabla 2. Parámetros de simulación del circuito de Randles usado para describir la respuesta de impedancia de un electrodo de renio metálico en HCl a diferentes concentraciones. En estas disoluciones fueron saturadas con gas nitrógeno o hidrógeno y en atmósferas de estos gases. La validación de las mediciones de impedancia fue demostrada por la transformación de análisis Kramers-Kronig, (valores de raíz cuadrada χ^2). El potencial de medición fue -0.15V.

Disolución M HCl	Gas	χ^2	Resistencia disolución ohms cm ²	Resistencia transferencia carga (Rp) Ohms cm ²	Pseudo Capacitancia F/cm ²
0.037	N ₂	7.411×10 ⁻⁹	1.24	160.48	6.2109×10 ⁻⁶
0.037	H ₂	2.118×10 ⁻⁹	1.43	292.73	6.211×10 ⁻⁶
0.145	N ₂	1.623×10 ⁻⁹	0.36	103.09	6.2108×10 ⁻⁶
0.145	H ₂	6.359×10 ⁻⁹	0.35	178.52	6.211×10 ⁻⁶

La resistencia de transferencia de carga (Rp) tabulada permite calcular la corriente de intercambio de hidrógeno usando la ecuación (1).

$$j = \frac{RT}{nFRp} = \frac{[8.314Jmol^{-1}K^{-1}] \times [298.15K] \quad [0.01284JC^{-1}]}{[2] \times [96485Cmol^{-1}] \times [Rp \text{ Ohmscm}^2]} = \frac{[0.01284V]}{[Rp \text{ Ohmscm}^2]} \quad (1)$$

$$j = \frac{RT}{nFRp} = \frac{[0.01284V]}{[Rp \text{ Ohmscm}^2]} = \frac{[0.01284V]}{[Rp \text{ Ohmscm}^2]} \quad (2)$$

Donde n representa el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, R es la constante de los gases y la temperatura T .

Recordando que el potencial eléctrico describe la cantidad de energía por unidad de carga (Julio Coulomb⁻¹) identificamos las unidades de Voltios en Ecuación 1, para luego con base en la ley de ohm identificar la corriente (A) en amperios, es decir, la corriente eléctrica es igual al E (voltaje) en voltios dividido por resistencia (R) en ohmios. Cabe mencionar, que la ecuación (1) es válida cuando el sobrepotencial es muy pequeño [9], así que en futuras investigaciones se espera medir a varias potenciales entre 0 y -0.15 V. No obstante, en la Tabla 3, los valores calculados de

115TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

la corriente de intercambio, con base en la impedancia electroquímica, son razonablemente cercanos a los valores obtenidos en la Tabla 1, los cuales son datos obtenidos con base en un barrido lineal de potencial a baja velocidad. Esta diferencia de dos órdenes de magnitud entre los datos reportados en la Tabla 1 y los enlistados en la Tabla 3, exige realizar más mediciones como se menciono anteriormente.

Tabla 3.- Valores de la corriente de intercambio de Re metálico en HCl

Disolución M	Gas	Densidad corriente intercambio A cm ⁻²
0.037 HCl	N ₂	8.00×10 ⁻⁵
0.037 HCl	H ₂	4.39×10 ⁻⁵
0.145 HCl	N ₂	1.25×10 ⁻⁴
0.145 HCl	H ₂	7.20×10 ⁻⁵
0.5	H ₂	1.40×10 ⁻⁴
0.5	N ₂	1.39×10 ⁻⁴
1	H ₂	1.52×10 ⁻⁴
1	N ₂	1.39×10 ⁻⁴
1.5	H ₂	1.74×10 ⁻⁴
1.5	N ₂	1.39×10 ⁻⁴

Los espectros a -0.15 V de renio metálico en 0.5 M de H₂SO₄ con atmósfera de nitrógeno o hidrógeno muestran el mismo comportamiento que lo observado en las Fig. 3 - Fig. 5. Además, se pudo modelar satisfactoriamente con un circuito equivalente de Randles, con valores de χ^2 del

orden de 10^{-9} . Estos espectros no son presentados por brevedad y fueron más ampliamente reportados en nuestro trabajo anterior del 2016 [6]. En la Tabla 3 se puede observar que los valores de corriente de intercambio de la reacción de formación de hidrógeno son dos órdenes de magnitud diferentes a los anteriormente publicados [2]. Esta discrepancia en ya había sido observada en nuestro trabajo anterior [6] y se espera sea el tema principal de nuestro futuro trabajo.

4. CONCLUSIONES

En el voltamograma de renio en ácido clorhídrico se disponen tres zonas, que son a decir: 1) zona a potenciales menores de -0.1 V corresponde a la reacción de desprendimiento de hidrógeno

gaseoso; 2) la zona entre potenciales de -0.1 V a 0.85 V, corresponde a la capacitancia de la doble capa; 3) la zona de corrosión a potenciales mayores a 0.85 V.

El estudio se enfocó a estudiar potenciales que no superaran el límite superior de -0.15 V. Inicialmente se aplicó un potencial -0.4 V para reducir los óxidos nativos, ya que de esta manera se espera tener una superficie libre metálica. Mediante de técnicas de barrido de potencial a muy bajas velocidades (curvas de polarización), se determinó para la reacción de hidrógeno una pendiente de Tafel de 76 mV década⁻¹ y una corriente de intercambio del orden de 10⁻⁷ A cm⁻². Estos parámetros cinéticos demuestran que el renio tiene un desempeño menor que platino. La corriente de intercambio determinada a -0.15 V por impedancia electroquímica es uno o dos ordenes mayor a la observada en las curvas de polarización, pero menor al valor reportado para platino. Por lo tanto, podemos afirmar que el desempeño de renio metálico es menor que el reportado para platino tanto en ácido sulfúrico como en ácido clorhídrico.

El circuito de Randles describe satisfactoriamente los espectros de impedancia experimentales. Observamos una discrepancia de un orden de magnitud entre las corrientes de intercambio determinadas con técnicas potencioestáticas o impedancia electroquímica. Proponemos un estudio a valores de pH ácido y básico que compare con la misma metodología el rendimiento de platino y renio. Se puede determinar los potenciales, considerando barridos de potencial a diferentes velocidades, donde se obtenga 10 mA para ambos metales. Se puede determinar nuevamente curvas de polarización, que en caso de renio no han sido reportadas en medio básico. Por último, a bajo sobrepotencial de la reacción de hidrógeno se pueden determinar espectros de impedancia para ambos metales. Con estas pruebas se podrá cuantificar y comparar los rendimientos de los metales platino y renio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores R. García-García y J. G. Rivera agradecen las becas otorgadas por CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] J. G. Rivera, R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, G. Orozco, ¿Es el renio tan buen electrocatalizador como el platino para las reacciones de hidrógeno?, *Memorias en extenso del XXX Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, CAE-P6, Veracruz, Ver., Mex, (2015).
- [2] R. Garcia-Garcia, G. Ortega-Zarzosa, M. E. Rincón, G. Orozco, The Hydrogen Evolution Reaction on Rhenium Metallic Electrodes: A Selected Review and New Experimental Evidence, *Electrocatalysis*, **6** 263 (2015).
- [3] A. J. Bard, G. Inzelt, F. Scholz, *Electrochemical dictionary*, p 205, Springer-Verlag Berlin Heidelberg (2008).
- [4] M. J. Joncich, L. S. Stewart, F. A. Posey, Hydrogen Overvoltage on Rhenium and Niobium Electrodes, *J. Electrochem. Soc.*, **112**, 717 (1965).
- [5] J. G. Rivera, J. Manriquez, G. Orozco, Electrochemical Study of Metallic Rhenium in Methanol Acidic Aqueous Solutions, *ECS Transactions* **106.1**, 181 (2022).
- [6] R. Garcia-Garcia, J. G. Rivera, R. Antaño-Lopez, F. Castañeda-Olivares, G. Orozco, Impedance spectra of the cathodic hydrogen evolution reaction on polycrystalline rhenium, *International Journal of Hydrogen Energy*, **41**, 4660 (2016).
- [7] J.G. Rivera, R. Garcia-Garcia, E. Coutino-Gonzalez, G. Orozco, Electrochemical study in acid aqueous solution and ex-situ X-ray photoelectron spectroscopy analysis of metallic rhenium surface, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **893**, 115297 (2021). 115297.
- [8] S. Trasatti, *Electrocatalysis of Hydrogen Evolution: Progress in Cathode Activation*, S., Adv. *Electrochem. Sci. Eng.*, p. 19, Vol. 2, (1992).
- [9] J. Mendoza-Flores, R. Durán-Romero, J. Genescá-Llongueras, *Espectroscopía de impedancia electroquímica en corrosión*, p 8 Laboratorio de corrosión, Facultad de Química, México, UNAM (2004).

APROVECHAMIENTO DE RESIDUOS AGROINDUSTRIALES PARA LA PRODUCCIÓN DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO PROTÓNICO A PARTIR DE CELULOSA NANOCRISTALINA Y ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO: EFECTO DE LA TEMPERATURA Y TIEMPO DE EXTRACCIÓN

P. Salazar Bravo¹, A. M. Torres Huerta^{2*}, M. A. Domínguez Crespo^{2**}, M.I. Rojas-Torres¹.

¹ CICATA-Unidad Altamira, Instituto Politécnico Nacional, Altamira, Tamps., 89600, México.

² UPIIH, Instituto Politécnico Nacional, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, 42162, México.

E-mail: atorresh@ipn.mx; mdominguezc@ipn.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta el desarrollo de una membrana de óxido de grafeno reducido (OGR) con celulosa nanocrystalina (CNC), obtenida a partir del residuo del zuro de maíz a diferentes temperaturas de hidrólisis (50, 60, 65 y 70 °C) durante dos tiempos de reacción (1 y 1.5 h), mediante la técnica de “casting knife”, para su posible aplicación como membrana de intercambio protónico. Por tal motivo, se caracterizaron las membranas obtenidas por difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR). Además, mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) se realizó un análisis de la conductividad iónica a diferentes temperaturas (30, 50 y 70 °C) y se obtuvieron los valores más altos (0.117 S/cm) cuando las muestras se prepararon a un tiempo de extracción de 1.5 h, 70 °C de hidrólisis y 1.5% de OGR. En estas condiciones, también se observó un incremento en las propiedades mecánicas desde 6 MPa para membranas sin reforzar hasta 418 MPa al incorporar OGR. Los resultados demostraron la relación de la temperatura de hidrólisis ácida, con la cantidad de protones disponibles para mejorar la conductividad.

Palabras Clave: Zuro de maíz, celulosa nanocrystalina, óxido de grafeno reducido, casting knife.

1. INTRODUCCIÓN

El desarrollo de materiales elaborados de recursos renovables, con aplicaciones energéticas; continúa estudiándose [1]. En el caso específico de celdas de combustible (PEMFC), son una fuente de energía automotriz ideal debido a su gran eficiencia y emisiones nulas. Sin embargo, comercialmente presentan algunas desventajas como la formación de intermediarios tóxicos, baja estabilidad térmica y altos costos de producción, afectando su rendimiento[2].

Las membranas comerciales de PEMFC están hechas de ácido perfluorosulfónico, conocido como Nafión, el cual se caracteriza por la alta conductividad de protones ($\approx 100 \text{ mS cm}^{-1}$) [3]. En la búsqueda de materiales alternativos amigables con el medio ambiente, la CNC es una opción prometedora para su aplicación en celdas de combustible, ya que contiene una gran cantidad de grupos hidroxilo que permiten la modificación de la superficie. Además, presenta un módulo elástico alrededor de 100 Gpa[1]. El rendimiento de la membrana se puede optimizar incorporando materiales inorgánicos como el OGR en la matriz polimérica[4]. Debido a que puede incrementar las propiedades térmicas, mecánicas y ópticas[5].

Por tal motivo, el objetivo principal de este proyecto fue desarrollar una membrana de CNC extraída a diferentes temperaturas de hidrólisis (50, 60, 65 y 70 °C) y diferentes tiempos de reacción (1 y 1.5 h), con OGR reducido térmicamente. Así como, evaluar el efecto del tiempo y temperatura de hidrólisis ácida en la conductividad protónica de la membrana.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención de las membranas CNC:OGR

2.1.1. Extracción de CNC

El aislamiento de la CNC se llevó a cabo después de haber realizado un blanqueamiento y tratamiento alcalino a la materia prima (zuro de maíz). Posteriormente, se utilizó una disolución de ácido sulfúrico (H_2SO_4 , 45%) para aislar la CNC de las regiones amorfas de la celulosa. La reacción se desarrolló a diferentes temperaturas (50, 60, 65 y 70 °C) durante 1 y 1.5 h. Al término de la reacción se realizaron lavados con agua desmineralizada para disminuir el ácido residual.

2.1.2. *Obtención del OGR*

El óxido de grafeno se obtuvo a partir del método Hummer's modificado y posteriormente, se realizó una reducción térmica en un horno a 500 °C.

2.1.3. *Preparación del sustrato de vidrio*

La preparación del sustrato se realizó mediante lavados con agua y jabón, seguido de un tratamiento de sonicación con etanol y acetona, respectivamente, durante 15 minutos. Con la finalidad de mejorar la adherencia entre la fase líquida y la superficie del sustrato.

2.1.4. *Preparación de las membranas CNC:OGR*

Las membranas se prepararon agregando 0.5 y 1.5 % de OGR a la CNC, hasta obtener una disolución homogénea de CNC:OGR por medio de agitación magnética constante, durante 2 horas. Seguido de agitación ultrasónica para evitar la aglomeración de la muestra. Finalmente, se tomaron 0.5 mL de disolución y se colocaron sobre el sustrato de vidrio, con ayuda de un aplicador de película *Elcometer 3580* a temperatura ambiente.

2.1.5. *Sistema electroquímico*

Se utilizó Espectroscopía de Impedancia electroquímica (EIE) para estudiar los fenómenos electroquímicos, como la conductividad protónica. Las muestras de CNC obtenidas a diferentes temperaturas (50, 60, 65 y 70 ° C) fueron evaluadas mediante esta técnica variando la temperatura del sistema a 30, 50 y 70 °C, para determinar el efecto de esta en la conductividad del protón utilizando la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{L}{AR} \quad (1)$$

Donde σ es la conductividad del protón (S/cm), L es la distancia entre los electrodos (cm), A corresponde al área de trabajo (cm²) y R la resistencia (Ω).

Los experimentos fueron realizados empleando el equipo GAMRY CHEM ANALIST® mediante una celda de tres bocas en un intervalo de frecuencia de 100,000 a 0.1 Hertz.

2.1.6. Caracterización de las membranas CNC:OGR

Las muestras de ZM_Celulosa y CNC se caracterizaron estructural y morfológicamente mediante difracción de rayos X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y Espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier (FT-IR).

Para DRX se utilizó un difractómetro de Rayos X modelo BRUKER, D8 ADVANCE el cual usa la radiación Cu, K α con una $\lambda = 1.5406$. La muestra fue medida en modo película.

FT-IR se empleó para la identificación de los grupos funcionales presentes en las muestras ZM_Celulosa y CNC. Se midieron en forma de pastilla con bromuro de potasio (KBr) con un espectrómetro Perkin Elmer Spectrum One FT-IR en un intervalo de 500 a 4000 cm^{-1} a temperatura ambiente.

Por otro lado, se empleó la técnica de nanoindentación para medir las propiedades mecánicas de las membranas, por medio del nanoindentador NHT3 marca Anton Paar®. Para la evaluación se utilizó un coeficiente de Poisson de 0.83 y una carga máxima de 40 mN.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los difractogramas de la muestra ZM_Celulosa y CNC. Ambos espectros de difracción presentaron las señales en $2\theta = 15.8^\circ$, 22.5° y 34.8° correspondientes a los planos en (1 1 0), (2 0 0) y (0 0 4), congruentes con la carta cristalográfica de la celulosa I β (00-056-1718).

La muestra CNC obtenida a una temperatura de reacción de 60 °C durante 1 hora de reacción presentó el índice de cristalinidad más alto (98.5 %), calculado mediante la ecuación de Segal, como se menciona a continuación:

$$ICr = \frac{I_{(200)} - I_{(ma)}}{I_{(200)}} \times 100 \quad (2)$$

Donde ICr es el Índice de cristalinidad, $I_{(200)}$ es la

Intensidad máxima ($^\circ$) y $I_{(ma)}$ es la intensidad mínima ($^\circ$).

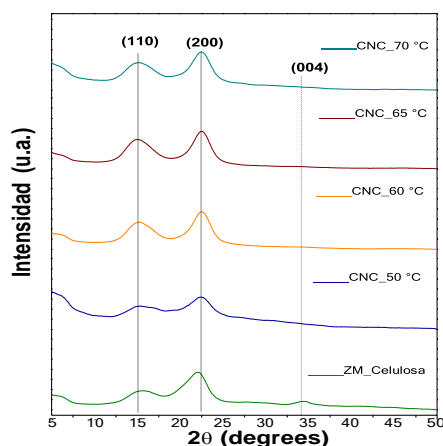


Figura 1. Patrones de DRX de la Celulosa y CNC a 50, 60, 65 y 70 °C.

Por tal motivo, para evaluar el efecto del tiempo en la cristalinidad se realizó una reacción de hidrólisis ácida a 1.5 h. Sin embargo, se observó un menor índice de cristalinidad comparado con el de 1 h. Lo cual puede deberse a que a mayor tiempo de reacción no solo se eliminan las partes amorfas si no también pueden degradarse las regiones cristalinas [6].

En la Figura 2 se muestran los Espectros FT-IR obtenidos de las muestras ZM_Celulosa y CNC con la finalidad de corroborar la eliminación de los materiales amorfos.

Los espectros de Transmitancia mostraron las siguientes bandas: a 1735 cm^{-1} se observó la banda relacionada con el enlace carboxilo ($-\text{C}=\text{O}$) presente en los grupos acetil, éster urónico de la hemicelulosa y con el enlace éster de la lignina. La banda centrada en 1515 cm^{-1} correlacionada al estiramiento ($-\text{CO}$) de los grupos aromáticos presentes en la lignina desaparece para la muestra ZM_Celulosa, indicando la remoción de este compuesto. Sin embargo, se observa la banda a 1250 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento ($-\text{C}-\text{O}$) de la hemicelulosa. La absorción en 897 cm^{-1} presente en la muestra ZM_Celulosa, es asignada a las vibraciones de estiramiento del anillo de piranosa ($-\text{C}-\text{O}-\text{C}$) presente en los enlaces β -glucosídicos de la estructura de la celulosa, debido a la separación de la hemicelulosa y lignina de la celulosa [7]. En el caso de los espectros de CNC se observó una disminución de las bandas atribuidas a la lignina y hemicelulosa centradas en 1735 , 1515 , 1250 y 897 cm^{-1} , asociadas con los grupos carboxilo ($-\text{C}=\text{O}$), ($-\text{C}-\text{O}$) y enlaces β -glucosídicos. Los resultados IR, confirman la eliminación parcial de los materiales amorfos contenidos en ZM_Celulosa.

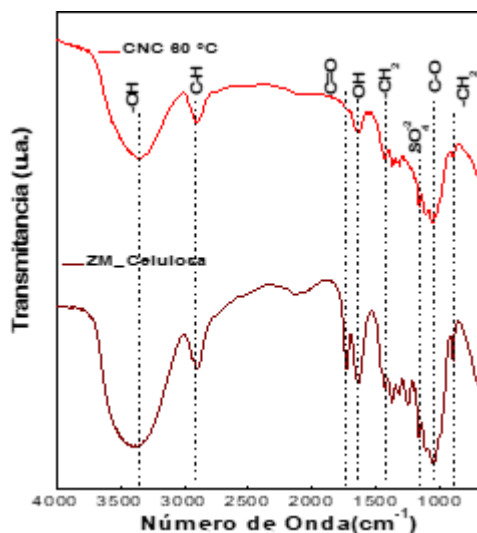


Figura 2. Espectros FT-IR la Celulosa y CNC a 60 °C.

Para determinar el tamaño y morfología de la CNC obtenida a las diferentes temperaturas de reacción, se realizó MEB. En la Figura 3 se presentan todas las micrografías de CNC, las cuales mostraron morfología tipo varilla. El tamaño de CNC se calculó por medio del software ImageJ y se obtuvieron diámetros entre 3 y 4 nm, lo que demuestra la obtención de la CNC.

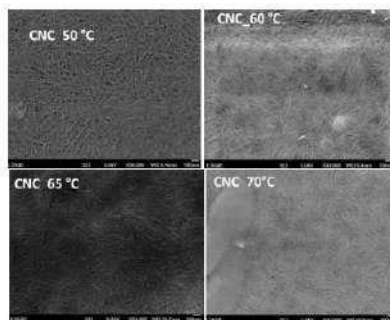


Figura 3. Micrografías MEB de la CNC a 50, 60, 65 y 70 °C.

En la Figura 4 se muestran las curvas de carga- desplazamiento de las membranas de CNC obtenidas a 1 y 1.5 h de reacción, con la adición de 0.5, 1.5 % peso de OGR. Se observó que el OGR (0.5-1.5%), incrementó la dureza de 6 a 418 MPa, comparada con la membrana pura, debido al efecto de reforzamiento del OGR en la matriz polimérica[8]. En la Tabla I se presentan los resultados de dureza instrumental y módulo elástico calculados por el equipo.

La muestra CNC 1h- 1.5 OGR, presentó la dureza más alta (418 MPa), ya que influyeron las condiciones de extracción, como el tiempo de reacción, debido a que los parámetros de hidrólisis están relacionados con el índice de cristalinidad, y este a su vez con las propiedades de los materiales como: dureza, la densidad, entre otras. Además, las propiedades mecánicas de los compuestos base grafeno, son influenciadas por la dispersión en la matriz polimérica [9].

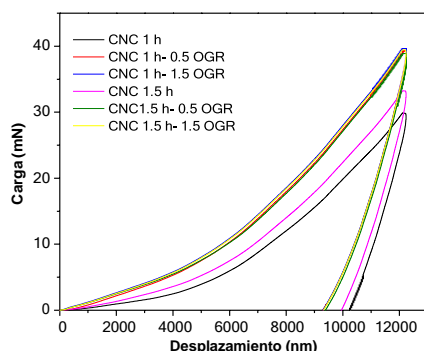


Figura 4. Curvas de carga-desplazamiento de las membranas CNC:OGR (0.5 y 1.5 %).

Tabla I. Valores de dureza y modulo elástico de las membranas CNC:OGR (0.5 y 1.5 %).

Muestra	HIT (MPa)	EIT (MPa)
CNC 1h	10	269
CNC 1.5 h	6	474
CNC 1h-OGR 0.5%	112	6011
CNC 1h- OGR 1.5%	418	6167
CNC 1.5 h-OGR 0.5%	16	923
CNC 1.5 h-OGR 1.5%	125	3901

La Tabla II muestra los valores de conductividad protónica obtenidos mediante la ecuación 1, utilizando los diagramas Nyquist de la CNC obtenidos por EIE a (30, 50 y 70 °C). Mediante los diagramas Nyquist se observó una disminución de la resistencia a la transferencia de carga, conforme se incrementó la temperatura del sistema. Sin embargo, en el caso particular de la muestra que presentó la conductividad más alta (CNC_65 °C _1.5 h), mostrando un incremento en la conductividad protónica conforme aumenta la temperatura del sistema de 0.00098 a 0.00115 S/cm.

Tabla II. Conductividad del protón de la CNC a diferentes temperaturas.

Muestra	30 °C (S/cm)	50 °C (S/cm)	70 °C (S/cm)
CNC_50 °C	0.00016	0.00012	0.00022
CNC_60 °C	0.00007	0.00008	0.00020
CNC_65 °C_1.5 h	0.00098	0.00079	0.00115
CNC_65 °C_1 h	0.00003	0.00004	0.00007
CNC_70 °C	0.00032	0.00004	0.00008

Las Figuras 5 a-d , muestran los diagramas de Nyquist de las membranas CNC:OGR (0.5 y 1.5 %). Todos los diagramas presentan una mayor resistencia a la transferencia de carga cuando la temperatura es de 30 °C en el sistema, mientras que disminuye a medida que la temperatura aumenta. Excepto cuando la temperatura de operación es de 50 °C, esto puede ser debido a que la temperatura es un factor importante en la movilización de los iones y por lo tanto se requiere una temperatura adecuada durante el proceso de extracción.

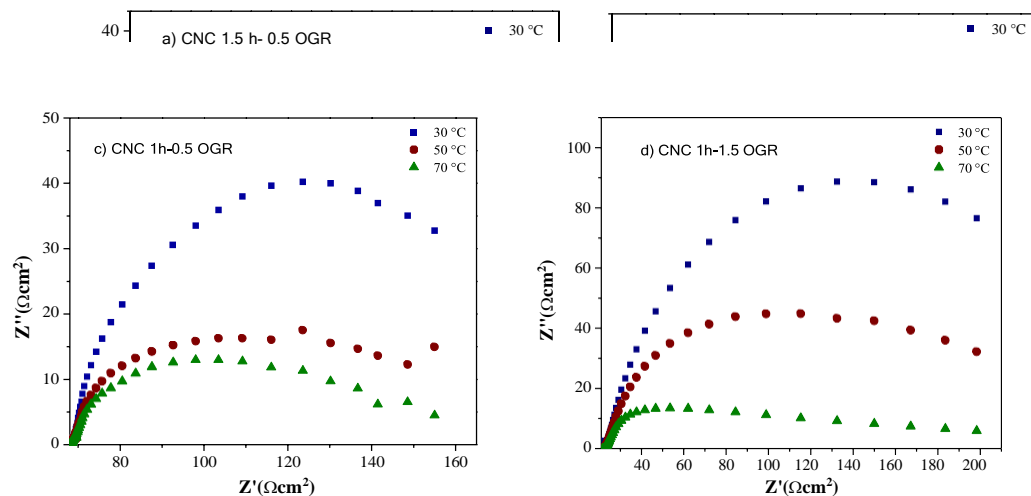


Figura 5a-d. Diagramas de Nyquist de las membranas CNC:OGR a diferentes porcentajes de OGR (0.5 y 1.5%) y dos tiempos de reacción de CNC. a) CNC1.5h-0.5OGR, b) CNC1.5h-1.5OGR, c) CNC1h-0.5OGR y d) CNC1h- 1.5OGR.

Por otro lado, evaluando el comportamiento de los diferentes porcentajes de OGR se observó el incremento en la resistencia a la transferencia de carga al aumentar el porcentaje de OGR en ambas muestras obtenidas a 1 y 1.5 h. Por esta razón en el caso de la Figura 5a se observó que la muestra a 30 °C tiende a un desempeño capacitivo.

La tabla III muestra la conductividad del protón de las membranas CNC_OGR y se puede observar que la mayor conductividad se obtuvo con la muestra CNC 1.5 h-OGR 1.5%, la cual presentó la menor resistencia a la transferencia de carga a las diferentes temperaturas del sistema. Además, es notorio el incremento en la conductividad conforme aumento la temperatura de operación.

Tabla III. Conductividad del protón de las membranas CNC:OGR (0.5 y 1.5 %).

Muestra	30 °C (S/cm)	50 °C (S/cm)	70 °C (S/cm)
CNC 1h-OGR 0.5%	0.032	0.033	0.035
CNC 1h- OGR 1.5%	0.025	0.025	0.038
CNC 1.5 h-OGR 0.5%	0.034	0.033	0.033
CNC 1.5 h-OGR 1.5%	0.042	0.051	0.117

4. CONCLUSIONES

En esta investigación se desarrolló una membrana compuesta de CNC extraída a partir del zuro de maíz con OGR (0.5 y 1.5 %), mediante la técnica de “casting knife”, para su aplicación en celdas de intercambio protónico. A partir del desarrollo de este proyecto y análisis realizados se obtuvo un aumento en las propiedades mecánicas con el incremento de OGR (1.5 %) de 5.6 MPa a 418 MPa. Por EIE se comprobó que la temperatura y tiempo de hidrólisis ácida de la ZM_Celulosa, está relacionada con la cantidad de grupos de ácido sulfónico en la muestra, ya que estos aumentan

la cantidad de protones disponibles mejorando la conductividad de 0.025 a 0.117 S/cm. Por lo tanto, la muestra CNC 1.5h-OGR 1.5% presentó la conductividad protónica más alta (0.117 S/cm). Además, la incorporación de 1.5% OGR permitió el transporte de protones debido a la presencia de grupos oxigenados, lo cual es comprobado debido al incremento de conductividad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por el Instituto Politécnico Nacional (IPN) a través de los proyectos SIP, 2022-0672, 2022-1111, 2022-0548, 2022-0668, 2022-0671, 2022-1153, 2022-1155 y SNI- CONACyT.

6. REFERENCIAS

- [1] X. Du, Z. Zhang, W. Liu, Y. Deng. *Nano Energy*, **35**, 299(2017).
- [2] T. D. O. Gadim, C. Vilela, F. J. A. Loureiro, A. J. D. Silvestre, C. S. R. Freire, F. M. L. Figueiredo. *Ind. Crops Prod.*, **93**, 212(2016).
- [3] V. Guccini, A. Carlson, S. Yu, G. Lindbergh, R. W. Lindström, G. Salazar-Alvarez. *J. Mater. Chem. A*, **7**, 25032(2019).
- [4] M. Sharma, P. P. Das, T. Sood, A. Chakraborty, M. K. Purkait. *J. Electroanal. Chem.*, **907**, 115890(2022).
- [5] D. Dhamodharan, V. Dhinakaran, P. N. P. Ghoderao, H.-S. Byun, L. Wu. *Compos. B. Eng.*, **238**, 109918(2022).
- [6] H. A. Silvério, W. P. Flauzino Neto, N. O. Dantas, D. Pasquini. *Ind. Crops Prod.*, **44**, 427(2013).
- [7] A. Alemdar, M. Sain. *Bioresour. Technol.*, **99**, 1664(2008).
- [8] N. Pal, P. Dubey, P. Gopinath, K. Pal. *Int. J. of Biol. Macromol.*, **95**, 94(2017).
- [9] Z. Weng, Y. Su, D.-W. Wang, F. Li, J. Du, H.-M. Cheng. *Adv. Energy Mater.*, **1**, 917(2011).

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DEL MUCÍLAGO DE ALOE VERA COMO INHIBIDOR DEL ACERO EN SOLUCIÓN ALCALINA MODELADA EN PRESENCIA DE CLORUROS

A. C. Carrillo Birkhahn¹, F. E. Corvo Perez^{2*}, E. M. García Ochoa², P. J. Maldonado Rivas¹

¹Universidad Autónoma de Campeche. Calle Avenida Agustín Melgar s/n, Buenavista, 24039. San Francisco de Campeche, Campeche. México 1.

²Centro de Investigación de Corrosión. Universidad Autónoma de Campeche. Av. Héroe de Nacozari 480. C.P. 24079. San Francisco de Campeche, Campeche. México .

E-mail: (acarrbirk@gmail.com) (frecorvo@uacam.mx)

RESUMEN

En esta investigación se analiza, mediante técnicas electroquímicas, el mucilago del aloe vera fresco y oxidado (producto natural extraído de la planta) como posible inhibidor del acero de refuerzo empleando una solución alcalina modelada en presencia de cloruros que recree el sistema de los poros del concreto presente en ambiente marino-costero para la protección y prevención de la corrosión en estructuras de concreto reforzado como punto clave ante este fenómeno.

Se encontró que al usar una pequeña concentración del aloe vera natural se logra prolongar el potencial de picadura que está vinculado a la nucleación y propagación de ésta

Palabras Clave: Inhibidor de Corrosión, Aloe Vera, Ambiente marino.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión del concreto armado y el fenómeno de la corrosión atmosférica están estrechamente relacionados y ocurren de manera espontánea¹. La corrosión del acero de refuerzo es una de las principales causas del deterioro de estructuras de concreto armado trayendo como consecuencia grandes pérdidas económicas e incluso de vidas humanas².

Los problemas de corrosión han afectado diversos tipos de estructuras, el cual una vez que se presenta reduce la durabilidad de la estructura; La durabilidad de las estructuras depende de diferentes aspectos, teniendo entre uno de los más importantes la influencia de factores externos como es el ataque de cloruros, presentes en medios marinos².

La atmósfera marino-costera es un entorno muy agresivo debido a que las sales transportadas por el viento son depositadas sobre la superficie del material provocando su corrosión³.

La corrosión del concreto armado y el fenómeno de la corrosión atmosférica están estrechamente relacionados y ocurren de manera espontánea¹. La corrosión del acero de refuerzo es una de las principales causas del deterioro de estructuras de concreto armado trayendo como consecuencia grandes pérdidas económicas e incluso de vidas humanas².

Los problemas de corrosión han afectado diversos tipos de estructuras, el cual una vez que se presenta reduce la durabilidad de la estructura; La durabilidad de las estructuras depende de diferentes aspectos, teniendo entre uno de los más importantes la influencia de factores externos como es el ataque de cloruros, presentes en medios marinos².

La atmósfera marino-costera es un entorno muy agresivo debido a que las sales transportadas por el viento son depositadas sobre la superficie del material provocando su corrosión³.

Los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados para el control y prevención de este fenómeno. La mayoría de los compuestos usados para este fin resultan demasiado tóxicos, costosos y dañinos para el medio ambiente y el ser humano. Esta situación ha creado la necesidad de encontrar inhibidores de corrosión que sea ambientalmente amigables y de bajo costo⁴.

Los extractos de plantas son biodegradables y representan una fuente renovable de compuestos químicos que poseen un alto potencial como inhibidores⁴.

Por lo tanto, el análisis de un producto natural como inhibidor es una alternativa que podría permitir la protección de las estructuras de concreto sin dañar la salud humana y los ecosistemas. Los mucílago se obtienen de plantas suculentas, cuya composición el 98% es agua, lo que facilita que sus componentes puedan fácilmente incluirse en el agua de amasado del concreto. En este trabajo de investigación se evaluó, mediante técnicas electroquímicas, las propiedades anticorrosivas del mucílago del aloe vera natural sobre el acero de refuerzo convencional usado en la construcción; Dicho acero se utilizó como electrodo de trabajo en la celda electroquímica. Como electrolito se utilizaron soluciones modeladas que recreen el sistema metal-solución presente en el concreto.

1. CONDICIONES EXPERIMENTALES

1.1. Caracterización Electroquímica

1.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos con capacidad de 154.6 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando el extracto natural del mucílago del aloe vera agregando el hidróxido de calcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) más el hidróxido de potasio (KOH) y el cloruro de sodio (NaCl) como sal que contiene el ion cloruro (Cl^-). Todas las soluciones preparadas mantienen la misma composición de hidróxidos a pH 12.6 y la concentración de cloruros correspondiente (soluciones blanco). Para conocer el efecto del aloe vera se añade en diferentes concentraciones a las soluciones blanco.

1.1.2 Preparación de la celda electroquímica

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron 3 electrodos, 1 electrodo de referencia Ag/AgCl (plata/cloruro de plata), 1 electrodo de trabajo con varilla de acero de

corrugado y 1 contraelectrodo de grafito. La superficie de trabajo del electrodo de trabajo fue pulido después de cada medición con la finalidad de que no se encuentre ninguna picadura presente, además, de añadir las soluciones de referencia y las muestras en la celda electroquímica.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Curvas de Polarización Potenciodinámicas

Se realizaron 2 comparaciones: primeramente se compara el efecto de un extracto industrial de aloe vera con el aloe natural fresco y la segunda, se compara el aloe natural fresco (recientemente extraído) con el aloe natural después de pasado un tiempo determinado de su extracción que llamaremos “oxidado”. Se obtuvieron los siguientes resultados aplicando la técnica de polarización potenciodinámica:

Tabla 1. Datos obtenidos de la polarización potenciodinámica comparando la muestra del aloe vera industrial y la muestra natural.

[Cl-] / [OH-]	Solución	Concentración	t	Ecorr	Epit	Erep	EI	Icorr
			hr	V			%	Amp/cm ²
5.6	Referencia	3.5%	96	-0.89	-0.11	-0.51	-	1.55E-05
	Muestra Industrial	200ppm		-0.69	0.01	-0.40	88	1.84E-06
		300ppm		-0.87	0.04	-0.49	53	7.34E-06
	Muestra Natural	200ppm		-0.69	0.12	-0.50	63	5.77E-06
		300 ppm		-0.87	-0.22	-0.50	1	1.54E-05

*Se calcula la eficiencia inhibidora mediante la corriente de corrosión (Icorr).

Tabla 2. Datos obtenidos de la polarización potenciodinámica comparando la muestra de aloe vera natural fresco y la muestra natural oxidada.

[Cl-] / [OH-]	Solución	Concentración	t	Ecorr	Epit	Erep	EI	Icorr
			hr	V			%	Amp/cm ²
5.6	Referencia	3.50%	96	-0.89	-0.11	-0.51		1.55E-05
	Muestra Natural Fresco	200ppm		-0.69	0.01	-0.40	88	1.84E-06
		1000ppm		-0.66	0.12	-0.51	88	1.83E-06
	Muestra Natural Oxidada	200ppm		-0.71	0.23	-0.41	70	
		1000 ppm		-0.77	0.27	-0.41	58	

Se observa que en la primera comparación (tabla 1) se obtienen eficiencias superiores del 50% en ambas muestras (industrial y natural) con excepción de la muestra natural con concentración de 300ppm; Además, el Epic se vuelve más positivo al usar un producto del aloe vera (+0.01 – 0.12V) y al utilizar una concentración menor del aloe natural (200ppm) se obtiene mejores resultados en en Epic y EI% (+ 0.12 y 63%).

Mediante la segunda comparación (tabla 2) se obtuvieron mejores resultados en la muestra del aloe vera natural oxidada, en el Epic y la EI% (+0.23V y 70%) al utilizar una concentración menor (200ppm), además, se puede visualizar que el Eprot logró disminuir su negatividad (- 0.41V) con respecto a la referencia (-0.51V).

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para los cálculos se utilizó un circuito equivalente compuesto por resistencia a la solución (Rs), resistencia a la polarización (Rp) y un elemento de fase constante (CPE). En la Tabla 3 puede observarse que EI% es superior al 50% en las muestras industrial y natural, además, comparando la concentración de 200ppm y 300ppm la eficiencia es mayor en una concentración menor (200ppm) en ambas muestras.

Tabla 3. Datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica comparando la muestra de aloe industrial y la natural.

[Cl-] /[OH-]	Solución	Concen- tración	t	EI
			hr	%
5.6	Referencia	3.50%	96	-
	Muestra Industrial	200ppm		99
		300ppm		99
	Muestra Natural	200ppm		98
		300 ppm		6

Tabla 4. Datos obtenidos de la espectroscopia de impedancia electroquímica comparando la muestra del aloe vera natural fresco y la muestra oxidada.

[Cl-] /[OH-]	Solución	Concen- tración	t	EI
			hr	%
5.6	Referencia	3.50%	96	-
	Muestra Natural	200ppm		98
	Fresco	1000ppm		98
	Muestra Natural	200ppm		86
	Oxidada	1000 ppm		87

En la tabla 4 se comparan las muestras del aloe vera natural fresco y oxidado obteniendo buenas eficiencias (>98% y >86%) al utilizar el compuesto en sus 2 formas de extracción.

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación del mucílago del aloe vera como inhibidor de corrosión natural. Se observa un aumento significativo del potencial de picadura, lo que indica que hace posible aumentar la resistencia a este tipo de corrosión en medio alcalino en presencia de cloruros. Es posible que pueda ensayarse para lograr una mejor protección a la capa pasiva en el futuro sistema del acero de refuerzo para concreto. El objetivo final sería la prolongación del tiempo de iniciación y propagación de la picadura en el concreto. La eficiencia inhibidora (EI%) del producto, determinada mediante Tafel e Impedancia ha mostrado buenos resultados.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca de posgrado 1084646, otorgada para cursar la Maestría en Ciencias de la Preservación de Materiales y cursar diversos trabajos de investigación.

Al Centro de Investigación en Corrosión (CICORR) por permitirme usar sus instalaciones, así como el equipo para los análisis pertinentes y facilitarme la elaboración de esta investigación.

5. REFERENCIAS

[1] M. E. Macías (2016). *Análisis de Estructuras de Hormigón por Durabilidad*. Universidad Laica Eloy Alfaro de Manabí. Proyecto de investigación previo a la obtención del título de ingeniería civil.

[2] García, Y., Méndez, W., Quiñones, E. (2016). *Evaluación de la corrosión de acero de refuerzo frente al ambiente salino y ensayo preliminar de un eco inhibidor para retardar el proceso de corrosión*. Universidad de Cartagena Tesis para obtener el grado.

[3] M.R. Sosa Baz(2003). *Deterioro de estructuras de concreto armado en ambiente marino: efecto del medio de exposición*. México D.F

[4] Tejeda, L., Meza, P., Altamiranda, E., y Berrocal, M., (2014). *Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión*. Elviesier. Información Técnica. Vol. 78, Núm. 2, Pags.155- 164

EFFECTO DE LA TEMPERATURA DE CALCINACIÓN DE ZIFS EN LA OBTENCIÓN DE CARBONO MESOPOROSO DOPADO CON HETEROATOMOS (M-N-C) Y SU IMPACTO EN LA DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

M. J. Martín Martínez¹, L. Álvarez Contreras², M. Guerra Balcázar³, B. L. España
Sanchez¹, N. Arjona^{1*}

¹ Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Querétaro, C. P.
76703, México

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Chihuahua, C. P. 31136, México

³ Universidad Autónoma de Querétaro campus Aeropuerto, Querétaro C.P. 76140, México

E-mail: wvelazquez@cideteq.mx

RESUMEN

Se obtuvieron los material Co-N-C a partir del ZIF-67 (Zeolitic Imidazole Frameworks) una subfamilia de los MOFs, se utilizaron junto con el G-NTC(óxido de grafeno-nanotubos de carbono dopado con N) como soporte para la detección de H₂O₂. Se emplearon diferentes técnicas para la caracterización de los materiales obtenidos obteniendo información sobre su morfología, estructura, como XRD, espectroscopia FT-IR y Raman, HRTEM, BET y TGA. Los estudios electroquímicos se llevaron a cabo por voltamperometría cíclica y espectroscopia de impedancia electroquímica. En la voltamperometría cíclica se observa la detección de concentraciones de 20 ppm, 40 ppm, 60 ppm, 80 ppm y 100 ppm de H₂O₂ con los materiales y el efecto sinérgico presente con el soporte, aumentando la señal de la reacción de reducción del peróxido de Hidrógeno. También se observa el incremento lineal de 0.98 del pico de reducción conforme se aumenta la concentración.

Palabras Clave: Zeolitic Imidazole Frameworks, Peróxido de Hidrógeno, carbono mesoporoso dopado con heteroátomos.

1. INTRODUCCIÓN

El peróxido de Hidrógeno es ampliamente estudiado debido a su uso en diferentes sectores, como lo es la industria alimentaria, celdas de combustible, biotecnología, medio ambiente, aplicaciones farmacéutica y clínica, entre otros(Y. Hu et al., 2021).

La detección de peróxido de Hidrógeno ha presentado algunos obstáculos, debido a que algunos de los métodos (espectrofotometría, quimioluminiscencia, titulación, cromatografía) son relativamente complicados, caros, lentos y susceptibles a interferencias. Por ello, se han buscado alternativas viables que puedan resolver este problema, desarrollando métodos precisos, sensibles, respuesta rápida, bajo costo, entre las propuestas se encuentran las técnicas electroquímicas(Fu et al., 2018).

Los ZIFs son materiales con una relativa nueva clase de poros, debido a su fácil síntesis y a sus propiedades únicas, como lo son su alta área superficial específica, alta estabilidad térmica, tamaño de poro, tienen una potencial aplicación en almacenamiento de gases, catálisis, sensores, luminiscencia. Sin embargo, el ZIF-67 tiene propiedades interesantes adicionales como lo es su notable resistencia química a agua alcalina hirviendo y disolventes orgánicos, dándoles una ventaja para su uso como electrodos. Aunque el ZIF-67 presenta una capacidad electro catalítica favorable hacia el H_2O_2 , su baja conductividad restringe su aplicación en sensores electroquímicos. Para resolver este problema, se propone el uso de un soporte que mejore la conductividad del material y por otra parte el material ZIF-67 se utilizó como un precursor de un material carbonoso con Cobalto como sitio activo. Por este motivo, se probaron diferentes temperatura de calcinación para estudiar el efecto de la temperatura en propiedades como conductividad eléctrica, la cual puede promover una mejor transferencia electrónica para así, incrementar la sensibilidad en la detección de H_2O_2 (Gao et al., 2014).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Síntesis de los materiales Co-N-C

Los materiales Co-N-C se obtuvieron a partir del material ZIF-67, el cual se sintetizó por el método solvotermal(Shen et al., 2022). Se disolvió el ligando 2 Metil imidazol y $(Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$ en metanol, se dejó a temperatura ambiente con agitación constante por 24

horas. Posteriormente se lavó y centrifugo con agua desionizada y etanol. Por último, se secó a 80°C por 12 horas. Una vez obtenido el material se calcinó a 3 diferentes temperaturas (500°C, 600°C y 700°C) en un horno tubular con atmosfera de Nitrógeno por 2 horas, con una rampa de calentamiento de 5° por min(Tatykayev et al., 2017).

Tabla I. Condiciones obtención de los materiales

Nomenclatura	Temperatura	Soporte
ZIF-67	NA	NA
ZIF-67/G-NTC	NA	G-NTC
Co-M-N(500)	500 °C	G-NTC
Co-M-N(600)	600°C	G-NTC
Co-M-N(700)	700 °C	G-NTC

Una vez obtenidos los materiales se mezclaron con el soporte, oxido de grafeno-nanotubos de carbono dopado con N (G-NTC), en un relación 20% del material con 80% del soporte, el cual se disolvió con etanol y se dejó en agitación constante a temperatura ambiente por 24 horas. Pasado este tiempo, se dejó secar el material a 80 °C por 12 horas. En la tabla 1 se muestra la nomenclatura a usar y las diferentes condiciones de los materiales.

2.2 Caracterización de los materiales

Se determinó la estructura cristalina del ZIF-67 mediante difracción de rayos X(DRX) en el equipo Bruker D8 Advance empleando radiación monocromático Cu Ka con una longitud de onda $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, en el intervalo de medición de 5 a 40°. También se realizó el análisis termo gravimétrico (TGA) para el ZIF-67 , utilizando el equipo SDT Q600 V20.9 Build 20 con calentamiento entre 25 a 800 °C en atmosfera de N con flujo de 100 ml/min. Para conocer los modos vibracionales se llevó a cabo en el equipo PerkinElmer spectrum two FTIR/SP10SW, la técnica utilizada por el análisis ATR en el intervalo de longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} . La determinación del área superficial especifica se realizó mediante el equipo Quantachrome ®S-BET Autosorb iQ2 monitoreando la adsorción de N sobre la superficie del material y su posterior desorción a una temperatura de -195.65 °C.

2.3 Preparación de los electrodos

Para la preparación se llevó a cabo de la siguiente manera: primero se tomaron 3mg del material con el soporte se les agregó 300µl de isopropanol y se dejó sonicando por 20 minutos, una vez pasado este tiempo, se adicionaron 45µl de Nafion y de igual manera se dejaron sonicando por 20 minutos más, una vez preparado el material se preparó adicionando gota a gota 10µl sobre la superficie del electrodo de carbón vítreo, el cual fue pulido con alúmina y limpiado con isopropanol antes de las adiciones.

2.4 Caracterización electroquímica

La caracterización y evaluación electroquímica de los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 60 ml. Se usó un buffer de fosfatos a pH 7, como electrodo de trabajo se usó un electrodo de carbón vítreo con los diferentes materiales, como contraelectrodo grafito y como electrodo de referencia Ag/AgCl.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización de los materiales

En la figura 1 se analizó el patrón de difracción de rayos-X del material sintetizado por el método solvotermal. En esta se pueden observar los picos característicos de este material (Archana et al., 2019) los cuales se encuentran en 2θ en aproximadamente 7.3° , 10.4° , 12.7° , 14.7° , 16.4° , 18° , 22.1° , 24.5° y 26.7° , con los planos cristalinos (011),(002),(112), (002), (013), (222), (114),(233),(134), (044), (244) y (235) respectivamente, los cuales indican la formación de una estructura cristalina cúbica centrada en el cuerpo, estructura tipo sodalita (SOD) la cual corresponde a estos ZIFs. La intensidad relativa y las posiciones de los picos en el patrón de difracción son similares con las simulaciones reportadas en la literatura, los picos en el rango de 5° a 40° son los picos característicos de la cristalinidad del ZIF-67(L. Hu et al., 2018). Esto nos confirma la formación de la estructura cristalina típica de los ZIF-67.

La figura 2 muestra el espectro FTIR del ZIF-67 por el método solvotermal. Las bandas que se encuentran entre 600 y 1500 cm^{-1} corresponden a los grupos vibracionales del ligando orgánico 2MIm, el cual compone a ambos ZIFs; las bandas que se encuentran en 1566, 1419 y 1305 cm^{-1} son atribuidas al enlace C=N, mientras que las que se encuentran en 690, 754, 993 y 1142 cm^{-1} son atribuidas al enlace C-H del grupo metil alifático y del anillo aromático de 2-MIm, respectivamente (Khan et al., 2018). La banda que se encuentra en 424 cm^{-1} se atribuye al enlace M-N (siendo M, el metal correspondiente).

Se ha reportado en la literatura que la banda que se encuentra en aproximadamente 430 cm^{-1} corresponde a un enlace M-N. Las cuales se esperaban encontrar en los espectros, es importante mencionar que para saber si el material fue sintetizado exitosamente, se debe presentar una banda que corresponde a la vibración del M-N, la mencionada anteriormente, la cual sustituye a la vibración de N-H la cual se presenta en 3200-3500 cm^{-1} , ya que el objetivo es que el metal ocupe el lugar del hidrógeno (Öztürk et al., 2017) y en los espectros se puede observar la ausencia de dicha banda (N-H).

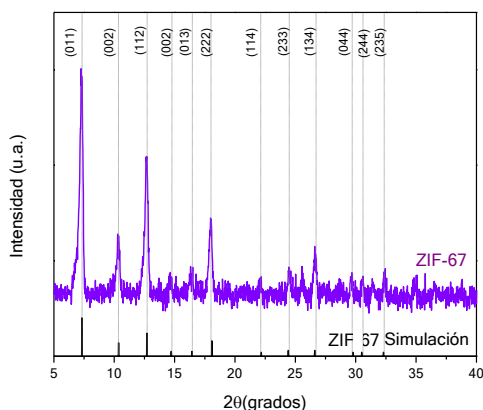


Figura 1. Patrón de difracción de rayos X del ZIF-67.

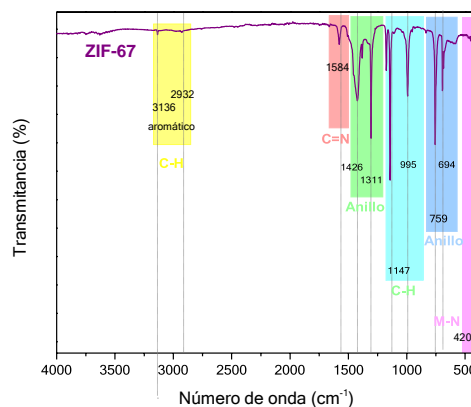


Figura 2. Espectro FT-IR del ZIF-67.

En la figura 3 se observa la curva para el análisis termo gravimétrico, este se usó para determinar la estabilidad térmica del material. Se observa una gran pérdida de peso en 450°C, la cual corresponde a la descomposición del ligando orgánico 2MIm. La pérdida total del peso ocurre a 800°C quedando un 35% de peso residual, correspondiente al Metal.

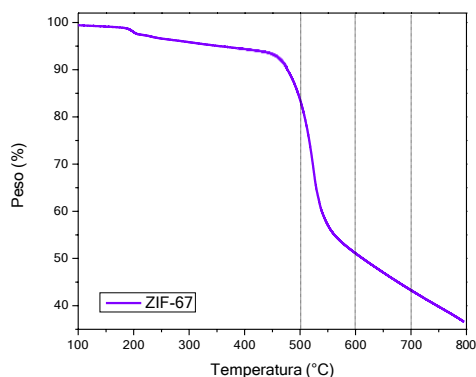


Figura 3. Curva de TGA del ZIF-67.

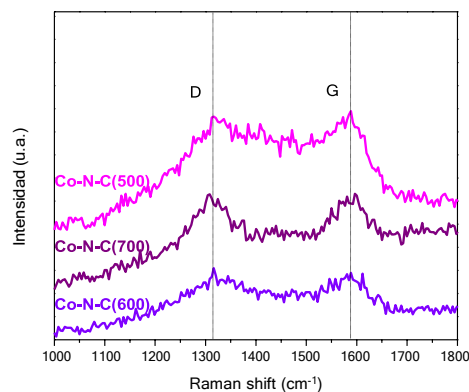


Figura 4. Espectro Raman de Co-N-C(500), Co-N-C(600) y Co-N-C(700).

Se puede observar en la figura 5, los espectros de Raman de los diferentes materiales calcinados en los cuales se observan 2 picos principales en 1316 cm^{-1} y en 1588 cm^{-1} , los cuales corresponden a las bandas D y G. La banda G corresponde a la estructura de capas de grafito, mientras que la banda D está relacionada a los defectos cristalinos de la estructura de grafito.

La figura 4 muestra las micrografías del material ZIF-67 sintetizado, en la cual se puede observar la estructura típica de Sodalita del material, se puede observar que el tamaño de partícula es homogéneo y se presenta una estructura bien definida, lo cual sugiere que la síntesis se logró exitosamente.

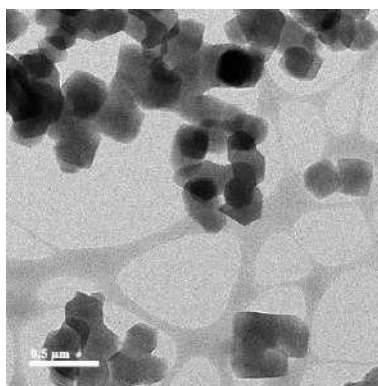


Figura 5. Micrografía ZIF-67.

Tabla 2. Área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro del ZIF-67

Material	Área BET (m^2/g)	Tamaño de poro (nm)	Volumen de poro (cm^3/g)
ZIF-67	1456.501 m^2/g	1.56 nm	0.066 cc/g

En la tabla 2 se puede observar el área superficial específica, tamaño de poro y volumen de poro del ZIF-67, el cual es aproximado al reportado en la literatura.

3.2 Caracterización electroquímica

La tabla 3 muestra el área electro activa de los diferentes materiales, donde se puede observar que el Co-N-C(700) es el que presenta la más alta, seguida por el Co-N-C(500), posteriormente el G-NTC y el ZIF-67/G-NTC y con la menor área al Co-N-C(600).

Tabla 3. Área electro activa de los diferentes materiales

Material	G-NTC	ZIF-67/G-NTC	Co-N-C(500)	Co-N-C(600)	Co-N-C(700)
SA capacitancia	3.89 cm ²	3.75 cm ²	5.3 cm ²	2.4 cm ²	14.86 cm ²

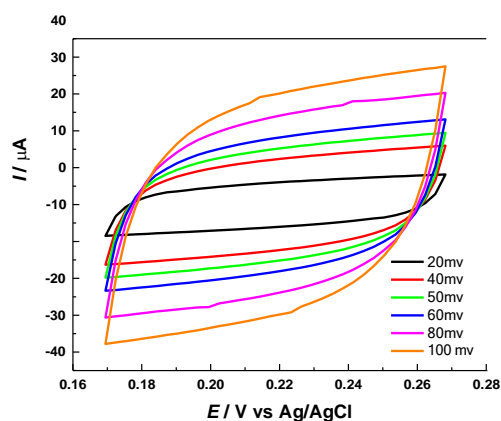


Figura 6. Determinación del área electro activa partir de la capacitancia Co-N-C(700)/G-NTC.

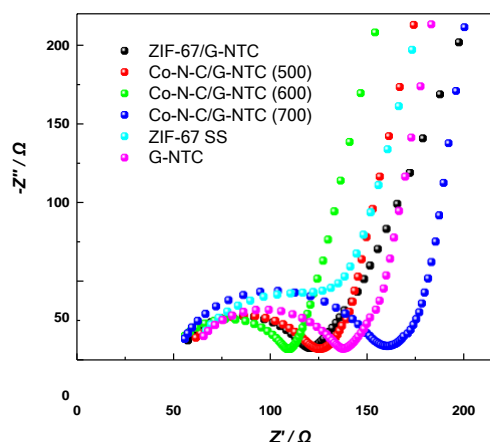


Figura 7. Grafica Nyquist para los diferentes materiales en a solución de PBS con un potencial de -0.2V.

Como se puede observar en la figura 7, la Rtc del Co-N-C/G-NTC(600) es de 109.6 Ω, seguido del ZIF-67/G-NTC en 120.5 Ω, mientras que para Co-N-C/G-NTC(500) es de 125 Ω, posteriormente sigue G-NTC 137.7 Ω, dejando por ultimo a Co-N-C/G-NTC(700).

La figura 8 muestra las voltamperometrias cíclicas (CVs) de G-NTC, ZIF-67/G-NTC, Co-N-C(500)/G-NTC, Co-N-C(600)/G-NTC y Co-N-C(700)/G-NTC en 1XPBS con 40 ppm de H₂O₂. Los picos entre -0.27 V y -0.53 V corresponden a la reacción de reducción de peróxido de Hidrógeno. Aparentemente, el Co-N-C(600)/G-NTC presenta una gran pico de reducción (28.9 mA) sin embargo este se encuentre en -0.53 V, mientras que el Co-N-C(700)/G-NTC presenta en

-0.27 V a 19.3 mA, también se observa el ZIF-67/G-NTC se muestra en -0.27 V con menor corriente(14.8 mA). También se observa que el Co-N-C(500)/G-NTC se encuentra en -0.4 V con una corriente de 15.3 mA. Por último se puede observar como el soporte (G-NTC) se encuentra en -0.28 V con una corriente muy pequeña (5.23 mA), al igual que el ZIF-67 sin soporte el picose encuentra en -0.69 V con una corriente mucho menor al soporte (2.5 mA). Siendo interesantes los materiales Co-N-C(700)/G-NTC y el Co-N-C(500)/G-NTC, ya que se observa la influencia del soporte y el ZIF-67 para la reducción del peróxido siendo muy pequeña la contribución del soporte y el material por sí solo, por lo cual se puede observar que juntos presentan una sinergia dando mejores resultados en la reacción electroquímica.

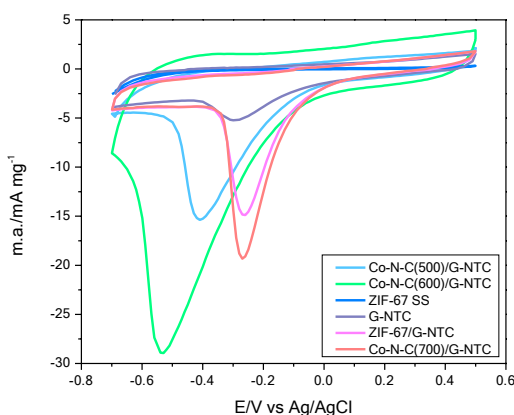
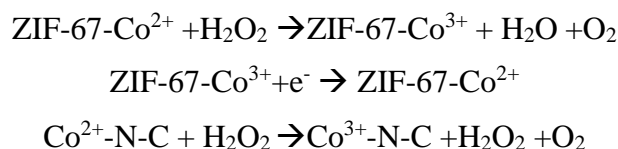
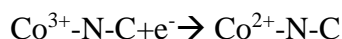


Figura 8. Voltamperometría cíclica Co-N-C(500)/G-NTC, Co-N-C(600)/G-NTC, Co-N-C(700)/G-NTC, ZIF-67/G-NTC, ZIF-67 SS y G-NTC en una solución de 1X PBS con 40 ppm de H₂O₂.

En la figura 9 se observa la CV del Co-N-C(700)/G-NTC en una solución de 1XPBS con las adiciones de 20ppm, 40ppm, 60 ppm, 80 ppm y 100ppm de H₂O₂. Se puede observar como el pico de corriente catódico incrementa linealmente con el aumento de concentración de H₂O₂. Por otra parte, la curva de calibración también demuestra la relación lineal favorable entre el pico corriente catódica y la concentración de H₂O₂. Este resultado revela que el material tiene potencial aplicación como sensor electroquímico. El posible mecanismo de reacción puede ser expresado en las siguientes ecuaciones:





Al principio de la reacción electroquímica, el H_2O_2 es absorbido por los poros de ZIF-67 y para el caso de los Co-N-C se adhiere. Para continuar la reacción, el peróxido de Hidrógeno es reducido a H_2O y O_2 , seguido con la oxidación del ZIF-67- Co^{2+} a ZIF-67- Co^{3+} y del $\text{Co}^{2+}\text{-N-C}$ a $\text{Co}^{3+}\text{-N-C}$. Por último, el $\text{Co}^{3+}\text{-N-C}$ y el ZIF-67- Co^{3+} consiguiendo un electrón del electrodo para regresar a su formar inicial. El soporte G-NTC presente en la superficie del electrodo no solo acelera la velocidad de transferencia del electrón, también trabaja junto al material para lograr la catálisis sinérgica, lo que da como resultado una señal electroquímica amplificada.

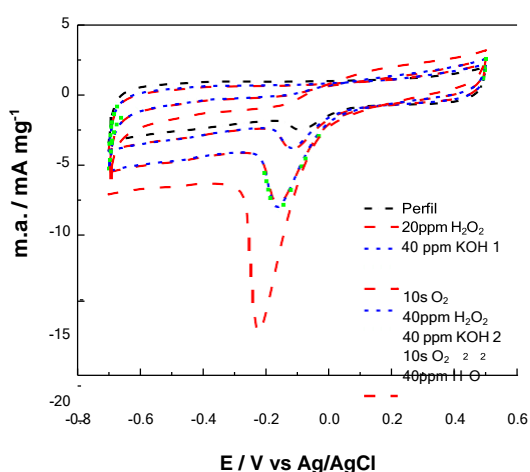


Figura 10. Voltamperometría cíclica del Co-N-C (700)/G-NTC con diferentes adiciones de H_2O_2 , y KOH en 1XPBS.

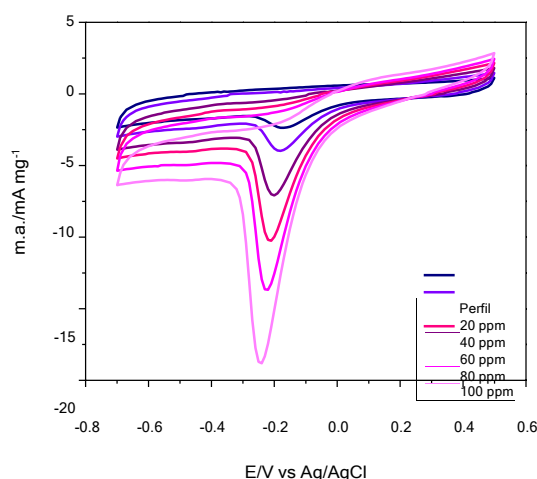


Figura 9. Voltamperometría cíclica del Co-N-C(700)/G-NTC con adiciones de 20 ppm hasta 100 ppm de H_2O_2 .

Las propiedades electro analíticas de los materiales para el H_2O_2 fueron evaluadas por CV. En la figura 10 se observa la CV del Co-N-C(700)/G-NTC con diferentes adiciones de H_2O_2 , KOH, O_2 en una solución de 1XPBS. Al principio se adicionó 20 ppm de H_2O_2 , en donde se puede observar un aumento en la corriente, posteriormente se adicionaron 40 ppm KOH, en esta caso la corriente se mantuvo, seguido por una adición de O_2 bajando la corriente hasta el perfil, se continuo con una adición de H_2O_2 y de igual manera se observa como la corriente aumenta considerablemente, se repitió el orden de las adiciones hasta concluir con una adición de 40 ppm de H_2O_2 ; se puede observar con las diferentes adiciones de H_2O_2 el incremento en la corriente, sin embargo para las adiciones de KOH no se observa un cambio aparente en la corriente, por otro lado, en el caso del O_2 se observa como no hay una influencia ya que la corriente disminuye.

4 CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de la detección de diferentes concentraciones de H₂O₂ con diferentes materiales obtenidos a partir del ZIF-67, con un soporte de G-NTC, los cuales unidos generan una catálisis sinergia ayudando a mejorar la señal de reacción de reducción del peróxido de Hidrógeno. Se sintetizó exitosamente el ZIF-67 y de igual manera se obtuvieron los material carbono mesoporosos dopado con heteroatomos. Todos los materiales exhiben una respuesta electroquímica con las adiciones de H₂O₂. Los resultados mostraron el efecto de los diferentes materiales sumados al soporte, el cual da una mayor señal de pico de reacción, siendo el mejor material el Co-N-C(700)/G-NTC debido a que como se observa en las pruebas de EIS presenta una menor resistencia a la transferencia de carga, lo que provoca una mayor conductividad eléctrica dando como resultado una mayor señal de reacción de reducción.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de Doctorado en electroquímica en el CIDETEQ.

583

6 REFERENCIAS

- Archana, K., Pillai, N. G., Rhee, K. Y., & Asif, A. (2019). Super paramagnetic ZIF-67 metal organic framework nanocomposite. *Composites Part B: Engineering*, 158(September 2018), 384–389. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2018.10.005>
- Fu, Y., Dai, J., Ge, Y., Zhang, Y., Ke, H., & Zhang, W. (2018). A novel non-enzymatic electrochemical hydrogen peroxide sensor based on a metal-organic framework/carbón nanofiber composite. *Molecules*, 23(10). <https://doi.org/10.3390/molecules23102552>
- Gao, Y., Wu, J., Zhang, W., Tan, Y., Gao, J., Zhao, J., & Tang, B. (2014). The calcined zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) under different conditions as electrode for supercapacitor applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 18(11), 3203–3207. <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2578-9>

- Hu, L., Chen, L., Fang, Y., Wang, A., Chen, C., & Yan, Z. (2018). Facile synthesis of zeolitic imidazolate framework-8 (ZIF-8) by forming imidazole-based deep eutectic solvent. *Microporous and Mesoporous Materials*, 268(March), 207–215.
<https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2018.04.039>
- Hu, Y., Hojamberdiev, M., & Geng, D. (2021). Recent advances in enzyme-free electrochemical hydrogen peroxide sensors based on carbón hybrid nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry C*, 9(22), 6970–6990. <https://doi.org/10.1039/d1tc01053k>
- Khan, A., Ali, M., Ilyas, A., Naik, P., Vankelecom, I. F. J., Gilani, M. A., Bilad, M. R., Sajjad, Z., & Khan, A. L. (2018). ZIF-67 filled PDMS mixed matrix membranes for recovery of ethanol via pervaporation. *Separation and Purification Technology*, 206(April), 50–58.
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2018.05.055>
- Öztürk, Z., Filez, M., & Weckhuysen, B. M. (2017). Decoding Nucleation and Growth of Zeolitic Imidazolate Framework Thin Films with Atomic Force Microscopy and Vibrational Spectroscopy. *Chemistry - A European Journal*, 23(45), 10915–10924.
<https://doi.org/10.1002/chem.201702130>
- Shen, B., Wang, Y., Wang, X., Amal, F. E., Zhu, L., & Jiang, L. (2022). A Cruciform Petal-like (ZIF-8) with Bactericidal Activity against Foodborne Gram-Positive Bacteria for Antibacterial Food Packaging.
- Tatykayev, B., Donat, F., Alem, H., Balan, L., Medjahdi, G., Uralbekov, B., & Schneider, R. (2017). Synthesis of core/shell ZnO/RGO nanoparticles by calcination of ZIF-8/RGO composites and their photocatalytic activity. *ACS Omega*, 2(8), 4946–4954.
<https://doi.org/10.1021/acsomega.7b00673>

FUNCIONALIZACIÓN DE NANOFIBRAS MEDIANTE LA ELECTROPOLIMERIZACIÓN IN SITU DE PPy Y PEDOT PARA LA OBTENCIÓN DE MICROARQUITECTURAS ELECTROACTIVAS

A. Pérez Nava¹, B. A. Frontana Uribe¹, J. B. González Campos^{2*}

¹IQ, Universidad Nacional Autónoma de México, Circuito Exterior s/n, Circuito de la
Investigación Científica, C. U., 04510, CDMX, Méx.

²IIQB, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Fco. J. Mujica s/n, C. U., 58060,
Morelia, Mich. Méx.

E-mail: bafrontu@unam.mx

RESUMEN

La obtención de nanomateriales basados en polímeros conductores (CPs) es altamente deseable para aplicaciones tecnológicas y biomédicas. Sin embargo, el procesamiento de los CPs es limitado por la solubilidad que éstos presentan. Los métodos de electropolimerización presentan como principales ventajas el control de la morfología y espesor de las películas de CPs mediante el control de las condiciones de polimerización, y la deposición simultánea de la película del CPs. El uso de electrodos modificados con colecciones de nanofibras pueden ser empleadas como plantillas que induzcan la deposición de los polímeros conductores desde etapas tempranas de polimerización. El presente trabajo aborda la obtención de microentornos de polipirrol (PPy) y poli(3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) sobre electrodos de ITO modificados con nanofibras de alcohol polivinílico (PVA).

585

Palabras Clave: Polipirrol, Poly(3,4-etilendioxitiofeno), nanofibras, nanocompuestos.

1. INTRODUCCIÓN

Desde su descubrimiento, los CPs han sido ampliamente valorados en el desarrollo de todo tipo de aplicaciones tecnológicas. Este hecho es debido en gran medida a su característica única, de que, a pesar de ser materiales orgánicos, tienen la habilidad de llevar a cabo el fenómeno de conductividad eléctrica [1]. Las peculiares propiedades eléctricas y ópticas de los CPs hacen deseable la construcción de sus micro y nanoestructuras; no obstante, el procesamiento post-síntesis de polímeros como el PPy y PEDOT está restringido por su limitado por su pobre solubilidad. Si bien, la incorporación a otras matrices poliméricas da lugar a materiales conductores como películas flexibles e hidrogeles conductores, el control de microentornos nanométricos puede realizarse de manera eficaz empleando sustratos (conformados por fibras o esferas nanométricas) como plantillas duras en aras de inducir la organización microestructural durante la etapa de electropolimerización. [2, 3] En este sentido, el método de electropolimerización presenta como principal ventaja, respecto a la polimerización química, la deposición simultánea de los polímeros conductores con alta conductividad y pureza. [4] El uso de electrodos modificados con sustratos microestructurados en procesos de electropolimerización pueden generar sustratos de organización nanométrica y morfología controlada. Bajo esta premisa, la presente contribución aborda la construcción de sustratos porosos nanoestructurados de PPy y PEDOT empleando electrodos de ITO modificados con colecciones de nanofibras de alcohol polivinílico.

586

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Electrohilado*

La modificación de los electrodos de ITO se realizó mediante el método de electrohilado. Para la obtención de los electrodos modificados ITO/NF-PVA se realizó la deposición directa de las NF-PVA empleando los electrodos de ITO como colectores. La obtención de las NF-PVA se realizó electrohilando disoluciones acuosas de PVA (8 % p/v) y siguiendo parámetros previamente reportados [5].

2.2. *Funcionalización de las nanofibras mediante electropolimerización/deposición de CPs*

La funcionalización de las NF-PVA depositadas en electrodos de ITO se llevó a cabo mediante la electropolimerización y deposición de los polímeros conductores PPy y PEDOT. El

proceso de electropolimerización tanto de PPy como de PEDOT se realizó potenciodinámicamente empleando una celda de tres electrodos y bajo el esquema de reacción de la Figura 1, siguiendo parámetros establecidos previamente en el grupo de trabajo [4].

El proceso de funcionalización de las NF-PVA, mediante la electropolimerización directa, se ha monitoreado mediante voltametría cíclica.

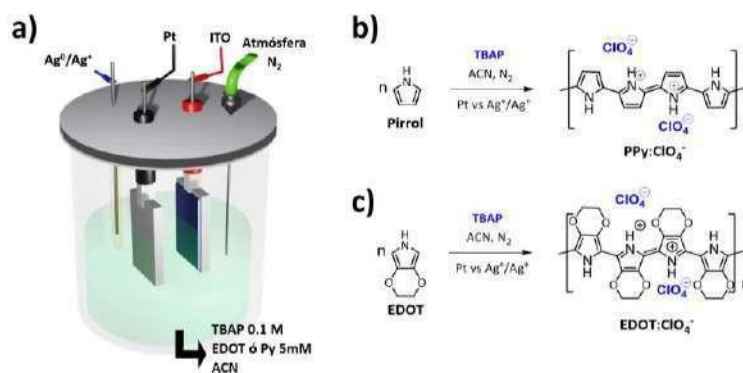


Figura 1. a) Diagrama de la celda de tres electrodos empleada para las reacciones de electropolimerización de b) pirrol y c) EDOT.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Mediante el electrohilado de las disoluciones acuosas de PVA se obtuvieron las nanoestructuras de la Figura 2a-2d. Idealmente, la calidad de las colecciones de nanofibras está definida por la formación de estructuras de diámetros uniformes, libres de defectos y con alta porosidad; tales características fueron obtenidas sobre electrodos de ITO empleando un flujo de 300 $\mu\text{L/h}$ (Figura 2d). Estas colecciones de NF-PVA depositadas sobre los electrodos de ITO presentan diámetros de $107.8 \pm 15 \text{ nm}$, atributos comparables con las colecciones de NF-PVA obtenidas mediante el procedimiento estándar de electrohilado (Figura 2e).

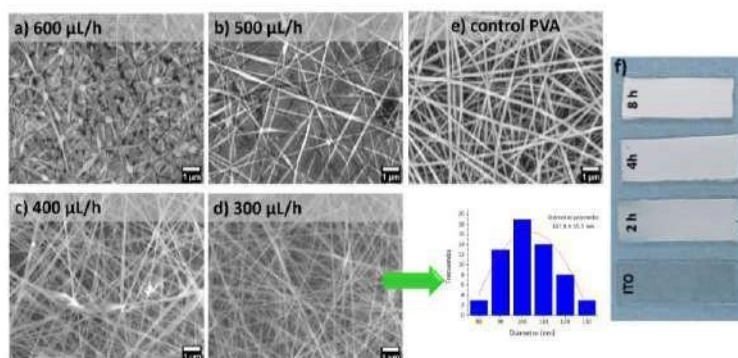


Figura 2. a)-d) Micrografías de FE-SEM de las colecciones de NF-PVA colectadas en electrodos de ITO a diferente velocidad de flujo, e) colección de NF-PVA control obtenidas en el colector estándar y f) fotografías de los electrodos de ITO modificados con NF-PVA obtenidas a distintos tiempos de electrohilado.

A partir del control de tiempo de electrohilado se obtuvieron los electrodos modificados ITO/NF-PVA con espesor variable, su aspecto macroscópico se muestra en la Figura 2f. Las polimerizaciones, monitoreadas vía voltametría cíclica permitieron la obtención de películas de PEDOT:ClO₄⁻ y PPy:ClO₄⁻ sobre los electrodos de ITO, los voltamperogramas respectivos se muestran en las Figuras 3a y 3b; a partir de estos experimentos se extrapolaron las condiciones de electropolimerización para la obtención de los compósitos NF-PVA/PEDOT:ClO₄⁻ y NF-PVA/PPy:ClO₄⁻, cuyos voltamperogramas se muestran en las Figuras 3c y 3d. En los voltamperogramas de ambos compósitos se aprecia la disminución en la corriente, de la señal de oxidación de los polímeros PPy y PEDOT, conforme aumenta el tiempo de electrohilado.

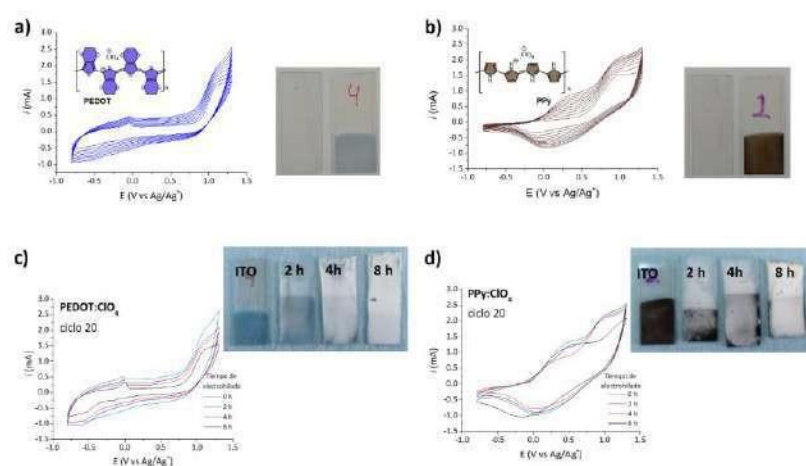


Figura 3. Figura 6. Voltamperogramas del proceso de polimerización de a) PEDOT y b) PPy sobre electrodos de ITO; c) PEDOT y d) PPy sobre electrodos de ITO modificados con NF-PVA y fotografías de los electrodos modificados.

Macroscópicamente, los electrodos modificados (fotografías de las Figuras 3c y 3d) muestran tonalidades diferentes dependiendo el tiempo de electrohilado, este hecho puede asociarse con la construcción de estructuras conductoras, de PPy y PEDOT, en la matriz tridimensional conformada por las NF-PVA.

Estructuralmente, la polimerización directa de PPy y PEDOT sobre los electrodos modificados ITO/NF-PVA da lugar a microentornos nanométricos de organización controlada (Figuras 4a y 4b), que conservan la morfología deseable de las colecciones de nanofibras. El proceso de funcionalización queda de manifiesto al comparar la superficie de las nanofibras de los compósitos NF-PVA/PPy:ClO₄⁻ (Figura 4a) y NF-PVA/PEDOT:ClO₄⁻ (Figura 4b) con la morfología nativa de las NF-PVA (Figura 4c). La morfología de las películas de PPy:ClO₄⁻ (Figura 4d) y PEDOT:ClO₄⁻ (Figura 4e) obtenidas en los electrodos de ITO sin modificar

demuestran la eficacia del uso de NF-PVA como inductores de la organización durante la electropolimerización.

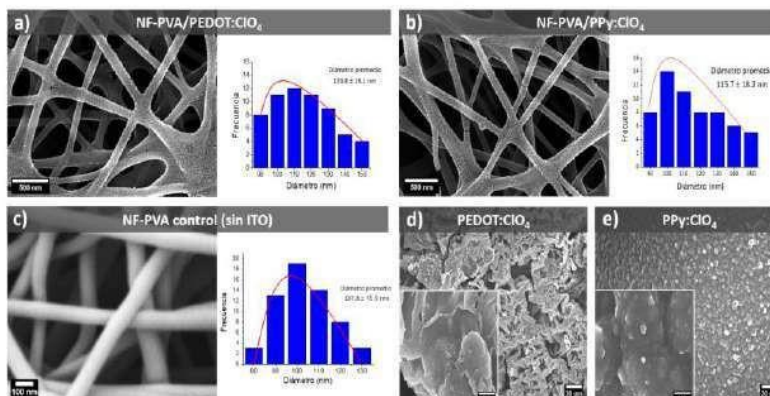


Figura 4. Micrográficas de a) NF-PVA/PEDOT:ClO₄⁻ y b) NF-PVA/PPy:ClO₄⁻, obtenidas mediante polimerización directa sobre electrodos de ITO modificados con NF-PVA y c) colecciones de NF-PVA control; películas obtenidas de d) PEDOT:ClO₄⁻ y e) PPy:ClO₄⁻ sobre ITO.

El proceso de funcionalización también repercute en el comportamiento mecánico de los materiales, los valores de rendimiento mecánico se resumen en la Figura 5. En concordancia con las curvas de tensión/deformación de la Figura 5 se observa que, en ambos casos, la incorporación de PEDOT:ClO₄⁻ y PPy:ClO₄⁻ son materiales menos flexibles que la matriz de NF-PVA sin modificar. No obstante, el compuesto PPy:ClO₄⁻ presenta mayores valores de tensión de rotura, esfuerzo último de tensión y elongación a la fractura en comparación con el compuesto PEDOT:ClO₄⁻ y la propia matriz de NF-PVA nativa.

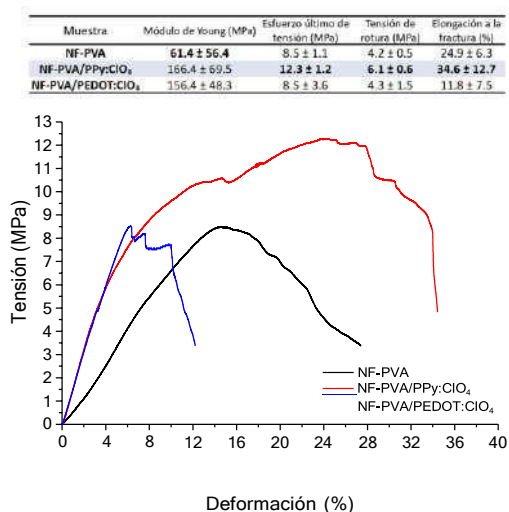


Figura 5. Propiedades mecánicas de los compósitos NF-PVA/PEDOT:ClO₄⁻, NF-PVA/PPy:ClO₄⁻ y del material base NF-PVA sin funcionalizar y curvas de tensión/deformación (n=3).

4. CONCLUSIONES

La electropolimerización *in situ* sobre electrodos de ITO modificados con NF-PVA permite la obtención de microentornos con organización controlada. Las microestructuras obtenidas poseen potencial para el desarrollo de aplicaciones avanzadas de los polímeros conductores.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento a través del proyecto PAPIIT IN208919 y la beca de Posdoctorado (CVU 593576).

6. REFERENCIAS

- [1] J. G. Ibañez, M. E. Rincón, S. Gutierrez-Granados, M. Chahma, O. A. Jaramillo-Quintero and B. A. Frontana-Uribe, *Chem. Rev.*, **118**, 4731 (2018).
- [2] K. Krukiewicz, B. Gniazdowska, T. Jarosz, A.P. Herman, S. Boncel, and R. Turczyn, *Synth. Met.*, **249** 52 (2019).
- [3] M.R. Abidian, D.-H. Kim, D. C. Martin, *Adv. Mater.* **18**, 405 (2006).
- [4] A. U. Palma-Cando, B. A. Frontana-Uribe, J. L. Maldonado & M. R. Hernández, *Procedia Chem.*, **12**, 92-99 (2014).
- [5] A. Pérez-Nava, A., J. D. Mota-Morales, Z. Y. García-Carvajal, S. E. Herrera-Rodríguez, G. Arrevillaga-Boni, C. L. Azanza-Ricardo, M. O. Vázquez-Lepe and J. B. Gonzalez-Campos, *Fibers Polym.*, **19** (1), 156 (2018).

ANÁLISIS SUPERFICIAL MEDIANTE EIS DE GALENA EXPUESTA A IONES TÍPICAMENTE PRESENTES EN SISTEMAS DE FLOTACIÓN

N. Castillo Magallanes¹, I. Rodríguez^{1,2}, R. Cruz^{1,2}, I. Lázaro^{1,2*}

¹Facultad de ingeniería, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

²Instituto de metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

E-mail: A260916@alumnos.uaslp.mx

RESUMEN

Durante el proceso de flotación de galena, la adsorción en su superficie de colectores como xantato y depresores como dextrina, se ve afectada por la composición química del agua empleada. Para evaluar los cambios superficiales que afectan dicha adsorción, se realizó un estudio empleando muestras de agua con distinta calidad química, las cuales fueron preparadas en laboratorio e incluían a los iones más comúnmente encontrados en aguas de proceso; tales como calcio, magnesio, sulfato, nitrato y cloruro. Mediante mediciones de potencial a circuito abierto, espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés) y mediciones de ángulo de contacto, se clasificaron en dos grupos los efectos de las sales empleadas. El grupo 1 corresponde a aquellas sales (NaCl, Na₂SO₄ y MgSO₄) que mejoran la funcionalidad del xantato, lo cual se infirió por una mayor cantidad de colector adsorbida y valores de capacitancia menores. Mientras que el grupo 2 incluye a las sales que afectaron negativamente la funcionalidad del xantato (CaCl₂, Ca(OH)₂, CaSO₄, MgCl₂ y NaNO₃). Además, se encontró que los iones divalentes, Ca²⁺ y Mg²⁺ aumentan la adsorción de dextrina y disminuyen la adsorción de xantato. El circuito equivalente propuesto tiene correlación con las mediciones de ángulo de contacto y con las pruebas de adsorción, por lo que resulta ser adecuado para evaluar distintas calidades de agua.

Palabras Clave: EIS, xantato, dextrina, adsorción, galena.

1. INTRODUCCIÓN

La galena (PbS) principal fuente de plomo es un mineral que se concentra mediante la técnica de flotación, aprovechando sus características hidrofóbicas. En el procesamiento de minerales la galena puede ser flotada o deprimida según se requiera separar de algún mineral en específico. Para aumentar o disminuir la hidrofobicidad de la galena se emplean colectores y depresores, respectivamente [1]. El colector más utilizado en la flotación espumante de galena es el xantato [1,2]; mientras que, cuando se requiere que no flote se usa dicromato de potasio ($K_2Cr_2O_7$), ya que genera su oxidación y con ello su depresión [3]. Debido a la toxicidad del $K_2Cr_2O_7$, se buscan alternativas con otras sustancias depresoras menos tóxicas, como lo es la dextrina.

La calidad del agua es un factor importante en el proceso de flotación espumante de galena, ya que afecta la funcionalidad de colectores y depresores. Así, se ha encontrado que hay un efecto negativo de iones como Ca^{2+} , Mg^{2+} y SO_4^{2-} [4-7] en la flotación del mineral. Sin embargo, no hay un consenso respecto a los fenómenos interfaciales que se presentan, los cuales son relevantes para el control del proceso de flotación.

En la literatura existen estudios de la adsorción de xantato en PbS [8, 9] pero pocos involucran el efecto de la calidad de agua [10]. En el caso de la dextrina, aunque se ha propuesto que su adsorción en minerales sulfurosos, como la galena, es mediante la presencia de hidróxidos metálicos en la superficie [11-14], es necesario tener mayor conocimiento de las interacciones que ocurren en la interfase solución-mineral a distintas calidades de agua, para con ello mejorar la separación de galena en procesos de flotación usando dicho depresor.

Para caracterizar procesos interfaciales de manera *in situ*, se recomienda el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). Aunque esta técnica ha sido utilizada para evaluar la adsorción de colectores tipo xantato en galena [15-17], no hay reportes de su uso para evaluar depresores en la flotación de galena y tampoco de estudios enfocados a evaluar el efecto de distintas calidades de agua.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de agua con distinta calidad química

Se utilizaron reactivos de grado analítico y agua desionizada (18 M Ω) para preparar las soluciones. La cantidad y tipo de iones en solución se definieron con base en el análisis químico de una muestra de agua de proceso de una operación minera (Charcas, San Luis Potosí). Los iones que se encontraron en mayor cantidad fueron el Ca²⁺ y el SO₄²⁻, también se encontraron iones como Na⁺, Mg²⁺, Cl⁻ y NO₃⁻, por lo que se tomó la decisión de realizar combinaciones que no modificaran significativamente la fuerza iónica de la solución. Así entonces, las pruebas se realizaron a un pH constante de 9 con iones disueltos en un electrolito de tetraborato de sodio (Jalmek) 0.05 M que se usó como sistema referencia.

En la mayoría de los casos se trabajó con las concentraciones máximas del ion en específico, tabla I.

Tabla I. Soluciones preparadas para obtener concentraciones específicas de iones disueltos en solución de referencia (tetraborato de sodio 0.05 M) a temperatura de 28°C

Solución	Concentración catión/ppm	Concentración anión/ppm	Fuerza iónica [M]
NaCl	200	105	0.16
CaCl ₂	114	200	0.16
MgCl ₂	100	292	0.16
MgSO ₄	50	146	0.16
CaSO ₄	100	480	0.17
Na ₂ SO ₄	575	1200	0.19
NaNO ₃	147	400	0.16
Ca(OH) ₂	500	425	0.19

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron con un sistema electroquímico convencional de tres electrodos, en una celda fabricada de vidrio con capacidad de 100 mL. La temperatura de trabajo se controló en 28°C por medio de un baño con termostato y recirculación. Todas las mediciones electroquímicas (OCP, EIS) se realizaron usando electrodos de galena, que se describen en la siguiente sección. Asimismo, se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo

de calomel como referencia. Todos los valores de potencial se reportan con respecto al electrodo estándar de hidrógeno.

Las mediciones de impedancia electroquímica se realizaron después de estabilizar el electrodo durante una hora en cada solución evaluada. Se estudio un rango de frecuencias de 10,000 Hz a 0.01 Hz, con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década. Antes de cada medición el electrodo se pulió y se dejó estabilizar en solución. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante circuitos equivalentes utilizando el software ZView2.

2.2.2. *Preparación de Electroodos*

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de PbS con un área expuesta de 0.25 cm². El electrodo se fabricó a partir de una muestra mineral pura, esta se cortó en forma de cilindro y se lijaron ambas caras. En una cara del electrodo se realizó un recubrimiento de cobre para mejorar la distribución de corriente a través del electrodo y en esta misma cara el contacto eléctrico se hizo con se fijó un alambre de cobre adherido con pegamento de plata, dicho arreglo se encapsuló con resina epoxica (Alfa Aesar®). Antes de cada prueba la superficie expuesta del electrodo se renovaba por desbaste usando lija de carburo de silicio no. 1200.

2.3. Pruebas de adsorción

Para cuantificar la cantidad de xantato etílico de sodio (colector) y dextrina (depresor) adsorbidos en galena a diferentes tiempos, se determinó la cantidad remanente de estos reactivos en solución, después de poner en contacto una muestra de 0.5g de mineral particulado con 50 mL de muestra de agua con concentraciones de 40 ppm de xantato y dextrina respectivamente. Lo anterior, se realizó mediante cálculos de concentración a partir de mediciones de la longitud de onda característica de xantato, 301 nm [10] y dextrina 279 nm [18], con lo cual además se estableció una curva de calibración. Después, se realizó un seguimiento del experimento capturando datos del cambio de concentración en intervalos de 1 minuto. Para estas mediciones se utilizó un equipo de espectroscopía UV-vis modelo Thermo Scientific Genesys 10S. Experimentalmente se estableció que el tiempo máximo de adsorción era de 30 minutos.

2.4. Pruebas de ángulo de contacto

Se utilizó un goniómetro marca RAME HART modelo 90, el cual emplea el método de la gota sésil. Para medir el ángulo de contacto se empleó una muestra de galena en forma de disco montada en resina. El procedimiento consiste en pulir la superficie mineral y colocar una gota de solución sobre la superficie. Después mediante una cámara de alta resolución se toma una fotografía de la gota sobre la superficie y posteriormente se mide el ángulo de contacto mediante el software DROPimage CA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

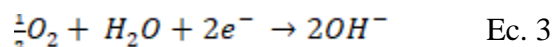
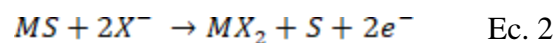
3.1. Mediciones de potencial a circuito abierto

La figura 1 muestra los distintos potenciales a circuito abierto, OCP, que se obtuvieron para el electrodo de galena a una hora de contacto con las soluciones problema de la tabla 1. La etiqueta Ga se utiliza para indicar que se trata de galena en el sistema de referencia. Las barras azules representan el efecto de las sales individuales, la adición de 40 ppm de dextrina se muestra con las barras naranjas mientras que las barras grises representan la adición de 40 ppm de xantato. Cabe mencionar que después de 30 minutos de medición los potenciales registrados eran casi constantes, pero para fines de estabilidad las mediciones se realizaron durante 1 hora.

Con la finalidad de resaltar los efectos de las sales, estas se organizaron en dos grupos, las sales donde el efecto del xantato es mayor (grupo 1, figura 1), y las sales donde el efecto de la dextrina es mayor (grupo 2, figura 1). Como observación general, las barras azules indican que agregar sales genera un cambio leve en el potencial, con excepción de Na_2SO_4 , el cual presentó el valor más bajo de potencial, lo que podría indicar la formación de PbSO_4 sobre la superficie de la galena [19].

En el grupo 1 los OCP alcanzados con el xantato, barras grises, disminuyeron a la mitad con respecto al valor de PbS en el sistema de referencia (Ga barra azul), esto se atribuye a la adsorción de xantato en forma de una monocapa de PbX_2 sobre la galena, la cual disminuye el OCP [8, 9]. En este sentido, la presencia de NaCl y Na_2SO_4 no afectan el OCP de galena alcanzado con xantato, barra gris Ga. Cabe señalar que la adición de MgSO_4 genera mayores OCP para todas las condiciones evaluadas.

Los colectores xantato, son agentes reductores que se adsorben en la galena y otros sulfuros, produciendo superficies hidrofóbicas mediante las siguientes reacciones:



En donde:

MS, representa al sulfuro mineral, MX_2 el xantato metálico, X^- el ion xantato, X_{ads} el xantato adsorbido y S azufre elemental o polisulfuro.

Por otra parte, en el grupo 2 se observan las sales que más afectan el OCP del mineral con xantato, estas son todas las especies de calcio, así como $MgCl_2$ y $NaNO_3$ por lo que se puede inferir que estas sales interfieren con la adsorción del xantato.

Al igual que con xantato, cuando se agrega dextrina a las soluciones, el OCP tiende a disminuir con respecto al sistema de referencia, barras naranjas. Los valores de OCP que se destacan son el obtenido con Na_2SO_4 que fue el más bajo y el más alto medido fue con $CaSO_4$. A diferencia del grupo 1, en el grupo 2 los OCP disminuyen más con la dextrina con respecto al xantato para cada sal adicionada, solo con $CaSO_4$ no se observa esta tendencia.

En la literatura se ha sugerido que la adsorción de polisacáridos como la dextrina, ocurre por fisisorción en la superficie mineral [20, 21], pero algunos autores han sugerido la formación de un compuesto organometálico [22] y complejos hidroximetálicos [12, 23], en este sentido estos compuestos podrían ser la razón de la disminución del OCP.

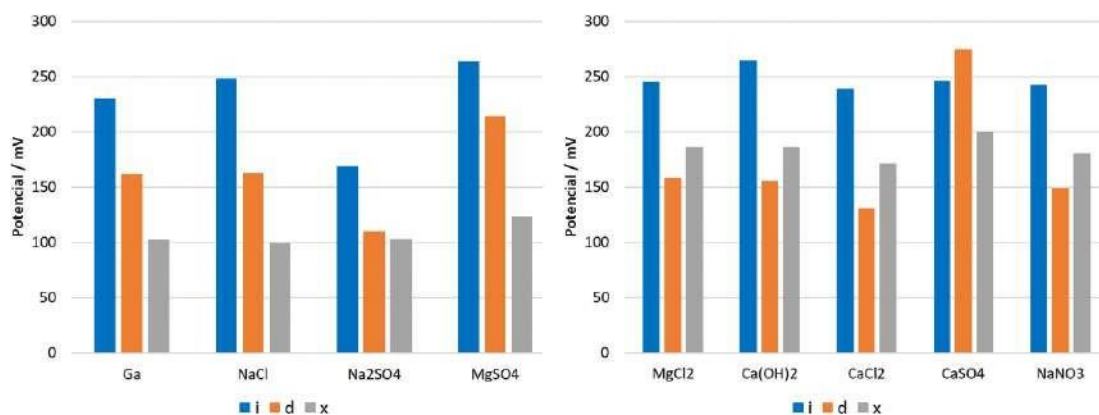


Figura 1. Mediciones de OCP para un electrodo de PbS interactuando con soluciones que contienen solo los iones de las sales indicadas (i), adición de dextrina (d), adición de xantato (x). Grupo 1 (izquierda) mayor efecto de xantato. Grupo 2 (derecha) mayor efecto de dextrina.

3.2. Resultados y análisis de EIS

En la Figura 2 se presentan los diagramas de Nyquist que se obtuvieron con las soluciones de la tabla 1. Como se puede observar, solo en dos casos las impedancias fueron mayores al resto y corresponde a las pruebas con Na₂SO₄ y Ca(OH)₂. El que estos dos sistemas destaquen de los demás justifica por qué se han estudiado más que otros iones, en donde generalmente se le atribuyen efectos negativos debido a su adsorción sobre la superficie de galena [4-7].

Para la mayoría de las sales adicionadas la forma de los espectros es bastante similar, en las altas frecuencias se observa un primer bucle capacitivo, lo cual se asocia a procesos de transferencia de carga [16], después de este bucle sigue una línea con pendiente positiva que está asociada a procesos de difusión en el electrodo [17].

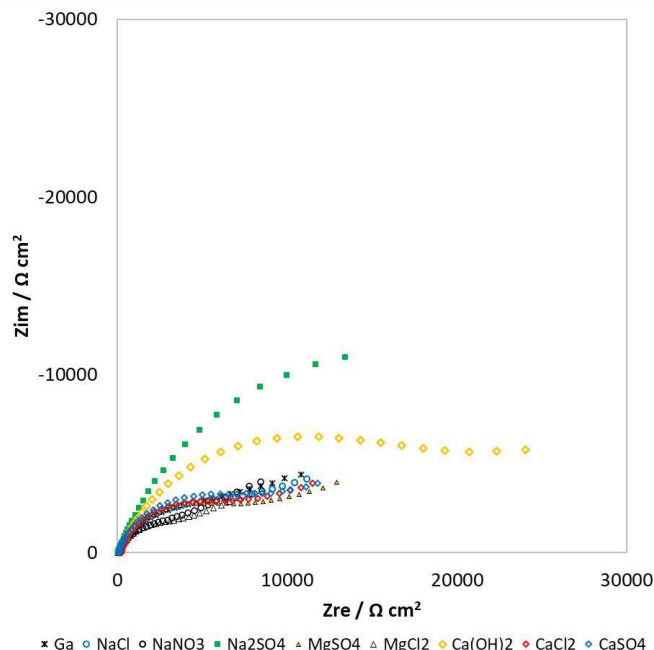


Figura 2. Diagrama de Nyquist para electrodo de PbS utilizando las sales de la tabla 1.

En la figura 3 se muestra el efecto de adición de dextrina, que resulta en la formación de una capa adicional que incrementa la impedancia global de todos los sistemas, este efecto ya ha sido observado con carboximetilcelulosa, un polisacárido similar a la dextrina [24]; sin embargo, no hay reportes de las implicaciones que se derivan de este comportamiento. El incremento de las impedancias globales está relacionado con los valores de OCP de la figura 1, en donde todos los OCP disminuyen, con excepción del registrado con la sal de CaSO_4 .

De hecho, de los espectros de la figura 3, el de CaSO_4 es el que presenta menor impedancia, y en términos de magnitud se acerca a los resultados de la figura 2, por lo que se puede inferir que esta sal compite con la adsorción de dextrina. También cabe resaltar que los espectros de mayor impedancia; es decir, los correspondientes a Na_2SO_4 y CaCl_2 son los que presentan OCP menos positivos.

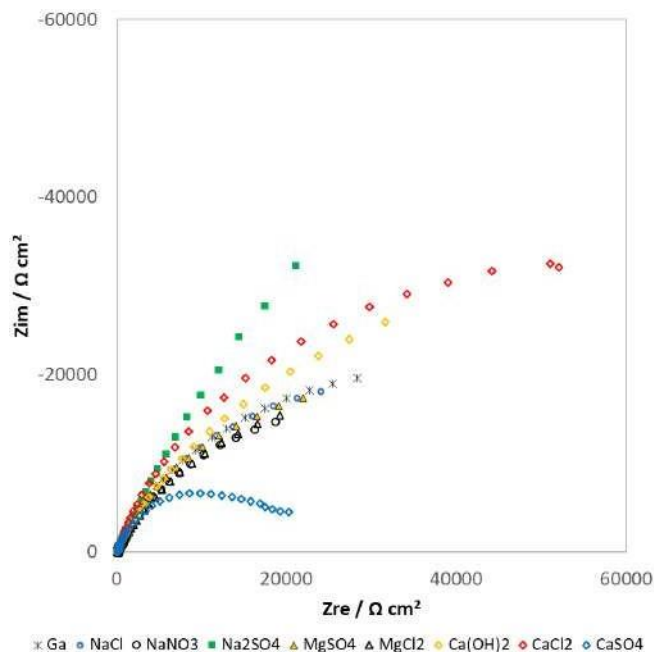


Figura 3. Diagrama de Nyquist para electrodo de PbS utilizando las sales de la tabla 1 con la adición de 40 ppm de dextrina.

En la figura 4 se observa que hay dos tipos de espectros en presencia de xantato, en soluciones con y sin adición de sales, los cuales coinciden con los grupos descritos en la figura 1. En el grupo 1 se encuentran las sales que incrementan la impedancia: Na_2SO_4 , MgSO_4 y NaCl , mientras que en el grupo 2, las que la disminuyen, Ca(OH)_2 , CaCl_2 , CaSO_4 y NaNO_3 .

Las diferentes formas de los espectros se atribuyen a la formación de dos distintas superficies que mejoran la hidrofobicidad del mineral en el caso del grupo 1, mientras que en el grupo 2 los iones compiten por los sitios de adsorción de PbS, provocando una menor impedancia e hidrofobicidad. Evidencias de esto se presentan en la siguiente sección.

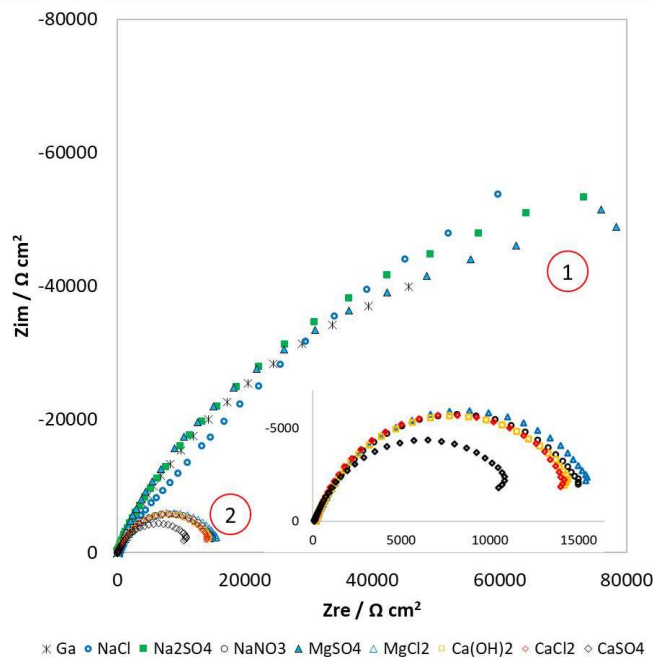


Figura 4. Diagrama de Nyquist para electrodo de PbS utilizando las sales de la tabla 1 con la adición de 40 ppm de xantato.

Todos los espectros se ajustaron al circuito equivalente, CE, de la figura 5, este circuito es el mismo que propusieron Ndzebet y col. [17] y similar al propuesto por Pauporte y Schuhmann [16] para sistemas de PbS-xantato a pH de 9. En el circuito propuesto, las resistencias R_s y R_{tc} , representan la resistencia de la solución y la resistencia a la transferencia de carga, respectivamente.

El parámetro C_1 representa la capacitancia de la doble capa eléctrica, mientras que C_2 representa la capacitancia de adsorción y W es un elemento de Warburg, que en este caso se atribuye a las distintas movilidades de los portadores de carga [25].

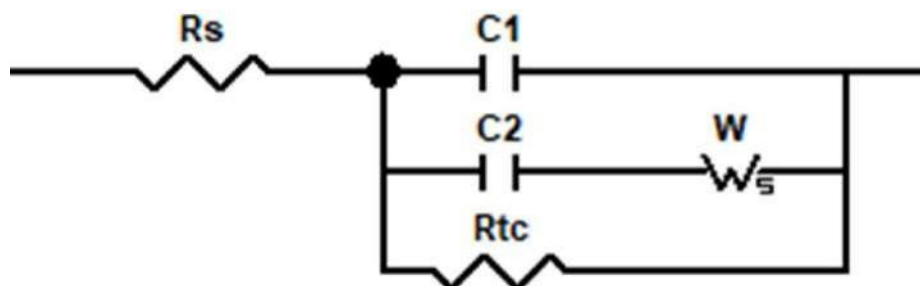


Figura 5. Circuito equivalente propuesto para todos los sistemas de PbS

Los ajustes de los espectros con el CE propuesto mostraron un buen ajuste estadístico con una χ^2 en el orden de 1×10^{-3} , los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.

Tabla II. Parámetros eléctricos obtenidos a partir de la evaluación del CE propuesto

Solucion	R_s (Ωcm^2)			C1 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)			C2 ($\mu\text{F cm}^{-2}$)			W ($\mu\text{F s}^{0.5} \text{cm}^{-2}$)			R_{te} ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)		
	i	d	x	i	d	X	i	d	x	i	d	x	i	d	x
Ga	63	78	95	27.8	27.4	13.1	392	183	136	7.4	12.8	14.7	12.2	45.0	84.7
NaCl	76	129	108	18.9	36.9	5.4	352	251	113	9.1	10.9	23.5	12.5	41.8	119.2
MgSO₄	124	168	155	7.6	44.7	8.9	249	287	60	12.7	9.7	28.0	13.4	39.7	109.8
Na₂SO₄	79	125	77	66.2	29.5	8.5	467	300	73	5.5	7.7	23.9	25.9	84.9	112.8
Ca(OH)₂	118	84	139	9.2	22.5	5.9	105	201	44	12.1	12.9	6.2	21.9	57.9	14.5
CaCl₂	213	185	98	26.3	18.5	5.7	326	96	46	10.6	31.2	4.3	12.4	81.2	14.2
CaSO₄	92	120	74	23.1	23.1	10.0	319	99	76	12.0	15.5	4.9	13.2	19.8	11.2
MgCl₂	146	160	161	22.0	34.5	5.7	522	367	46	5.7	8.3	6.7	9.5	36.1	15.5
NaNO₃	93	141	153	28.9	45.8	4.8	562	339	41	5.0	7.8	5.8	9.9	33.4	14.8

La capacitancia de la doble capa eléctrica para el electrodo de PbS, C1, registra un valor de $27.8 \mu\text{F cm}^{-2}$, pero se sabe que este valor es afectado por la adsorción de iones y otras especies [25, 26], en este caso se observó que C1 registra valores más bajos cuando se usa xantato que cuando se usa dextrina. Por otro lado, se observó que cuando se usa xantato la capacitancia decrece por efecto de los iones presentes, por lo que se puede decir que las sales compiten con la adsorción de xantato. La disminución de la capacitancia cuando se adsorbe xantato también se ha reportado para otro tipo de electrodos minerales [27] en donde se reporta el crecimiento de una nueva capa superficial continua de dixantogeno como la mostrada en la Ec. 2.

El valor más alto de C1 se obtiene con la sal Na_2SO_4 , que puede deberse a que la adsorción de iones sulfato en medio alcalino está acompañada por moléculas de agua que aumentan la capacitancia de la doble capa eléctrica [28].

En este sentido, es interesante observar que los valores de C1 con dextrina, con excepción de las sales de calcio tienden a aumentar, lo mismo se observó en sistemas de PbS con carboximetilcelulosa [24], pero no se profundizó en las causas de este fenómeno. Una posible explicación del aumento de la capacitancia al usar dextrina es que ésta también adsorbe moléculas de agua, cuyo movimiento mejora la conductividad eléctrica [29]. En estudios de

impedancia de recubrimientos con polímeros orgánicos también se ha observado que las moléculas de agua aumentan el valor de la capacitancia [30].

Asimismo, los resultados más bajos de C1 para la dextrina son los obtenidos con las sales de calcio, esto indica una mayor adsorción de dextrina debido a la formación de complejos de calcio sobre la superficie del PbS [12].

En la capacitancia de adsorción, C2, se observa una tendencia $i > d > x$, solo dos sales no se ajustan a este criterio: $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y MgSO_4 . Considerando que la capacitancia es inversamente proporcional al grosor de las capas formadas, en este sentido la dextrina es una molécula de mayor tamaño que el xantato pero su estructura es más ramificada [1, 2, 29] es decir es una estructura que forma porosidad y por lo tanto aumentaría la capacitancia [31]. Asimismo, C2 como se observa más adelante está relacionado con la hidrofobicidad del mineral.

Las resistencias de Warburg y las R_{tc} son los parámetros que concuerdan con las mediciones de OCP. Para las sales del grupo 1, W y R_{tc} , son mayores cuando se agrega xantato, mientras que en el grupo 2 son mayores cuando se agrega dextrina.

3.3. Pruebas de adsorción y ángulo de contacto

La figura 6 muestra la medición de ángulo de contacto que se obtuvieron con los sistemas evaluados. Considerando el sistema de referencia Ga, barra azul, se puede observar que en todos los sistemas hay una disminución de la hidrofobicidad del mineral, cuando se agrega cualquier sal, con respecto a la solución de boratos.

Al agregar xantato en la superficie mineral, barras grises, el ángulo de contacto aumenta, pero los menores aumentos son para las especies de calcio, especialmente CaSO_4 . Asimismo, el efecto de la dextrina en la PbS, barra naranja Ga, se ve disminuido en todos los casos, ya que aumenta el valor del ángulo de contacto cuando se agrega cualquier sal.

En el caso del xantato todas las sales del grupo 2 que se definieron a partir de mediciones de OCP, NaNO_3 y las sales de calcio, son las que más afectaron la hidrofobicidad al disminuir en mayor medida el ángulo de contacto correspondiente.

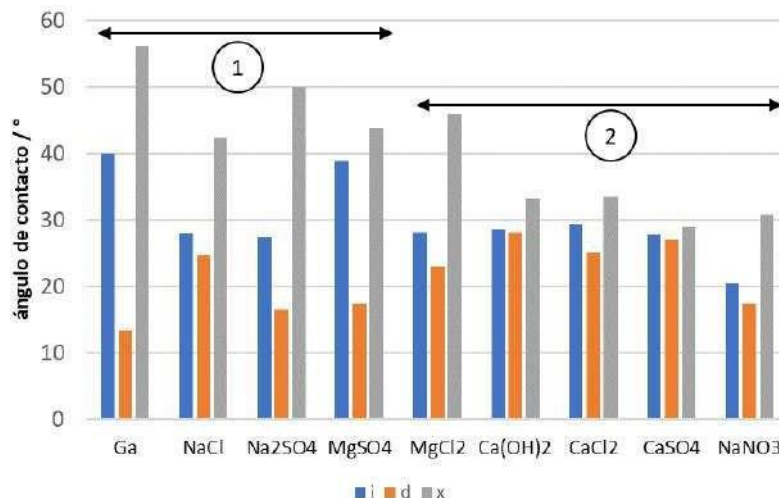


Figura 6. Ángulo de contacto obtenido para un electrodo de PbS interactuando con soluciones que contienen solo iones de las sales indicadas (i), adición de dextrina (d), adición de xantato (x). En círculo se indican el grupo 1 y el grupo 2.

Se ha reportado que en sistemas PbS-Xantato con contenido de calcio y de sulfato, estos iones reducen el ángulo de contacto, el calcio por quimisorción mientras que el sulfato por la formación de una película no uniforme de PbSO₄ [10], aunque en este estudio los iones sulfato (MgSO₄ y Na₂SO₄) parecen no afectar en gran medida la hidrofobicidad.

Se ha reportado que existe una mayor adsorción de dextrina cuando hay presencia de las especies de calcio y magnesio formando compuestos hidroximetálicos [11], sin embargo, este depresor no parece disminuir el valor de la hidrofobicidad, ya que los valores de ángulo de contacto con dextrina se mantuvieron en valores alrededor de los 30 grados.

La Figura 7 muestra la capacidad de adsorción registrada para 30 minutos, y se compara con las mediciones de ángulo de contacto. Se observó que la galena adsorbe mayor cantidad de dextrina que de xantato. Las sales que disminuyen la adsorción de xantato son las que tienen a los iones divalentes Ca²⁺ y Mg²⁺, mientras que las sales de NaCl y Na₂SO₄ aumentan la adsorción de xantato. Se puede observar que en el caso de iones Ca²⁺, la disminución de la cantidad de xantato adsorbido coincide con la disminución de los ángulos de contacto, pero en el caso de iones Mg²⁺ los ángulos no están relacionados con la baja capacidad de adsorción. De forma similar para la dextrina los valores de adsorción que no coinciden con los ángulos de contacto son los correspondientes al Mg²⁺. Esto puede ser efecto de la mayor solubilidad del magnesio comparada con la del calcio, [32] ya que el calcio puede formar distintos precipitados sobre la superficie de

galena [10, 33] en este sentido estas especies insolubles tienen mayor efecto en la hidrofobicidad del mineral.

La adición de sales de calcio y magnesio incrementan la adsorción de la dextrina como se ha observado en otros estudios [12, 13].

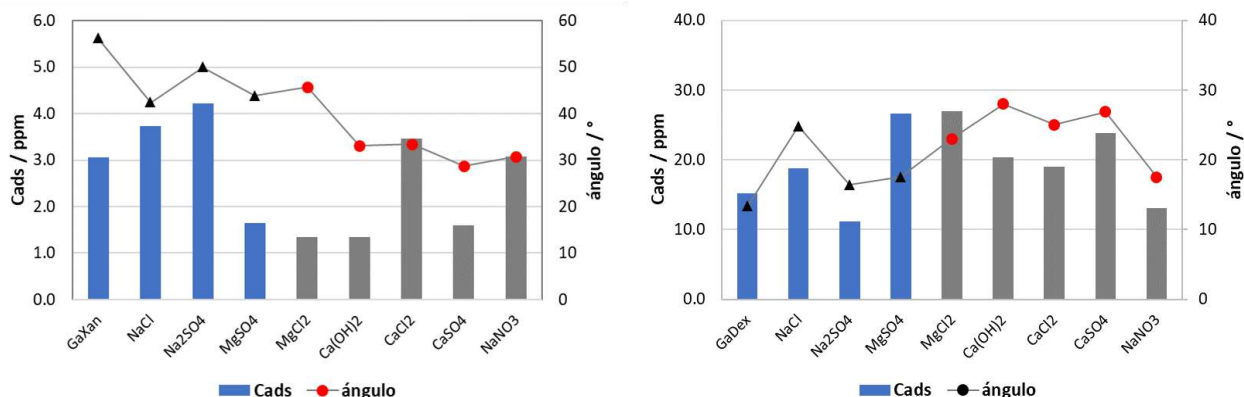


Figura 7. Capacidad de adsorción y ángulo de contacto en soluciones de xantato, izquierda, y dextrina, derecha. Los triángulos y barras azules representan el grupo 1 mientras que los círculos y barras grises el grupo 2.

La figura 8 muestra la relación que existe entre el ángulo de contacto y la capacitancia de adsorción C2. Se puede observar que en el caso del xantato, existe una tendencia similar entre estos dos parámetros, es decir C2 disminuye y el ángulo de contacto también. Mientras que para la dextrina existe una relación inversa entre C2 y el ángulo de contacto, con excepción de NaCl, cuando el valor de C2 es alto el ángulo de contacto tiende a disminuir.

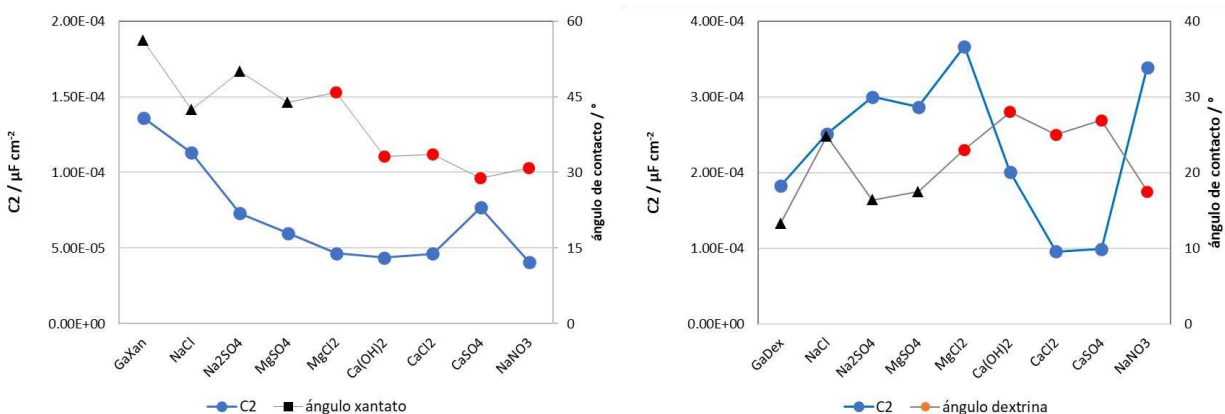


Figura 8. Relación de C2 y ángulo de contacto para los sistemas con adición de xantato, izquierda, dextrina, derecha. Los triángulos representan el grupo 1 mientras que los círculos el grupo 2.

Estos resultados demuestran la validez del CE de la figura 5, el cual puede describir la hidrofobicidad de la mayoría de los sistemas empleados en este estudio.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta el efecto de distintos iones sobre la adsorción de xantato y dextrina en galena respectivamente.

Mediante las mediciones de OCP se observó que la mayoría de las sales modifican el potencial de la superficie de PbS y por ende la adsorción de dextrina y xantato. Con base en las tendencias observadas, los efectos de las sales se clasificaron en dos grupos que predicen la funcionalidad del xantato. El grupo 1, NaCl, Na₂SO₄ y MgSO₄ muestra efectos positivos como mayor cantidad adsorbida de xantato y son las sales que afectan menos el ángulo de contacto. En el grupo 2, las sales de calcio, MgCl₂ y NaNO₃, producen efectos negativos que interfieren con la adsorción del xantato, disminuyendo su funcionalidad.

Las pruebas de adsorción mostraron que los iones divalentes, Ca²⁺ y Mg²⁺, provocan mayor adsorción de dextrina en la PbS, lo que significa una menor hidrofobicidad.

Los resultados obtenidos con EIS se ajustaron a un circuito equivalente con un parámetro capacitivo, C2, denominado como capacitancia de adsorción el cual tuvo relación con la capacidad de adsorción y la hidrofobicidad de PbS.

Los resultados de este estudio permiten predecir el comportamiento de PbS en un circuito de flotación para distintas calidades de agua.

5. AGRADECIMIENTOS

Néstor Castillo-Magallanes externa su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca 736865. Asimismo, se agradece la asistencia de la L.Q. M. Franco por las pruebas de laboratorio y a la L.Q. I. López por los análisis químicos.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Bulatovic. *Handbook of flotation reagents: chemistry, theory and practice: Volume 1: flotation of sulfide ores*. Elsevier (2007).
- [2] Y. Hu, W. Sun, D. Wang, *Electrochemistry of flotation of sulphide minerals*, 69, Springer Science & Business Media, China, (2010).
- [3] B. Goryachev, A. Nikolaev, *Russian Journal of Non-Ferrous Metals*, **52**, 337, (2011).
- [4] G. Bulut, U. Yenial, *Minerals and metallurgical processing*, **33**, 137, (2016).
- [5] Q. Liu, Y. Zhang, *Minerals Engineering*, **13**, 1405, (2000).
- [6] R. Jeldres, L. Forbes, L. Cisternas, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, **37**, 369 (2016).
- [7] F. Ikumapayi, *Recycling Process Water in Complex Sulphide Ore Flotation*, Pg. **23**, tesis doctoral, Luleå University of Technology Suecia, (2013).
- [8] S. Allison, L. Goold, M. Nicol, A. Granville, *Metallurgical Transactions*, **3**, 2613, (1972).
- [9] Y. Hu, M. Wu, R. Liu, W. Sun, *Minerals Engineering*, **150**, 106272, (2020).
- [10] M. Elizondo-Álvarez, J. Flores-Álvarez, G. Dávila-Pulido, A. Uribe-Salas, *Minerals Engineering*, **111**, 116, (2017).
- [11] J. Laskowski, Q. Liu, C. O'Connor, *International Journal of Mineral Processing*, **84**, 59, (2007).
- [12] Q. Liu, Y. Zhang, J. Laskowski, *International Journal of Mineral Processing*, **60**, 229, (2000).
- [13] Q. Liu, J. Laskowski, *Journal of Colloid And Interface Science*, **130**, 101, (1989).
- [14] R. Rath, S. Subramanian, *International Journal of Mineral Processing*, **57**, 265 (1999).
- [15] E. Moreno-Medrano, N. Casillas, R. Cruz, R. Lara-Castro, M. Bárcena-Soto, E. Larios-Durán, *International Journal of Electrochemical Science*, **6**, 6319, (2011).
- [16] T. Pauporté, D. Schuhmann, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **404**, 123, (1996).
- [17] E. Ndzebet, D. Schuhmann, V. Panel, *Electrochimica Acta*, **39**, 745, (1994).
- [18] Z. Chen, L. Zhu, T. Song, J. Huang, Y. Han, *Analytica Chimica Acta*, **635**, 202, (2009).
- [19] M. Shahverdi, A. Darban, M. Abdollahy, Y. Yamini, *Journal of Mining & Environment*, **9**, 1035, (2018).
- [20] Z. Chang, X. Chen, Y. Peng, *Minerals Engineering*, **121**, 66, (2018).

- [21] S. Brossard, H. Du, J. Miller, *Journal of Colloid and Interface Science*, **317**, 18 (2008).
- [22] A. Huerta-Cerdan, J. de la Rosa, C. Gonzalez, J. Genesca. *Journal of Materials Processing Technology*, 143, 23, (2003).
- [23] G. Raju, A. Holmgren, W. Forsling, *Journal of Colloid and Interface Science*, **200**, 1, (1998).
- [24] Q. Xuemin, Y. Hongying, C. Guobao, C. Shuiping, C. Chuangkai, L. Bibo, *Minerals Engineering*, **150**, 106273, (2020).
- [25] M. Khademi, D. Barz, *Langmuir*, **36**, 4250, (2020).
- [26] E. Larios-Durán, R. Antaño-López, M. Keddam, Y. Meas, H. Takenouti, V. Vivier., *Electrochimica Acta*, 55, 6292, (2010).
- [27] M. Vermaak, J. Venter, P. Pistorius, *Journal of The South African Institute of Mining and Metallurgy*, **104**, 661, (2004).
- [28] K. Kunimatsu, M. Samaut, H. Seki, *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, **272**, 185, (1989).
- [29] A. Radón, P. Włodarczyk, *Cellulose*, **26**, 2987, (2019).
- [30] O. Stafford, B. Hinderliter, S. Croll, *Electrochimica Acta*, **52**, 1339, 2006.
- [31] N. Castillo-Magallanes, R. Cruz, I. Lázaro, *Electrochimica Acta*, **355**, 136789, 2020.
- [32] B. Weiß, M. Harasek, *Processes*, **9**, 1, 2021.
- [33] R. Houot, D. Duhamet, *Minerals Engineering*, **5**, 343, 1992.

EVALUACIÓN DE ELECTROCATALIZADORES BIMETÁLICOS Pd-Co EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

M. Landa-Castro¹, M. A. Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé¹,
E. Arce-Estrada², P. Morales-Gil³, M.G. Montes de Oca-Yemha^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, CDMX, México.

³Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, C.P. 07730, México

E-mail: mgmy@azc.uam.mx

RESUMEN

El principal enfoque de la presente investigación es la síntesis y evaluación de catalizadores bimetalicos Pd-Co, en la reacción de oxidación electroquímica de ácido fórmico (ROAF). Los catalizadores utilizados se sintetizaron por electrodeposición utilizando como medio electrolítico un Disolvente Eutéctico Profundo (DES) constituido por cloruro de colina y urea (reline). Los potenciales de electrodeposición fueron seleccionados previamente después del análisis mediante Voltamperometría Cíclica (VC) y empleados en la Cronoamperometría (CA). El electrodo modificado con las nanopartículas (NPs) bimetalicas fue empleado para ROAF, la cual es una reacción clave en las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFCs). Los electrodeósitos fueron caracterizados por Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) para determinar diámetros, morfología y análisis de elementos que integran a las NPs bimetalicas.

Palabras Clave: ROAF, Pd-Co, aleación, nanopartículas.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible (CsC) son dispositivos electroquímicos que están proyectados a tener una gran aplicación como fuentes alternativas de energía con respecto a los combustibles fósiles. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas estriba en su limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias obtenidas en la transformación de energía química en energía eléctrica [1].

La demanda global de nuevos materiales que poseen altos rendimientos en la conversión, almacenamiento y uso de la energía, ha llevado a nuevas investigaciones para desarrollar materiales con alta relación superficie-volumen [1]. En los últimos años, las NPs basadas en paladio mono- y bimetalico se han estudiado para su aplicación directa en la tecnología moderna de CsC. [2,3]. Se tiene mayor interés en las NPs bimetalicas dado que tienen propiedades catalíticas superiores que difieren de sus contrapartes mono-metálicas y de las películas delgadas, debido a la adición del segundo metal que conduce a modificar propiedades [4]. La síntesis de las NPs bimetalicas debe ser controlada por las variables de preparación para tener el tamaño y la estructura deseada (aleación) [5].

El Pd en tamaño nanométrico cataliza la ROAF en el ánodo de las CsC, resiste el envenenamiento por monóxido de carbono (CO) u otros intermediarios de reacción, posee estabilidad hacia la ROAF, mejorando el rendimiento de las CsC de ácido fórmico directo (DFAFCs, *Direct Formic Acid Fuel Cells*) en comparación con el Pd monometálico [6]. La estructura de las NPs bimetalicas se puede orientar hacia la configuración de aleación [7]; basada en la reducción de iones metálicos en la superficie de un soporte [8].

Los métodos químicos de síntesis de NPs bimetalicas [9], requieren equipos costosos y condiciones extremas (temperatura o presión) [10]. La aplicación de técnicas electroquímicas para electrodeposición de metales a partir de la reducción del catión es un método sencillo, el cual se ha estudiado en varios medios empleados como electrolitos. La electrodeposición es favorecida por los “disolventes verdes” que sustituyen a las disoluciones acuosas ácidas o alcalinas.

Las técnicas electroquímicas también se emplean para la síntesis de NPs metálicas, a partir de DES mostrando una importante reducción del tiempo y bajos costos, ventajas en relación con los métodos tradicionales. En comparación con el agua, los DES en electroquímica presentan la

virtud de evitar reacciones paralelas como es la reducción de protones [11-15]. La temperatura de trabajo empleada durante el electrodeposición juega un papel importante, ya que la viscosidad limita la movilidad iónica. En consecuencia, la viscosidad disminuye a temperaturas mayores a 25 °C teniendo un considerable aumento en la conductividad [16], permitiendo realizar la síntesis de las NPs. Se ha informado que la electrodeposición de metales como: Co, Ni, Pd, Al, Zn, Cr y aleaciones binarias en los DES [17] permite el control del tamaño, morfología y estructura [18, 19]. En cambio, el uso de disoluciones acuosas tiene una desventaja evidente, la aplicación de un potencial conlleva reacciones concomitantes como la reducción de agua residual, la cual genera protones, aumentando el pH de la solución y a su vez provocando la precipitación de los metales como hidróxidos insolubles [11]. Esto no sucede en los DES, en cambio los cloruros (Cl⁻) presentes aumentan la eficiencia del cátodo y de la corriente en la solución anódica en consecuencia la velocidad de electrodeposición de los metales [20, 21]. El presente trabajo, se estudió la electrodeposición de NPs de Pd-Co a partir de Reline para la obtención de aleaciones que se utilizaron para evaluar la actividad catalítica en la ROAF, investigación que no se ha reportado hasta el momento.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

610

2.1. Preparación de Soluciones

2.1.1. DES y Pd(II)-Co(II) en relina

La composición del DES relina utilizada es 1 mol de cloruro de colina (ChCl) y 2 mol de urea (U), ambos componentes son secados previamente en una estufa a 100 °C para eliminar la humedad presente, posteriormente se pesan y colocan en un vaso de precipitado, sobre una parrilla con agitación constante a 50 °C durante 24 h. Una vez disuelto se agrega la sal de metal CoCl₂ (Sigma-Aldrich, 98 wt%) y PdCl₂ (Sigma-Aldrich, 99.9 wt%) en una concentración de 50 mM por cada especie electroactiva.

2.1.2. Preparación de Electrodo de NPs Pd-Co, para su evaluación en la ROAF

Se evaluó la actividad catalítica de las NPs de Pd-Co contenidas sobre el electrodo de carbono vítreo (GCE) obtenidas por electrodeposición a partir del DES Relina, en 0.1 M de

HClO₄ con 1 M de HCOOH, se utilizó una celda tipo corazón de 4 bocas para facilitar el montaje de 3 electrodos (ET: GCE/Pd-CoNPs, ER: Ag/AgCl, CE: Alambre de Pt) y la desoxigenación de la solución con N₂. Para la obtención de las NPs Pd-Co se aplicó un potencial constante (-0.42 V y -0.48 V), obtenidos a partir de las respuestas voltamperométricas, ubicados en potenciales cercanos al primer pico, las imágenes de SEM-EDX permiten confirmar la presencia de ambos metales en las NPs a dos potenciales registrados. Los experimentos cronoamperométricos para la deposición de la aleación se efectuaron en un potenciostato-galvanostato VersaSTAT 4 comunicado a una computadora para el control por software (VersaStudio), la temperatura de trabajo fue 70 °C se controló con un recirculador de Julabo CORIO CD-BC6 el cual opera en un intervalo de 20-150 °C con estabilidad de ±0.03 °C.

2.2 Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersa de rayos X (SEM-EDX).

Las NPs-BM se caracterizaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución SUPRA 55 PV, Carl Zeiss para determinar diámetro, composición, morfología y distribución de las NPs bimetálicas. Los electrodepositos en GCE realizados previamente por cronoamperometría se colocaron en porta-muestras cilíndricos sobre cinta de grafito sin más tratamiento.

611

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La actividad másica de las NPs Pd-Co se evaluó primero en el electrolito soporte 0.1 M de HClO₄ (Figura 1) los resultados reflejan la presencia de Pd en el depósito realizado de acuerdo con las condiciones descritas. En el barrido anódico iniciado en el OCP alrededor de 0.1 V se registró la forma característica asociada con la formación de óxidos de paladio, su correspondiente reducción (0.6-0.4 V) en el barrido de regreso, por último, los picos correspondientes al H_{ads} y H_{abs} con su respectiva desorción en corrientes positivas. Los voltamperogramas permitieron exhibir el comportamiento electroquímico de las NPs de Pd y PdCo a -0.48 V. Cabe mencionar que todos los gráficos presentados fueron normalizados con la masa activa del electrodeposito obtenida a partir de la integración del transitorio potenciostático de corriente.

La Figura 2, contiene los voltamperogramas cíclicos con velocidad de exploración 0.02 Vs^{-1} adquiridos en $1 \text{ M HCOOH} + 0.1 \text{ M HClO}_4$ a temperatura ambiente para Pd y Pd-Co a un potencial -0.48 V , el barrido inicio -0.2 V en sentido anódico, se nota un aumento rápido de la corriente, a valores de potencial positivos se producen óxidos de paladio originando una drástica disminución de la corriente, al invertir la exploración en sentido catódico se produce la reducción de estas especies (PdO) devolviéndole la eficiencia a la superficie de las NPs para oxidar el ácido fórmico por segunda ocasión. Las NPs sintetizadas a -0.48 V , tienen la capacidad de oxidar el ácido fórmico, en el caso de la aleación se alcanzó el máximo de corriente a potenciales más positivos pese a esto no afectó el valor obtenido de la actividad másica, ya que resultan ser mejores que los electrocatalizadores de Pd sintetizados en las mismas condiciones de potencial, temperatura y medio (Reline).

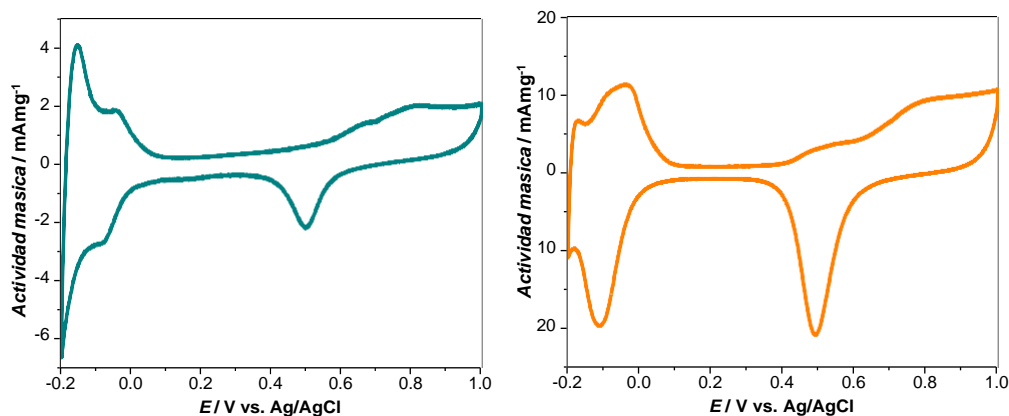


Figura I. Voltamperogramas de $\text{Pd}_{-0.48 \text{ v}}$ y $\text{Pd-Co}_{-0.48 \text{ v}}$ en $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1.0 \text{ M HCOOH}$ a una velocidad de 0.02 Vs^{-1} , iniciando del OCP hacia la dirección anódica.

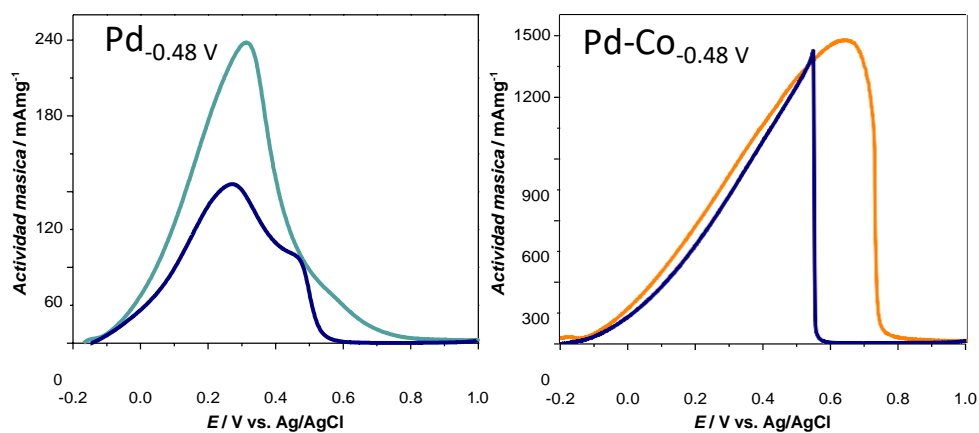


Figura 2. Voltamperogramas cíclico de $\text{Pd}_{-0.48 \text{ v}}$ y $\text{Pd-Co}_{-0.48 \text{ v}}$ en $0.1 \text{ M HClO}_4 + 1.0 \text{ M HCOOH}$ a una velocidad de 0.02 Vs^{-1} , iniciando en OCP hacia la dirección anódica.

Por otra parte, de acuerdo con lo reportado por Liu et. al. (2016) [1], por medio de la corriente generada por la masa activa se puede saber si el electrocatalizador es tolerante al envenenamiento dividiendo la actividad másica de ida sobre la obtenida en el barrido de regreso está relación debe dar un valor próximo a uno, esto significaría que nuestros materiales son resistentes al envenenamiento a causa del CO u otros iones, como: formiato. Los valores de actividad másica en el barrido de ida y regreso se reportan en la tabla I.

Tabla I. Valores de corriente generados por la masa activa de los electrocatalizadores de Pd_{0.48} v y Pd-Co_{0.48} v en la ROAF.

Electrocatalizador	E_{Ida} (V)	Act. másica _{Ida} (mA _{mg} ⁻¹)	$E_{Regreso}$ (V)	Act. Másica _{Regreso} (mA _{mg} ⁻¹)	Relació nAct. másica Ida/Regreso
Pd-0.48 v	0.27	126	0.31	238	0.52
Pd-Co-0.48 v	0.64	1470	0.54	1419	1.03

La estabilidad a tiempos prolongados es una característica que deben de tener los electrocatalizadores para su empleo en CsC, en este caso se evaluó a dos potenciales de oxidación 0.2 y 0.4 V en un tiempo de 900 s en el sistema 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH. En la figura 3 se registró la respuesta obtenida para el catalizador bimetálico (Pd-Co) y paladio. La CA alcanza el valor de actividad másica en estado estacionario (am_{ss}), para los electrocatalizadores se puede ver el resultado en la Figura 5.4, lo anterior sucede en $t=300$ s para Pd_x v, que quien exhibe la mejor actividad másica fue el GCE recubierto con Pd-Co_{0.48} v.

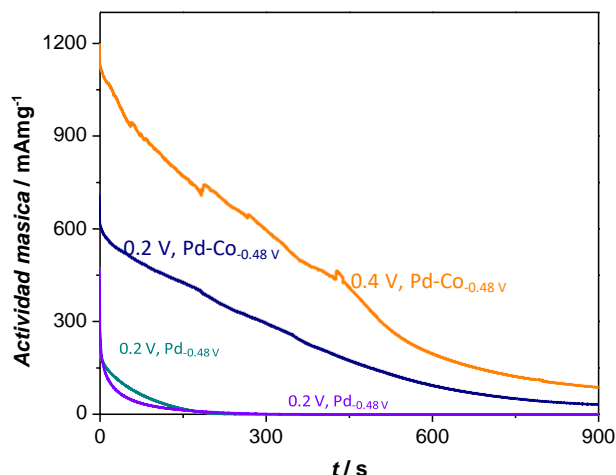


Figura 3. Transitorios potenciostáticos de la evaluación de Pd-Co-0.48 v en 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH a dos potenciales (0.2 y 0.4 V).

La Tabla 2, resume la comparación de la actividad másica para diferentes muestras sintetizadas por diversos métodos y evaluadas en electrolitos con diferentes concentraciones de ácido perclórico o sulfúrico y ácido fórmico, los electrocatalizadores exhiben una buena actividad másica con respecto al Pd monometálico, el Co da estabilidad al Pd mejorando sus propiedades electrónicas, bandas de conducción y valencia, la adición del segundo metal deforma la red cristalina del Pd.

Tabla 2. Valores de corriente generados por la masa activa de los electrocatalizadores de Pd-x V y Pd-Co-x V en la ROAF.

Catalizado r	Método de síntesis	Act. másica $i_{\max, \text{ROAF}} / i_{\text{da}}$ mA/mgPd^{-1}	i_{ss} mA/mgPd^{-1}		Referencia
			0.2 V	0.4 V	
Pd-0.48 v	Electrodeposición	126	0.8	0.3	Este trabajo
Pd-Co-0.48 v		1470	32	111	
Pd/ZDC	Reducción con NaBH ₄	220	0.5	NR	5
Pd ₅₀ Co ₅₀	Co-reducción con NaBH ₄	221.12	NR	NR	6
Pd _{19.98} Co _{0.072}	Reducción con NaBH ₄	961.85	NR	NR	6

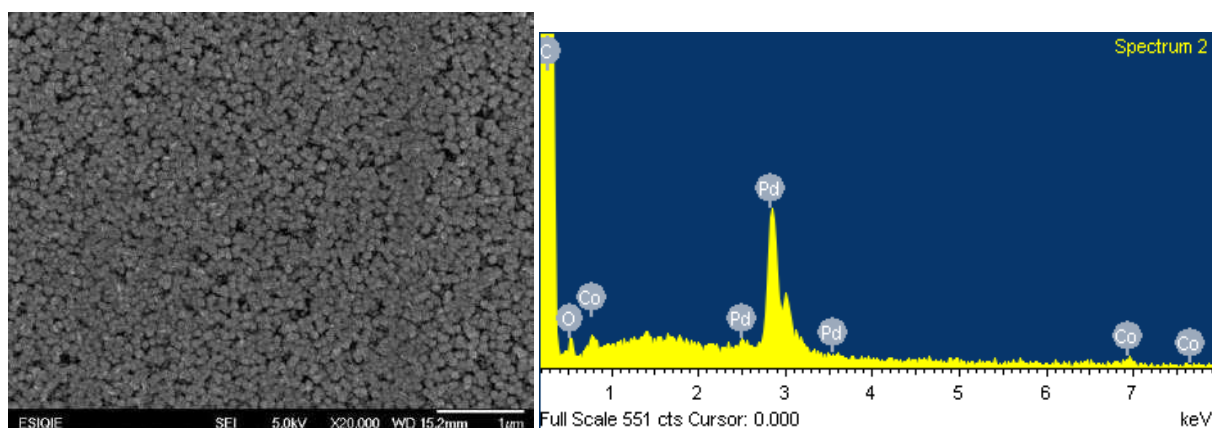


Figura 4. SEM obtenida del electrodeposición al aplicar un potencial de -0.48 V a 70 °C, registrado en el sistema GCE / 50 mM PdCl_2 - 50 mM CoCl_2 (DES), a la derecha se muestra el análisis elemental de las NPs.

Se muestra el depósito obtenido a un tiempo de deposición de 120 s, se observa un electrodeposito con un amplio número de partículas esféricas y homogéneas, bien distribuidas sobre el sustrato de GCE, el análisis elemental corrobora la formación de un catalizador bimetalico compuesto por paladio y cobalto.

615

4. CONCLUSIONES

Los electrocatalizadores bimetalicos obtenidos por el método de electrodeposición presentan buena actividad másica con respecto al paladio monometálico.

El electrodo decorado con NPs de Pd-Co- 0.48 v presenta la actividad másica más alta en el barrido anódico durante la ROAF con un valor de 1470 mA mg^{-1} . El electrocatalizador bimetalico es comparable con los reportados en la literatura y además presenta una mayor actividad másica, esto reafirma que la síntesis por electrodeposición resulta ser un método fácil y eficiente para la obtención de NPs capaces de llevar a cabo la ROAF a diferencia de los métodos quimicos.

5. AGRADECIMIENTOS

MLC agradece al CONACyT por la beca doctoral otorgada para realizar los estudios de posgrado. _Se agradece al Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Materiales de la UAM-A, por los consumibles adquiridos con el apoyo económico proporcionado.

6. REFERENCIAS

1. A. Serrà and E. Vallés, *Appl. Mater. Today*, **12**, 207 (2018).
2. A.R. Deniz, Z. Çaldıran, Ö. Metin, H. Can, K. Meral and Ş. Aydoğan, *Mater. Sci. Semicond. Process*, **27**, 163 (2014).
3. H. Kivrak, D. Atbas , O. Alal, M. S. Çögenli, A. Bayrakceken, S. O. Mert and O. Sahin, *Int. J. Hydrog. Energy*, **34**, 1 (2018).
4. M. Genovese and P. Fragiaco, *Int. J. Hydrog. Energy*, **47**, 12264 (2022).
5. G. Dobrescu, F. Papa, R. State and I. Balint. *Powder Technol.*, **338**, 905 (2018).
6. A. Murdoch, A.G. Trant, J. Gustafson, T.E. Jones, T.C.Q. Noakes, P. Bailey and C.J. Baddeley, *Surf. Sci.*, **646**, 31 (2016).
7. R. Kiyani, S. Rowshanzamir and M. Javad Parnian. *Energy*, **113**, 1162 (2016).
8. A. Z. Medynska, M. Marchelek, M. Diak and E. Grabowska, *Adv. Colloid Interface Sci.*, **229**, 80 (2016).
9. A. Renjith and V. Lakshminarayanan, *J. Mater. Chem. A.*, **3**, 3019 (2015).
10. A. S. Douk, H. Saravani and M. Noroozifar, *J. Alloys Compd.* **739**, 882 (2018).
11. T. A. Revathy, T. Sivaranjani, K. Dhanapal, V. Narayanan and A. Stephen, *Mater. Today: Proc.*, **5**, 8946 (2018).
12. G. Saravanan and S. Mohan. *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 1468 (2011).
13. P. Sebastián, E. Gómez, V. Climent and J. M. Feliu, *Electrochem. Commun.*, **78**, 51 (2017).
14. P. Sebastián, L. E. Botello, E. Vallés, E. Gómez, M. Palomar-Pardavé, B.R. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **793**, 119 (2017).
15. T.L. Manh, E.M. Arce-Estrada, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González and M. Palomar-Pardavé, *J. Electrochem. Soc.*, **164**, D694 (2017).
16. T. L. Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, J. Aldana-González, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé. *J. Electrochem. Soc.*, **165**, D285 (2018).
17. C. Wei-Shen, H. Jun-Qian, C. Po-Chun, W. Pu-Wei, J. Aniruddha and Y. Dordi, *J. Alloys Compd.*, **742**, 38 (2018).
18. A. Akyol, H. Algul, M. Uysal, H. Akbulut and A. Alp, *Appl. Surf. Sci.*, **453**, 482 (2018).
19. A. Ballantyne, R. Barker, R. Dalglish, V. Ferreira, A. Hillman, E. Palin, R. Sapstead, E. Smith, N. Steinke and K. Ryder, *J. Electroanal. Chem.*, **819**, 511 (2018).

20. E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckennooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn and J. Ustarroz. *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017).
21. Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake and Z. Chenb, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).

SÍNTESIS DE ÓXIDO DE GRAFENO A PARTIR DE LA OXIDACIÓN SIMULTÁNEA DE GRAFITO Y ANILINAS SULFONADAS

A. Llamas Castro¹, G. A. Méndez Rivera¹, L. M. Torres Rodríguez¹,
M. Quintana Ruiz^{2*}

¹Laboratorio de Electroquímica, Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

²CIACYT, Universidad Autónoma de San Luis Potosí.

E-mail: luzmaria@uaslp.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudió la síntesis de óxido de grafeno (OG) por oxidación electroquímica simultánea de grafito natural y una anilina sulfonada. Con esta técnica se pretende usar el oligomero de anilina sulfonada formado durante la electrooxidación como un intercalante, ya que el grupo sulfonato ($-SO_3H$), presenta una carga negativa y tiene un gran tamaño que facilita la intercalación. Con esto se pretende que los potenciales usados y las concentraciones de ácido disminuyan considerablemente en comparación con las requeridas en las síntesis electroquímicas reportadas. La oxidación se realizó por voltamperometría cíclica en una solución de anilina sulfonada y ácido sulfúrico, el electrodo fue pasta de carbono. El voltamperograma obtenido durante la síntesis presentó picos característicos de la oxidación de grafito y de la anilina. Así mismo, el espectro UV-VIS de la solución de síntesis mostró los picos característicos del OG. Una vez realizada la oxidación se procedió a caracterizar el electrodo y la solución, empleando microscopía electrónica de barrido y microscopía electrónica de transmisión, tanto en la superficie del electrodo, como la solución se formó OG.

Palabras Clave: óxido de grafeno, polianilinas sulfonadas, síntesis electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

El grafeno y sus derivados como el óxido de grafeno (GO) son materiales que tienen un gran número de aplicaciones debido a sus propiedades únicas provenientes de que tienen una estructura prácticamente bidimensional. Uno de los retos en el campo de estos materiales, es desarrollar un método para la síntesis en grandes cantidades de estos productos. Las técnicas electroquímicas han mostrado tener ventajas, como control del nivel de oxidación y uso de condiciones experimentales más suaves [1], esto en comparación a otros métodos. Sin embargo, los métodos electroquímicos generalmente requieren de altas concentraciones de ácidos, por ejemplo, del orden de 8 molL^{-1} [2] y la aplicación de potenciales muy altos [3]. La síntesis electroquímica de GO, consiste de varias etapas [4], en la primera se aplica un potencial muy alto dando lugar a la formación de cargas positivas, éstas se contrarrestan por cargas negativas provenientes del medio, las cuales se incrustan entre las capas de grafeno, el cual fue oxidado en el proceso a GO. Finalmente, con apoyo de otras técnicas como la sonicación se separan las láminas de GO. Existen trabajos reportados que indican que este proceso se favorece, cuando el anión o catión intercalado está acomplejado, esto debido a que la especie cargada es más voluminosa facilitando así la delaminación [5]. Entre los compuestos que presentan cargas negativas y que tienen un tamaño importante se encuentran las polianilinas sulfonadas (Figura 4). Éstas se caracterizan por la solubilidad en medios acuosos que le confieren las especies cargadas y se pueden sintetizar por oxidación electroquímica [6]. De esta forma, la hipótesis de este trabajo, es que la oxidación simultánea de grafito y anilinas sulfonadas producirá GO, ya que la polianilina sulfonada formada actuará como el intercalante voluminoso que facilitará la formación de GO en condiciones más suaves que las reportadas hasta ahora.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis Electroquímica de GO

2.1.1 Soluciones

Las soluciones fueron preparadas con agua desionizada ($18 \text{ M}\Omega\text{cm}$) proveniente de un Milli Q. Todos los reactivos empleados fueron grado analítico. Las soluciones fueron burbujeadas con nitrógeno durante 10 minutos antes de cada experimento y la atmósfera inerte se mantuvo manteniendo el flujo de nitrógeno sobre la solución.

2.1.2 Electrodo de trabajo

El electrodo de trabajo fue un electrodo de pasta de carbono formado por mezclar hasta obtener una mezcla homogénea grafito natural y nujol, en una proporción de 60/40 % en peso. La pasta resultante se colocó en jeringas de dos diferentes diámetros, 5 y 19 mm. El contacto electrónico se realizó introduciendo un alambre de cobre por la parte superior. En cada experimento, la superficie fue renovada empujando la pasta con el émbolo, para finalmente uniformizar la superficie con una lija de agua. Adicionalmente, se empleó un alambre de platino.

2.1.3 Sistema electroquímico

Se utilizó un celda convencional de tres electrodos, como electrodo de referencia se empleó Ag/ AgCl 3M y todos los potenciales están referidos a él en este trabajo; mientras que como electrodo auxiliar se utilizó un alambre de Pt; y como electrodo de trabajo se usó el electrodo de pasta de carbono. Las pruebas se realizaron con un Potenciostato/Galvanostato Bas Epsilon.

2.2. Caracterización de la solución y el EPC después de la oxidación electroquímica

La microscopía electrónica de barrido se realizó con un microscopio FEI (Thermo-Fisher) modelo Quanta FEG 250 y la espectroscopía de UV-vis con un espectrofotometro Thermo Scientific.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La primera parte de este trabajo fue la oxidación electroquímica simultánea de grafito y ácido metanfílico, para esto se aplicaron barridos sucesivos de potencial entre -250 y 1250 mV. Con la finalidad de discernir entre los picos provenientes de la oxidación de la anilina sulfoanda de los de la oxidación de grafito de manera simultánea se realizó el mismo experimento empleando un electrodo de platino. Los voltamperogramas obtenidos se muestran en la Figura 1, en donde se aprecia que cuando se utiliza el electrodo de pasta de carbono, el número de picos es

considerablemente más importante que cuando se utiliza platino, lo que indica que ocurren más procesos sobre ese electrodo. En efecto, se puede observar que en la pasta de carbono se presenta el pico de oxidación del ácido metanfílico (pico A), así como los pares redox de los productos formados de la oxidación (picos B y C). Estos también se observan en el caso del platino, aunque no hay un aumento con cada ciclo de potencial, debido a que los productos formados son solubles en el medio y no se inmovilizan en la superficie del electrodo [7]. En el electrodo de pasta de carbono adicionalmente se observa que hay picos que corresponden a la oxidación del grafito (pico D), así como un pico de reducción que se localiza en la zona donde se ha observado la reducción del óxido de grafeno [8]. En el caso de la pasta de carbono, la presencia de los productos de oxidación de la anilina, pudiera deberse a que éstos se inmovilizan en el electrodo por intercalación y que el aumento gradual de la corriente se deba al incremento del área del electrodo al expandirse éste durante el proceso de intercalación. Al finalizar el experimento se observó que efectivamente, la superficie del electrodo cambió de lisa a rugosa.

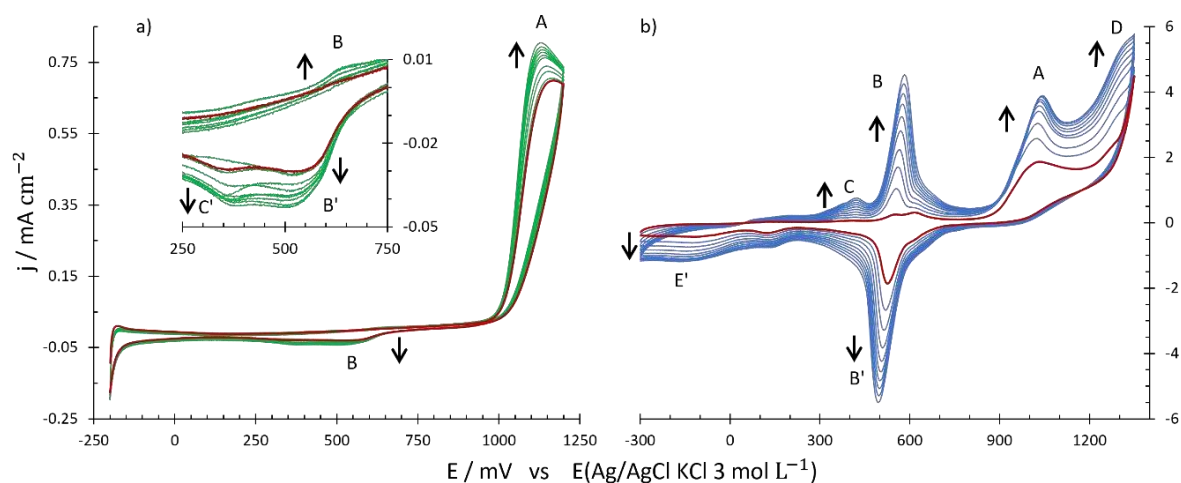


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos obtenidos durante barridos de potencial en una solución de H_2SO_4 (1 mol L^{-1}) y ácido metanfílico (1 mmol L^{-1}), empleando como electrodo de trabajo pasta de carbono. La velocidad de barrido fue de 50 mVs^{-1} . Los electrodos empleados fueron: (a) platino y (b) pasta de carbono.

A fin de determinar si durante el tratamiento el GO se deslamina y pasa a la solución, se realizó el mismo experimento empleando el electrodo de mayor diámetro a fin de analizar la solución por espectroscopía de Uv-vis, las curvas obtenidas se muestran en la Figura 2, en donde se observa

que los espectros son dependientes del electrodo empleado durante la oxidación electroquímica, cuando se utiliza el electrodo de pasta de carbono se observa una onda adicional en 290 nm, la cual está asociada a la formación de grafito [9]. Además la coloración de las soluciones es distinta, la obtenida con el electrodo de pasta de carbono tiene una coloración café característica de óxido de grafeno.

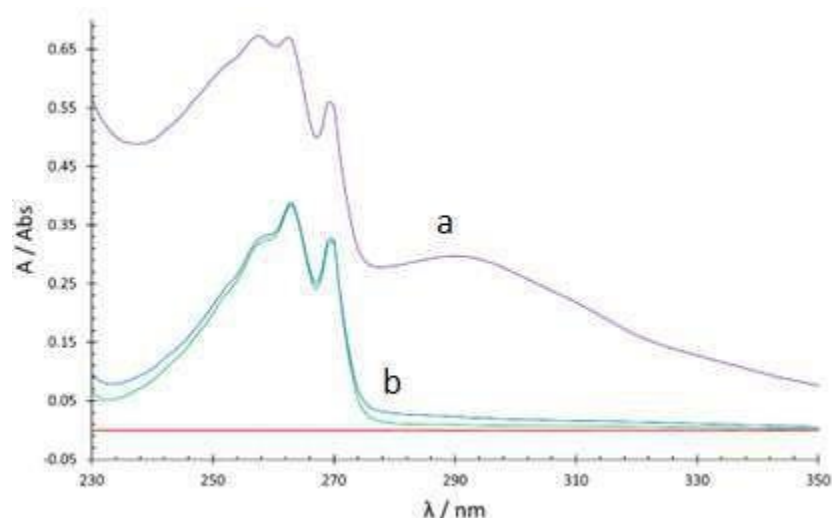


Figura 2. Espectro UV-VIS de soluciones tratadas electroquímicamente con 30 ciclos en VC con una velocidad de barrido de 5mV/s en H₂SO₄ 1.0 molL⁻¹ y 1.0 mmol L⁻¹ de ácido metanílico con electrodos de trabajo de (a) EPC y (b) Platino; tomando como línea base de H₂SO₄ 1.0 mol L⁻¹

A fin de corroborar la formación de GO en la solución se realizó un análisis de microscopía atómica de transmisión (MET), los resultados obtenidos se muestran en la Figura 3, en donde se muestra la presencia del GO, lo que corrobora la formación de estas estructuras durante la síntesis electroquímica.

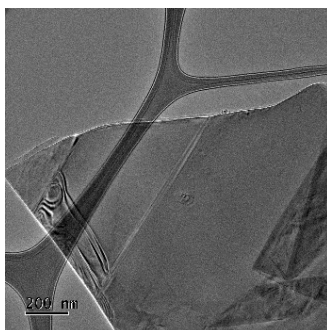


Figura 3. Imagen de MET, de la solución obtenida después de la oxidación, la solución fue previamente tratada para eliminar el H₂SO₄.

Una vez corroborado que se forma GO en la solución se evaluó la superficie del electrodo después del tratamiento, para esto se utilizó la microroscopía electrónica de barrido. En las imágenes se pueden observar estructuras de GO (Figura 4). Confirmando así la formación de estas estructuras.

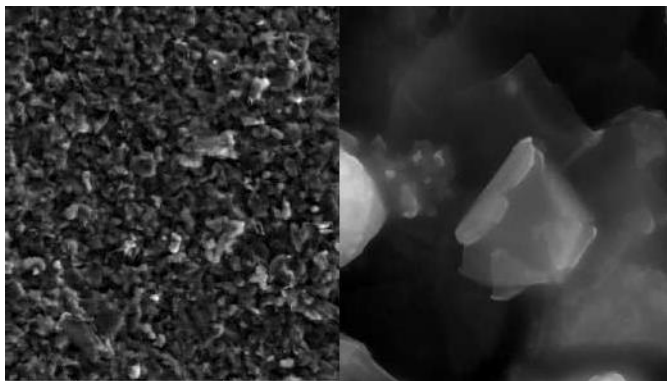


Figura 4. Imagen MEB del electrodo de pasta de carbono que siguió el tratamiento descrito en la Figura 1..

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se mostró que la oxidación electroquímica simultánea de grafito y óxido de grafeno conduce a la formación de GO el cual se distribuye entre la solución y la superficie del electrodo. Los potenciales y las concentraciones de las soluciones fueron mucho menores que los reportados en la literatura.

623

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud apor el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto XXXX.

6. REFERENCIAS

- [1] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, p. 561, Vol. 2B, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000).
- [2] M. K. Ravikumar and K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2601 (1996).

- [1] J. Cao, P. He, M. A. Mohammed, X. Zhao, R. J. Young, B. Derby, I. A. Kinloch, R.A.W. Dryfe, *J. Am.Chem.Soc.*, **139**, 17446, (2017).
- [2] B. Gurzeda, P. Florczak, M, Kempinski, B. Peplinska, P. Krawczyk, S. Jurga, , *Carbon*, **100**, 540, (2016).
- [3] G. M. Morales, P. Schifani, G. Ellis, C. Ballesteros, G. Martínez, C. Barbero,H. J. Salavagaione, *Carbon*, **49**, 2809, (2011).
- [4] M. Noel, *J. Power Sources*, **72**, 53, (1998).
- [5] J. Wang ,K.K. Manga, Q. Bao, K. P. Loh,. *J. Am. Chem. Soc.*, **133**, 8888, (2011).
- [6] J. Yue, Z. H. Wang, K. R. Cromack, A. J. Epstein, A.G. MacDiarmid. *J. Am. Chem. Soc.* 113, 2665, (1991).
- [7]Y. Şahin, K. Pekmez, A. Yıldız.. *J. Appl. Polym. Sci.* **90**, 2163, (2003).
- [8] Y. Shao, J. Wang, M. Engelhard, C. Wang, Y. Lin, *J. Mater. Chem.*,**20**,743, (2010).
- [9] T. Zhang, G.Y. Zhu, C. H. Yu, Y. Xie, B. Y. Lu, X. Fei, Q. Peng, *Mikrochim. Acta*, **186**, 207 (2019).

SOBRE LA TRANSICIÓN DE LA NUCLEACIÓN 2D A 3D DURANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN POTENCIOSTÁTICA DE Zn

M. Palomar Pardavé^{1,*}, G. Vidal García¹, J. Aldana González¹, M. Romero Romo¹, M.T. Ramírez Silva², M.M.M Teutli León³, V. Mugica Álvarez⁴, P. Morales Gil⁵, J. Mostany⁶, B.R. Scharifker⁶

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Deptos. de Materiales y de Ciencias Básicas⁴. Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

³Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería. C.U. Blvd Valsequillo y Av. San Claudio S/N Col. San Manuel. C.P. 72570 Puebla, Puebla, México.

⁵Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, C.P. 07730 CDMX, México

⁶Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química, Caracas 1080A, Venezuela

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

Se reporta el mecanismo y la cinética de la nucleación electroquímica de zinc, sobre un electrodo de carbón vítreo, a partir de iones Zn(II) disueltos en la mezcla eutéctica de cloruro de colina-urea, relina, a 348 K. A partir del análisis potencioestático fue posible establecer que el mecanismo de electrodeposición de zinc, en este medio, se da a través de la presencia simultánea de una adsorción-desorción tipo Langmuir, un proceso de nucleación 2D de contribución instantánea limitado por la incorporación de átomos a la red cristalina en crecimiento y un proceso de nucleación 3D controlado por difusión.

Palabras Clave: Zn, Electrodepósito, Disolvente Eutéctico Profundo, Nucleación y crecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

En el modo clásico de crecimiento llamado Stranski-Krastanow (S-K) [1], el depósito de una capa bidimensional (2D) sobre el sustrato es seguida por la formación de islas de morfología tridimensional (3D) de la especie depositante. Este mecanismo se observa en una amplia variedad de síntesis de materiales y actualmente está recibiendo considerable atención como un posible medio de fabricación de puntos cuánticos en semiconductores. Sin embargo, a pesar de la importancia de la transición de 2D a 3D, nuestra comprensión actual de la cinética de este proceso es todavía muy limitada, en particular cuando éste se lleva a cabo mediante electrodeposito. En este trabajo se estudia el electrodeposito de Zn sobre carbono vítreo a partir de iones Zn(II) disueltos en el disolvente eutéctico profundo llamado relina, mezcla eutéctica formada por cloruro de colina y urea, a 70 °C observándose que el depósito de Zn involucra el mecanismo S-K.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El electrodeposito de Zn se realizó mediante la aplicación de diferentes sobrepotenciales al electrodo de carbono vítreo (GCE) inmerso en relina donde fue previamente disuelto ZnCl₂.

626

2.1 Preparación de la solución de Zn(II) en relina

El solvente eutéctico profundo relina, DES, se preparó mezclando cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2 a 90 °C. La sal de ZnCl₂ previamente secada se disolvió en el DES bajo agitación durante 12 horas, convirtiéndose así en la solución electrolítica y la DES sin iones de zinc el blanco. Todos los reactivos eran de grado analítico de Sigma-Aldrich. El contenido de agua del DES se determinó mediante titulación coulombimétrica de Karl Fischer utilizando un Titrino Coulometer modelo 756 de Metrohm®, dando menos del 0,15 %.

2.2 Estudio electroquímico

Se utilizó una celda de vidrio electroquímica de tres electrodos, el electrodo de trabajo fue un electrodo de carbono vítreo, GCE, con un área expuesta de 0.0706 cm², el contraelectrodo fue un alambre de Pt, y se utilizó un alambre de plata como cuasi electrodo de referencia (Ag QRE). El mecanismo de nucleación y crecimiento de zinc en el GCE de DES, se exploró a través de

pruebas electroquímicas como voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA), en la mezcla eutéctica de revestimiento, que contenía 50 mM de $ZnCl_2$. en condiciones de estancamiento se llevaron a cabo con un potenciostato-galvanostato Biologic SP 300-CHAS, acoplado a una PC con el paquete de software EC-Lab V11.12 para la adquisición de datos y control experimental. La temperatura de la celda se controló con la ayuda de un circulador Lauda RMS con enfriador de baño de agua RM6, de -15 a 100 °C, con una estabilidad de temperatura de $\pm 0,02$ °C. Se realizaron CV y CA tanto para DES puro (blanco) como para Soluciones de Zn(II)/DES El GCE se pulió con spray de diamante a 0.25 μm , se sonicó en metanol durante 30 minutos y finalmente se enjuagó con acetona para eliminar las partículas residuales y mejorar la adherencia superficial del metal electrodepositado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El gráfico $j-t$ experimental de la Figura 1, muestra los rasgos característicos asociados con el proceso de transición de nucleación 2D-3D (la presencia de dos máximos de corriente en un solo transitorio de densidad de corriente potenciostática), descrito y caracterizado por Palomar- Pardavé et al. [2,3] para la electrodeposición de cobre transición de deposición a subpotencial (upd) a sobrepotencial (opd), en una superficie extendida de Au(111) [2], y durante la nucleación y el crecimiento electroquímicos de Cu sobre nanopartículas de Au, soportadas en un electrodo de oblea de Si (111), a partir de un electrolito de ácido sulfúrico [3]. Según nuestro conocimiento, se observa por primera vez durante la deposición electroquímica de metales de DES. Por lo tanto, el análisis de estas gráficas $j-t$ se hará con el modelo, véase la ecuación (1), propuesta originalmente en la referencia [2] para el análisis de gráficos $j-t$ que implican un mecanismo de nucleación 2D-3D La ecuación (1) implica la presencia simultánea de un equilibrio de adsorción- desorción de tipo Langmuir, $j_{ad}(t)$, ecuación (2), un proceso de nucleación 2D instantáneo limitado por la incorporación de red, $j_{2D-li}(t)$, de átomos de Zn ad a los núcleos 2D, véase la ecuación (3) y una contribución de nucleación 3D controlada por difusión, $j_{3D-dc}(t)$, véase la ecuación (4), descrito por Scharifker y Mostany [4]. Es importante mencionar que Ballesteros et al. [5], aplicaron con éxito este modelo para el análisis de gráficos $j-t$, ver Figura 9 en [5], registrados durante la electrodeposición de zinc, en la presencia de polietilenglicol 20000, incluso

cuando los transitorios de densidad de corriente experimentales no representaron la presencia de dos máximos de corriente.

La Figura 1 muestra la capacidad de los modelos reportados en [2,3] para analizar las contribuciones 2D y 3D que están involucradas durante este proceso.

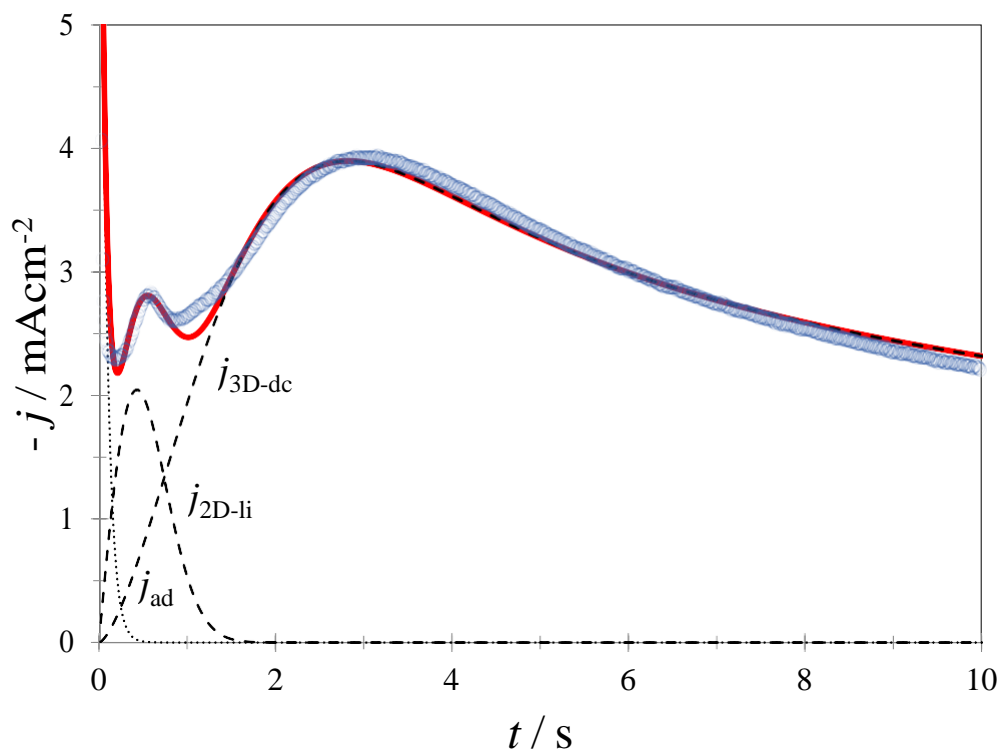


Figura 1. Comparación de una curva j - t experimental ($\circ\circ$) obtenida en el sistema GCE / 50 mM Zn (II) en relíne a -0.283 V con una teórica (—), ver ecuación (1) que involucra la contribución de un proceso de absorción, j_{ad} , uno de nucleación 2D, j_{2D-li} y otro 3D, j_{3D-dc} [2,3].

$$j(t) = j_{ad}(t) + j_{2D-li}(t) + j_{3D-dc}(t) \quad (1)$$

con:

$$j_{ad}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (2)$$

$$j_{2D-li}(t) = k_3 t \exp(-k_4 t^2) \quad (3)$$

$$-1/2 \left(\left[\left[1 - \exp(-At) \right] \right] \right) \quad (4)$$

$$j^{3D-dc}(t) = \left(\frac{1}{P t} \right) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{A}{P} \right] \right\} \right)$$

with

$$k_1 = \frac{E}{R} \quad (5)$$

$$k_2 = \frac{1}{R_s C} \quad (6)$$

$$k_3 = \frac{2\pi z F M h N_0 K^2}{\rho} \quad (7)$$

$$k_4 = \frac{\pi M^2 N_0 K^2}{\rho^2} \quad (8)$$

$$P_1 = \frac{z F D^{1/2} C_0}{\pi^{1/2}} \quad (9)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (10)$$

$$k = (8\pi C_0 / \rho)^{1/2} \quad (11)$$

Donde t es el tiempo, E es el potencial aplicado, R_s es la resistencia de la solución, C es la capacitancia de doble capa, K_g es la constante de velocidad de crecimiento de los núcleos ($\text{mol cm}^{-2} \text{s}^{-1}$), M y ρ son la masa molecular y la densidad del depósito, respectivamente; h es la altura de la capa formada y N_0 es el número de densidad de sitios activos disponibles para el proceso de nucleación en la superficie del sustrato, A es la frecuencia de nucleación, C_0 y D son la concentración y el coeficiente de difusión del ion metálico en la disolución, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Se muestra el electrodepósito de Zn en este sistema involucra el mecanismo S-K el cual es caracterizado mediante el análisis de curvas $j-t$

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACyT por el proyecto 258487 y SEP-PRODEP por la RedNIQAE. GVG agradece a CONACyT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado JAG, MRR, MTRS, MMTL, VMA, PMG y MPP agradecen al SNI por la distinción de su membresía. MTRS agradece a la DCBI de la UAMI por el periodo sabático otorgado.

6. REFERENCIAS

- [1] J.E. Prieto, I. Markov. *Surface Science* **664**, 172 (2017).
- [2] M. Palomar-Pardavé, et al. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3545 (2000).
- [3] M. Romero-Romo, et al.. *J. Electroanal. Chem.* **791**, 1 (2017).
- [4] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **177**, **13** (1984).
- [5] J. C. Ballesteros, P. Díaz-Arista, Y. Meas, R. Ortega and G. Trejo. *Electrochim. Acta*, **52**, 3686 (2007).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE COMPLEJOS DE CROMO (III) PARA USOS EN GALVANOPLASTIA

A. S. Martínez Martínez, J. C. Avalos Yépez, G. Orozco Gamboa, E. J. Aldeco Pérez y J. Torres González

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.

E-mail: aldeco@cideteq.mx

RESUMEN

En la presente investigación se hablará de como sintetizar y caracterizar complejos de cromo trivalente para usos en galvanoplastia. Las moléculas que se sintetizaron son las siguientes: Cis- $K[Cr(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$, Trans- $K[Cr(ox)_2(H_2O)_2] \cdot 3H_2O$ y por último $Na_3Cr(C_2O_4)_3$. Cabe destacar que el cromo es decorativo, altamente resistente a la corrosión, a la abrasión y al desgaste. Por otra parte, en CIDETEQ se encuentra en proceso el uso de baños de cromo trivalente, ya que, es más amigable con el medio ambiente a comparación de los complejos de cromo hexavalentes que son altamente tóxicos y con baja eficiencia [1,3]. Por lo tanto, ofreciendo una forma mas eficiente y menos tóxico con el medio ambiente, así mismo obtener mejores resultados de sistetisis de complejos de cromo trivante. Se obtuvieron recubrimientos con un rendimiento farádico de 30 % y con alta dureza de 673 HV. Se espera en un mediano plazo poder comparar las dos estrategias con mayores caracterizaciones de las propiedades de los recubrimientos, y el rendimiento farádico utilizado al electrodepositar.

631

Palabras Clave: complejos de cromo , galvanoplastia, Cromo trivalente.

1. INTRODUCCIÓN

El recubrimiento de cromo puede usarse en forma decorativa, o como es altamente resistente a la corrosión para fines industriales. Otro uso técnico, muy común de estos recubrimientos, es la abrasión de superficies, ya que tienen una alta resistencia al desgaste [1]. En ese contexto, en el CIDETEQ se desarrollan baños de cromo trivalente, ya que, este estado de oxidación del Cr(III) es más amigable con el medio ambiente, a comparación de los complejos decromo hexavalentes que son altamente tóxicos y presentan una baja eficiencia [Yépez,2022].

Ersoz [1943-1] revisó los estudios realizados hasta 1943, y señala los siguientes hechos como relevantes: (1) el cromo puede depositarse con éxito a partir de disoluciones de cromo trivalentes; (2) las sales complejas de cromo, especialmente, el cromo-oxalato de amonio, tienen resultados satisfactorios; (3) los estados violeta y verde de las sales crómicas y la temperatura del baño no son importantes; (4) para el éxito de la electrodeposición de cromo, la concentración de iones Cr debe ser de 0.002 M o menor; (5) para obtener los mejores resultados, se debe utilizar un diafragma que separe cátodo de ánodo. En el año 2020 de Fernandez [5] desarrolló un baño combinando sales de oxalato con sales de cromo (III) con resultados satisfactorios.

Se plantearon dos estrategias para elaborar el baño de electrodeposición de Cr (III) de baja toxicidad: 1) la primera consiste en sintetizar una sal de oxalato de Cr(III) con base en sales de Cr(VI) que reaccionen con oxalato, y 2) añadir sales de cromo (III) y oxalato a una disolución. Estas estrategias se compararán respecto a sus rendimientos farádicos y su costo de preparación, y de esta manera se espera desarrollar alternativas para baños comerciales de Cr(III). Por lo tanto, el objetivo de nuestro estudio para alcanzar a largo plazo es comparar los recubrimientos obtenidos a partir de material sintetizado de cromo(VI)-oxalato (1ª estrategia) con los recubrimientos con base en sales disueltas de cromo (III) y oxalato (2ª estrategia). En el presente documento se presenta evidencia de la factibilidad de la síntesis de una sal de oxalato de Cr(III), que es la primera fase de la experimentación de la primera estrategia, y resultados de los recubrimientos obtenidos por disolver sales de Cr(III) y oxalato que corresponden a la segunda estrategia.

La síntesis de los complejos cis y trans, fueron sintetizados de acuerdo a las referencias encontradas en la literatura, con ciertas modificaciones [1-2].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 *Evaluación del proceso de síntesis planteado en la primera estrategia*

Obtención de cis-K[Cr(ox)₂(H₂O)₂] 3H₂O

Con el material completamente seco se mezclan 0.017 moles de dicromato de potasio y 0.017 moles de ácido oxálico en un mortero y se pulveriza. Con un gotero se adiciona una gota de agua desionizada y se permite que la reacción termine. Al líquido viscoso negro resultante se le agregan 1.6mL de etanol absoluto y se somete a agitación. El producto se seca por 1 hora a 80 grados celcius y se pesa, obteniéndose un rendimiento del 80%.

Obtención de trans-K[Cr(ox)₂(H₂O)₂] 3H₂O

Para este compuesto, es importante evitar un enfriamiento rápido, ya que se formaría el isómero cis. Calentar a ebullición 100mL de agua desionizada. En un mortero, previamente colocar 0.017 moles de ácido oxálico y colocarlo en un vaso de precipitados. Disolver esta cantidad en la mínima cantidad de agua hirviendo. Por otro lado, disolver 0.017 moles moles de dicromato de potasio y disolver también en la mínima cantidad de agua. Agregar pequeñas porciones de la solución de dicromato a la del ácido oxálico. Disminuir su volumen inicial a la mitad y dejar reposar al menos dos días a temperatura ambiente. El producto se filtra y se seca, obteniéndose un rendimiento del 55%.

2.2 *Sistema Electroquímico usado para evaluar la segunda estrategia*

La primera fase experimental fue desarrollada con base en los procedimientos descritos en la tesis doctoral de Fernandez [5]. A modo de resumen se presenta la Fig. 1 donde se indica que el primer paso es preparar el baño con la disolución de las sales a temperaturas entre 70°C-90°C. La disolución se vierte en una celda Hull de tamaño estándar y se evalúan los rendimientos farádicos aplicando diferentes corrientes y temperaturas de entre 40 °C a 60 °C. Una vez obtenidas condiciones de alto rendimiento farádico (30%) se realiza un proceso de depósito durante diferentes tiempos, que en la Fig. 1 se abrevia como experimentación de placas paralelas. Una vez obtenidos los recubrimientos fueron caracterizadas sus morfologías mediante imágenes de microscopia electrónica, y se evaluó la dureza de los recubrimientos mediante pruebas tribológicas estandarizadas. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica en Querétaro de 0.81 atm.

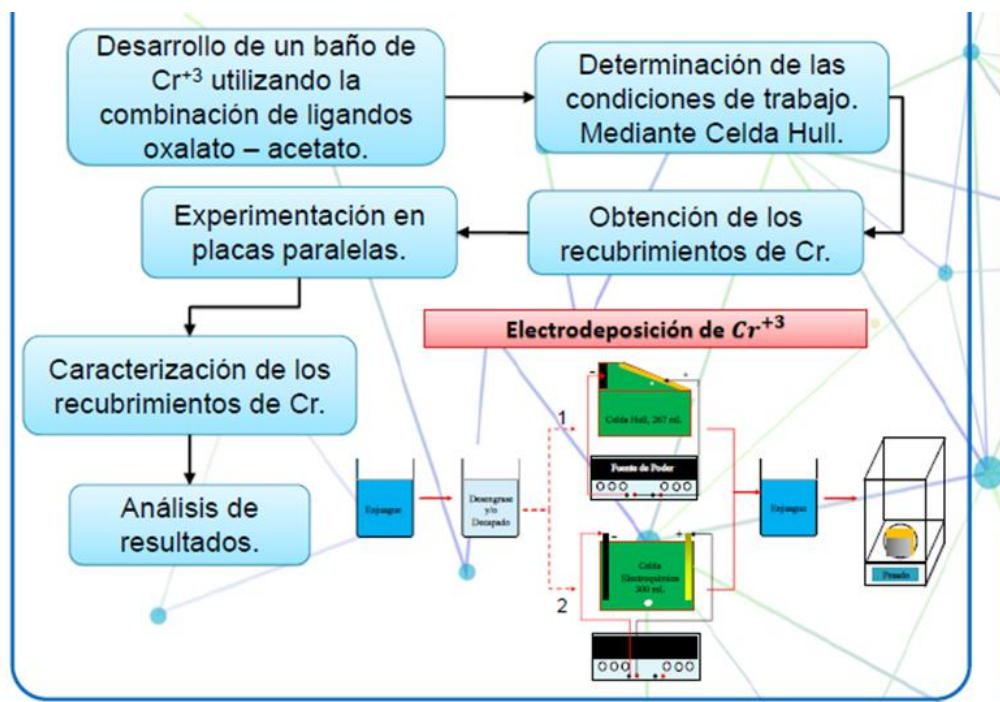


Figura 1. Diagrama conceptual de la experimentación realizada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1. Resultados de la Síntesis (Avances en la primera estrategia)

Los complejos cis y trans fueron obtenidos en buenos rendimientos, tomando en cuenta que el isómero trans es el termodinámicamente estable. Prueba de la caracterización de los mismos fueron us espectros de FTIR, donde particularmente en el isómero cis, se observa la presencia de dos señales definidas en 1250 y 1200 cm^{-1} , mientras que en el isómero trans se observa sólo una señal en 1230 cm^{-1} . En raman ambos espectros se ven similares.

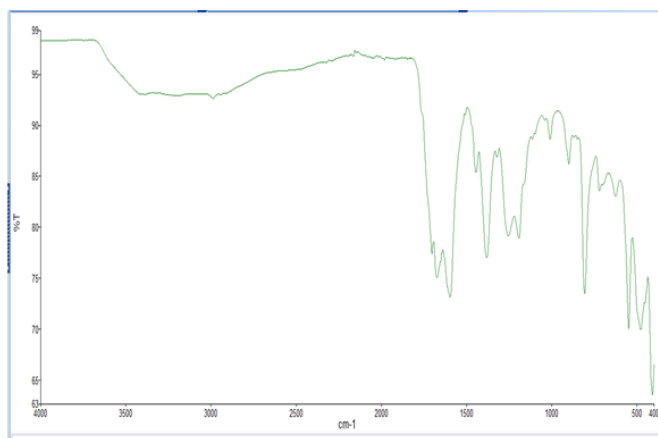


Figura 2
Espectro FTIR-ATR del complejo cis

3.1.2. *Proceso de electrodeposición (Avances en la segunda estrategia)*

La figura 3 muestra fotos de los recubrimientos obtenidos con el baño preparado añadiendo sales de cromo y oxalato sucesivamente. Se espera en una futura investigación comparar estos recubrimientos con los obtenidos al usar el material sintetizado. Se puede observar que los recubrimientos presentan un brillo metálico, el cual permite sugerir su aplicación en objetos decorativos (llaves de mano, llaveros, rines etc.). Los recubrimientos obtenidos tienen una dureza 673 HV, valor que puede competir con la dureza de recubrimientos con base en Cr(VI) de 855 HV.



Figura 3

. Fotos de los recubrimientos obtenidos usando un baño donde se disolvieron sales de cromo y oxalato por separado.

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que factible sintetizar compuestos de Cr(III) usando como precursores una sal de Cr(VI) y una sal de oxalato, es decir, fue posible en esta investigación sintetizar los siguientes compuestos: $\text{Cis-K}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$, $\text{Trans-K}[\text{Cr}(\text{ox})_2(\text{H}_2\text{O})_2]3\text{H}_2\text{O}$ y por último $\text{Na}_3\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$. Se espera terminar de caracterizar químicamente estos compuestos de cromo trivalente para usos en galvanoplastia. Por lo tanto, podemos concluir que se avanzó satisfactoriamente en la primera estrategia planteada.

Por otra parte, también se avanzó en la segunda estrategia que consiste en realizar disoluciones sucesivas de una sal de Cr(III) y otra de oxalato. Se obtuvieron recubrimientos con un rendimiento farádico de 30 % y con alta dureza de 673 HV.

Se espera en un mediano plazo poder comparar las dos estrategias con mayores caracterizaciones de las propiedades de los recubrimientos, y el rendimiento farádico utilizado al electrodepositar.

5. AGRADECIMIENTOS

J. C. Yepez Avalos agradece la beca otorgada por CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] Ó. J. García, Obtencion de un recubrimiento de cromo decorativo a partir de soluciones de cromo trivalente, Bogotá, Colombia, (2006).
- [2] Baruah. J. B. (s.f.). Some Experiments For M. Sc in Inorganic Chemistry
- [3] J. C. Yépez, Estudio de especiación de un baño de cromo trivalente a base de sulfatos con presencia de amonio y Fe_2 , Mexico, CIDETEQ. (2022).
- [4] Ersoz [1943-1] Ersoz, Bahri, "The Electrodeposition of Chromium from Trivalent Salt Solutions" (1943). Bachelors Theses and Reports, 1928 - 1970. 187
- [5] D. Fernandez Conde, Recubrimientos de cromo a partir de baños de Cromo Trivalente con posibles aplicaciones Industriales, Tesis Doctorado, 2020 CIDETEQ

INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN Y PH DE SALMUERAS EN ALEACIONES AUSTENÍTICAS

J. Y. Achem Calahorra^{1*}, A. Borunda Terrazas¹, J. A. Cabral Miramontes², J. G. Chacon Nava¹

¹Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV)

Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua, Chih., México

²Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL), Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME), Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA). Aeropuerto Internacional del Norte. Carr. Salinas Victoria Km. 2.3, Apodaca, N.L. México.

E-mail: jammie.achem@cimav.edu.mx

RESUMEN

La industria busca alargar el tiempo de vida de muchos de sus productos y comienza a buscar alternativas que en un principio por su composición química incrementan sus costos, sin embargo a largo plazo evitar problemas de calidad y seguridad han llevado al desarrollo de materiales más resistentes a ambientes agresivos, dentro de este tipo de materiales se encuentran las aleaciones austeníticas y en este trabajo se evalúa la influencia de la concentración y pH de salmueras de cloruro de sodio a través de pruebas de polarización potenciodinámica realizadas a tres aceros austeníticos UNS S31603, UNS N06022 y UNS S32760.

Palabras Clave: Corrosión, Austenítico, Salmuera.

1. INTRODUCCIÓN

Las super aleaciones austeníticas son conocidas por tener buena resistencia a la corrosión en un gran número de ambientes y puede reemplazar a el acero inoxidable estándar en algunas aplicaciones industriales debido a sus buenas propiedades mecánicas, alta resistencia a la corrosión asistida por esfuerzo y temperatura. [1-3]

Las aleaciones austeníticas se han desarrollado en respuesta a la demanda de materiales más resistentes a ambientes agresivos. La química de aleaciones austeníticas estándar se ajusta mediante el incremento del cromo y molibdeno y reduciendo la cantidad de níquel, estos cambios resultan en ferrita y fases de austenita presentes en aproximadamente igual montos, mientras que las super austeníticas tienen la misma estructura que una aleación estándar, pero tienen niveles más altos de elementos como cromo, níquel, molibdeno, cobre y nitrógeno. Estas super aleaciones se usan a menudo en atmósferas con presencia de o ácidos en forma de gas, algunas de las industrias más relevantes que usan este tipo de materiales son pulpa y papel, química, petroquímica, gas, energía, desalinización y marina. [4,5].

Si bien tan solo los métodos de obtención de estas super aleaciones incrementa el costo general, haciendo una recopilación del tiempo de vida extendido que estas adicionan al producto, es un riesgo que muchas industrias ya evalúan para asegurar la calidad y durabilidad de sus productos. [6,-8]. En este trabajo se evalúa la influencia de la concentración y pH de salmueras de NaCl a través de pruebas de polarización potenciodinámica realizadas a tres aceros austeníticos, dos de ellos superaleaciones.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron secciones de una barra con diámetro de media pulgada embebidas en resina con conexión eléctrica y la superficie de trabajo se desvastó mecánicamente utilizando una lija de SiC #600 como acabado superficial. Las soluciones de trabajo fueron salmueras de cloruro de sodio con concentraciones de 3.5% y 10% mismas que fueron estabilizadas a pH 3 y pH 6 todas ellas preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo fue de 23°C. Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 600 ml. Todos los experimentos fueron realizados mediante la técnica electroquímica de curvas potenciodinámicas en un equipo Gill AC; antes de cada prueba se tomó un tiempo de estabilización de potencial de 30min, con la finalidad de medir el potencial a circuito abierto, verificando así la continuidad del circuito con un multímetro. Se utilizó una celda electroquímica de picado, con un electrodo de referencia

(Ag/AgCl) y un electrodo auxiliar de platino con una velocidad de barrido de 60mV por minuto y con un barrido de potencial de -600 a +1600mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestran el comportamiento a un pH 3 se puede observar que el comportamiento del UNS S31603 variando la concentración se mantiene constante con formación y ruptura de la capa pasiva en las ramas anódicas, cuando se incrementa la concentraciones el potencial se vuelve más positivo [M. Danielson & S. Pitman en 2000] [9], mientras que para UNS N06022 y UNS S32760 se puede observar que el comportamiento al cambiar la concentración se mantiene prácticamente idéntico incluso los gráficos se sobre ponen entre sí, con amplias zonas de pasividad en potenciales de entre -250mV a 750mV resultados muy similares a los obtenidos por N.S. Zadorozne et.al 2011[10].

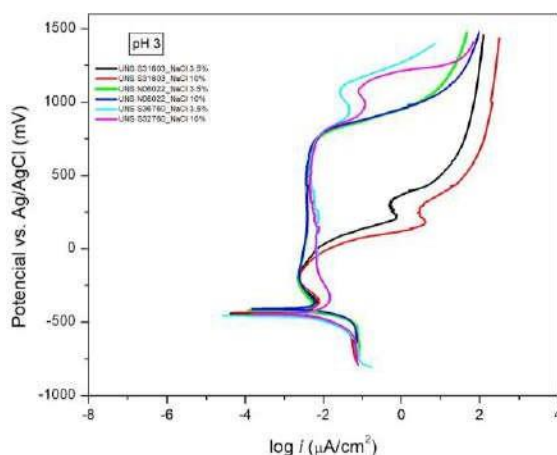


Figura 1. Curvas potenciodinámicas con salmueras con concentraciones de 3.5% y 10% a pH 3.

En la Figura 2 muestra los resultados de las curvas potenciodinámicas en un pH 6 a temperatura ambiente, se puede observar que para UNS S31603 existe una ruptura de la capa pasiva a un potencial más negativo cuando se incrementa la concentración de 10%, sin embargo al analizar los materiales UNS N06022 y UNS S32760 tal como en la Figura 1 los gráficos se sobre ponen y la diferencia entre pH 3 y pH 6 se ve marcado en un rango más amplio de pasividad P. Acosta & J.G. Chacon [11] y L. Agostinho [12] de -250mV hasta 1200mV en el

material UNS S32760, lo cual es un indicador que este material tiene mejores propiedades de resistencia a este tipo de salmuera, su concentración y pH.

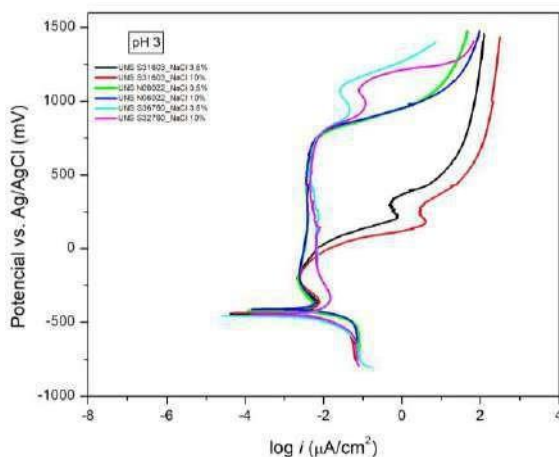


Figura 2. Curvas potenciodinámicas con salmueras con concentraciones de 3.5% y 10% a pH 6.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones y pH de salmuera.

Tabla I. Resultados de Curvas Potencio dinámica

Solución	pH	Aleación	$v_{p.corr}$ (mm/año)	I_{corr_2} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
NaCl 3.5%	3	UNS S31603	1.27E-02	8.12E-04
		UNS N06022	1.76E-03	9.78E-05
		UNS S32760	3.92E-04	3.08E-05
NaCl 3.5%	6	UNS S31603	3.21E-03	2.04E-03
		UNS N06022	1.17E+00	1.79E-05
		UNS S32760	1.08E-03	8.46E-05
NaCl 10%	3	UNS S31603	7.07E-03	3.27E-04
		UNS N06022	1.13E-03	7.52E-05
		UNS S32760	1.05E-03	8.28E-05
NaCl 10%	6	UNS S31603	5.54E-03	3.54E-04
		UNS N06022	1.82E-03	1.02E-04
		UNS S32760	1.44E-06	1.13E-07

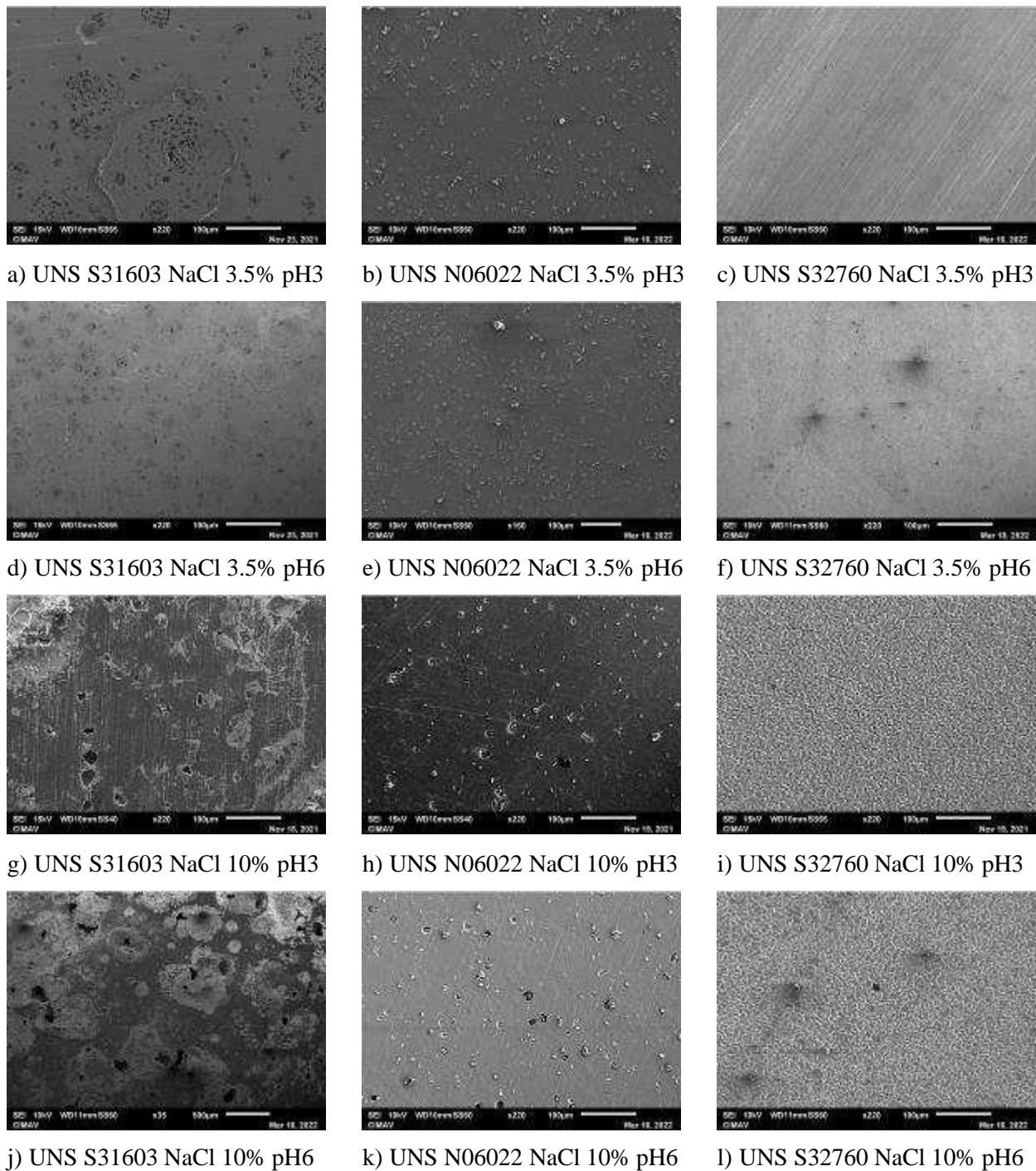


Figura 3. Morfología a 220X de los tres materiales estudiados con respecto a la concentración y pH de salmuera.

Las Figuras 3 muestra de manera la morfología obtenida luego de los ensayos, en general es se puede observar que la aleación de UNS S31603 siempre resulto con un mayor daño superficial y con de picadura que fueron incrementando en densidad, por otro lado aleación de UNS N06022

se presento un arrastre de material dejando a su paso picaduras aisladas sin rastro de productos de corrosion; por otro lado la aleacion UNS S32760 a concentracion de 3.5% independientemente de su pH no se vio afectado lo cual concuerda con los resultados de las curvas donde hay una amplia zona de pasivacion, sin embargo al incrementar la concentracion a un 10% de cloruro de sodio y polarizando a los valores de barrido utilizado parece que el electrolico comenzo a actuar como reactivo para revelar microestructura del material, aun con esto el material no presenta daños ni presencia de picaduras aparentes.

4. CONCLUSIONES

Las aleaciones UNS N06022 y UNS S32760 presentan un comportamiento casi idéntico cuando su concentración aumenta de 3.5% a 10%.

La aleación UNS S31603 se ve afectada tanto cuando aumenta la concentración así como cuando el pH es más ácido por lo tanto sus velocidades de corrosión son mayores que para las otras aleaciones.

A temperatura ambiente las tres aleaciones austeníticas estudiadas en salmueras de cloruro de sodio a 3.5% y 10% a un pH 6 tienen rangos de pasividad mayor que a un pH 3.

A temperatura ambiente independiente de la concentración y pH las super aleaciones se destacan en su comportamiento mejorado contra la aleación inoxidable estándar y la aleación UNS S32760 presenta un mejor comportamiento ante este tipo de salmuera.

5. REFERENCIAS

- [1] Ahn JH, Jung HD, Im JH, Jung KH, Moon BM. Influence of the addition of gadolinium on the microstructure and mechanical properties of duplex stainless steel. *Materials Science and Engineering: A*. 2016;658:255-262. (2016).
- [2] Deng B, Jiang YM, Gao J, Li J. Effect of annealing treatment on microstructure evolution and the associated corrosion behavior of a super-duplex stainless steel. *Journal of Alloys and Compounds*. 2010;493(1-2):461-464. (2010).
- [3] Li S, Wang Y, Wang X. Effects of ferrite content on the mechanical properties of thermal aged duplex stainless steels. *Materials Science and Engineering: A*. 2015;625:186-193. (2015).

- [4] Vignal V, Delrue O, Heintz O, Peultier J. Influence of the passive film properties and residual stresses on the micro-electrochemical behavior of duplex stainless steels. *Electrochimica Acta*. 2010;55(23):7118-7125. (2010).
- [5] Souza EC, Rossitti SM, Rollo JMDA. Influence of chloride ion concentration and temperature on the electrochemical properties of passive films formed on a superduplex stainless steel. *Materials Characterization*. 2010;61(2):240-244. (2010).
- [6] William D. Callister, David G. Rethwisch. *Ciencia e Ingeniería de Materiales: Introducción 9ª Edición*, Wiley; 9a edición. ISBN-13: 978-1118324578. (2013)
- [7] Nyshadham, C., Oses., Hansen, J., Takeuchi, I., Curtarolo S., Hart Gus LW. "Una búsqueda computacional de alto rendimiento de nuevas superaleaciones ternarias". *Acta Materialia*. 122: 438–447. doi:10.1016 / j.actamat.2016.09.017. S2CID 11222811. (2016)
- [8] Emerson Product Bulletin. "High Alloy Stainless Steels". D102757X012. (2012)
- [9] Danielson M. & Pitman S. Corrosion Tests of 316L and Hastelloy C-22 in Simulated Tank Waste Solutions. PNWD-3015. BNFL-RPT-019 Rev. 0. (2000).
- [10] Zadorozne, N.S, Carranza, R. M., Giordano, C.M., & Rebak, R.B. Comportamiento Anódico de la Aleación 22 en Medios con Bicarbonatos: Efecto de los Aleantes. XXXVIII Annualmeeting of the Argentine Association of Nuclear Technology (AATN 2011), (p. v). Argentina: AATN. (2011).
- [11] P. acosta y J.G. Chacon. Comportamiento Electroquímico de Aceros Inoxidables Superduplex y Austenítico) en Soluciones Poro de Concreto Conteniendo Cloruros. 13vo verano científico. Revisión en Línea junio 15 2022 13° Verano de la Investigación Científica 2017 | Repositorio CIMAV (repositorioinstitucional.mx). (2017).
- [12] Agostinho L. Efeito do pH e da temperatura na resistencia a corrosao de juntas soldadas de acos inoxidaveis superduplex. Tesis de Maestría. Universidade Federal De Pernambuco. Centro De Tecnologia E Geociências. (2017).

ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL RECUBRIMIENTO BASE MAGNETITA SOBRE ACERO DE REFUERZO

R. Sánchez Torres, A. C. Espíndola Flores, E. Onofre Bustamante*

Instituto Politécnico Nacional Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología
Avanzada Unidad Altamira.

E-mail: rsanchezt1800@alumno.ipn.mx

RESUMEN

Los puentes construidos a base de concreto-acero de refuerzo, sufren corrosión en la zona de los pilotes, está se desarrolla en la varilla (acero de refuerzo), para reducir este tipo de problemas se han propuesto algunos tratamientos tales como los inhibidores de corrosión, protección catódica y recubrimientos; En este sentido, continua una búsqueda constante de nuevos materiales o métodos que permitan retrasar el proceso de corrosión en el acero de refuerzo, se propone los recubrimientos base magnetita por ser uno de las especies de óxidos del hierro más estable y presentar una alta adherencia, la magnetita es un material muy estudiado, se ha reportado la disminución de la velocidad de corrosión en los materiales recubiertos con magnetita, sin embargo, no ha sido estudiada la formación de un recubrimiento base magnetita in situ al acero de refuerzo embebido en concreto; el recubrimiento base magnetita, se obtendrá de manera in situ por técnicas electroquímicas: (pulso potencioestático) que además de brindar una mejor protección y aumentar su tiempo de vida, se utilizará para rehabilitación de estructuras. La composición y estructura de la superficie serán analizadas por medio de Difracción de Rayos X. El comportamiento electroquímico se analizará por Extrapolación de Tafel, Potencial a Circuito Abierto, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Resistencia a la Polarización Lineal. Los resultados electroquímicos y estructurales indican la presencia de magnetita en el recubrimiento obtenido, el cual, le brinda una ligera resistencia a la corrosión al acero de refuerzo embebido en el concreto, presentando una disminución de la velocidad de corrosión en la probeta expuesta en agua de mar pasando de 0.0226 mm/año a 0.0019 mm/año, es decir, disminuyo al menos un orden de magnitud la velocidad de corrosión, esto permite plantear la posibilidad de rehabilitar estructuras completamente dañadas.

Palabras Clave: corrosión en concreto, técnicas electroquímicas, magnetita, acero de refuerzo.

1. INTRODUCCIÓN

El sistema concreto-acero de refuerzo es de los materiales para la construcción con mayor uso a nivel mundial, sin embargo, es susceptible al fenómeno de la corrosión ocasionando que éste llegue a degradarse causando fallas en su estructura. En Estados Unidos, reportaron pérdidas económicas alrededor de los 300 mil millones de dólares. [1] Por ese motivo se buscan métodos de protección para frenar este fenómeno y reducir los costos por corrosión, que se estiman alrededor de 100 mil millones de dólares. Cheng Jiang [2] reportaron la degradación de la unión entre barras de acero y concreto se debe a la corrosión que sucede en el acero que afecta significativamente la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado (RC).

Actualmente, se han utilizado diversos métodos: recubrimientos, protección catódica e inhibidores, los recubrimientos han sido de gran utilidad para sistemas cerrados estáticos y dinámicos; la pintura se utiliza como un recubrimiento anticorrosivo; Marcela Escobar y colaboradores [3] estudiaron pinturas pigmentadas con magnetita dopada; Los resultados demuestran que la magnetita no es un pigmento inerte, y que la presencia de elementos dopantes puede mejorar el comportamiento de las pinturas anticorrosivas de magnetita, además que es mejor que la hematita disponible comercialmente (óxido rojo del hierro).

P. Montoya y colaboradores en 2014 [4] propusieron utilizar la síntesis de recubrimientos de polipirrol-magnetita / silano (PPy-Fe₃O₄/ GPTMS-TEOS- γ -APS) como medida en contra de la corrosión, consiste en un revestimiento conductivo interno y un recubrimiento externo que funciona como barrera aislante; la caracterización electroquímica ha demostrado que la polarización anódica del sustrato por el polímero conductor era beneficiosa para el sustrato de acero al carbono, mientras que inducía la corrosión por picadura al acero inoxidable. También se demostró que la adición de Fe₃O₄ a la matriz PPy disminuye su velocidad de reducción aumentando su estabilidad y que la presencia de una capa superior de barrera (como una película de silano) es fundamental para preservar el rendimiento anticorrosivo eficaz del PPy-Fe₃O₄ revestimiento compuesto para exposición a largo plazo; todo esto se hizo a nivel laboratorio, teniendo como objetivo el uso posible como pintura anticorrosiva.

Xiao-bin LI y colaboradores [5] muestran una técnica para la obtención de magnetita donde los resultados experimentales de la formación de Fe₃O₄, ya sea a través de la reacción de Fe y el Fe₂O₃ o la reacción de Fe y H₂O en solución acuosa alcalina, aumentan notablemente al elevar la

temperatura y concentración de álcali, lo que sugiere que $\text{Fe}(\text{OH})_3$ y $\text{Fe}(\text{OH})_4$ se forman disolviendo Fe y Fe_2O_3 , respectivamente, en una solución acuosa alcalina y que reaccionen entre sí para formar Fe_3O_4 .

Sin embargo, como se mencionó anteriormente, han propuesto tratamientos aplicados directamente en la varilla con el inconveniente de ser enfocados hacia puentes nuevos y son pocos los métodos utilizados para la rehabilitación de puentes, como los mencionados a continuación: el encamisado de hormigón armado, el encamisado reforzado con fibra de alto rendimiento, el encamisado de ferrocemento, etc. para fortalecer y restaurar las estructuras de concreto con acero de refuerzo, por lo que es evidente la necesidad del desarrollo de alternativas de recubrimientos anticorrosivos para rehabilitar las estructuras dañadas, logrando retardar la oxidación de ésta, al ser la causante del problema, y por consiguiente alargar la vida útil de las construcciones ya existentes.

Buscando la solución a dicho problema se estudió la formación insitu de la magnetita por la técnica electroquímica pulso potenciostático a la varilla embebida en concreto.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Electrodo de Trabajo.

2.1.1. Preparación superficial del electrodo de Trabajo

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se realizaron cortes de 30 cm de la varilla de acero corrugado de $\frac{1}{2}$ ". Las varillas se expusieron a tres ambientes diferentes con el fin de considerar los posibles estados en que se encuentren las varillas en los pilotes de puentes, se utilizó la varilla de acero como se obtiene comercialmente (como el proveedor las entrega), otras se expusieron a la intemperie para que se oxide con el medio ambiente presente, ya que, las varillas pueden almacenarse por meses y estos tienden a oxidarse respecto al medio ambiente en donde se encuentren, también se colocaron en la cámara de niebla salina con el fin de acelerar la degradación del acero de refuerzo, utilizando la alta concentración de cloruros presentes (5% en peso), con una humedad superior al 90% en la cámara de niebla salina, ya que, su funcionamiento consiste en aplicar un flujo de aire de 16 psi para llevar el flujo del agua del tanque con la solución salina a la cámara principal donde se le está aplicando una temperatura de 48°C y dentro

de la cámara contiene un rociador que forma una neblina con la solución salina, donde las muestras se encuentran durante un periodo de tiempo de 514 hrs. Estas condiciones se utilizan de acuerdo con la norma ASTM B-114-03 [6] con el objetivo de simular las condiciones de los pilotes de puentes que a simple vista se pueden observar las varillas por el daño ocasionado al ambiente marino, y para el blanco o referencia se realizó un decapado siguiendo la norma ASTM G1 [7]. Para eliminar los óxidos presentes y activar la superficie del acero de refuerzo (metal desnudo).

2.2. Probetas de Concreto.

2.2.1. Diseño de la mezcla de Concreto.

Se utilizó un concreto hidráulico de alta resistencia, ya que el objetivo principal de este proyecto va dirigido a la rehabilitación de puentes, específicamente a los pilotes. Y en la tabla I se, especifica cada elemento que lo compone, donde se encuentran sujetas bajo las normas y estándares del cemento y el concreto de acuerdo con el Instituto Mexicano del Cemento y el Concreto (IMCYC).

Tabla I. Componentes de la mezcla del concreto

Diseño para las probetas de concreto			
Materiales para laborar Volumen (Lt)	35	Relación (a/c)	0.45
		Material	Cantidades a pesar (kg)
		Cemento (kg)	12.220
		Arena (kg)	31.638
		Grava (kg)	33.440
		Agua	3.331
		Aditivo	0.074
		Total	81.503

2.2.2. *Mezclado de Materiales*

Se comienza incorporando el agregado grueso (grava), el fino (arena) y dos cuartas partes del total de agua en una revolvedora de laboratorio previamente encendida, esto con el fin de hidratar los agregados y no mermen la hidratación del cemento; posteriormente, se agrega el cemento y el resto del agua, las cantidades utilizadas para cada mezcla se muestra en la Tabla I y esa mezcla se utilizó para las probetas rectangulares, las cuales, estan constituidas por 2 varillas de acero corrugado con la preparación superficial y 2 varillas de acero inoxidable, separadas de manera equidistante a cada probeta.

2.2.3. *Medios de exposición.*

Una vez elaboradas las probetas de concreto, se dividieron en 3 medios de exposición (agua de mar, sedimento y atmosfera), cada medio de exposición contiene 4 probetas de las cuales; 1 contiene varilla comercial (VC), 1 varilla expuesta a la intemperie (VOI), 1 oxidos acelerados (VOA) y 1 limpieza electroquímica (VL).

2.3. Magnetita

2.3.1. *Síntesis de la Magnetita*

La formación de la magnetita insitu se obtuvo mediante la técnica electroquímica de pulso potencioestático, la cual, mediante una fuente de poder, se le aplicó un voltaje de 2 V durante 15 días a las diferentes varillas de acero corrugado (varillas que como se menciono anteriormente, fueron expuestas a diferentes medios y se encuentran embebidas en el concreto).

2.4. Caracterización Electroquímica

2.4.1. *Sistema Electroquímico*

Se utilizan como celda electroquímica las probetas de concreto previamente elaboradas y expuestas en diferentes medios, las varillas de acero corrugado con preparación superficial se utilizan como electrodo de trabajo, las varillas de acero inoxidable funcionan como

contraelectrodo o electro auxiliar y se le agrega un electrodo de referencia en medio de la varilla de acero corrugado y acero inoxidable en la superficie de un algodón húmedo que está en contacto con el concreto para permitir el intercambio iónico, mientras que el concreto funge como electrolito como se muestra en la Figura 1.

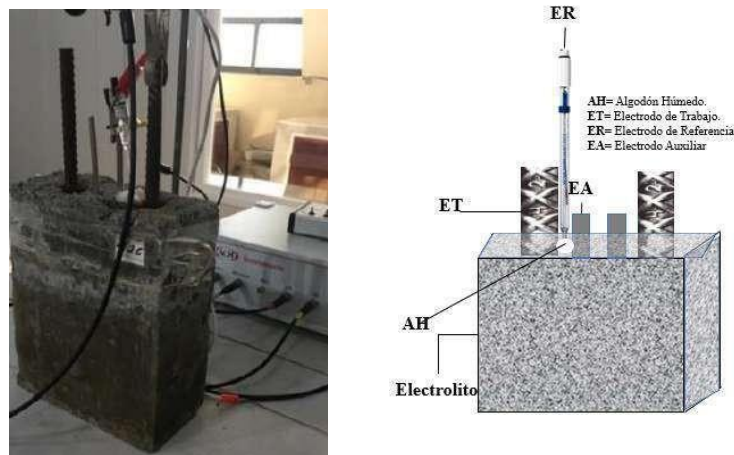


Figura 1. Arreglo experimental para pruebas electroquímicas.

2.4.2. Técnicas electroquímicas.

Se monitoreo el potencial del electrodo de trabajo mediante la técnica potencial a circuito abierto durante 30 min, con el fin de asegurar la estabilidad del sistema y así poder determinar el potencial de corrosión. Para calcular la velocidad de corrosión del sistema se utilizó la técnica resistencia a la polarización lineal aplicando un barrido de potencial de $\pm 20\text{mV}$ con respecto al potencial de corrosión. La estimación de las pendientes de Tafel, la velocidad de corrosión y la densidad de corriente se determinó mediante la técnica de extrapolación de Tafel, en la cual, se le aplico un sobre potencial de $\pm 300\text{mV}$ con una velocidad de barrido de $30\text{mV}/\text{min}$. Se observó las contribuciones resistivas de cada uno de los elementos del sistema analizado mediante la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica en un barrido de frecuencia de 10^5 a 10^{-3} Hz, aplicando una señal sinusoidal de 10 mV de amplitud y 10 puntos de medición por década de frecuencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 2 se pueden observar varias señales asociadas a diferentes planos, sin embargo, todas coinciden con el hierro metálico y magnesio que son componentes con mayor porcentaje que conforman la aleación del acero al carbón utilizado para usarse como acero de refuerzo embebido en concreto, coincide con la carta cristalográfica 98-018-0056.

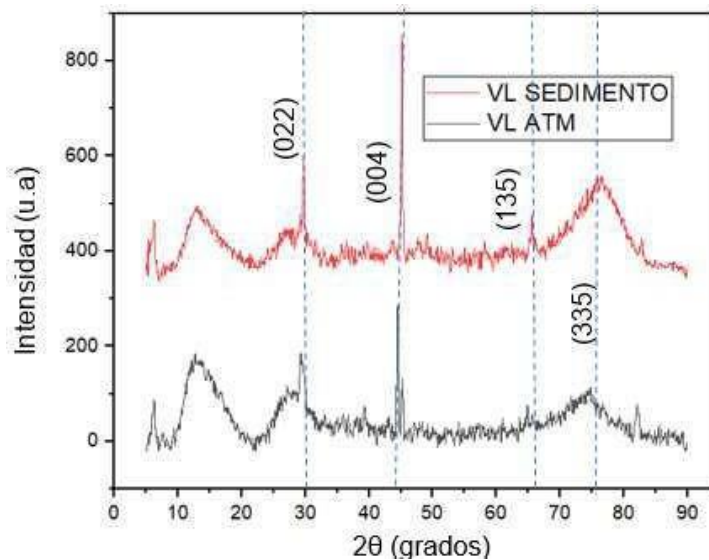


Figura 2. Difractograma de las varillas con recubrimiento a 15 días.

Por otro lado, como lo menciona la literatura, los tipos de óxidos de hierro tienen una particularidad característica que los distingue entre ellos y es la coloración que estos presentan, para el caso de la magnetita se refiere a un color negro o azul oscuro. Como se logra observar en la Figura 3 a y b, se aprecia claramente el color característico de la magnetita.



Figura 3. Varillas expuestas A) VOA en Sedimento, B) VOI en Sedimento.

En la Figura 4 a) se observa como todos los potenciales de corrosión son termodinámicamente más nobles comparados con el potencial característico del acero al desnudo (-440 mV vs ENH y/o -680 mV vs al Electrodo Calomel) de acuerdo a la serie electromotriz, esto

se debe a la pasivación de la varilla corrugada, debida a la alta alcalinidad del concreto al momento de embeberse y a sus respectivos óxidos que se formaron al estar expuestos a los diferentes ambientes. En la Figura 4 b) se observa cómo se modifica el comportamiento de los potenciales después de la formación del recubrimiento, la VL se ennoblecio su potencial 50 mV y la VOI (potencial más positivo respecto a los otros), se ennoblecio otros 50 mV, al contrario de la VC y VOA donde su potencial se mantuvo igual, esto debido a que bajo estas condiciones, (atmosfera controlada) no se humecto el concreto, lo que provoca que su resistividad característica de 20 a 40 $K\Omega$ no disminuya causando que la polarización aplicada durante 15 días no fuera suficiente para generar la película de magnetita, dificultando su formación.

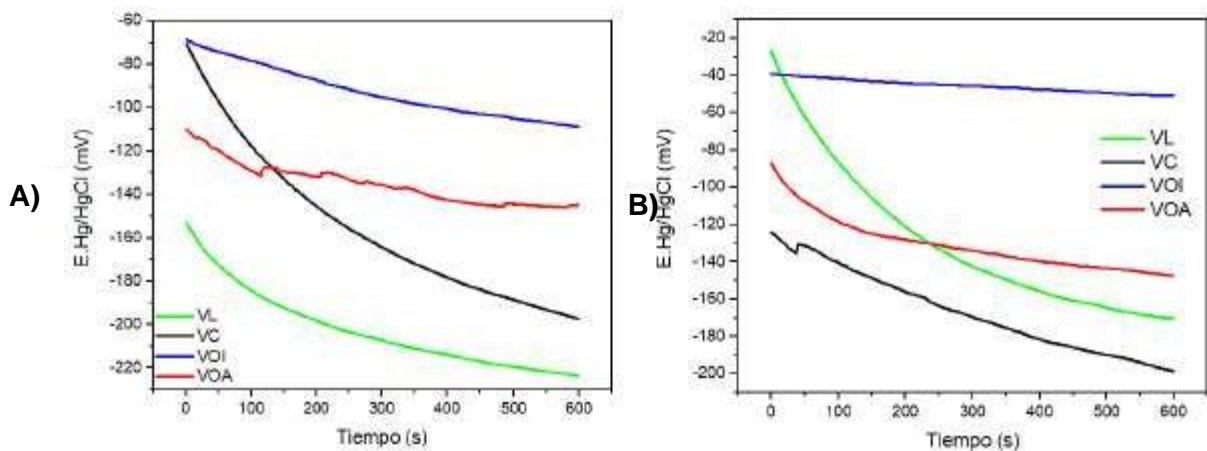


Figura 4. Diagrama OCP de las probetas de concreto en atmosfera A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la Figura 5 a) se observa que la VC, VL y VOA presenta potenciales más positivos que la varilla de acero al desnudo esto debido a la presencia de los óxidos formados en cualquiera de las condiciones anteriormente mencionados. En la Figura 5 b) observamos cómo cambian los potenciales con la formación del recubrimiento a 15 días, las varillas VOA y VL ennoblecieron sus potenciales por 100 mV esto debido a una formación de óxidos más estables, sin embargo, la VOI presenta potenciales menos nobles desplazándose 270 mV en sentido negativo, esto debido a que el recubrimiento anterior contaba con óxidos no adherentes que ennoblecían su potencial, sin embargo, al momento de polarizar para formar el recubrimiento estos se desprendieron, dejando el metal al desnudo y provocando que disminuya su potencial volviéndolo más activo.

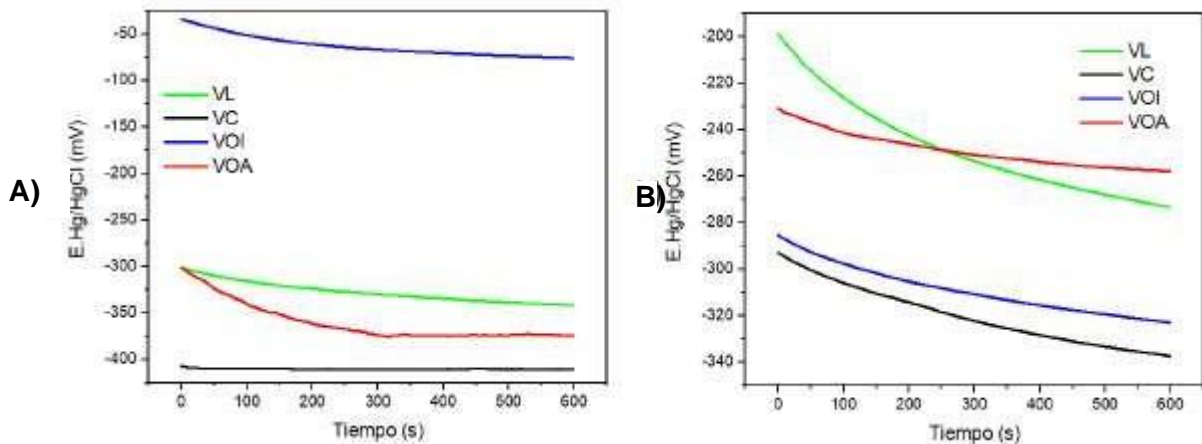


Figura 5. Diagrama OCP de las probetas de concreto en mar A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

Se puede observar en la Figura 6 a) como la VL y VC están en potenciales aún más negativos que en las Figuras 4 y 5 a), cabe destacar que la VOI de presentar un potencial más noble inicial, para este caso en sedimento presenta potenciales más negativos, (arena saturado con agua de mar), por lo tanto, la combinación de los iones cloruro con los diferentes compuestos de la arena, lo hace el medio más agresivo del resto causando la ruptura/desprendimiento de los óxidos no estables, no obstante, la VOA que ya contaba con la voluminosa capa de óxidos que se le formaron en la cámara de niebla salina, mantiene potenciales más nobles que el resto. En la Figura 6 b) podemos observar que las tres varillas VL, VC y VOI coinciden en un mismo potencial esto debido probablemente a la formación de un recubrimiento de las mismas características o los óxidos no adherentes se desprendieron, activando la superficie.

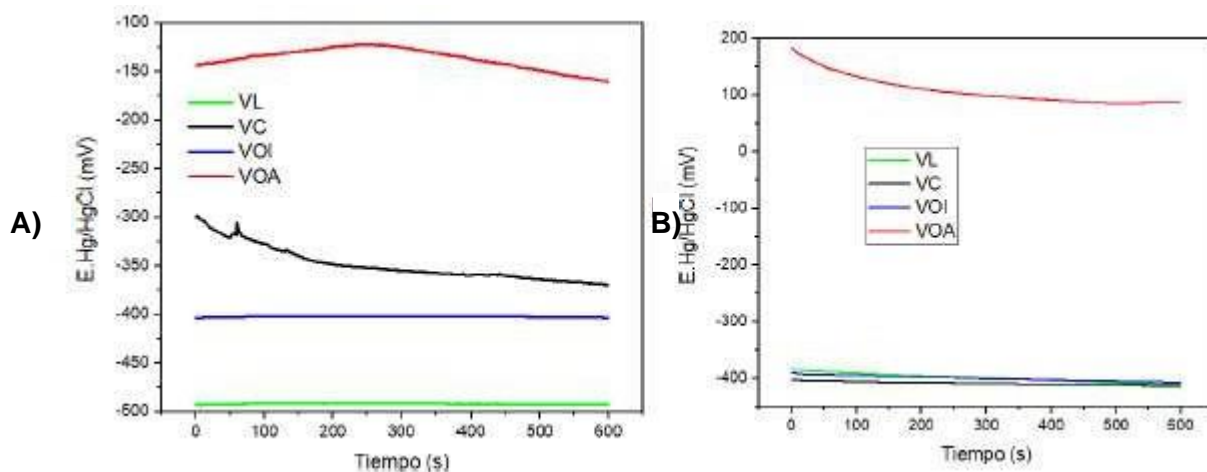


Figura 6. Diagrama OCP de las probetas de concreto en mar A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la siguiente tabla se calculó la velocidad de corrosión mediante la ecuación de Stern y Geary que se presenta de la siguiente manera.

$$\text{Ecuación 1 } i_{\text{corr}} = BRp \quad \text{Ecuación 2 } B = \frac{|ba| |bc|}{2.303(|ba| + |bc|)}$$

Donde i es densidad de corriente, R_p es la resistencia a la polarización ba y bc representan las pendientes de anódica y catódica de Tafel. En dado caso de no contar con las pendientes de Tafel, se puede llegar a una aproximación suponiendo las pendientes ba y $bc = 120$ mV/década, con lo cual se obtiene un valor de $B = 0.026$ V (que son las pendientes obtenidas en un caso ideal). Para que la ecuación sea totalmente válida, el sistema tiene que ser controlado por transferencia de carga o activación. [8].

Tabla II. Resistencia a la polarización en las probetas de concreto.

Sustrato	R_p (Ω/cm^2)	I_{corr} (mA/cm^2)	V_{corr} (mm/a)	V_{corr} (mpulg/a)
VLATMBASE	64838	2.0E-04	2.6E-03	1.0E-01
VCATMBASE	7483.9	1.9E-03	2.3E-02	9.0E-01
VOIATMBASE	23275	6.0E-04	7.3E-03	2.9E-01
VOATMBASE	8075.3	1.8E-03	2.1E-02	8.4E-01
VLMARBASE	62191	2.0E-04	2.7E-03	1.1E-01
VCMARBASE	7483.9	1.9E-03	2.3E-02	9.0E-01
VOIMARBASE	43224	3.0E-04	3.9E-03	1.6E-01
VOAMARBASE	2893.4	5.0E-03	5.8E-02	2.3E+00
VLSIEDIBASE	3666.7	3.9E-03	4.6E-02	1.8E+00
VCSEDIBASE	17320	8.0E-04	9.8E-03	3.9E-01
VOISEDIBASE	11875	1.2E-03	1.4E-02	5.7E-01
VOASEDIBASE	1505500	9.7E-06	1.1E-04	4.5E-03
VLATM	118980	1.0E-04	1.4E-03	5.7E-02
VCATM	47954	3.0E-04	3.5E-03	1.4E-01
VOIATM	66415	2.0E-04	2.5E-03	1.0E-01
VOATM	22977	6.4E-04	7.4E-03	2.9E-01
VLMAR	63531	2.3E-04	2.7E-03	1.1E-01
VCMAR	85075	1.7E-04	2.0E-03	8.0E-02
VOIMAR	28084	5.2E-04	6.0E-03	2.4E-01
VOAMAR	10784	1.4E-03	1.6E-02	6.3E-01
VLSIEDI	6125.8	2.4E-03	2.8E-02	1.1E+00
VCSEDI	15355	9.5E-04	1.1E-02	4.4E-01
VOISEDI	4038.2	3.6E-03	4.2E-02	1.7E+00
VOASEDI	878860	1.7E-05	1.9E-04	7.7E-03

De acuerdo con los resultados de la tabla II, las probetas con la menor velocidad de corrosión son las que están expuestas a la atmosfera, por el hecho de que el concreto se encuentra seco, incrementando su resistividad al sistema. Además estos resultados se corroboran con los obtenidos en las demás técnicas.

En la Figura 7 A) se observa que la VOA presenta potenciales de corrosión más positivos respecto a los demás, sin embargo, es la que presenta mayor salida de corriente, esto debido a que no tiene un recubrimiento estable o que es muy poroso, la VC y VOI presentan pendientes anódicas con un comportamiento donde se puede apreciar la formación de una película pasiva y/o recubrimiento que disminuye la salida de corriente, sin embargo, los óxidos pueden ser no estables o adherentes. De igual forma, la VL presenta un comportamiento similar. Finalmente en la Figura 7 B) se puede observar que tanto sus pendientes anódicas como los potenciales de corrosión que presentan las muestras VL y VOI un comportamiento que puede ser asociado con una película de óxidos más estable, el ruido que se observar en la curva de polarización de la muestra VOI puede deberse a burbujas de oxígeno encapsulado en la probeta.

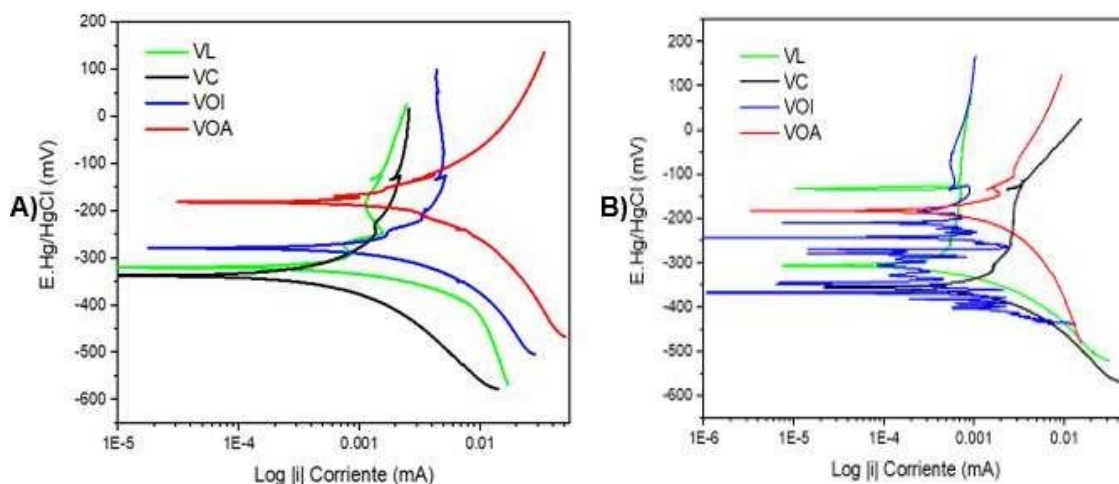


Figura 7. Diagrama de Tafel de las probetas en atmósfera A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la Figura 8 A) se puede observar que la probeta VL muestra potenciales más negativos, sin embargo, es la que presenta menores salidas de corriente, mientras que la VOI es la que presenta potenciales más positivos y en su rama anódica un comportamiento asociado con la presencia de un recubrimiento más estable, como se observó en OCP, en las VC y VOA un

comportamiento similar. En la Figura 8 B) se muestra como la VL, VOA y VOI coinciden en los valores de potencial de corrosión asociados con un recubrimiento que no es estable ocasionando que tengan salidas de corriente mayores. Por otra parte, la VL ennoblecó su potencial 200 mV sin mostrar una pendiente anódica bien definida con salidas de corrientes mayores.

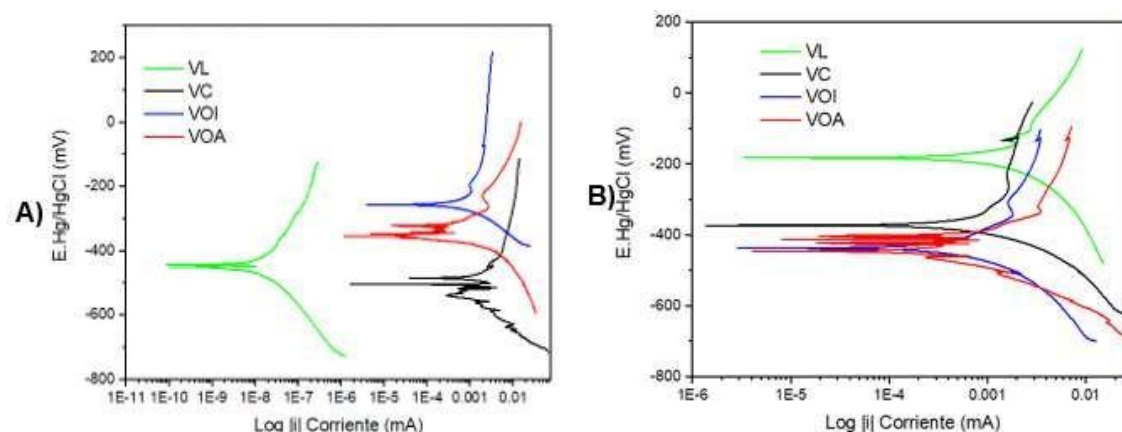


Figura 8. Diagrama de Tafel en las probetas en el agua de mar A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la Figura 9 A) se observa como la VL, VC y VOI coinciden en los potenciales de corrosión a diferencia de que VL tiene mayores salidas de corriente respecto a los demás, como se comentó en el comportamiento descrito en OCP, la VOA indicando que el recubrimiento le está confiriendo de una buena protección contra la corrosión, Finalmente, en la Figura 9 B) se observa como la polarización aplicada no favorece la formación del recubrimiento debido a la pérdida de óxidos no adherentes y/o a que faltó tiempo o incremento en la polarización aplicada. Por el contrario, la VOA obtuvo el resultado deseado favoreciéndose la formación del recubrimiento de la magnetita, presentando potenciales de corrosión más nobles, estables y salidas de corriente menores, como también se observó en las gráficas de OCP.

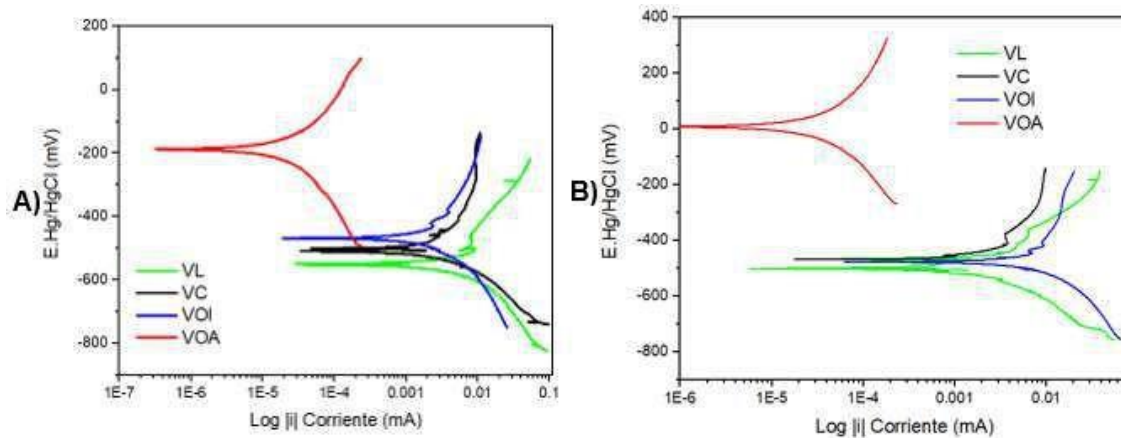


Figura 9. Diagrama de Tafel en las probetas de concreto en sediment A) sin recubrimiento B) con recubrimiento.

En la Figura 10 A) y B) se observa un comportamiento inductivo en el sistema, esto debido a la alta resistividad del concreto, además de que un requisito para poder aplicar la técnica impedancia electroquímica, es que el electrolito debe ser conductor para no interferir en la medición, este loop inductivo comúnmente está asociado con la adsorción y desorción de especies en el sistema, así como con materiales o sistemas muy activos en donde las reacciones óxido-reducción se establecen durante la misma prueba de impedancia. En el caso específico de este sistema, este comportamiento está asociado con las reacciones óxido-reducción que se establecen durante la prueba de impedancia. Adicionalmente se puede observar que las muestras VL y VC un comportamiento que puede ser relacionado con la formación del recubrimiento, que favorece la estabilización del sistema, de igual forma en OCP y Tafel se observó la misma tendencia de estas muestras teniendo un resultado similar.

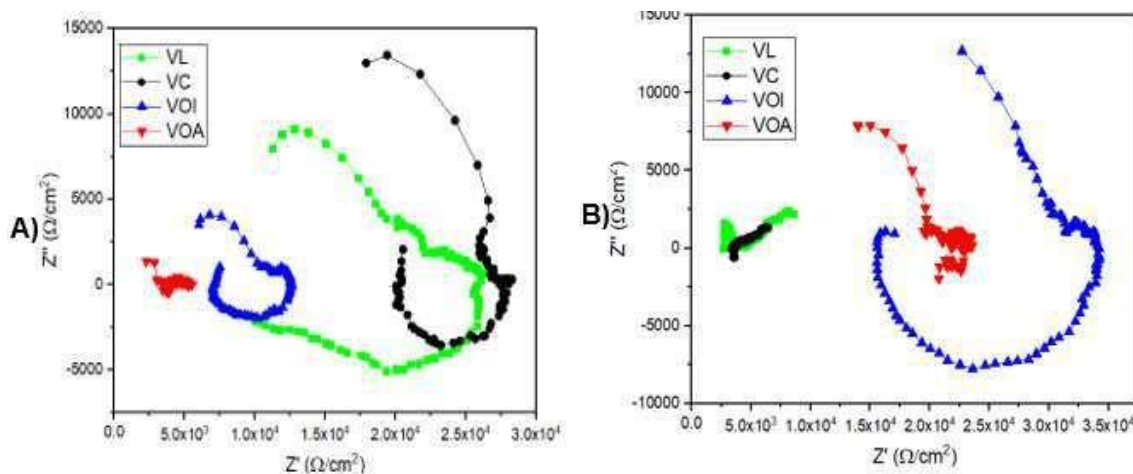


Figura 10. Diagrama de Nyquist de las probetas de concreto en la atmósfera A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la Figura 11 A) y B) se observa el mismo loop inductivo de la figura 8 A) y B) por el mismo motivo antes mencionado, podemos observar como la VC de tener la menor resistencia, pero la mayor estabilidad, cuando se forma el recubrimiento su resistencia aumenta y también le aparece el loop inductivo, esto coincidiendo con los resultados de las anteriores técnicas.

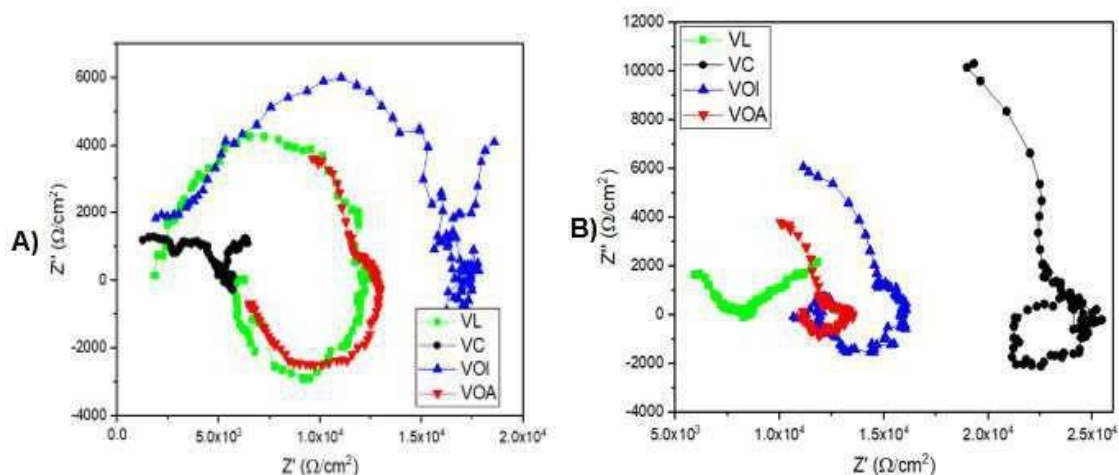


Figura 11. Diagrama de Nyquist de las probetas de concreto en mar A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

En la figura 12 A) se observa que la muestra VOA presenta una impedancia del orden de $10^5 \Omega/\text{cm}^2$ las demás varillas presentan impedancias menores que no se logran ver en la gráfica original que se realizó un aumento, donde se observa mismo comportamiento del loop inductivo antes analizado. En la Figura 12 B) se muestra el mismo comportamiento a la Figura 12 A), sin embargo, la impedancia va incrementando debido a la formación del recubrimiento, esto debido probablemente a que los poros del recubrimiento fueron sellados temporalmente, no obstante, también puede deberse a que la mayoría de los óxidos son magnetita lo que le confiere al sistema mayor resistencia a la corrosión y estabilidad, como se observó en las anteriores técnicas.

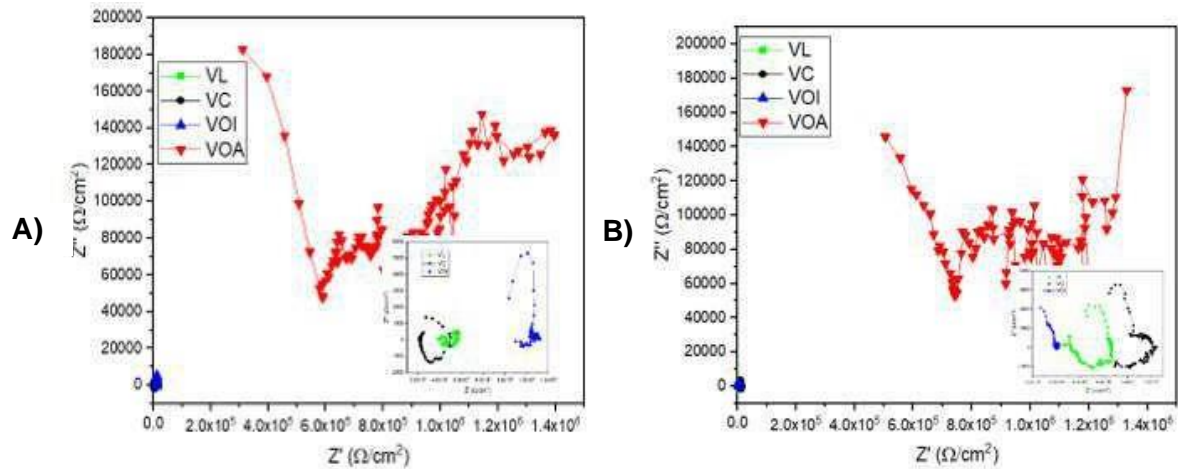


Figura 12. Diagrama de Nyquist de las probetas de concreto en sedimento A) sin recubrimiento B) con recubrimiento a 15 días.

4. CONCLUSIONES

Se determinó que bajo las condiciones aplicadas voltaje y tiempo de polarización, no solo se favoreció la formación de magnetita sino de una mezcla de óxidos que van desde el mineral prácticamente blanco (akaganeíta), hasta el negro intenso (magnetita), pasando por diversas tonalidades naranjas (lepidocrocita), gris (hematita), marrones (goethita), azul grisáceo (maghemita) y verdes (wustita).

La presencia de esta mezcla de óxidos tuvo un efecto directo en la respuesta electroquímica dando resultados que no presentan un comportamiento con una tendencia clara. No obstante, los resultados más prometedores se obtuvieron en la muestra que presentaba óxidos acelerados (VOA), esta muestra cuando se fracturó la probeta fue la que presentó visualmente óxidos color negro asociados con la presencia de magnetita.

Adicionalmente los resultados electroquímicos mostraron un incremento en la resistencia a la corrosión y una respuesta estable, esto permite plantear la posibilidad de rehabilitar estructuras dañadas.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Instituto Politecnico Nacional por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SIP20210866 y 20210426.

6. REFERENCIAS

- [1] E. F. Gundaker, *Memorias en extenso del 2nd Latin American Region Corrosion Congress, NACE*, p. 14, Rio de Janeiro, Br, Brasil, (1996).
- [2] C. Jiang, Y. Wu y D. Ming-Jiang, *Construction and Building Materials.*, **18**, 1073-1080 (2018).
- [3] D. Escobar, C. Arroyave, J. Calderón, I. Margarit y Óscar Mattos, *Fac. Ing. Univ. Antioquia.*, **41**, 21-30 (2007).
- [4] P. Montoya, C. Martins, H. Melo, I. Aoki, F. Jaramillo y J. Calderón, *Electrochimica Acta.*, **128**, 100-108 (2014).
- [5] L. Xiao-bin, N. LIU, Q. Tian-gui, W. Yi-lin, Z. Qiu-sheng, P. Zhi-hong Y L. Gui-hua, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China.*, **25**, 3467-3474 (2015).
- [6] ASTM B-117-03 Historical Estándar: Especificación Normalizada para el uso de la cámara de niebla salina, 2004.
- [7] ASTM. (1999). ASTM G1. Standar practice for Preparing, Cleaning, and Evaluation Corrosion Test Specimens.
- [8] F. Rodríguez, J. Genescá y R. Durán, *Memorias en extenso del XVI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p. 28-39, Querétaro, Qro, Mex, (2021).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALUMINIO SUMERGIDO EN UNA SOLUCIÓN DE CaCl₂-LiNO₃-LiBr/H₂

I. Flores Guadarrama¹, R. Lopez Sesenes², J. G. González Rodríguez^{1*}

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp-UAEM).

²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería (FCQeI-UAEM)

E-mail: israel.flores@uaem.edu.mx

RESUMEN

En este proyecto de investigación se evalúa el efecto de la adición del LiNO₃ y CaCl₂ a la mezcla LiBr/H₂O sobre los procesos de corrosión presentes en la superficie del aluminio a 80°C. Utilizando la técnica de curvas de polarización fue posible observar el comportamiento activo-pasivo, la adición de LiNO₃ y/o CaCl₂ no altera el comportamiento activo-pasivo, pero en las mezclas que contienen CaCl₂, se observa la generación de una corriente límite catódica. El valor de densidad de corriente más bajo le pertenece a la mezcla LiNO₃, al igual que el valor más alto de R_p, caso contrario a la mezcla con CaCl₂ que presenta el valor de R_p más bajo. Con el uso de la técnica de espectroscopia de impedancia fue posible observar que la adición de CaCl₂ genera un cambio en el mecanismo de corrosión el cual pasa a ser controlado por la adsorción/desorción de especies intermedias, mientras que el LiNO₃ genera un aumento en el diámetro del semicírculo, siendo este el de mayor tamaño. La adición de LiNO₃ favoreció un comportamiento pasivo, así como el aumento de la R_p, mientras que el CaCl₂ favorecía la generación de un proceso de corrosión controlado por adsorción y desorción de especies.

Palabras Clave: LiBr, Aluminio, CaCl₂, LiNO₃.

1. INTRODUCCIÓN

La mayoría de los sistemas convencionales de refrigeración por absorción usan la mezcla LiBr/H₂O debido a sus excelentes propiedades termodinámicas, sin embargo, presenta inconvenientes de cristalización y presión de vapor generando problemas de corrosión en los componentes metálicos del sistema [1-2]. En la búsqueda de soluciones para mitigación de dichos problemas, existen tres direcciones principales a saber, líquidos iónicos, sales y compuestos orgánicos. Al mismo tiempo también se busca que puedan exhibir baja toxicidad y corrosividad y un desempeño amigable con el ambiente. Recientemente, Li et al. [3] reportó la generación de una mezcla ternaria compuesta por CaCl₂-LiNO₃-LiBr/H₂O para un ciclo de refrigeración por absorción impulsado por energía solar donde las temperaturas de recolección solar requeridas para la refrigeración a 7.0°C fueron menores a las basadas en el sistema LiBr/H₂O bajo las mismas condiciones, además de un decrecimiento en la presión de vapor y en la temperatura de cristalización.

A pesar de que la mezcla LiBr/H₂O presenta ventajas considerables como excelentes propiedades termofísicas y la no toxicidad de la solución, al ser una sal de metal alcalino al cristalizarse puede generar problemas de corrosión en los materiales utilizados en estos sistemas, como el acero al carbono y los aceros inoxidable [4-6], así mismo la presencia de iones cloro, Cl⁻, provenientes CaCl₂ puede generar un incremento de la velocidad de corrosión en estos sistemas, sin embargo, en tiempos prolongados el CaCl₂ suele formar una capa protectora que disminuye la velocidad de corrosión [7-8]. La adición de la sal de litio, LiNO₃, se utiliza para incrementar la solubilidad del LiBr, y a su vez funciona como inhibidor de la corrosión en soluciones de LiBr [9-10]. Por lo que la presencia de Br⁻ y Cl⁻ promover el aumento de la corrosión, mientras que la presencia de LiNO₃ y CaCl₂ inducirán la generación de una capa protectora.

Debido a que la presencia de haluros representa un gran problema en los materiales estructurales utilizados en estos sistemas, aceros al carbón y aceros inoxidable, se propone al aluminio como un remplazo debido a su mayor conductividad térmica y su menor densidad en comparación con los aceros. Por lo que en este proyecto de investigación se evaluó el efecto de la adición de CaCl₂, LiNO₃ y CaCl₂-LiNO₃ a 80°C en la corrosión del aluminio, utilizando curvas de polarización potenciodinámicas e impedancia de espectroscopia electroquímica.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

La Figura 1 muestra la celda electroquímica fabricada de vidrio con capacidad de 250 ml. utilizada para realizar los diferentes ensayos. Se utilizó un arreglo convencional de tres electrodos, las mezclas de trabajo fueron preparadas utilizando reactivos químicos de grado reactivos analítico y agua destilada. La temperatura de trabajo se controló a 80°C por medio de un baño maría. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

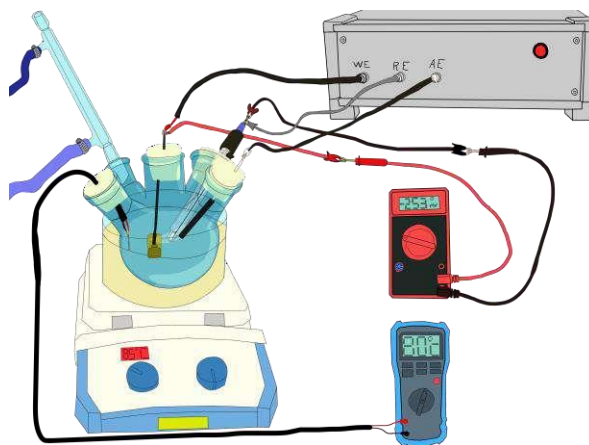


Figura 1. Celda electroquímica utilizada para la evaluación de aluminio.

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de aluminio de 0.9525 cm de diámetro. La superficie de trabajo de los electrodos se desbaste con papel esmeril hasta grado 2000.

Como solución de trabajo se utilizó la mezcla ternaria de $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$. con la adición de CaCl_2 y/o LiNO_3 . La concentración de LiBr se mantuvo fija en un valor de 2.11 g, mientras que la concentración de CaCl_2 y LiNO_3 con valores de 18.42 y 2.11 g, el volumen de agua se mantuvo constante en 15.0 ml. La Tabla I muestra las diferentes mezclas generadas.

Tabla I. Mezclas de trabajo generadas para la evaluación de aluminio.

Identificación	Mezcla
M1	LiBr/H ₂ O
M2	LiNO ₃ -LiBr/H ₂ O
M3	CaCl ₂ -LiBr/H ₂ O
M4	CaCl ₂ -LiNO ₃ -LiBr/H ₂ O

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra las curvas de polarización para las diferentes mezclas de trabajo a 80°C, mostrando un comportamiento activo-pasivo. La Tabla II muestra los valores de E_{corr} e I_{corr} en las diferentes mezclas de trabajo a 80°C calculadas a partir de la extrapolación de Tafel. La adición de LiNO₃ genero un cambio en el valor de E_{corr} hacia valores más nobles, caso contrario de lo observado con la adición de CaCl₂. La mezcla M1 mostro la zona pasiva más amplia, teniendo un ancho de 477 mV, seguida por M2 con un ancho de -436 mV, la zona pasiva más corta fue mostrada por M4 con un ancho de -234 mV. La densidad de corriente disminuyo con la adición de LiNO₃, sin embargo, la disminución más considerable se observa en la M4.

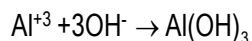
Tabla II. Valores de E_{corr} e I_{corr} para aluminio en las diferentes mezclas de trabajo.

Mezcla	E _{corr} (mV/cm ²)	E _{pit} (mV/cm ²)	I _{corr} (mA/cm ²)
M1	-929	-452	2.21x10 ⁻⁰¹
M2	-798	-362	1.19x10 ⁻⁰¹
M3	-1115	-784	9.12x10 ⁻⁰²
M4	-968	-734	6.32x10 ⁻⁰²

Por encima del E_{corr} se encuentra la zona de disolución anódica, donde la densidad de corriente aumenta linealmente con el potencial, el primer proceso que ocurre es la disolución de Al, de acuerdo a la siguiente ecuación.



Posterior al área de disolución se observa una zona de pasivación presente en las cuatro mezclas de trabajo. Esta zona de pasivación se le atribuye a la generación de óxidos de Al, de acuerdo con la siguiente ecuación



La adición de LiNO_3 y/o CaCl_2 no altero el comportamiento activo-pasivo pero en las mezclas que contienen CaCl_2 , se observa la generación de una corriente limite catódica.

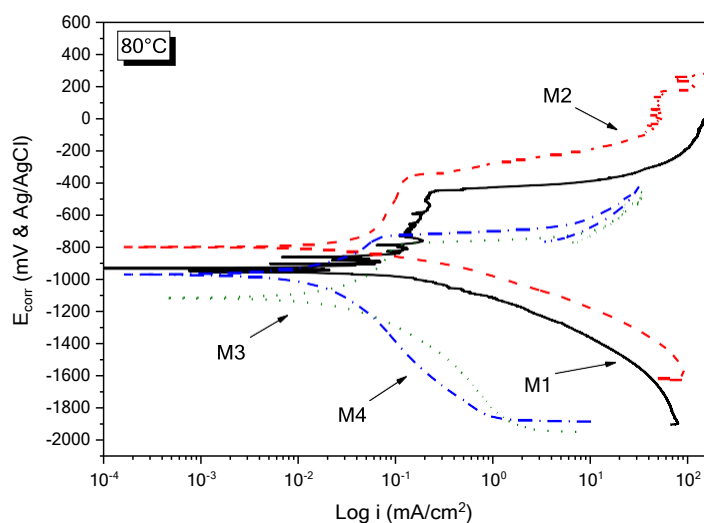


Figura 2. Efecto de la adición de LiNO_3 y/o CaCl_2 en las curvas de polarización potenciodinámicas para aluminio en $\text{LiBr}/\text{H}_2\text{O}$

La Tabla III muestra el valor máximo de impedancia a la más baja frecuencia, equivalente a la R_p obtenido para las diferentes mezclas a 80°C . El valor más alto corresponde a la mezcla que contiene LiNO_3 , con un valor de 2140, mientras que el valor más bajo le pertenece a la mezcla que contiene CaCl_2 .

Tabla III. Valores de R_p para aluminio en las diferentes mezclas de trabajo.

Mezcla	R_p (Ω/cm^2)
M1	1042
M2	2140
M3	805
M4	1007

La Figura 3 muestra los diagramas de nyquist para las diferentes mezclas de trabajo a 80°C. La mezcla que contiene LiNO₃ muestra un aumento en el diámetro del semicírculo con respecto al blanco (M1), mientras que las mezclas que contienen CaCl₂ el diámetro del semicírculo es menor y el mecanismo se ve controlado por la adsorción y desorción de especies intermedias.

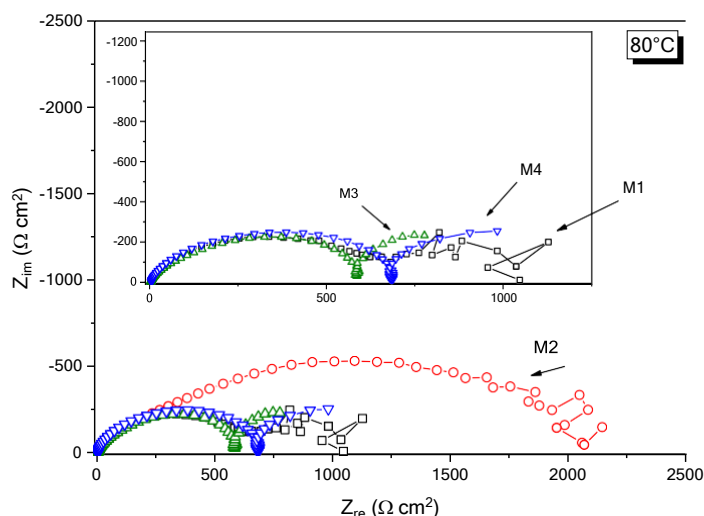


Figura 3. Efecto de la adición de LiNO₃ y/o CaCl₂ en los diagramas de Nyquist para aluminio en LiBr/H₂O

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de la adición del LiNO₃ y CaCl₂ en la mezcla LiBr/H₂O sobre los procesos de corrosión presentes en la superficie del aluminio a 80°C. Las curvas de polarización del aluminio mostraron que los procesos de pasivación y mitigación de la corriente límite catódica se ven favorecidos con la adición de LiNO₃, caso contrario a lo observado con la adición de CaCl₂. La prueba de impedancia electroquímica mostro un cambio en el mecanismo de corrosión con la adición de CaCl₂, el cual pasa a ser controlado por la adsorción y desorción de especies intermedias, mientras que la adición de LiNO₃ muestra un efecto inhibitorio con el aumento en la R_p.

5. AGRADECIMIENTOS

El estudiante de Maestría en Ingeniería y Ciencias Aplicadas del Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas Israel Flores Guadarrama externa su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 1044518.

6. REFERENCIAS

- [1] Cezar, K.; MacArio, A.; Cabral Dos Santos, C.A.; Ochoa, A.; Charamba Dutra, J.C. Flow Control for Absorption Chillers Using the Par H₂O/LiBr Driven in Recirculation Pumps of Low Power. *IEEE Lat. Am. Trans.* 2016, 14, 1624–1629.
- [2] Liang, C.; Hu, X. Inhibition Performance of Enhanced-Mo Inhibitor for Carbon Steel in 55% LiBr Solution. *J. Iron Steel Res. Int.* 2008, 15, 49–54.
- [3] Li, N.; Luo, C.; Su, Q. A working pair of CaCl₂–LiBr–LiNO₃/H₂O and its application in a single-stage solar-driven absorption refrigeration cycle. *Int. J. Refrig.* 2018, 86, 1–13.
- [4] Mohtaram, S., Omid, M., Lin, J., Sun, H., & Chen, W. (2019). Exergy analysis of a multi mixture working fluid absorption refrigeration cycle. *Case Studies in Thermal Engineering*, 15(October), 100540.
- [5] Soliz, A.; Mayrhofer, K.J.J.; Cáceres, L. Influence of Hydrodynamic Flow Patterns on the Corrosion Behavior of Carbon Steel in a Neutral LiBr Solution. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2018, 13, 10050–10075.
- [6] Hu, S.; Liu, R.; Liu, L.; Cui, Y.; Wang, F. Influence of temperature and hydrostatic pressure on the galvanic corrosion between 90/10 CuNi and AISI 316L stainless steel. *J. Mater. Res. Technol.* 2021, 13, 1402–1405.
- [7] Itoh, M.; Itoh, K.; Izumiya, M.; Tanno, K. Corrosion Behavior of Carbon Steels and Low Alloy Steels in Concentrated LiBr-CaCl₂ Solution at Elevated Temperature. *Boshoku Gijutsu* 1989, 38, 645–651.
- [8] Poursaee, A., Laurent, A., & Hansson, C. M. (2010). Corrosion of steel bars in OPC mortar exposed to NaCl, MgCl₂ and CaCl₂: Macro- and micro-cell corrosion perspective. *Cement and Concrete Research*, 40(3), 426–430. 15TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
- [9] Torres-Díaz, T.; Siqueiros, J.; Coronas, A.; Salavera, D.; Huicochea, A.; Juárez-Romero, D. Performance of Li salts (LiBr + LiI + LiNO₃ + LiCl) for an absorption cycle of an experimental absorption heat transformer for water purification. *Desalin. Water Treat.* 2017, 82, 292–299.
- [10] Luo, C., & Su, Q. (2013). Corrosion of carbon steel in concentrated LiNO₃ solution at high temperature. *Corrosion Science*, 74, 290–296.

ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO SOBRE UN ULTRAMICROELECTRODO DE FIBRA DE CARBONO A PARTIR DE UN BAÑO AMONIACAL

M. I. Cruz Martínez¹, M. Rivera², G. A. Álvarez Romero¹, L. H. Mendoza Huizar^{1*}

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

E-mail: hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico del proceso de depósito de cobalto sobre un sustrato de un ultramicroelectrodo de fibra de carbono a partir de un baño electrolítico a base de un baño amoniacal, de composición 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25°C y los resultados indican que, a partir del sistema estudiado, el cobalto se deposita a velocidades de barrido bajas con un valor de coeficiente de difusión de 7.61x10⁻⁰⁵ cm²s⁻¹.

667

Palabras Clave: Depósito, Cobalto, ultramicroelectrodo, Difusión.

1. INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal ferromagnético que se ha utilizado en la electrodeposición electroquímica, utilizando como electrodos de trabajo metales nobles como el oro [1-5], platino [1, 5] o plata [1, 6-8] sin embargo, estudios realizados a base de microelectrodos a base de fibra de carbono han presentado una respuesta favorable en la deposición electroquímica [9].

Cabe mencionar que los ultramicroelectrodos de fibra de carbono (UFC) son conductores eléctricos con alta estabilidad química, ya que presentan un tamaño micrométrico, que permiten una alta resolución temporal y espacial [10-12]. Debido al alto contenido de electrones π deslocalizados y al alineamiento paralelo de las capas de grafeno (sp^2) a lo largo del eje de la fibra de carbono, estas fibras muestran una alta conductividad térmica y eléctrica, incluso cercana a la de los metales [13]. Por lo que dependiendo de la microestructura que adopten las fibras de carbono se obtendrán resultados diferentes [9].

Adicionalmente los UFC exhiben baja sensibilidad a cambios de flujo del sistema [14], otra ventaja de los UFC con respecto a electrodos de metales es que forman óxidos superficiales irreversibles los cuales pueden aumentar la corriente base debido a interacciones electrónicas entre los grupos cargados de la superficie y el electrolito [15], mientras que los segundos forman óxidos e hidróxidos reversibles en solución acuosa.

Las fibras de carbono son relativamente inertes y tienen excelentes propiedades mecánicas y eléctricas, además son ideales para realizar registros electrofisiológicos.

Recientemente la electrodeposición de cobalto sobre sustratos a base de fibra de carbono ha encontrado importantes aplicaciones en el área del almacenamiento de energía, en la fabricación de supercapacitores, biosensores y celdas de combustibles [16].

En este sentido hasta donde sabemos, no se ha realizado un análisis de la cinética y del proceso de nucleación y crecimiento del cobalto electrodepositado sobre un UFC, es por ello por lo que consideramos que este tipo de estudio nos ayudará a entender la formación de depósitos de cobalto en este tipo de sustratos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Sistema electroquímico

Todas las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico y agua ultrapura (Millipore-Q-system). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos; en donde el electrodo de trabajo fue un UME de fibra de carbono de 7 μm de diámetro, en donde el equipo de trabajo desarrolló una técnica para construir un UFC, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito. La solución electrolítica de estudio estuvo compuesta de 0.01 M CoCl_2 y 1 M NH_4Cl a una temperatura controlada de 25 °C. La solución fue desoxigenada mediante burbujeo de N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. Los experimentos electroquímicos se llevaron a cabo con ayuda de un potenciostato Epsilon conectado a un ordenador personal que ejecuta el software BASi Epsilon CE que permite el control de los experimentos y la adquisición de datos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa un voltamperograma cíclico experimental obtenido a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} , sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono (UFC) a partir de un sistema UFC/ 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl comparado con el sistema UFC/ 1 M NH_4Cl a 25°C (electrolito soporte) mediante la técnica de voltamperometría cíclica. El barrido se inició en 0.6 V en la región de corriente nula donde no se registraron señales electroquímicas, continuando con el barrido se observó que alrededor de -0.655 V hay una disminución de la corriente, es decir es el punto donde inicia el proceso de electrocristalización, continuando con el barrido se observa un pico catódico A alrededor de -0.91 V, el cual se asocia a un pico de reducción de $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente en -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y se observó la formación de los picos B, C, D y E asociados a un potencial de -0.19 V, -0.13 V, -0.05 V y 0.04 V respectivamente los cuales se asocian a un proceso de oxidación del cobalto electrodepositado. Ahora bien, nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema UFC/ 1 M NH_4Cl a 25°C el cual corresponde al electrolito soporte este no interfiere en el sistema en estudio.

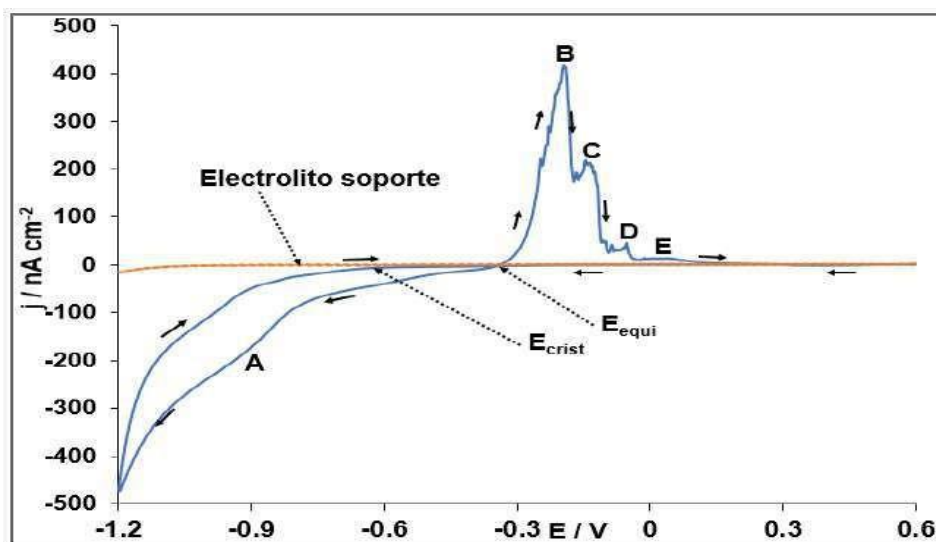


Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 5 mVs^{-1} para el sistema UFC/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a 25°C

En la Figura 2 se puede apreciar una serie de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido a 25°C , donde se inicia el barrido en 0.6 V en sentido catódico, posteriormente en -1.2 V se invierte el potencial en sentido anódico, donde se aprecia que a medida que va aumentando la velocidad de barrido, disminuye la corriente catódica, este proceso ocurre porque la difusión radial se ve favorecida para electrodos con área pequeña a velocidades de barrido bajas [17].

670

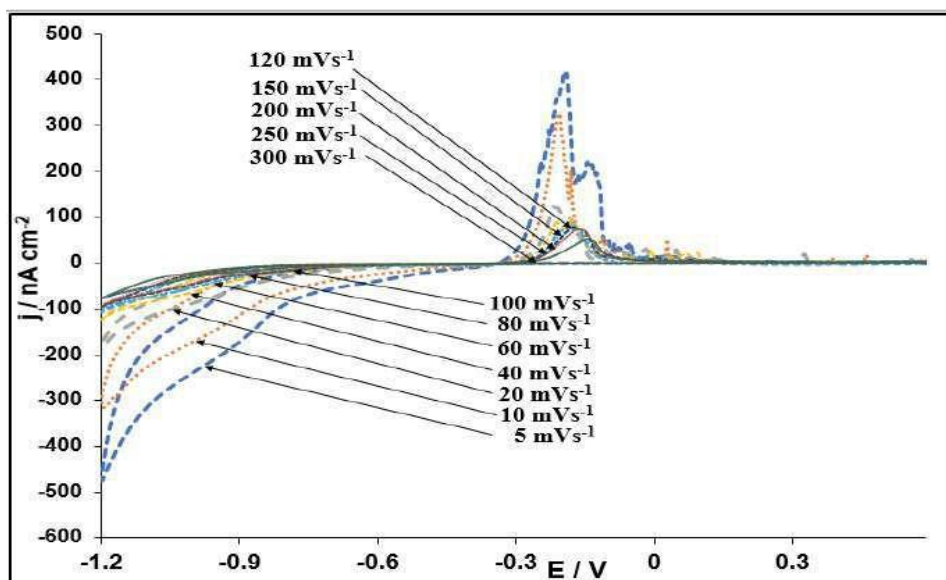


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema UFC/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a 25°C

En la figura 3 se muestra una serie de transitorios experimentales obtenidos en un rango de potencial de -0.90 V a -1.08 V con la técnica de cronoamperometría en donde se aplicó un pulso de potencial en un tiempo de 32 s con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UFC/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25°C.

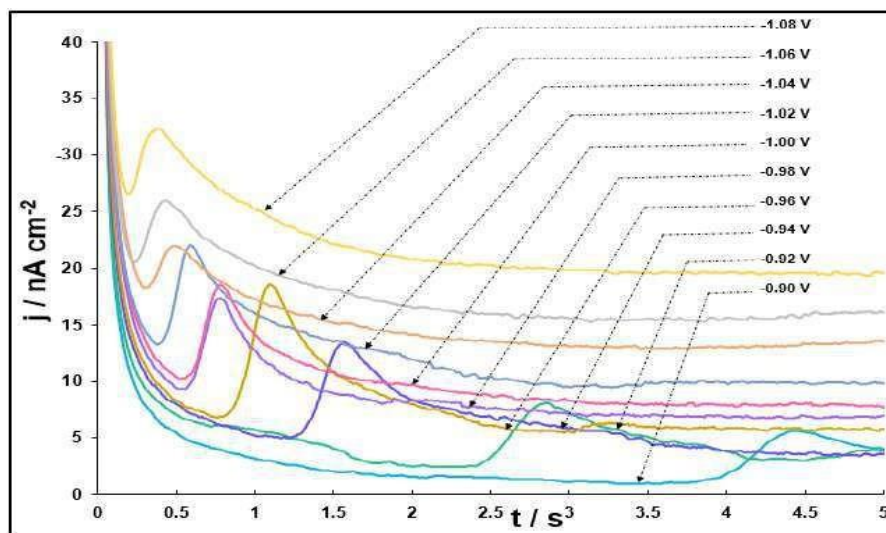


Figura 3. Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema UFC/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25°C aplicado a un UFC durante 32 s.

Del mismo modo en los transitorios reportados, se puede apreciar una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde la corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 0.4$ s), posteriormente se observó un incremento de la misma, la cual se puede asociar con el proceso de nucleación y crecimiento de Co ($t > 4$ s), de igual manera se observa que alcanzado el valor máximo de corriente esta tiende a disminuir hasta mantenerse constante, esto quiere decir que el proceso ha llegado a la zona de difusión.

Como se puede apreciar en la figura 4 los datos experimentales muestran una correlación aceptable con el comportamiento predicho por la ecuación 1 [18], con un coeficiente de correlación promedio de 0.95 y con un valor promedio de difusión de $7.61 \times 10^{-05} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

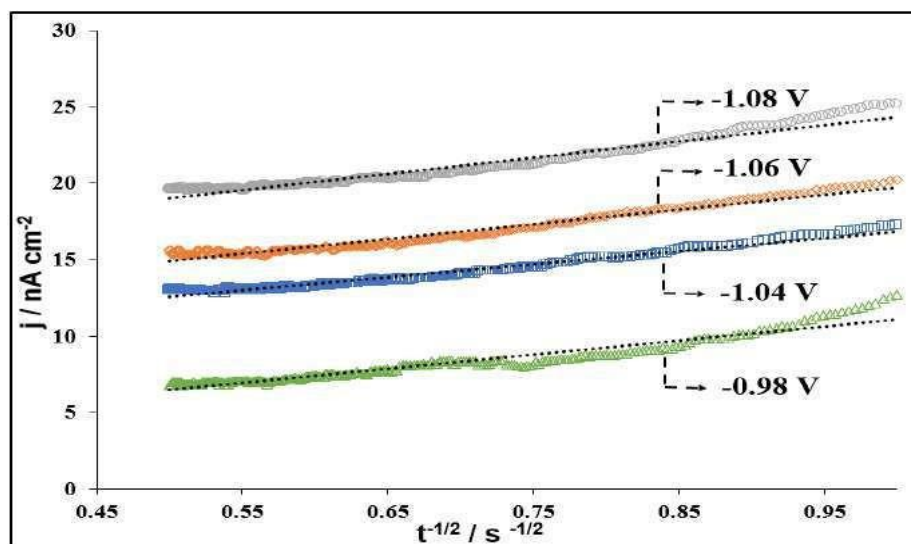


Figura 4. Gráfica de la corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema UFC/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a 25°C

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ecuación de Cottrell} \dots\dots\dots (1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, i es la corriente, t es el tiempo, F es la constante de Farady, D_0 y C_0^* son respectivamente el coeficiente de difusión y la concentración de la especie electroactiva, mientras que A es el área del ultra microelectrodo de fibra de carbono y π .

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha confirmado que mediante voltamperometría cíclica se favorece la electrodeposición de Co sobre un UFC a velocidades de barrido bajas esto se debe a que la difusión radial se ve favorecida, para electrodos con área pequeña. Del mismo modo se obtuvo un resultado de coeficiente de difusión de $7.61 \times 10^{-05} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ para el sistema en estudio.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado a través del proyecto CONACyT CB-2015-257823 y de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo para la realización de este trabajo. MICM agradece la beca otorgada por CONACyT para realizar estudios de maestría. MR, GAAR y LHMH agradecen el apoyo y distinción recibida por el SNI.

6. REFERENCIAS

- [1] A. P. Abbott, S. Nandhra, S. Postlethwaite, E.L. Smith, K.S. Ryder, Electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid: a study using acoustic impedance spectroscopy, SEM and atomic force microscopy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 9 (2007) 3735–3743, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/b703954a>.
- [2] A. P. Abbott, M. Azam, G. Frisch, J. Hartley, K.S. Ryder, S. Saleem, Ligand exchange in ionic systems and its effect on silver nucleation and growth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 15 (2013) 17314–17323, doi:<http://dx.doi.org/10.1039/c3cp52674g>.
- [3] A. R. Hillman, K.S. Ryder, C.J. Zaleski, V. Ferreira, C.A. Beasley, E. Vieil, Application of the combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection technique in deep eutectic solvents, *Electrochim. Acta* 135 (2014) 42–51, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.062>.
- [4] A. P. Abbott, M. Azam, K.S. Ryder, S. Saleem, In situ electrochemical digital holographic microscopy; a study of metal electrodeposition in deep eutectic solvents, *Anal. Chem.* 85 (2013) 6653–6660, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ac400262c>.
- [5] A.P. Abbott, G. Capper, D.L. Davies, R.K. Rasheed, P. Shikotra, Selective extraction of metals from mixed oxide matrixes using choline-based ionic liquids, *Inorg. Chem.* 44 (2005) 6497–6499, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/ic0505450>.
- [6] A.P. Abbott, J. Griffith, S. Nandhra, C. O'Connor, S. Postlethwaite, K.S. Ryder, E.L. Smith, Sustained electroless deposition of metallic silver from a choline chloride-based ionic liquid, *Surf. Coatings Technol.* 202 (2008) 2033–2039, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2007.08.055>.
- [7] C.D. Gu, X.J. Xu, J.P. Tu, Fabrication and Wettability of Nanoporous Silver Film on Copper from Choline Chloride-Based Deep Eutectic Solvents, *The Journal of Physical Chemistry* (2010) 13614–13619, doi:<http://dx.doi.org/10.1021/jp105182y>.
- [8] A. Florea, A. Petica, L. Anicia, T. Visan, Preliminary studies of silver coatings formation from choline chloride based ionic liquids, *U.P.B. Sci. Bull. Ser. B* 72 (2010) 115–126.

- [9] A. Stephanie y C. Colmenares. *Estandarización de una metodología electroanalítica, con microelectrodos de fibra de carbono, para la detección de adrenalina*. (2017).
- [10] H. Chadchankar y L. Yavik, Characterization of a 32 μm diameter carbon fiber electrode for in vivo fast-scan cyclic voltammetric. *Journal of Neuroscience Methods* (2012), 211 (2), 218- 226. <https://doi.org/10.1016/j.jneumeth.2012.09.011>.
- [11] M. L. Huffman y B. J. Venton. Carbon-fiber microelectrodes for in vivo applications. *The Analyst* (2009) 134 (1), 18-24, <https://doi.org/10.1039/B807563H>
- [12] M. A. Makos, Y. C. Han, K. A. Heien y A. G. Ewing. In vivo electrochemical measurements of exogenously applied dopamine in drosophila melanogaster. *Analytical Chemistry* (2009), 81 (5), 1848-1854. <https://doi.org/10.1021/ac802297b>
- [13] X. Huang. Fabrication and properties of carbon fibers. *Materials* (2009), 2, 2369-2403. <https://doi.org/10.3390/ma2042369>
- [14] Z. Bartosova, D. Jakubec, P. Halouzka, V. Hrbac y D. Jirovsky. Electrochemically Pretreated Carbon Microfiber electrodes as Sensitive HPLC-EC. Detectors. *The Scientific World Journal*. (2012), 1-6. <https://doi.org/10.1100/2012/295802>
- [15] a. Boulton, G. Baker y R. Adams. *Voltammetric Methods in Brain Systems*. Human press (1995)
- [16] J. Artigas, B. K. Muñoz, M. Sánchez, J. de Prado, M. V. Utrilla, A. Ureña, aemac, Vol 4, n° 3, pág. 65-69 (2020).
- [17] S. Ching, R. Dudek & E. Tabet, *J. Chem. Educ.* 71, 602, (1994).
- [18] C. Lamy. *Electrochimia Acta*. Vol. 29, n° 11, (1984) 1581-1588.

EFFECTO DE LA ADICIÓN DE GO EN LA ELECTROSÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE PANI

A. Balboa Palomino, J. A. Melo Banda, N. V. Gallardo Rivas, G. E. Camacho
Castillo, U. Páramo García.

Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero.

E-mail: abp060292@outlook.com

RESUMEN

En este trabajo se realizó la síntesis electroquímica del compuesto PANI-GO mediante Voltametría cíclica, usando una celda típica de 3 electrodos, por 20 ciclos, ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V y una velocidad de escaneo de 0.05 V/s. Se realizaron 3 cargas diferentes de GO, 1 mg (PG1), 5 mg (PG5) y 10 mg (PG10), así como la síntesis de PANI pura como referencia. Los materiales obtenidos fueron caracterizados por Microscopía óptica, Espectroscopia UV-visible, Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier y se realizaron pruebas de Voltamperometría cíclica en las películas obtenidas para validar su capacidad de carga y estabilidad. Los materiales PG1 y PG5 presentaron resultados más favorables en comparación con el material PG10 al obtenerse una película más uniforme así como mejores valores en las pruebas electroquímicas.

Palabras Clave: Electrosíntesis, PANI, Voltametría cíclica, GO.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, los polímeros orgánicos conductores se utilizan en diversas aplicaciones, especialmente en equipos de electroquímica como sensores, condensadores redox, catálisis y baterías, debido a sus propiedades eléctricas. La polianilina (PANI) es uno de los polímeros más usados para dichas aplicaciones, sin embargo, presenta también ciertas desventajas, como lo son poca estabilidad y baja área específica. Estas desventajas pueden verse superadas mediante la formación de un compuesto con otros materiales como grafeno, óxido de grafeno, polímeros, entre otros [1]

A su vez, los materiales derivados de carbón, como nanotubos de carbón, grafeno, carbón activado, son reconocidos por presentar una adecuada estabilidad química y una gran área específica. Debido a esto, la combinación de este par de tipos de materiales es de interés por lo que se pretende obtener un material compuesto con propiedades mejoradas con respecto a las presentadas por los materiales individuales [2].

Para la obtención de este compuesto se pueden tomar 2 rutas, la síntesis química y la electroquímica. La primera de estas se realiza mediante agentes oxidantes los cuales al final del proceso se convierten en residuos no deseados mientras que la segunda ruta solo necesita de un electrolito y el monómero lo cual la vuelve una síntesis más “limpia” en comparación con la primera. En 2020, Aquino y col., sintetizaron nanocompuestos ternarios de óxido de grafeno, polianilina y nanotubos de óxido de tungsteno utilizando el método químico y electroquímico con la intención de comparar cual método produce mejores resultados. El material sintetizado por el método electroquímico presentó un mejor dopaje, mayor efecto sinérgico entre materiales y una mayor capacitancia específica, en comparación con el material sintetizado por el método químico [3]. En este trabajo se realizó la síntesis electroquímica de PANI-GO mediante Voltamperometría cíclica, realizando una variación en la cantidad de GO añadido a la PANI con la intención de validar el efecto de la cantidad de GO para la obtención de un material compuesto de PANI-GO.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Metodología

2.1.1. Síntesis de PANI-GO

La síntesis del óxido de grafeno fue llevada a cabo mediante el método de Hummers modificado [4], utilizando como precursor grafito sintético (polvo, <20 μm , 99.99 % pureza Sigma Aldrich). Para la síntesis del compuesto PANI-GO se midieron 19.7 ml de H_2SO_4 0.5 M y 0.03 ml de Anilina (99.5 %, Sigma Aldrich) los cuales fueron mezclados en una pequeña celda. Posteriormente se realizó la adición del GO en la celda, para lo cual se pesó una cantidad de GO y se dispersó en 5 ml de agua desionizada para después añadirla a la celda junto con la solución anterior. La solución de la celda se introdujo en un baño ultrasónico durante 10 minutos para asegurar la homogenización de los componentes. Una vez concluido este paso, se procedió a la realización de la Voltamperometría cíclica en una celda convencional de 3 electrodos, siendo el FTO el electrodo de trabajo (Sigma Aldrich, medidas originales 300 mm x 300 mm x 2.2 mm), acero inoxidable como electrodo auxiliar y Ag/AgCl como electrodo de referencia. Las condiciones utilizadas para la electrosíntesis fueron 20 ciclos, ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V y velocidad de barrido de 0.05 V/s, los experimentos fueron llevados a cabo en un potenciostato/galvanostato modelo Autolab-Metrohm. Una vez terminada la síntesis los materiales obtenidos fueron secados en una estufa a 60 °C por 24 h.

Se probaron 3 cantidades diferentes de GO, 1 mg, 5 mg y 10 mg, los materiales se denominaron PG1, PG5 y PG10 respectivamente. También se realizó una síntesis de PANI pura con las mismas condiciones mencionadas anteriormente a excepción de la adición de GO.

2.1.2. Técnicas de caracterización

Las películas obtenidas fueron analizadas en un microscopio óptico modelo WR851 marca Maxlapter, haciendo uso de iluminación fría desde la parte inferior y superior simultáneamente con la finalidad de apreciar la textura de las películas.

Se realizaron análisis de Espectroscopia Ultravioleta-Visible (UV-vis) en un equipo GBC Cintra 303 para poder identificar los cromóforos característicos del compuesto. Los análisis se realizaron directamente sobre la placa de FTO conteniendo la película del polímero y utilizando un rango de los 250-750 nm.

El análisis de Espectroscopia Infrarroja con Transformada de Fourier (FTIR) se llevó a cabo en un espectrómetro marca Perkin Elmer® modelo Spectrum 100, con módulo de reflectancia total

atenuada incorporado, en un rango de 4000 a 500 cm^{-1} con la intención de apreciar los grupos funcionales característicos de la PANI.

Las películas obtenidas fueron sometidas a una prueba de Voltamperometría cíclica con la intención de observar la capacidad de carga de las mismas, se utilizó H_2SO_4 0.5 M y 0.05 V/s en una ventana de potencial de -0.2 a 1.0 V. También se realizó una prueba de estabilidad sometiendo a las películas a 500 ciclos de Voltametría cíclica usando H_2SO_4 0.5 M como electrolito, 0.8 V/s de velocidad de escaneo en una ventana de potencial de -0.2 a 1.0 V. Estos análisis se llevaron a cabo en un potencióstato/galvanostato modelo Autolab-Metrohm.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la Voltamperometría cíclica de la síntesis de los materiales PANI, PG1, PG5 y PG10. En la Figura 1A se muestra el ciclo número 10 de los 4 materiales sintetizados, en los cuales se pueden apreciar las señales características de la formación de PANI. En la parte anódica, se observan 2 picos, el primero aproximadamente en 0.35 V corresponde a la oxidación de la anilina, al pasar de la forma leucoemeraldina a la forma emeraldina, el segundo pico alrededor de 0.90 V se asigna la oxidación de la emeraldina a la forma pernigranilina. En la parte catódica, se observan los picos alrededor de 0.4 V y -0.1 V los cuales corresponden a la reducción de la PANI así como de la reducción de productos de degradación como (p- benzoquinona / hidroquinona y p-aminofenol) respectivamente [5,6]. Las señales de los materiales PG5 y PG10 presentan un ligero corrimiento hacia la izquierda en comparación con la PANI pura lo cual puede atribuirse al efecto de la adición de GO en el sistema. Por su parte, la Figura 1B muestra el ciclo final de la síntesis de los materiales, pudiéndose observar un perfil bastante similar entre ellos, con un crecimiento del área bajo la curva (crecimiento de la película de polímero) en comparación con el ciclo 10.

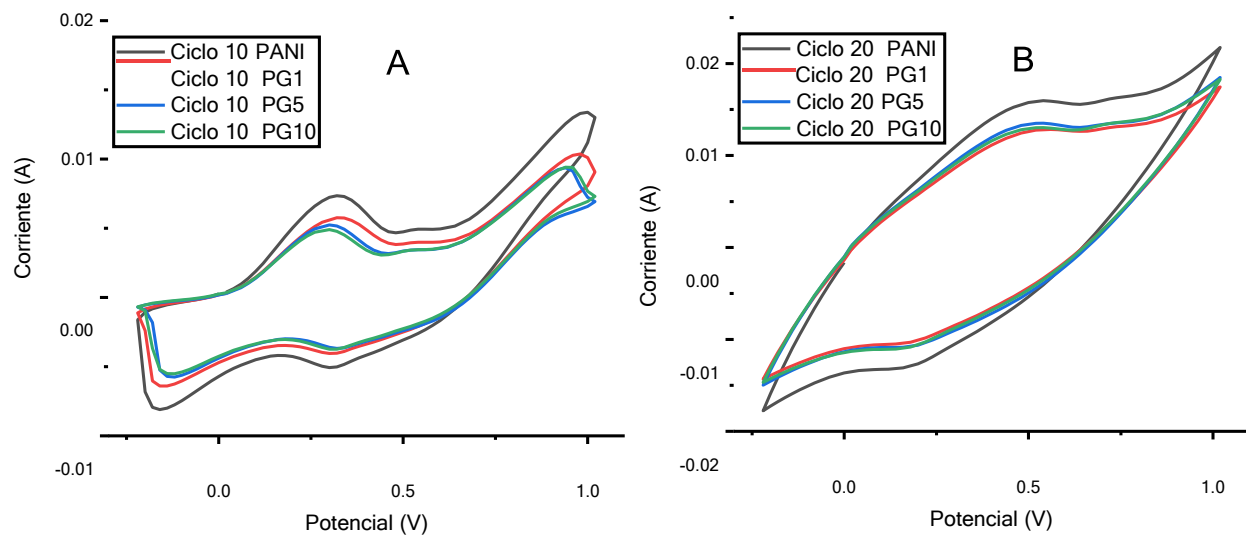


Figura 1. Voltamperometría cíclica de los materiales sintetizados, ciclo 10 (A) y ciclo 20 (B).

En la Figura 2 se presentan las micrografías obtenidas de los 4 materiales sintetizados. La superficie de la película de PANI presenta algunas grietas, lo cual es indicativo de los problemas de estabilidad típicos del polímero. Por su parte las películas de los materiales PG1 y PG5 muestran una superficie más uniforme en comparación con la PANI, lo cual puede ser indicativo de una buena sinergia entre el polímero y el GO lo cual genera películas más estables. Por último la película de PG10 presenta grietas y se logran apreciar pequeñas aglomeraciones de color oscuro probablemente originado por un exceso de GO en el medio, lo cual interfiere en la correcta formación de la película.

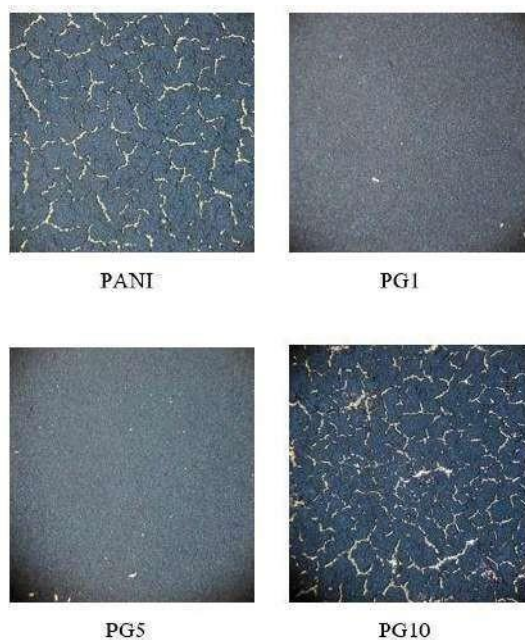


Figura 2. Micrografías ópticas de los materiales sintetizados

10 -14 OCTUBRE, 2022

PUEBLA, PUEBLA

Las películas obtenidas fueron analizadas mediante Espectroscopia UV-vis, los espectros obtenidos se muestran en la Figura 3. En esta se presentan 2 señales características de la PANI, alrededor de 450 y 700 nm⁻¹, la primera banda de absorción se atribuye a la transición de banda $\pi-\pi^*$, la segunda banda de absorción se debe a la formación del polarón o estados bipolarón para defectos cargados en la polianilina [7]. Los materiales PG1 y PG5 presentaron mayor intensidad en el estudio, lo cual puede indicar una mejor conductividad y estabilidad en comparación con el material PG10 [2].

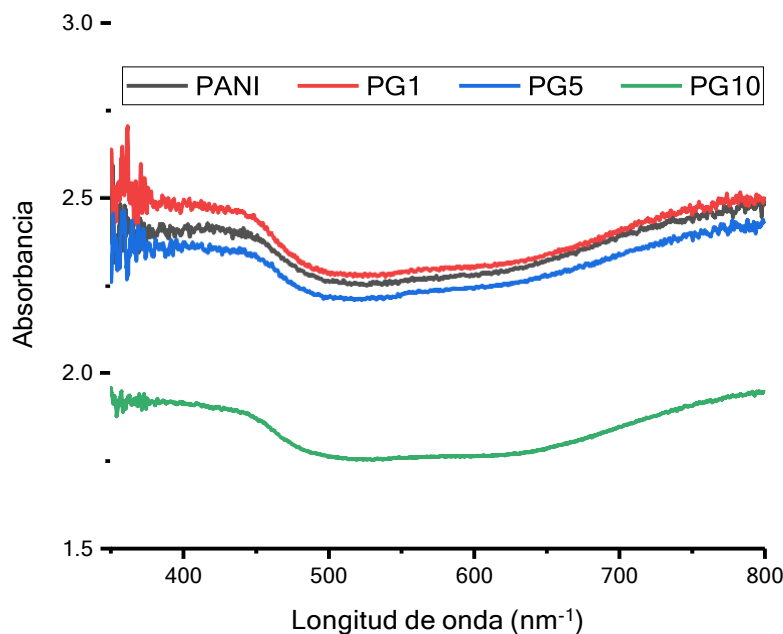


Figura 3. Espectros UV-vis de los materiales sintetizados

Los Espectros FTIR de los materiales se muestran en la Figura 4. Se puede apreciar que todos los espectros cuentan con un perfil muy similar lo cual indica la buena reproducibilidad de las síntesis. Analizando el espectro de la PANI, la señal obtenida alrededor de 880 cm⁻¹ corresponde a una vibración de enlace C-H fuera del plano, es decir un cambio en el ángulo de uno de los enlaces C-H característicos de la PANI, la señal cercana a 1000 cm⁻¹ identifica un estiramiento el enlace N-H⁺, mientras que en 1285 cm⁻¹ se encuentra un pico representativo del estiramiento del enlace C-N. Las señales en 1470 y 1570 cm⁻¹ son características de la vibración

de estiramiento C-C y C=N del anillo quinoide respectivamente, revelando las cadenas de PANI en su forma emeraldina base [8, 9].

Los espectros de los materiales modificados con GO presentan pequeños corrimientos y ensanchamientos en las señales típicas de la PANI, lo cual se atribuye a la presencia del GO. La aparición de la señal alrededor de 1740 cm^{-1} en los materiales PG1, PG5 y PG10 es indicativo de la unión del grupo carboxilo del GO con el nitrógeno de la cadena principal de PANI [10].

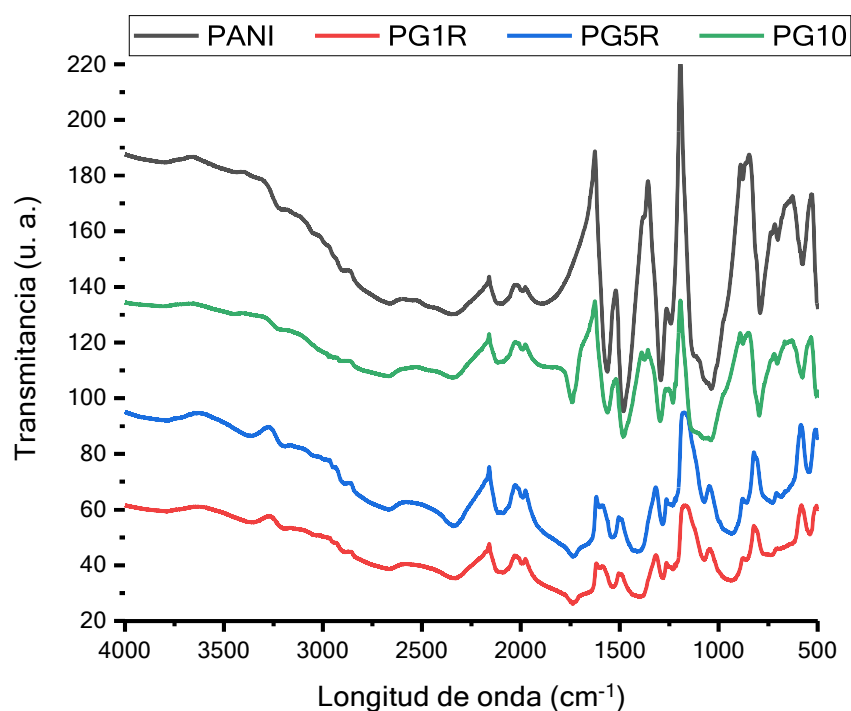


Figura 4. Espectros FTIR de los materiales sintetizados

En la Figura 5 se muestran los resultados de la Voltamperometría cíclica de los 4 materiales, llevada a cabo a 0.05 V/s en un electrolito de $\text{H}_2\text{SO}_4\ 0.5\text{ M}$. En esta imagen se puede apreciar que el área bajo la curva de los materiales va disminuyendo ligeramente conforme se aumenta la cantidad de GO adicionado, existe una relación entre esta área y la capacidad de carga de los materiales, a mayor área, mejor capacidad de carga, por lo cual el material PG10 el que presenta menor área (menor capacidad de carga), los materiales PG1 y PG5 presentan un área bastante

similar aunque ligeramente menor que la PANI, lo cual indica que a mayor cantidad de GO añadido en la síntesis, menor capacidad de carga de la película PANI-GO [11].

En la Figura 6 se observan los resultados de la prueba de estabilidad realizada a los materiales la cual constó de 500 ciclos, en un ventana de potencial de -0.2 V a 1.0 V y 0.8 V/s de velocidad de barrido, usando H_2SO_4 0.5 M como electrolito. Los resultados muestran que los materiales modificados con GO mantuvieron un pico máximo de mayor valor en comparación con el resultado de la PANI, lo cual se atribuye a la sinergia entre la PANI y el GO lo cual mejora la estabilidad del polímero permitiéndole mantener mejor sus propiedades conforme se desgasta la película [12].

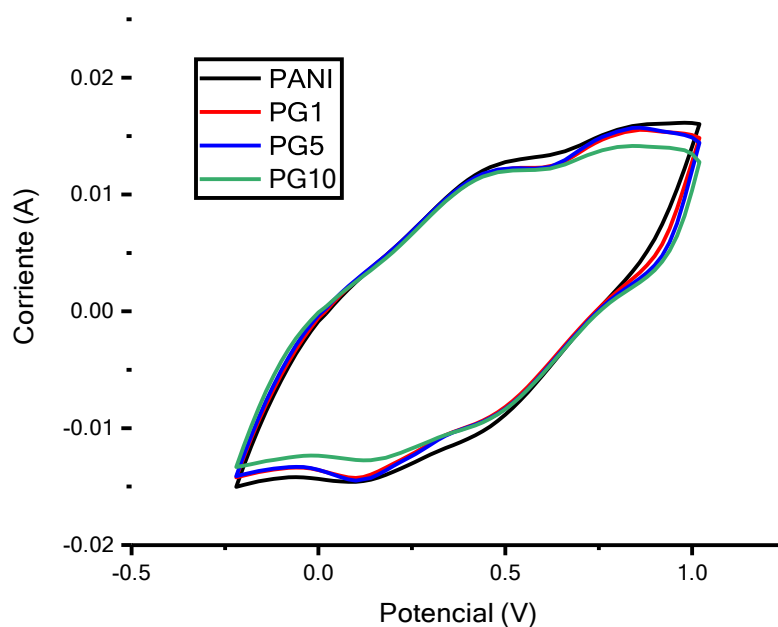


Figura 5. Voltamperogramas (para capacidad de carga) de materiales recién sintetizados

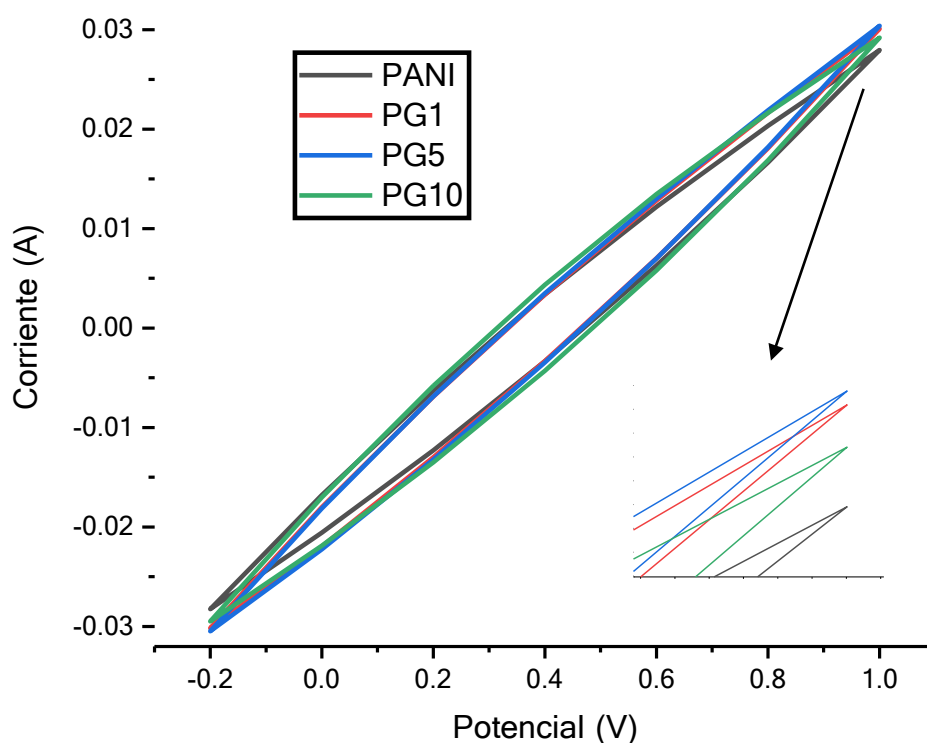


Figura 6. Voltamperogramas de la prueba de estabilidad 500 ciclos de materiales sintetizados.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la síntesis de películas de PANI-GO con diferentes concentraciones de GO. Los resultados obtenidos muestran una correcta obtención de las películas al obtenerse las señales típicas de la PANI en las diferentes técnicas de caracterización realizadas. Referente a la evaluación del efecto de la carga de GO se puede apreciar que en cantidades relativamente bajas de carga (PG1 y PG5) las películas mejoraron su textura/superficie como se aprecia en las micrografías mostradas, además de obtenerse valores de capacidad de carga bastante similares a los de PANI pura y de mantener un mayor pico máximo en las pruebas de estabilidad. Por otro lado, la carga máxima de GO probada en este trabajo (PG10) presenta ciertos inconvenientes como lo son una película cuarteada, intensidades de señal más bajas en la mayoría de las pruebas (en comparación con los materiales PG1 y PG5) lo cual se atribuye a una afectación por el exceso de GO en los fenómenos ocurridos durante la síntesis electroquímica del polímero, los cuales necesitan ser evaluados con más técnicas de caracterización para validar este comentario.

5. AGRADECIMIENTOS

El M. C Armando Balboa Palomino agradece al CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado con número 779424. Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Tecnológico Nacional de México, para el proyecto con clave 13146.21-P.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Wang, J. Lin, Z. Shen, *Journal of Science: Advanced Materials and Devices*, **1**, 225-255, (2016).
- [2] A. Sayah, F. Habelhames, A. Bahloul, B. Nessark, Y. Bonnassieux, D. Tendelier, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **818**, 26-34, (2018).
- [3] M. Gandara, E. Sarmiento, *Progress in Organic Coatings*, **138**, 105399, (2020).
- [4] J. Guerrero, F. Caballero, *Materials Chemistry and Physics*, **153**, 209-220, (2015).
- [5] J. Masters, Y. Sun, A. MacDiarmid y A. Epstein, *Synthetic Metals*, **41**, 715–718, (1991).
- [6] H. Yang y A. Bard, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **339**, 423–449, (1992).
- [7] D. Saini y T. Basu, *Applied Nanoscience*, **2**, 467-479, (2012).
- [8] M. Trchova, I. Sedenkova, E. Tobolkova y J. Stejskala, *Polymer Degradation and Stability*, **86**, 179-185, (2004).
- [9] S. Dhibar y C. K. Das, *Journal of Alloys and Compounds*, **635**, 486-497, (2015).
- [10] O. C. Altinci y B. K. Korbanti, *Applied Surface Science Advances*, **7**, (2022).
- [11] G. Planes, J. Rodríguez, M. Miras, G. García, E. Pastor, C. Barbero, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **12**, 10584, (2010).
- [12] L. Xing, M. A. Hossain, M. Tian, D. Beauchemin, K. T. Adjemian, G. Jerkiewicz, *Electrocatalysis*, **5(1)**, 96–112, (2013).

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA-QUITOSANO POR MÉTODOS FÍSICOQUÍMICOS Y ELECTROQUÍMICOS

A.Y. Flores Ramírez¹, S. Aguilera Aguirre¹, M.A. Chacón López¹, L.A. Ortiz Frade², R. Antaño López², A. Álvarez López³, A. Rodríguez López^{4*} y U.M. López García^{1*}

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tepic, Laboratorio Integral de Investigación en Alimentos, Av. Tecnológico # 2595, Col. Lagos del country, C.P. 63175, Tepic, Nayarit, México.

² Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Parque Tecnológico Querétaro – Sanfandila, C.P. 76703, Pedro Escobedo, Querétaro, México.

³ Universidad Autónoma de Querétaro, Facultad de Ingeniería, Campus Aeropuerto, Centro Universitario, Cerro de las Campanas, C.P. 76010, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

⁴ Universidad Politécnica de Santa Rosa Jáuregui, Carretera Federal 57, Querétaro-San Luis Potosí, Parque Industrial Querétaro, C.P. 76220, Santiago de Querétaro, Querétaro, México.

E-mail: anyafloresra@ittpic.edu.mx, arodriguez@upsrj.edu.mx, ulopez@tepic.tecnm.mx

RESUMEN

Recientemente las nanopartículas de magnetita (NPM) han despertado gran interés por su aplicación en diferentes áreas. Sin embargo, los métodos de síntesis pueden dificultarlo, por el poco control en el tamaño y distribución de partícula. En este sentido, en el presente trabajo se busca solucionar estos inconvenientes mediante la síntesis de NPM por los métodos de pulsos asimétricos de potencial y modificación superficial con quitosano, así como su caracterización por técnicas fisicoquímicas, como XRD, TEM, DLS y potencial Z, y electroquímicas, como LSV y EIS. Los resultados evidenciaron partículas de magnetita y magnetita-quitosano de forma cuasi-esférica y tamaño nanométrico. Asimismo, se demostró que el quitosano mejora la estabilidad de las NPM sin afectar el proceso de transferencia de electrones. De esta manera se demuestra que las NPM y NPM-quitosano presentan un tamaño nanométrico, estabilidad y reactividad útiles para su aplicación en diferentes áreas como la ambiental, médica y alimentaria.

Palabras Clave: Síntesis electroquímica, Magnetita-quitosano, Espectroscopia de Impedancia Electroquímica, Voltamperometría lineal.

1. INTRODUCCIÓN

En las recientes décadas las nanopartículas de magnetita (NPM) han despertado interés en diversas áreas como el medio ambiente, la medicina y la ciencia de los alimentos por su actividad antimicrobiana, baja toxicidad, biocompatibilidad y estabilidad química, propiedades que han sido atribuidas al método de síntesis [1,2]. En la actualidad, existen diferentes métodos para obtener NPM, entre los que resaltan la polimerización, la microemulsión, el sol-gel y las técnicas de adsorción en capas [3]; sin embargo, presentan inconvenientes por el poco control en el tamaño y distribución de las nanopartículas [4,5]. Por ello, los métodos electroquímicos se proponen como una buena alternativa al presentar mejor control en el tamaño y distribución de tamaño [6,7]. Sin embargo, las NPM tienen el inconveniente de ser oxidadas fácilmente por el aire, lo que conlleva a una transformación a maghemita. Por ello, se han investigado los materiales nanocompuestos orgánicos/inorgánicos, debido a que sus propiedades híbridas mejoran su aplicación al solucionar estos inconvenientes [8,9]. En este sentido, se han desarrollado estrategias de recubrimiento superficial de las NPM con polímeros, ya que pueden aportar ventajas al estar dotados de varios sitios funcionales activos [10,11], y a su vez evitar la interacción directa de las NPM con el sistema biológico, reduciendo así la toxicidad e incrementando la biocompatibilidad [9,12]. De los diversos polímeros que se han reportado, el quitosano destaca en comparación con muchos otros polímeros, como la polivinilpirrolidona y el polietilenglicol, debido a la gran cantidad de varios grupos amino libres que posee en su estructura química que le permiten la unión con otros compuestos. Además, se ha reportado que las NPM recubiertas de quitosano (NPM-quitosano) mejoran su bioactividad, bioadhesión, biodegradabilidad, actividad antimicrobiana, su estabilidad y control de tamaño, lo que potencia su aplicación en diversas áreas, principalmente en la médica, ambiental y alimentaria [13–15].

En este trabajo, los materiales nanocompuestos fueron obtenidos al sintetizar en primera instancia las NPM mediante el método de pulsos asimétricos de potencial seguido de una modificación superficial con quitosano. Posteriormente, para identificar sus propiedades se caracterizaron por métodos fisicoquímicos y electroquímicos, que permitieron demostrar la capacidad del quitosano para ofrecer estabilidad a las NPM y permitir la transferencia de electrones, lo cual es útil para su aplicación en diferentes áreas como la médica, la medioambiental y la alimentaria.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de NPM y NPM-quitosano

El sistema electroquímico empleado para la síntesis por pulsos asimétricos de potencial consistió en una celda de vidrio con una capacidad de 50 mL y una configuración de tres electrodos, en la que barras de hierro de alta pureza fungieron como electrodos de trabajo y auxiliar, y un electrodo de calomel ($\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) con capilar de Luggin como electrodo de referencia. El medio electrolítico utilizado fue cloruro de potasio (KCl) 0.5 M a pH de 5.8. La síntesis se realizó aplicando el pulso 1 (0.30 V vs $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ durante 5s) seguido del pulso 2 (-0.92 V vs $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ durante 7s), repitiendo el ciclo por 7,200s. Los potenciales y tiempos de los pulsos se seleccionaron de análisis previos por voltamperometría lineal (LSV; por sus siglas en inglés, *Linear Sweep Voltammetry*) y cronoamperometría, respectivamente. Finalmente, las partículas de magnetita obtenidas se modificaron superficialmente con quitosano siguiendo la metodología propuesta por Mohammadi y cols., en el 2013 [16].

2.2. Caracterización fisicoquímica

Las fases cristalinas y tamaño de cristal de las partículas de magnetita y magnetita-quitosano se identificaron mediante estudios de difracción de rayos X (XRD; por sus siglas en inglés, *X-ray diffraction*) empleando un difractómetro Bruker D8 Advance, con lámpara de $\text{CuK}\alpha$ operado a 30 kV y 30 mA. Asimismo, el tamaño, distribución y forma de las partículas se analizó de micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM; por sus siglas en inglés, *Transmission Electron Microscopy*) empleando un microscopio marca JEOL modelo JEM-1400 Plus a una tensión de aceleración de 100 kV. Además, se determinó el radio hidrodinámico y la estabilidad de las partículas mediante los métodos de potencial eta y dispersión dinámica de la luz (DLS; por sus siglas en inglés, *Dynamic Light Scattering*), respectivamente, utilizando un equipo Malvern modelo Zetasizer Nano Zsp.

2.3. Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica se prepararon electrodos de pasta de carbón que fungieron como electrodos de trabajo en una celda de vidrio con una capacidad de 100 mL con una configuración de 3 electrodos. El electrodo auxiliar y de referencia fueron un alambre en espiral de platino y un electrodo de $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, respectivamente. El medio electrolítico del sistema

fue HCl 1 M. Los procesos redox asociados a las NPM y NPM-quitosano se estudiaron mediante LSV en sentido anódico y catódico empleando una velocidad de barrido de 2 mVs^{-1} . Además, la reactividad de estos materiales se analizó mediante experimentos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS; por sus siglas en inglés, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) aplicando un potencial a circuito abierto, una perturbación sinusoidal de corriente alterna de 10 mV rms en un intervalo de frecuencias de 10,000 Hz – 0.01 Hz, tomando 7 puntos por década. Los espectros experimentales fueron ajustados y analizados en el programa ZView²®.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El método de pulsos asimétricos de potencial se lleva a cabo para la síntesis de las partículas de magnetita a partir de una serie de reacciones que ocurren en el electrodo de trabajo y auxiliar al aplicar los pulsos 1 y 2 [17]. Durante el pulso 1, el electrodo de trabajo actúa como ánodo y genera iones ferrosos y férricos, mientras que el electrodo auxiliar actúa como cátodo y genera gas hidrógeno e iones hidroxilo. Como acto seguido, en el pulso 2 se invierte la polaridad de los electrodos generando gas hidrógeno e iones hidroxilo en el electrodo de trabajo y auxiliar, respectivamente. Estos iones hidroxilo reaccionan con los iones de hierro generados para formar un oxihidróxido o un hidróxido férrico. Posteriormente, la magnetita se forma químicamente al reducir parcialmente el oxihidróxido mediante el H gaseoso presente en la solución, o se forma electroquímicamente durante el pulso 2, mediante el oxihidróxido o el hidróxido férrico [17].

La formación de magnetita se demuestra visualmente al obtener partículas de color negro intenso, color característico de la magnetita [17,18]. Este color cambia a marrón al modificar la magnetita con quitosano, lo que se atribuye al recubrimiento con este polímero [14,16]. La interacción entre estos materiales puede deberse al enlace de los grupos aminos del quitosano con los grupos hidroxilos unidos a la magnetita por las condiciones de síntesis [14,19,20].

Estas partículas de magnetita y magnetita-quitosano fueron caracterizadas por XRD para identificar las fases cristalinas mediante los difractogramas, que se muestran en la Figura 1, donde las partículas presentaron picos en valores específicos de magnetita y maghemita [14,17,21]. Adicionalmente, los datos de los difractogramas fueron utilizados para estimar el tamaño de cristal mediante la ecuación de Scherrer (Ecuación 1):

$$d = \frac{0.90\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (1)$$

Donde d es la longitud promedio del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación (0.1548

nm), β es el ancho a media altura del pico y θ es la posición del máximo del pico de difracción.

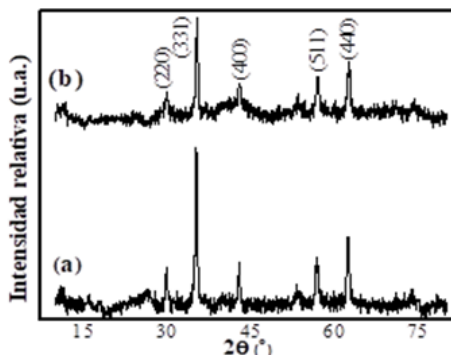


Figura 1. Difractogramas de partículas de (a) magnetita y (b) magnetita-quitosano.

En la Tabla I, se muestran los tamaños de cristal obtenidos para las partículas de magnetita y magnetita-quitosano, con los que se demuestra que el quitosano no afecta la estructura ni el tamaño del cristal de la magnetita [14,17,22]. Con el fin de corroborar el tamaño de las partículas se adicionaron en la Tabla I los tamaños de partícula estimados por TEM, los cuales presentan algunas diferencias con los resultados obtenidos por XRD. Este hallazgo puede deberse a que por XRD se estima el tamaño de los cristales, mientras que por TEM se mide el diámetro de las partículas observadas en las fotomicrografías (Figura 2).

Tabla I. Tamaño estimado por XRD y TEM

Muestra	Tamaño de cristal (nm)			Tamaño de partícula (nm)		
	Promedio ^a	Desviación estandar		Promedio ^a	Desviación estandar	
Magnetita	21.2*	± 3.6		28.5*	± 8.3	
Magnetita-quitosano	18.5*	± 6.3		32.4**	± 9.5	

^aLos datos dentro de los grupos se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), los número diferentes de asteriscos expresan diferencias significativas ($\alpha=0.05$)

En la Figura 2 se muestra que las NPM tienen una morfología cuasi-esférica aglomerada, misma que se muestra en la NPM-quitosano, aunque es menos apreciable [23].

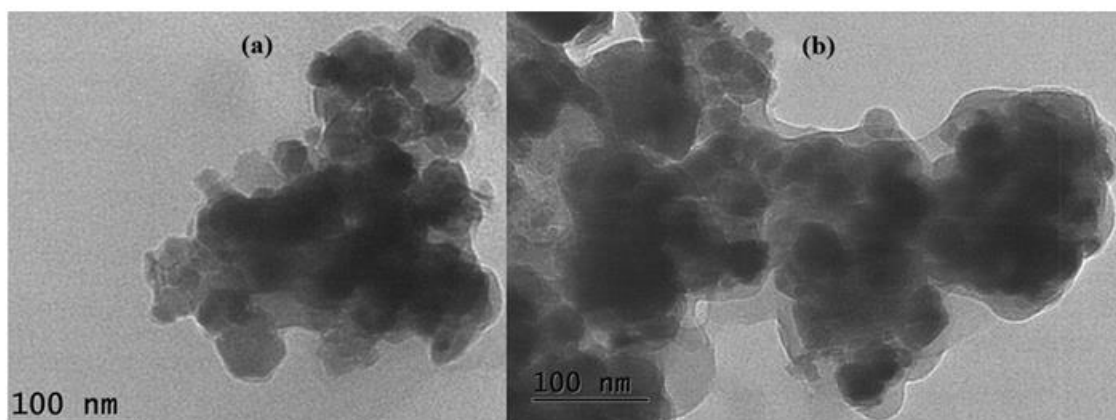


Figura 2. Micrografías TEM (a) NPM y (b) NPM-quitosano.

Asimismo, se observa una distribución homogénea del tamaño de las partículas (Figura 3), que puede ser atribuida al método pulsos asimétricos de potencial [17,24,25].

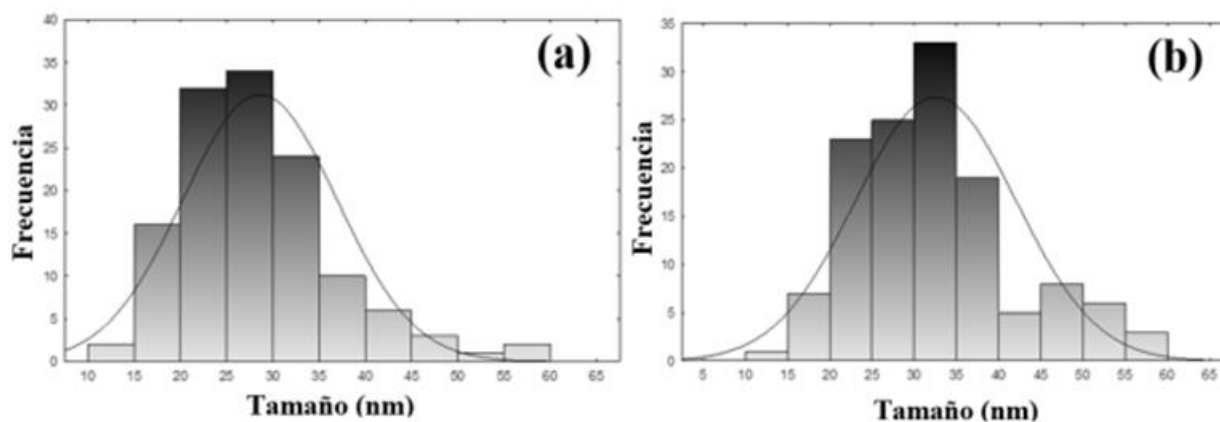


Figura 3. Distribución del tamaño de las partículas (a) NPM y (b) NPM-quitosano.

En la Tabla II se observan los valores de potencial zeta de las NPM y NPM-quitosano, los cuales corresponden a materiales moderadamente estables y altamente estables, respectivamente [26,27]. Este aumento de la estabilidad de las NPM-quitosano se atribuye a la presencia del quitosano en la superficie, ya que aumenta las cargas positivas provocando fuertes fuerzas de repulsión entre las partículas y por lo tanto una menor aglomeración [28].

Tabla II. Potencial zeta de NPM y NPM-quitosano

Muestra	Potencial zeta (mV)		
	Promedio ^a	Desviación estandar	
NPM ^b	20.4*	±	1.4
NPM-quitosano ^c	32.8**	±	0.4

^aLos datos dentro de los grupos se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), los números diferentes de asteriscos expresan diferencias significativas ($\alpha=0,05$).

^bNPM=Nanopartículas de magnetita, ^cNPM-quitosano=Nanopartículas recubiertas de quitosano.

En la Tabla III se muestra el tamaño hidrodinámico y el índice de polidispersidad (PI) de las NPM y NPM-quitosano. Estos resultados indican que las NPM muestran un tamaño hidrodinámico mayor que las NPM-quitosano, lo cual no es consistente con lo reportado en estudios previos para sistemas similares [29–31]. Esto podría atribuirse a las fuerzas de repulsión entre las partículas, lo que da lugar a un menor tamaño hidrodinámico. Además, es evidente que estos tamaños son mucho mayores que los obtenidos por XRD y TEM, lo que concuerda con lo reportado por otros autores [29,30].

Tabla III. Tamaño de partículas estimado a partir de DLS

Muestra	Tamaño hidrodinámico (nm)			PI	
	Promedio ^a	Desviación estandar		Promedio ^a	Desviación estandar
NPM ^b	346.8**	±	35.1	0.28*	± 0.02
NPM-quitosano ^c	224.2*	±	21.6	0.58**	± 0.04

^aLos datos dentro de los grupos se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), los números diferentes de asteriscos expresan diferencias significativas ($\alpha=0.05$). ^bNPM= Nanopartículas de magnetita, ^cNPM-quitosano= Nanopartículas recubiertas de quitosano.

En la Figura 4a se muestra la LSV del electrodo denominado como blanco en la que no se observan picos de oxidación, lo que indica que el material con el que se prepararon los electrodos no interfiere con las reacciones de oxidación de los materiales a caracterizar. Mismas que se localizaron en valores de potencial de 0.65 ± 0.01 (Figura 4b) y 0.63 ± 0.02 V vs. Hg|Hg₂Cl₂ (Figura 4c) para las NPM y NPM-quitosano, respectivamente [31]. Rodríguez-López et al., 2015 [32] sugieren que este pico de oxidación puede estar asociado a la oxidación de la magnetita, debido al medio ácido en el que se realizaron los experimentos [33,34]. En la Figura 4d la LSV del electrodo de quitosano muestra dos picos de oxidación amplios, el primero a 0.26 ± 0.01 V vs. Hg|Hg₂Cl₂ (i) y el segundo a un potencial de 0.69 ± 0.00 V vs. Hg|Hg₂Cl₂ (ii). Patake et al. [35] atribuyeron estos picos de oxidación a las reacciones de grupos hidroxilo (OH) y amino (NH₃).

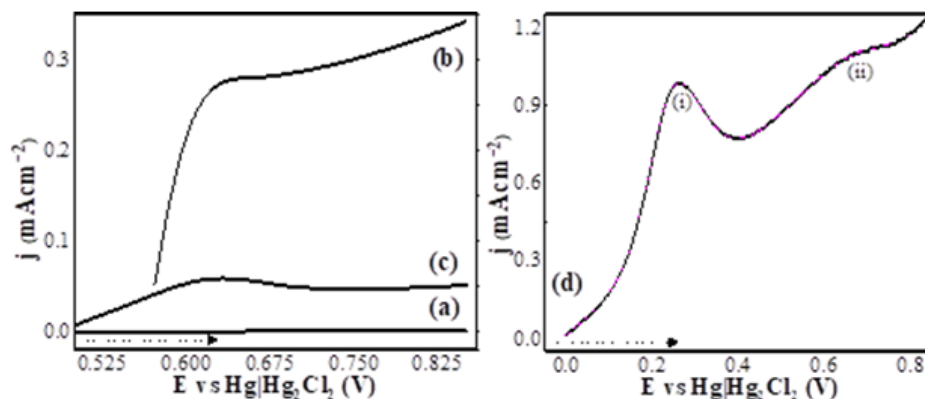


Figura 4. LSV obtenida en HCl 1M. (a) Electrodo en blanco, (b) NPM, (c) NPM-quitosano y (d) quitosano. Barrido en la dirección anódica a una velocidad de 2 mVs^{-1} .

En el voltamperograma en sentido catódico del electrodo blanco no se observaron picos de reducción (Figura 5a), sin embargo, en el voltamperograma del electrodo de las NPM (Figura 5b) se encontraron dos picos amplios de reducción de la magnetita con un máximo de $0.13 \pm 0.01 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (i) y $-0.76 \pm 0.03 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (ii) [36,37].

En cuanto al voltamperograma del electrodo de quitosano (Figura 5d), se evidenciaron dos picos de reducción amplios y poco definidos a un potencial de $-0.07 \pm 0.07 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (i) y $-0.38 \pm 0.10 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (ii), atribuidos a la reducción de los grupos NH_3 y OH , respectivamente [35].

Estas reacciones de reducción también se observaron en el voltamperograma del electrodo de las NPM-quitosano (Figura 5c) en el que se encontraron cuatro picos de reducción. El primer y cuarto pico se localizaron a potenciales de $0.13 \pm 0.00 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (i) y $0.74 \pm 0.01 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (iv), respectivamente, que se asociaron a la reducción de la magnetita. Mientras que el segundo y tercer pico localizados a los potenciales de $-0.03 \pm 0.02 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (ii) y $-0.42 \pm 0.03 \text{ V vs. Hg|Hg}_2\text{Cl}_2$ (iii), respectivamente, se atribuyeron a la reducción del quitosano.

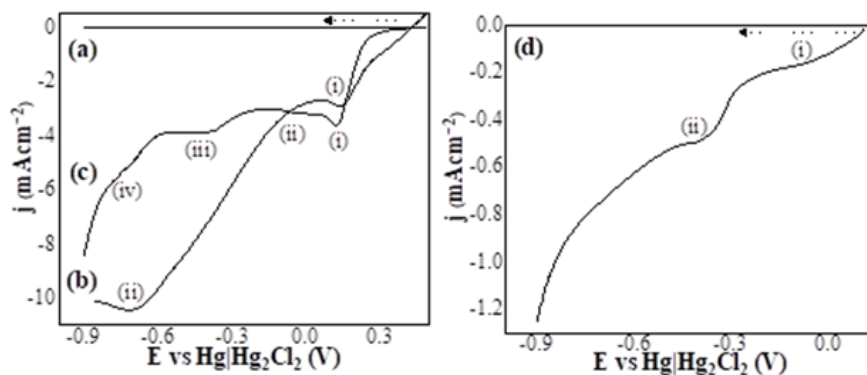


Figura 5. LSV obtenida en HCl 1M. (a) Electrodo en blanco, (b) NPM, (c) NPM-quitosano y (d) quitosano. Barrido en la dirección catódica a una velocidad de 2 mVs^{-1} .

En la Figura 6a se observa el espectro Nyquist del electrodo denominado como blanco, el cual presenta valores de impedancia altos de aproximadamente $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a bajas frecuencias, evidenciando un comportamiento predominantemente capacitivo. Asimismo, en la Figura 6b se muestra el diagrama Bode-fase, donde se observa que la contribución capacitiva (a aproximadamente -80°) predomina en un amplio rango de frecuencias.

El ajuste del espectro del electrodo blanco se realizó a través del circuito equivalente mostrado en la Figura 6c, donde la resistencia del electrolito (R_1) está en serie con la R_2 y ésta en paralelo con un elemento de fase constante (CPE_1), que representa la no idealidad de la capacitancia de la doble capa.

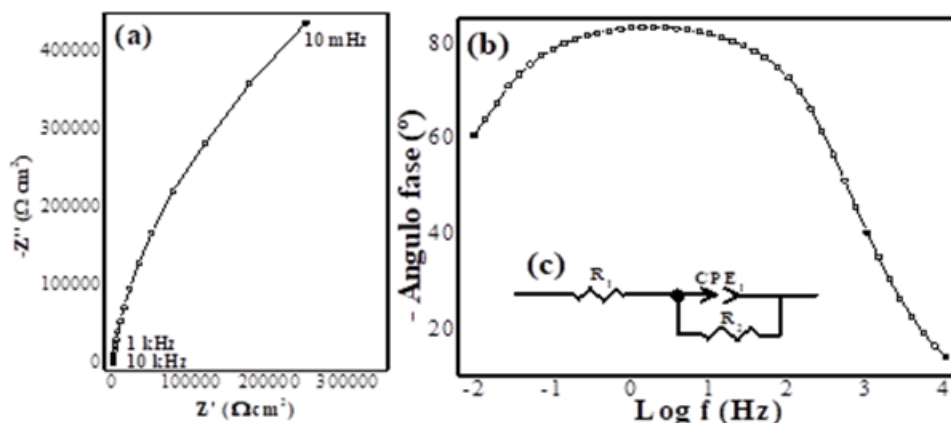


Figura 6. Espectro de impedancia de (a) Nyquist y (b) Bode-fase obtenido para el electrodo blanco en 1 M HCl en circuito de potencial abierto. (c) Circuito equivalente utilizado para el ajuste experimental.

En la Figura 7a se observa que los espectros en los diagramas de Nyquist de los electrodos NPM (i), NPM-quitosano (ii) y quitosano (iii), presentan valores menores de 4 y 5 órdenes de magnitud de impedancia a bajas frecuencias, así como, la formación de dos semicírculos en comparación con el electrodo en blanco. Estos semicírculos corresponden a dos procesos con constantes de tiempo diferentes (τ) [38,39], que son más evidentes en los diagramas de Bode-

Fase mostrados en la Figura 7b, en los que se observa fácilmente la existencia de 2 procesos en los electrodos. La presencia de estos dos semicírculos se puede atribuir a una reacción de transferencia de carga de la magnetita y a procesos de adsorción [40].

El ajuste de estos espectros se realizó utilizando el circuito equivalente formado por matrices RC acopladas en paralelo, como se muestra en la Figura 7c, en el que R_2 de la Figura 6c se agrupa en serie con el elemento de fase constante (CPE_2) y en paralelo con una resistencia de adsorción (R_3).

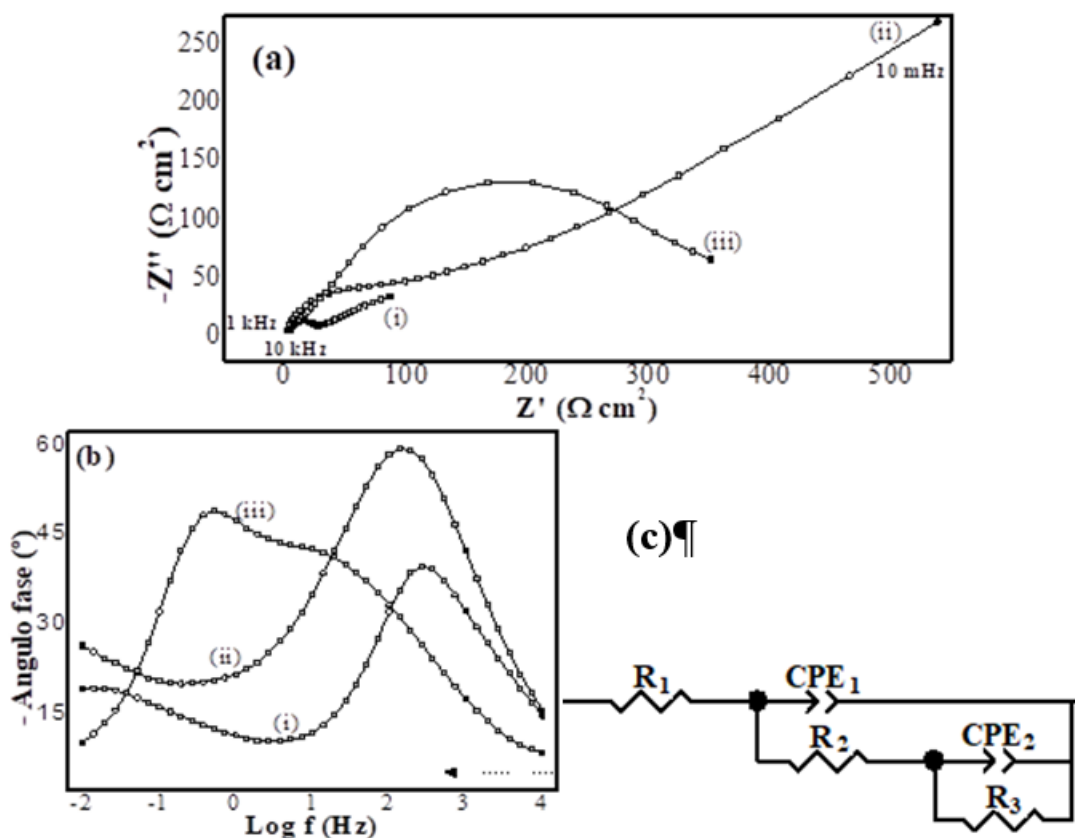


Figura 7. Espectro de impedancia, (a) Nyquist y (b) Bode-fase, (i) NPM, (ii) NPM-quitosano y (iii) quitosano, obtenidos para el electrodo de magnetita en 1 M HCl en circuito de potencial abierto. (c) Circuito equivalente utilizado para el ajuste de los datos experimentales.

En la Tabla VI se muestran los resultados de los ajustes de los espectros de la Figura 6 y Figura 7 con sus respectivos circuitos equivalentes y la capacitancia (C_{eff}) obtenida mediante la ecuación de Brug [40]:

$$C_{eff} = Q(\omega_{max})^{\alpha-1} \quad (2)$$

Donde C_{eff} es la capacitancia efectiva de doble capa (C_p), Q es la pseudo-capacitancia obtenida

durante el ajuste (representada por CPE en el circuito equivalente), ω_{max} es la frecuencia característica, y α es el factor exponencial del elemento de fase constante.

Tabla VI. Resultados de la simulación con el programa Zview ®, utilizando circuitos equivalentes

Electrodo	R_2^e ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		C_{eff1}^f (F. cm^{-2})		$R_{3(ads)}^g$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)		$C_{eff2(ads)}^h$ (F. cm^{-2})	
	Promedio ^a	Desviación estándar	Promedio ^a	Desviación estándar	Promedio ^a	Desviación estándar	Promedio ^a	Desviación estándar
Blanco ^b	1.07E+6**	± 2.06E+5	2.88E-6*	± 4.26E-8				
NPM ^c	23.51*	± 4.53	4.18E-5**	± 2.57E-6	142.43*	± 8.86	3.69E-3***	± 1.07E-3
NPM- quitosano ^d	80.66**	± 35.31	5.93E-5**	± 9.04E-6	1.31E+3**	± 85.74	2.63E-5**	± 2.58E-6
Quitosano	83.59**	± 0.10	2.17E-4***	± 2.92E-6	320.70***	± 16.19	1.42E-3*	± 2.46E-5

^aLos datos dentro de los grupos se analizaron mediante un análisis de varianza de una vía (ANOVA), los números diferentes de asteriscos expresan diferencias significativas ($\alpha=0.05$).

^bBlanco= Electrodo de pasta de carbono en ausencia de nanopartículas, ^cNPM= Nanopartículas de magnetita, ^dNPM-quitosano= Nanopartículas recubiertas de quitosano, ^e R_2 = Resistencia de transferencia de carga, ^f C_{eff1} = Capacidad efectiva de doble capa, ^g R_3 = Resistencia de adsorción, ^h C_{eff2} = Capacidad efectiva de doble capa.

En base a los valores obtenidos y mostrados en la Tabla VI, las NPM y NPM-quitosano, presentan valores de resistencia que facilitan la transferencia de electrones, lo cual podría ser de interés para su aplicación en diferentes campos, como el biomédico y el alimentario [41].

4. CONCLUSIONES

Con este trabajo se demostró que el método de pulsos asimétricos de potencial permite obtener partículas de magnetita con tamaño de 21.2 ± 3.6 nm (por XRD) y de 28.5 ± 8.3 nm (por TEM). Mismo que se mantiene en la escala nanométrica al modificar las NPM con quitosano, observando tamaños de 18.5 ± 6.3 nm (por XRD) y de 32.4 ± 9.5 nm (por TEM). Asimismo, se demostró que las NPM-quitosano son más estables que las NPM, evidenciado por el aumento de los valores del potencial zeta de 20.37 ± 1.38 mV a 32.83 ± 0.35 mV. Por otro lado, las NPM y NPM-quitosano mostraron un tamaño hidrodinámico de 346.8 ± 35.1 y 224.2 ± 21.6 nm, respectivamente.

Además, las NPM-quitosano mostraron por LSV una reacción de oxidación atribuida a la magnetita, así como cuatro reacciones de reducción, dos asociadas a la magnetita y las otras dos al quitosano. Asimismo, al analizar los valores de resistencia de transferencia de carga obtenidos mediante EIS, se evidenció que el quitosano protege a las NPM y facilita la transferencia de electrones, lo que sería de interés para su aplicación en diferentes áreas como la biomédica, la medioambiental y la alimentaria.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a CONACYT-México y al Tecnológico Nacional de México por su apoyo financiero para realizar esta investigación a través de los proyectos CONACYT INFR-2016-01-268641, CONACYT FOP02-2021-04-316948 y 6212.19-P, respectivamente. También A.Y. Flores-Ramírez agradece al CONACYT la beca otorgada para la realización de sus estudios de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] J. M. Zuluaga, *Rev. EIA* 16, 207 (2011).
- [2] S. Mashjoor, M. Yousefzadi, H. Zolgharnain, E. Kamrani, and M. Alishahi, *Environ. Pollut.* 237, 50 (2018).
- [3] S. Jamil and M. R. S. A. Janjua, *J. Clust. Sci.* 28, 2369 (2017).
- [4] R. Ghosh Chaudhuri and S. Paria, *Chem. Rev.* 112, 2373 (2012).
- [5] C. Gómez-Polo, S. Larumbe, L. F. Barquín, and L. R. Fernández, *J. Nanoparticle Res.* 18, 118 (2016).
- [6] R. Strobel and S. E. Pratsinis, *Adv. Powder Technol.* 20, 190 (2009).
- [7] A. A. Velásquez, C. C. Marín, and J. P. Urquijo, *J. Nanoparticle Res.* 20, 72 (2018).
- [8] N. Tran and T. J. Webster, *J. Mater. Chem.* 20, 8760 (2010).
- [9] I. Neamtu, A. P. Chiriac, L. E. Nita, N. Tudorachi, and A. Diaconu, *J. Nanoparticle Res.* 17, 254 (2015).
- [10] A. M. Schmidt, *Colloid Polym. Sci.* 285, 953 (2007).
- [11] T.-Y. Liu, S.-H. Hu, K.-H. Liu, D.-M. Liu, and S.-Y. Chen, *J. Control. Release* 126, 228 (2008).
- [12] R. Y. Hong, B. Feng, G. Liu, S. Wang, H. Z. Li, J. M. Ding, Y. Zheng, and D. G. Wei, *J. Alloys Compd.* 476, 612 (2009).
- [13] E. Piosik, P. Klimczak, M. Ziegler-Borowska, D. Chełminiak-Dudkiewicz, and T. Martyński, *Mater. Sci. Eng. C* 109, 110616 (2020).
- [14] M. Arakha, S. Pal, D. Samantarrai, T. K. Panigrahi, B. C. Mallick, K. Pramanik, B. Mallick, and S. Jha, *Sci. Rep.* 5, 1 (2015).
- [15] T. M. Freire, L. M. U. Dutra, D. C. Queiroz, N. M. P. S. Ricardo, K. Barreto, J. C. Denardin, F. R. Wurm, C. P. Sousa, A. N. Correia, P. De Lima-Neto, and P. B. A. Fechine, *Carbohydr. Polym.* 151, 760 (2016).
- [16] S. Mohammadi-Samani, R. Miri, M. Salmanpour, N. Khalighian, S. Sotoudeh, and N. Erfani, *Res. Pharm. Sci.* 8, 25 (2013).
- [17] A. Rodríguez-López, A. Paredes-Arroyo, J. Mojica-Gomez, C. Estrada-Arteaga, J. J. Cruz-Rivera, C. G. Elías Alfaro, and R. Antaño-López, *J. Nanoparticle Res.* 14, 993 (2012).
- [18] R. M. Cornell and U. Schwertmann, *The Iron Oxides, 2nd ed.* (Wiley, 2003).

- [19] G. Unsoy, S. Yalcin, R. Khodadust, G. Gunduz, and U. Gunduz, *J. Nanoparticle Res.* 14, 964 (2012).
- [20] Y. Wang, B. Li, Y. Zhou, and D. Jia, *Polym. Adv. Technol.* 19, 1256 (2008).
- [21] N. Shin, K. Saravanakumar, and M.-H. Wang, *J. Clust. Sci.* 30, 669 (2019).
- [22] R. Li, G. Fu, C. Liu, D. J. McClements, Y. Wan, S. Wang, and T. Liu, *Int. J. Biol. Macromol.* 114, 1134 (2018).
- [23] A. M. El-Khawaga, A. A. Farrag, M. A. Elsayed, G. S. El-Sayyad, and A. I. El-Batal, *J. Clust. Sci.* 32, 1107 (2021).
- [24] M. F. Queiroz, K. R. T. Melo, D. A. Sabry, G. L. Sasaki, and H. A. O. Rocha, *Mar. Drugs* 13, 141 (2015).
- [25] N. Habibi, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 131, 55 (2014).
- [26] S. Bhattacharjee, *J. Control. Release* 235, 337 (2016).
- [27] Y. Agrawal and V. Patel, *J. Adv. Pharm. Technol. Res.* 2, 81 (2011).
- [28] M. A. Jalili, A. Allafchian, F. Karimzadeh, and F. Nasiri, *Int. J. Biol. Macromol.* 139, 1263 (2019).
- [29] M. A. Rahman and B. Ochiai, *Microsyst. Technol.* 24, 669 (2018).
- [30] C. Chapa González, J. U. Navarro Arriaga, and P. E. García Casillas, *Polym. Polym. Compos.* 29, S1009 (2021).
- [31] Y. Wu, P. Deng, Y. Tian, J. Feng, J. Xiao, J. Li, J. Liu, G. Li, and Q. He, *J. Nanobiotechnology* 18, 112 (2020).
- [32] A. Rodríguez-López, J. J. Cruz-Rivera, C. G. Elías-Alfaro, I. Betancourt, H. Ruiz-Silva, and R. Antaño-López, *Mater. Sci. Eng. C* 46, 538 (2015).
- [33] C. M. Das and M. Sudersanan, *J. Appl. Electrochem.* 33, 333 (2003).
- [34] P. D. Allen, N. A. Hampson, and G. J. Bignold, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* 99, 299 (1979).
- [35] V. D. Patake, T. T. Ghogare, A. D. Gulbake, and C. D. Lokhande, *SN Appl. Sci.* 1, 1063 (2019).
- [36] V. B. Fetisov, A. N. Ermakov, G. M. Belysheva, A. V. Fetisov, V. M. Kamyshev, and K. Z. Brainina, *J. Solid State Electrochem.* 8, 565 (2004).
- [37] P. Mutombo and N. Hackerman, *J. Solid State Electrochem.* 1, 194 (1997).

- [38] A. Rodríguez-López, D. Torres-Torres, J. Mojica-Gomez, C. Estrada-Arteaga, and R. Antaño-López, *Electrochim. Acta* 56, 8078 (2011).
- [39] Y. Wu, J. Liu, C. Wu, Q. Zhuang, H. Chen, H. Zhang, and X. Zhang, *Ionics (Kiel)*. 21, 635 (2015).
- [40] M. E. Orazem and B. Tribollet, *Electrochemical Impedance Spectroscopy (John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, NJ, USA, 2008)*.
- [41] S. C. Pang, W. H. Khoh, and S. F. Chin, *J. Mater. Sci.* 45, 5598 (2010).

SÍNTESIS ÓXIDOS DE NIQUEL Y COBRE POR ALEADO MECÁNICO PARA LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL

L.E González-Sánchez¹, M.A. Domínguez-Crespo^{2**}, A.M. Torres-Huerta², H.
Dorantes-Rosales³, J.A Andraca-Adame³, E. Ramírez-Meneses^{1*}

¹Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos. Universidad Iberoamericana. Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, C.P. 01219, Ciudad de México.

²Departamento de Materiales Nanoestructurados, Instituto Politécnico Nacional, UPII-Hidalgo, Ciudad del Conocimiento y la Cultura, Carretera Pachuca-Actopan km. 1+500, San Agustín Tlaxiaca C.P. 42162, México.

³Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas (ESIQUIE), Instituto Politécnico Nacional Av. Luis Enrique Erro S/N, Nueva Industrial Vallejo, Gustavo A. Madero, 07738 Ciudad de México, CDMX, Ciudad de México, México.

E-mail: *esther.ramirez@ibero.mx, **ad Crespo2000@yahoo.com.mx

RESUMEN

En las últimas décadas, el interés por encontrar combustibles limpios con potencial para suplir a los provenientes de fuentes fósiles ha cobrado gran relevancia. Entre estos la celda de combustibles de metanol directo, la oxidación de metanol en dichas celdas presenta un gran potencial debido a su versatilidad y bajo impacto ambiental. Sin embargo, para su eficiente implementación es necesario desarrollar procesos de producción seguros y sostenibles. En este contexto, las celdas de combustibles son una opción prometedora ya que permite aprovechar fuentes de metanol provenientes de procesos secundarios como en biorrefinerías.

Existen áreas de oportunidad para mejorar la tecnología de estos procesos, como el mejoramiento en el desempeño de catalizadores mediante el diseño de materiales que incluyen cerámicos utilizados para las celdas de combustible, éstos pueden obtenerse a partir de nitratos, carbonatos, así como de precursores organometálicos.

Palabras Clave: metanol, molienda mecánica, óxidos de níquel-cobre

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente se ha analizado el uso de celdas de combustible de metanol directo (CCMD) para la generación de energía eléctrica con un amplio uso en dispositivos móviles y de transporte, por lo que es necesario el uso de materiales eficientes disminuyendo el uso de metales nobles [1]. En este trabajo se analizan las ventajas del aleado mecánico para la obtención de materiales de óxidos de Ni y Cu por medio de molienda mecánica [2] y su evaluación electroquímica como ánodo en la reacción de oxidación de metanol [3].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de materiales

2.1.1. Molienda mecánica

La obtención de óxidos de níquel-cobre se llevó a cabo introduciendo 2 g de precursor $\text{Ni}(\text{acac})_2$ (Aldrich, 95%) y $\text{Cu}(\text{acac})_2$ (Aldrich, 95%) en una relación 8:2 en un contenedor especial para molienda mecánica de acero, con medios o balines de molienda con una proporción 1:8 y 1:16 en relación con el peso del precursor, la molienda se lleva a cabo obteniendo muestrasa diferentes tiempos de molienda: 3, 6 y 8 h en intervalos de 30 min de molienda y 15 min de enfriamiento (los tiempos reportados corresponden solo al tiempo total de la molienda).

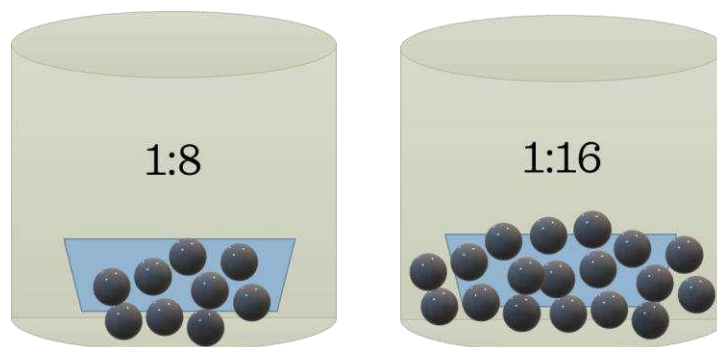


Figura 1. Esquemas de recipientes de molienda mecánica con la relación 1:8 y 1:16 de medios y los precursores de Ni y Cu.

2.1.2. *Tratamiento térmico*

El material se introdujo en un crisol de alúmina a 400°C por 2h en atmosfera de aire, para eliminar los excedentes del precursor que no reaccionaron y así poder evaluarlo con voltamperometría cíclica.

2.1.3. *Preparación de Electroodos*

Para este trabajo se generaron electrodos de pasta, y se utilizó una relación metal: grafito de 80:20 % peso. Con este material, se realizó una mezcla homogena en un mortero por 20 min agregando gotas de aceite de silicona (de 20 a 30 gotas). Posteriormente, para generar el electrodo, se utilizó un cilindro de plástico con un área transversal fija de 0.314cm² para introducir la mezcla formada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se presentan los resultados de difracción de rayos-X de los materiales con tiempos de molienda de 8 y 3 h correspondiente a las proporciones 1:8(M1) y 1:16(M2), donde se observa que los materiales obtenidos son policristalinos, así como una disminución en la intensidad de los picos de 5° hasta 20° (2θ) y el incremento en un pico de M2-8H en 45° (2θ), el cual indica la formación de óxidos metálicos debido a la descomposición de los precursores de níquel y cobre.

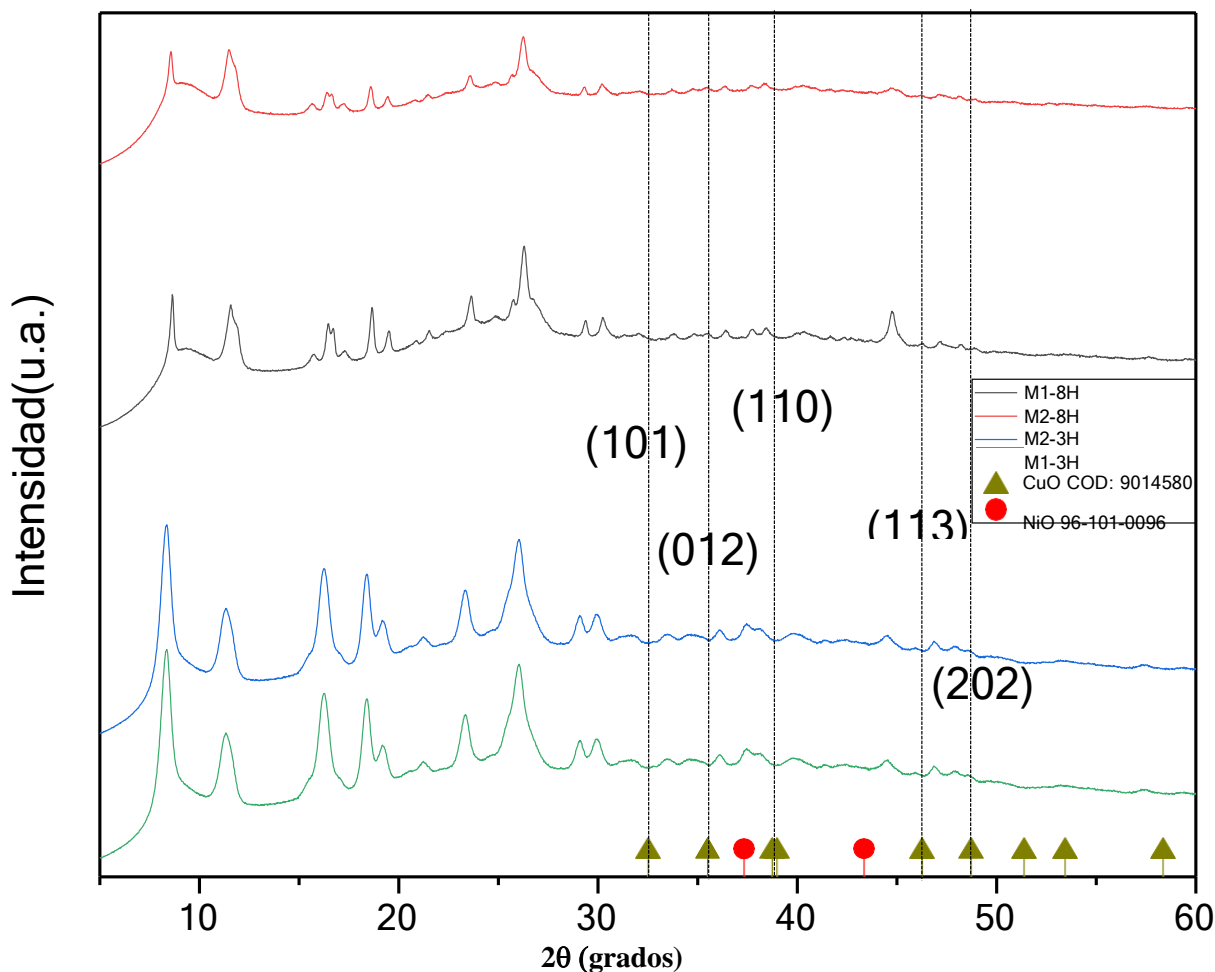


Figura 2. Difractogramas de los materiales generados a partir de los precursores de níquel y cobre por molienda mecánica a 3 y 8 h.

En la Figura 3 se presentan las respuestas de densidad de corriente versus potencial de 80%NiO-20%CuO (relación teórica) evaluado en la reacción de electro oxidación de metanol en una solución de 2 M y 1M de KOH. Óxidos de Ni-Cu a 20 mV/s a 25°C en rojo, comparada con su respuesta en solo con la solución electrolito de 1M de KOH en color negro. En términos generales, se observa que la reacción de oxidación en este catalizador adonde se empieza en un potencial de 0.4 V llegando a una densidad de corriente de 3.0 mA/cm² relacionado a los procesos de reacción del medio y superando la densidad de corriente del electrodo en el electrolito soporte, actualmente se realiza el seguimiento de este incremento a diferentes

concentraciones y también a diferentes velocidades de barrido para determinar su estabilidad y los procesos relacionados a la oxidación del metanol en la superficie del electrodo.

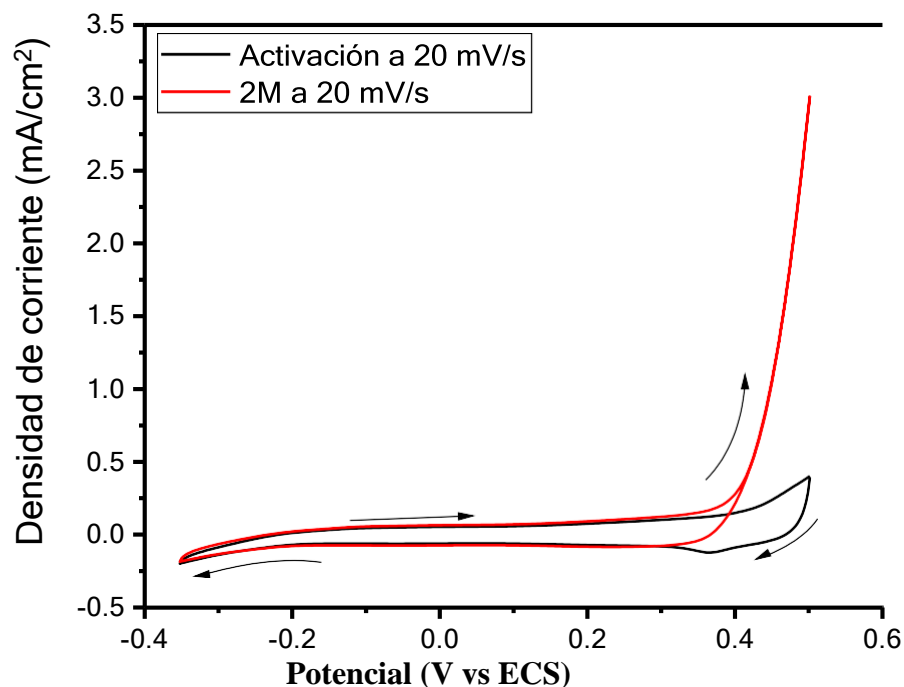


Figura 3. Voltamperometría cíclica del catalizador 80%NiO-20%CuO después de 8 h de molienda mecánica en 1M de KOH a 20 mV/s, 2M de metanol.

En la tabla 1 se realizó un análisis químico elemental del Ni, Cu, C y O después de la molienda y el tratamiento térmico para determinar la cantidad de metal correspondiente a la establecida de manera teórica, se analiza el carbono por los procesos de descomposición de los precursores, en la figura 4 se muestra la microscopía electrónica de barrido (MEB) para los materiales sintetizados a partir de acetilacetonatos de níquel y cobre, donde se observa un cambio en la morfología característica para los óxidos metálicos, que en este caso para el níquel es hexagonal compacta (hcp) y para el cobre es monoclinica.

Tabla I. Análisis químico por energía dispersiva (EDS) de las inclusiones de elementos (Ni, Cu, O y C), resultado de la molienda mecánica y 400°C por 2 h.

Elemento	Sección 1	Sección 2	Sección 3	Sección 4	Promedio
Ni	71.2	74.3	69.7	72.8	70.0
Cu	22.8	18.9	20.0	21.6	20.8
O	5.03	5.7	5.1	5.7	4.2
C	0.92	2.7	5.2	0.2	2.25

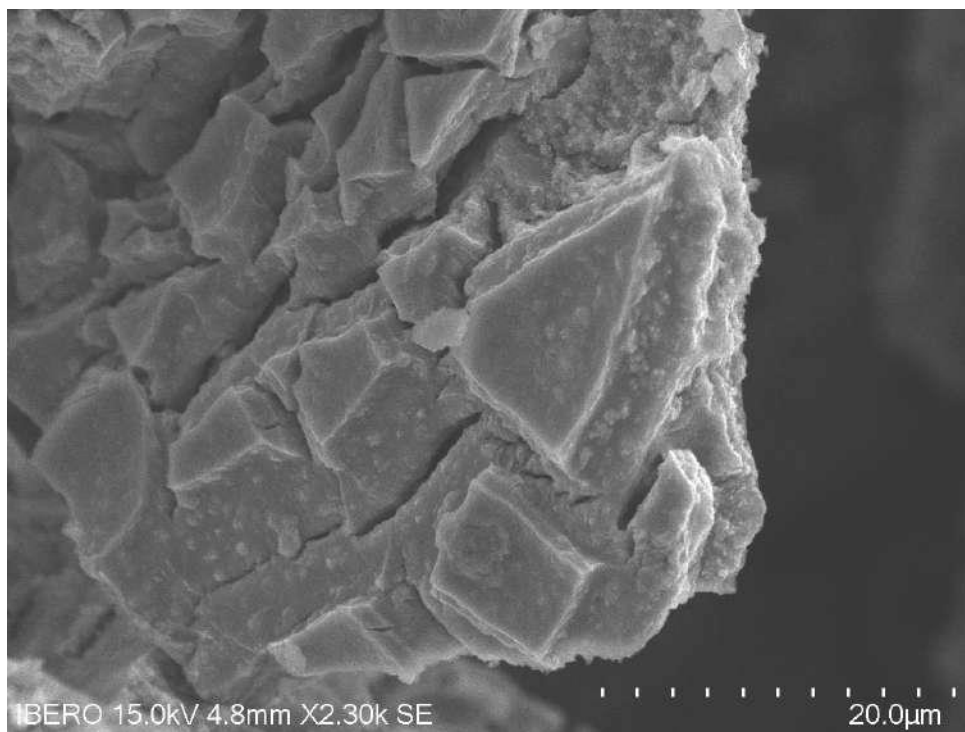


Figura 4. Imagen de microscopia electrónica de barrido después de la molienda mecánica 8h. y 400°C por 2h.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la evaluación electroquímica de electrodos generados por molienda mecánica de metanol en medio alcalino, los materiales generados por molienda presentan picos característicos de los precursores a ángulos bajos, debido a esto, para eliminar los compuestos de la descomposición del material se tuvo que someter adicionalmente a un tratamiento térmico de 2h a 400°C, con este material se observa un aumento en la corriente en potenciales de 0.4 y 0.5V, se sigue evaluando la capacidad de dichos electrodos a diferentes concentraciones y velocidades de barrido para conocer la estabilidad y la actividad catalítica del electrodo generado.

AGRADECIMIENTOS

L.E. González-Sánchez agradece a CONACyT por la beca recibida No.861813. Los autores agradecen a CONACyT-SNI y al INIAT-Universidad Iberoamericana por el apoyo financiero.

5. REFERENCIAS

- [1] Domínguez-Crespo, M. A., Torres-Huerta, A. M., et. al., (2011). Electrochemical performance of Ni-RE (RE = rare earth) as electrode material for hydrogen evolution reaction in alkaline medium. *International Journal of Hydrogen Energy*, **36(1)**, 135–151.
- [2] Rodríguez-Valdez, L. (2004). Electrochemical performance of hydrogen evolution reaction of Ni-Mo electrodes obtained by mechanical alloying. *International Journal of Hydrogen Energy*, **29(11)**, 1141–1145.
- [3] Askari, M. B., et. al., (2019). Ni/NiO coated on multi-walled carbon nanotubes as a promising electrode for methanol electro-oxidation reaction in direct methanol fuel cell. *Solid State Sciences*, **97(106012)**, 106012.

ELECTROOXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO USANDO NANOPARTÍCULAS DE Pd SÍNTETIZADAS ELECTROQUÍMICAMENTE A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

L. Juárez Marmolejo¹, M. G. Montes de Oca Yemha¹, M. Romero Romo¹, A. Ezeta Mejía², E. M. Arce Estrada², M. T. Ramírez Silva³, J. Mostany⁴, M. Palomar-Pardavé¹.

¹Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco. Departamento de Materiales.

²Instituto Politécnico Nacional-ESIQIE. Departamento de Metalurgia.

³Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa. Departamento de Química.

⁴Universidad Simón Bolívar, Departamento de Química

E-mail: ljmuamazc@hotmail.com

RESUMEN

Nanopartículas (NPs) metálicas de Pd fueron sintetizadas por el método de electrodeposición usando una mezcla de cloruro de colina y urea en una relación molar 1:2 como disolvente eutéctico profundo (DES). Las NPs metálicas fueron electrodepositadas a una temperatura de 70 °C y a diferentes potenciales de electrodeposición sobre una superficie decarbono vítreo, con la finalidad de evaluar el potencial de electrodeposición para su aplicación como electrocatalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF) en dos diferentes baños electrolíticos (H₂SO₄ y HClO₄). Las NPs de Pd obtenidas fueron caracterizadas con SEM-EDS para conocer la morfología y composición del electrodeposición. Además, técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA) fueron empleadas para evaluar la ROAF en términos de su actividad másica y densidad de corriente anódica en estado estacionario (j_{ss}) de los diferentes electrodeposiciones obtenidos. Los resultados mostraron que las NPs de Pd electrodepositadas al potencial de -700 mV en el baño electrolítico de HClO₄ presentaron la mejor actividad másica alcanzando $5085 \pm 129 \text{ mAmp}^{-1}_{Pd}$ en comparación con el baño electrolítico de H₂SO₄.

Palabras Clave: Electrodeposición, Pd, Nanopartículas, ROAF

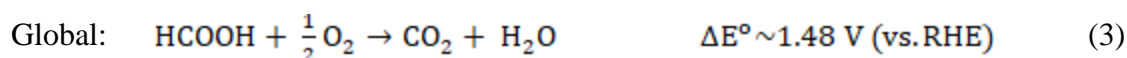
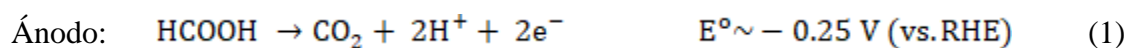
1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de buscar o mejorar tecnologías alternativas para generar electricidad ha tomado gran interés, debido a los grandes problemas ocasionados por la contaminación que ha tenido que enfrentar nuestra sociedad con el consumo de combustibles fósiles. Sin embargo, las tecnologías alternativas prometen ser clave en la generación de energía en un futuro cercano. Una de estas tecnologías alternativas son las celdas de combustible (CsC): estos dispositivos han generado gran interés de estudio debido a que son generadores de energía renovable y limpia. En particular las celdas de combustible de ácido fórmico directo (DFAFC) están consideradas como fuentes de generación de energía prometedoras para aplicaciones portátiles, este tipo de celdas de combustible presentan ventajas importantes como son: alta densidad energética, baja emisión de contaminantes y baja temperatura de operación [1,2].

Además, el uso de ácido fórmico como fuente de combustible, muestra ventajas interesantes en comparación con otros combustibles, algunas de las ventajas que presenta el ácido fórmico son: líquido a temperatura ambiente, no-tóxico, económico, fácil adquisición y transportación, bajo envenenamiento en la celda, puede usarse en concentraciones altas [3,4].

Para favorecer la velocidad de la reacción se requiere emplear un catalizador, siendo platino (Pt) y sus aleaciones los catalizadores por excelencia, estos electrocatalizadores se han estudiado en este tipo de celdas, ya que presentan buena actividad catalítica, sin embargo, como desventaja es que es un metal costoso, escaso y sufre de envenenamiento debido a la baja tolerancia al envenenamiento de CO generado como producto de reacción de la RAOF [5,6]. Diversas investigaciones han utilizado otro metal noble con propiedades catalíticas semejantes al Pt: el paladio (Pd) también actúa eficientemente, pues se ha comprobado que catalizadores a base Pd pueden trabajar en conjunto y proporcionar resultados cercanos a los catalizadores de Pt, además, Pd posee características importantes frente a la RAOF, y las aleaciones a base Pd muestran un incremento en el rendimiento anódico en comparación de Pd puro [7,8].

Las reacciones involucradas en las CsC de Ácido Fórmico Directo (DFAFC) son las mostradas en las reacciones 1-3.



Las NPs metálicas han sido sintetizadas por metodos químicos convencionales sin embargo, algunos autores han reportado la síntesis de NPs de Pd empleando el método de electrodeposición a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES) que consiste en una mezcla de dos o más sales de amonio cuaternarias que tienen un punto de fusión significativamente más bajo que el de sus componentes individuales, por ejemplo cloruro de colina (ChCl) y urea (U) presentan un punto de fusión de 303 °C y 134 °C respectivamente, pero cuando se hace la mezcla de estos su punto de fusión es de 12 °C [9]. Algunas ventajas de los DES es que no son tóxicos, son económicos, amigables con el medio ambiente y la disponibilidad de los componentes individuales son de fácil adquisición [10].

En el presente trabajo se empleo una mezcla eutéctica formada por cloruro de colina y urea conocida como *reline*, el cual fue empleado para electrodepositar NPs de Pd sobre un sustrato de carbono vítreo. Los electrodos de GCE/PdNPs resultantes se utilizaron para evaluar su actividad catalítica hacia la ROAF mediante la actividad másica, es decir; la relación entre la corriente de la ROAF obtenida por experimentos potenciodinámicos o potencioestáticos, en soluciones acuosas de HClO₄ o H₂SO₄ y la cantidad de Pd electrodepositado como PdNPs, estimada a partir de la corriente de reducción de iones Pd(II) deconvolucionada de los transitorios potencioestáticos usando el método de análisis previamente descrito en [11].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Los reactivos empleados fueron adquiridos en Sigma Aldrich y con grado analítico. Las soluciones de trabajo fueron 1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO₄ o 2.0 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄. Para la preparación del disolvente eutéctico profundo (DES) las sales empleadas fueron Cloruro de colina, Urea y PdCl₂ y PdCl₂. La temperatura de trabajo para la síntesis de las NPs bimetálicas fue de 70 °C, mientras que para la evaluación electroquímica de la ROAF fue temperatura ambiente. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación del DES

Cloruro de colina y Urea fueron empleados para la preparación del DES, partiendo de una relación molar (1:2), el DES fue preparado pesando las cantidades correspondientes de las sales individuales y después se mezclaron en un matraz con un agitador y calentamiento a 70 °C por 12 horas [14]. Posteriormente se realizó la disolución de 5 mM de PdCl₂ en 50 ml de DES, se dejó en agitación y calentamiento por 24 horas, de esta manera fue nombrado Pd-DES.

2.1.3. Preparación de los electrodos modificados

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizó un electrodo de trabajo de carbono vítreo de 0.196 cm². El electrodo de trabajo fue pulido con alúmina y lavado con agua y etanol en un baño de ultrasonido, posteriormente, se le dio una limpieza electroquímica. La celda electroquímica contenía la disolución de trabajo de Pd-DES e inmersos los electrodos de trabajo (carbono vítreo), electrodo de referencia (alambre de Ag) y contraelectrodo (alambre de Pt). La temperatura de trabajo fue 70 °C. Para la síntesis de las NPs metálicas se realizaron cronoamperometrías a diferentes potenciales por 15 min para electrodepositar la mayor cantidad de Pd, se eliminó el exceso de DES del electrodo y se evaluó en medio acuoso para confirmar la

presencia de Pd. Previo a esta etapa en el grupo de trabajo se estudió el proceso de nucleación y crecimiento de Pd sobre la superficie del carbón vítreo [12], con voltamperometrías cíclicas (VC) y cronoamperometrías (CA) se conocieron los potenciales en donde ocurren los procesos de reducción y oxidación de Pd(II) con la finalidad de seleccionar potenciales de electrodeposición y formar las NPs para evaluar en la ROAF.

2.1.4 Evaluación de la ROAF

La actividad másica de las NPs Pd obtenidas frente a la ROAF fue evaluada en una celda electroquímica convencional de tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Los electrodos usados en esta etapa fueron una barra de grafito como contra electrodo, carbono vítreo modificado como electrodo de trabajo y plata/cloruro de plata (Ag/AgCl) en 3.0 M cloruro de potasio (KCl) como electrodo de referencia. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada (18.2 MΩ·cm). Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y temperatura ambiente.

La evaluación consistió de 3 etapas en donde se puso en contacto el electrodo de trabajo con el electrolito 0.5 M H₂SO₄ y 0.1 M HClO₄, la primera etapa fue una VC para confirmar la presencia de Pd electrodepositado en los diferentes potenciales de depósito a 100 mVs⁻¹, la segunda etapa fue la oxidación de ácido fórmico en dos baños electrolíticos diferentes (0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH) y (0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH) a 100 mVs⁻¹, mientras que la tercera etapa fueron tres CA a 0.2, 0.4 y 0.6 V con la finalidad de evaluar el parámetro de densidad de corriente en estado estacionario (j_{ss}) durante un tiempo de 900 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del intervalo de potencial en que ocurre la reducción de los iones de Pd disueltos en el DES, se seleccionaron 3 potenciales de depósito para formar los electrocatalizadores, de este modo, los potenciales de depósito fueron -700, -750 y -850 mV, los potenciales fueron aplicados en un tiempo de 15 minutos para asegurar el depósito del metal, posteriormente, las

nanopartículas de Pd electrodepositadas fueron evaluadas en medio ácido en presencia de dos baños electrolíticos como: 0.5M H₂SO₄ y 0.1 M HClO₄, tal y como se muestra en la Figura 1. En todos los casos, las respuestas electroquímicas exhiben las características típicas reportadas para un electrodo de Pd, como: un intervalo de corriente constante asociado con la región de doble capa (I), un aumento de corriente, de 0.5 a 1.0 V, asociado con la formación del óxido de Pd(II), un pico de corriente bien definido (III) debido a la reducción del óxido de Pd a Pd(0) y finalmente la región de sorción-desorción de hidrógeno (IV) en el intervalo de potencial de -0.2 a 0.15 V, que respaldan aún más la presencia de las PdNPs estables en las superficies del GCE, independientemente del potencial aplicado para la formación de las PdNPs y la naturaleza del medio ácido [13].

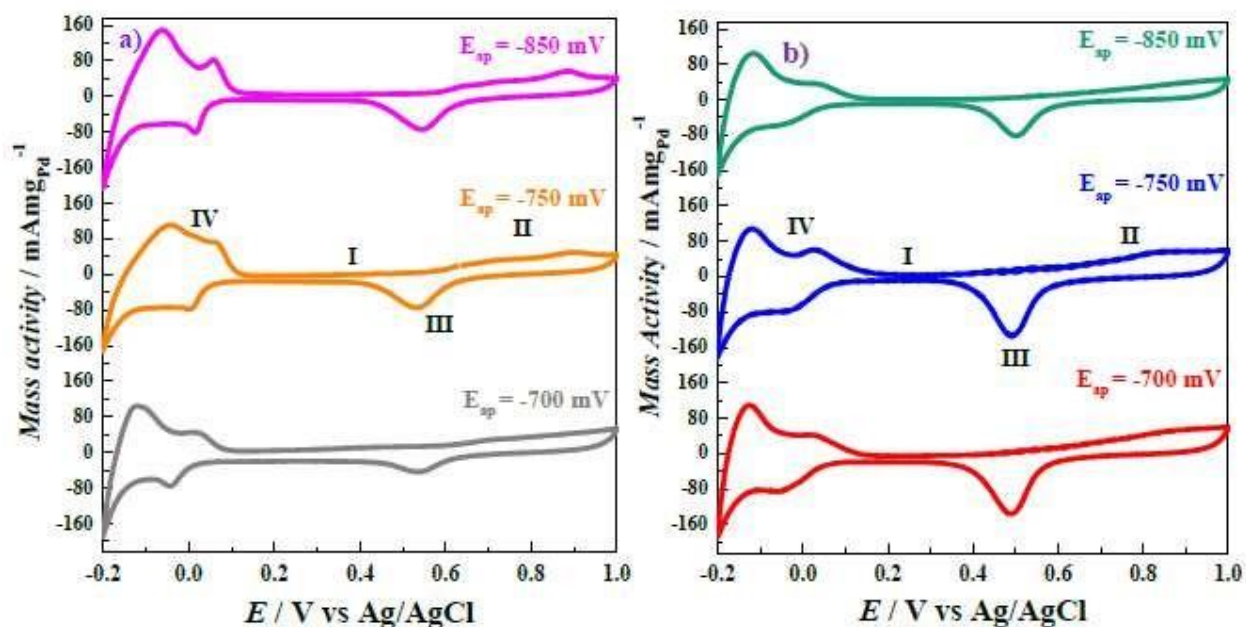
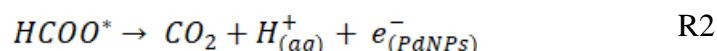
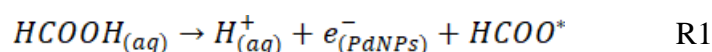


Figura 1. VCs experimentales registrados en los sistemas a) GCE/PdNPs / 0.5 M H₂SO₄ y b) GCE/PdNPs / 0.1 M HClO₄. En todos los casos, el barrido de potencial inició aproximadamente en 0.45 V (OPC) en la dirección positiva a 100 mVs⁻¹ y 25 °C. El potencial aplicado, E_{ap}, utilizado para la electrodeposición potenciostática de las PdNPs se muestra en las Figuras, junto a la VC correspondiente.

Para la evaluación de la ROAF se estudió en los sistemas 0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH y 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH empleando la técnica de VC, los resultados se muestran en la Figura 2, la VC fue realizada en un intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V y a una velocidad de barrido de 100 mVs⁻¹. Las VCs muestran la respuesta característica del comportamiento de la oxidación de ácido fórmico.

El barrido inicia en -0.2 V hacia el sentido anódico y a medida que el potencial es más positivo, la corriente aumenta hasta llegar a un máximo entre 250-400 mV, donde se alcanza la mayor velocidad de oxidación de ácido fórmico. Una vez alcanzado el máximo, la corriente disminuye; debido a la formación de óxidos de Pd que no son activos en esta reacción. Cuando se invierte el sentido del barrido hacia el cátodo, los óxidos de Pd formados en el barrido anódico se reducen y por tanto la superficie de Pd vuelve a ser activa para oxidar al ácido fórmico nuevamente.

En todos los casos se puede observar la formación de un máximo de actividad másica durante el barrido de potencial hacia adelante debido a la ROAF sin envenenamiento por CO a través de la llamada "vía directa", el cual ha sido generalmente aceptado para la ROAF en Pd [14,15].



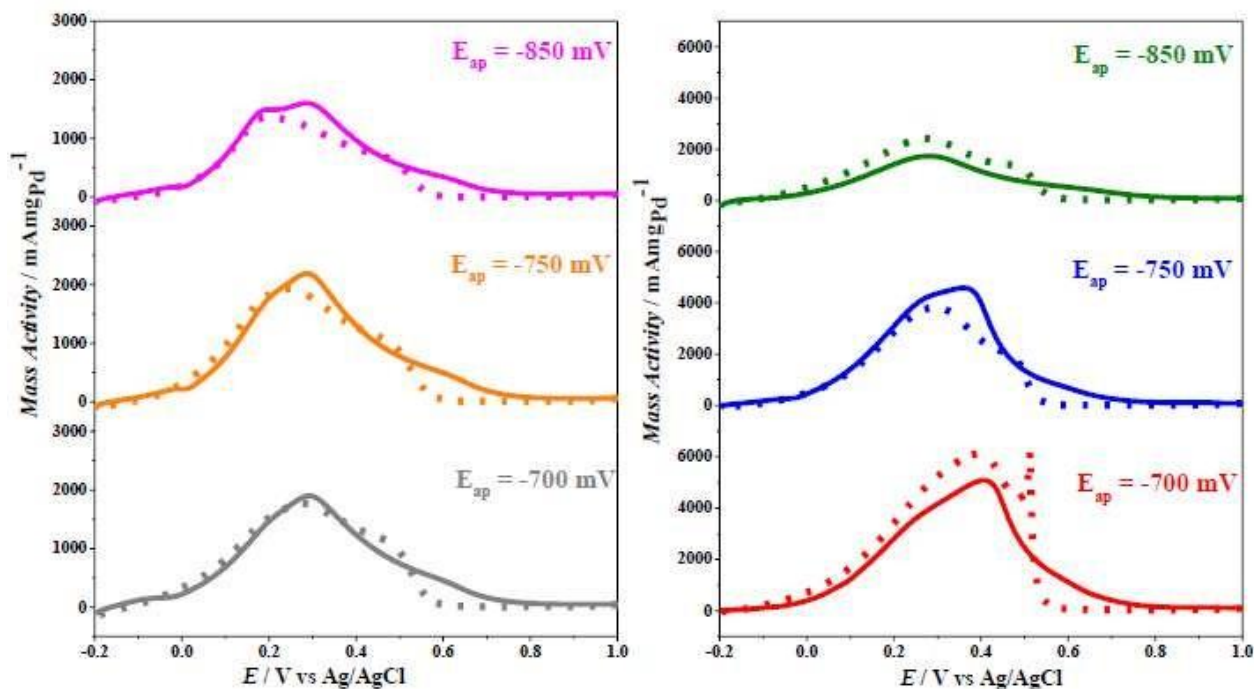


Figura 2. VCs experimentales registrados en los sistemas a) GCE/PdNPs / 2.0 M HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ y b) GCE/PdNPs / 1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO₄. En todos los casos, el barrido de potencial comenzó en -0.2 V frente a Ag/AgCl en la dirección positiva a 100 mVs⁻¹ y 25 °C. Se muestra el potencial aplicado, E_{ap}, utilizado para la electrodeposición potenciales de ida y regreso, respectivamente.

La Tabla 1 muestra los valores de actividad masica alcanzado por los electrocatalizadores evaluados, de este modo, se muestra que el valor de este máximo de actividad másica depende tanto de la naturaleza del baño electrolítico (H₂SO₄ o HClO₄) como del potencial aplicado para la electrodeposición de las PdNPs. La mejor actividad másica ((5085 ± 129) mAmpPd⁻¹) se logró con los electrodos GCE/PdNPs, formados a -700 mV vs Ag QRE, sumergidos en el baño electrolítico de 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOOH incluso cuando la concentración de ácido fórmico era la mitad de la utilizada en el otro baño (0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH). Cabe mencionar que estos ácidos: H₂SO₄ [16-19] y HClO₄ [20-23] se utilizan típicamente como parte de los baños electrolíticos para la evaluación catalítica de las NPs base Pd hacia la ROAF.

Tabla 1. Actividad másica hacia la ROAF alcanzada por los electrodos GCE/PdNPs empleados, en función de la composición del baño electrolítico y el potencial aplicado, E_{ap} para la electrodeposición de las PdNPs obtenidos durante el barrido directo de los VCs mostrados en la Figura 2, con la desviación estándar correspondiente.

E_{ap} / mV	Actividad másica / $\text{mAmg}_{\text{Pd}}^{-1}$	
	0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH	0.5 M HSO_4 + 2.0 M HCOOH
-700	5085 ± 129	1582 ± 445
-750	3963 ± 170	2134 ± 78
-850	1690 ± 56	1594 ± 14

Los valores de actividad másica obtenidos de las PdNPs electrodepositadas fueron comparados con el rendimiento de diferentes electrocatalizadores sintetizados bajo diversas condiciones experimentales para evaluar la ROAF. La Tabla 2, muestra la comparación de la actividad másica de los electrocatalizadores basados en Pd, partir de los datos disponibles, los mejores resultados se obtienen utilizando ácido perclórico. Además, la actividad másica de las PdNPs alcanzada en este trabajo supera a otros valores reportados, teniendo la ventaja de que proviene de una modificación superficial alcanzada mediante un método electroquímico simple, rápido y rentable.

Tabla 2. Comparación de los máximos de actividad másica mostrados para diferentes electrocatalizadores nanoestructurados hacia la ROAF, obtenidos en el barrido directo de los VC experimentales.

Electrocatalizadores / Tamaño promedio (nm)	Sustrato	Método de síntesis	Condiciones experimentales	Actividad másica / mAmg_{Pd}	Referencia
Pd / 60 ± 9	GCE	Electrodeposición a partir del DES relíne a -700 mV vs QRE	1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 100 mVs^{-1}	5085 ± 129	Este trabajo
			1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 20 mVs^{-1}	4000 ± 100	
Pd / 7.8	GCE	Reacciones sonoquímicas de Pd(acetilacetinato) ₂ con M(acac) ₂ (M = Ni, Co, Mn) o Fe(acac) ₃ en etilenglicol	0.5 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 50 mVs^{-1}	$715 \pm \text{NR}$	20
Pd ₂ Ni / 7.2				$1704 \pm \text{NR}$	
PdCo / 7.1				$2330 \pm \text{NR}$	
PdFe / 6.8				$2436 \pm \text{NR}$	
PdMn / 6.9				$2129 \pm \text{NR}$	
Pd / 6 ± 2		Comercial		$2000 \pm \text{NR}$	
Pd / 4 ± 1	GCE / Carbón Vulcan XC-72	Reducción química usando aminoborano en DMF	2.0 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 50 mVs^{-1}	$7240 \pm \text{NR}$	21
Pd / 5	Subóxidos de tungsteno ($\text{WO}_{2.72}$)	Síntesis química usando 1-octadeno	0.1 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 50 mVs^{-1}	$1600 \pm \text{NR}$	22
Co ₅₀ Pd ₅₀ / 8	Carbón	Co-reducción en oleamina y trietilfosfina	2.0 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 50 mVs^{-1}	$774 \pm \text{NR}$	23
Pd / NR	Carbón	Comercial		$240 \pm \text{NR}$	
Pd / 20	Grafeno dopado con F	Método hidrotermal usando nanocables de Si (SiNWs) como electrodo de sacrificio	0.5 M HCOOH + 0.1 M HClO_4 a 100 mVs^{-1}	$697 \pm \text{NR}$	24

La actividad másica en estado estacionario presentada por las PdNPs consideradas en este trabajo se midió mediante transitorios de corriente potenciostática, CAs. La Figura 3 muestra una comparación de las CAs registradas a 0.2 V utilizando ácido sulfúrico, Figura 3a perclórico Figura 3b, y las PdNPs electrodepositadas a diferentes potenciales aplicados. En todos los casos, las CAs comienzan con una actividad másica bastante grande, aunque a medida que pasa el tiempo, disminuye a un estado independiente del tiempo. Los valores de actividad másica en estado estacionario obtenidos a 0.2 V de las PdNPs electrodepositadas se muestran en la Tabla 3. Los valores mostrados en la Tabla, muestran que las mayores actividades másicas en estado estacionario se exhiben con los electrocatalizadores evaluados en el baño electrolítico de 0.1 M HClO₄ + 1.0 M HCOO, en comparación con el baño electrolítico de 0.5 M H₂SO₄ + 2.0 M HCOOH.

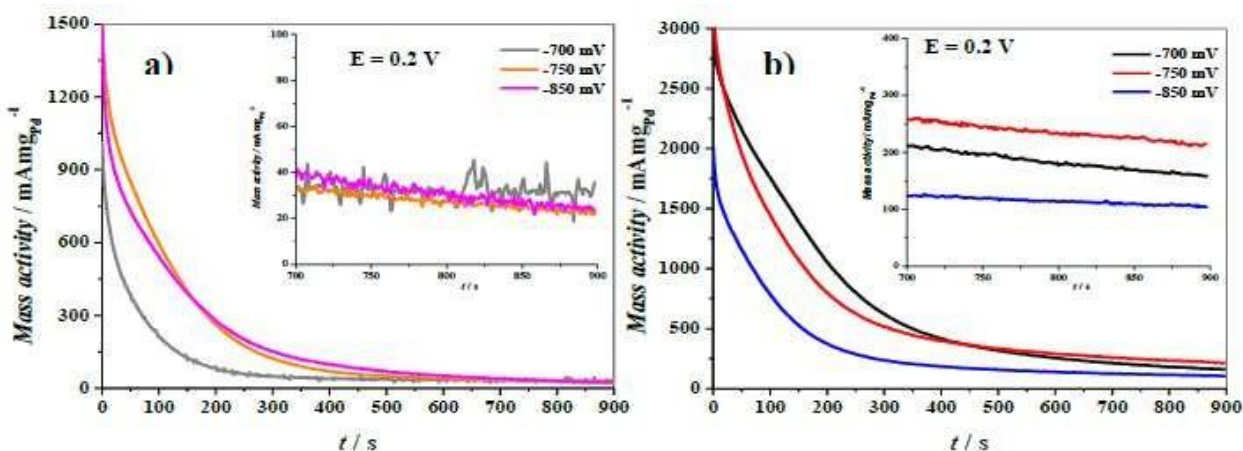


Figura 3. CAs experimentales registrados en los sistemas: a) GCE/PdNPs/2.0 HCOOH + 0.5 M H₂SO₄ y b) GCE/PdNPs/1.0 M HCOOH + 0.1 M HClO₄. En todos los casos el potencial aplicado fue de 0.2 V vs. Ag/AgCl a 25 °C. El potencial aplicado, E_{ap} , utilizado para la electrodeposición potenciostática de las PdNPs se muestra en las Figuras. Los insertos representan las respectivas regiones cerradas de la actividad másica durante tiempos más largos.

Tabla 3. Actividad másica potenciostática en estado estacionario hacia la ROAF presentada por los electrodos GCE/PdNPs usados en este trabajo en función del baño electrolítico y el potencial aplicado, E_{ap} usado para la electrodeposición de las PdNPs. Los valores de actividad másica se obtuvieron de las CAs correspondientes representados en la Figura 3.

E_{ap} / mV	Actividad másica / $\text{mAmg}_{\text{Pd}}^{-1}$	
	0.1 M HClO_4 + 1.0 M HCOOH	0.5 M HSO_4 + 2.0 M HCOOH
-700	158 ± 10	38 ± 5
-750	215 ± 17	28 ± 76
-850	104 ± 9	26 ± 3

4. CONCLUSIONES

Las PdNPs se electrodepositaron sobre GCE, teniendo una estructura de corazón (Pd)-envolvente ($\text{Pd}(\text{OH})_2$), como se muestra mediante los análisis SEM y XPS. La estimación de la actividad másica de las PdNPs hacia la ROAF se mejora en gran medida extrayendo de la corriente total de electrodeposición de PdNPs el componente relacionado exclusivamente con la reducción de iones Pd(II). Estas NPs exhiben una mayor actividad másica hacia la ROAF que muchos otros sistemas de NPs reportadas en la literatura, sintetizados por métodos más costosos y que requieren más tiempo. El valor de actividad másica más alto, se obtuvo en medios de ácido perclórico en comparación con el rendimiento de las PdNPs similares en ácido sulfúrico, lo que probablemente indica que la adsorción concurrente de especies químicas presentes en el electrolito y/o el grado de desprotonación del ácido fórmico debido a las condiciones de pH tienen un impacto en el desempeño de las NPs hacia la ROAF. Este importante aspecto está fuera del alcance de la presente investigación, pero se examinaría en trabajos futuros.

717

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento de CONACYT, a la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad-Azcapotzalco, Área Ingeniería de Materiales y a la Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas del Instituto Politécnico Nacional (ESIQIE-IPN). LJM agradece a CONACYT por la beca otorgada para la realización de los estudios de Doctorado, así como el apoyo otorgado como ayudante de Investigador Nacional SIN III y rectoría general de UAM por el apoyo extraordinario proporcionado. AEM, EMAE, MGMOY, MARR, MTRS y MEPP agradecen al SNI su nombramiento.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Feng., J. Bai., W. Shao., W. Hong., Z. Q. Tian., Z. Xiao. *Int. J. of Hydrog. Energy*, **42**,15196 (2017).
- [2] R. Gültekin Akay., A. Bayrakceken Yurtcan, *Direct Liquid Fuel Cells: Fundamentals, Advances and Future*. Cap.7, 1st Ed., Academic Press, Reino Unido (2020).
- [3] X. M. Wang., Y. Y. Xia. *Electrochem Commun.*, **11**, 28 (2009).
- [4] X. Yu., P. J. Pickup. *J. Power Sources*. **182**, 124 (2008).
- [5] O. Savadogo., K. Lee., K. Oishi., S. Mitsushima., N. Kamiya., K. I. Ota., *Electrochem. Commun.* **6**, 105 (2004).
- [6] B. Hoyos., C. Sanchez., D. Gonzalez., *Dyna*. **74**, 195 (2007).
- [7] L. Zhang., L. Wan., Y. Ma., Y. Chen., Y. Zhou., Y. Tang., T. Lu. *App. Catal. B*, **138**, 229 (2013).
- [8] D. Morales., J. Ledesma., L. Godinez., H. Rodríguez., L. Álvarez., L. Arriaga. *J. Power Sources*. **195**, 461 (2010).
- [9] T. Le Manh., EM. Arce-Estrada., M. Romero-Romo., I. Mejía-Caballero., J. Aldana González., M. Palomar-Pardavé. *J. Electrochem. Soc*, **164**, D694 (2017).
- [10] M. Palomar-Pardavé., J. Aldana González., L. Botello., E. Arce-Estrada., M. Ramírez-Silva., J. Mostany., M. Romero-Romo. *Electrochim. Acta*, **241**, 162 (2017).
- [11] L. Juárez-Marmolejo, B. Maldonado-Teodocio, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, M. T. Ramírez-Silva, E. M. Arce-Estrada, P. Morales-Gil, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé. *J. Phys. Chem. B*. **124**, 3973 (2020)
- [12] L. Juárez-Marmolejo, S. Pérez-Rodríguez, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Palomar-Pardavé, M. Romero-Romo, A. Ezeta-Mejía, P. Morales-Gil, M. V. Martínez-Huerta, M. J. Lázaro, *Int. J. Hydrogen. Energ.*, **44(3)**, 1640 (2019).
- [13] L. Liu., E. Pippel., R. Scholz., U. Gösele., *Nano Lett.*, **9**, 4352 (2009).
- [14] Q. Wang, Y. Liao, H. Zhang, J. Li, W. Zhao, S. Chen. *J. Power Sources*, **292**, 72 (2015).
- [15] A. Klinkova, P. De Luna, E. H. Sargent, E. Kumacheva, P.V. Cherepanov. *J. Mater. Chem. A*, **5** 11582 (2017).

- [16] Z. Liu, L. Hong, M.P. Tham, T.H. Lim, H. Jiang. *J. Power Sources*, **16,1** 831 (2006).
- [17] G.A. El-Nagar, A.F. Darweesh, I. Sadiek. *Electrochim. Acta*, **215**, 334 (2016).
- [18] Y. Zhou, J. Liu, J. Ye, Z. Zou, J. Ye, J. Gu, T. Yu, A. Yang. *Electrochim. Acta*, **55**, 5024 (2010).
- [19] L. Zhang, T. Lu, J. Bao, Y. Tang, C. Li. *Electrochem. Commun.*, **8**, 1625 (2006).
- [20] M. A. Matin, J.-H. Jang, Y.-U. Kwon. *J. Power Sources*, **262**, 356 (2014).
- [21] Q. Wang, Y. Liao, H. Zhang, J. Li, W. Zhao, S. Chen. *J. Power Sources*, **292**, 72 (2015).
- [22] Z. Xi, D.P. Erdosy, A. Mendoza-Garcia, P.N. Duchesne, J. Li, M. Muzzio, Q. Li, P. Zhang, S. Sun. *Nano letters*, **17**, 2727 (2017).
- [23] V. Mazumder, M. Chi, M.N. Mankin, Y. Liu, O. Metin, D. Sun, K.L. More, S. Sun. *Nano Letters*, **12**, 1102 (2012).
- [24] Y. Shen, S. Zhang, F. Liao, J. Sun, Q. Dang, M. Shao, Z. Kang. *Chem. Cat. Chem*, **12**, 504 (2020).

COMPARACIÓN DE LOS PARÁMETROS CINÉTICOS OBTENIDOS DURANTE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBALTO, A PARTIR DE SOLUCIONES AMONIACALES (pH= 4.5 Y 9.0) SOBRE UN ELECTRODO DE ORO POLICRISTALINO DE 50 μM DE DIÁMETRO

M. I. Cruz Martínez¹, M. Rivera², G. A. Álvarez Romero¹, L. H. Mendoza Huizar^{1*}

¹Área Académica de Química, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca de Soto, Hidalgo, México.

²Instituto de Física, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

E-mail: hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio voltamperométrico y un estudio cronoamperométrico de la electrodeposición de cobalto sobre un microelectrodo de oro policristalino de 50 μm de diámetro a partir de un baño electrolítico de composición 0.01 M CoCl_2 0.01 M + 1 M NH_4Cl a pH 4.5 y pH 9.0 a 25°C. El valor del coeficiente de difusión para cada sistema es $1.38 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.63 \times 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ a pH 4.5 y pH 9.0 respectivamente.

720

Palabras Clave: Electrodeposición, Cobalto, Policristalino, Difusión.

1. INTRODUCCIÓN

Los depósitos de cobalto se han considerado importantes debido a sus múltiples aplicaciones en el campo científico y tecnológico [1, 2], estos depósitos se han utilizado en la fabricación de sensores [3, 4], en catálisis heterogénea [2, 4, 6] y en compuestos de intercalación para el almacenamiento de energía [7, 8, 9]. De igual manera cabe mencionar que las películas delgadas formadas a base de cobalto sobre oro se han sintetizado por medio de técnicas como la deposición por láser pulsado, molecular beam epitaxy, sputtering [11-15] deposición al vacío [10-15] evaporación termoquímica [2] y electrodeposición [16, 17]. En este sentido la técnica de electrodeposición ofrece ventajas tales como su facilidad de implementación y bajo costo en comparación con otras técnicas [18, 19], también cabe mencionar que su síntesis electroquímica se lleva a cabo en condiciones normales de presión y temperatura [20-22].

Así mismo la deposición de cobalto sobre microelectrodos o ultramicroelectrodos ofrece ciertas ventajas ya que tienen características muy particulares por mencionar algunas de ellas además del tamaño que es muy pequeño, tienden a minimizar los efectos de la resistencia de la solución y los tiempos de respuesta son muy rápidos, además el comportamiento electroquímico de estos puede ser muy diferente a los electrodos de tamaño convencional. Los pocos estudios que se han realizados en base a ellos han demostrado ser muy útiles en los estudios de electrodeposición, ya que han demostrado que el proceso está controlado por difusión y del mismo modo permiten la formación y crecimiento de un pequeño número de núcleos, y de este modo reducen la interferencia entre ellos [23,24].

En este sentido con la intención de analizar la influencia del tamaño del electrodo y del pH de la solución, en el presente trabajo realizamos un estudio electroquímico sobre un microelectrodo de oro de 50 μm de diámetro a un pH de 4.5 y 9.0 y de evaluamos los parámetros cinéticos asociados al proceso.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

Todas las soluciones se prepararon con reactivos grado analítico y agua ultrapura (Millipore-Q-system). Los experimentos se llevaron a cabo en una celda electroquímica de tres

electrodos; en donde el electrodo de trabajo fue un electrodo de oro de 50 μm , un electrodo de referencia de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito. La solución electrolítica de estudio estuvo compuesta de 0.01 M CoCl_2 0.01 M + 1 M NH_4Cl a un pH de 4.5 y 9.0, en donde todos los experimentos se llevaron a cabo a una temperatura de 25 °C. La solución fue desoxigenada mediante burbujeo de N_2 durante 15 minutos antes de cada experimento. Los experimentos electroquímicos a pH 4.5 se llevaron a cabo con ayuda de un potencióstato Epsilon conectado a un ordenador personal que ejecuta el software BASi Epsilon CE que permite el control de los experimentos y la adquisición de datos, mientras que los experimentos realizados a pH 9.0 se llevaron a cabo en un bipotencióstato UNISCAN conectado a un ordenador personal que ejecuta el software M370 que permite el control de los experimentos y la adquisición de datos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se observa un voltamperograma cíclico experimental obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} sobre un microelectrodo de oro de 50 μm de diámetro a partir del sistema Au/ 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a un pH 4.5 a 25 °C, comparado con el sistema Au/ 1 M NH_4Cl a 25°C (electrolito soporte) mediante la técnica de voltamperometría cíclica. El barrido se inició en 0.6 V en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos, continuando con el barrido se observa un pico catódico A alrededor de -0.17 V el cual se encuentra a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst y alrededor de -0.604 V se observa que hay una disminución de corriente, es decir es el punto donde inicia el proceso de electrocristalización, continuando con el barrido se observan los picos catódicos B y C asociados a un potencial de -0.85 V y -0.99 V respectivamente, asociados a la reducción del cobalto $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente en -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y se observaron dos picos anódicos D y E asociados a un potencial de -0.17 V y 0.13 V respectivamente, los cuales se asocian a un proceso de oxidación del cobalto electrodepositado. Ahora bien, nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema Au/ 1 M NH_4Cl a 25°C el cual corresponde al electrolito soporte no interfiere con el sistema en estudio.

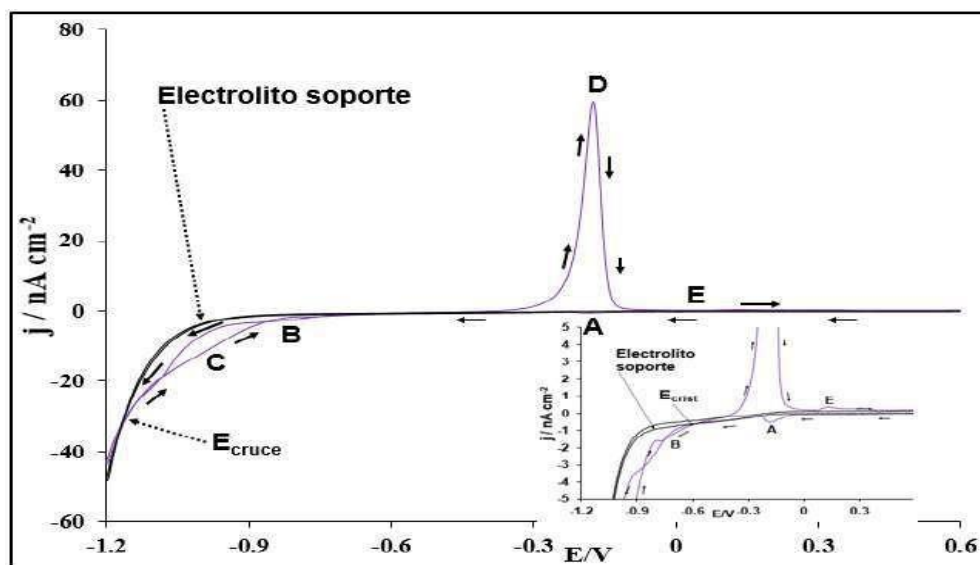


Figura 1. Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} para el sistema Au/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH 4.5 a 25°C

En la figura 2 se observa un voltamperograma cíclico experimental obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} sobre un microelectrodo de oro de $50 \mu\text{m}$ de diámetro a partir de un sistema Au/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH 9.0 a 25°C , comparado con el sistema Au/ $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a 25°C (electrolito soporte), mediante la técnica de voltamperometría cíclica. El barrido se inició en 0.6 V en la región de corriente nula donde no se registraron procesos electroquímicos; continuando con barrido se observa un pico catódico A alrededor de -0.309 V el cual se encuentra a potenciales más positivos que el potencial reversible de Nernst, y alrededor de -0.849 V se observa que hay una disminución de corriente, es decir es el punto donde inicia el proceso de electrocristalización, continuando con el barrido se observan los picos catódicos B y C asociados a un potencial de -0.813 V y -1.056 V respectivamente, asociados a la reducción del cobalto $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^0$. Posteriormente en -1.2 V se invirtió el barrido en sentido anódico y se observó un pico anódico D asociado a un potencial de -0.282 V , el cual se asocia a un proceso de oxidación del cobalto electrodepositado. Ahora bien, nótese que en comparación con el voltamperograma obtenido del sistema Au/ $1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a 25°C el cual corresponde al electrolito soporte no interfiere con el sistema en estudio.

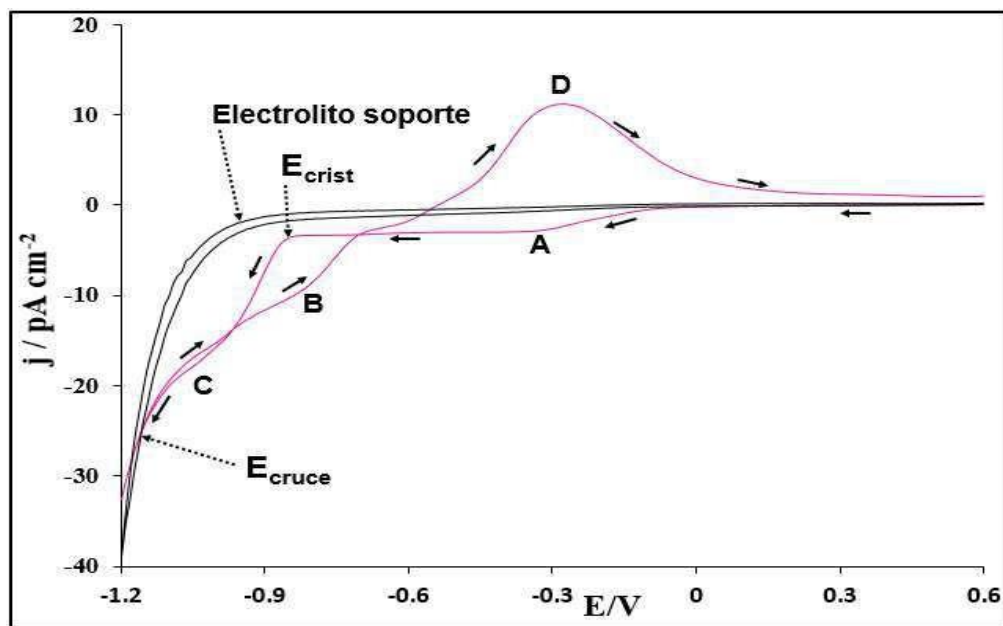


Figura 2. Voltamperograma cíclico obtenido a una velocidad de barrido de 120 mVs^{-1} para el sistema Au/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH 9.0 a 25°C

En las Figuras 3 y 4 se puede apreciar una serie de voltamperogramas cíclicos experimentales, obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema Au/ $0.01 \text{ M CoCl}_2 + 1 \text{ M NH}_4\text{Cl}$ a un pH 4.5 y pH 9.0 con temperatura controlada de 25°C , en donde podemos observar que el barrido se inició en 0.6 V en sentido catódico en la región de corriente nula, posteriormente en -1.2 V se invierte el potencial en sentido anódico, donde se aprecia que a medida que va aumentando la velocidad de barrido en ambos sistemas, hay una disminución de la corriente catódica, esto se debe que a velocidades de barrido bajas con área pequeña del electrodo se favorece la difusión radial [25].

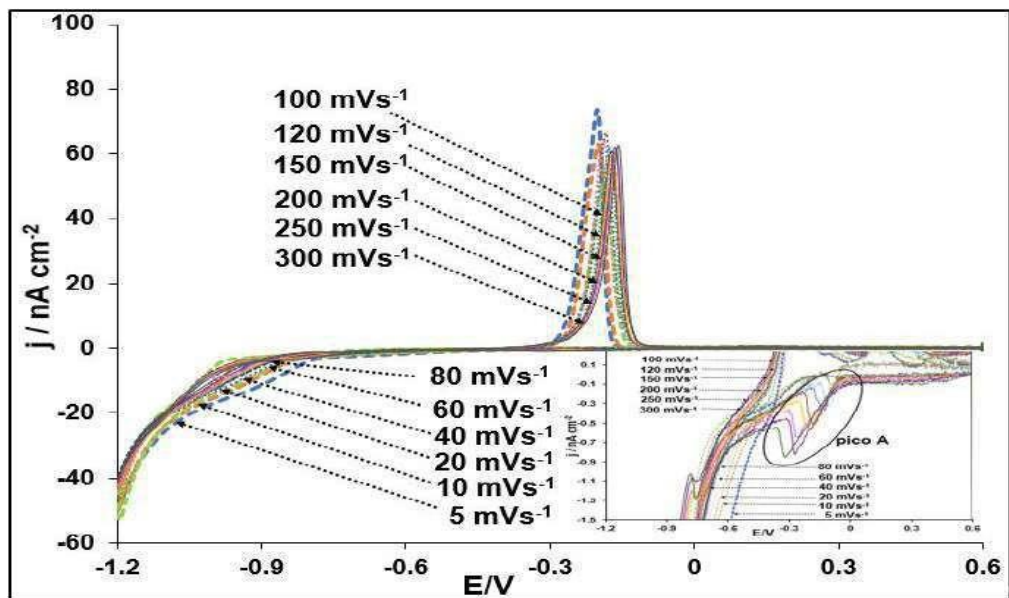


Figura 3. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a un pH 4.5 a 25°C

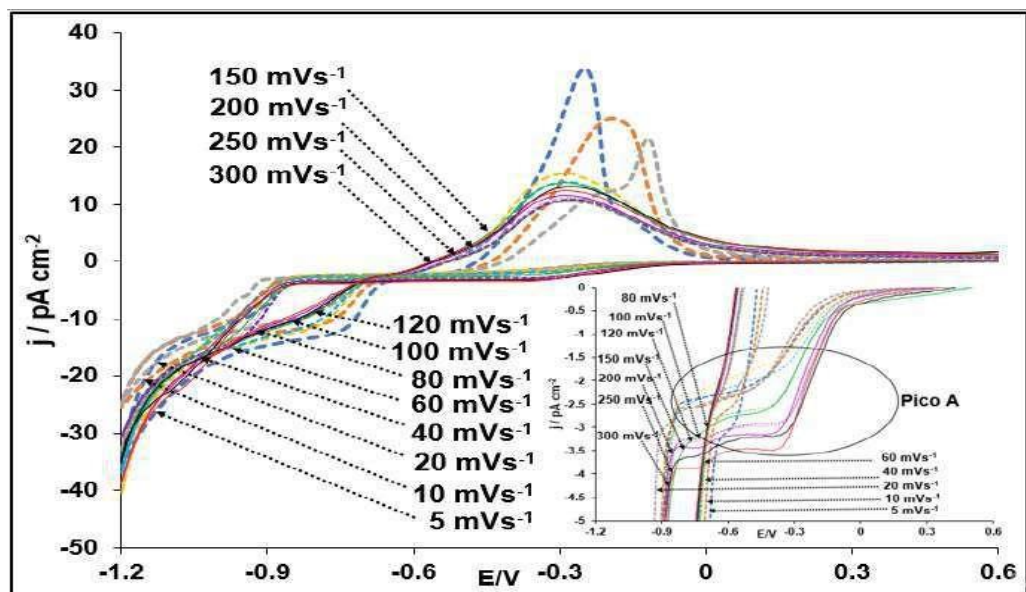


Figura 4. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a diferentes velocidades de barrido para el sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a un pH 9.0 a 25°C

En las figuras 5 y 6 se muestra una serie de transitorios experimentales obtenidos en un rango de potencial de -0.30 V a -0.48 V mediante la técnica de cronoamperometría en donde se aplicó un pulso de potencial en un tiempo de 32 s con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 4.5 y pH 9.0 a 25°C.

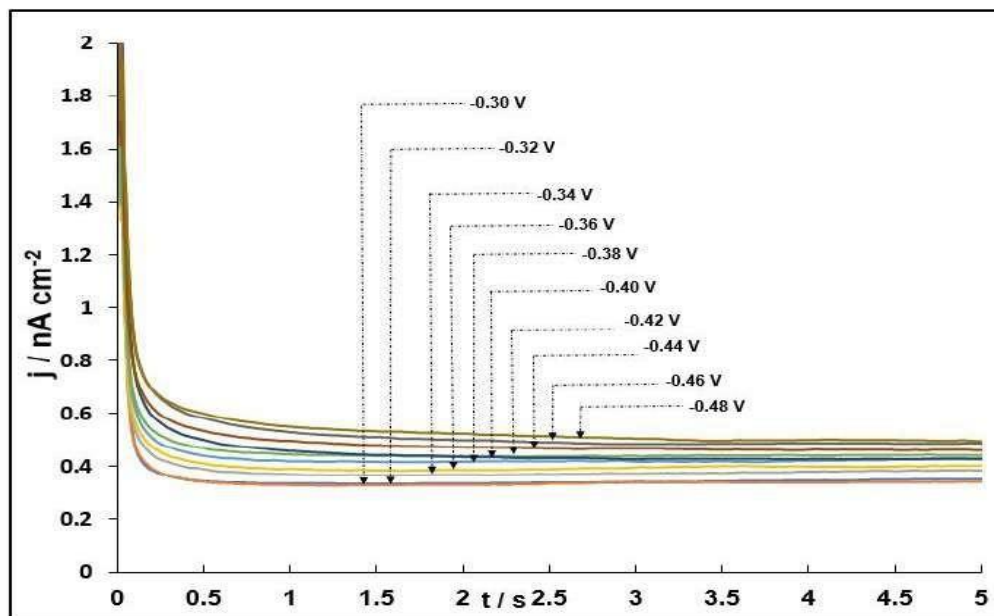


Figura 5. Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au/0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 4.5 a 25°C aplicado a un electrodo de oro durante 32 s.

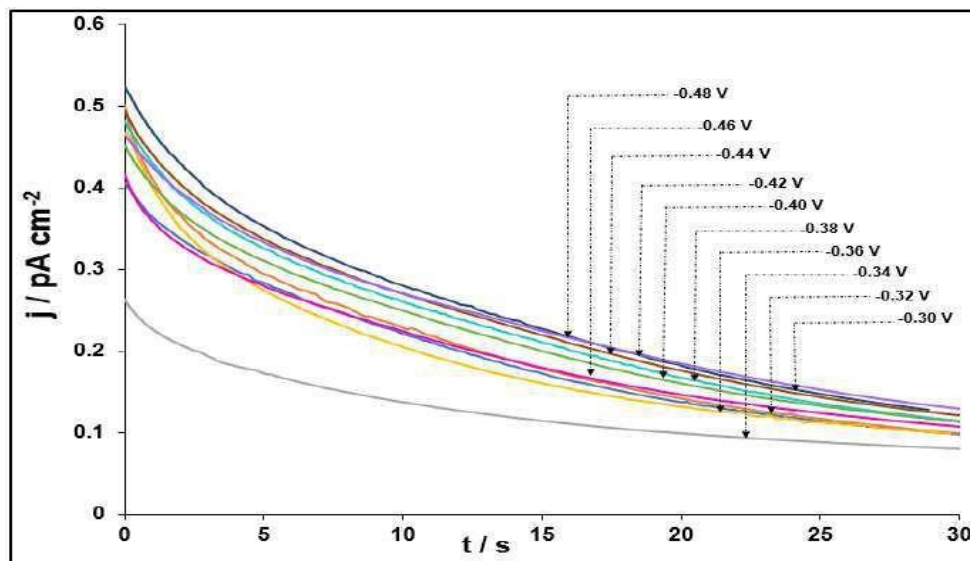


Figura 6. Conjunto de corrientes transitorias experimentales para el sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 9.0 a 25°C aplicado a un electrodo de oro durante 32 s.

En este sentido en los transitorios experimentales reportados para el sistema a un de pH de 4.5 se puede apreciar una disminución de la corriente a tiempos cortos, en donde la corriente corresponde a la carga de la doble capa ($t < 0.2$ s), posteriormente se observa que después de la caída de corriente de la doble capa, esta se mantiene constante, lo que indica que el proceso ha llegado a la zona de difusión. De igual manera se observa que a potenciales más negativos se registra mayor cantidad de corriente, lo que se asocia con una mayor cantidad de Co electrodepositado. Mientras que el los transitorios reportados para el sistema a un pH de 9.0 se puede apreciar que la disminución de la corriente asociada a la carga de la doble capa es instantánea y esta mantiene constante, observando que existe una variación de corriente a los diferentes potenciales aplicados, teniendo como resultado que la cantidad de Co sea variable.

En las figuras 7 y 8 se muestra un gráfico de la variación de la corriente vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell (ecuación 1) [26], donde se puede apreciar que los datos muestran un comportamiento lineal con una correlación aceptable con el comportamiento predicho por la ecuación 1, con un coeficiente de correlación promedio de 0.982 y 0.996 para el sistema Au/CoCl₂ 0.01M + NH₄Cl 1 M a pH 4.5 y pH 9.0 respectivamente, del mismo modo se obtuvo un valor promedio de difusión de $1.38 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.63 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ M + 1 M NH₄Cl a pH 4.5 y pH 9.0 respectivamente.

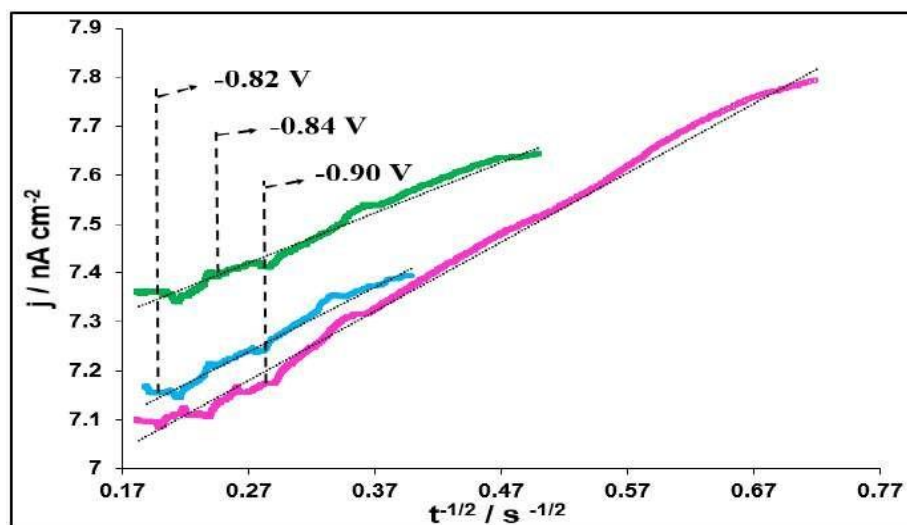


Figura 7. Gráfica de la corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema Au/ 0.01 M CoCl₂ + 1 M NH₄Cl a pH 4.5 a 25°C

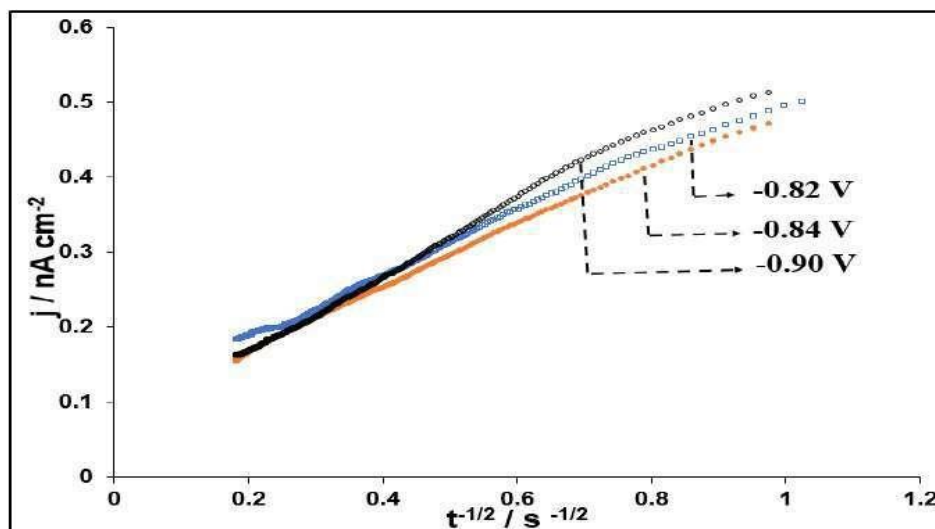


Figura 8. Gráfica de la corriente de pico vs $t^{-1/2}$ de acuerdo con la ecuación de Cottrell para el sistema Au/ 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH 9.0 a 25°C

$$i = \frac{nFAD_0^{1/2}C_0^*}{\sqrt{\pi t}} \quad \text{Ecuación de Cottrell} \dots\dots\dots (1)$$

Donde n es el número de electrones involucrados en el proceso de reducción, i es la corriente, t es el tiempo, F es la constante de Farady, D_0 y C_0^* son respectivamente el coeficiente de difusión y la concentración de la especie electroactiva, mientras que A es el área del microelectrodo de oro y π .

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se ha comprobado que mediante voltamperometría cíclica se favorece la electrodeposición de Co sobre un microelectrodo de oro policristalino de 50 μm de diámetro en soluciones amoniacales a pH 4.5 y pH 9.0 a velocidades de barrido bajas, favoreciéndose la difusión radial y obteniendo un valor promedio de difusión de $1.38 \times 10^{-06} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $1.63 \times 10^{-07} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para el sistema Au/ 0.01 M CoCl_2 + 1 M NH_4Cl a pH 4.5 y pH 9.0 respectivamente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el financiamiento otorgado a través del proyecto CONACyT CB-2015-257823 y de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo para la realización de este

trabajo. MICM agradece la beca otorgada por CONACyT para realizar estudios de maestría. MR, GAAR y LHMH agradecen el apoyo y distinción recibida por el SNI.

6. REFERENCIAS

- [1] C.W. Chen, *J. Mater. Sci.* 26, 1705 (1991).
- [2] Weichel, S., y Møller, P.J. Annealing-induced Microfaceting of the CoO (100) Surface Investigated by LEED and STM". *Surf. Sci.* 399, 219-224 [3] A. R. Hillman, K.S. Ryder, C.J. Zaleski, V. Ferreira, C.A. Beasley, E. Vieil, Application of the combined electrochemical quartz crystal microbalance and probe beam deflection technique in deep eutectic solvents, *Electrochim.* (1988). *Acta* 135 (2014) 42–51, doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.electacta.2014.04.062>.
- [3] Ando, M., Kobayashi, T., Iijima, S., y Harita, M. Optical Recognition of CO and H₂ by Use of Gas-sensitive Au–Co₃O₄ Composite Films. (1997) *J. Mater. Chem.* 7, 1779-1783.
- [4] Yamaura, H., Tamaki, J., Moriya, K., Miura, N., y Yamazoe, N. Highly Selective CO Sensor Using Indium Oxide Doubly Promoted by Cobalt Oxide and Gold. (1997). *J. Electrochem. Soc.* 44, L159-L160.
- [5] Nkeng, P., Koenig, J., Gautier, J., Chartiey, P., y Poillerat, G. Enhancement of Surface Areas of Co₃O₄ and NiCo₂O₄ Electrocatalysts Prepared by Spray Pyrolysis. (1996). *J. Electroanal. Chem.* 402, 81-89.
- [6] Okamoto, Y., Imanaka, T., y Teranishi, S. Surface Structure of CoO-MoO₃/Al₂O₃ Catalysts Studied by X-ray Photoelectron Spectroscopy. (1980). *J. Cata.* 65, 448-460.
- [7] Ramachandram, K., Oriakhi, C.O., Lerner, M.M., y Koch, V. R. Intercalation Chemistry of Cobalt, and Nickel Dioxides: A facile Route to New Compounds Containing Organocations. (1996). *Mater. Res. Bull.* 31, 767-772.
- [8] Hutchins, M.G., Wright, P.J., y Grebenik, P.D. "Comparison of Different Forms of Black Cobalt Selective Solar Absorber Surfaces". (1987). *Solar Energy Mater.* 16, 113-131.
- [9] Barrera, E., Gonzales, I., y Viveros, T. "A New Cobalt Oxide Electrodeposit Bath for Solar Absorbers". (1998). *Energy Mater. Sol. Cells.* 51, 69-82.
- [10] Carcia, P.F., Meinhardt, A.D., Suna, A. "Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co Thin Film Layered Structures". (1985). *Appl. Phys. Lett.* 47, 178-180.
- [11] Carcia, P.F. Perpendicular Magnetic Anisotropy in Pd/Co and Pt/Co Thin Film Layered Structures. (1988). *J. Appl. Phys.* 63, 5066-5073.

- [12] Sato, N. Crystallographic Structure and Magnetism of Co-Pd and Co-Pt Films with an Artificially Layered Structure. (1988). *J. Appl. Phys.*, 64, 6424-6433.
- [13] Zeper, W.B., Greidanus, F. J. A. M. y Carcia, P.F. Evaporated Co/Pt Layered Structures for Magneto-Optical Recording. (1989). *IEEE Trans. Magn.*, 25, 3764-3766.
- [14] Hashimoto, S., y Ochiai, Y. Co/Pt and Co/Pd Multilayers as Magneto-optical Recording Materials. (1990). *J. Magn. Magn. Mater*, 88, 211-226.
- [15] Greaves, S.J., Grundy, P.J., y Pollard, R.J. Magnetic Properties of Cobalt Layers and Co/Pt Multilayers. (1993). *J. Magn. Magn. Mater*, 121, 528-531.
- [16] Gómez, E. y Valles, E. (2002) *J. Appl. Electrochem.* 32, 693.
- [17] Bhuiyan, M.S., Taylor, B.J., Paranthaman, M., Thompson, J.R., y Sinclair, J.W., (2008), *J. Mater. Sci.* 43, 1644.
- [18] García, E. M., Lins, V. F. C. y Matencio, T. Metallic and Oxide Electrodeposition, Chap 5 in: *Modern Surface Engineering Treatments*. M. Aliofkhazraei., (2013). Ed., IntechOpen., DOI: 10.5772/55684.
- [19] Zangari, G. Electrodeposition of alloys and Compounds in the Era of Microelectronics and Energy Conversion Technology. (2015). *Coatings*, 5, 195-218 DOI: 10.3390/coatings5020195
- [20] Georgescu, V., Mazur, V., y Cheloglu, O. Preparation and Magnetic Properties of Electrodeposited Co/Pt Multilayers. (1996). *J. Magn. Magn. Mater*, 156, 27-28.
- [21] Georgescu, V., Mazur, V., y Pushsashu, B. 16th General Conference of the Condensed Matter Division of the European Physical Society. (1997). Abstracts, Print Service, Leuven, in: K.U. Leuven, 118.
- [22] Jyoko, Y., Kashiwabara, S., y Hayashi, Y. Preparation and Characterization of Electrodeposited Pt/Co Multilayers. (1996). *J. Magn. Magn. Mater*, 156, 35.
- [23] M. Peña, R. Celdran, R. Duo, *J. Electroanal. Chem.* 1994, 367, 85–92.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(93\)03028-N](https://doi.org/10.1016/0022-0728(93)03028-N)
- [24] R. Duo, R. Peña, R. Celdrán, *J. Electroanal. Chem.* 1996, 404, 99–104.
[https://doi.org/10.1016/0022-0728\(95\)04305-5](https://doi.org/10.1016/0022-0728(95)04305-5)
- [25] S. Ching, R. Dudek & E. Tabet, *J. Chem. Educ.* 71, 602, (1994).
- [26] C. Lamy. *Electrochimia Acta*. Vol. 29, n° 11, (1984) 1581-1588.

EVALUACIÓN DE NaClO COMO DEPRESOR DE CALCOPIRITA EN LA SEPARACIÓN SELECTIVA POR FLOTACIÓN DE Cu-Mo.

A. Montoya Méndez, R. Cruz, I. Lázaro, I. Rodríguez*
Instituto de Metalurgia-Facultad de Ingeniería, UASLP.
E-mail: montoya.mendez.arait@gmail.com

RESUMEN

Una alternativa para sustituir a los depresores convencionales en la separación de los minerales calcopirita (CuFeS_2) y molibdenita (MoS_2) (denominada Cu-Mo), es el uso de agentes oxidantes como el hipoclorito de sodio (NaClO), que promueven la formación de productos que favorecen superficies hidrofílicas, generando así la depresión de un determinado mineral. En este trabajo se realizó un estudio para entender cómo el NaClO puede actuar como depresor de CuFeS_2 en la separación Cu-Mo por flotación. El efecto del NaClO se evaluó mediante pruebas de flotación, técnicas electroquímicas, microscopía electrónica de barrido (MEB), mediciones de ángulo de contacto y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Los resultados de flotación mostraron un efecto depresor selectivo a una dosificación de 1020 g/t de NaClO a un tiempo de acondicionamiento de 5 min y pH de 7. El potencial mixto indicó que la oxidación de CuFeS_2 y MoS_2 es posible mediante la adición de NaClO . Las observaciones de MEB mostraron cambios en la morfología de la calcopirita oxidada, lo que corresponde a la disminución del ángulo de contacto; en la molibdenita no se observaron cambios morfológicos. En los análisis FTIR se observaron picos característicos del grupo OH después de que la calcopirita fuera tratada con NaClO , cuando la molibdenita fue tratada con NaClO el espectro FTIR no mostró cambios. Se propone un esquema para la formación de especies de oxidación.

Palabras Clave: Molibdenita, Calcopirita, Depresor, Hipoclorito de sodio.

1. INTRODUCCIÓN

Los yacimientos de pórfidos de cobre son actualmente la fuente más importante de cobre ya que representan más del 60% de la producción mundial anual de cobre [1]. Durante el beneficio de estos minerales se obtiene molibdenita (MoS_2) como subproducto. Así, los yacimientos de pórfidos de cobre aportan el 50% del suministro mundial total de MoS_2 . Este mineral es un semiconductor y muestra excelente rendimiento en dispositivos electrónicos y ópticos, lubricación y electrocatálisis [2]. El proceso general para el beneficio de los sulfuros de cobre pórfidos que contienen concentraciones significativas de MoS_2 , consiste en: 1) reducción de tamaño, 2) concentración por flotación de Cu-Mo y 3) separación selectiva de Mo [3].

La flotación selectiva de MoS_2 se hace mediante depresores de sulfuro de cobre durante la separación Cu-Mo [4-7], y el NaHS es el depresor de sulfuro de cobre utilizado comúnmente; sin embargo, este reactivo es tóxico y representa un riesgo para la salud [8]. Como alternativa al NaHS, se han propuesto depresores orgánicos como el quitosano [4]. Otra manera de deprimir sulfuros de cobre es a través de su oxidación superficial, y para ello se han estudiado varios agentes oxidantes. Hirajima et al. [7] demostraron que el tratamiento con H_2O_2 vuelve hidrofílica la superficie de calcopirita (CuFeS_2), principal sulfuro de cobre en concentrados Cu-Mo, debido a la formación de especies superficiales oxidadas de hierro y cobre, lo que permite su depresión. En diagramas Eh-pH de los sistemas Fe-S, Cu-S, y Mo-S [7, 9, 10], para potenciales, Eh, mayores a 0 V/SHE, el cobre y el hierro pueden existir como Cu_2O , CuO , y FeOOH en la superficie de CuFeS_2 a pH alcalino. En el caso de MoS_2 , bajo las mismas condiciones, las especies oxidadas serían MoO_4^{2-} o $\text{MoO}_{4(\text{ac})}$ y SO_4^{2-} , las cuales no modificarían la superficie hidrofóbica característica de este mineral. Sin embargo, un tratamiento usando H_2O_2 requiere concentraciones altas y un largo tiempo de acondicionamiento (4.5 h) para alcanzar el nivel de oxidación necesario [6], por lo que este método sería más caro que el método usando NaHS. Una alternativa puede ser el hipoclorito de sodio (NaClO), el cual ha generado interés como agente oxidante para modificar la superficie de minerales de sulfuro [11]. Aunque la mayoría de los estudios usando NaClO se han orientado en la lixiviación oxidante de MoS_2 [12-14], varios investigadores también han utilizado NaClO en procesos de flotación, para controlar la flotabilidad a través de cambios en el potencial de la pulpa. La relación entre la flotabilidad de la gersdorffita (NiAsS) y el potencial de la pulpa, utilizando

soluciones diluidas de NaClO como modificador ha sido evaluada [16]. Los resultados de estos autores muestran que a pH 9 para potenciales entre 230 mV/SHE a 400 mV/SHE hay una buena recuperación del mineral, mientras que para potenciales inferiores a 230 mV/SHE el mineral no puede ser flotado. El aumento del potencial redox utilizando NaClO para la flotación de enargita (Cu_3AsS_4) a pH 10 [15] ha mostrado que se promueven recuperaciones altas de enargita a potenciales de +500 mV/SHE, mientras que a potenciales cercanos a +100 mV/SHE la flotabilidad disminuye. Por lo tanto, mediante la adición de NaClO en la flotación selectiva de MoS_2 , a partir de un concentrado de Cu-Mo, se podría controlar la flotabilidad de los minerales, cambiando las condiciones oxidativas que favorecería la formación superficial de especies oxidadas de Cu y Fe en calcopirita, lo que generaría un carácter hidrofílico del mineral y por ende su depresión, sin modificar el carácter hidrofóbico de MoS_2 , facilitando así su flotación.

Este trabajo presenta un estudio del efecto del NaClO como agente oxidante en el sistema Cu-Mo para producir la depresión de CuFeS_2 , en la separación de MoS_2 por flotación de un concentrado bulk Cu-Mo. Los resultados de flotación fueron analizados en función de la respuesta electroquímica observada en muestras de CuFeS_2 y MoS_2 , junto con resultados de DRX, MEB, FTIR y mediciones de ángulo de contacto.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Minerales y soluciones

Las pruebas de flotación se realizaron con un concentrado bulk Cu-Mo obtenido de la mina La Caridad, ubicada en Sonora, México, con un contenido de 22.9% de Cu y 2.62% de Mo. El concentrado bulk se utilizó para las pruebas de flotación para la separación de cobre y molibdeno. Para los experimentos electroquímicos y de caracterización se emplearon muestras de CuFeS_2 y MoS_2 con una pureza de 95.04% y 92.76%, respectivamente. Se utilizaron reactivos de grado analítico y agua destilada para preparar las soluciones de flotación, para las mediciones electroquímicas y de caracterización se utilizaron los mismos reactivos y agua desionizada. En los experimentos de flotación los reactivos fueron NaClO al 3% en diferentes dosis (20–1020 g/t), óxido de calcio (CaO, Fermont), ácido clorhídrico (HCl, J.T Baker), e hidróxido de sodio (NaOH, Jalmeq).

2.2. Métodos analíticos

2.2.1. Difracción de rayos X (DRX)

Difractogramas de los minerales puros y del concentrado bulk Cu-Mo se obtuvieron en un difractómetro de rayos X Bruker D8 Advance equipado con un ánodo de Cu, detector de estado sólido SOL-X, en la geometría 2θ con barridos de 10° a 90° . El análisis incluyó pasos de 2θ de 0.2 y un tiempo de paso de 0.3 s. Se utilizaron patrones de difractogramas convencionales para identificar los compuestos y verificar la estructura cristalina. El concentrado bulk (Figura 1) contuvo 63.28% de calcopirita, 1.54% de calcosita, 0.19% de galena, 3.91% de molibdenita y 12.78% de pirita. Estos porcentajes corresponden a abundancias relativas calculadas a partir de una reconstrucción mineralógica. Los minerales de ganga fueron pirita (sulfuro) y moganita (no sulfurado).

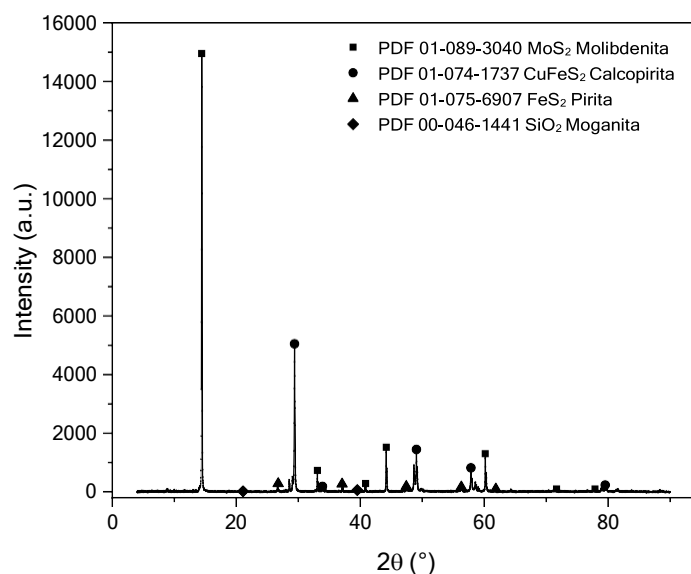


Figura 1. Difractograma obtenido del concentrado bulk de Cu-Mo.

Los análisis mineralógicos y de difracción de rayos X (Figura 2) para las muestras puras mostraron que las principales fases fueron CuFeS₂ y MoS₂, respectivamente. Los análisis químicos mostraron que el mineral calcopirita contenía un 34.5% de Cu y un 29.4% de Fe, mientras que la molibdenita contenía 55.6% de Mo.

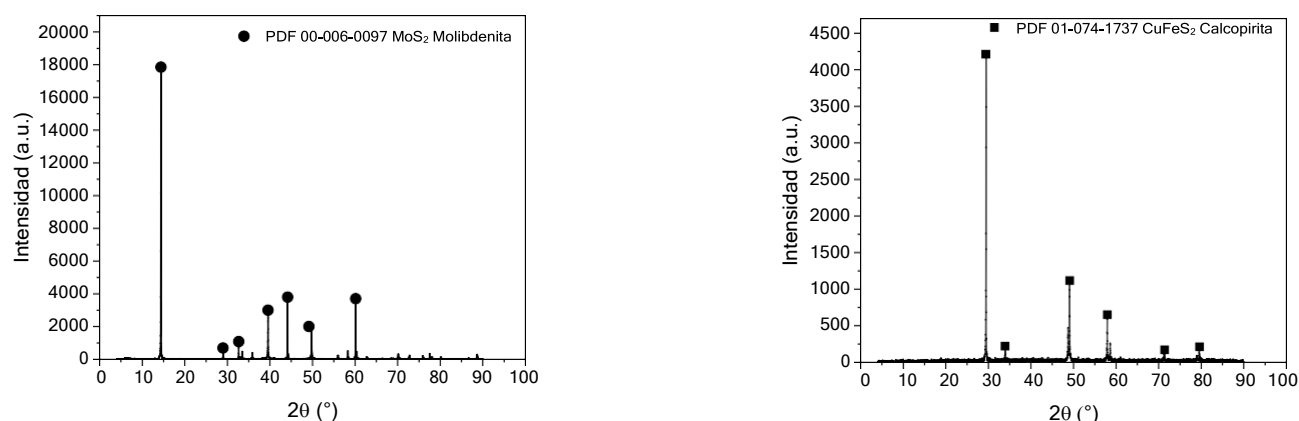


Figura 2. Difractogramas obtenidos con las muestras de alta pureza, a) Molibdenita y b) Calcopirita.

2.2.2. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La morfología y el análisis elemental de microáreas de las muestras de molibdenita y calcopirita, antes y después de la adición de agentes oxidantes, se examinaron mediante microscopía electrónica de barrido acoplada a espectroscopía de rayos X de energía dispersa (MEB/EDS). Las muestras se fijaron en un soporte de aluminio con cinta de carbono y se recubrieron con oro mediante un sputter iónico JEOL JFC-1100. El microanálisis se realizó mediante EDS con un microscopio electrónico de barrido Philips XL-30 empleando un detector de electrones secundario, las condiciones de funcionamiento fueron 20 kV y el tamaño de punto de 50.

2.2.3. Medidas de espectroscopia FTIR

Se trituró un gramo de calcopirita o molibdenita de alta pureza en un mortero de ágata hasta un tamaño promedio de 78 μm . La muestra se colocó en un matraz de 250 mL con 110 mL de agua desionizada y NaClO. La suspensión se ajustó a pH 7 con HCl o NaOH y se agitó durante 7 min con un agitador magnético a temperatura ambiente. Los sólidos minerales tratados se filtraron y se lavaron con agua desionizada. Las partículas minerales obtenidas se secaron en un horno a 40°C.

Los espectros de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), de los minerales sin tratar y tratados con NaClO, se obtuvieron con un FT-IR Nicolet iS10 a temperatura ambiente. Se registraron 32 escaneos para cada espectro IR con una resolución de 2 cm^{-1} , los cuales se recogieron en el rango de bandas de absorción de 500 a 4000 cm^{-1} .

2.3. Pruebas de flotación

Las muestras usadas en la flotación de un concentrado bulk Cu-Mo se homogenizaron y cuartearon por el método de cono por pala para obtener muestras de 1 kg. Las pruebas de flotación se llevaron a cabo en una celda de flotación de laboratorio tipo Denver™ empleando 1 kg de bulk Cu-Mo con 4 L de solución. Se utilizó un potenciómetro Thermo Scientific para medir el pH del sistema, y las condiciones hidrodinámicas del sistema se mantuvieron sin cambios, combinando un flujo de aire de succión constante y una velocidad de agitación de 1250 rpm.

Se ha reportado que a pH 7 la flotabilidad de la calcopirita está menos favorecida, debido a la posible formación de productos superficiales de oxidación de Cu y Fe, que le confieren un carácter hidrofílico [4, 5, 17]. Para evaluar el efecto de la concentración de NaClO se realizaron ensayos cinéticos de flotación a pH 7 en un rango de concentración de 20–2020 g/t del agente oxidante. Las concentraciones de NaClO se eligieron siguiendo los trabajos de [11, 15]. Las pruebas de flotación se llevaron a cabo con un tiempo de residencia de 5 min, basándose en [17], quien reportó que la menor recuperación de cobre se logra bajo estas condiciones de pH y tiempo de flotación. Considerando los parámetros obtenidos a partir de la concentración óptima de NaClO, se realizaron dos cinéticas de flotación para evaluar el efecto del pH: a pH 7, donde la molibdenita y la calcopirita presentan un buen rendimiento de flotación, y a pH 10.5 donde se ha observado una caída de la recuperación para ambos minerales [4, 5, 18, 19]. Las recuperaciones de calcopirita y molibdenita se reportaron como recuperación total de Cu y Mo.

2.4. Mediciones de ángulo de contacto

Para las mediciones del ángulo de contacto se empleó el método de la gota sésil utilizando un goniómetro Ramé-hart 90-U3-CA. Las mediciones se realizaron sobre muestras de alta pureza de calcopirita y molibdenita montadas en resina epoxi. Las muestras montadas se pulieron con

papel abrasivo de grano 200 a 1200 Fandeli™ hasta alcanzar un acabado de espejo. Las muestras se sumergieron en soluciones sin y con 1020 g/t de NaClO a pH 7 durante 7 min, luego se retiraron y se secaron cuidadosamente con papel absorbente. Por último, se depositó una gota de agua desionizada sobre la superficie del mineral utilizando una microjeringa. Las lecturas se hicieron durante 10 s y por triplicado, el promedio de estas mediciones es el valor reportado.

2.5. Pruebas electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando un potenciostato Ametek PAR™ modelo VersaStat, y las mediciones se registraron utilizando el software VersaStat™ 3F. Se utilizó un sistema de tres electrodos en una celda Pyrex™ de 100 mL que consistió en un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (SCE, +244 mV/SHE) y una barra de grafito como contraelectrodo. Todos los potenciales medidos son referidos al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Se construyeron electrodos de pasta de carbono siguiendo el procedimiento reportado por [19] con una modificación sugerida por [20]. Para estos electrodos se utilizó calcopirita y molibdenita de alta pureza, los cuales se trituraron hasta alcanzar tamaños inferiores a 74 μm , ambos electrodos con una superficie geométrica expuesta de 0.2827 cm^2 .

Mediciones de potencial mixto y pruebas de voltamperometría cíclica se realizaron con soluciones preparadas con 10 mL de solución buffer a pH 7 (0.025 mol/L KH_2PO_4 + 0.025 mol/L Na_2HPO_4) aforadas a 100 mL con agua desionizada. Para las mediciones de potencial se añadieron diferentes cantidades de NaClO antes de aforar con agua desionizada.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Experimentos de flotación.

3.1.1. Efecto de la variación de la concentración de hipoclorito de sodio

La figura 3 muestra el efecto de la concentración de NaClO (20–1020 g/t) en la cinética de separación por flotación del concentrado bulk Cu-Mo, con un tiempo de acondicionamiento de 5 min y a pH 7. Se observa que la recuperación de calcopirita (Figura 3b) disminuye (70.8–37.3%)

al aumentar la concentración de NaClO, mientras que la recuperación de molibdenita se sitúa entre 77.7–62.8% (Figura 3a). Este comportamiento sugiere un efecto depresor selectivo sobre la calcopirita atribuida a la oxidación de su superficie por el NaClO.

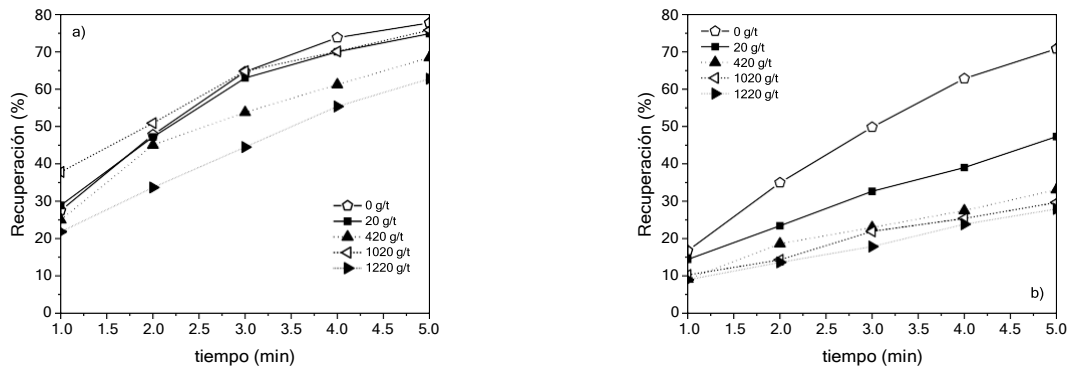


Figura 3. Recuperación de metal vs. tiempo a diferentes dosificaciones de NaClO a pH 7, a) Molibdenita y b) Calcopirita.

Los diagramas Eh-pH, de la Figura 4, para el sistema Fe-Cu-S en condiciones de predominio de especies de Fe y Cu, muestran que a pH 7 las especies Cu_2O y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ comienzan a predominar a 0.2 V y 0.3 V, respectivamente (Figura 4b). En el caso del hierro a pH 7, el FeOOH comienza a formarse a partir de 0.2 V (Figura 4a). Según lo reportado [7], usando H_2O_2 se generan las especies CuO , $\text{Cu}(\text{OH})_2$, FeOOH y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ en la superficie de la calcopirita, lo que la vuelve hidrofóbica. Otros autores [21] han detectado, en soluciones aireadas bajo condiciones alcalinas, las especies $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ y $\text{Fe}(\text{OH})_3$; sin embargo, el $\text{Fe}(\text{OH})_3$ formado representa todos los óxidos/hidróxidos de hierro (ferrosos y férricos). En un estudio aplicando una oxidación anódica, sobre la superficie del mineral se detectaron especies de FeOOH y $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ cuando el potencial del electrodo es superior a 1.0 V/SHE [22].

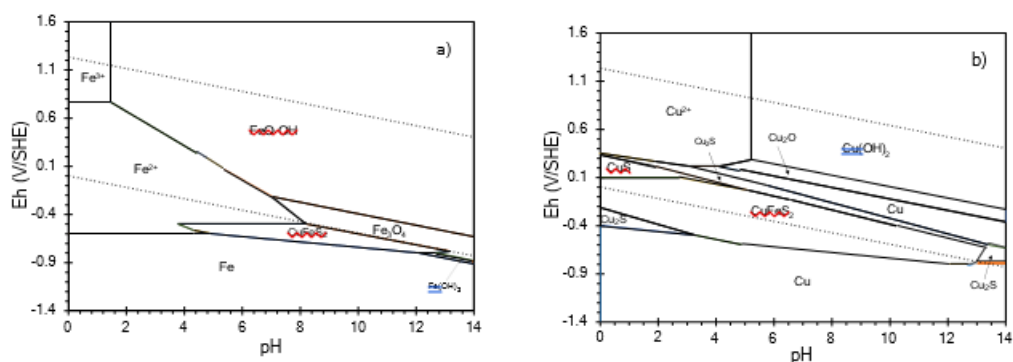


Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema Fe-Cu-S calculado con el software HSC® Chemistry 6 utilizando 1×10^{-4} mol L^{-1} de hierro, cobre y 2×10^{-4} mol L^{-1} de concentración de azufre. a) el hierro es el elemento principal, b) el cobre es el elemento principal

Los diagramas Eh-pH para el sistema Mo-S, muestran que bajo el mismo potencial y condiciones alcalinas para la oxidación de MoS_2 (Figura 5a), la especie predominante sería MoO_4^{2-} la cual es una especie soluble. A partir de estudios de microscopía de fuerza atómica (AFM) [6] a molibdenita oxidada, las caras de la molibdenita muestran superficies limpias, lo que indicaría que no hay presencia de productos sólidos de oxidación debido a la solubilidad del MoO_4^{2-} . Mediante estudios de XPS [7] se han detectado concentraciones bajas de oxígeno en la superficie, sugiriendo que esto puede deberse a la disolución de óxidos de molibdeno intermedios (MoO_2 y MoO_3) a ion molibdato (MoO_4^{2-}).

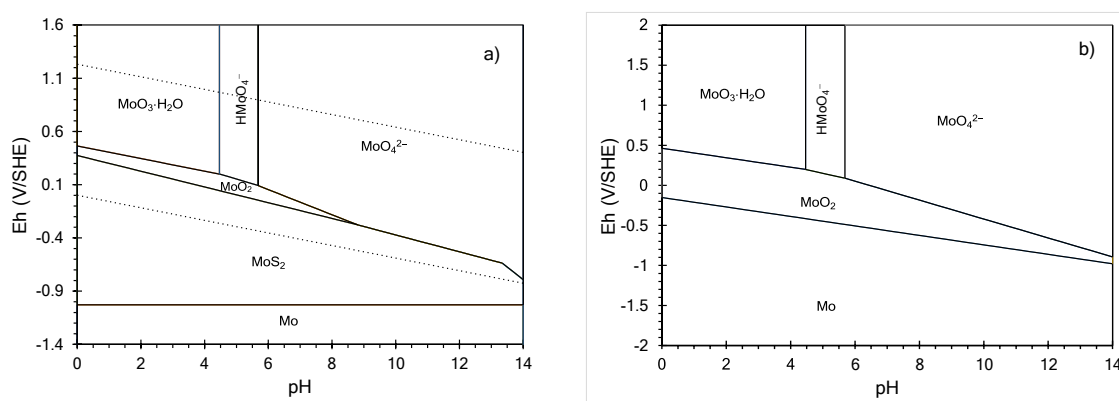


Figura 5. Diagrama Eh-pH para el sistema Mo-S calculado con el software HSC[®] Chemistry 6 utilizando 1×10^{-4} mol L⁻¹ de molibdeno y 2×10^{-4} mol L⁻¹ de concentración de azufre. a) el molibdeno es el elemento principal, b) diagrama de molibdenita

Los trabajos reportados indicarían que, en el caso de la molibdenita, su oxidación solo tiene un ligero efecto sobre su flotabilidad. En este trabajo, para la mejor concentración de NaClO (1020 g/t), se recupera 75% y sin agente oxidante 77% y con NaClO de 75%. En el caso de calcopirita, sin NaClO la recuperación fue de 70.8% y con NaClO (1020 g/t) fue de 27.9%, esto debido posiblemente a la formación de las especies de FeOOH y Fe(OH)₃, así como de CuO o Cu(OH)₂.

3.2. Pruebas electroquímicas

3.2.1. Mediciones de potencial mixto para el electrodo de pasta de carbón de molibdenita y calcopirita

Se midió el potencial mixto (E_m) utilizando un electrodo de pasta de carbón (CPE) para determinar la ventana de potencial donde el NaClO oxida la calcopirita y la molibdenita. Inicialmente, el potencial se midió considerando 5 min de tiempo de inmersión, de acuerdo con el tiempo de acondicionamiento del agente oxidante en las pruebas de flotación. La figura 7 incluye las mediciones para ambos electrodos sin agente oxidante. El OCP de la calcopirita fue ligeramente superior al de la molibdenita, lo que indica que la calcopirita será más difícil de oxidar que la molibdenita. Cuando se añade NaClO se registra un aumento del E_m para la molibdenita (Figura 6a) y la calcopirita (Figura 6b) a medida que aumenta la concentración del agente oxidante. Para 20 y 420 g/t de NaClO el E_m para MoS_2 es más positivo que el medido para $CuFeS_2$, por lo que la oxidación de la molibdenita se vería más favorecida al aumentar la dosis de NaClO. Para 1020 g/t (Figura 6a) la molibdenita muestra inmediatamente un alto valor de E_m que disminuye ligeramente con respecto al tiempo. Este comportamiento se atribuye a la rápida oxidación del mineral para producir MoO_4^{2-} . Esta especie es estable en solución y no afectaría a la flotación. En el caso de $CuFeS_2$ el E_m aumenta hasta alcanzar un valor estable. Los cambios con respecto al tiempo (0–30 s) podrían deberse a la formación de diferentes especies de hidróxidos/óxidos/oxihidróxidos metálicos en la superficie del $CuFeS_2$. Según los diagramas Eh-pH de la Figura 4, estas especies son estables a partir de potenciales superiores a 0.5 V a pH 7. Por lo tanto, es posible que estas especies hidrofílicas sean las responsables de la disminución de la recuperación de cobre mostrada en la Figura 3b. Por otra parte, cuando se añaden 1020 g/t, para 5 min ambos minerales muestran casi el mismo E_m , por lo que se esperaría una velocidad de oxidación similar para ambos minerales a 1.1 V

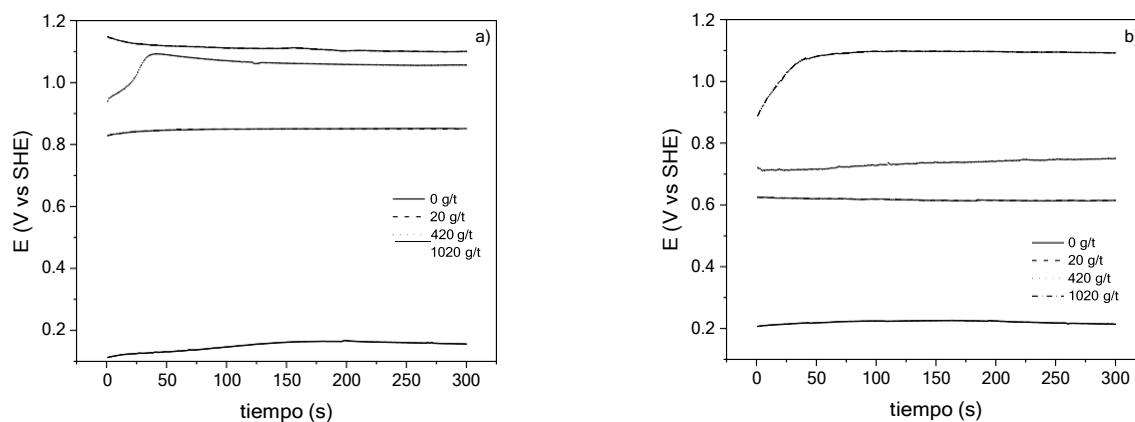


Figura 6. Mediciones de potencial mixto usando diferentes concentraciones de NaClO, pH 7 y $t = 5$ min, a) Molibdenita y b) Calcopirita.

A partir de los resultados de potencial mixto se estableció una ventana electroquímica de oxidación de 0.8 V (20 g/t) hasta 1.1 V (1020 g/t) para MoS₂, y de 0.6 V (20 g/t) hasta 1.1 V (1020 g/t) para CuFeS₂. Inicialmente, la ventana de potencial para ambos minerales se estableció desde el OCP hasta 1.1 V. Sin embargo, dado que la literatura reporta diferentes especies superficiales con respecto a las condiciones de oxidación y la voltamperometría cíclica es una técnica transitoria, la ventana de potencial se amplió hasta 1.4 V para ambos minerales.

3.2.2. Estudios voltamperométricos en el electrodo de pasta de carbono de molibdenita.

La Figura 7 muestra los voltamperogramas de molibdenita para velocidades de barrido de 20 y 50 mV/s. El voltamperograma comienza hacia dirección anódica desde el OCP (0.253 V), la zona anódica exhibe un proceso de oxidación global como un pico no típico. Cuando se invierte el barrido de potencial, durante el barrido negativo se observa un primer pico de reducción (C1) a 0.1 V y un segundo pico a -0.5 V. El proceso C1 se define mejor cuando la velocidad se incrementa a 50 mV/s (recuadro).

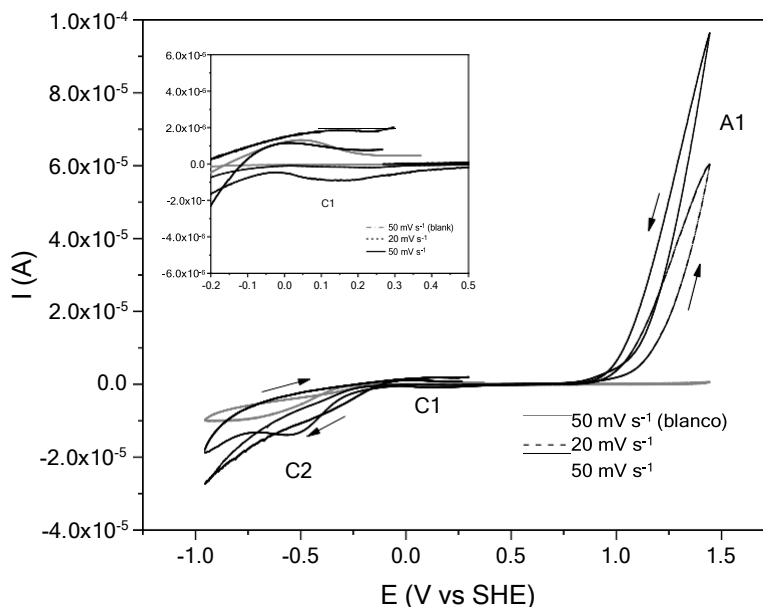
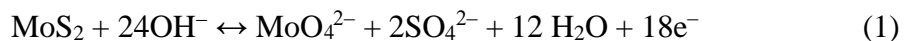


Figura 7. Voltamperogramas del electrodo de MoS₂ a diferentes velocidades de barrido, iniciados desde el OCP (0.253 V) hacia dirección anódica en solución buffer a pH 7

De acuerdo con el diagrama Eh-pH (Figura 5a) y la reacción (1), la especie formada durante el barrido anódico (A1) sería el oxianión MoO₄²⁻ propuesto por varios investigadores [23, 24] y durante el barrido catódico (procesos C1 y C2) se reduciría la especie a MoO₂ y Mo (Figura 5b), respectivamente.



La formación de la especie soluble MoO₄²⁻ explicaría por qué la variación de la concentración de agente oxidante para las pruebas de flotación no tuvo cambios significativos en la recuperación de molibdenita, resultado que también ha sido reportado por [24].

3.2.3. Estudios voltamperométricos en el electrodo de pasta de carbono de calcopirita.

La Figura 8 muestra voltamperogramas de calcopirita obtenidos a una velocidad de barrido de 20 y 50 mV/s a pH 7, iniciando desde el OCP (0.342 V) hacia potenciales más positivos.

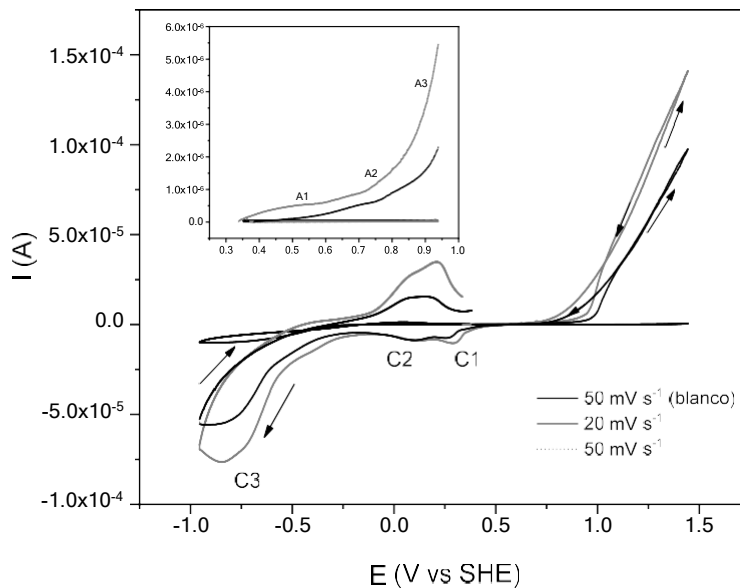
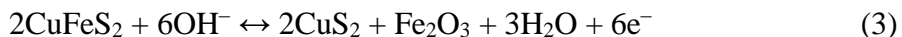
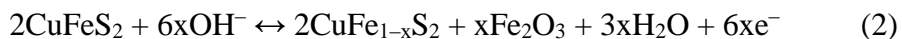


Figura 8. Voltamperogramas del electrodo de CuFeS_2 a diferentes velocidades de barrido, iniciados desde el OCP (0.374 V) hacia dirección anódica en solución buffer a pH 7.

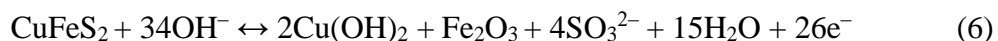
Para una velocidad de barrido de 20 mV/s en la zona de potencial de 0.39 a 0.72 V (A1), se observa una meseta de bajo valor de corriente, luego hay un cambio en la velocidad de oxidación del mineral (A2) entre 0.72 y 0.87 V, y enseguida un aumento repentino de la corriente anódica a valores de potencial más positivos de 0.87 V (A3). Cuando la velocidad de barrido aumenta es necesario un mayor sobrepotencial para oxidar la superficie y este proceso se hace evidente sólo a potenciales superiores a 0.4 V y se alcanzan corrientes más bajas con respecto a la velocidad de barrido de 20 mV/s. Esta disminución indicaría que los procesos anódicos muestran una velocidad de reacción lenta. Cuando el barrido de potencial se invierte, se definen dos picos (C1 y C2) en la zona catódica en la región entre 0.054 y 0.327 V. Para potenciales más negativos, aparece un tercer pico a 0.95 V (C3). Se ha reportado que a pH 7, la especie formada durante el barrido anódico correspondería al sulfuro de cobre no estequiométrico $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$ que se oxida progresivamente, liberando preferentemente hierro según las reacciones (2) y (3) propuestas por [25] y la Figura 4a, que explicaría el comportamiento de los procesos anódicos A1 y A2. Durante la formación del sulfuro deficiente en hierro ($\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$) o del polisulfuro de cobre (CuS_2 or $\text{CuS}+\text{S}$) a bajos potenciales, el hierro liberado de la superficie probablemente precipitaría como una capa de hidróxido dependiendo de la composición de la solución [26].



La especie FeOOH ha sido detectada por [7, 21, 22, 27] utilizando XPS; por lo tanto, en línea con estos estudios y la Figura 4a, se puede proponer la reacción (4).



Pang y Chander (1992) reportaron de que el sulfuro deficiente en hierro se convierte en pasivante a medida que el potencial aplicado es más anódico; sin embargo, esta capa de sulfuro pasivante se disuelve conforme el límite de potencial del barrido positivo se amplía progresivamente, permitiendo la liberación de iones cúpricos, que en condiciones alcalinas formarían hidróxidos de cobre de acuerdo con las reacciones (5) y (6) y la Figura 4b, reacciones que explicarían el repentino aumento de la corriente anódica para el proceso A3.

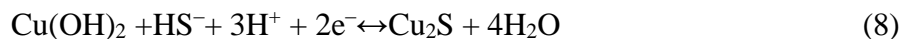


Si el sulfuro deficiente en hierro no es pasivante, la calcopirita seguiría siendo oxidada a potenciales tan altos como 1.4 V, y la reacción que tendría lugar sería (7).



Con respecto a los procesos de reducción, se realizaron experimentos (no mostrados) desde el OCP hacia distintos $E_{+\lambda}$ para después invertir la dirección de barrido de potencial. Los resultados mostraron que el pico C2 sería la reducción de los productos formados en las reacciones (2–4) [25] y el C3 está relacionado con la reducción de los productos de oxidación de la calcopirita

considerando el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y HS^- , esto último a partir de la estabilidad reportada para las especies de azufre a este potencial y pH [28] según la reacción (8).



Dado que podría ser posible continuar la oxidación de la calcopirita más profunda a un potencial más positivo (reacción 7), C1 podría estar relacionado con la reducción del hidróxido de hierro según la reacción (9) [29].



La presencia de estas especies insolubles corroboraría la hipótesis de la formación de óxidos de cobre y hierro en la superficie de la calcopirita cuando se añade NaClO, favoreciendo así un carácter hidrofílico que disminuiría su hidrofobicidad natural. Sin embargo, el Em alcanzado con NaClO (1.1 V) no sería suficiente para favorecer la reacción (7) ya que se requiere un potencial anódico de +1.44 V. Así, entonces es posible que la especie de hierro formada sea FeOOH que se produciría según las reacciones (2–4) bajo la solución de pH estudiada en línea con lo reportado por otros autores [26]. Finalmente, el Em alcanzado favorecería las reacciones (5) y (6) para formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La fase líquida recuperada del filtrado de flotación fue analizada para identificar los productos de oxidación propuestos con 1020 g/t de NaClO. El análisis no mostró la presencia de Cu y Fe, sugiriendo que efectivamente los óxidos formados permanecieron en la superficie del mineral.

746

3.3. MEB de los productos de flotación.

Los cambios en la morfología de MoS_2 y CuFeS_2 se analizaron mediante microscopía electrónica de barrido. La figura 9 muestra una partícula de calcopirita después del tratamiento con NaClO donde se observan algunas partículas de aspecto escamoso, de forma y tamaño irregular. Se analizaron diferentes agregados mediante EDX para observar si había un cambio en la composición de las partículas. La tabla 1 muestra que para las partículas analizadas existe una

variación en el %-peso de oxígeno, esta variación se puede atribuir a que cada una de estas escamas tiene una composición diferente, por lo que a través del tratamiento con el agente oxidante se estarían formando hidróxidos de Cu y Fe, tal y como se propone a través de los estudios voltamétricos, cambiando así la morfología del mineral. Este efecto de cambio en la morfología donde se han detectado pequeñas protuberancias formadas por materiales de óxidos e hidróxidos se observa en otros trabajos [24, 30-32].

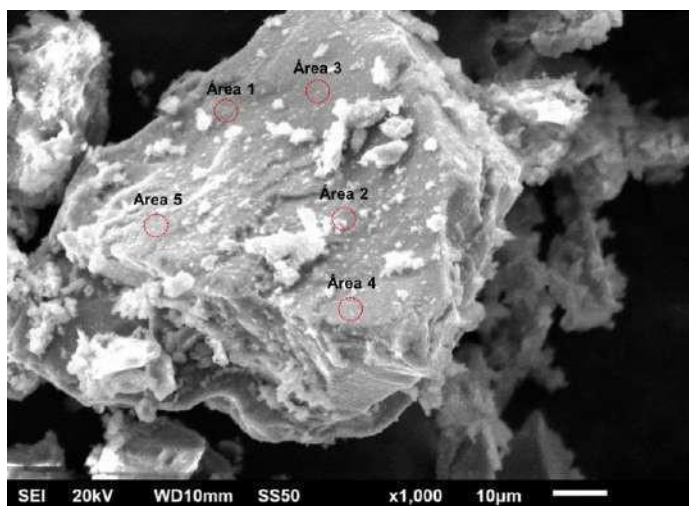


Figura 9. Fotomicrografía de una partícula de calcopirita después del tratamiento con NaClO, resaltando las diferentes zonas en las que se realizó el análisis EDX.

Tabla I. Análisis químicos de superficie EDX correspondientes a cada zona de la Figura 14.

Elementos	Contenido relativo %				
	Área 1	Área 2	Área 3	Área 4	Área 5
O	24.33	35.61	11.6	13.57	9.58
S	25.49	19.79	30.51	34.25	31.52
Fe	17.3	9.82	27.67	24.22	27.35
Cu	32.88	34.78	30.12	27.97	31.56

La Figura 10a muestra una partícula de MoS₂ antes del tratamiento con NaClO, la imagen presenta una cara lisa con algunas partículas más pequeñas que se superponen; sin embargo, según el microanálisis de esta partícula (Figura 10b), se corrobora que la molibdenita no contiene ningún

elemento diferente a la composición del mineral. Posteriormente, se analizó una partícula de MoS_2 después del tratamiento con NaClO , y no se observó ninguna alteración morfológica del mineral en la cara y el borde de esta (Figura 10c) y cuyo microanálisis (Figura 10d) no identificó ningún otro elemento, a diferencia del caso de la calcopirita.

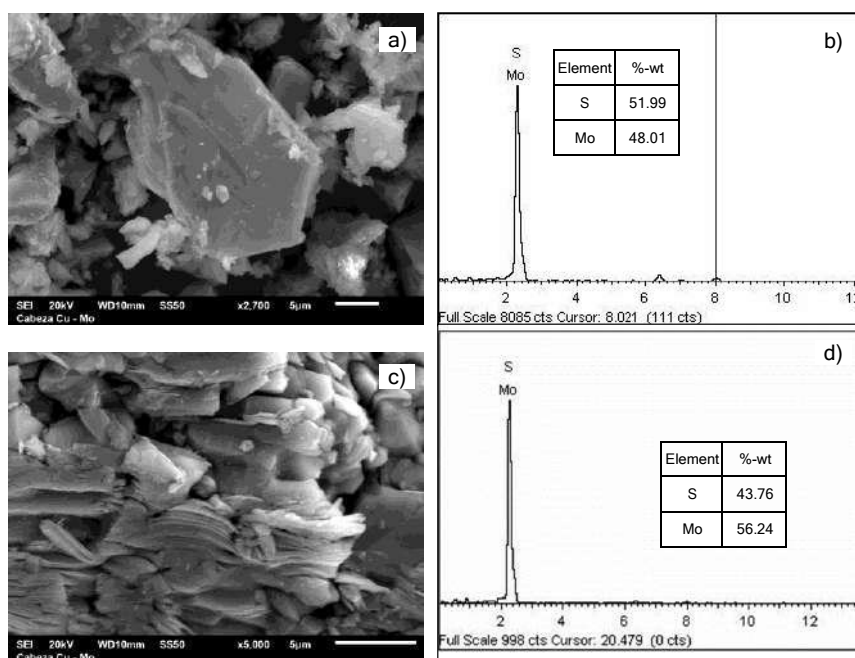


Figura 10. a) microfotografía de la partícula de molibdenita antes del tratamiento con el agente oxidante, b) espectro correspondiente de la partícula, c) microfotografías de las partículas de molibdenita en el borde después del tratamiento con el agente oxidante a 5000 aumentos, d) espectro correspondiente de la partícula

3.4. Mediciones de ángulo de contacto.

Las mediciones de ángulo de contacto se hicieron para determinar el efecto del NaClO en la hidrofobicidad de los minerales. Los ángulos de contacto naturales de la molibdenita y calcopirita fueron 57.93° y 55.1° , respectivamente. Cuando se añade 1020 g/t de NaClO , el ángulo de contacto de la molibdenita no cambia considerablemente (55.87°). Este efecto estaría en correspondencia con lo observado en la cinética de flotación ya que la recuperación de la molibdenita no cambia significativamente en presencia de 1020 g/t de NaClO . A partir de los estudios de voltamperometría se podría suponer que la hidrofobicidad del mineral no cambia debido a la formación del oxianión

soluble MoO_4^{2-} , el cual no queda retenido en la superficie, y por tanto no afecta significativamente el ángulo de contacto. Para la calcopirita acondicionada con NaClO , el ángulo de contacto disminuyó a 31.85° . Esta disminución indica un carácter hidrofílico que estaría correlacionado con la formación de hidróxidos superficiales, tal y como se propone con los voltamperogramas y las mediciones de E_m , explicando así la disminución de la recuperación del mineral en la cinética de flotación.

3.5. Mediciones de espectroscopia FTIR.

Los espectros FTIR de la calcopirita antes y después del acondicionamiento con NaClO se muestran en la Figura 11a. El espectro de la calcopirita sin acondicionar no presenta ninguna señal en el rango de $600\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ como se esperaba ya que los compuestos inorgánicos no absorben en este rango de longitudes de onda. Tras el acondicionamiento con NaClO a pH 7, se presentan dos bandas en la región 3339 cm^{-1} y 1622 cm^{-1} , que corresponden al grupo hidroxilo (OH) [33-35]. La señal amplia asignada a 3339 cm^{-1} corresponde a los enlaces de vibración de tensión simétrica $1(\text{OH})$, y la señal a 1622 cm^{-1} corresponde al modo de vibración de flexión del enlace $2(\text{OH})$ [35,36]. Por lo tanto, se están formando hidróxidos en la superficie del mineral que pueden atribuirse a la presencia de FeOOH y $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

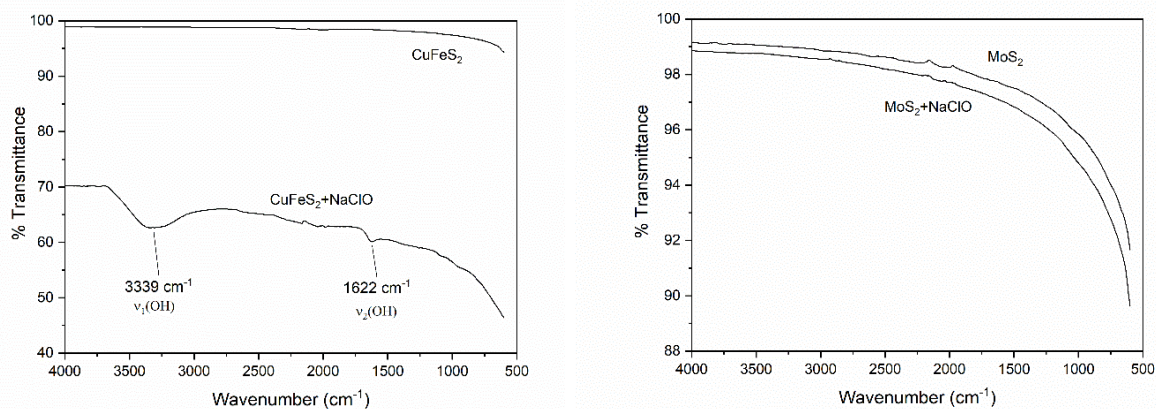


Figura 11. Resultados FTIR antes y después del tratamiento del mineral con 1020 g/t de NaClO a pH 7. a) Calcopirita; b) Molibdenita

El espectro FTIR de la molibdenita antes y después del acondicionamiento con NaClO se muestra en la Figura 11b. Los espectros no muestran ningún cambio aparente en el espectro, por lo que se confirma que la oxidación del mineral de molibdenita con NaClO no forma ningún producto superficial, lo que indicaría que la oxidación del mineral sí estaría generando una especie soluble, la cual según el diagrama de Eh-pH es MoO_4^{2-} , lo que hace que la molibdenita no pierda su hidrofobicidad natural.

A partir de los resultados, la formación de especies oxidadas de molibdeno y cobre debido al potencial generado por la adición de NaClO en la flotación selectiva de Cu-Mo se resume en la Figura 12. Cuando se añade NaClO se produce $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$, FeOOH y $\text{Cu}(\text{OH})_2$ sobre la calcopirita. El hierro y el cobre precipitan como una capa heterogénea (Figura 10). La formación de FeOOH sería a través de una oxidación-precipitación que depende de la composición de la solución. Para el $\text{Cu}(\text{OH})_2$, parece que la especie se forma directamente en la superficie del mineral. Ambos hidróxidos otorgarían a la calcopirita una menor hidrofobicidad. Para la misma concentración de NaClO (1020 g/t), la especie formada para la molibdenita es MoO_4^{2-} lo que le permite conservar su carácter hidrofóbico. La generación de especies superficiales que contienen oxígeno (hidróxidos), tienen la tendencia a formar fuertes enlaces de hidrógeno con el agua (causando una fuerte tendencia hidrofílica), que permiten la separación de los minerales, como se muestra en las pruebas de flotación, con una recuperación de molibdenita del 75.81% y la respectiva depresión de calcopirita con una recuperación del 29.65%.

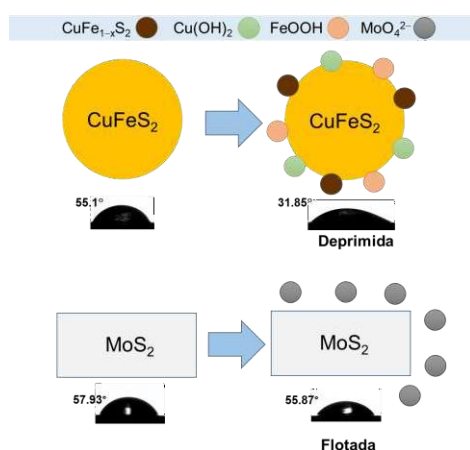


Figura 12. Esquema propuesto de la formación de especies de oxidación y el cambio en el ángulo de contacto de la calcopirita y la molibdenita.

4. CONCLUSIONES

Los resultados muestran que el NaClO puede utilizarse como depresor de la calcopirita. Los ensayos de flotación en los que se evalúa el uso de este reactivo en la separación Cu-Mo exhibieron una disminución de la recuperación de calcopirita a medida que aumenta la concentración del agente oxidante, sin afectar significativamente la flotabilidad natural de la molibdenita. Las mediciones de potencial mixto mostraron que la oxidación de calcopirita y molibdenita es posible mediante la adición de NaClO ya que su dosificación progresiva permite alcanzar potenciales para oxidar ambos minerales. Además, cuando se oxida la molibdenita, es posible la formación de un subproducto acuoso, probablemente MoO_4^{2-} . Esto concuerda con los resultados reportados en la cinética de flotación, las mediciones del ángulo de contacto y los resultados de FTIR. La recuperación de MoS_2 y el ángulo de contacto no sufren cambios significativos porque el óxido formado no afecta su flotabilidad natural, y el FTIR confirma que no hay presencia de un subproducto hidróxido en su superficie.

Cuando la calcopirita se oxida puede formar FeOOH y $\text{Cu}(\text{OH})_2$. La formación de hidróxidos metálicos en la superficie de CuFeS_2 modifica la flotabilidad del mineral, cambiando su carácter de hidrofobicidad natural. Este cambio en la superficie del mineral se observa en los experimentos de cinética de flotación ya que la recuperación de CuFeS_2 disminuye; sin embargo, este efecto no es pronunciado, lo que puede deberse a la presencia de las especies CuS_2 y $\text{CuFe}_{1-x}\text{S}_2$. Los picos característicos de OH en el espectro FTIR aparecieron en el rango de 3200 cm^{-1} a 1600 cm^{-1} al analizar CuFeS_2 tratada con NaClO, estos resultados indicaron que el OH se adsorbe en la superficie para formar $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y FeOOH . Con MoS_2 , no se observa ningún cambio, lo que confirmaría que en este caso el NaClO provoca formación de una especie soluble de molibdeno.

5. AGRADECIMIENTOS

Arait Montoya Méndez agradece al CONACyT la beca 921280 otorgada. Se agradece el apoyo de José Manuel Martínez (preparación de muestras), Francisco Galindo (MEB), Izanami López (AA), Rosa Lina Tovar (DRX) y Nubia Arteaga (equipo de laboratorio). Un agradecimiento especial a Lucía F. Flores por su apoyo en los análisis FTIR.

6. REFERENCIAS

- [1] D.A John, and R.D Taylor, *By-products of porphyry copper and molybdenum deposits: Rare Earth and Critical Elements in Ore Deposits*, p.137–164, Verplanck, P.L., Hyzman, M.W. Eds., GSW Publishers, McLean, (2016).
- [2] J. Wang, L. Xie, Q. Lu, X. Wang, J. Wang, H. Zeng, *J. Colloid Inter. Sci.*, **570.**, 350–361 (2020).
- [3] I. Park, S.W. Hong, S. Jeon, M. Ito, N. Hiroyoshi, *Metals*. **10.**, 1269 (2020).
- [4] M. Li, D. Wei, Q. Liu, W. Liu, J. Zheng, H. Sun, *Miner. Eng.* **83.**, 217–222 (2015).
- [5] Q. Zhao, W. Liu, D. Wei, W. Wang, B. Cui, W. Liu, *Miner. Eng.* **115.**, 44–52 (2018).
- [6] G.P.W. Suyantara, T. Hirajima, H. Miki, K. Sasaki, M. Yamane, E. Takida, S. Kuroiwa, Y. Imaizumi, *Colloids Surf. A.* **554.**, 34–48 (2018).
- [7] T. Hirajima, H. Miki, G.P.W. Suyantara, H. Matsuoka, A.M. Elmahdy, K. Sasaki, Y. Imaizumi, S. Kuroiwa, *Miner. Eng.* **100.**, 83–92 (2017).
- [8] P.E. Sarquís, J.M. Menéndez-Aguado, M.M. Mahamud, R. Dzioba, *J. Clean. Produc.* **84.**, 723–726 (2014).
- [9] D.G. Brookins. *Eh-pH Diagrams for Geochemistry*, Springer-Verlag, Heidelberg Berlin (1988).
- [10] E.C. Todd, D.M. Sherman, J.A. Purton, *Geochim. Cosmochim.*, **67.**, 2137–2146 (2003).
- [11] W. Chimonyo, J. Wiese, K. Corin, C. O'Connor, *Miner. Eng.* **109.**, 135–143 (2017).
- [12] I.H. Warren, *Hydrometallurgy*, **10**, 343–357 (1983).
- [13] W.P. Liu, H. Xu, X.Y. Yang, X.C. Shi, *Min. Eng.* **24.**, 1580–1585 (2011).
- [14] P.K. Choubey, J.C. Lee, M.S. Kim, H.S. Kim, *Hydrometallurgy*. **178**, 224–230 (2018).
- [15] C. Plackowski, W.J. Bruckard, A.V. Nguyen, *Miner. Eng.* **65.**, 61–73 (2014).
- [16] G.D. Senior, L.K. Smith, E. Silvester, W.J. Bruckard, *Int. J. Miner. Process.* **93.**, 165–171 (2009).
- [17] Z. Ekmekci, H. Demirel, *Int. J. Miner. Process.* **52.**, 31–48 (1997).
- [18] J. Ornelas-Tabares, I. Madrid-Ortega, J.L. Reyes-Bahena, A.A. Sánchez-López, D. Valdez-Pérez, A. López-Valdivieso, *Workshop on Minerals Particle Technology* (2006).
- [19] S. Castro, A. Lopez-Valdivieso, J.S. Laskowski, *Int. J. Miner. Process.* **148.**, 48–58 (2016).

- [19] I. Lázaro, N. Martínez-Medina, I. Rodríguez, E. Arce, I. González, *Hydrometallurgy*. **38.**, 277–287 (1995).
- [20] D.G. Horta, D. Bevilaqua, H.A. Acciari, O. Garcia Júnior, A.V Benedetti, *Quim. Nova*, **32.**, 1734–1738 (2009).
- [21] J.A. Mielczarski, J.M. Cases, M. Alnot, J.J. Ehrhardt, *Langmuir*. **12.**, 2519-2530 (1996).
- [22] H. Miki, H. Matsuoka, T. Hirajima, G.P.W. Suyantara, K. Sasaki, *Mater. Trans.* **58**, 761–767 (2017).
- [23] S. Chander and D.W. Fuerstenau, *Int. J. Miner. Process.* **10.**, 89–94 (1983).
- [24] H. Miki, H. Matsuoka, T. Hirajima, G.P.W. Suyantara, K. Sasaki, *Mater. Trans.* **58**, 761–767 (2017).
- [25] M. Azizkarimi, S.H. Tabaian , B. Rezai , *Sep. Sci. Technol.* **49**, 2595–2601 (2014).
- [26] J. Pang, and S. Chander, *Min. Metal. Explor.* **9**, 131–136 (1992).
- [27] P. Vélasquez, D. Leinen, J. Pascual, J.R. Ramos-Barrado, P. Grez, H. Gómez, R. Schrebler, R. Del Río, R. Córdova, *J. Phys. Chem. B* **109**, 4977–4988 (2005).
- [28] M. Pourbaix, *Establishment and interpretation of potential-pH equilibrium diagrams: Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, Pourbaix M. Ed, p 545–553, Nace-Cebelcor (1974).
- [29] S. Cattarin, S. Flechter, C. Pettenkofer, H. Tributsch, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 3484–3493 (1990).
- [30] T. Biegler, and D.A. Swift., *J. Appl. Electrochem.* **9.**, 545–554 (1979).
- [31] M.K. Yelloji Rao, and K.A. Natarajan, *Mining, Metallurgy & Exploration.*, **6**, 146–151 (1989).
- [32] M.J. Nicol, *Hydrometallurgy.*, **187**, 134–140 (2019).
- [33] M.L. Hair, *J. Non Cryst. Solids.* **19.**, 299–309 (1975).
- [34] A. Aboulayt, F. Maugé, P.E. Hoggan, J.C. Lavalley, *Catal. Lett.*, **39**, 213–218 (1996).
- [35] P. Larkin, *Instrumentation and sampling methods Infrared and Raman Spectroscopy*, p 35–39, Larkin, P. Ed, Elsevier, Oxford, (2011).
- [36] K. Nakamoto, *Applications in coordination chemistry: Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds Part B: Applications in coordination, organometallic, and bioinorganic chemistry*. p 1–147, 4a Edition, John Wiley and Sons, New York, (1986).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PIROGALOL PARA LA FUNCIONALIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE MAGNETITA

O. S. Valle Reyes^{1*}, A. G. González Gutiérrez², N. Casillas², R. R. Quiñonez López¹,
M. E. Cano³

¹ Departamento de Química, ² Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guadalajara,
Blvd. Marcelino García Barragán No.1421, Guadalajara, Jal., 44430, México.

³ Centro Universitario de la Ciénega, Universidad de Guadalajara, Av. Universidad No.1115,
Ocotlán, Jal., 47810, México.

E-mail: oscar.valle@alumnos.udg.mx

RESUMEN

La modificación superficial de las nanopartículas de magnetita tiene como objetivo producir una barrera física que impida su aglomeración y mejorar su dispersión. En tiempos recientes se han empleado con éxito moléculas con grupos funcionales diversos, e.g., silanos, aminos y oxhidrilos para funcionalizar la superficie de la magnetita. Dentro de este último grupo destacan los compuestos fenólicos, que pueden fijarse a las nanopartículas vía la interacción de los oxhidrilos desprotonados y el hierro de la magnetita, pero, además, estas moléculas tienen la posibilidad de presentar una actividad electroquímica con los grupos oxhidrilos libres remanentes en la molécula. Esto abre una oportunidad para extender sus aplicaciones, y también representa una alternativa para caracterizar por métodos electroquímicos, el material adherido a la superficie de la magnetita. En este estudio se ha seleccionado el pirogalol como molécula modelo para investigar su comportamiento electroquímico en solución y cuando se encuentra adherido a la superficie de la magnetita. Los resultados presentados incluyen el estudio electroquímico del pirogalol en solución y del sistema magnetita-pirogalol a diferentes condiciones de pH empleando tres electrodos de trabajo diferentes (i.e. platino, oro y carbón vítreo).

Palabras Clave: pirogalol, nanopartículas, magnetita, voltamperometría.

1. INTRODUCCIÓN

El 1,2,3-trihidroxibenceno, mejor conocido como pirogalol, es un compuesto fenólico natural que se encuentra en varios cultivos y frutas [1]. El interés en esta molécula radica en que se trata de un compuesto ampliamente utilizado en la industria farmacéutica, cosmética y plástica [1]. Se trata de una molécula altamente soluble en agua [2], que posee tres constantes de disociación, una por cada grupo hidroxilo presente, cuyos valores de pK_a son: 9.1, 11.5 y ~14 [3]. Además de poseer propiedades antioxidantes y ser un buen agente reductor [4].

El tema central en este estudio consiste en explorar la posibilidad de emplear el pirogalol como agente funcionalizante de nanopartículas de magnetita para su uso posterior en terapias de hipertermia en el tratamiento del cáncer. Es oportuno resaltar que esta molécula está presente en una amplia gama de compuestos naturales, dentro de los cuales destacan los flavonoides, que son reconocidos por su participación en diversas funciones biológicas y propiedades antioxidantes [5].

Asimismo, podemos señalar que uno de los atributos que lo hacen atractivo para la modificación superficial de la magnetita es la posibilidad inherente de poder formar complejos tipo pinza, debido a sus OH adyacentes [6] [7]. Esta modificación permitiría mejorar la estabilidad de las nanopartículas de magnetita, evitando su posterior oxidación o aglomeración, además de abrir la posibilidad para su caracterización electroquímica superficial o como un medio para modular otras propiedades como hidrofobicidad y propiedades redox [7].

Previo a la caracterización electroquímica de la magnetita funcionalizada es necesario caracterizar las propiedades de la magnetita desde el punto de vista estructural y posteriormente su caracterización electroquímica, mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Es de reconocerse que el pirogalol puede oxidarse en medio acuoso mediante la aplicación de un potencial, en un proceso irreversible que involucra la transferencia de dos electrones y es controlado por difusión [8]. Se sabe que el comportamiento es irreversible por la ausencia de picos de reducción que es atribuible al consumo de las especies electrogeneradas [9]. Como ha sido reportado en la literatura estos procesos de oxidación dependen fuertemente del pH, debido a la formación de puentes de hidrógeno, reacciones de transferencia de protón que están acopladas a transferencias de electrones y el apareamiento de iones [10] [11].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron en una celda de tres electrodos convencional con tres diferentes electrodos de trabajo (WE): el primero de platino con un diámetro de 1.2 mm, el segundo de oro con un diámetro de 1.6 mm y uno más de carbón vítreo con un diámetro de 3 mm. El electrodo de platino fue construido en el laboratorio, mientras que el de oro y carbón vítreo son de tipo comercial de la compañía BAS modelos MF-2014 y MF-2012, respectivamente. Se utilizó un electrodo de calomel saturado como electrodo de referencia (SCE) y un alambre de platino como contraelectrodo (CE), ambos fabricados en el laboratorio. Todos los reactivos químicos utilizados son grado reactivo: el pirogalol (99.5%) de Baker Analyzed, el KCl de Luzeren, HCl (36.5-38.5%) y H₂SO₄ (99.7%) de Golden Bell y el NaOH (98.5%) de Fermont.

El equipo empleado fue un potenciostato Autolab modelo PGSTAT 128N. Antes de cada medición se realizó una corrida de limpieza con una solución de H₂SO₄ 1 M, con un mínimo 20 ciclos a una velocidad de barrido de 100 mV/s.

2.1.2. Caracterización electroquímica del pirogalol

Se preparó una solución 10 mM de pirogalol y 100 mM de KCl como electrolito soporte burbujeada con nitrógeno previo a cada medición. Las mediciones de voltamperometría cíclica se realizaron a velocidades de barrido en el rango de 5-200 mV/s. El pH de la solución fue modificado con adiciones de HCl 100 mM y NaOH 100 mM, para acidificar y alcalinizar el medio respectivamente. Una cuarta solución de pirogalol fue ajustado su pH con H₂SO₄ 500 mM. Se amplió la ventana de potencial en función de la ubicación de las señales para cada muestra.

La solución de pirogalol para cronoamperometría fue idéntica a la de la voltamperometría cíclica. Se aplicó un escalón de potencial de 0.5 V por 5 s, mientras se registraba la respuesta de la corriente.

2.1.3. *Síntesis de las nanopartículas modificadas con pirogalol*

En un sistema tipo Schlenk se agregaron 30 mL de una solución 0.1 M de FeCl_3 y 15 mL de una solución 0.1 M de FeSO_4 y 3 mL de una solución 5M de NH_3 como agente precipitante. Esta reacción se deja por 50 minutos. Finalizado el proceso de coprecipitación se realizaron 3 lavados con agua destilada. La funcionalización con pirogalol se realizó mediante la sonicación de una suspensión de 40 mg de nanopartículas y 21.7 mg de pirogalol durante 35 minutos. Posteriormente se dejaron en agitación por 24 horas para después sedimentar con ayuda de un imán las nanopartículas de mayor tamaño. Al líquido obtenido se le realizaron pruebas de voltamperometría cíclica.

2.1.4. *Medición de las nanopartículas modificadas con pirogalol*

Una de las preguntas clave de este trabajo es determinar si hay o no una respuesta electroquímica del pirogalol una vez que se encuentra funcionalizando las nanopartículas de magnetita. Para ello se tomaron 5 mL de una suspensión de nanopartículas modificadas y se les agregaron 37.3 g de KCl como electrolito soporte y se obtuvo un voltamperograma cíclico. Posteriormente, se tomó una alícuota de 5 mL de una suspensión previamente centrifugada por al menos 4 h, con objeto de cerciorarse de que las nanopartículas se sedimentaran, se agregó la misma cantidad de KCl y se volvió a correr el voltamperograma para comparar las respuestas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la fig. 1 se muestra una serie de voltamperogramas de la molécula del pirogalol a diferentes pHs, empleando un electrodo de trabajo de platino. En todos los casos, se presentan dos picos de oxidación, el primero de ellos se explica por la formación de la quinona, mientras que el segundo a la formación de una especie radicalaria [8]. La ausencia de los picos de reducción en la mayoría de los sistemas se debe a la existencia de reacciones químicas irreversibles que consumen a las especies electrogeneradas. Sin embargo, en el sistema con H_2SO_4 0.5 M se perciben ligeras

señales de reducción, sugiriendo que dichas reacciones no son tan favorecidas en medios muy ácidos.

Estos procesos electroquímicos están acoplados a reacciones ácido-base dado que hay una codependencia entre el pH y el comportamiento del sistema [10] [11]. Este comportamiento se explica tomando en cuenta dos factores, el primero, es la presencia de hidrógenos ácidos en la molécula, cuya labilidad se va perdiendo conforme el proceso de oxidación avanza. El segundo, punto, es que en términos cinéticos es más favorecida la oxidación, tanto química de esfera interna o electroquímica o externa del pirogalol a pH básicos. Es decir, después de la primera disociación [4]. Esto trae como consecuencia una competencia entre la oxidación química, debida al O_2 remanente y que en medio ácido que no es significativa, y la electroquímica.

Al inicio de los experimentos todas las soluciones ácidas eran incoloras y finalizaron de color amarillo; por el contrario, la solución con NaOH comenzó amarilla y finalizó café. Esta diferencia de color surge del hecho que el pirogalol en un medio básico es rápidamente oxidado por el O_2 remanente de la solución, mientras que en el medio ácido esto no ocurre. Además se produce una película dorada sobre la superficie del electrodo en todos los casos, la cual se atribuye a la adsorción de productos de oxidación del pirogalol [12] [13].

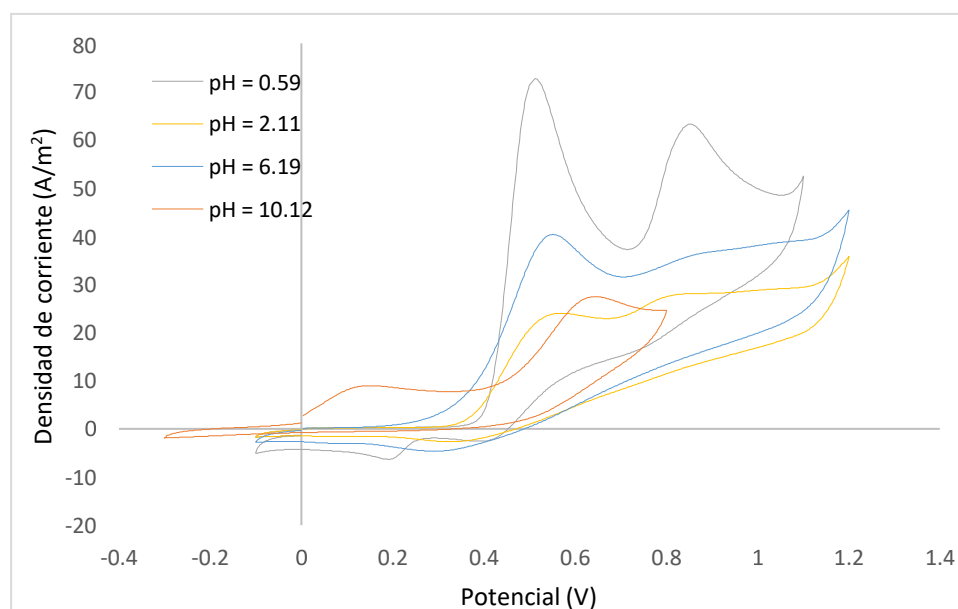


Figura 1. Voltamperometría cíclica para una solución de 10 mM de pirogalol y 100 mM de KCl a diferentes pH sobre un electrodo de trabajo de platino.

El comportamiento sobre un electrodo de oro fue similar al observado en el electrodo de platino, como se aprecia en la figura 2. Sin embargo, una de las diferencias es que los picos se definen mejor, pero se sigue observando la misma dependencia con respecto al pH: la oxidación del pirogalol se encuentra favorecida en medios básicos al igual que las reacciones químicas que consumen a las especies generadas. Para los medios fuertemente ácidos no se favorecen las reacciones que consumen las especies electrogeneradas.

Una posible explicación al comportamiento visto para el electrodo de oro, es que este no interactúa de forma significativa con las especies químicas, es decir, no cataliza ninguna clase de reacción. Este dato coincide con el hecho de que no fue necesario desplazar la ventana de potencial para poder ver las señales, los picos no se desplazaron de forma significativa al cambiar el pH. Es tan poca la interacción entre el electrodo y las especies químicas generadas que no fue posible apreciar la adsorción de especies sobre su superficie, a diferencia del platino.

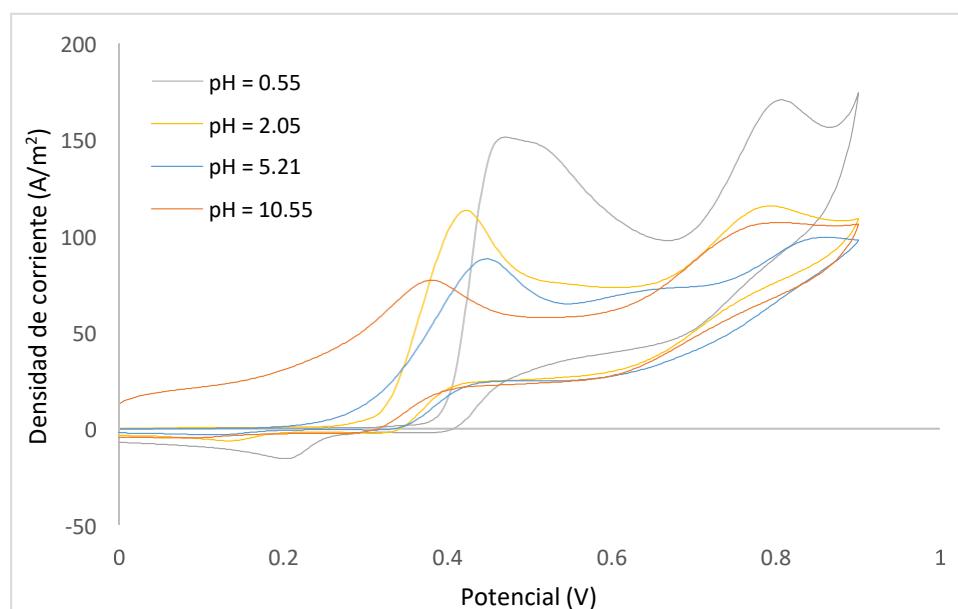


Figura 2. Voltamperometría cíclica para una solución de 10 mM de pirogalol y 100 mM de KCl a diferentes pH sobre un electrodo de trabajo de oro.

Finalmente, el último de los sistemas investigados corresponde al electrodo de carbón vítreo reticulado, que se ilustra en la figura 3. En contraste con los electrodos de oro y platino, la segunda señal se sobrepone a la primera y conforme se incrementa el número de barridos ésta comienza a

desaparecer. Probablemente, debido a la adsorción de los productos de oxidación de pirogalol sobre la superficie del electrodo, algo que ya ha sido reportado en la literatura [14].

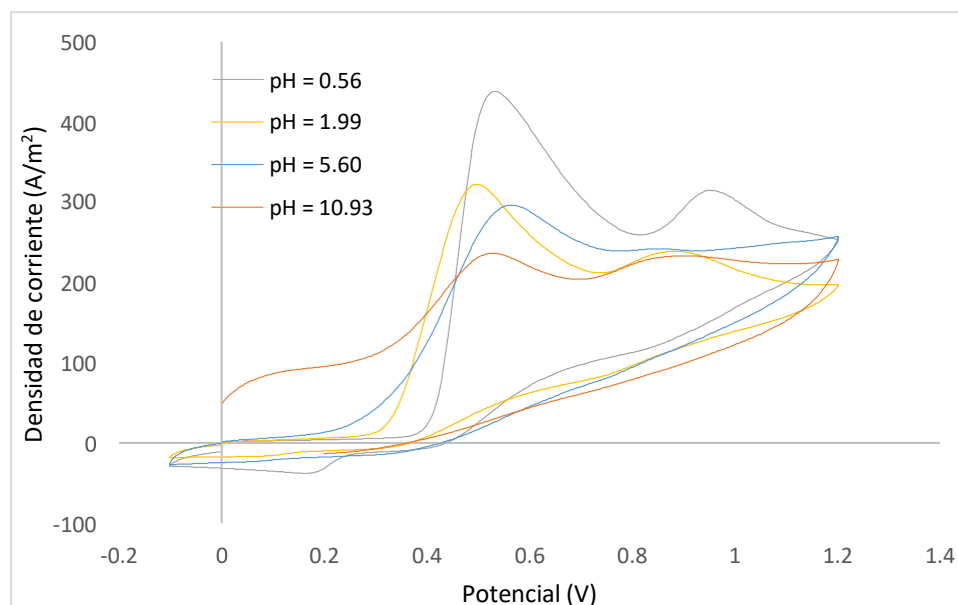


Figura 3. Voltamperometría cíclica para una solución de 10 mM de pirogalol y 100 mM de KCl a diferentes pH sobre un electrodo de trabajo de carbón vítreo.

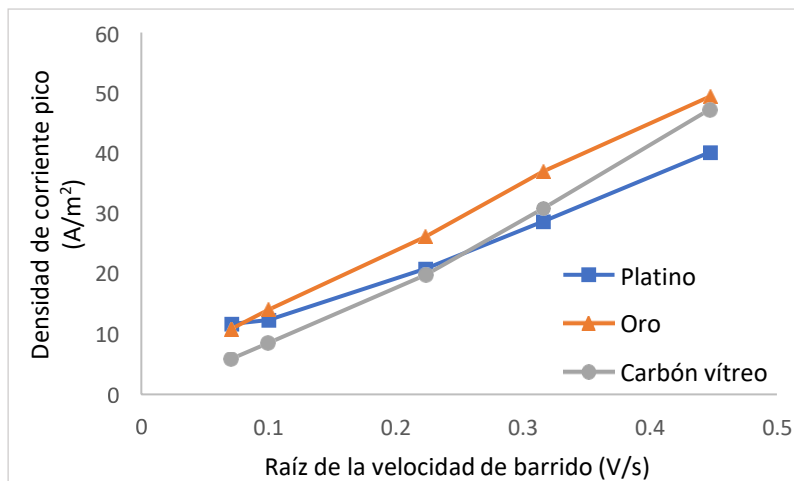


Figura 4. Gráfica de la densidad de corriente pico contra la raíz de la velocidad de reacción para una solución de pirogalol 10 mM y KCl.

Con el objetivo de corroborar si la oxidación del pirogalol es un proceso controlado por difusión, en todos los casos se correlacionó la densidad de corriente del pico de corriente vs. la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial, que aparece en la fig. 4. Es sabido que en el caso

de los sistemas controlados por difusión, se tiene una correlación lineal entre estas dos variables. Para los 3 electrodos se presentaron correlaciones que si bien no son rectas perfectas si se aproximan, por lo que se concluye que los sistemas son controlados por difusión.

Una prueba complementaria a los resultados voltamperométricos fue la aplicación de la cronoamperometría, con el fin de cuantificar la adsorción de especies sobre la superficie de los electrodos, especialmente para el electrodo de carbón vítreo. Debido a la afinidad química que presenta el pirogalol con respecto al carbón en su forma alotrópica de grafito, es de esperarse una adsorción de algunas especies, lo que podría ocasionar la pasivación de la superficie y no permitir la oxidación de nuevo material, provocando así una atenuación de las señales de oxidación en función del número de barridos.

Los resultados de la cronoamperometría se muestran en la figura 5, el comportamiento observado es análogo al reportado en la literatura [14]. Para la obtención de los moles adsorbidos se planteó el uso de la ecuación integrada de Cottrell; no obstante, al momento de linealizar los datos se presentó un intercepto negativo, lo cual sugiere que el modelo de Cottrell no es válido para este sistema. Se tiene un sistema que si bien está controlado por difusión no parece ser reversible a ningún pH.

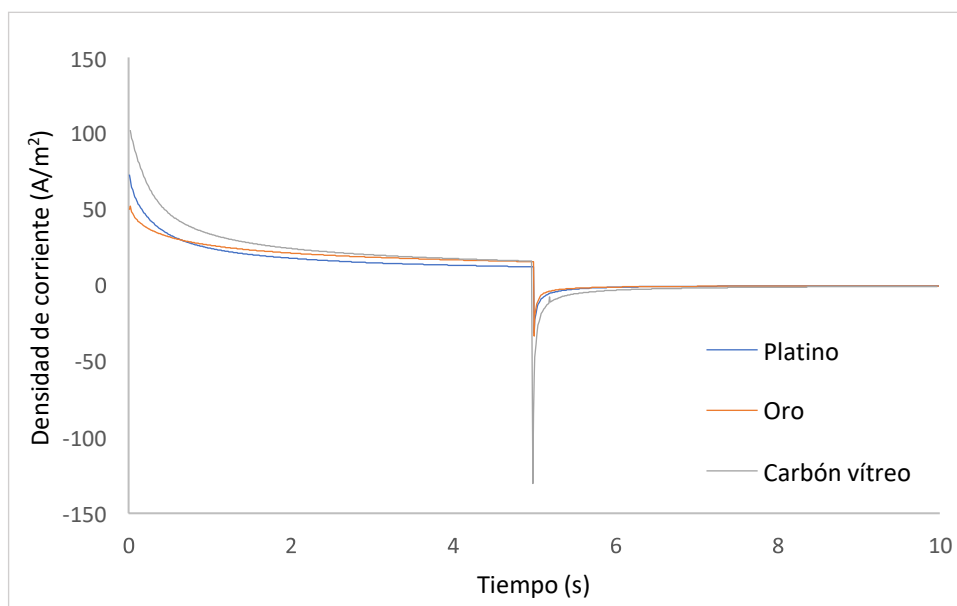


Figura 5. Cronoamperograma de una solución de pirogalol 10 mM y KCl.

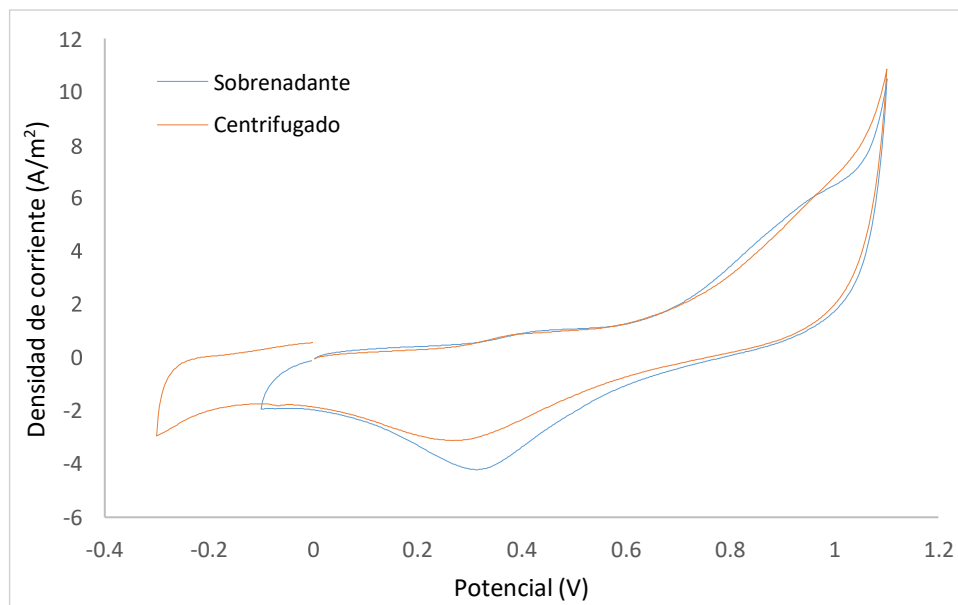


Figura 6. Voltamperometría cíclica para una suspensión de nanopartículas de magnetita modificadas con pirogalol sobre un electrodo de trabajo de platino.

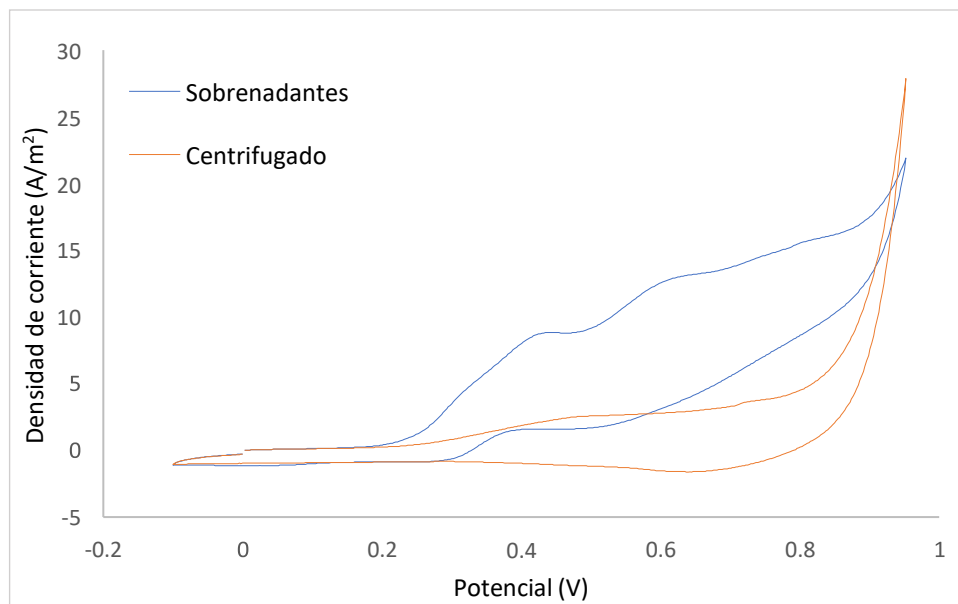


Figura 7. Voltamperometría cíclica para una suspensión de nanopartículas de magnetita modificadas con pirogalol sobre un electrodo de trabajo de oro.

Por último, se investigó el comportamiento de las nanopartículas modificadas con pirogalol, los voltamperogramas se muestran en las figs. 6 y 7. Para el caso de un electrodo de platino las señales vistas no fueron completamente distintas para el sobrenadante y el centrifugado. Un caso

distinto se observó para el electrodo del oro, en donde se identificaron dos picos que son atribuidos a las nanopartículas en el sobrenadante que luego desaparecen al analizar el centrifugado.

4. CONCLUSIONES

Dentro de las similitudes apreciables para los tres electrodos de trabajo WE, está el hecho de que en todos los casos se presentan dos picos de oxidación y en la mayoría de los casos ninguno de reducción, sugiriendo un sistema reversible o el consumo de los productos electrogenerados. Un sistema de referencia es la oxidación electroquímica del catecol, el cual consiste en un proceso reversible o cuasirreversible que involucra 2 electrones y depende fuertemente del pH [15]. Teniendo esto en cuenta, se puede sugerir que la primera señal de oxidación del pirogalol corresponde a la formación de la quinona, mientras que la segunda señal solo puede ser atribuida a la formación del radical catiónico del tercer OH.

Después de analizar la molécula por sí sola se realizó un análisis a las nanopartículas modificadas, las cuales presentaron señales que se les pueden atribuir a la molécula adherida a la superficie, al menos en el electrodo de oro. El descubrimiento de una respuesta electroquímica de las nanopartículas puede ser una oportunidad para caracterizar el comportamiento y propiedades de nuevos materiales funcionalizados.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al CONACyT la beca de maestría otorgada al estudiante OSVR y el apoyo de posdoctorado otorgado a AGGG. También hacemos extensivo nuestro agradecimiento a la Universidad de Guadalajara por el apoyo económico recibido a través de los programas PROINPEP y PROSNI 2021.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. G. Sun, H. Cui, X. Q. Lin, Y. H. Li, and H. Z. Zhao, *Anal. Chim. Acta*, vol. 423, no. 2, pp. 247–253, (2000).
- [2] A. Bao, N. Xiao, Y. Zhu, S. Xin, and H. Zhang, *RSC Adv.*, vol. 5, no. 17, pp. 12710–12716,

- (2015).
- [3] P. J. Redlich, W. R. Jackson, M. Marshall, and F. P. Larkins, *Fuel Process. Technol.*, vol. 25, no. 1, pp. 67–79, (1990).
- [4] G. M. Harris, *Inorg. Chem.*, vol. 2, no. 2, p. 432, (1963).
- [5] P. S. Feng, S. M. Wang, W. Y. Su, and S. H. Cheng, *J. Chinese Chem. Soc.*, vol. 59, no. 2, pp. 231–238, (2012).
- [6] M. Andjelković *et al.*, *Food Chem.*, vol. 98, no. 1, pp. 23–31, (2006).
- [7] M. Shin, E. Park, and H. Lee, *Adv. Funct. Mater.*, vol. 29, no. 43, pp. 1–26, (2019).
- [8] S. Riahi, A. B. Moghaddam, M. R. Ganjali, and P. Norouzi, *J. Theor. Comput. Chem.*, vol. 6, no. 2, pp. 331–340, (2007).
- [9] G. Ziyatdinova, A. Gainetdinova, M. Morozov, H. Budnikov, S. Grazhulene, and A. Red'kin, *J. Solid State Electrochem.*, vol. 16, no. 1, pp. 127–134, (2012).
- [10] R. S. Kim and T. D. Chung, *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 35, no. 11, pp. 3143–3155, (2014).
- [11] P. S. Guin, S. Das, and P. C. Mandal, *Int. J. Electrochem.*, vol. 2011, pp. 1–22, (2011).
- [12] S. Mu and C. Chen, *J. Phys. Chem. C*, vol. 116, no. 4, pp. 3065–3070, (2012).
- [13] S. Mu and C. Chen, *J. Phys. Chem. B*, vol. 116, no. 41, pp. 12567–12573, (2012).
- [14] V. Ball, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 909, no. December 2021, p. 116142, (2022).
- [15] Q. Lin, Q. Li, C. Batchelor-Mcauley, and R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C*, vol. 119, no. 3, pp. 1489–1495, (2015).

CARACTERIZACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS FLEXIBLES DE GRAFENO INDUCIDO CON EL PAR REDOX FERROCIANURO/FERRICIANURO DE POTASIO

Eider Aparicio-Martínez¹, RB Dominguez Cruz^{2*}

¹CIMAV S.C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136 Chihuahua, CHIH, México.

²CONACyT – CIMAV S.C., Miguel de Cervantes 120, C.P. 31136, Chihuahua, CHIH, México.

E-mail: rb.dominguezcruz@gmail.com

RESUMEN

La técnica relativamente novedosa de inducción de grafeno mediante láser ha permitido simplificar el proceso de generación de electrodos sobre sustratos flexibles, esto abre un gran panorama para la preparación de electrodos flexibles y su aplicación en diversas áreas, por ejemplo su uso en sensores electroquímicos. En este trabajo se logró la inducción de grafeno mediante un equipo genérico de grabado/corte láser de CO₂, se determinó que el material presenta una morfología de tipo porosa con presencia de fibras. Además se evaluó la composición atómica y se estudió el desempeño electroquímico del material cuando se preparan dos diseños diferentes para la fabricación de electrodos de LIG, utilizando un sustrato de poliimida. Se observó un mejor desempeño cuando se utiliza un sistema de 3 electrodos en comparación de un electrodo lineal.

765

Palabras Clave: LIG, Grafeno, Electroquímica, Láser.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad el uso de dispositivos electrónicos está ampliamente extendido. Sin embargo, en ciertas áreas como la industria automotriz, la industria de la electrónica de consumo, la fabricación de satélites, de celdas solares y de dispositivos vestibles (wearables) requieren una evolución hacia el desarrollo de electrónica flexible. En particular, en el área de dispositivos vestibles se está investigando para implementar electrodos flexibles en los sensores o biosensores

que integran este tipo de dispositivos. Existe una extensa investigación en la modificación de electrodos convencionales para el desarrollo de sensores de biomarcadores presentes en el cuerpo humano como glucosa, ácido úrico, urea, creatinina, cortisol, dopamina, peróxido de hidrógeno, detección del cancer, e incluso medición de iones para monitoreo de los niveles de hidratación. Estas investigaciones se han realizado utilizando electrodos de carbón vítreo o electrodos serigrafiados los cuales se fabrican sobre soportes rígidos de polímero o cerámicos, plantenado el inconveniente de tener un tamaño grande y el más importante es que no fácilmente se pueden amoldar a la zona del cuerpo humano. Para dar respuesta a este problema se ha investigado elaborar electrodos sobre sustratos flexibles, como el polimetilmetacrilato (PMMA), Polietilentereftalato (PET), Poliimida (PI), Polietilenaftalato (PEN).

Para la fabricación de este tipo de electrodos se han empleado procesos que ya existían para otros propósitos, entre los más convencionales se tiene la técnica de serigrafiado, la impresión por inyección de tintas, el proceso de impresión rollo a rollo y la impresión por transferencia térmica[1]. A pesar de las numerosas ventajas que presentan por ser procesos muy establecidos no son totalmente ideales, ya que aún tienen algunos inconvenientes para su escalabilidad. Un método alternativo descubierto por Jian Lin y colaboradores en 2014 es la inducción de grafeno sobre sustratos poliméricos flexibles[2]. Este método consiste básicamente en mediante un láser realizar un proceso de grabado lo que en ciertos materiales como la poliimida, la lignina, e incluso sobre fibras naturales; se consigue generar un material análogo al grafeno denominado como grafeno inducido por láser (LIG).

Este método por si solo, o en combinación con un método convencional tiene un gran potencial para la producción de electrodos flexibles de una manera más sencilla. Con base en esta ventaja, se han realizado numerosas investigaciones enfocadas en la obtención del material LIG a partir de diferentes precursores y en la búsqueda de su aplicación en distintas áreas como almacenamiento de energía, sensores mecánicos, sensores electroquímicos, biosensores y como dispositivos fotoeléctricos [3], [4], [5]. Pero, no se ha mostrado suficiente interés en el estudio de las propiedades electroquímicas del material, por lo que el presente trabajo se ha enfocado en la preparación de dos diseños de electrodos de material LIG a partir de poliimida y en el estudio de las propiedades electroquímicas que presenta, utilizando el par redox de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe$

(CN)₆] mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y espectroscopía de impedancia electroquímica.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y Equipo

Se utilizó cinta de poliimida Kapton de 127 μm de espesor (100HN Dupont), Hoja de polietileno (PET) de 101.6 μm (KronalinE[®]), Pintura de plata (Coloidal Silver Liquid, Electron Microscopy Sciences), Tinta de Ag/AgCl (BAS Inc.), Ferricianuro de potasio, Ferrocianuro de potasio hexahidratado (Sigma-Aldrich), Nitrato de potasio (Golden Bell), agua tridestilada; todos los reactivos fueron utilizados sin ningún procedimiento de purificación adicional.

Para el proceso de inducción de grafeno por láser se utilizó el equipo de corte/grabado láser de CO₂, potencia de láser de 0.1 – 40 Watts, Velocidad de grabado de 1 – 350 mm/s y resolución máxima de 1000 dpi. La caracterización de microscopía electrónica de barrido (MEB) y la espectroscopía de rayos X de dispersión de energía (EDS) se realizó en el Microscopio Electrónico de Barrido SU3500 (Hitachi). En la caracterización electroquímica se utilizó el potenciostato portátil SensiSmart (PalmSens Inc.).

2.2. Preparación de electrodos de LIG.

2.2.1. Inducción de grafeno por láser.

Para este proceso se recortó la cinta de poliimida (3.4 cm x 1.1 cm) y se coloca sobre la película de PET (2.4 cm x 1.1 cm) de manera que sobresalga 0.5 cm por los extremos y se adhiere a un soporte de acero inoxidable y finalmente se coloca en el área de trabajo del equipo como se muestra en la Figura 1a. Posteriormente, se configuró el equipo de grabado láser a una velocidad de barrido del láser de 300 mm/s, una potencia del láser de 20% (aproximadamente 8 Watts), una resolución de 1000 ppi y una altura entre el cabezal y la muestra de 5.7 cm. A continuación, se selecciona el diseño deseado (lineal o sistema de 3 electrodos) elaborado en el software CorelDraw 2018 y se inicia el proceso de grabado en el software CorelLaser 2013.02.

2.2.2. *Preparación de Electroodos.*

Después de obtener el diseño de LIG deseado, se realiza un lavado con etanol y posteriormente con agua tridestilada para eliminar residuos de la superficie del electrodo. Se deja secar y a continuación, se le coloca pintura de plata en el extremo del material donde sirve de contacto para la conexión con el equipo y para el caso del sistema de 3 electrodos, también se coloca la tinta de Ag/AgCl en la zona diseñada como electrodo de referencia. Se deja secar aproximadamente 12 horas y después se aíslan los electrodos y los contactos con cinta de polimida como se muestra en la figura 1b.

2.3. Caracterización electroquímica.

En el caso del electrodo lineal, este se utilizó como electrodo de trabajo, adicionalmente se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl (BAS Inc.) y como electrodo auxiliar un alambre de platino. Mientras, que en el sistema de tres electrodos el electrodo auxiliar y el de trabajo se utilizó el material LIG y de referencia la tinta de Ag/AgCl (BAS Inc.).

La voltametría cíclica (VC) se realizó en una ventana de potencial de -0.3 V – 0.8 V a diferentes velocidades de barrido y la espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) se realizó en un rango de frecuencias de 100 kHz hasta 1 Hz aplicando un potencial ac de 10 mV y un potencial dc de 140 mV.

Se utilizó el par redox $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$ a una concentración equimolar de 5 mM en un electrolito de soporte de KNO_3 1M.

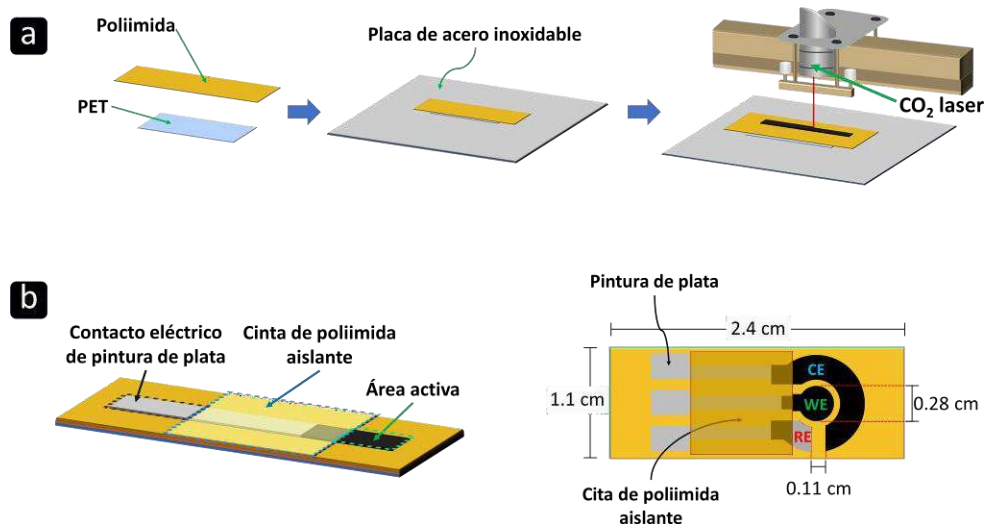


Figura 1. Proceso de inducción de grafeno en poliimida a) y fabricación de electrodos lineales y sistema de 3 electrodos b).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización por Microscopía electrónica de barrido y Espectroscopia de rayos X de dispersión de energía.

La figura 2 muestra los resultados de la caracterización por MEB y por EDS. En la micrografía etiquetada como poliimida se observa la morfología de la cinta antes de la inducción por láser, básicamente se observa una superficie continua y plana. Sin embargo, después de la inducción en la micrografía etiquetada como LIG, se distingue que el material ha sufrido un proceso de expansión adicionalmente se observa que la superficie tiene cierta rugosidad y la formación de una gran cantidad de poros. A magnificaciones mayores a 5000 se observa la formación de fibras combinadas con la presencia de algunas estructuras de tipo hoja. La presencia de fibras la reportó Duy y colaboradores, y la relacionan con el uso de una resolución de 500 μm y una densidad de potencia del láser de $46 \text{ J}/\text{cm}^2$ [6]. El espesor del material LIG formado es de aproximadamente $57 \mu\text{m}$, lo que representa abarca prácticamente la mitad del espesor inicial de la cinta de poliimida.

Por la técnica de EDS se obtuvo la distribución elemental en la poliimida y en el LIG de forma combinada, determinando que el Carbono está en mayor cantidad representando un 88.2 %,

el segundo elemento en mayor proporción es el Oxígeno con un 10.5% y finalmente el Nitrógeno con un 1.4%. De acuerdo con los mapeos el proceso de inducción láser disminuye la proporción tanto de Nitrógeno como de Oxígeno; lo que promueve la aparición de estructuras moleculares solamente de átomos de Carbono.

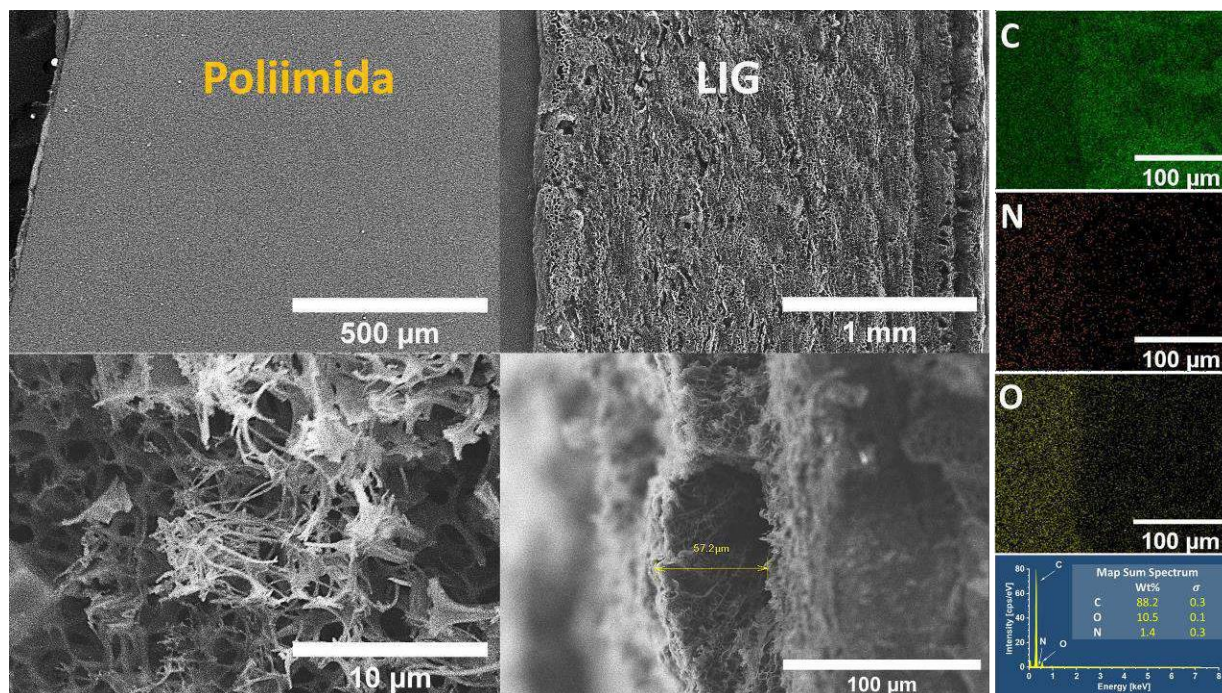


Figura 2. Morfología de la poliimida y del LIG a 50 y 5000 magnificaciones, espesor del LIG y mapeos elementales de la interfaz poliimida-LIG.

3.2. Caracterización electroquímica del electrodo lineal por VC y EIS.

En la Figura 3a y 3b, se muestran los resultados de voltamperometría cíclica a diferentes velocidades de barrido obtenidas con el par redox a temperatura ambiente. Se observó un delta de potencial entre los picos anódico y catódico de 102 mV que se incrementó hasta 270 mV para una velocidad de barrido de 5 mV/s y 250 mV/s, respectivamente. Este resultado indica que el sistema presenta un comportamiento cuasirreversible por debajo de 25 mV/s. También presentó un ajuste lineal con una R^2 muy cercana a la unidad lo que indicaría que existe un transporte de masa por convección. Mientras que los resultados de impedancia, Figura 3c y 3d, se ajustaron a un circuito equivalente de formado por una resistencia (R1), un elemento de fase constante (Q1) en paralelo

con la resistencia (R2) y un elemento de Warbug (T1). Los valores de cada elemento se resumen en la Tabla 1.

En la Figura 4a, 4b se muestran los resultados de VC, se puede apreciar una mejoría del desempeño del sistema de 3 electrodos lo que permite que el sistema esté en un régimen cuasirreversible para velocidades de barrido de hasta 50 mV/s. Esto se corrobora con la impedancia de espectroscopía electroquímica pues la resistencia a la transferencia de carga disminuye en comparación con el electrodo lineal.

Tabla 1. Valores de los elementos utilizados en el ajuste de la espectroscopía de impedancia del electrodo lineal.

Fijo	Elemento	Valor ajustado	Unidades	% Error
No	R 1	314.2	Ω	1.427
No	Q 1	5.151E-6	T	11.61
No	n 1	0.860	ϕ	1.912
No	R 2	1328	Ω	12.75
No	T 1	2769	σ	15.31
No	T 1	0.170	\sqrt{s}	55.64
No	T 1	0.453	φ	8.618
Chi-cuadrada:		0.0018	Iteraciones:	120

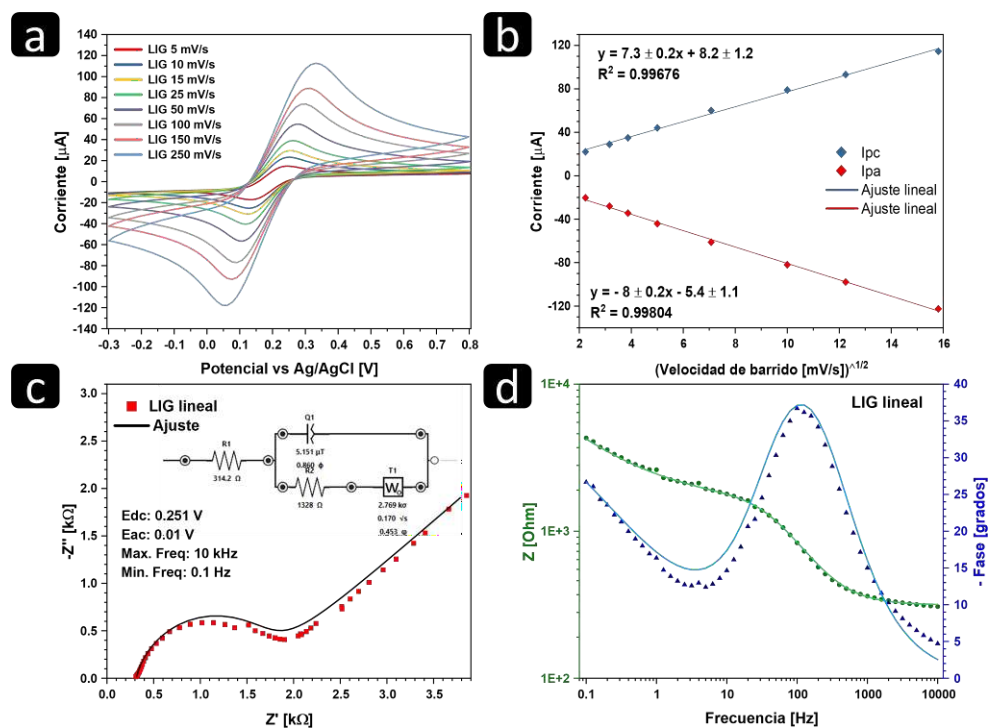


Figura 3. Resultados de voltamperometría cíclica a), b) y de impedancia del electrodo lineal.

Tabla 2. Valores de los elementos utilizados en el ajuste de la espectroscopía de impedancia del sistema de 3 electrodos.

Fijo	Elemento	Valor ajustado	Unidades	% Error
No	R 1	163.1	Ω	0.357
No	Q 1	6.316E-6	T	43.89
No	n 1	0.916	ϕ	4.956
No	R 2	35.62	Ω	15.12
No	T 1	526.1	σ	7.921
No	T 1	0.079	\sqrt{s}	18.28
No	T 1	0.616	ϕ	1.799
Chi-cuadrada:		0.0002	Iteraciones:	45

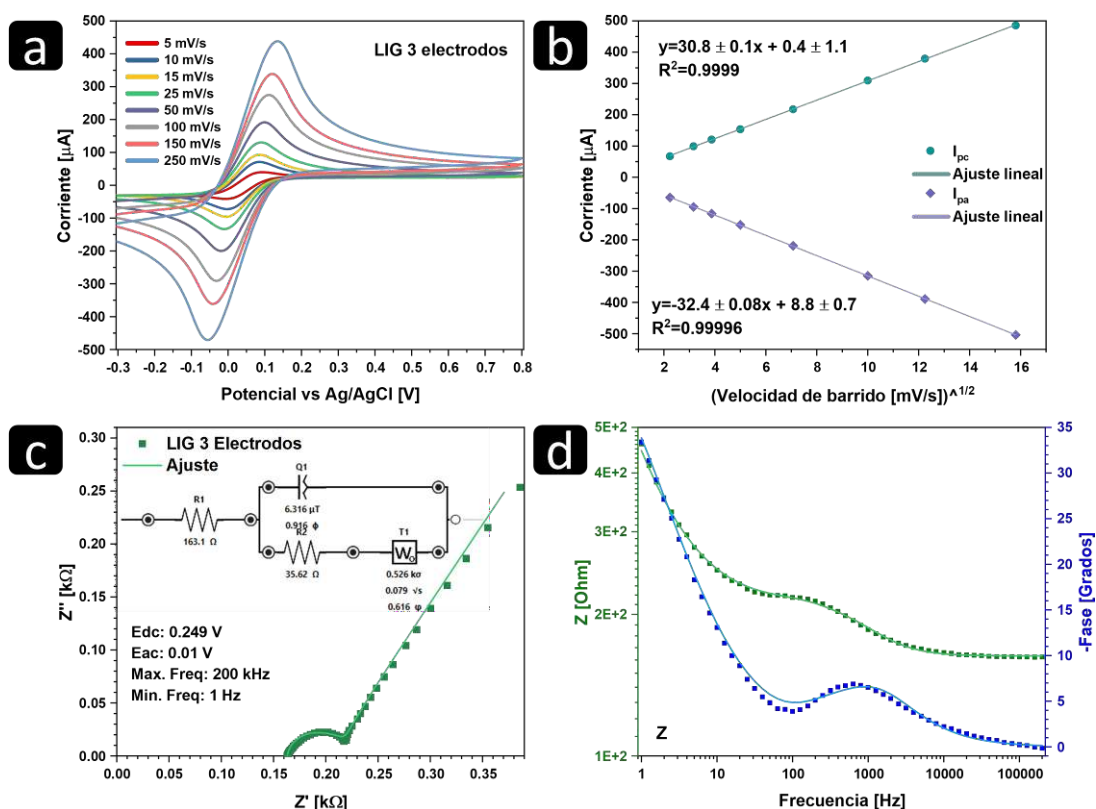


Figura 4. Resultados de voltamperometría cíclica a) , b) y de impedancia del sistema de 3 electrodos.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó la caracterización del material LIG, se observó una morfología porosa con presencia de fibras, así mismo se corroboró por EDS que el contenido de Nitrógeno y por VC y EIS se demostró que el sistema de 3 electrodos tiene un mejor desempeño electroquímico al evaluarlo en presencia del par redox de $K_3[Fe(CN)_6]/K_4[Fe(CN)_6]$.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la M.C. Karla Campos, técnico de CIMAV por su colaboración en la caracterización por MEB y EDS de las muestras. Eider Aparicio-Martínez externa su gratitud por la beca de doctorado 754740 otorgada por el CONACyT.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Yu, H. Y. Y. Nyein, W. Gao, and A. Javey, “Flexible Electrochemical Bioelectronics: The Rise of In Situ Bioanalysis,” *Adv. Mater.*, vol. 32, no. 15, pp. 1–25, 2020, doi: 10.1002/adma.201902083.
- [2] J. Lin *et al.*, “Laser-induced porous graphene films from commercial polymers,” *Nat. Commun.*, vol. 5, pp. 5–12, 2014, doi: 10.1038/ncomms6714.
- [3] F. Wang *et al.*, “Laser-induced graphene: preparation, functionalization and applications,” *Mater. Technol.*, vol. 33, no. 5, pp. 340–356, 2018, doi: 10.1080/10667857.2018.1447265.
- [4] S.-K. Hyeong *et al.*, “Review of the Direct Laser Synthesis of Functionalized Graphene and its Application in Sensor Technology,” *Appl. Sci. Converg. Technol.*, vol. 28, no. 5, pp. 148–154, 2019, doi: 10.5757/asct.2019.28.5.148.
- [5] Z. Wan, N.-T. Nguyen, Y. Gao, and Q. Li, “Laser induced graphene for biosensors,” *Sustain. Mater. Technol.*, vol. 25, p. e00205, Sep. 2020, doi: 10.1016/j.susmat.2020.e00205.
- [6] L. X. Duy, Z. Peng, Y. Li, J. Zhang, Y. Ji, and J. M. Tour, “Laser-induced graphene fibers,” *Carbon N. Y.*, vol. 126, pp. 472–479, Jan. 2018, doi: 10.1016/j.carbon.2017.10.036.

ESTUDIO DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN EN EL PROCESO DE OXIDACIÓN DE PPy

R. J. Villanueva Silva¹, U. Páramo García^{1*}, R. García Alamilla¹, E. E. Villalobos Neri¹

¹Tecnológico Nacional de México/I. T. Cd. Madero, Centro de Investigación en Petroquímica, Prol. Bahía de Aldhair y Av. de las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89608, Altamira, Tamaulipas, México.
E-mail: rjvs_94@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se presenta la preparación de películas de polipirrol (PPy), realizando la electropolimerización efectuada mediante la técnica de voltamperometría cíclica, variando el potencial de inversión (500, 600 y 700 mV) y los ciclos de depósito (10, 20 y 30). La caracterización química y morfológica se realizó mediante Espectroscopia de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia óptica (MO), Microscopia electrónica de barrido (MEB), y se determinó la cantidad de polímero depositado. La electropolimerización se realizó en una celda convencional de tres electrodos teniendo como electrodo de trabajo Acero Inoxidable (AI-304) perforado y como electrolito indiferente H₂SO₄ 0.1 M, en un intervalo de potencial definido. El espectro de infrarrojo mostró los grupos funcionales característicos asociados al polímero, mientras que la MO y MEB, los detalles morfológicos de las películas electropolimerizadas. Se encontrarán diferencias considerables entre los potenciales de inversión y los ciclos de depósito.

Palabras Clave: polipirrol, potencial de inversión, oxidación.

1. INTRODUCCIÓN

Los polímeros conductores y sus derivados han sido ampliamente estudiados debido a la cualidad que tienen de unir las características de los plásticos con la conducción de corriente [1,2]. Entre los más relevantes sobresale el polipirrol (PPy). La característica en común de este tipo de materiales es la conjugación del sistema π a lo largo de toda la cadena polimérica, lo cual en ocasiones solo se obtiene al dopar el polímero de modo que se generen cargas adicionales en el sistema. Aunque pueden ser sintetizados por vía química y electroquímica, la electropolimerización tiene ventajas dado que los polímeros conductores obtenidos a través de este método, muestran una mayor conductividad eléctrica [2,3].

El estudio del potencial de inversión es importante debido a que permite conocer el comportamiento redox del material, en donde inicia su oxidación, los cambios que presenta y una modificación en la intensidad del pico haciendo alusión a que se deposita un material en el electrodo de trabajo. Además la estructura molecular de las capas de polímero dependen del potencial de inversión aplicado, por lo cual, el análisis de la variación del potencial de inversión dentro de la electropolimerización de PPy, es el motivo de estudio para este trabajo de investigación [4].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis y caracterización del electrodepósito de PPy.

2.1.1. Síntesis electroquímica de PPy

La síntesis del polímero conductor se realizó en una celda convencional de tres electrodos (AI-304 perforado como electrodo de trabajo con un área aproximada de 2.3 cm^2 , alambre de Ag como electrodo de referencia y placa de AI-304 como electrodo auxiliar o contraelectrodo) utilizando la técnica de voltamperometría cíclica; se aplicó una velocidad de barrido de potencial de 80 mV/s , con H_2SO_4 (Aldrich) 0.1 M como electrolito de soporte, siendo el monómero empleado el Pirrol (Aldrich) a 0.1 M y previo al electrodepósito se realiza un pulido mecánico utilizando lijas de diferentes granulometrías (600, 1200, 1500) hasta alcanzar un acabado liso y homogéneo. El electrodepósito en el sustrato de AI-304 se efectúa utilizando un Potenciostato/Galvanostato Epsilon BASi [5-9]. La ventana de potencial inicio en -600 mV , y se

realizó el cambio del potencial de inversión en 500, 600 y 700 mV, además de la variación de ciclos de polimerización de 10, 20 y 30.

2.1.2. Caracterización de electrodepósito de PPy.

La caracterización química del polímero se llevó a cabo mediante Espectroscopía de Infrarrojo de Transformada de Fourier (FTIR), utilizando el módulo de Reflectancia Total Atenuada (ATR) para corroborar los electrodepósitos formados. Se utilizó un FTIR-ATR, Perkin Elmer, Spectrum 100. La caracterización morfológica de la membrana se realizó empleando un Microscopio Óptico ODAR y Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) empleando un JEOL JSM-6390LV. Además, se determinó la cantidad de polímero depositado mediante la ley de Faraday de la electrólisis de acuerdo a la Ec. 1.

$$m = \frac{QM}{F} \quad (1)$$

Donde: m es la masa depositada sobre el electrodo (g), Q la carga eléctrica sobre el electrodo (C), M es la masa molar de la sustancia (g/mol), F es la constante de Faraday (96500 C/mol)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se muestran los voltamperogramas obtenidos en la electrosíntesis de PPy, para los potenciales de inversión de 500, 600 y 700 mV con 10, 20 y 30 ciclos de electrodepósito respectivamente; por comparación entre los potenciales aplicados, se observa un aumento en la corriente con el incremento en el potencial y de los ciclos de depósito. El primer ciclo indica un fuerte aumento de la corriente anódica en 100 mV formando un pico de oxidación anódica del monómero y por lo tanto la formación del polímero; el potencial de oxidación del pirrol se desplazó a un valor más positivo con los ciclos sucesivos debido a la deposición de las capas del polímero. Los picos de oxidación-reducción se observan entre 400-500 mV; el área bajo la región de carga y descarga se asocia con la cantidad de polímero depositado.

En la figura 2, se muestran los espectros obtenidos por FTIR de PPy, se observan las bandas características alrededor de los 1750 cm^{-1} el estiramiento C=C asociado a la estructura aromática, la cual es confirmada con la banda a los 1236 cm^{-1} perteneciente al enlace C=N

característico del PPy, a su vez las vibraciones asociadas al enlace N-H presentes a los 1076 cm^{-1} y se confirman a los 802 cm^{-1} , con ello se comprueba que el depósito formado sobre la placa es PPy y este presenta un determinado grado de oxidación mediante los grupos funcionales asociados.

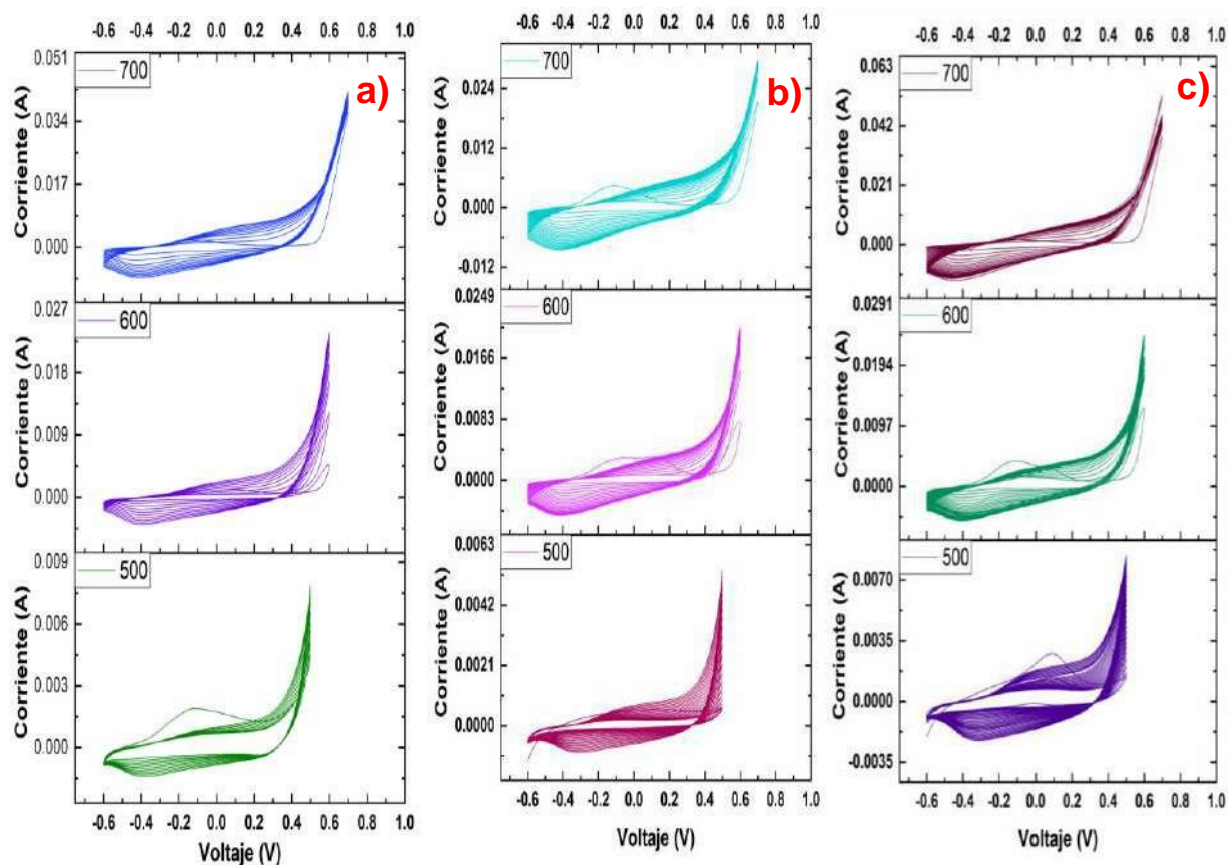


Figura 1. Voltamperometría cíclica para los potenciales de inversión de 500, 600 y 700 mV a) 10 ciclos, b) 20 ciclos c) 30 ciclos de polimerización de PPy.

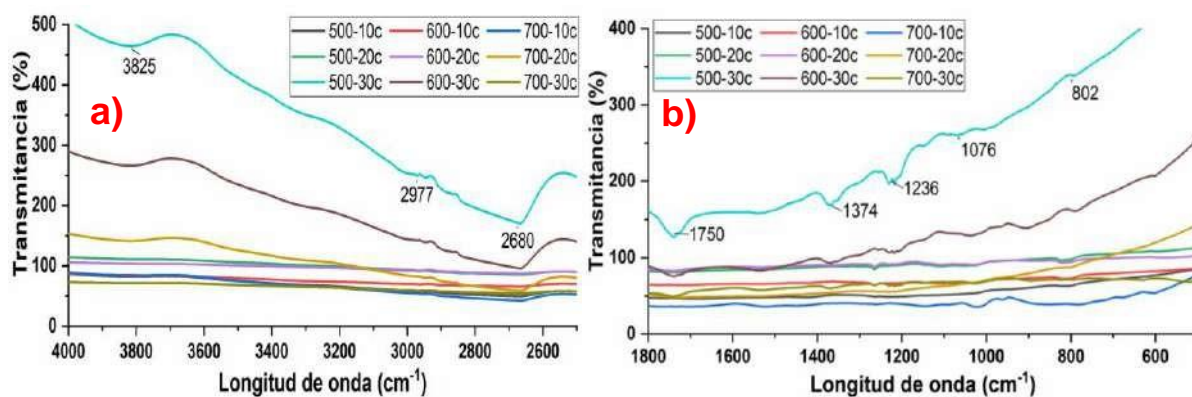


Figura 2. Espectros de FTIR de PPy.

La figura 3, muestra las imágenes de MO de la placa AI-304 antes del depósito de PPy; se muestra la morfología del recubrimiento de PPy observada al microscopio, al final de los 10, 20 y 30 ciclos voltamétricos aplicados y de los cambios en el potencial de inversión. Se observa un depósito amorfo, aparentemente uniforme y oscuro que cubre el sustrato de acero. Su estructura está relacionada con las condiciones de electrosíntesis seleccionadas.

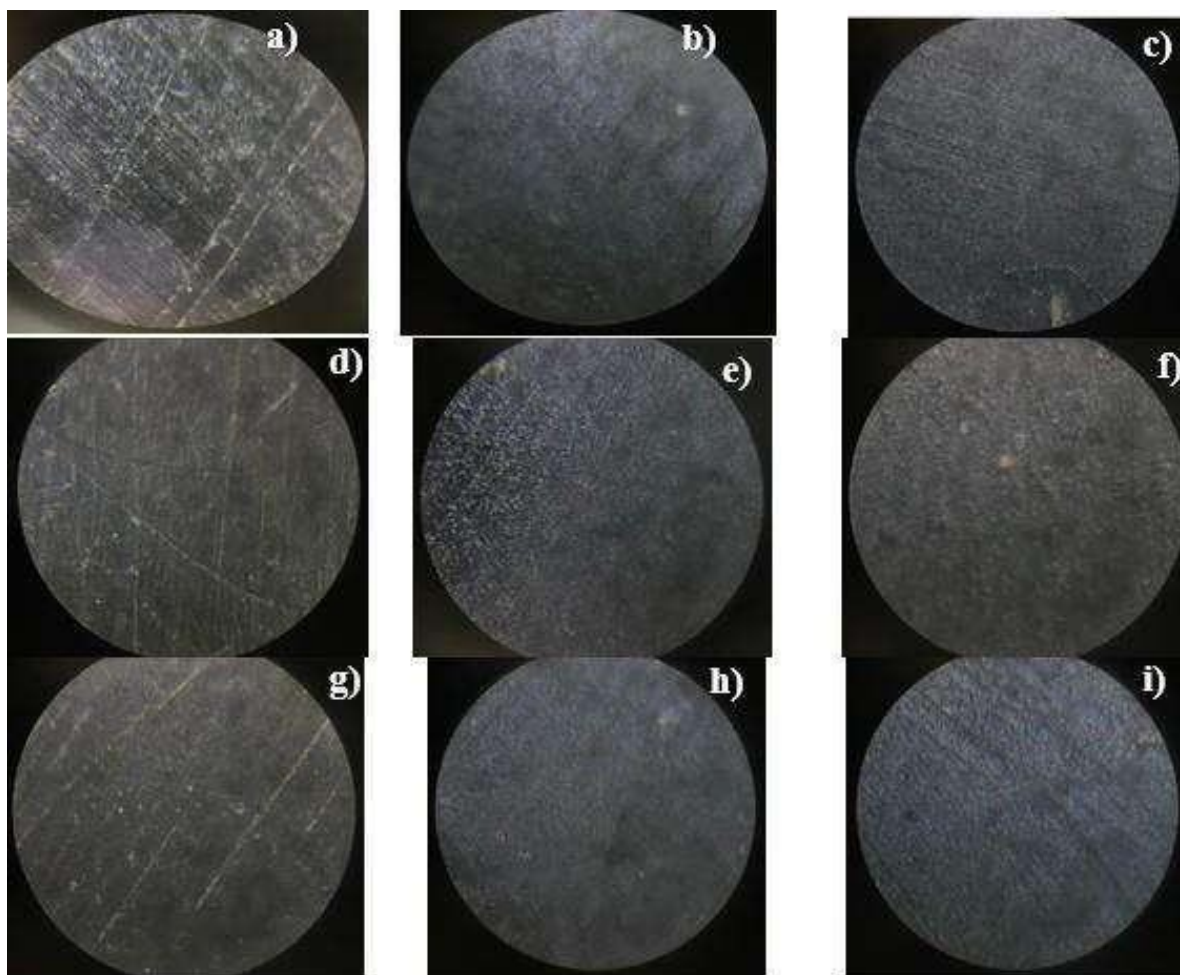


Figura 3. Imágenes de MO de electrodeposición del recubrimiento PPy sobre placa de acero AI-304 (sustrato), para 10 ciclos con los potenciales de inversión (mV) de a) 500, b) 600, c)700, para 20 ciclos d) 500, e) 600, f)700, para 30 ciclos g) 500, h) 600, i)700.

La figura 4, muestra las imágenes de MEB de la placa AI-304 del depósito de PPy de 20 ciclos de electrosíntesis con el potencial de inversión de 700 mV a diferentes magnificaciones; se muestra la morfología del polímero con su característica forma de aglomerado tipo coliflor [21].

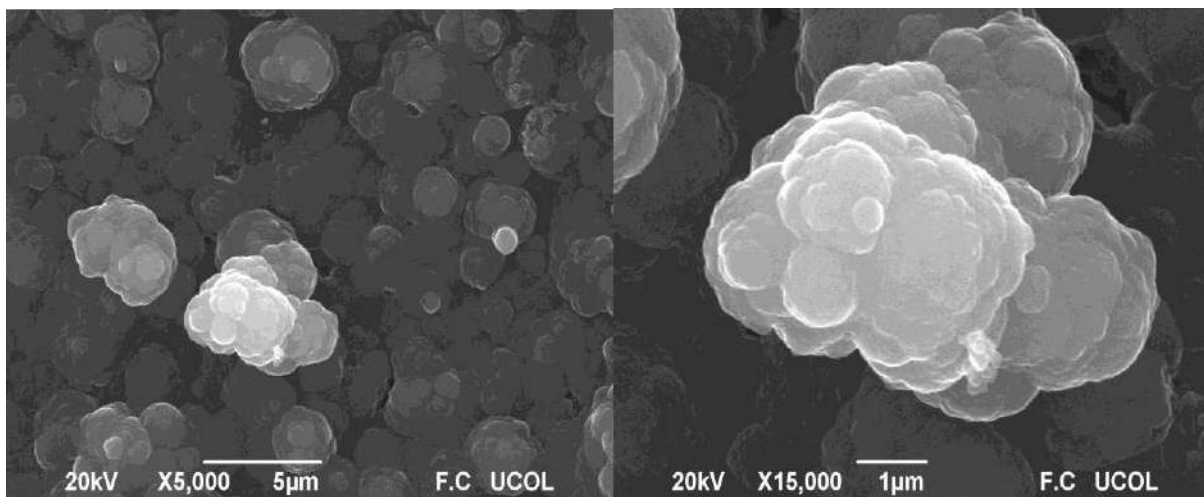


Figura 4. Imágenes de MEB para deposito de PPy en AI-304.

Mediante el software Origin, se graficó la señal de corriente obtenida durante el último ciclo de electrodeposición, contra el tiempo en el cual la carga estuvo pasando por el electrodo y se integró el área debajo de la curva, obteniendo de esta forma el valor y empleándolo en la Ec. 1 para la determinación de la cantidad de polímero depositado para cada uno de los depósitos obtenidos. La figura 5 muestra la curva de tiempo vs corriente del último ciclo del depósito con potencial de inversión de 500 mV y 10 ciclos cuya área resultante permitió determinar el contenido de polipirrol en esta muestra. En la tabla 1 se reportan las cantidades de polímero depositado sobre el sustrato AI-304 para cada uno de los ciclos y potenciales de inversión; los resultados muestran que conforme el potencial de inversión y el número de ciclo aumentan el contenido de polímero es mayor siendo máximo para el potencial de 700 mV y 30 ciclos, esto pone de manifiesto que el aumento en el potencial de inversión y número de ciclos tienen influencia, en la cantidad de polímero sintetizado sobre un sustrato.

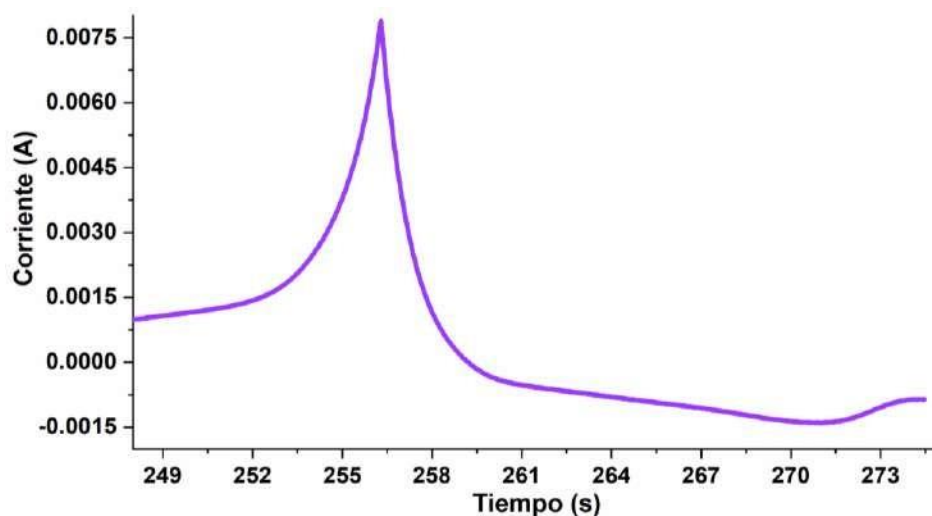


Figura 5. Curva de electrodepósito con potencial de inversión de 500 mV y 10 ciclos de depósito.

Tabla I. Cantidad de PPy depositado sobre AI-304 (g.)

Potencial de inversión (mV)	Ciclos (10^{-6})		
	10	20	30
500	2.466	3.543	4.124
600	2.679	3.764	4.322
700	2.875	3.853	4.571

4. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se concluye que el electrodepósito con potencial de inversión de 0.7 V y 20 ciclos de polimerización es adecuado para un depósito uniforme de polipirrol, sin sobreoxidación y de espesor uniforme a lo largo de la película.

5. AGRADECIMIENTOS

El M. C. Robert Josep Villanueva Silva agradece al CONACYT por la beca para estudios de posgrado con número 812890. Los autores agradecen el apoyo otorgado por el Tecnológico Nacional de México, para el proyecto con clave 13146.21-P.

6. REFERENCIAS

- [1] A. I. Pruna, N. M. Rosas-Laverde, & D. Busquets Mataix, Effect of deposition parameters on electrochemical properties of polypyrrole-graphene oxide films. *Materials*, 13(3), 624. (2020)
- [2] R. Ullah, N. Khan, R. Khattak, M. Khan, M. S. Khan, & O. M. Ali. Preparation of electrochemical supercapacitor based on polypyrrole/gum arabic composites. *Polymers*, 14(2), 242, (2022).
- [3] P. Joshi, S. Mehtab, & M. G. H. Zaidi, Electroanalysis of Simazine Release from Supercritically Derived Nanoferrrogels over Polypyrrole/Graphene Oxide Electrodes. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 95(6), 855-861. (2022).
- [4] J.-L. Camalet, J.-C. Lacroix, T. D. Nguyen, S. Aeiyaich, J. Petitjean & P.-C. Lacaze, Aniline electropolymerization on platinum and mild steel from neutral aqueous media. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 485, 13-20. (2000).
- [5] Nambiar, S., & Yeow, J. T. (2011). Conductive polymer-based sensors for biomedical applications. *Biosensors and Bioelectronics*, 26(5), 1825-1832.
- [6] Xiao, R., Cho, S. I., Liu, R., & Lee, S. B. (2007). Controlled electrochemical synthesis of conductive polymer nanotube structures. *Journal of the American Chemical Society*, 129(14), 4483-4489.
- [7] Shayeh, J. S., Ehsani, A., Ganjali, M. R., Norouzi, P., & Jaleh, B. (2015). Conductive polymer/reduced graphene oxide/Au nano particles as efficient composite materials in electrochemical supercapacitors. *Applied Surface Science*, 353, 594-599.
- [8] Wang, R., Wang, L., Yan, J., Luan, D., Wu, J., & Bian, X. (2021). Rapid, sensitive and label-free detection of pathogenic bacteria using a bacteria-imprinted conducting polymer film-based electrochemical sensor. *Talanta*, 226, 122135.
- [9] Pringle, J. M., Efthimiadis, J., Howlett, P. C., Efthimiadis, J., MacFarlane, D. R., Chaplin, A. B., ... & Forsyth, M. (2004). Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer*, 45(5), 1447-1453.
- [10] Hussain, A. P., & Kumar, A. (2003). Electrochemical synthesis and characterization of chloride doped polyaniline. *Bulletin of Materials Science*, 26(3), 329-334.
- [11] Plesu, N., Kellenberger, A., Mihali, M., & Vaszilcsin, N. (2010). Effect of temperature on the electrochemical synthesis and properties of polyaniline films. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356(20-22), 1081-1088

- [12] Akundy, G. S., & Iroh, J. O. (2001). Polypyrrole coatings on aluminum—synthesis and characterization. *Polymer*, 42(24), 9665-9669.
- [13] Kim, J. H., Sharma, A. K., & Lee, Y. S. (2006). Synthesis of polypyrrole and carbon nano-fiber composite for the electrode of electrochemical capacitors. *Materials Letters*, 60(13- 14), 1697-1701.
- [14] Samukaite-Bubniene, U., Valiūnienė, A., Bucinskas, V., Genys, P., Ratautaite, V., Ramanaviciene, A., ... & Ramanavicius, A. (2021). Towards supercapacitors: Cyclic voltammetry and fast Fourier transform electrochemical impedance spectroscopy based evaluation of polypyrrole electrochemically deposited on the pencil graphite electrode. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 610, 125750.
- [15] Ozyilmaz, A. T., Akdag, A., Karahan, I. H., & Ozyilmaz, G. (2014). Electrochemical synthesis of polyaniline films on zinc-cobalt alloy deposited carbon steel surface in sodium oxalate. *Progress in Organic Coatings*, 77(4), 872-879.
- [16] Zhang, J., Kong, L. B., Li, H., Luo, Y. C., & Kang, L. (2010). Synthesis of polypyrrole film by pulse galvanostatic method and its application as supercapacitor electrode materials. *Journal of Materials Science*, 45(7), 1947-1954.
- [17] Li, C. M., Sun, C. Q., Chen, W., & Pan, L. (2005). Electrochemical thin film deposition of polypyrrole on different substrates. *Surface and Coatings Technology*, 198(1-3), 474-477.
- [18] Arrieta Almario, A. A., & Tarazona Caceres, R. L. (2009). Study of kinetic formation and the electrochemical behavior of polypyrrole films. *Journal of the Chilean Chemical Society*, 54(1), 14-19.
- [19] Pruneanu, S., Veress, E., Marian, I., & Oniciu, L. (1999). Characterization of polyaniline by cyclic voltammetry and UV-Vis absorption spectroscopy. *Journal of materials science*, 34(11), 2733-2739.
- [20] Sayah, A., Habelhames, F., Bahloul, A., Nessark, B., Bonnassieux, Y., Tendelier, D., & El Jouad, M. (2018). Electrochemical synthesis of polyaniline-exfoliated graphene composite films and their capacitance properties. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 818, 26-34.
- [21] MA, C., SG, P., PR, G., & Shashwati, S. (2011). Synthesis and characterization of polypyrrole (PPy) thin films. *Soft nanoscience letters*, 2011.
- [22] Velhal, N., Patil, N., Jamdade, S., & Puri, V. (2014). Studies on galvanostatically electropolymerised polypyrrole/polyaniline composite thin films on stainless steel. *Applied surface science*, 307, 129-135.

[23] Aarab, N., Hsini, A., Esseki, A., Laabd, M., Lakhmiri, R., & Albourine, A. (2020). Removal of an emerging pharmaceutical pollutant (metronidazole) using PPY-PANi copolymer: kinetics, equilibrium and DFT identification of adsorption mechanism. *Groundwater for Sustainable Development*, 11, 100416.

ELECTROCATALIZADORES SIN METALES NOBLES PARA LA REACCIÓN DE EVOLUCIÓN DE H₂

R. Montoya González*, M. L. Hernández Pichardo, R. de G. González Huerta
Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, UPALM, CP 07738, CDMX
E-mail: richy.mg95@gmail.com

RESUMEN

El hidrógeno ha sido propuesto como una alternativa tanto para el almacenamiento como para la generación de energía eléctrica, sin embargo, actualmente más del 90% del hidrógeno generado proviene de combustibles fósiles. Por lo que se buscan nuevas maneras de obtener hidrógeno con un bajo impacto ambiental y con costos competitivos contra tecnologías ya existentes. La electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM) es una de las mejores opciones para generar hidrógeno verde. Sin embargo, estas utilizan catalizadores de metales nobles, lo que hace que sea una tecnología costosa. Por lo que es fundamental el estudio de diferentes electrocatalizadores. Este estudio compara el rendimiento del Pt/C al 10 %, MoS₂ y nanoflores de VS₂ (NF-VS₂) en la reacción de evolución de hidrógeno (HER), utilizando indicadores como el sobrepotencial a 10 mA cm⁻², la densidad de corriente (J) alcanzada y la pendiente de Tafel. Se encontró que el Pt/C 10% es superior a los otros catalizadores por su bajo sobrepotencial (-13.2 mV) y pendiente de Tafel de 31 mV dec⁻¹. El siguiente electrocatalizador más destacado fue el NF-VS₂ ya que, aunque el sobrepotencial (-313 mV) fue ligeramente menor que el obtenido por el MoS₂ (-291 mV), presentó una pendiente de Tafel considerablemente menor de 60.2 mV dec⁻¹, lo que refleja su superior transferencia de carga con respecto a la del MoS₂ (119 mV dec⁻¹).

Palabras Clave: Reacción de Evolución de Hidrógeno, VS₂, TMDC, Hidrógeno Verde.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno ha sido propuesto como una alternativa tanto para el almacenamiento como para la generación de energía eléctrica, sin embargo, actualmente más del 90% del hidrógeno generado proviene de combustibles fósiles (hidrógeno gris). Por lo que se han buscado distintas alternativas tecnológicas para generar hidrógeno a partir de agua, a este proceso se le conoce como electrólisis del agua, proceso que, si es interconectado con energías renovables, tendrá un bajo impacto ambiental (hidrógeno verde)[1]. Sin embargo, para poder migrar del uso de hidrógeno gris a verde, es necesario reducir drásticamente los costos de producción e infraestructura de la electrólisis. Actualmente están en desarrollo varias tecnologías para lograrlo, dentro de estas, resalta la electrólisis de membrana de intercambio de protones (PEM), ya que esta es óptima para utilizarse con energías renovables intermitentes como la solar o la eólica, debido a que se estabiliza rápidamente a los cambios de potencia típicos de estas energías renovables intermitentes. Los electrolizadores PEM presentan el problema de tener altos costos de algunos de sus componentes, entre otras razones, se debe a que utilizan catalizadores con metales nobles como platino y paladio en el cátodo, donde se lleva a cabo la reducción de los protones que se generan del proceso de oxidación del agua en el ánodo con la generación de oxígeno gaseoso, en este electrodo se utilizan iridio y rutenio. Debido a esto, se busca desarrollar catalizadores que no contengan este tipo de metales sin sacrificar rendimientos, vida útil y al mismo tiempo reducir costos e impacto ambiental. Se han propuesto diversos materiales para reemplazar a los metales nobles de los electrodos, en específico para el cátodo, resaltan los dicalcogenuros de metales de transición (DMTC), entre los que destacan el MoS_2 y el VS_2 . Por lo que en este trabajo se evaluará el desempeño electrocatalítico en la reacción de evolución de hidrógeno de distintos DMTCs para posteriormente compararlos con el Pt/C 10%.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Electrocatalizadores

2.1.1. Pt/C 10%

Este es un catalizador comercial proveído por Fuel Cell Store. Este es 10% en peso de Pt disperso en carbón Vulcan.

2.1.2. MoS₂ 90 nm

Material comprado de Aldrich®, nanoestructurado con 90 nm de diámetro (APS), 99% base de trazas de metal.

2.1.3. Nanoflores de VS₂ (NF-VS₂)

La metodología presentada a continuación, es la reportada por Qu et al [2]. Todos los reactivos enunciados a continuación fueron proveídos por Aldrich®. Primero se disuelven 2.4 g de tioacetamida C₂H₅NS y 1.1 g de ortovanadato de sodio Na₃VO₄ en 80 mL de agua desionizada, se agita vigorosamente durante 1 hora. Posteriormente se traspa la solución a un vaso de teflón de 100 mL y este se introduce en una autoclave y se sella a presión. Esta se lleva a un horno a 160°C y se deja reaccionar por 24 horas. Una vez que ha transcurrido ese tiempo se deja enfriar lentamente antes de abrir el vaso de teflón. Se forma un precipitado negro el cual es lavado con agua desionizada y etanol. Después, se centrifuga y se separa por decantación del agua con la que fue enjuagado. Por último, se lleva a un horno a 60°C durante 12 horas.

2.2. Caracterización Electroquímica

787

2.2.1. Sistema Electroquímico

Para la caracterización electroquímica se utiliza la estación de trabajo electroquímica (Autolab PGSTAT302N) con una celda típica de tres electrodos con una solución 0.5 M de H₂SO₄, una malla de platino como contraelectrodo y electrodo de referencia se utiliza el de hidrógeno. Se realizaron pruebas de voltamperometrías cíclica (CV), impedancia electroquímica (IES), voltamperometrías de barrido lineal (LSV). Se realizaron CV para determinar la estabilidad electroquímica, en un rango de potencial de 0.4 - -0.6 V a una velocidad de barrido de 50 mV/s. Se realizaron LSV a una velocidad de barrido de 5 mV/s para determinar el sobrepotencial a 10 mA cm⁻² y determinar la pendiente de Tafel (PT) para establecer el mecanismo que sigue la reacción, los cuales pueden ser el de Volmer, Tafel o Heyrovsky[3].

2.2.2. Preparación de Electrodos

Se disuelven 5mg del material a evaluar en 80 μL de Nafion, 250 μL de isopropanol y 750 μL de agua desionizada, para lograrlo, se somete a ultra-zonificación durante 40 minutos o hasta formar un líquido viscoso y sin ningún sólido en el fondo del recipiente. Se toman 5 - 15 μL de la tinta y se depositan en un electrodo de carbón vítreo con un área de 0.196 cm^2 (3 mm de diámetro). El electrodo con la tinta se lleva a un horno a 60°C y se seca por 6 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este trabajo se presentan los resultados preliminares sobre la preparación de materiales nanoestructurados a base de calcogenuros metálicos para la reacción de evolución de hidrógeno (HER).

En la Figura 1a y 1b, se muestra la estructura formada en la síntesis de VS_2 , con la forma característica de nanoflor, reportada por distintos autores[2,4,5]. Se encontró que estas tienen un tamaño de entre 5 y 10 μm , con pétalos de 100 a 150 nm de espesor y de 3 a 4 μm de ancho. Se espera que esta estructura aumente la cantidad de sitios activos y por ende la actividad del material hacia la HER.

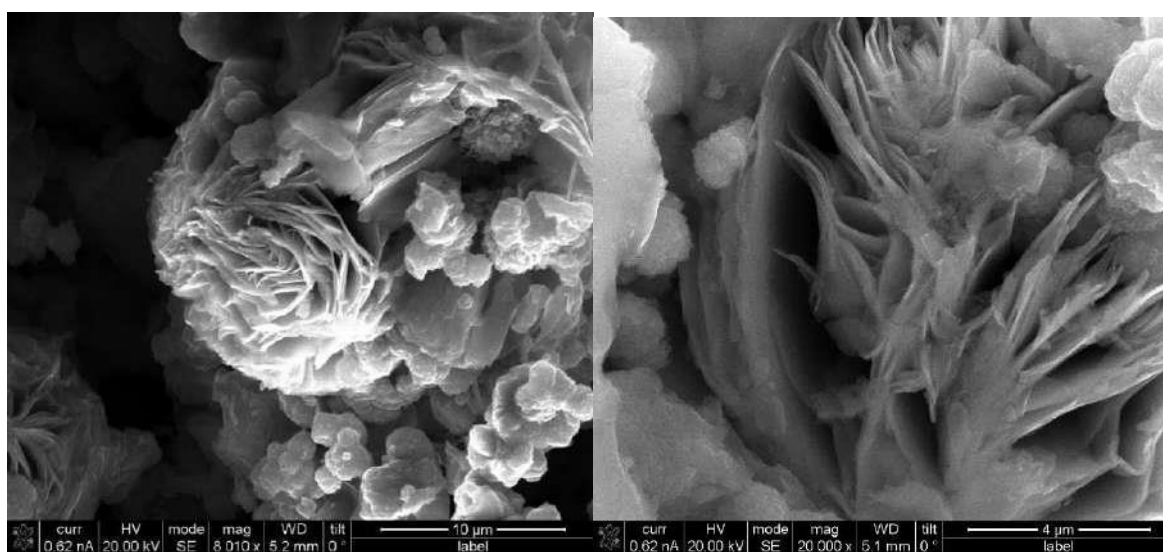


Figura 1. *a-b*. Micrografía electrónica de barrido de NF- VS_2 a diferentes magnificaciones

La Figura 2a muestra las LSV obtenidas con los diferentes electrocatalizadores evaluados en el presente trabajo, esto en una ventana de potencial de 0 a -0.6 V. Se puede observar que el

Pt/C 10%, presenta un sobrepotencial a 10 mA cm^{-2} de -13.2 mV , mucho menor que el de sus competidores, el segundo mayor sobrepotencial a la misma densidad de corriente (J) es el MoS_2 , el cual fue de -291 mV . Por último, el NF-VS_2 mostró un sobrepotencial de -313 mV . El Pt/C 10% no solamente presentó un sobrepotencial casi 200 mV mayor que los demás electrocatalizadores, sino que también, muestra una caída mucho más rápida en J, lo que indica una transferencia de carga más rápida. Al comparar el cambio en corriente entre el MoS_2 y el NF-VS_2 , se observa una disminución más rápida para el NF-VS_2 . Esto también se ve reflejado en la J máxima obtenida entre estos dos últimos materiales, ya que el NF-VS_2 alcanza una J ligeramente mayor, aunque haya tenido un sobrepotencial mayor.

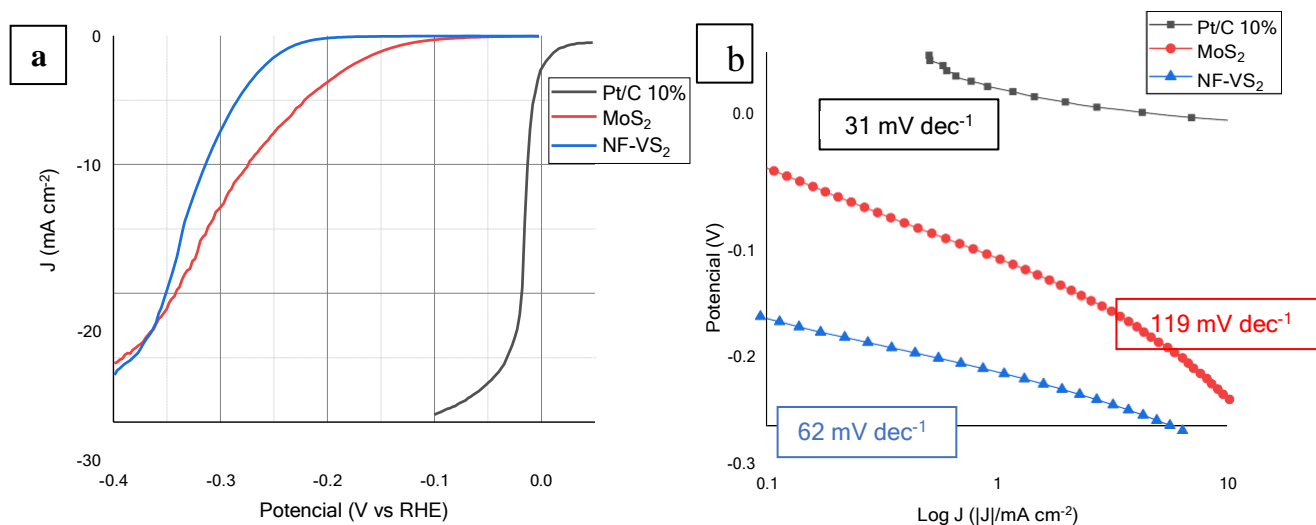


Figura 2. *a* Voltamperometría lineal, diferentes electrocatalizadores. *b* Pendientes de Tafel distintos electrocatalizadores

También se obtuvieron las pendientes de Tafel (Fig. 2b) para los distintos electrocatalizadores, utilizando la Ecuación 1. Esta, toma valores de 30 a 120 mV dec^{-1} . Pendientes bajas, se asocian a una mejor transferencia del potencial hacia la energía de activación, y por ende se incrementa la velocidad de reacción. Pendientes por encima del rango antes mencionado, se deben a factores externos a la transferencia electrónica, con la formación de óxidos o barreras extras del sistema [6].

$$\eta = a + b \log i \quad \text{Ecuación 1}$$

En la Tabla I, se tanto las pendientes de Tafel encontradas para cada material evaluado. Como se mencionó anteriormente pendientes de Tafel menores están asociadas a mejores transferencias de cargas, siendo el mejor catalizador el Pt, después el NF-VS₂ y por último el MoS₂.

Elemento	Pt/C 10%	MoS ₂	NF-VS ₂
Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)	31	119	62

Tabla I. Pendientes de Tafel de los electrocatalizadores evaluados

4. CONCLUSIONES

Después de realizar el análisis de diferentes electrocatalizadores utilizando; las LSV en la zona de evolución de hidrógeno, el sobrepotencial requerido para alcanzar 10 mA cm⁻² y las pendientes de Tafel, se observa que el Pt/C 10% tiene un rendimiento superior al de sus competidores en los tres parámetros. Por otro lado, el NF-VS₂, mostró un rendimiento considerable, debido a su superior transferencia de carga con respecto al MoS₂, ya que, aunque presenta un sobrepotencial mayor al del otro TMDC, alcanza la misma densidad de corriente máxima en un rango de potencial menor.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Instituto Politécnico Nacional por financiamientos, espacios y equipos proveídos que son fundamentales para el desarrollo del proyecto.

Se agradece al CONACYT, por el apoyo al proyecto CB A1-S-15770.

Los autores también externan su gratitud al Instituto Mexicano del Petróleo por apoyar con algunas caracterizaciones fisicoquímicas necesarias para el desarrollo de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Kayfeci, A. Keçebaş, and M. Bayat, *Hydrogen production*, Solar Hydrogen Production, Elsevier, 2019, pp. 45-83. doi: 10.1016/B978-0-12-814853-2.00003-5.
- [2] Y. Qu *et al.*, *Ultra-high electrocatalytic activity of VS₂ nanoflowers for efficient hydrogen evolution reaction*, J. Mater. Chem. A, vol. 5, n.º 29, pp. 15080-15086, 2017, doi: 10.1039/C7TA03172F.
- [3] A. Londono-Calderon, C. A. Campos-Roldan, R. G. González-Huerta, M. L. Hernandez-Pichardo, P. del Angel, and M. J. Yacamán, *Influence of the architecture of Au Ag Pt nanoparticles on the electrocatalytic activity for hydrogen evolution reaction*, International Journal of Hydrogen Energy, vol. 42, n.º 51, pp. 30208-30215, dic. 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.08.042.
- [4] S. A. Patil, I. Rabani, S. Hussain, Y. S. Seo, N. K. Shrestha, H. Im and H. Kim, *A Facile Design of Solution-Phase Based VS₂ Multifunctional Electrode for Green Energy Harvesting and Storage*, Nanomaterials, vol. 12, n.º 3, p. 339, ene. 2022, doi: 10.3390/nano12030339.
- [5] J. Xu, B. Yu, H. Zhao, S. Cao, L. Song, K. Xing, R. Zhou, and X. Lu, *Oxygen-Doped VS₄ Microspheres with Abundant Sulfur Vacancies as a Superior Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction*, ACS Sustainable Chem. Eng., vol. 8, n.º 39, pp. 15055-15064, oct. 2020, doi: 10.1021/acssuschemeng.0c06337.
- [6] M. W. Breiter, *Reaction mechanisms of the H₂ oxidation/evolution reaction*, Handbook of Fuel Cells, W. Vielstich, A. Lamm, H. A. Gasteiger, y H. Yokokawa, Eds. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2010, p. f204027. doi: 10.1002/9780470974001.f204027.

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALUMINIO A PARTIR DE LA MEZCLA EUTÉCTICA CLORURO DE COLINA/UREA

G. Vidal García^{1,2*}, J. Aldana González¹, M. Teutli León², M. Palomar Pardavé¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Materiales, Av. San Pablo 180,
Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

²Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería, C.U. Blvd. Valsequillo y
Av. San Claudio S/N, Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla, México.

E-mail: al2191801566@azc.uam.mx

RESUMEN

En este trabajo se estudió la nucleación y crecimiento electroquímico de Al sobre un electrodo de carbón vítreo (GCE) a partir de una sal de AlCl_3 disuelta en un disolvente eutéctico profundo (DES) elaborado con cloruro de colina/urea (ChCl/U) 1:2 a distintas temperaturas. La evaluación electroquímica se realizó con voltamperometrías cíclicas (VCs) y cronoamperometrías (CAs) para identificar la influencia de la temperatura sobre el mecanismo y la cinética de nucleación electroquímica de Al a partir de modelos teóricos.

792

Palabras Clave: Al, disolvente eutéctico profundo, temperatura, nucleación.

1. INTRODUCCIÓN

En la deposición electroquímica de metales se han utilizado diversos electrolitos, los acuosos limitan el proceso de electrodeposición debido a la reacción de evolución de hidrógeno, dando lugar a la formación de depósitos frágiles y porosos[1], en cambio, los DES (Disolventes Eutécticos Profundos por sus siglas en inglés) al ser mezclas no acuosas dan lugar a la formación de depósitos más homogéneos, p. ej. el DES de cloruro de colina/urea ha permitido estimar parámetros cinéticos como frecuencia de nucleación y densidad numérica de sitios activos para metales como Fe[2], Ni[3], Cr[4], entre otros, pero estos trabajos no se han centrado en analizar el efecto de variar la temperatura sobre el mecanismo y la cinética de nucleación electroquímica de metales.

De acuerdo a Natter y Hempelmann [1], el uso de medios acuosos para electrodepositar Al es restringido ya que su potencial estándar de reducción es más alto en comparación con el hidrógeno. Por lo tanto, en la deposición electroquímica de Al es común utilizar electrolitos no acuosos como 1-butil-3-metilimidazol, que en combinación con AlCl_3 se ha empleado para electrodepositar Al sobre sustratos de Al, Au [5], Ag [6] y acero inoxidable [7].

Actualmente, son pocas las publicaciones donde se ha profundizado el mecanismo y la cinética de nucleación de Al en medios no acuosos, Jiang et al. [8] realizaron transitorios de corriente para diferenciar entre nucleación instantánea y progresiva en 1-butil-3-metilimidazol/ AlCl_3 . Mientras que Lee [9] y Rodríguez [10] estimaron parámetros cinéticos a partir de la electrodeposición de Al en 1-butil-3-metilimidazol y cloruro de colina/urea, respectivamente.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación del DES

El DES se elaboró a partir de la combinación de cloruro de colina y urea (ChCl/U) en una relación molar 1:2, esta mezcla se mantuvo en agitación constante a 70 °C por 12 h, hasta alcanzar el estado líquido. Por otro lado, el DES de Al(III) 50 mM utilizado para la electrodeposición se elaboró adicionando AlCl_3 al DES previamente preparado.

2.2. Celda electroquímica

La celda electroquímica consistió de un electrodo de trabajo de carbón vítreo (GCE), una barra de grafito como electrodo auxiliar y un alambre de plata como pseudoreferencia. La electrodeposición Al(III) se realizó con un potenciostato-galvanostato PAR 263A-1 equipado con el software PoweSuit 2.56 para controlar los experimentos. El mecanismo y la cinética de nucleación a distintas temperaturas se estudió con voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 representa una familia de VCs para la electrodeposición de Al sobre GCE en DES ChCl/U a distintas temperaturas. En el barrido catódico es notorio que al incrementar la temperatura la densidad de corriente del pico catódico (j_{cp}) crece, dicho pico representa al proceso de reducción iones de Al(III) disueltos en el electrolito y después depositados en GCE, es decir, $\text{Al(III)}_{\text{DES}} + 3e^- = \text{Al(0)}_{\text{GCE}}$; además, es observable que el potencial de electrodeposición de Al se vuelve menos negativo conforme aumenta la temperatura. No obstante, en el barrido anódico no se aprecia ningún pico asociado con la oxidación del Al, ya que el $\text{Al(0)}_{\text{GCE}}$ se pasiva dando como resultado la formación de $\text{Al(OH)}_{3(s)}$, esto se debe a la reducción de agua residual en el DES sobre el depósito de Al [11].

En la Figura 2 se presenta una familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente (CAs) para la electrodeposición de Al a -1.65 V y diferentes temperaturas. Aquí se muestra que en todas las gráficas $j-t$ presentan características de una nucleación 3D controlada por difusión y crecimiento de nuevas fases en GCE a partir de un DES con agua residual, proceso ha sido descrito con anterioridad en [2], [3], [4], [10] y [11]. Del análisis de los datos experimentales mostrados en esta figura fue posible estimar parámetros como coeficiente de difusión (D) y frecuencia de nucleación (A), cuyos valores se muestran a detalle en la referencia [11], la cual corresponde a una publicación derivada de los resultados mostrados en este documento.

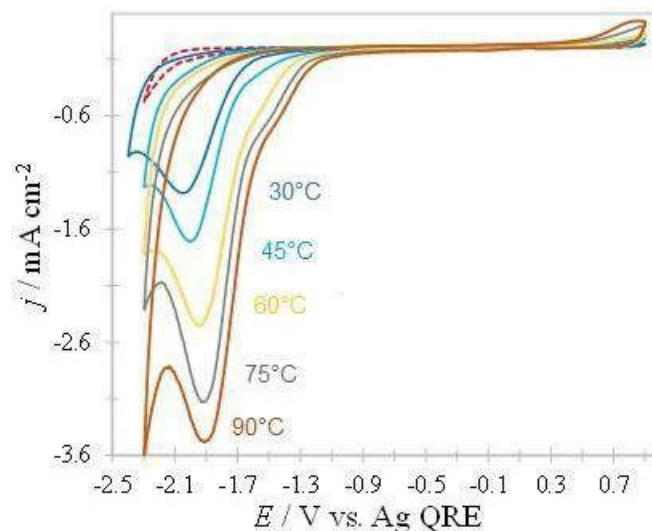


Figura 1. VCs del sistema GCE / 50 mM Al(III) en el DES (ChCl/U) a diferentes temperaturas. El barrido de potencial inició en +0.84 V en dirección catódica a 50 mV s^{-1} . La línea punteada representa el DES en ausencia de Al(III) [11].

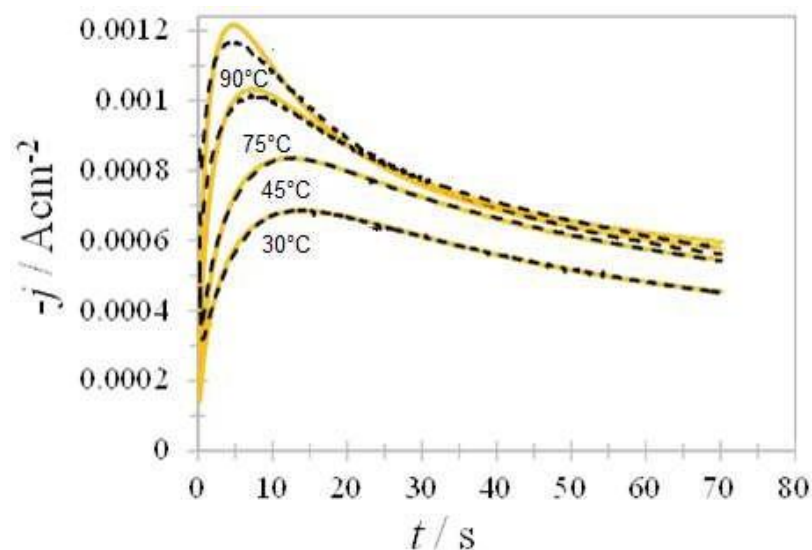


Figura 2. CAs del sistema GCE / 50 mM Al(III) en el DES (ChCl/U) a -1.65 V y diferentes temperaturas. Las líneas amarillas representan datos experimentales de la electrodeposición de Al(III) y las punteadas su correspondiente ajuste teórico [11].

4. CONCLUSIONES

Al efectuar la electrodeposición de Al se pudo identificar que el aumento de la temperatura favorece la termodinámica y cinética del proceso $\text{Al(III)}_{\text{DES}} + 3\text{e}^- = \text{Al(0)}_{\text{GCE}}$. Adicionalmente, a

partir de las gráficas $j-t$ se demostró que la electrodeposición de Al es un proceso de nucleación 3D controlado por difusión y con crecimiento de nuevas fases.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación, así como a la UAM-A y a la BUAP por las facilidades otorgadas en uso de equipos y materiales.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Natter, R. Hempelmann, *Zeitschrift für physikalische Chemie*, **222**, 319 (2008).
- [2] T. Le Manh, E. M. Arce, I. Mejía, E. Clemente, W. Sánchez, J. Aldana, L. Lartundo, M. Romero, M. Palomar, *The Electrochemical Society*, **165**, D808 (2018).
- [3] J. Aldana, M. Romero, J. Robles, P. Morales, E. Palacios, M. T. Silva, J. Mostany, M. Palomar, *Electrochimica Acta*, **276**, 417 (2018).
- [4] I. Mejía, J. Aldana, T. Le Manh, M. Romero, E. M. Arce-Estrada, I. Campos, M. Palomar-Pardavé, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**(9), D393 (2018).
- [5] G. Chen, *Separation and purification Technology*, **38**(1), 11-41 (2004).
- [6] L. D. Rafailović, C. Gammer, C. Ebner, C. Rentenberger, A. Z. Jovanović, I. A. Pašti, N. V. Skorodumova, H. P. Karnthaler, *Science advances*, **5**(10), eaax3894 (2019).
- [7] G. Yue, S. Zhang, Y. Zhu, X. Lu, S. Li, Z. Li, *AIChE journal*, **55**(3), 783 (2009).
- [8] T. Jiang, M. C. Brym, G. Dubé, *Surface and Coatings Technology*, **201**(1-2), 1 (2006).
- [9] J. J. Lee, B. Miller, X. Shi, R. Kalish, K. A. Wheeler, *Journal of The Electrochemical Society*, **147**(9), 3370 (2000).
- [10] E. Rodríguez, T. Le Manh, C. E. Guinto, M. Romero-Romo, I. Mejía-Caballero, P. Morales, E. Palacios, M. T. Ramírez, M. Palomar, *Journal of The Electrochemical Society*, **166**(1), D3035 (2019).
- [11] G. Vidal, C. E. Guinto, I. Garcia, E. Rodriguez, P. Morale, M. T. Ramirez, M. Romero, M. Palomar, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, **32**(3), 1050 (2022).

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA SOBRE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE ALEACION NI-CO BAJO LA APLICACIÓN DE UN CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO.

D. Hernández-Perez¹, J. Aldana-González¹, W. Sánchez-Ortiz², M. Romero-Romo¹, E.M.
Arce-Estrada³, M. Palomar-Pardavé¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180
Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México.

² Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N, 55210 Ecatepec de Morelos,
Méx.

³ Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias
Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Ed. /, C.P. 07638, Ciudad de México.

E-mail: jiag@azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se electrodepositó de níquel-cobalto sobre un electrodo de carbón vítreo empleando un disolvente eutéctico profundo (DES) conformado por cloruro de colina y urea con una relación molar 1:2 como electrolito soporte. Esto se realizó aplicando un campo magnético constante externo con un valor de 1.8×10^{-3} T generado por una bobina. La reducción electroquímica Ni-Co se realizaron con las condiciones de 50 mM de NiCl_2 y CoCl_2 , empleando las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría a las temperaturas de 70, 60 y 50 °C. Se realizó el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente a diferentes potenciales de reducción para los sistema bimetalico Ni-Co mediante modelos físico-matemáticos que nos indican que la nucleación de Ni-Co que involucra la nucleación y crecimiento 3D, así como la aparición de fases bimetalicas obteneiendo parámetros como: coeficiente de difusión, D, la frecuencia de nucleación, A, y la densidad numérica de sitios activos de nucleación, N_0 . A partir de la caracterización de los electrodepositos formados por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de Rayos X (EDS), se encontró que los núcleos formados estaban constituidos una aleación Ni-Co.

Palabras Clave: Campo magnético, DES, Aleación, Cobalto.

1. INTRODUCCIÓN

El níquel (Ni) y cobalto (Co) son dos elementos que tiene múltiples aplicaciones, como lo pueden ser en superaleaciones, piezas que requieran buena resistencia a altas temperaturas y donde requieran aplicaciones magnéticas, así como el recubrimiento de piezas sometidas a ambientes propensos donde ocurra corrosión (oxidación). El Ni como elemento de aleación proporciona buena resistencia a la corrosión. Además, forma aleaciones de soluciones sólidas tenaces y dúctiles. Como ya se conoce aproximadamente 60% de la producción de Ni es utilizado en acerosinoxidables [1, 2].

Las aleaciones de Ni-Co se han estudiado extensamente para aplicaciones magnéticas, especialmente en tecnología de microsistemas para la fabricación de sensores, acumuladores e inductores. Las investigaciones sobre aleaciones de Ni-Co electrodepositadas han indicado que sus propiedades dependen en gran medida del contenido de Co, esto se controla por parámetros experimentales, como: la composición del electrolito, pH, la densidad de corriente, la temperatura y la velocidad de agitación [3].

Los electrodepósitos de Ni-Co debido a su mayor tenacidad, resistencia y resistencia al desgaste son reemplazan a los depósitos de Ni convencionales. Estas propiedades mejoradas surgen del papel del Co en el refinamiento de la microestructura y en la disminución de la necesidad de agregar refinadores de granos. Recientemente, los métodos electroquímicos como la VC y EIS se utilizaron con éxito como técnicas para investigar el efecto de los aditivos en el proceso de electrodeposición [4].

Las investigaciones previas de la electrodeposición de Ni con o sin campo magnético muestran que las morfologías de los depósitos de Ni obtenidos sin y con campo magnético orientado perpendicularmente son ásperas, con una estructura de Ni agrupada claramente visible. Por otro lado, los depósitos de Ni obtenidos bajo el campo magnético de orientación paralela tienen una estructura dendrítica muy desarrollada. El mayor efecto sobre el transporte de masa por convección del electrólito se realizó cuando el campo magnético se aplica perpendicularmente a la dirección del flujo iónico [5].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación del dosilvente

DES se preparó a partir de una mezcla de cloruro de colina en una relación molar 1:2, pesado en una balanza analítica. La mezcla eutéctica se sometió a agitación magnética a 90 °C durante 12 h hasta obtener un fluido homogéneo. Se prepararon cloruro de cobalto (CoCl_2) y cloruro de níquel (NiCl_2) grado reactivo en una solución de concentración molar 50 mM que se agregó al DES y se dejó en agitación durante 12 h hasta la disolución completa de los electrolitos.

2.2. Técnicas electroquímicas

Se instaló una celda electroquímica típica de tres electrodos usando un vaso de precipitados de 100 ml, con lo siguiente: carbón vítreo como trabajo, un alambre de plata como electrodo de cuasi-referencia (Ag QRE) y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Se utilizaron voltametría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA) para estudiar electroquímicamente ambas especies de metales a temperaturas de 70, 60 y 50°C con las mismas condiciones de concentración y campo magnético constante.

2.3. Caracterización

La caracterización de los electrodeósitos de Ni-Co se realizó mediante SEM y EDS para observar la morfología de las partículas electrodepositadas sobre la superficie del carbón vítreo y el análisis elemental se realizó mediante el método de dispersión de energía.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la comparación de voltamperometrías cíclicas de un sistema Ni-Co en el DES aplicando un campo magnético constante en una ventana de potencial de -1.25 a -0.2 V, en la zona

de reducción se puede observar un incremento en la corriente para una temperatura de 70°C disminuyendo para el caso de 60 y 50°C respectivamente, esto se realizo bajo las mismas condiciones de concentracion, velocidad de barrido y campo magnético. Se puede observar un amumento en la respuesta de la corriente relacionado con el aumento de la temperatura utilizada.

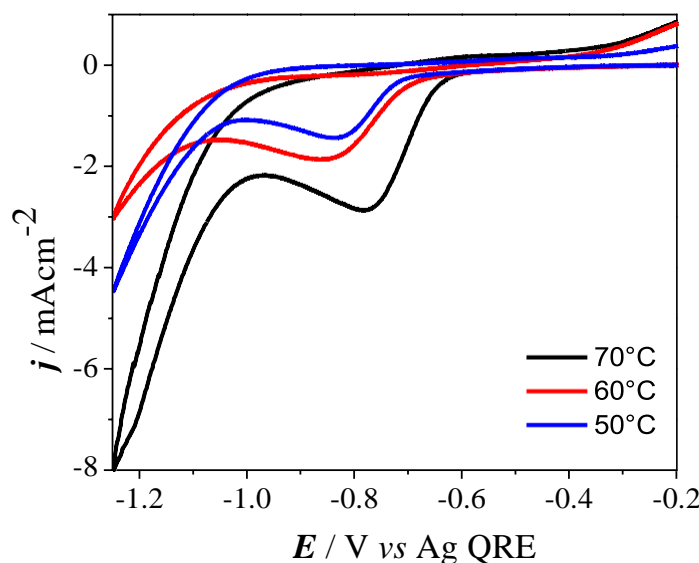


Figura 1. Influencia de la temperatura sobre las voltamperometrías cíclicas en 50 mM de NiCl_2 , 50 mM CoCl_2 y ChCl : U en una relación molar 1:2, a temperaturas de 50, 60 y 70 °C como se indica en la figura, y una velocidad de barrido a 20 mVs^{-1} .

En la Figura 2 se muestra las familias de transitorios potenciostaticos de corriente de los sistemas GCE/ Ni-Co obtenidos en la región de reducción a diferentes potenciales para la aleación Ni-Co sobre el electrodo de carbono vítreo (GCE), a una concentración de 50 mM y temperaturas de 70, 60 y 50°C para un tiempo de aplicación de potencial de 60 segundos aplicando un campo magnético constante.

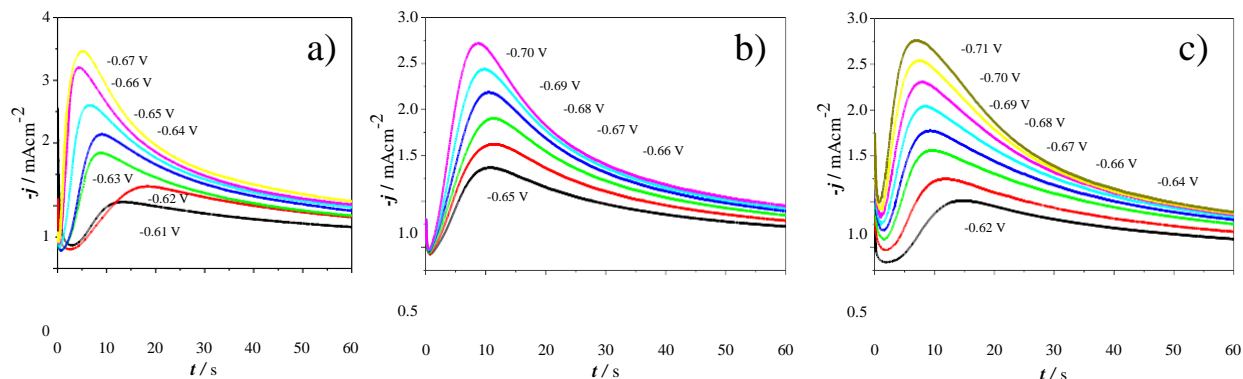


Figura 2. Familias de transitorios potenciostaticos de corriente para el sistema GCE/ Ni-Co a una concentración de 50 mM en el DES ChCl/ U con un campo magnético constante a temperaturas de a) 70, b) 60 y c) 50°C a difentes potenciales de reducción.

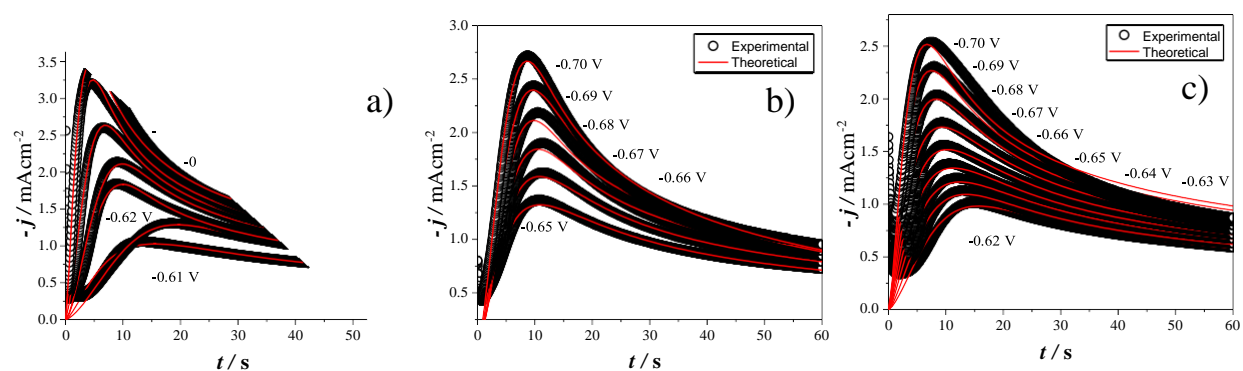


Figura 3. Familias de transitorios potenciostaticos de corriente para el sistema GCE/ Ni-Co a una concentración de 50 mM en el DES ChCl/ U con un campo magnético constante a temperaturas de a) 70, b) 60 y c) 50°C a difentes potenciales de reducción (línea discontinua) y los ajustes teóricos (línea roja).

Para realizar el estudio de los transitorios de densidad de corriente potenciostáticos fueron analizados mediante el modelo teórico descrito por Diaz-Morales [6] que describe los núcleos de la aleación bimetálica de ambos componentes:

$$j_{3D}(t) = P_3 t^{-1/2} \theta(t) \quad (1)$$

Donde

$$\theta(t) = (1 - \exp(-P \left(1 - \frac{1 - \exp(-At)}{4}\right))) \quad (2)$$

$$P_3 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (3)$$

$$P = \frac{N}{4} \frac{\pi k D^{1/2} D^{1/2}}{a w} \quad (4)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (5)$$

Donde F es la constante de Faraday. En este caso A es la frecuencia de nucleación de la aleación de Ni-Co y N_0 es la densidad de sitios activos de nucleación de la aleación Ni-Co en la superficie del electrodo.

Las tablas 1,2 y 3 muestran los parámetros obtenidos utilizando el modelo teórico anteriormente descrito, La frecuencia de nucleación A , $P4$ relacionado con la densidad de sitios activos de nucleación y $P3$ relacionado con los coeficientes de difusión de cada uno de los componentes de la aleación bimetálica de níquel y cobalto.

Tabla 1. Parámetros cinéticos de los ajustes teóricos del sistema Ni-Co con la aplicación del campo magnético externo, mostrado en la Figura 3 a 70°C, utilizando la Ec. 1.

-E / V	A / s⁻¹	P3 / mAcm⁻²s^{1/2}	P4 / s⁻¹
0.61	0.231 ± 0.040	4.670 ± 0.425	0.156 ± 0.024
0.62	0.010 ± 0.006	6.314 ± 0.021	1.244 ± 0.764
0.63	0.030 ± 0.005	6.493 ± 0.008	1.362 ± 0.018
0.64	0.044 ± 0.005	7.345 ± 0.009	1.526 ± 0.022
0.65	0.060 ± 0.007	7.769 ± 0.007	1.756 ± 0.199
0.66	0.300 ± 0.013	8.168 ± 0.008	0.912 ± 0.031
0.67	0.544 ± 0.020	8.789 ± 0.011	0.661 ± 0.015

Tabla 2. Parámetros cinéticos de los ajustes teóricos del sistema Ni-Co con la aplicación del campo magnético externo, mostrado en la Figura 3 a 60°C, utilizando la Ec. 1.

-E / V	A / s⁻¹	P3 / mAcm⁻²s^{1/2}	P4 / s⁻¹
0.65	0.337 ± 0.019	5.090 ± 0.015	0.220 ± 0.009
0.65	0.195 ± 0.011	6.126 ± 0.013	0.302 ± 0.012
0.67	0.079 ± 0.001	6.777 ± 0.015	0.630 ± 0.007
0.67	0.001 ± 0.001	7.329 ± 0.016	30.309 ± 0.768
0.69	0.014 ± 0.001	9.526 ± 0.015	3.246 ± 0.08
0.70	0.001 ± 0.011	10.055 ± 0.017	109.86 ± 0.011

Tabla 3. Parámetros cinéticos de los ajustes teóricos del sistema Ni-Co con la aplicación del campo magnético externo, mostrado en la Figura 3 a 50°C, utilizando la Ec. 1.

-E / V	A / s⁻¹	P3 / mAcm⁻²s^{1/2}	P4 / s⁻¹
0.62	0.101 ± 0.041	4.435 ± 0.015	0.156 ± 0.007
0.63	0.154 ± 0.045	4.588 ± 0.020	1.244 ± 0.008
0.64	0.268 ± 0.015	5.177 ± 0.011	1.362 ± 0.011
0.65	0.336 ± 0.011	5.525 ± 0.011	1.526 ± 0.004
0.66	0.377 ± 0.009	5.961 ± 0.015	1.756 ± 0.111
0.67	0.375 ± 0.011	6.442 ± 0.007	0.912 ± 0.026
0.68	0.335 ± 0.254	6.881 ± 0.009	0.661 ± 0.058
0.69	0.292 ± 0.009	7.294 ± 0.006	0.912 ± 0.156
0.70	0.289 ± 0.011	7.615 ± 0.012	0.661 ± 0.009

Para estudiar la influencia del campo magnético sobre electrodeposición de Ni-Co sobre carbón vítreo se realizó un estudio de SEM y EDS para observar la morfología de las partículas depositadas, así como la composición del sustrato y corroborar la presencia de la formación de fases bimetálicas con un pulso de potencial constante de -0.77 V durante 240s.

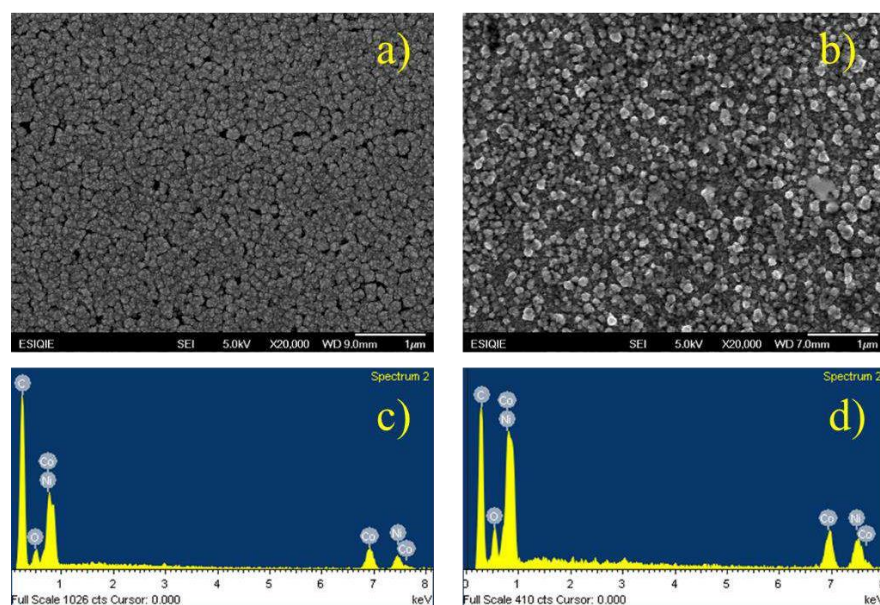


Figura 4. Imágenes SEM de a) Ni-Co y b) Ni-Co bajo la influencia de un campo magnético externo magnético en la superficie del GCE después de la deposición potenciostática del DES aplicando un paso potencial de -0.77 V, 70 °C durante 240 s, junto con su correspondiente análisis EDS: (c) y (d), respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Se electrodepositó Ni-Co en un electrodo de carbón vítreo a partir de un disolvente eutéctico profundo compuesto de cloruro de colina: urea con una relación molar 1:2.

Se encontró que al aplicar un campo magnético externo constante con la ayuda de una fuente de poder se tenía una modificación sobre las curvas obtenidas con voltamperometría y cronoamperometría. Al realizar la comparación de la influencia de la temperatura con las mismas condiciones de campo magnético y concentración se obtuvieron mayores valores de parámetros cinéticos, relacionados con densidad numérica de sitios activos, frecuencia de nucleación y coeficiente de difusión.

Se emplearon modelos físico-matemáticos para describir los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente con la finalidad de obtener parámetros cinéticos del proceso de formación de partículas de la aleación bimetálica Ni-Co en el DES.

Al realizar el análisis del SEM y EDS, se encontró que la aplicación del campo magnético sobre el electrodeósito de Ni-Co tenía como consecuencia una modificación en la morfología de las partículas depositadas esto debido a una orientación preferencial de las mismas al imponerse el campo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] *Introducción a la metalurgia física*, segunda edición, H. Sydney Avner, 1988, pág. 503.
- [2] *Superaleaciones*, Ing., J. C. Fernández, M.I. Felipe, D. del Castillo, UNAM, 2015.
- [3] *Corrosion resistance and microstructure of electrodeposited nickel-cobalt alloy coatings*, M. Srivastava, V. Ezhil Selvi, V. K. William Grips, K. S. Rajam, Volumen 201, 2016.

- [4] M. Zamani, A. Amadeh, S. M. Lari Baghal. *Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni–Co alloy*. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 26(2016) 484–491.
- [5] O. Yu. Gorobets, V. Yu. Gorobets, Dmytro O. Derecha, and O. M. Brukva, *Nickel Electrodeposition under Influence of Constant Homogeneous and High-Gradient Magnetic Field* (2008) 3373-3375.
- [6] Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker, *Current transient study of the kinetics of nucleation and diffusion-controlled growth of bimetallic phases*. J. Solid. State Electrochem. 17 (2013) 345–351.

CINÉTICA Y NUCLEACIÓN DE SELENIO UTILIZANDO UNDISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

D. Flores-Manzano¹, J. Aldana-González¹, D. Hernández-Pérez¹, P. Morales-Gil²,
E.M. Arce-Estrada³, M. T. Ramírez-Silva⁴, Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional. ESIQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, C.P. 07738 CDMX, México.

³Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CP 07730, CDMX, México.

⁴Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Departamento de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 CDMX, México.

e-mail: jiag@azc.uam.mx

RESUMEN

Se sintetizaron nanotubos de dióxido de titanio (NTs de TiO₂) por anodizado electroquímico y sobre éstos se realizaron electrodepositos de nanopartículas de Ag utilizando la nueva generación de líquidos iónicos llamados disolventes eutécticos profundos (DES, Deep Eutectic Solvents), que en conjunto con los correspondientes precursores de Ag se formó el electrolito, para utilizar con ellos las técnicas electroquímicas, como la cronoamperometría.

Los cronoamperogramas y los resultados de caracterizaciones como: difractogramas, micrografías y espectrogramas, revelan el electrodeposito de Ag sobre los NTs de TiO₂. A partir del análisis potencioestático fue posible establecer que el mecanismo de electrodeposición de Ag, en este medio, se da a través de la presencia simultánea de una adsorción-desorción tipo Langmuir y un proceso de nucleación 3D controlado por difusión.

Palabras Clave: Se, Electrodeposito, Disolvente Eutéctico Profundo, Nucleación y crecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

La demanda de producción de selenio de tan alta calidad ha aumentado un gran interés en una posible vía electroquímica de producción de este elemento. Los métodos electroquímicos de electrodeposición son relativamente económicos y fáciles de realizar. Entre una variedad de técnicas, las electroquímicas son las únicas técnicas que pueden usarse para la deposición de películas sobre superficies grandes e irregulares [1].

La electrodeposición de selenio en solución acuosa depende de varios factores como la sensibilidad del sustrato al precursor y la deposición de bajo potencial. En la electroquímica de Se^{4+} , que generalmente procede paso a paso a Se^0 y Se^{2-} también se complica por absorción y reacciones químicas homogéneas [2].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Se preparo un disolvente eutéctico profundo (DES) constituido por cloruro de colina: etilenglicol (ChCl: Etilenglicol) con una relación molar 1:2, conteniendo dióxido de selenio (SeO_2) a 50 mM. Se realizo el estudio de la cinética de la electrodeposición de Selenio sobre un electrodo de carbón vitreo mediante técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría a temperaturas de 25, 60°C. Se realizo SEM Y EDS para obtener la morfología y composición del electrodepósito de Se.

807

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se puede mostrar el estudio mediante la técnica de voltamperometría cíclica se realizó en una ventana de potencial de -1.5 a 1 V a velocidades de 20 a 60 mVs⁻¹ donde se observan la formación de 2 picos relacionados con procesos de reducción de Se(IV) ..

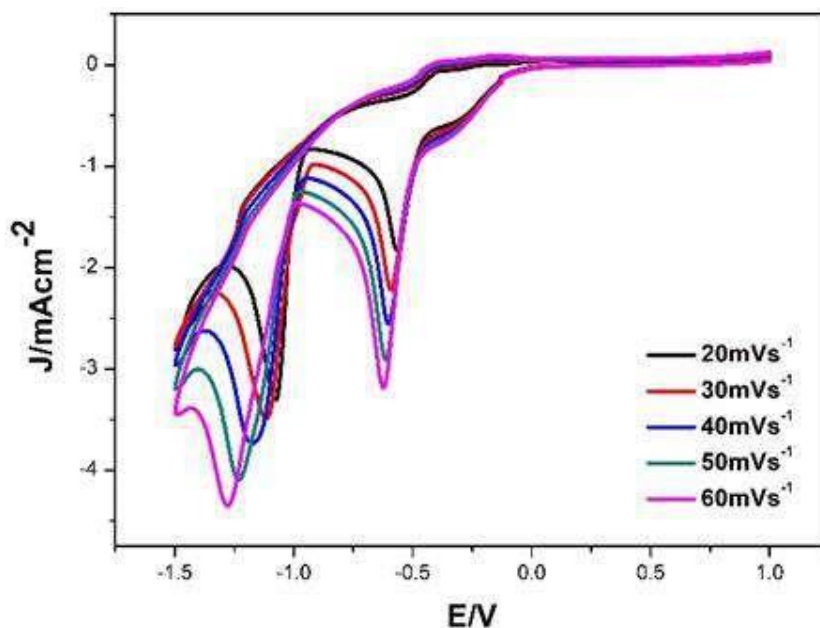


Figura 1 Estudio de la velocidad de barrido sobre la voltamperometría cíclica en el sistema ChCl: Etilenglicol (ethaline) a 60°C con 50 mM de SeO₂ sobre un electrodo de carbón vítreo.

La Figura 2 muestra una familia de transitorios potencioestáticos de corriente obtenidos durante el electrodeposito de selenio sobre carbono vítreo, a partir del DES ethaline los cuales muestran las características de proceso de formación electroquímica de fase cuando esta ocurre mediante nucleación múltiple con crecimiento tridimensional limitado por la difusión [3,4].

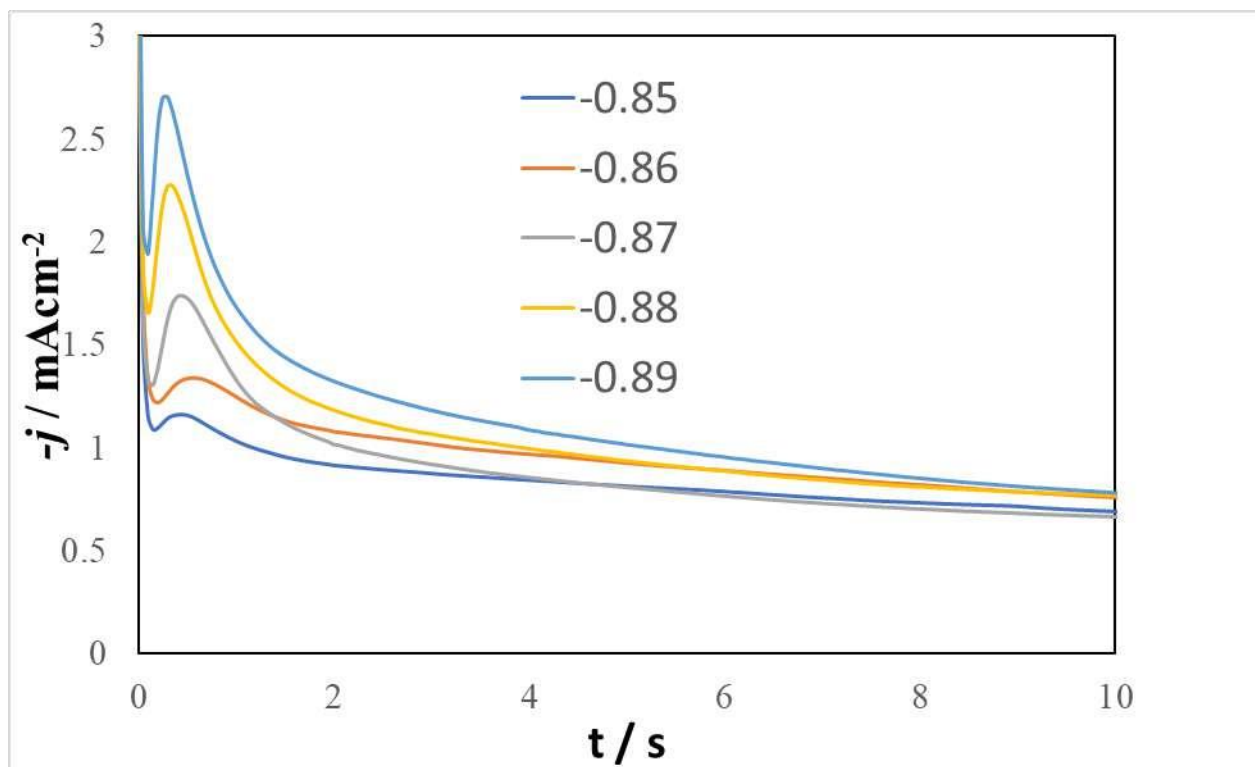


Figura 2 Cronoamperogramas experimentales obtenidas a los diferentes potenciales indicados en la figura en V, en el sistema carbono vítreo / 50 mM de SeO_2 en ChCl : Etilenglicol a 60°C .

Observando la forma de los transitorios de la figura 1 se procede a un ajuste no lineal mediante el modelo de Scharifker-Mostany [3] modificado con un proceso previo de adsorción [4] y la reducción simultánea de el agua residual presente en el DES, ver ecuación (4) en referencia [5].

En la Figura 3, se presentan imágenes obtenidas mediante MEB y su respectivo espectro EDX, de la superficie del electrodo carbono vítreo después de haber sido sumergido en una disolución 50 mM de SeO_4 en etilenglicol y haber impuesto un potencial de -0.87 V vs Ag QRE durante 10 s a 60°C . Esta figura muestra claramente la formación de nanopartículas cuasi-esféricas de selenio sobre el electrodo de carbono vítreo. El análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente, j - t , obtenidos durante la formación de las AgNPs permitió caracterizar el mecanismo y la cinética de nucleación de estas nanopartículas.

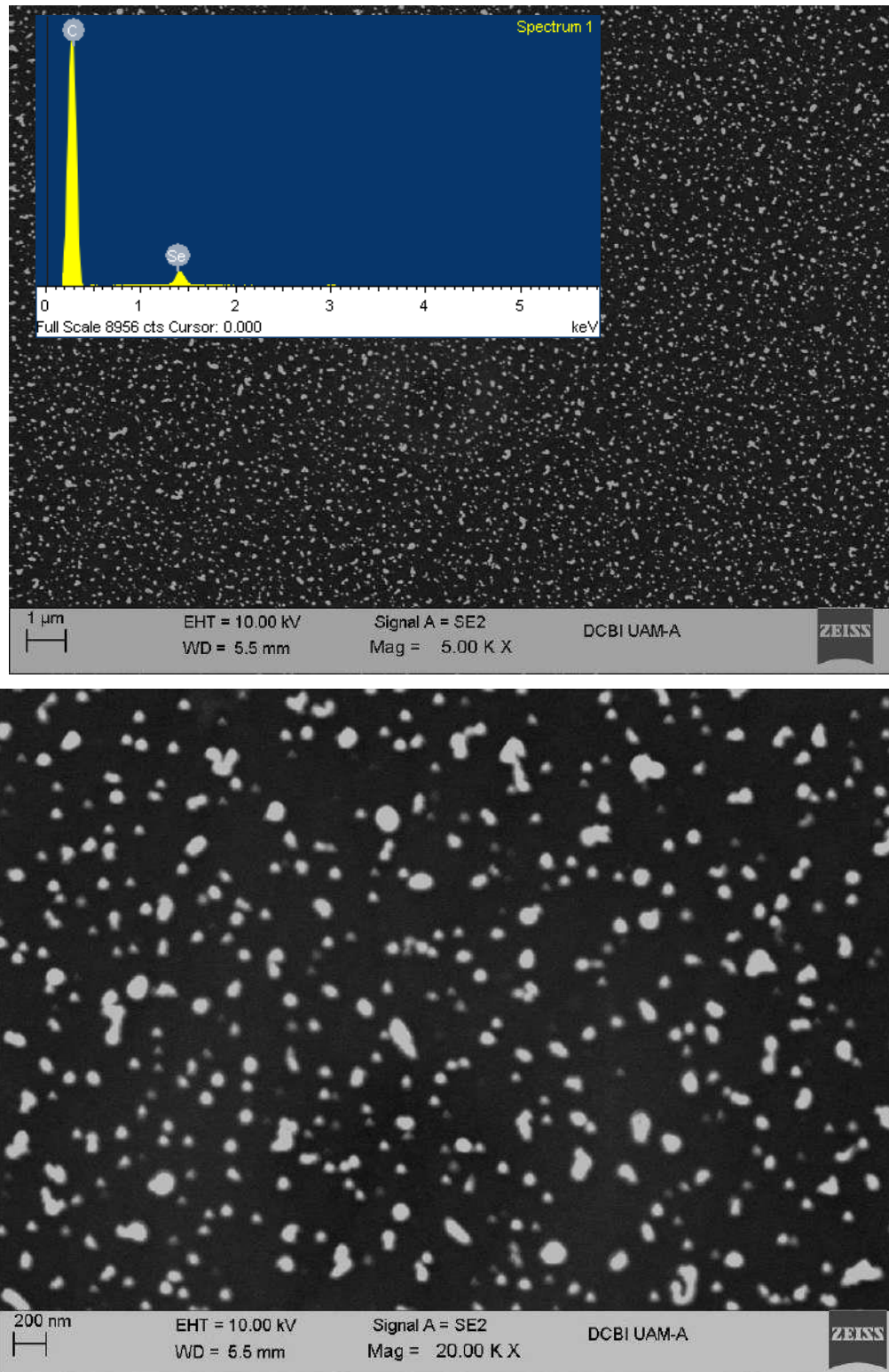


Figura 3 Imágenes SEM obtenidas en la superficie de carbono vítreo electrodepositada con Se a dos diferentes aumentos 5-0 y 20. kX así como el corresponde espectro EDX.

4. CONCLUSIONES

Se determinó el mecanismo y la cinética de nucleación electroquímica de selenio sobre un electrodo de carbón vítreo a partir de un disolvente eutéctico profundo usando técnicas electroquímicas

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACyT por el proyecto 258487 y SEP-PRODEP por la RedNIQAE. PMG, EMAE, MTRS, MRR, y MPP agradecen al SNI por la distinción de su membresía. MTRS agradece a la DCBI de la UAMI por el periodo sabático otorgado.

6. REFERENCIAS

- [1] B. Maranowski, M. Strawski, W. Osowiecki, and M. Szklarczyk. *J. Electroanal. Chem.*, **752**, 54 (2015).
- [2] K. Kołczyk, R. Kowalik, K. Mech, and P. Zabiński. *Key Eng. Mater.* **682**, 189 (2016).
- [3] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **177**, **13** (1984).
- [4] M. Palomar-Pardavé, et al. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3545 (2000).
- [5] Thuy-Linh Phi, Son Tang Nguyen, Nguyen Van Hieu, Manuel Palomar-Pardavé, Perla Morales-Gil, and Tu Le Manh. *Inorg. Chem.* **61**, 5099 (2022).

ANÁLISIS DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE Pd-Co SOBRECARBONO VÍTREO A PARTIR DE ETHALINE CON EL MODELO TEÓRICO DE FASES BIMETÁLICAS

M. Landa Castro¹, V. D. García Santana¹, M.G. Montes de Oca-Yemha¹,
M. A. Romero Romo¹, M. Palomar Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área
Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX,
México.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente proyecto se estudió el proceso de electrodeposición bimetálica Pd-Co sobre carbono vítreo empleando un disolvente eutéctico profundo (DES) constituido por cloruro de colina y etilenglicol en condiciones de temperatura de 25°C. Se describe la metodología aplicada para el estudio electroquímico. Se utilizaron técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), donde se muestran los picos de reducción de la aleación, así como el intervalo de potencial y velocidades de barrido donde se demostró una respuesta satisfactoria de los depósitos. Además, se presentan mediante los modelos teóricos el tipo de nucleación de la aleación, así como el valor de su coeficiente de difusión, densidad numérica de sitios activos y frecuencia de nucleación. Finalmente, las conclusiones obtenidas comprueban que el DES es un medio óptimo que favorece a la electrodeposición de la aleación Pd-Co.

812

Palabras Clave: Pd-Co, Ethaline, Aleación, Fases Bimetálicas.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe bastante interés por parte de las industrias de mejorar e innovar sus procesos de fabricación, así como diversificar los productos resultantes con el fin de que sean más eficientes, económicos y sustentables. La nanotecnología es una de las áreas con una amplia gama de materiales, procesos de fabricación y tecnologías que se usan para crear y mejorar muchos productos que se usan diariamente.

La electrodeposición es un proceso que permite obtener capas superficiales por lo general metálicas con grosores muy diversos, desde una película monometálica fina o con otros metales mediante la donación de electrones con el propósito de mejorar sus propiedades, tales como la resistencia eléctrica, la resistencia al desgaste, la resistencia a la corrosión o simplemente emplearse como decoración dando materiales de elevadas prestaciones y calidad [1, 2].

Este proceso conlleva una serie de etapas que implican el transporte de materia, transferencia de carga y la formación de nuevas estructuras cristalinas. Consiste en sumergir el electrodo del metal en un medio electrolítico induciendo la reducción de los iones positivos (cationes) mediante la aplicación de un potencial apropiado, posteriormente estos iones se transportan hacia la superficie del sustrato originándose un fenómeno de adsorción para formar una nueva fase compuesta por núcleos metálicos o bimetálicos [3].

Las nanopartículas que se forman durante la electrodeposición tienen un tamaño promedio de entre 1 a 100nm. [4, 5] Entre las aplicaciones más importantes de trabajar con nanopartículas se encuentran la fabricación de celdas de combustible, biosensores y catalizadores. Una de las principales ventajas por el cual este método se convierte en una alternativa óptima es que permite modificar la estructura y propiedades de las nanopartículas tales como el tamaño, espesor, composición y morfología considerando diversas variables experimentales inherentes al proceso entre las cuales destacan la densidad de corriente, el pH, la temperatura y la composición [1].

Por ello, el mecanismo de nucleación y crecimiento de los depósitos de esta aleación sobre un sustrato de carbono vítreo se puede describir mediante transitorios potencioestáticos de densidad de corriente ($j-t$) y determinar el valor de la frecuencia de nucleación (A), utilizando modelos matemáticos que explican estos fenómenos mediante modelos teóricos de fases bimetálicas.

En particular el modelo de **Scharifker-Hills** [6], permite identificar si un proceso es de tipo instantáneo o progresivo, además contempla el concepto de zonas de difusión planas.

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.9543 \frac{t_m}{t} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \frac{t}{t_m}\right) \right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = 1.2254 \frac{t_m}{t} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \frac{t^2}{t_m^2}\right) \right]^2 \quad (2)$$

Donde:

j_m = densidad de corriente máxima

t_m = tiempo en el que se alcanza la corriente máxima

Por otra parte, el modelo de **Heerman y Tarallo** [7], óptimo para el cálculo de los parámetros cinéticos de la electrodeposición de paladio que se basa en el concepto de zonas de difusión planas.

$$j(t) = zFDC_o \frac{1}{(\pi Dt)^{1/2}} \frac{\Phi}{\Theta} \left(1 - \exp[-\alpha N_o (\pi Dt)^{1/2} t^{1/2} \Theta] \right) \quad (3)$$

814

Donde:

z = número de electrones

D = coeficiente de difusión ($cm^2 s^{-1}$)

F = Constante de Faraday ($C mol^{-1}$)

C_o = concentración en masa de iones electrodepositantes ($mol cm^{-3}$)

t = tiempo (s)

N_o = densidad numérica de sitios activos para la nucleación de la aleación (cm^{-2})

A = frecuencia de nucleación del depósito de la aleación (s^{-1})

Φ = zonas de difusión

Θ = cobertura de la superficie

Además, la cinética de nucleación y el crecimiento de la aleación Pd-Co pudieron ser descritos por el modelo de **Díaz-Morales** [8] aplicado a nucleación tridimensional controlado por

la difusión para fases bimetálicas, mediante el análisis de los transitorios potencioestáticos de corriente. La densidad de corriente obtenida de la formación de la aleación Pd-Co está determinada por el flujo de difusión a la fracción del electrodo cubierto por zonas de difusión.

$$j = -\frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[-N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1-e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (4)$$

Donde:

D_w = coeficiente de transporte de masa y carga ($cm^2 s^{-1}$)

D_a = coeficiente de difusión aparente ($cm^2 s^{-1}$)

C^* =concentración en masa de iones electrodepositantes ($mol cm^{-3}$)

$$k = \sqrt{8\pi C^*(x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (5)$$

$v_{m,1}, v_{m,2}$ = volúmenes molares de cada especie.

Finalmente, **Palomar-Pardavé y colaboradores** [9], propusieron un modelo teórico que permite demostrar la nucleación y crecimiento con reacciones concomitantes obteniéndose la nucleación tridimensional controlada por la difusión y la reducción de protones en la superficie de los núcleos metálicos.

$$j_{total}(t) = (P_1^* + P_4 t^{-1/2}) \times \left(1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(P_3 t)}{P_3} \right) \right] \right) \quad (6)$$

Donde:

$$P_1^* = P_1 \left(\frac{2C_0 M}{\pi \rho} \right)^{1/2}$$

$$P_2 = N_0 \pi k D, \quad k = (8\pi C_0 / \rho)^{1/2}$$

$$P_3 = A$$

$$P_4 = \frac{2FD^{1/2}C_0}{\pi^{1/2}}$$

= peso molecular (g mol^{-1})

ρ = densidad ($\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$)

5TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

816

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Celda Electroquímica

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica empleando tres electrodos; un electrodo de trabajo de carbono vítreo (GCE), un contraelectrodo de alambre de platino (CE) y un electrodo de pseudo-referencia de alambre de plata (E-PR), los cuales se conectarán a un potencióstato galvanostato de la marca VersaSTAT 4, las temperaturas de trabajo fueron 25 y 70 °C controladas por medio de un baño con termostato y recirculación.

2.1.2. *Preparación de las soluciones DES y Pd-Co+DES.*

En un vaso de precipitados se elabora la mezcla Cloruro de colina (ChCl): Etilenglicol (EG) en una relación molar 1:2. Posteriormente, por medio de una parrilla eléctrica se calienta a una temperatura de 50°C con agitación constante hasta obtener una mezcla homogénea, transparente e incolora.

Las soluciones se prepararon a partir de las especies electroactivas formadas por las sales de cobalto y paladio en una relación molar 1:1 con una concentración de 0.05 M para cada especie, se agregaron al DES en un vaso de precipitado. Las disoluciones se dejarán en una parrilla eléctrica calentando a 50°C con agitación constante por un lapso de 48 horas hasta que se acompleje la disolución

2.1.3. *Estudio Electroquímico.*

Se realizaron voltamperometrías cíclicas a partir del potencial de circuito abierto (OCP) en dirección catódica en un intervalo de potencial de -1.2. a +1.0 V, a 25°C y a diferentes velocidades de barrido (5, 10, 20, 30, 40, 50 y 60 mV/s). Esto permitirá conocer los potenciales de oxidación y reducción de la especie Co(II)-Pd(II). Posteriormente con los potenciales obtenidos de las voltamperometrías se evaluarán los transitorios potencioestáticos de densidad de

corriente en las mismas condiciones de temperatura y se determinarán los parámetros cinéticos de densidad numérica de densidad de corriente, (N_0), la frecuencia de nucleación (A), y el coeficiente de difusión (D), empleando modelos teóricos de Scharifker-Hills, Palomar-Pardavé, Scharifker-Mostany, Heerman-Tarallo y Díaz-Morales.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una comparación del sistema bimetalico $\text{PdCl}_2\text{-CoCl}_2/\text{DES}$ con los sistemas monometálicos de PdCl_2/DES y CoCl_2/DES , el registro de la densidad de corriente inicia en sentido catódico a partir del OCP (0.0 V) el pico catódico m_1 , aparece a potenciales similares al potencial de reducción del Pd(II) en -0.52 V, sin embargo a potenciales más negativos como -0.97 V es clara la evidencia de la formación de un segundo pico de reducción no coincidente con los sistemas monometálicos, a diferencia de éste el Co(II) presenta su reducción a un potencial más negativo (-1.17); esto es una evidencia clara de que existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Co(II), Co(II) se electrodeposita a potenciales menos negativos, esto sugiere que probablemente exista una interacción entre los dos iones. Una vez en el límite de la ventana de potencial, el escaneo se invierte en dirección anódica donde se da la formación de tres picos de oxidación en -0.36 (q_1), 0.04 (q_2) y 0.45 (q_3), donde q_1 no corresponde a la oxidación de algún sistema monometálico, mientras que q_2 y q_3 se encuentran desplazados a potenciales menos positivos, esto puede ser debido a la formación de fases bimetalicas.

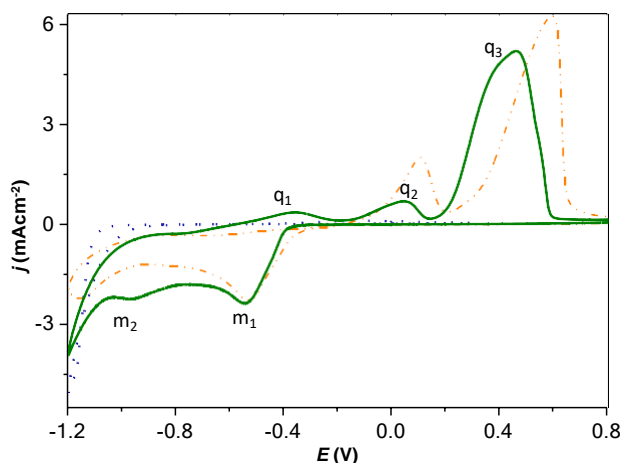


Figura 1. Voltamogramas registrados en los sistemas: GCE / 0.05 M CoCl_2 en el DES reline (....), 0.05 M PdCl_2 en el DES reline (•••) y 0.05 M CoCl_2 , 0.05 M PdCl_2 (—) en el DES ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 50 mVs^{-1} y $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

En la Figura 2 se presentan los transitorios potenciostáticos de corriente obtenidos a partir de la respuesta voltamperométrica del sistema bimetalico PdCl₂-CoCl₂/DES sobre GCE a 25 °C en un intervalo de potencial de -0.30 a -0.50 V, con un incremento de 0.01 V entre cada j-t. Cada uno de ellos muestra la forma típica de nucleación y crecimiento, con un máximo de corriente a tiempos cada vez menores debido al incremento del potencial de reducción. Los j-t no muestran sobreposición en $t > t_{\max}$, esto se puede explicar por la presencia de reacciones concomitantes que ocurren simultáneamente con la reducción de las especies electroactivas [9].

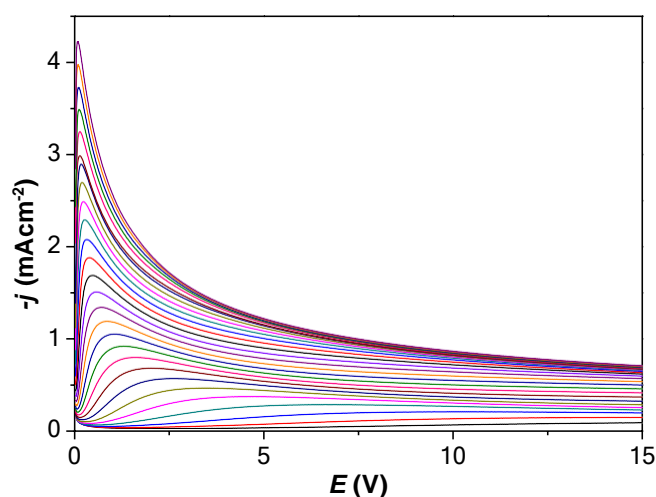


Figura 2. Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: GCE / 0.05 M Pd-Co en el DES ethaline, a potenciales entre -0.30 y -0.50 V, a 25 °C.

La Figura 3 presenta gráficos adimensionales representativos de los j-t experimentales y las curvas instantáneas (Ec. 1) y progresiva (Ec. 2) de acuerdo al modelo teórico de Scharifker y Hills [6]. De acuerdo con el ajuste el proceso se lleva a cabo por nucleación instantánea en $t < t_{\max}$ a un potencial -0.44 V, no obstante, el mecanismo de nucleación puede ser afectado por el incremento de potencial como en este caso por lo que el modelo no tiene un buen ajuste con los datos experimentales, pero nos proporciona datos adicionales como la presencia de reacción concomitante en el proceso de nucleación y crecimiento de NPs de Pd-Co.

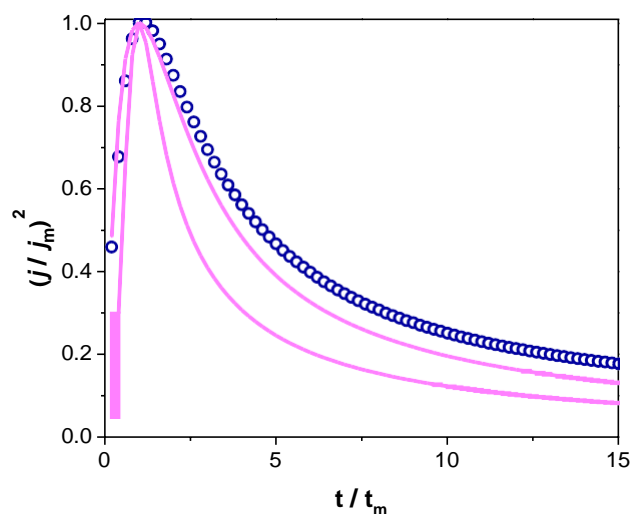


Figura 3. Curva adimensional del j - t obtenido en el sistema GCE / 0.05 M Pd-Co en el DES ethaline a un potencial de -0.44 V, a 25 °C.

Tomando en cuenta que se trata de un sistema bimetálico Pd-Co y también se incluye el valor del parámetro P4 (Ec. 31) del modelo de Palomar-Pardavé et al. [8], aplicado a procesos de cinética de nucleación y crecimiento que involucren la reacción concomitante con el agua residual sobre la superficie del depósito. Existe la probabilidad de reacciones concomitantes, los transitorios potenciostáticos obtenidos se ajustaron con el modelo teórico compuesto de Díaz-Morales [8], Ec. 4, + Palomar Pardavé y colaboradores, Ec. 6, el cual permite describir los j - t de Pd-Co.

820

$$j_{\text{Total cb}}(t) = j_{\text{cb}}(t) + j_{\text{RA}}(t) \quad (7)$$

Donde j_{cb} es la densidad de corriente de la formación de centros bimetálicos, j_{RA} es la densidad de corriente de la reducción de agua residual sobre los centros bimetálicos formados previamente.

De la Figura 4 se puede determinar que los j - t experimentales presentan un buen ajuste teórico con la ecuación general del mencionado modelo teórico, con el que se obtuvieron los parámetros P_1 , P_2 y la frecuencia de nucleación, A , referidos en la Tabla I para cada uno de los potenciales aplicados durante la deposición de Pd(II)-Co(II), obtenidos con la ecuación parametrizada 6, incluyendo el valor del parámetro P_3 del modelo de Palomar-Pardavé et al. [9],

aplicado a procesos de cinética de nucleación y crecimiento que involucren la reacción concomitante de agua residual sobre la superficie del depósito.

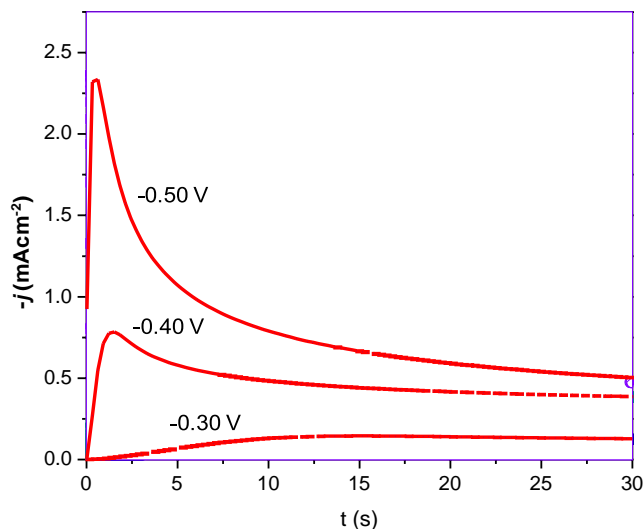


Figura 4. Comparación entre transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales (puntos) obtenidos a potenciales de -0.30, -0.40 y -0.50 V en el sistema Pd-Co en ethaline a 25 °C sobre GCE y su ajuste teórico (líneas rojas) con el modelo de Díaz-Morales y colaboradores (línea roja).

$$j_{total}(t) = \left(P_3 + \left(P_1 * t^{-1/2} \right) \right) * \left[1 - \exp \left[-P_2 \left(t - \frac{1 - \exp(At)}{A} \right) \right] \right] \quad (8)$$

De la ecuación (8) parametrizada se obtuvo el valor de los parámetros P_1 , P_2 y P_3 (Tabla I), P_1 se relaciona directamente con D por lo tanto su valor se mantiene constante, por otra parte, se ve claramente el aumento del valor de la frecuencia de nucleación con respecto al potencial, así como de los parámetros P_2 y P_3 que están relacionados directamente con N_0 y la reducción de agua residual, respectivamente. El valor de A incrementa con el valor de potencial al igual que la contribución del agua residual.

Tabla I. Parámetros obtenidos del ajuste teórico de cada uno de las curvas experimentales j-t a reportados en la figura 2.

-E (V)	P₁/ mAcm²s^{1/2}	A/s⁻¹	P₂/s⁻¹	P₃/mAcm⁻²
0.30	0.66	0.04	0.81	0.06
0.32	0.69	0.13	0.40	0.03
0.33	0.63	0.13	0.69	0.03
0.34	0.67	0.12	1.10	0.03
0.35	0.69	0.13	1.64	0.05
0.36	0.69	0.14	2.41	0.07
0.37	0.68	0.17	3.30	0.10
0.38	0.66	0.26	3.72	0.14
0.39	0.66	0.46	3.53	0.18
0.40	0.68	0.78	3.31	0.22
0.42	0.72	1.43	2.93	0.25
0.43	0.81	2.66	2.57	0.27
0.44	0.93	5.04	2.29	0.28
0.45	1.09	9.36	2.11	0.30
0.46	1.26	16.73	2.03	0.31
0.47	1.45	30.74	2.00	0.33
0.48	1.63	59.16	2.04	0.34
0.49	1.79	125.39	2.14	0.37
0.50	1.94	672.44	2.29	0.38

4. CONCLUSIONES

En esta investigación se han descrito los j-t obtenidos del sistema Pd-Co en ethaline con el modelo de fases bimetálicas.

Las VC muestran la presencia de dos potenciales de pico catódico diferentes a los potenciales de reducción de sus componentes individuales, sucede lo mismo en la oxidación de las especies previamente formadas.

Existe una interacción entre los iones de las dos especies electroactivas lo que da lugar a una posible aleación. Los transitorios potenciostáticos de corriente muestran un sólo pico indicando con esto el codepósito de los metales.

5. AGRADECIMIENTOS

MLC agradece al CONACyT por la beca doctoral otorgada para realizar los estudios de posgrado. A la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco (UAM-A) y el Área Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales por el uso de sus instalaciones en la elaboración de esta investigación. También, se agradece al Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Materiales de la UAM-A, por los consumibles adquiridos con el apoyo económico proporcionado.

6. REFERENCIAS

- [1] U. Nur , K. Kok, and I. Ng, *Electrodeposition: Principles, Applications and Methods Nuclear Technical Convention*, **44**, 49 (2011).
- [2] A. Brenner, *Electrodeposition of alloys: principles and practice*. Academic Press, Academic Press INC, London and N.Y, Vol. II, (1963).
- [3] N. Molina, Aplicación de técnicas de electrodeposición mediante pulsos de corriente para la obtención de recubrimientos metálicos, Pg. **7-9**, *Tesis de doctoral, Univ. de Barcelona*, (2013).
- [4] S. Santos, B. Gabriel, M. Blanchy, O. Menes, D. García, M. Blanco, N. Arconada and V. Neto, *Materials Today: Proceedings*, **2**, 456 (2015).
- [5] A. Aguilar-Tapia and R. Zanella, *Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, **10**, 72 (2017).
- [6] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta*, **28**, 7, 879-889, (1983).
- [7] L. Heerman and A. Tarallo, *Journal of Electroanalytical chemistry*, **470**, 70-76, (1999).
- [8] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás and B. Scharifker, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 346 (2013).
- [9] M. Palomar-Pardavé, B. Scharifker, E. Arce and M. Romero-Romo, *Electrochimica Acta*, **50**, 4736 (2005).
- [10] V. Isaev, Y. Zaykov, O. Grishenkova, A. Kosov and O. Semerikova, *Journal of The Electrochemical Society*, **166**, D852. (2019).

ELECTRODEPOSICIÓN DE NANOPARTÍCULAS BIMETÁLICAS Pd-Zn A PARTIR DE RELINE.

M. Landa-Castro¹, E. García-Plata¹, M. A. Romero-Romo¹,
E. Arce-Estrada², M. Palomar-Pardavé¹, M. G. Montes de Oca-Yemha^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, CDMX, México.

*E-mail: mgmy@azc.uam.mx

RESUMEN

Las aleaciones de Pd-Zn se utilizan regularmente como catalizadores para la síntesis de procesos químicos y electrolíticos, específicamente como convertidores catalíticos, actualmente se investiga para encontrar una composición idónea en donde aún sea posible la reacción y se puedan disminuir costos, ya que el paladio tiene un alto precio. Los disolventes eutécticos profundos (DES, Deep Eutectic Solvents) tienen grandes ventajas, son económicos y no dañan el medio ambiente. En este trabajo de investigación se estudió la electrodeposición de nanopartículas Pd-Zn, utilizando un DES como electrolito, el cual se compone a base de cloruro de colina (ChCl) y urea para formar el medio electrolítico, el estudio de los sistemas monometálicos y bimetálicos, se realizó con técnicas electroquímicas: Voltamperometría cíclica (VC) y Cronoamperometría (CA), obteniendo así potenciales de reducción y oxidación de Pd, Zn y Pd-Zn, presentes en los sistemas. Además, se caracterizaron los depósitos para conocer la morfología, tamaño y composición, mediante microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de energía dispersa de rayos X (SEM-EDS).

Palabras Clave: Pd-Zn, DES, Aleación, Paladio.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas (NPs) monometálicas se pueden emplear en muchos campos diferentes, por ejemplo: fármacos y medicamentos [1], fabricación de materiales [2], catálisis [3], industria mecánica, además de las industrias dedicadas a la elaboración de alta tecnología, tales como las que producen circuitos integrados o recubrimientos avanzados [4]. Sin embargo, los bimetales han resultado ser mejores debido al incremento en sus propiedades por la adición de un segundo metal, no obstante, la obtención de fases bimetálicas se ha dificultado debido al empleo exclusivo de electrolitos acuosos, limitando los límites de potencial Redox [5].

Los disolventes eutécticos profundos (DES) son más versátiles en ese aspecto, además de sus múltiples ventajas de biodegradabilidad, bajo costo y no toxicidad. Los DES se obtienen sintetizando dos o más elementos capaces de combinarse entre sí a través de puentes de hidrógeno, formando una mezcla eutéctica. Para su creación se utiliza sal de amonio cuaternaria mezclada con sales metálicas o donadores de enlaces de hidrógeno [6]. Uno de lo más aplicado es el Cloruro de colina (ChCl) y urea, en estado sólido con una relación molar (1:2), se forma un punto eutéctico a 12 °C, la cual es una temperatura muy baja en comparación con la temperatura de fusión del ChCl de 302 °C y 133 °C de la urea, a esta mezcla se le ha designado como “Reline” y “Ethaline” cuando el donador de enlace de hidrógeno es etilenglicol [7].

La electrodeposición de Pd ha sido estudiada en DES a través de técnicas electroquímicas tales como VC y CA, la implementación de estos medios no acuosos permite obtener depósitos de nanopartículas esféricas con tamaños monodispersos de 41 ± 5 formadas principalmente por paladio metálico con pequeñas cantidades de PdO y PdO₂ a partir de ethaline [8], sin embargo, los depósitos obtenidos con reline mostraron depósitos de paladio de grano fino, sin microfisuras, nódulos densos y compactos [9]. De las cronoamperometrías obtenidas experimentalmente se puede estudiar la cinética y el mecanismo involucrado durante la síntesis electroquímica de partículas de paladio, por el marco teórico propuesto por Heerman y Tarallo para el análisis de transitorios de densidad de corriente que implican la nucleación electroquímica con crecimiento limitado por difusión, calculando así el coeficiente de difusión con un valor de $(2.77 \pm 0.19) 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ en reline [8] y de $1.78 10^{-7} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$ en ethaline [9].

Por otra parte, se ha estudiado la electrodeposición de zinc enfocada principalmente en la influencia de aditivos orgánicos como el nicotinato de metilo (MN) agregado al ethaline, el análisis mediante VC para diferentes concentraciones de $ZnCl_2$ en el DES, registro que al crecer éstas, las corrientes de reducción (cargas de deposición) aumentaron, en otras palabras, la nucleación para la deposición de partículas de Zn es alta en contraste con la nucleación existente en un electrolito que tiene muy bajas concentraciones de $ZnCl_2$. Finalmente, para la comprensión de la influencia del aditivo en la nucleación y crecimiento del zinc dentro DES, se aplicó la cronoamperometría. Como resultados se advirtió que la corriente aumentó hasta alcanzar un máximo, esto infiere la formación y crecimiento del Zn en el sustrato (Pt) posteriormente la corriente decae como consecuencia de las restricciones del proceso de difusión. La presencia del aditivo junto con el DES se absorbe en la superficie del electrodo durante la deposición de Zn e inhibe la posibilidad de deposición del Zn a potenciales catódicos.

Las aplicaciones de las aleaciones base paladio son diversas, sin embargo, no existe el estudio teórico sobre la cinética de nucleación y crecimiento de la formación de nanopartículas bimetalicas Pd-Zn, el cual puede servir como base para futuras investigaciones sobre este tipo de aleación [10].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de las soluciones.

2.1.1. Preparación del Disolvente eutéctico Profundo (Reline) y solución bimetalica, Pd-Zn.

Se pesó y agregó en un vaso de precipitado vacío la cantidad necesaria de cloruro de colina y urea para cumplir la relación molar 1:2, se agregó un agitador magnético y se colocó sobre una parrilla eléctrica a 50 °C, en agitación constante hasta que la mezcla se tornó líquida y homogénea, la concentración utilizada de cada especie $PdCl_2$ y $ZnCl_2$ fue 50 mM, para la preparación de los sistemas mono- y bi-metálicos.

2.2. Estudio electroquímico.

Para el estudio electroquímico de los sistemas $PdCl_2$ +Reline, $ZnCl_2$ +Reline y $PdCl_2/ZnCl_2$ +Reline, se hizo uso de las técnicas de voltamperometría cíclica y

cronoamperometría, las cuales se realizaron empleando un potenciostato-galvanostato Versastat 4. Para el análisis de los sistemas mediante estas técnicas, se requiere de una celda electroquímica de tres electrodos. Se instaló usando carbono vítreo como electrodo de trabajo (ET), como electrodo de pseudo-referencia (E-PR) un alambre de plata y un alambre de platino como contraelectrodo (CE). Antes de cada prueba electroquímica los electrodos deben pasar por limpieza mecánica, se pulió en acabado espejo el ET de carbono vítreo y el alambre de Ag, el alambre de Pt se limpió en una solución de HNO_3 y secado a la flama.

2.3 Microscopía electrónica de barrido-Espectroscopía de energía dispersa (SEM-EDX).

Las NPs-BM se caracterizaron empleando un Microscopio Electrónico de Barrido de alta resolución SUPRA 55 PV, Carl Zeiss para determinar diámetro, composición, morfología y distribución de las NPs bimetálicas. Los electrodepositos en GCE realizados previamente por cronoamperometría se colocaron en porta-muestras cilíndricos sobre cinta de grafito sin más tratamiento.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta la comparación de los voltamperogramas cíclicos obtenidos para la electrodeposición de los monometálicos y del bimetálico (Pd-Zn) en Reline a 70°C a una velocidad de 50 mVs^{-1} en donde se observa la variación de densidad de corriente dependiente del potencial aplicado. Se puede notar que el segundo pico de oxidación de la VC de Pd-Zn conserva la forma correspondiente al único pico de oxidación del paladio, pero con un desplazamiento a potenciales más positivos, además la densidad de corriente de oxidación en función del potencial es mayor para la aleación. En tanto, la aparición de otro pico de oxidación en el sistema Pd-Zn podría deberse a la oxidación de especies diferentes a las que se electrodepositan.

Por otra parte, la reducción de Pd-Zn se da a -0.35 V y es mayormente favorecida en comparación con la reducción del Zn a -1.6 V , ya que se necesita un potencial menos negativo para que se lleve a cabo, por lo que es similar -0.30 V que corresponde al potencial de reducción del Pd.

La densidad de corriente correspondiente al pico de reducción del paladio es menos negativa que la encontrada para el sistema bimetalico y en el VC Pd-Zn la forma de los dos picos de reducción son más pronunciados y se asemejan a la electrodeposición del Zn.

Las cronoamperometrías generadas durante el estudio demuestran que para que ocurra la nucleación del sistema bimetalico PdCl₂-ZnCl₂ (Figura 2.) y los transitorios alcancen un máximo se requieren tiempos muy pequeños (menores a 0.5 segundos) y a su vez estos disminuyen conforme se aplican potenciales más negativos. Las CA tienen el comportamiento de nucleación tridimensional y el ajuste con el modelo teórico de Scharifker y Hills [11], Ecuaciones 1 y 2, demuestra que se trata de nucleación instantánea, sin embargo, el ajuste no es exactamente igual a la CA obtenida experimentalmente, dado que se trata de un sistema bimetalico, el modelo de Díaz-Morales y colaboradores describe mejor este comportamiento, Ecuación 3.

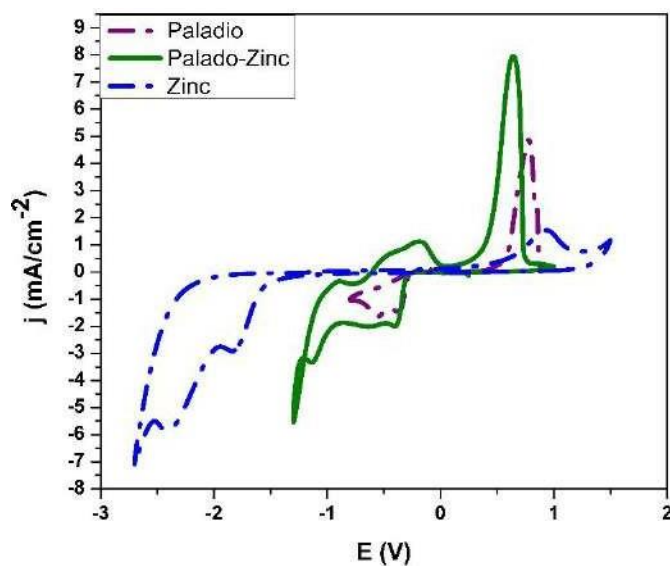


Figura 1. Voltamperogramas cíclicos realizados sobre carbono vítreo usando Reline a 70 °C como electrolito para la electrodeposición del Pd (II), Zn (II) y Pd(II)-Zn(II) a 50 mVs⁻¹.

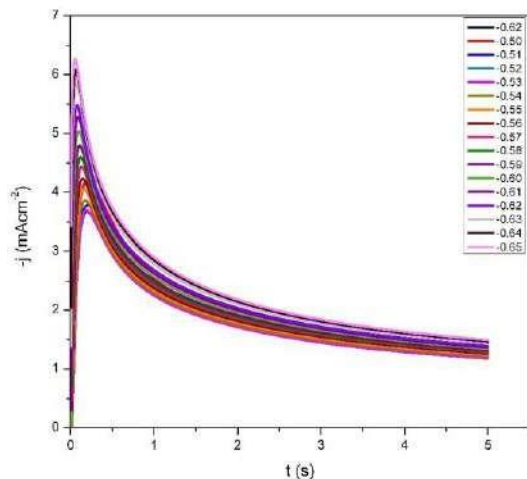


Figura 2. Cronoamperometrías obtenidas durante la electrodeposición de NPs Pd-Zn sobre carbono vitreo, usando una solución de Reline con 50 mM de ZnCl_2 y 50 mM de ZnCl_2 a 70°C , aplicando diferentes potenciales durante 5 segundos.

Las ecuaciones necesarias que permiten explicar los mecanismos de Nucleación Instantánea (1) y Progresiva (2) por Scherifker y Hills [11].

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \left[1 - \exp\left(-1.2564 \left(\frac{t}{t_m}\right)^2\right)\right]^2 \quad (1)$$

$$\frac{j^2}{j_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \left[1 - \exp\left(-2.3367 \left(\frac{t}{t_m}\right)^3\right)\right]^2 \quad (2)$$

Donde:

j es la densidad de corriente experimental dada en mA/cm^2

j_m es la densidad de corriente máxima.

t es el tiempo experimental.

t_m es el tiempo donde ocurre la densidad de corriente máxima.

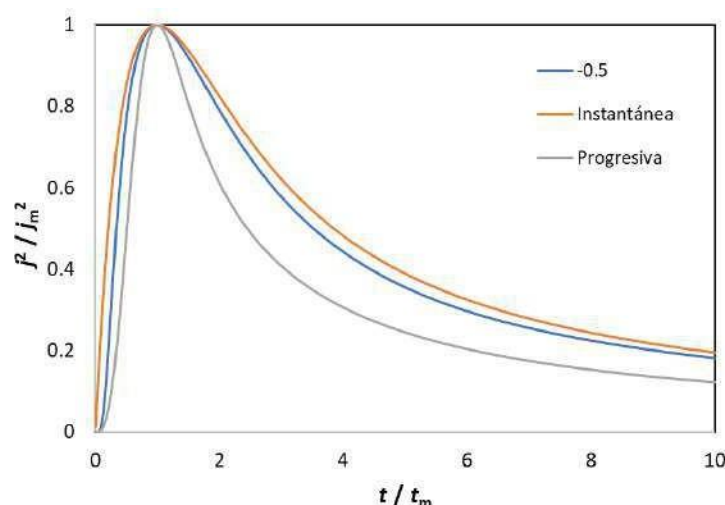


Figura 3. Adimensional teórico de la CA experimental registrada a -0.50V, en el sistema PdCl₂: ZnCl₂/ Reline

El modelo teórico que describe la nucleación y crecimiento de NPs bimetálicas es el propuesto por Diaz-Morales y colaboradores [12]. La ecuación 3 parametrizada, se utilizó para realizar el ajuste teórico de las cronoamperometrías obtenidas a potenciales de -0.50 a -0.65 V, y se obtuvieron los parámetros P1, P2 y la frecuencia de nucleación, A, registrados en la **Error! Reference source not found.**

$$j_{3D-bc}(t) = P1 * t^{-1/2} \left(1 - \exp \left[-P2 \left(t - \frac{1}{A} \right) \right] \right) \quad (3)$$

En la Figura 4, se presentan 3 de los mejores ajustes obtenidos a potenciales de -0.50, -0.57 y -0.65 V, se puede notar que el ajuste de Díaz-Morales coincide muy bien con las tres curvas experimentales seleccionadas, y no solo con los 3 gráficos presentados, sino también en todos los potenciales de reducción, y, por lo tanto, se puede decir con seguridad que se tiene nucleación y crecimiento de fases bimetálicas Pd-Zn.

En la tabla 1 se pueden observar los valores de los parámetros obtenidos, es notorio que P1 se mantiene constante dado que está relacionado con el coeficiente de difusión y es independiente del potencial aplicado, a diferencia del valor de P2 y A quienes aumentan con el potencial.

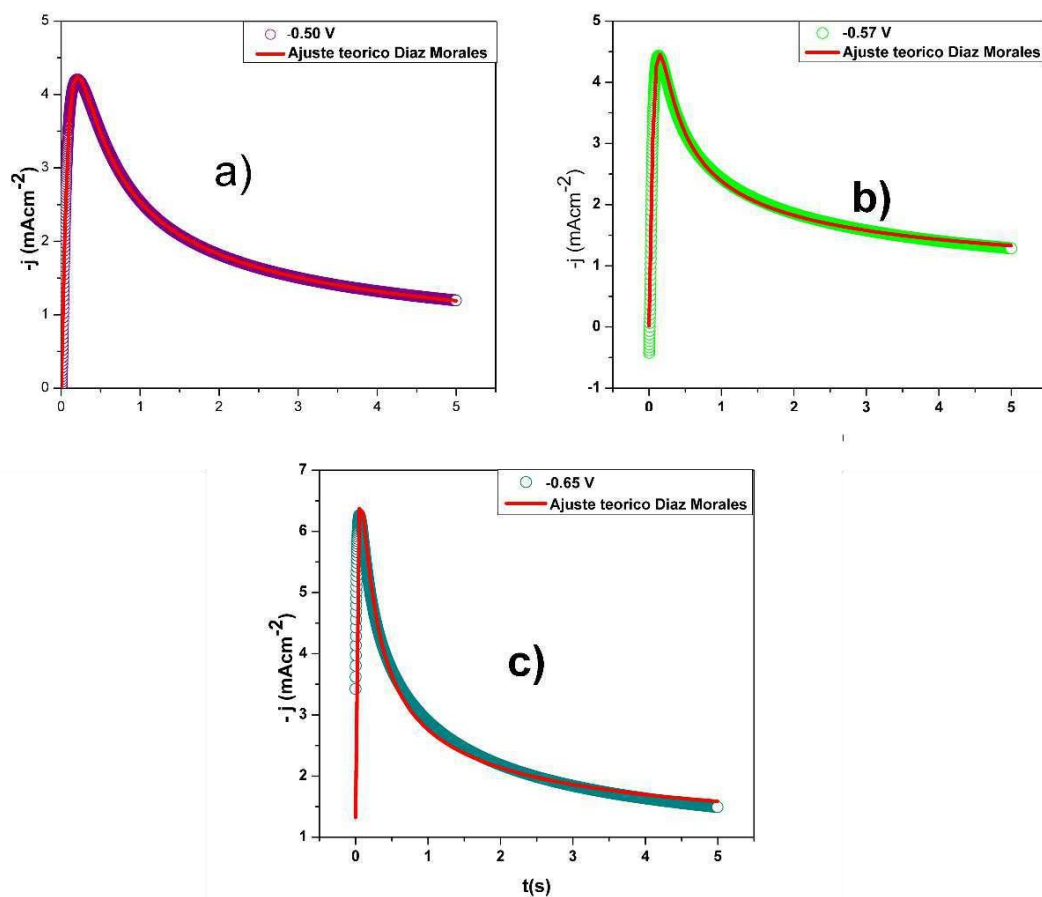


Figura 4. Ajustes teóricos no lineales (curvas rojas) para los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente experimentales (puntos) del sistema $\text{PdCl}_2\text{-ZnCl}_2/\text{Reline}$, a) -0.50 V y b) -0.57 V y c) -0.65 V obtenido del modelo de nucleación y crecimiento propuesto por Díaz Morales, ecuación 3.

Tabla I. Parámetros obtenidos del ajuste de las curvas $j-t$ experimentales reportadas en la figura 2, con la ecuación 3, del modelo teórico de Díaz-Morales y colaboradores [12].

E (V)	$P1$ (cm² s⁻¹)	$P2$ (cm⁻²)	A (s⁻¹)
-0.5	2.44	8.38	35.41
-0.51	2.01	9.38	30.63
-0.52	1.87	10.88	20.84
-0.53	1.83	12.09	18.69
-0.54	1.83	12.91	20.91
-0.55	1.85	13.31	26.15
-0.56	1.87	13.54	32.88
-0.57	1.90	13.78	42.8
-0.58	1.93	14.03	53.9
-0.59	1.96	14.16	77.18
-0.6	2.00	14.25	134.98
-0.61	2.04	14.52	260.11
-0.62	2.05	14.95	9.03X10 ²⁰
-0.63	2.12	15.93	9.03 X10 ²⁰
-0.64	2.14	17.45	9.03 X10 ²⁰
-0.65	2.12	19.71	9.03 X10 ²⁰

Se realizó la caracterización de las nanopartículas de Pd-Zn electrodepositadas sobre carbono vítreo, usando el DES Reline con concentración de 50 mM de cada especie (PdCl₂ y ZnCl₂) a -0.50. Se observan partículas esféricas blancas de un tamaño homogéneo, lo cual confirma que la nucleación es instantánea, como se mencionó en el ajuste usando el modelo de Scharifker y Hills. Los resultados del análisis elemental (EDS) se presentan en b), como se esperaba el electrodepositó contiene Paladio y Zinc.

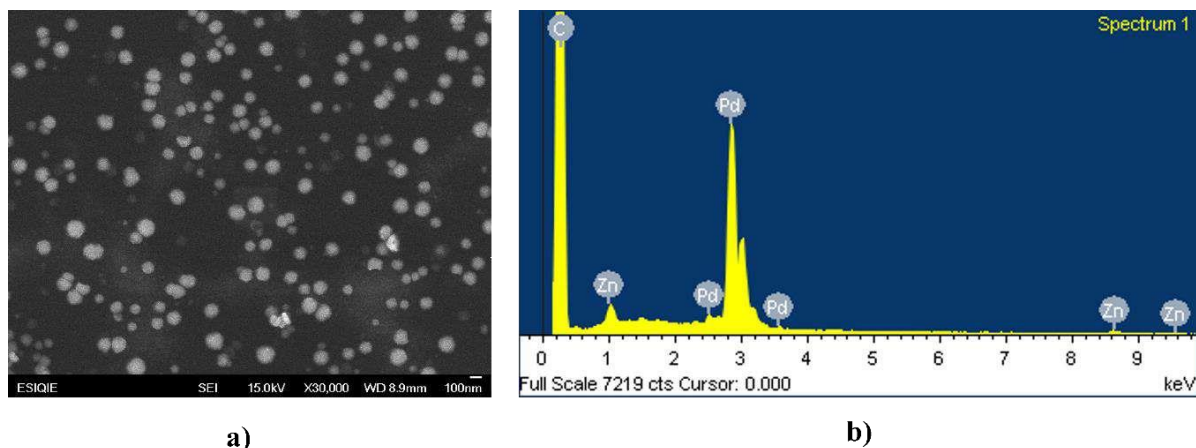


Figura 5. a) Imagen SEM y b) Análisis elemental del depósito bimetalico obtenido sobre carbono vítreo a partir de Reline/ $\text{PdCl}_2\text{-ZnCl}_2$ al aplicar un potencial de -0.50 V .

4. CONCLUSIONES

El análisis potenciodinámico del electrodepósito bimetalico Pd-Zn en DES Reline, mostró una diferencia significativa en los valores de potencial de reducción de Pd-Zn con respecto a los monometales, se observan dos picos de reducción al igual que dos picos de oxidación, los cuales se atribuyen a la formación de la aleación Pd-Zn, los potenciales de reducción registrados son diferentes a los obtenidos en los sistemas mono-metálicos.

Para el ajuste adimensional de Scharifker y Hills los transitorios coinciden con nucleación tridimensional instantánea. Los ajustes hechos mediante el modelo de Díaz- Morales et al. para sistemas bimetalicos coincidieron con el comportamiento de nucleación tridimensional de las cronoamperometrías realizadas de -0.50 a -0.65 V , por lo que se confirma la electrodeposición de NPs bimetalicas de Pd-Zn.

Finalmente, la caracterización SEM al depósito obtenido al aplicar -0.50 V durante la electrodeposición, se demostró la presencia de NPs Pd-Zn con morfología esférica en la superficie del electrodo de carbono vítreo. Confirmando la formación de una aleación.

5. AGRADECIMIENTOS

MLC agradece al CONACyT por la beca doctoral otorgada para realizar los estudios de posgrado. A la Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco (UAM-A) y el Área

Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, por el uso de sus instalaciones en la elaboración de esta investigación. También, se agradece al Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Materiales de la UAM-A, por los consumibles adquiridos con el apoyo económico proporcionado.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Loureiro, N. G. Azoia, A. C. Gomes and A. Cavaco-Paulo, *Current pharmaceutical design.*, **22**, 1371 (2016).
- [2] N. Khlebtsov, and L. Dykman, *Chemical Society Reviews.*, **40**, 1647 (2011).
- [3] V. Avasare, Z. Zhang, D. Avasare, I. Khan and A. Qurashi, *International Journal of Energy Research*, **39**, 1714 (2015).
- [4] L. E. Botello Oropeza, *Efectos de las interacciones superficiales, la temperatura, la convección y la naturaleza del disolvente en los procesos de electrodeposición de metales*, Pg. 6. Tesis de Maestría, Universidad Autónoma Metropolitana, (2017).
- [5] P. Biswas and W. Chang-Yu, *J. Air & Waste Manage. Assoc.* **55**, 708 (2005).
- [6] C. Florindo, A. J. S. McIntosh, T. Welton, L. C. Branco and I. M. Marrucho, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **20**, 206 (2018).
- [7] M. Busato, V. Migliorati, A. Del Giudice, V. Di Lisio, P. Tomai, A. Gentili and P. D'Angelo, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **23**, 11746 (2021).
- [8]. I. E. Espino-López, M. Romero-Romo, M. G. Montes de Oca-Yemha, P. Morales-Gil, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany and M. Palomar-Pardavé. *Journal of the Electrochemical Society*, **166**, D3205 (2019).
- [9]. G. Lanzinger, R. Bock, R. Freudenberger, T. Mehner, I. Scharf and T. Lampke, *Transactions of the IMF*, **91**, 133 (2013).
- [10] H. K. Ismail, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **876**, 1572 (2020).
- [11] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 879 (1983).
- [12] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás and B. Scharifker, *J. Solid State Electrochem.*, **17**, 346 (2013).

INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN LOS PARÁMETROS CINÉTICOS DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd-Ni A PARTIR DE ETHALINE

M. Landa Castro¹, D. Gómez Pérez¹, M. G. Montes de Oca-Yemha¹,
M. A. Romero Romo¹, M. Gutiérrez Arzaluz¹, M. Palomar Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área
Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX,
México.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la influencia de la temperatura y el potencial sobre los parámetros cinéticos de la electrodeposición de nanopartículas bimetálicas de Pd-Ni sobre una superficie de un electrodo de carbono vítreo (GCE). Dichos parámetros son P_1 relacionado directamente con el coeficiente de difusión (D), P_2 relacionado con la densidad numérica de sitios activos (N_0) y la frecuencia de nucleación (A).

El medio electrolítico utilizado fue un disolvente eutéctico profundo (DES) ethaline, constituido por cloruro de colina y etilenglicol, para la electrodeposición debido a sus buenas propiedades electroquímicas. Se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) y transitorios potenciostáticos de densidad de corriente ($j-t$) a dos temperaturas, 25 y 70 °C.

Palabras Clave: Fases bimetálicas, Modelo teórico, Díaz-Morales, Pd-Ni.

1. INTRODUCCIÓN

La aleación PdNi es un catalizador prometedor en celdas de combustible (CC) debido a su buena eficiencia en la oxidación de metanol y etanol [1], sin embargo, los procesos de síntesis involucran pasos complicados, temperaturas y costos altos, como los métodos químicos, por ello la electrodeposición de aleaciones como Pd-Ni son de interés. No existe evidencia en la literatura, sobre el proceso de nucleación y crecimiento electroquímico de nanopartículas (NPs) bimetálicas Pd-Ni. Se ha reportado que la aleación PdNi es un mejor catalizador para combustibles como el metanol y etanol que los basados en Pt. Por ello la electrodeposición de aleaciones PdNi es de especial interés para los investigadores, por ejemplo se ha logrado electrodepositar PdNi en electrodos de oro a partir de la solución compuesta por 0.01 M PdCl₂ + 0.6 M NiCl₂ + 2 M NH₄Cl a 1000 rpm. La electrodeposición simultánea de la aleación paladio y níquel demostró que puede obtenerse a pesar de la diferencia de sus potenciales estándar, ya que la densidad de corriente aplicada para la formación de la aleación es superior a la del paladio. Por otra parte, el recubrimiento Pd_{0.74}Ni_{0.26} mostró mayor eficiencia y menor reactividad ante la oxidación del etanol en medio alcalino [2], en comparación el electrodo Fe/Pd₋₈₀Ni₋₂₀ sintetizado mostró la mejor actividad electroquímica hacia la oxidación del metanol en una solución de 1.0 M NaOH [3].

Otras de las investigaciones están orientadas hacia la electroactividad de nanorecubrimientos bimetálicos de PdNi generados por electrodeposición hacia la oxidación del etanol para la producción de hidrógeno, en aplicaciones energéticas sostenibles y contactos ferromagnéticos de nanotubos de carbono [4, 5]. Sin embargo, es importante realizar el estudio del sistema bimetálico para obtener parámetros fundamentales que ayuden a conocer la cinética de la formación de NPs bimetálicas en función de los modelos teóricos, ya que no existe evidencia en la literatura, sobre el proceso de nucleación y crecimiento electroquímico de NPs bimetalicas Pd-Ni a partir del DES ethaline.

La descripción del proceso asociado con fases bimetálicas fue analizado mediante modelo teórico de Díaz-Morales et al. [7], ha sido aplicado a $j-t$ de sistemas bimetálicos obtenidos en medios como los DES [8]. Este modelo describe la cinética de la electrodeposición de sistemas bimetálicos, lo cual engloba la reducción de iones metálicos $M_1^{z_1+}$ y $M_2^{z_2+}$ de la solución.



Para obtener la ecuación general aplicada a la electrodeposición de cúmulos bimetálicos, se relaciona la ecuación (1)

$$\theta_{ex} = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \int_0^t (1 - e^{-At}) t dt = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \quad (1)$$

con el teorema de Avrami $\theta = 1 - \exp(-\theta_{ex})$, por lo que, considerando el flujo de difusión planar a la fracción del electrodo cubierto con zonas de difusión, es:

$$j = -\frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \left(1 - \exp \left[N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \left(t - \frac{1 - e^{-At}}{A} \right) \right] \right) \quad (2)$$

Donde, D_a es el coeficiente de difusión aparente, D_w el coeficiente de transporte de masa y carga, N_0 (densidad numérica de sitios activos), k es una constante determinada por las condiciones del experimento.

Para realizar la descripción de los $j-t$ se realizó la parametrización de la ecuación (2).

$$j_{3D}(t) = (P_1 t^{-1/2}) \left(1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (3)$$

con

$$P_1 = \frac{D_w FC^*}{\sqrt{\pi D_a t}} \quad (4)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D_a^{1/2} D_w^{1/2} \quad (5)$$

Debes describir que es D_w , D_a , C^* etc

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos electroquímicos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos, se utilizaron alambres de Pt y Ag como contraelectrodo y electrodo de referencia, respectivamente, el electrodo de trabajo fue carbono vítreo con un área expuesta de 0.07086 cm^2 . Todas las VC y cronoamperometrías se hicieron a dos temperaturas, 25 y 70 °C.

2.1.2. DES, DES+Pd(II)-Co(II).

El DES fue preparado mezclando 1 molar de cloruro de colina y 2 molar de etilenglicol, con agitación constante durante 24 h, ambos reactivos fueron secados previamente. Una vez disuelto se agregaron las sales de metal PdCl₂ y CoCl₂ cada una en 50 mM al DES, de tal forma que se obtuvieron 3 soluciones con especies electroactivas (DES+ CoCl₂, DES + PdCl₂ y DES + PdCl₂-CoCl₂). Finalmente, se dejaron sobre la parrilla a 50 °C durante 48 h, hasta la disolución de los polvos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La respuesta potenciodinámica de los sistemas mono- y bi-metalicos se registró en la Figura 1, si bien el pico catódico q_1 (-0.36 V), sucede al mismo potencial de reducción que el Pd(II) sin embargo hay un intervalo extenso de potencial desde -0.65 a -1.0 V que no coincide con las contrapartes monometálicas, por lo tanto existe una interacción entre las especies electroactivas de Pd(II) y Ni(II), sugiriendo la formación de una aleación. Invertiendo el sentido de la voltamperometría cíclica, la oxidación del Ni(II) se da en 0.02 V, en el caso del Pd(II) sucede en potenciales similares a la oxidación de Pd, sin embargo, hay una disminución de la corriente, no están fácil oxidar debido a la presencia de dos especies, el sistema bimetálico es más complejo.

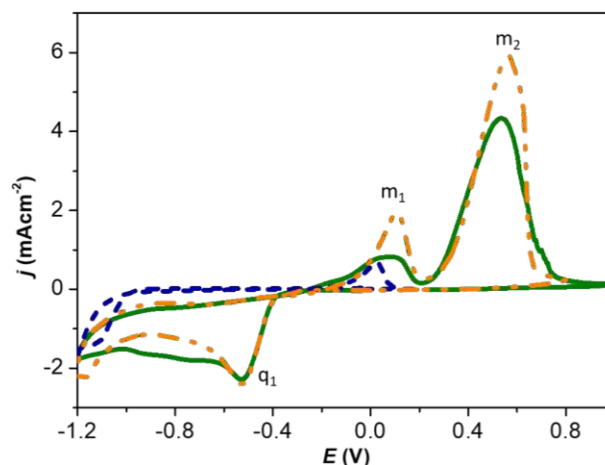


Figura 1. Voltamogramas registrados en los sistemas: GCE / 0.05 M NiCl₂ en el DES reline (·····), 0.05 M PdCl₂ en el DES reline (·-·-·) y 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) en el DES ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 50 mVs⁻¹ y 25 °C.

Con el aumento de temperatura se da la formación de dos picos I₁ e I₂ en -0.52 y -0.81 V los cuales están ubicados a diferentes potenciales de reducción de las especies monometálicas, además, los picos de reducción se desplazan a potenciales más positivos que el cobalto monometálico. Invertiendo el sentido de la voltamperometría cíclica, es evidente la formación de 3 picos de oxidación (K₁ en -0.24 V, K₂ en 0.26 V y K₃ en 0.49 V ubicados en potenciales totalmente diferentes a los registrados en los sistemas monometálicos de Ni(II) en 0.15 V y Pd(II) (-0.01 y 0.6 V), esto refuerza la teoría de que la oxidación pertenece a una nueva especie diferente a los sistemas monometálicos, previamente reducida en el barrido catódico.

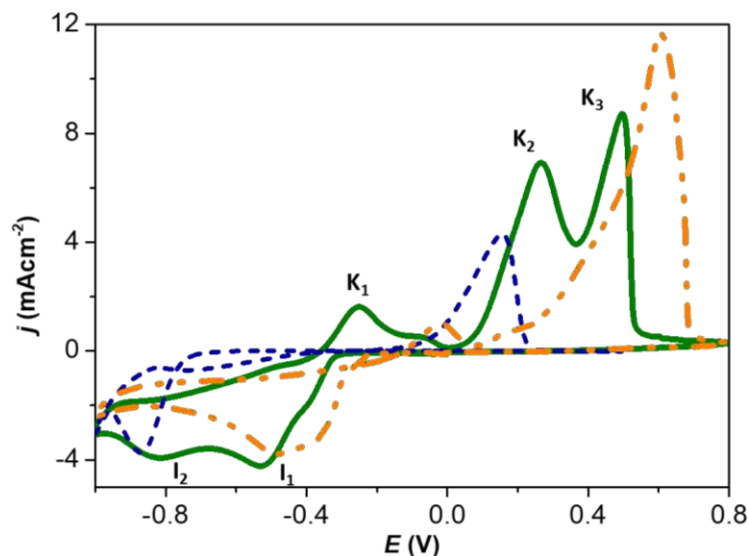


Figura 2. Voltamogramas registrados en los sistemas: GCE / 0.05 M NiCl₂ en el DES relin (·····), 0.05 M PdCl₂ en el DES relin (· · · ·) y 0.05 M NiCl₂, 0.05 M PdCl₂ (—) en el DES ethaline. El barrido del potencial comenzó a 0.2 V (potencial de circuito abierto) en la dirección negativa a 50 mVs⁻¹ y 70 °C.

La Figura 3, muestra los $j-t$ obtenidos en los sistemas bimetálicos a 25 y 70 °C, a las mismas condiciones de potencial y tiempo. Se observa un aumento de la densidad de corriente por la aplicación de un potencial, que genera formación de núcleos metálicos sobre la superficie del sustrato de carbón vítreo, durante esta etapa los núcleos desarrollan zonas de difusión alrededor de sí mismos y estas zonas se superponen a medida que los radios de las zonas de difusión crecen, el máximo de corriente es seguido de una disminución de la corriente correspondiente a la transferencia lineal de masa. El aumento de la temperatura da mayor movilidad a los iones de Pd(II) y Ni(II) generando mayor corriente de reducción.

Cabe mencionar que los transitorios potenciostáticos registrados en el sistema CV / PdCl₂ - NiCl₂ en relin es la respuesta electroquímica del Pd(II) y Ni(II) en el DES, esto es posible restando la respuesta experimental del DES libre de iones de Pd(II) y Ni(II), relacionadas con procesos pseudo-capacitivos que ocurren durante la doble capa formada por la interfaz GCE / DES, a partir de los gráficos obtenidos en las mismas condiciones.

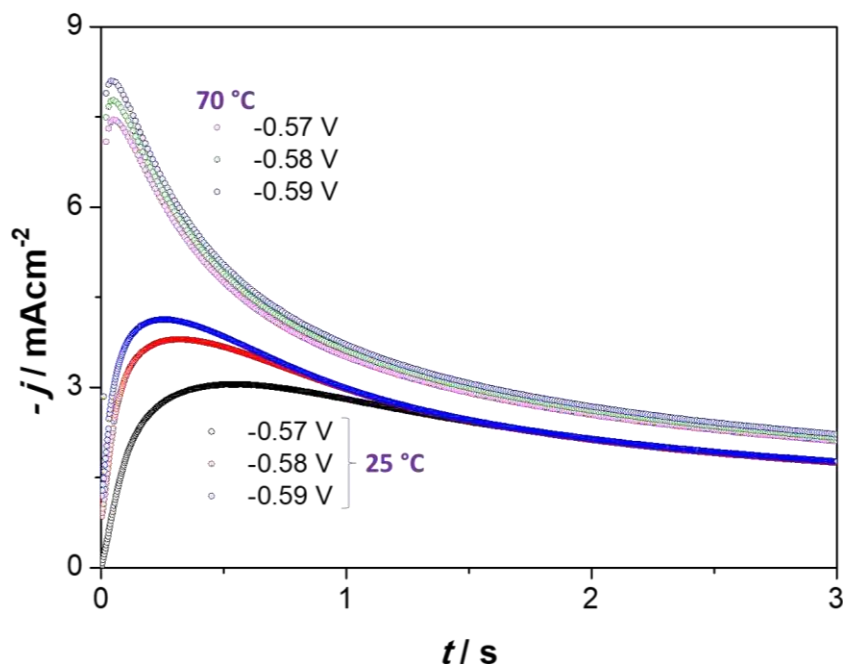


Figura 3. Transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema: GCE / 0.05 M Pd, 0.05 M Ni en el DES ethaline, a diferentes potenciales -0.57, -0.58 y -0.59 V y temperaturas: 25 y 70 °C.

La Figura 4 presenta gráficos adimensionales representativos de los $j-t$ experimentales y las curvas instantáneas (Ec. 1) y progresiva (Ec. 2) de acuerdo al modelo teórico de Scharifker y Hills [6]. De acuerdo con el ajuste el proceso se lleva a cabo por nucleación instantánea en $t < t_{\max}$ a un potencial -0.57 V, no obstante, el mecanismo de nucleación puede ser afectado por la temperatura y la presencia de dos especies Pd y Co, por lo anterior se realizaron ajustes teóricos de los $j-t$ de la Figura 3 con el modelo de Díaz-Morales (Ec. 7). Se da un buen ajuste de los $j-t$ (Figura 4) independientemente de la temperatura del sistema, confirmando así la formación de una aleación Pd-Ni. Las tablas I y II muestran los valores de los parámetros obtenidos después del ajuste con el modelo de fases bimetálicas a 25 y 70 °C.

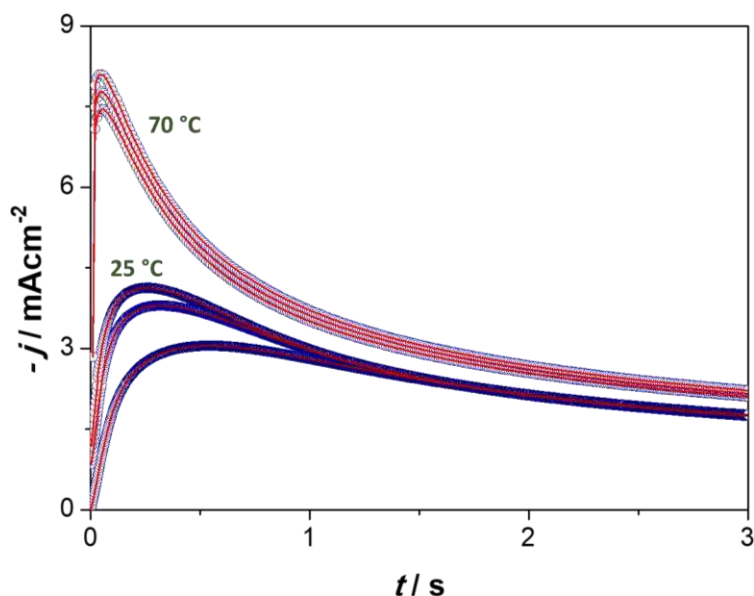


Figura 4. Comparación entre las curvas $j-t$ experimentales reportadas en la Figura 5 (puntos) con los teóricos (líneas) generados mediante ajuste no lineal de la ecuación 3. Los mejores parámetros de ajuste se reportan en las Tablas I y II para 25 y 70 °C, respectivamente.

P_1 se relaciona directamente con D_a y D_w por lo tanto su valor se mantiene constante a una misma temperatura, sin embargo, se nota un ligero incremento en el valor promedio de P_1 a 25 °C ($2.98 \text{ mAcm}^2\text{s}^{1/2}$) a $3.74 \text{ mAcm}^2\text{s}^{1/2}$ a 70 °C, por otra parte, se ve claramente el aumento del valor de la frecuencia de nucleación con respecto al potencial y temperatura, así como del parámetro P_2 que está relacionado directamente con N_0 .

Tabla I. Parámetros obtenidos del ajuste teórico de las curvas experimentales $j-t$ a 25 °C, reportados en la Figura 4.

-E (V)	$P_1/ \text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$	A/s^{-1}	P_2/s^{-1}
0.57	3.03	47.06	2.60
0.58	2.98	55.30	4.00
0.59	2.93	66.52	4.89

Tabla II. Parámetros obtenidos del ajuste teórico de las curvas experimentales $j-t$ a 70 °C, reportados en la Figura 4.

-E (V)	$P_1/ \text{mAcm}^2\text{s}^{1/2}$	A/s⁻¹	P₂/s⁻¹
0.57	3.64	1047	10.32
0.58	3.74	1256	10.58
0.59	3.84	1336	10.83

4. CONCLUSIONES

En esta investigación fue posible describir los $j-t$ obtenidos del sistema Pd-Ni en ethaline con el modelo de fases bimetálicas.

Las VC muestran la presencia de dos potenciales de pico catódico diferentes a los potenciales de reducción de sus componentes individuales, sucede lo mismo en la oxidación de las especies previamente formadas.

Los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente muestran un sólo pico indicando con esto el codepósito de los metales. P_1 de ambos sistemas se encuentra en el mismo orden de magnitud, sin embargo, el valor aumenta debido al incremento de la temperatura, es decir, se mejora el movimiento de los iones y cationes en el líquido acelerando el proceso de oxidación y reducción a través de un mayor transporte de masa hacia el electrodo.

843

5. AGRADECIMIENTOS

MLC agradece al CONACyT por la beca doctoral otorgada para realizar los estudios de posgrado. Se agradece al Posgrado en Ciencias e Ingeniería, Línea Materiales de la UAM-A, por los consumibles adquiridos con el apoyo económico proporcionado.

6. REFERENCIAS

[1] Z. Qi, H. Geng, X. Wang, C. Zhao, H. Ji, C. Zhang, J. Xu, Z. Zhang, *Journal of Power Sources*, **196**, 5823, (2011)

- [2] E. Gómez, P. Cojocar, L. Magagnin, E. Valles, *J. Electroanal. Chem.*, **658**, 18 (2011).
- [3] E. A. Mernissi Cherigui, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H. Vanrompay, S. Bals, H. Terryn, J. Ustarroz, *J. Phys. Chem.*, **121**, 9337 (2017)
- [4] Y. Wanga, C. Yanga, J. Hea, W. Wanga, N. Mitsuzake, Z. Chenb, *Appl. Surf. Sci.*, **372**, 1 (2016).
- [5] A. P. Abbott, A. Ballantyne, R. C. Harris, J. A. Juma, K. S. Ryder, G. Forrest, *Electrochim. Acta.*, **176**, 718 (2015).
- [6] B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta.*, **28**, 879 (1983).
- [7] M. Landa-Castro, J. Aldana-González, M.G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, E.M. Arce-Estrada, M. Palomar-Pardavé, *Journal of Alloys and Compounds.*, **830**, 154650, (2020).
- [8] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. R. Scharifker. *Journal of Solid State Electrochemistry.*, **17**, 345, 2013.

SÍNTESIS DE NANOCRISTALES DE ZIRCONIA MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL: EFECTO DE LA CONSTANTE DE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DEL MEDIO.

Carlos Damian Gutierrez Sanchez¹, Héctor Javier Dorantes Rosales¹, Lucia Téllez Jurado¹

¹ Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, DIMM. UPALM-Zacatenco, Av. IPN S/N, col. Lindavista, C.P. 07738, Ciudad de México, México.

E-mail: CDGS091092@Hotmail.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo es obtener la transformación de fase y la cinética de crecimiento de cristalitas para ZrO₂ nanocristalino. Para archivar esto, se sintetizaron nanocristales de ZrO₂ utilizando el método sol-gel. Se realizó la medición de pH a los Sol obtenidos para relacionar la evolución estructural con el pH de este. Las materias primas de ZrO₂ obtenidas recibieron tratamientos térmicos en un rango de temperatura de 673K a 1073K ya intervalos de 200K, con tiempos de tratamiento de 10 a 1440 minutos. La caracterización de las propiedades microestructurales de los materiales se realizó mediante múltiples técnicas como: Difracción de rayos X (XRD), Microscopía electrónica de barrido (SEM).

Palabras Clave: Zirconia, fase, nucleación, engrosamiento.

1. INTRODUCCIÓN

En el método Sol-Gel los medios disolventes, usualmente alcohol pur, el tamaño de las partículas depende principalmente de las concentraciones de agua y catalizador. Los alcoholes de cadena larga presentan menor polaridad, la cual es directamente proporcional a la constante dieléctrica, y viscosidad en comparación a alcoholes de cadena corta. La polaridad del medio solvente es un factor clave para el tamaño de final de las partículas obtenidas mediante el método sol gel., el tamaño final de la partícula es inversamente proporcional a la polaridad del solvente [1-2].

A pesar de que los alcoholes de cadena corta favorecen un menor tamaño de partícula debido a su mayor constante dieléctrica, en el caso particular del óxido de zirconio, hay evidenciado que las fases de alta temperatura las cuales son las fases de interés ingenieril son desestabilizadas al ser sintetizadas con alcoholes de cadena corta [3].

El rol de la naturaleza del catalizador, ácido o base en la estructura final Gel en el proceso Sol-Gel es debido a su influencia en la velocidad relativa de los 2 tipos de reacción en el método, la hidrólisis y la condensación, las cuales cambian sus velocidades relativas en relación al pH [4].

Por lo regular la condensación catalizada por ácido conduce a tamaños de partícula más pequeños sin estructura de mesoporos, mientras la catálisis base conduce a partículas más grandes y una amplia distribución de poros en la red polimérica inorgánica [5-7].

En el caso específico del óxido de zirconio, el pH del catalizador influencia la estabilidad de las fases de alta temperatura en condiciones normales de presión y temperatura [8-9].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Síntesis

Todos Para la obtención del Sol-Gel se utilizaron 2 diferentes vías catalíticas: ácida y básica, utilizando ácido nítrico e hidróxido de amonio, respectivamente. La relación molar de propóxido de zirconio (IV) (TPOZ), agua y alcoholes, utilizada fue de 1: 8: 20, se emplearon relaciones molares de 0.2 y 0.8 de catalizador respecto al propóxido de zirconio para ambos catalizadores.

Se utilizaron 2 alcoholes solventes. el metanol y el isopropanol, se adicionaron en una relación molar 1:1 hasta llegar en conjunto a la proporción 20:1 en relación al propóxido de zirconio, esto con el objetivo de mitigar los efectos detrimentales tanto de los alcoholes de cadena larga (tamaño de partícula muy grande) como de los alcoholes de cadena corta (desestabilización de las fases de alta temperatura).

Las cuatro condiciones de síntesis diferentes, dan como resultado 4 sistemas de materiales diferentes, los cuales varían únicamente en el tipo de catalizador utilizado y en su relación molar, ZrO_2 -A2 y ZrO_2 -A8 para los sistemas en base a ácido nítrico; ZrO_2 -N2 y ZrO_2 -N8 para sistemas en base a hidróxido de amonio con 0.2 y 0.8 de relación molar respectivamente.

2.1.2. *Tratamientos térmicos*

Los polvos obtenidos se sometieron a tratamiento térmico de envejecimiento a 400, 600 y 800°C, en una mufla con atmósfera de aire y con tiempos de permanencia de entre 5 minutos hasta las 500 horas. Dependiendo del comportamiento observado en cada sistema. Esto debido a que durante los tratamientos térmicos ocurre la nucleación y crecimiento, además de las diferentes transformaciones de fases. Dichos fenómenos son diferentes para cada sistema y temperatura debido a las condiciones de síntesis Sol-Gel.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 muestra los patrones de difracción en el intervalo de 10 a 80° de las muestras del sistema ZrO_2 -N8 y ZrO_2 -A8 tratados térmicamente a 400, 600 y 800°C. Estos 2 sistemas representan los casos opuestos en cuanto a pH durante la síntesis Sol-Gel.

De forma evidente se observa la influencia del catalizador en la estabilidad de la fase tetragonal de alta temperatura.

En el sistema ZrO_2 -A8 se observa que las reflexiones de la zirconia monoclinica a 28 y 31° no se aprecian hasta las 5 horas de tratamiento térmico y que en el caso de la reflexión de la zirconia tetragonal a 30° es observable en el tiempo más prolongado de tratamiento, 250 horas.

En el caso del sistema ZrO_2 -N8 se observa lo opuesto, las reflexiones de la zirconia monoclinica se observan desde el primer tiempo de tratamiento térmico. La reflexión de la zirconia tetragonal deja de ser apreciable a después de 50 horas de tratamiento.

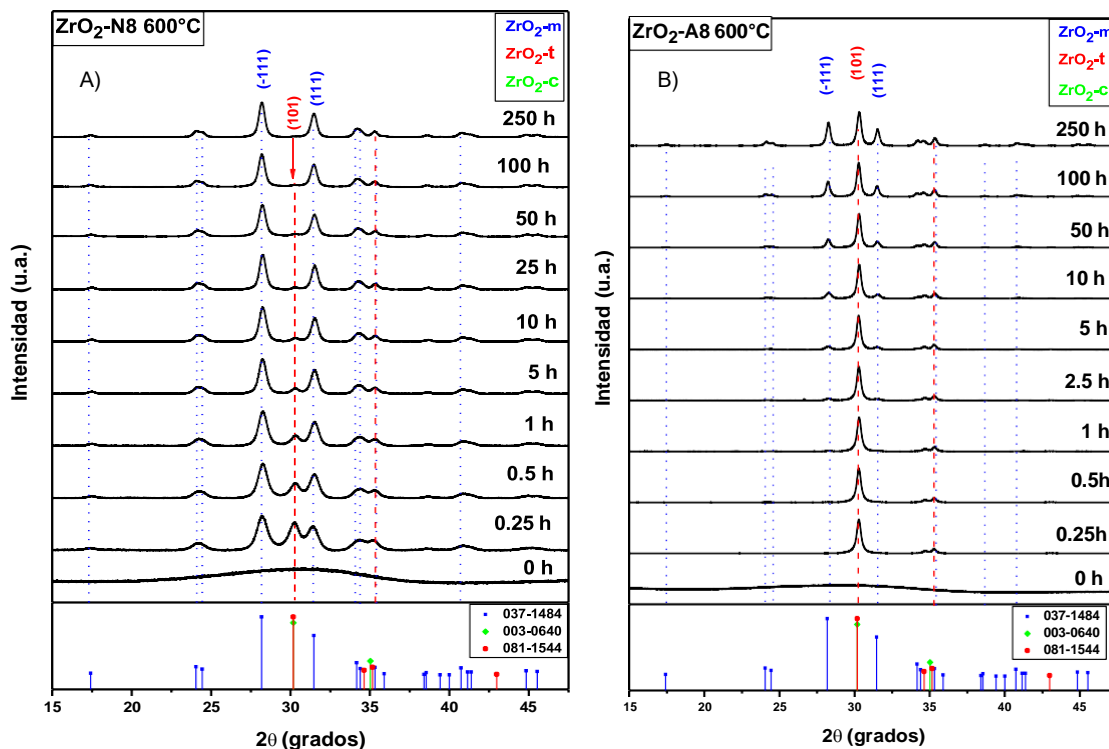


Figura 1. : Patrones de difracción de rayos X a 600°C. Sistemas A) ZrO₂-A8 y A)ZrO₂-N8

El efecto del uso de 2 diferentes tipos de alcohol en el tamaño de partícula se puede apreciar en la tabla 1. En esta tabla se muestran los tamaños de partícula medidos a partir de micrográficas MEB de alta resolución a 100,000 aumentos para los 4 sistemas sintetizados. Lo que se aprecia es un tamaño de partícula nanométrico, el cual aumenta de forma proporcional al tiempo de tratamiento térmico.

Se observan tamaños relativamente similares en los 4 sistemas a tiempos cortos y medios de tratamiento térmico y menores a intentos anteriores usando un solo alcohol solvente observados en la literatura [9].

Tabla 1. Tamaño promedio de partícula obtenido en las micrográficas MEB-AR a 600°C.

	ZrO ₂ -A2	ZrO ₂ -A8	ZrO ₂ -N2	ZrO ₂ -N8
Tiempo	Diámetro (nm)	Diámetro (nm)	Diámetro (nm)	Diámetro (nm)
(h)	19.45±4.9	19.61±6	20.56±4.6	18.27±3.35
1	28.58±1.1	33.83±9	28.56±6.4	26.45±4.31
25	32.11±7.3	40.8±3.9	40.57±8.5	29.13±4.88
250	ZrO ₂ -A2	ZrO ₂ -A8	ZrO ₂ -N2	ZrO ₂ -N8

Los tamaños de partícula observado en la tabla 1 se pueden observar en la imagen 2 donde se observan las micrografías de MEB-AR de los 4 sistemas tratadas a 600°C por 250 horas.

En las micrografías se observa claramente el tamaño alcanzado en los cuatro sistemas diferentes, siendo del sistema ZrO_2 -A8 es sistema con un mayor tamaño de partícula alcanzado seguido por el sistema ZrO_2 -N2. Los sistemas ZrO_2 -A2 y ZrO_2 -N8 tienen tamaños aproximadamente 10 nm menores a estos 2 sistemas.

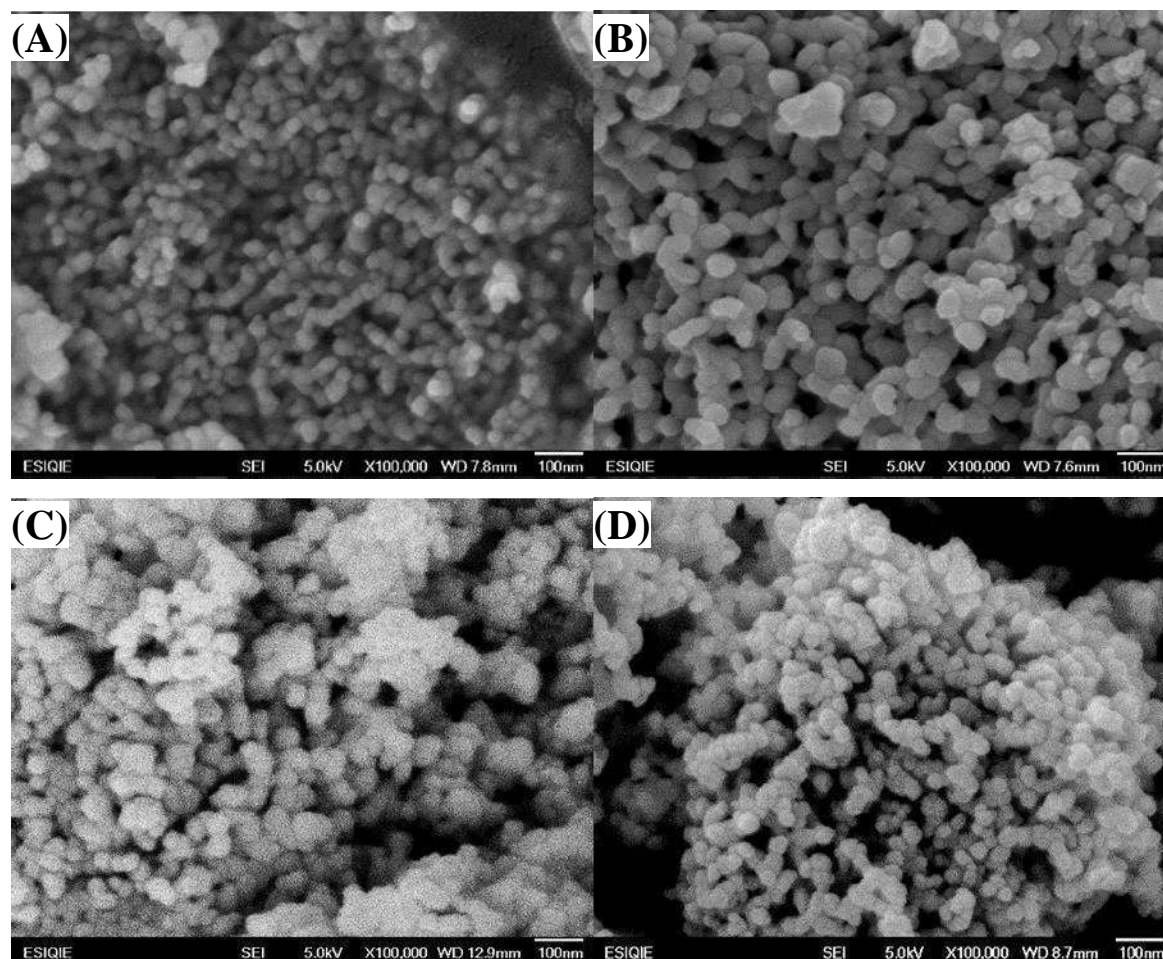


Figura 2. : Micrografías SEI tratadas térmicamente a 600°C por 250h. A) ZrO_2 -A2, B) ZrO_2 -A8, C) ZrO_2 -N2 y D) ZrO_2 -N8.

En la tabla 2 se muestran los resultados de 5 mediciones de pH para cada sistema.

Tabla 2. Tamaño promedio de partícula obtenido en las micrografías MEB-AR a 600°C.

Muestra	ZrO ₂ -A2	ZrO ₂ -A8	ZrO ₂ -N2	ZrO ₂ -N8
	0.74	0.2	10.71	11.05
	0.83	0.27	10.4	11
	0.81	0.24	10.62	10.93
	0.86	0.27	10.59	10.88
	0.89	0.28	10.53	10.8
Promedio	0.83	0.25	10.57	10.93

De lo observado en los análisis realizados y con la información sobre el pH medido, se puede inferir que pH inferiores a 1 promueven la estabilidad de las fases de alta temperatura. Sin embargo el que los sistemas ZrO₂-A2 y ZrO₂-N2 tuviesen resultados similares en los análisis mediante DRX indicaría que no es hasta que se alcanza un pH aun menor a los 0.83 medidos en este sistema que las fases de alta temperatura de la Zirconia se estabilizan de forma considerable.

4. CONCLUSIONES

En este estudio se observó que diferentes condiciones de acidez-basicidad permiten la obtención de nanopartículas de óxido de zirconio. Las condiciones de síntesis ácida permiten una mayor estabilización a temperatura ambiente de la fase tetragonal de alta temperatura, pero es solo hasta que se alcanzan pH extremadamente bajos, en este estudio medidos en 0.25, que las fases metaestables de alta temperatura de la zirconia se estabilizan de forma considerable en comparación a pH más elevados.

Las nanopartículas de óxido de zirconio fue nanométrico de acuerdo a lo que se pretendía obtener, incluso menores a lo reportado en estudios anteriores usando métodos similares al usado en este estudio. Esto se puede atribuir a la consideración de usar 2 diferentes alcoholes a diferencia de lo observado en la bibliografía.

5. AGRADECIMIENTOS

Gracias a mis asesores Dra. Lucia Téllez Jurado y al Dr. Héctor Javier Dorantes por brindar orientación y retroalimentación a lo largo de este proyecto. Finalmente quisiera agradecer al IPN y al CONACYT por la facilitación de la infraestructura y los fondos para esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Sadasivan, S., Dubey, A. K., Li, Y., & Rasmussen, D. H. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 12(1),5–14. (1998).
- [2] Park, J.S., Hah, H.J., Koo, S.M. y Lee, Y.S. *Journal of Ceramic Processing Research*. 7. 83-89. (2006).
- [3] Caracoche, M. C., Rivas, P. C., Cervera, M. M., Caruso, R., Benavídez, E., Sanctis, O., & Escobar, M. E. *Journal of the American Ceramic Society*, 83(2), 377–384. (2004).
- [4] Solimani, Ali & Abbasi, M. *Processing Technology*. 199. 10-26. (2008).
- [5] Kirkbir, Fikret & Murata, Hideaki & Meyers, Douglas & Ray Chaudhuri, S & Sarkar, Arnab. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. 6. 203-217. (1996).
- [6] Koichi Kajihara. *Journal of Asian Ceramic Societies*. 1. 121-133. (2013).
- [7] James A. Anderson, Craig A. Fergusson *Journal of Non-Crystalline Solids*. 246. 177-188. (1999).
- [8] Lim, H. S., Ahmad, A., & Hamzah, H. *School of Chemical Science and Food Technology* (2013).
- [9] Silva, D. G. da, & Vasconcelos, W. L. *Cerâmica*, 65(suppl 1), 17–21. (2019).

INMOVILIZACIÓN DE AMINAS SOBRE CARBÓN VÍTREO COMOSOPORTE DE APTÁMEROS PARA LA POSIBLE DETECCIÓN ELECTROQUÍMICA DE TIROXINA

C. Corona Elizarrarás^{1,2}, C. Slim², S.A. López Juárez³, N. Arroyo Currás⁴, S. Griveau²,
S. Gutiérrez Granados^{1*}

¹Universidad de Guanajuato, División de Ciencias Naturales y Exactas – Noria Alta S/N,
Guanajuato, Gto., México, 36050.

²Chimie ParisTech-PSL – 11 rue Pierre et Marie Curie, Paris, France, 75005.

³Universidad de Guanajuato, División de Ciencias e Ingenierías – Calle Loma del bosque 103,
Lomas del Campestre, León, Gto., México, 37150.

⁴Department of Pharmacology and Molecular Sciences, Johns Hopkins University School of
Medicine, 725 North Wolfe St. MD 21205, USA.

E-mail: c.coronaelizarraras@ugto.mx

RESUMEN

El objetivo general de este trabajo es desarrollar un biosensor electroquímico a base de aptámeros para la detección selectiva y sensible de hormonas tiroideas, en particular la tiroxina. Esto tiene la ventaja de que la detección electroquímica podría lograr límites de detección con poca o ninguna preparación de la muestra en comparación con los inmunoensayos. Por lo que se explora la funcionalización de electrodos de carbono con monocapas estables que permitan la inmovilización de aptámeros en la superficie de carbono. Se utilizó el aminoferroceno (AmFc) como modelo de molécula electroactiva antes de probar una secuencia de aptámero.

Palabras Clave: biosensor, aptámero, tiroxina, aminoferroceno.

1. INTRODUCCIÓN

Las hormonas tiroideas (HTs) controlan y regulan los procesos biológicos vitales como el desarrollo, el crecimiento y la homeostasis metabólica en todos los vertebrados. En particular, en lo que respecta al desarrollo del cerebro, durante muchos años se ha sabido que el hipotiroidismo en las etapas perinatales puede causar un retraso mental irreversible y déficits neurológicos [1]. Más recientemente nuestro equipo describió un importante papel de las HTs para regular la neurogénesis en el cerebro de los mamíferos adultos [2].

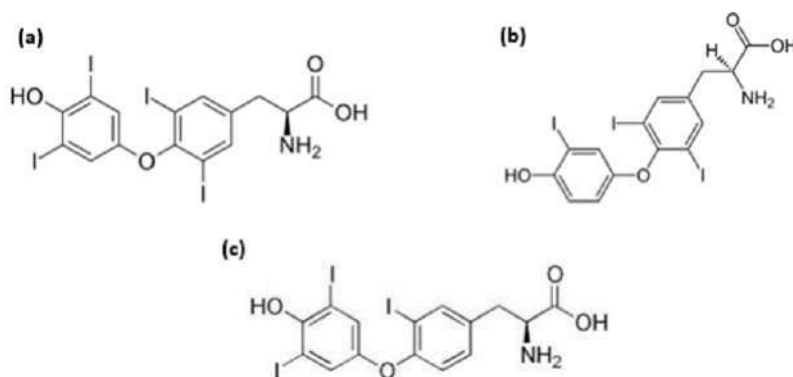


Figura 1. Estructura química de hormonas tiroideas: (a) tiroxina o T4 (tetrayodotironina), (b) triyodotironina o T3 (3,3',5'-triyodotironina) y (c) triyodotironina reversa rT3 (3,3',5'-triyodotironina).

Químicamente, las HTs son aminoácidos yodados representados por la tetrayodotironina (T4), también conocida como tiroxina y la 3,3',5'-triyodotironina (T3). La actividad biológica de las HTs depende del número y posición de los átomos de yodo, de esta manera, la T3 es la isoforma más activa biológicamente, T4 es una prohormona y la 3,3',5'-triyodotironina también conocida como T3 reversa (rT3) es la forma inactiva de la hormona (figura 1). Todas se sintetizan y secretan de la glándula tiroides [1], cada una a una concentración diferente, y los niveles circulantes de T4 y T3 se mantienen en un rango restringido por la retroalimentación negativa en el eje hipotálamo-hipófisis-tiroides (HHT).

Tradicionalmente, los niveles de HTs circulante se medían mediante RIA (radioinmunoanálisis) o IRMA (ensayo inmunorradiométrico). Actualmente, la T4 total y la T4 libre (T4L) se miden mediante quimioluminiscencia y ELISA (ensayo inmunoenzimático). Los valores circulantes normales para la HT oscilan entre 4.5 y 12.5 $\mu\text{g/dL}$ y entre 0.8 y 1.7 ng/dL , respectivamente. Estas cifras pueden variar de un laboratorio a otro, por lo que es necesario conocer los valores normales de cada laboratorio [3].

Se han aplicado varios métodos, como la cromatografía líquida de alto rendimiento (HPLC), la cromatografía líquida de alto rendimiento/espectrometría de masas (HPLC-MS) y la cromatografía de gases/espectrometría de masas (GC-MS), para determinar las hormonas con alta sensibilidad y selectividad. En comparación con estas técnicas, las técnicas electroquímicas tienen muchas ventajas en términos de alta selectividad, bajo costo, respuesta rápida y fácil manejo para la detección de hormonas [4]. El método de detección propuesto es un biosensor basado en aptámeros que responde en una escala de tiempo de minutos.

Los sensores electroquímicos basados en aptámeros (E-AB) permiten la detección basada en los cambios inducidos por la unión en la transferencia de electrones entre un receptor de ácido nucleico modificado por el reportero unido a la superficie y el electrodo, un mecanismo de transducción de señales que imita el comportamiento de los quimiorreceptores naturales en el cuerpo [5, 6]. Debido a este mecanismo reversible, los sensores E-AB admiten fácilmente mediciones continuas de objetivos en entornos biológicos complejos y no preparados previamente [7].

En general, el diseño de este sensor combina un cambio conformacional inducido por el analito de la molécula de aptámero etiquetada para tener un cambio en la capacidad de transferencia de electrones entre una etiqueta redox aplicada lejos de la superficie del electrodo y la superficie del electrodo (figura 2) [7, 8]. Estos aptasensores pueden provocar un aumento o una disminución de la señal electroquímica tras el reconocimiento de la diana, en función de la estructura de plegado inicial y final de la molécula del aptámero.

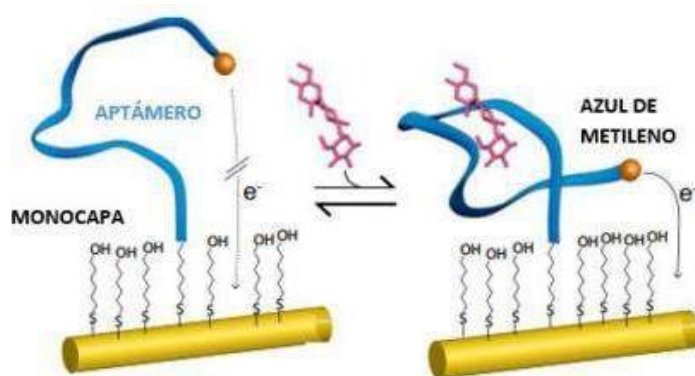


Figura 2. Plataforma de detección E-AB [9].

En el área de electroquímica y ciencia de los materiales, la modificación de la superficie del carbono es un objetivo importante, sobre todo para aplicaciones catalíticas, analíticas y biotecnológicas, porque el material de carbono es inerte y tiene una amplia ventana de potencial electroquímica [10]. Sin embargo, la mayoría de los métodos utilizados para modificar la superficie del carbono implican procesos de oxidación vigorosos [11, 12], que causan la rugosidad de la superficie del carbono y conlleva a una gran corriente de fondo. Debido a esto, los electrodos modificados covalentemente en los que se injertan diferentes grupos funcionales, como carboxilo y amino, han llamado la atención. Recientemente, los métodos de inmovilización de radicales libres para modificar superficies de carbono son de gran interés porque se pueden obtener monocapas compactas y estables [13]. Hasta ahora, existen principalmente dos métodos para modificar la superficie del carbono mediante la fijación de radicales libres: uno es la reducción electroquímica de las sales de diazonio para dar lugar a la unión covalente de los radicales arilo en la superficie de carbono [14, 15]; el otro es la oxidación electroquímica de los que compuestos que contienen amina para dar lugar al radical catión amino y posteriormente formar un enlace carbono-nitrógeno en la superficie del carbono [16]. Los radicales catión amino se fijan en la superficie del carbono en un nivel de monocapa. La carga de los grupos funcionales en la superficie de los electrodos modificados es crucial para su comportamiento y posibles aplicaciones [13].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica para 8 electrodos trabajo, se usaron electrodos de carbón vítreo (GCE) de 3 mm de diámetro, como electrodo de referencia Ag/AgCl y alambre de Pt como contraelectrodo. Para la caracterización electroquímica de los electrodos después de cada paso de modificación, se registraron voltamperogramas cíclicos en PBS y en una solución de ferrocianuro 5 mM preparada en PBS a una velocidad de barrido de 0.05 V/s. Los electrodos modificados con aminoferroceno se caracterizaron en PBS mediante voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 0.1 V/s. Las mediciones de

voltamperometría de onda cuadrada se realizaron con una amplitud de 50 mV, a un tamaño de paso de 1 mV y una frecuencia de 1000 Hz.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la inmovilización de aminas alifáticas en la superficie de los GCE se realizaron 20 voltamperogramas cíclicos de 0 a 1.4 V vs Ag/AgCl en una solución que contenía 10 mM de ácido aminohexanoico, 1 mM de hexilamina y 0,1 M de NaClO₄ preparada en etanol bajo agitación constante y burbujeo continuo de nitrógeno. Después se enjuagó con agua desionizada.

Para modificar la superficie de los GCE, se colocó sobre la superficie del electrodo recién pulido y modificado con ácido aminohexanoico y hexilamina, 15 μ L de 100 mM NHS / 50 mM EDC / 100 μ L aminoferroceno (AmFc) 100 μ M. Se dejó incubar durante 1 hora. A continuación, se enjuagaron 2 veces los electrodos con agua y se sumergieron en una solución 6 M de clorhidrato de guanidina preparada en EtOH/H₂O (4:1) durante 5 minutos para eliminar las moléculas de AmFc no adsorbidas de la superficie.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 3 muestra la voltamperometría cíclica de los pasos de modificación del electrodo en solución de ferrocianuro. La curva en color negro muestra el comportamiento típico de un electrodo de carbón vítreo en ferrocianuro, a potenciales cercanos a 0.24 y 0.14 V se observan los picos correspondientes a la oxidación y reducción, respectivamente. Mientras que después de que el electrodo es modificado con el ácido aminohexanoico y la hexilamina (curva en color rojo) la transferencia electrónica ocurre visiblemente de manera más lenta, lo que nos indica que en la superficie se han depositado cadenas alifáticas. Después de llevar a cabo la activación con EDC/NHS (curva en color azul), parece que se recupera casi totalmente la señal, como antes de modificar el electrodo, esto posiblemente se deba a que se ha perdido algo de la capa formada en electrodo o, que por la activación de los grupos carboxilos, la carga en la superficie haya cambiado y se permita la transferencia electrónica de manera eficiente.

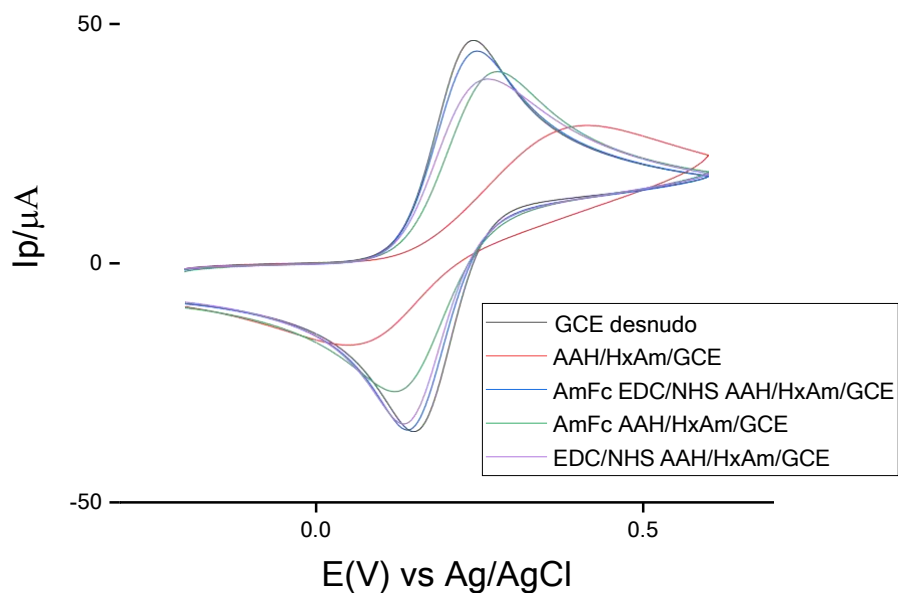


Figura 3. Voltamperometría cíclica del electrodo desnudo, modificado, activado y no activado con EDC/NHS, en 5 mM $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ en PBS, velocidad de barrido 50 mV/s.

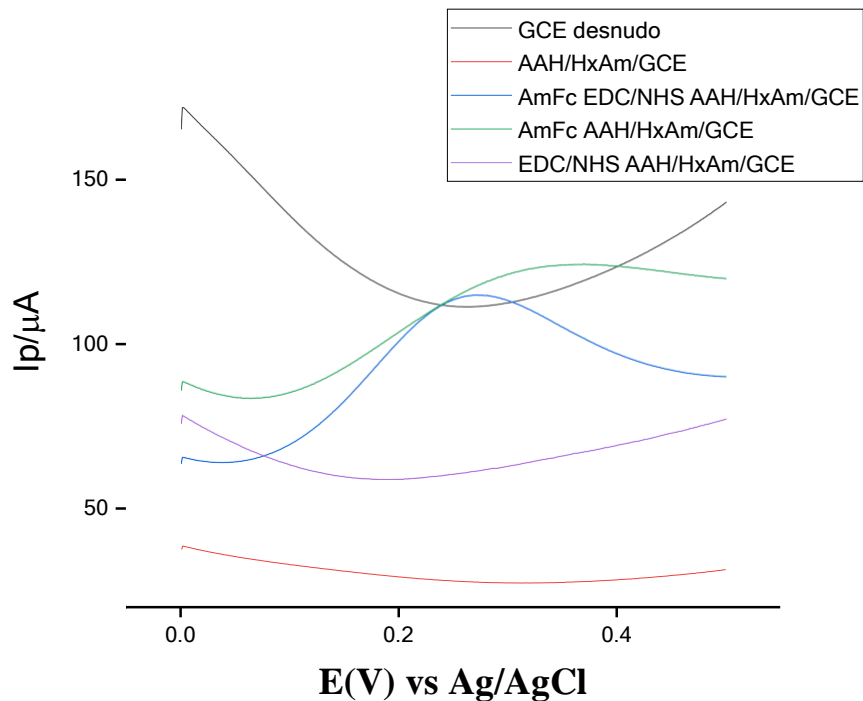


Figura 4. Voltamperometría de onda cuadrada del electrodo de carbón vítreo desnudo, modificado, activado y no activado con EDC/NHS, en presencia de aminoferroceno en PBS pH 7.4, tamaño del paso: 0.01 V, amplitud: 0.05 V, frecuencia: 1000 Hz.

En la Figura 4 se presenta el voltamperograma de onda cuadrada correspondiente a cada uno de los pasos de modificación del electrodo de carbón vítreo. Es posible distinguir las poblaciones de moléculas de AmFc unidas covalentemente (curva en color azul) frente a las que están adsorbidas en la superficie del electrodo (curva en color verde).

4. CONCLUSIONES

Se funcionalizó un electrodo de carbón vítreo (GCE) con grupos -COOH, mediante la inmovilización de ácido aminohexanoico y hexilamina. El electrodo modificado se caracterizó electroquímicamente.

Tras la activación con EDC/NHS, la señal redox en la solución del ferrocianuro comienza a recuperarse. Una hipótesis es que la carga superficial de los grupos -COOH se modifica después de la activación, lo que podría explicar la aparición del par redox, otra hipótesis es que parte de la capa formada se ha perdido.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por la beca nacional de doctorado 926296, al Gobierno Francés por la beca para el doctorado en cotutela, Campus France 102476Z, a la Universidad de Guanajuato, por el apoyo brindado por la Dirección de Apoyo a la Investigación y al Posgrado (DAIP/DGP/372/21) y (DAIP/DGP/254/22), así como a la Johns Hopkins University, por la beca recibida como pasante en el Departamento de Farmacología.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Bernal, *Endocrinology*, **146**,1698-1700, (2005).
- [2] A. López-Juárez, S. Remaud, Z. Hassani, P. Jolivet, J. P. Simons, T. Sontag, K. Yoshikawa, J. Price, G. Morvan-Dubois, B. A. Demeneix, *Cell Stem Cell*, **10(5)**, 531-543, (2012).
- [3] R. E. Díaz, J. Véliz L., & N. Wohlk G. *Revista Médica Clínica Las Condes*, **26(6)**, 776-787, (2015).
- [4] E. B. Bahadir & M. K. Sezgintürk. *Biosensors and Bioelectronics*, **68**, 62-71, (2015).
- [5] A. A. Lubin & K. W. Plaxco, *Accounts of chemical research*, **43(4)**, 496-505, (2010).

- [6] F. Ricci, A. Vallée-Bélisle, A. J. Simon, A. Porchetta & K.W. Plaxco, *Accounts of chemical research*, **49(9)**, 1884-1892, (2016).
- [7] N. Arroyo-Currás, P. Dauphin-Ducharme, K. Scida, & J.L. Chávez, *Analytical Methods*, **10**, 1288-1310, (2020).
- [8] L. R. Schoukroun-Barnes, F. C. Macazo, B. Gutierrez, J. Lottermoser, J. Liu, & R. J. White., *Annual review of analytical chemistry*, **9(1)**, 163-181, (2016).
- [9] N. Arroyo-Currás, J. Somerson, P. A. Vieira, K. L. Ploense, T. E. Kippin & K. W. Plaxco *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America (PNAS)*, **114(4)**, 645-650, (2017).
- [10] J. Liu & S. Dong. *Electrochemistry Communications*, **2(10)**, 707-712, (2000).
- [11] K. Ravichandran, & R. P. Baldwin, *Analytical Chemistry*, **56**, 1744-1747, (1984).
- [12] S. Yamazaki, Z. Siroma, T. Ioroi, K. Tanimoto & K. Yasuda, *Carbon*, **45(2)**, 256-262. (2006).
- [13] J. Liu, L. Cheng, B. Liu, & S. Dong, *Langmuir*, **16(19)**, 7471-7476, (2000).
- [14] S. Eissa, N. Alshehri, A. M. Abdel Rahman, M. Dasouki, M., K. M. Abu Salah, & M. Zourob, *Biosensors and Bioelectronics*, **101**, 282-289, (2017).
- [15] D. J. Chung, K. C. Kim, & S. H. Choi, *Applied Surface Science*, **257(22)**, 9390-9396, (2011).
- [16] K.J. Huang, C. X. Xu, W. Z. Xie, & W. Wang, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **74(1)**, 167-171, (2009).

ELECTRODEPOSITO DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA SOBRE NANOTUBOS DE TiO₂ UTILIZANDO AL DISOLVENTE EUTECTICO PROFUNDO RELINE

P. Morales Gil¹, M. G. Montes de Oca Yemha², F. Pérez Cruz²,
M. Romero Romo², M. Palomar Pardavé^{2,*}

¹ Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, C.P. 07730, México

² Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

Se sintetizaron nanotubos de dióxido de titanio (NTs de TiO₂) por anodizado electroquímico y sobre éstos se realizaron electrodepósitos de nanopartículas de Ag utilizando la nueva generación de líquidos iónicos llamados disolventes eutécticos profundos (DES, Deep Eutectic Solvents), que en conjunto con los correspondientes precursores de Ag se formó el electrolito, para utilizar con ellos las técnicas electroquímicas, como la cronoamperometría.

Los cronoamperogramas y los resultados de caracterizaciones como: difractogramas, micrografías y espectrogramas, revelan el electrodepósito de Ag sobre los NTs de TiO₂. A partir del análisis potencioestático fue posible establecer que el mecanismo de electrodeposición de Ag, en este medio, se da a través de la presencia simultánea de una adsorción-desorción tipo Langmuir y un proceso de nucleación 3D controlado por difusión.

Palabras Clave: Ag, Electrodepósito, Disolvente Eutéctico Profundo, TiO₂ nanotubos Nucleación y crecimiento.

1. INTRODUCCIÓN

La necesidad de materiales con dimensiones y morfologías específicas ha llevado a la investigación hacia la electroquímica, como una forma precisa de controlar estos parámetros. En este trabajo se reporta la formación electroquímica de nanotubos de dióxido de titanio (TiO₂NTs) sobre Ti (Ti/TiO₂NTs) así como el mecanismo y la cinética de la nucleación y crecimiento potenciostático de nanopartículas de plata (AgNPs) sobre Ti/TiO₂NTs, utilizando al disolventes eutéctico profundo (DES) conocido como relin (mezcla eutéctca entre cloruro de colina y urea) como baño electrolítico conteniendo iones Ag(I).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

TiO₂NTs fueron formados sobre la superficie de Ti, previamente electropulido en una disolución acuosa de HClO₄, mediante anodizado electroquímico en una disolución de agua, glicerol y NH₄F.

La síntesis de las AgNPs sobre Ti/TiO₂NTs se realizó mediante electrodeposición por la aplicación de diferentes potencial constantes, a partir de una disolución de AgCl en relin. Los materiales bases y sintetizados en este trabajo fueron caracterizados mediante MEB y EDX.

861

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las Figuras 1 muestra las trasitorios potenciostáticos de corriente experimentlaes obtenidos durante la nucleación y crecimiento de Ag sobre Ti/TiO₂NTs, se percibe claramente la forma de los transitorios potenciostáticos de corriente para la nucleación y crecimiento. Los potenciales parten de -0.3 V hasta -1.5 y -1.3 V para los depósitos de Ag.

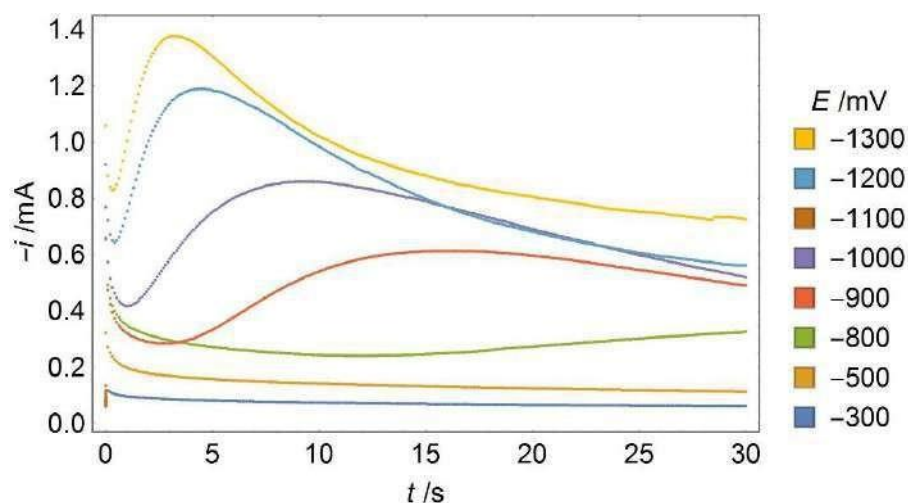


Figura 1 Transitorios potenciostáticos de corriente para los NTs de TiO_2 en DES y 5 mM AgCl a los potenciales indicados.

Observando la forma de los transitorios de la figura 1 se procede a un ajuste no lineal mediante el modelo de Scharifker-Mostany [1] modificado con un proceso previo de adsorción [2], ver ecuación 1. Como se muestra en las Figuras 2, el modelo se ajustó demostrando que la nucleación y crecimiento ocurre de forma tridimensional (3D) y es controlado por la difusión.

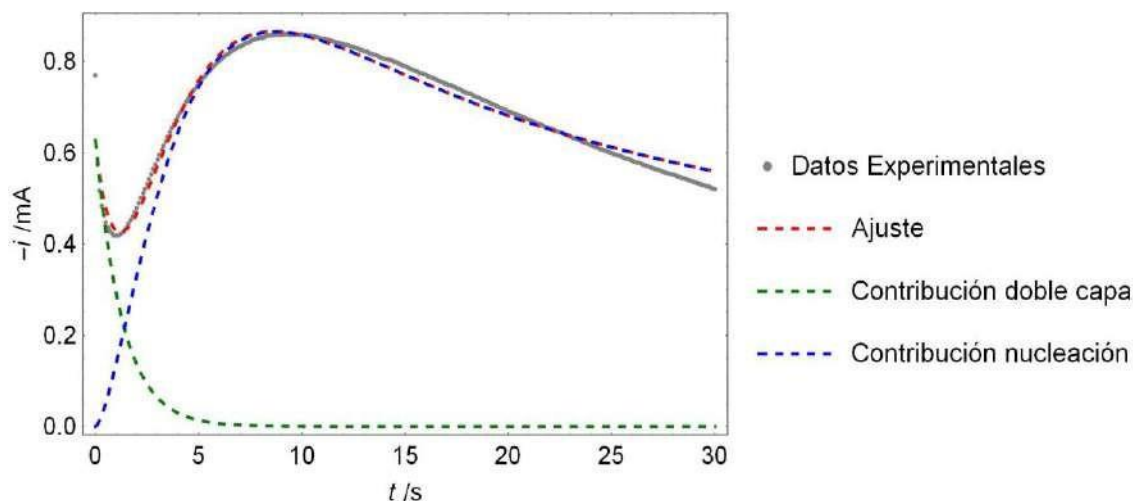


Figura 2 Ajuste no lineal del transitorio potenciostático de corriente para los NTs de TiO_2 en DES y 5 mM AgCl a un potencial de -1.3 V mediante el modelo mostrado en la ecuación 1.

En la Figura 3, se presenta una imagen obtenida mediante MEB y su respectivo espectro EDX, de la superficie del electrodo Ti/TiO₂NTs después de haber sido sumergido en una disolución 5 mM de AgCl en reline y haber impuesto un potencial de -1.3 V vs Ag QRE durante

30 s a 80 °C. Esta figura muestra claramente la formación nanopartículas cuasi-esféricas de plata sobre los TiO₂NTs. El análisis de los transitorios potenciostáticos de corriente, *j*-*t*, obtenidos durante la formación de las AgNPs permitió caracterizar el mecanismo y la cinética de nucleación de estas nanopartículas

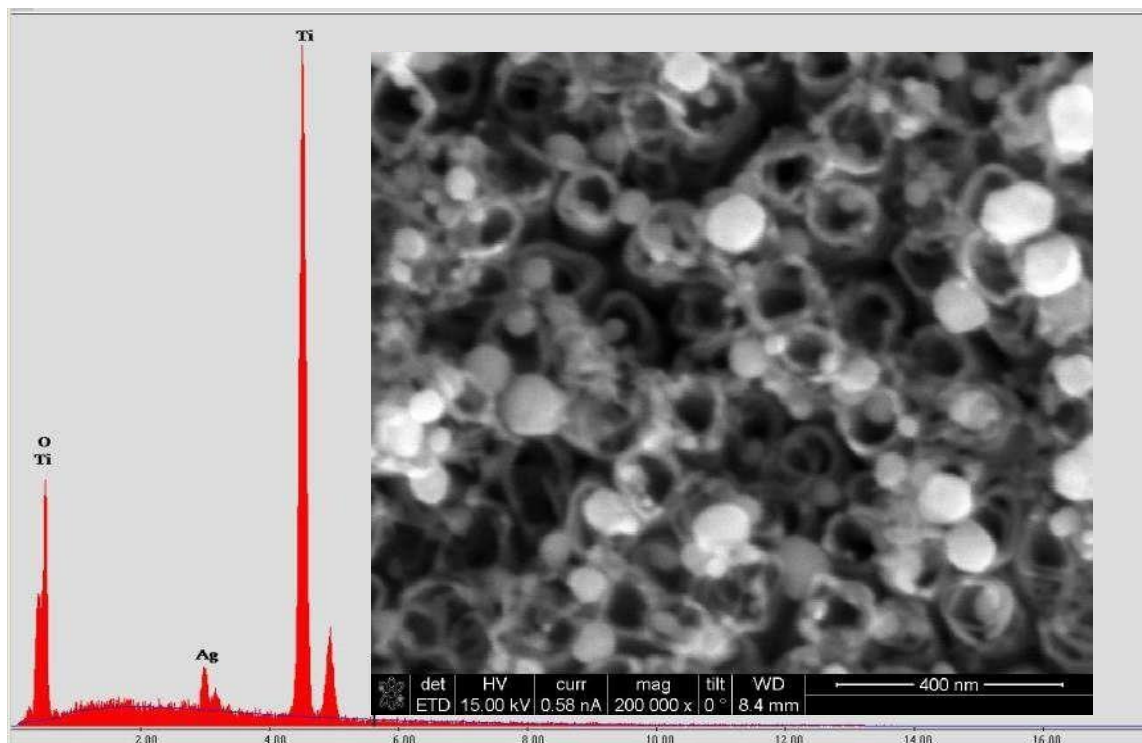


Figura 3. Imagen MEB y correspondiente espectro EDX de la superficie de Ti/TiO₂NTs decorada con AgNPs mediante electrodeposito utilizando DES.

$$j(t) = j_{ad}(t) + j_{3D-dc}(t) \quad (1)$$

con:

$$j_{ad}(t) = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (2)$$

$$j_{3D-dc}(t) = \left(P t^{-1/2} \right) \left[1 - \exp \left\{ - \frac{P \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right]}{2} \right\} \right] \quad (3)$$

con

$$k_1 = \frac{E}{R} \quad (4)$$

s

$$k_2 = \frac{1}{R_s C} \quad (5)$$
$$zFD^{1/2}C$$

$$P_1 = \frac{0}{\pi^{1/2}} \quad (6)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D \quad (7)$$

$$k = (8\pi C_0 M/\rho)^{1/2} \quad (8)$$

Donde t es el tiempo, E es el potencial aplicado, R_s es la resistencia de la solución, C es la capacitancia de doble capa, M y ρ son la masa molecular y la densidad del depósito, respectivamente; h es la altura de la capa formada y N_0 es el número de densidad de sitios activos disponibles para el proceso de nucleación en la superficie del sustrato, A es la frecuencia de nucleación, C_0 y D son la concentración y el coeficiente de difusión del ion metálico en la disolución, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

864

Se muestra que AgNPs pueden ser electrodepositadas sobre TiO₂NTs utilizando DES como baño electrolítico y su mecanismo caracterizado mediante el análisis de curvas $j-t$

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACyT por el proyecto 258487 y SEP-PRODEP por la RedNIQAE. PMG MRR, MGY y MPP agradecen al SNI por la distinción de su membresía..

6. REFERENCIAS

- [1] B.R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.* **177**, **13** (1984).
- [2] M. Palomar-Pardavé, et al. *J. Phys. Chem. B* **104**, 3545 (2000).

DESARROLLO DE UN SUBSTRATO SERS BASADO EN NANOHILOS DE ZNO SINTETIZADOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

S. Fernández Hernández*, M. G. Soriano Rosales, J. L. Zamora Navarro, J. Hernández
Torres, L. García González, L. Zamora Peredo*
Centro de Investigación en Micro y nanotecnología, Universidad Veracruzana.
E-mail: sarahifdez3@gmail.com, luiszamora@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo se sintetizaron nanohilos de óxido de zinc (NH ZnO) mediante anodización electroquímica utilizando una solución de agua y bicarbonato de sodio (NaHCO_3) como electrolito. Se estudió el efecto del tiempo y voltaje de anodizado, posteriormente, las muestras fueron tratadas térmicamente de 150 a 300 °C para poder estudiar el efecto que tiene la temperatura del recocido en la calidad cristalina y la composición química de los NH ZnO sobre el desempeño de los substratos, por último, se realizó el análisis de la concentración de NaHCO_3 en la distribución de los nanohilos sobre el substrato a concentraciones de 50 a 130 mM. Para el desarrollo del substrato SERS se depositaron nanopartículas de plata (NP Ag) sobre los NH ZnO por el método de fotoreducción a una concentración constante de azul de metileno (AM) $\times 10^{-5}$ M en los substratos SERS y se realizó la evaluación con respecto al tiempo de anodización, uno y cinco minutos, con diferentes concentraciones de NaHCO_3 .

Palabras Clave: Nanohilos ZnO, SERS, concentración, NaHCO_3 , fotoreducción.

1. INTRODUCCIÓN

La espectroscopía Raman mejorada por superficie (SERS, *del ingles: Surface-Enhanced Raman Spectroscopy*) es una tecnología que aprovecha la amplificación de las señales Raman, que originan los plasmones localizados en nanopartículas metálicas, para el desarrollo de sensores ópticos capaces de identificar diversas moléculas a concentraciones muy bajas [1].

Por su parte, los sustratos SERS son una plataforma donde se busca distribuir la mayor cantidad de nanopartículas metálicas sobre la superficie de nanomateriales para poder detectar la menor concentración posible [2]. Esto es posible cuando el sustrato cuenta con morfologías homogéneas dado que al contar con esta característica el efecto SERS contará con alta reproducibilidad y repetibilidad lo cual lo hace candidato para diversas aplicaciones como en el trabajo. Para el desarrollo de dichas plataformas se han reportado diversos métodos de síntesis como pulverización catódica, hidrotermal, sol-gel [3] sin embargo los tiempos y costos de fabricación son elevados por el contrario la anodización u oxidación electroquímica es económica, fácil montaje y transporte [4][5] a partir de esta se han obtenido nanohilos de ZnO como lo reportan Leszek Zaraska y colaboradores en donde explican como crecimiento de dicha morfología se inicia por la sobresaturación en la concentración de Zn^{2+} , además obtienen una distribución homogénea a los 10 minutos de anodización y una mayor densidad en los nanohilos a los 20 min con un potencial de 20 V [1]. En el 2021 Alejandra Tello y colaboradores reportaron el estudio de influencia de la temperatura aplicada en la celda y actuando como electrolito una solución con variaciones en etilenglicol e iones F^- . Observando nanohilos a 10 °C en la anodización y un potencial de 30 V durante 1 minuto [6][7].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de nanohilos de ZnO y desarrollo del sustrato SERS

2.1.1. Preparación del sustrato

Los sustratos sobre los que se desarrollarán nanohilos fueron láminas de zinc de 1.0 x 1.5 cm, en las cuales se llevan a cabo reacciones de oxidación obteniendo como resultado una morfología correspondiente a nanohilos. Previo a la anodización la limpieza de los sustratos se realizó mediante dos pasos; un desengrase en baño ultrasónico en acetona y etanol por 5 minutos para remover contaminantes en la superficie de la lámina y, un ataque químico en una solución al

1% de ácido nítrico con la finalidad de remover la capa pasiva generada de la interacción del sustrato con el medio ambiente y por último en etanol.

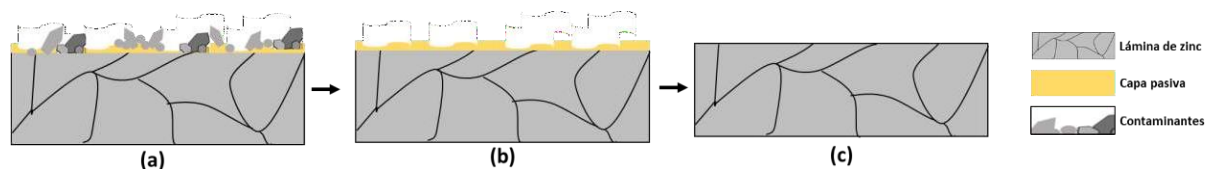


Figura 1. Procesos en la superficie del sustrato durante la limpieza a) lámina previa a la limpieza, b) después del desengrase y, c) posterior al ataque químico

2.1.2. Anodización electroquímica

Se realizó la síntesis de nanohilos de ZnO en una celda electrolítica, como se muestra en la figura 2, se conformó por dos electrodos con una distancia entre ellos de 3.0 cm, actuando como electrodo de trabajo la lámina de zinc en donde se llevó a cabo la reacción de oxidación $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ y una barra de grafito como contraelectrodo llevándose a cabo la reducción del O_2 mediante la siguiente reacción $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, se suministró un potencial de ± 10 V y como electrolito una solución alcalina (pH 11) de bicarbonato de sodio ($NaHCO_3$).

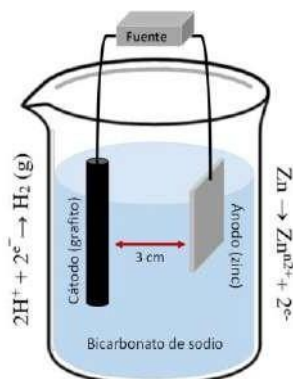


Figura 2. Configuración de la celda electrolítica

Posterior al proceso de anodización se realizó un análisis por micrografías las cuales se obtuvieron mediante un microscopio óptico a una magnificación de 10X. Se observaron 3 regiones las cuales se caracterizaron mediante espectroscopia Raman para conocer los modos de vibración presentes en la figura 3 a 70 cm^{-1} se observa el pico correspondiente al sustrato de zinc presente en las tres regiones, además a eso se observa en el a) el modo A₂R en 1066 cm^{-1} perteneciente al producto de corrosión conocido como hidrocincita, b) modo E₂H del ZnO en fase amorfa en 560 cm^{-1} y c) sustrato zinc.

Al someter dicho sustrato en una celda electrolítica se promovieron procesos de corrosión en el zinc generando óxidos e hidróxidos con la finalidad del desarrollo de nanoestructuras.

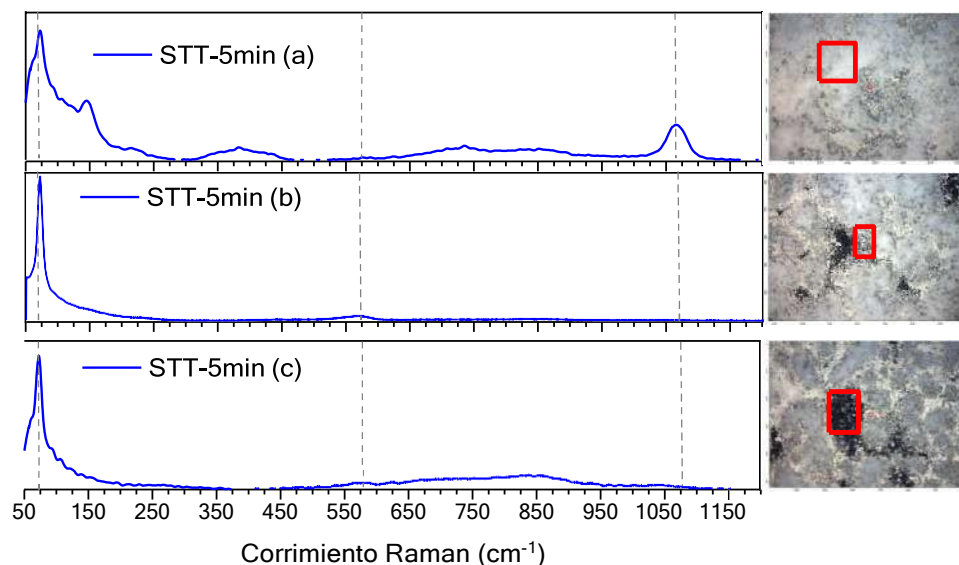


Figura 3. Espectros Raman relacionados con las regiones presentes en la lámina de zinc posterior a la anodización sin tratamiento térmico con 5 min de anodización

2.1.3. Análisis del tiempo

Se realizó el estudio del tiempo de anodización de uno a cinco minutos a muestras sin tratamiento para observar la tendencia del modo de vibración A²R de la hidrocincita presente en las muestras y se analizó el potencial aplicado en la celda de 10 a 14 V, observando el efecto que tiene el largo de los nanohilos. En la tabla dos se presenta como se llevaron a cabo dichos estudios ambos bajo las mismas condiciones representadas en la figura 2 a una concentración de 50 mM de bicarbonato de sodio (NaHCO₃).

Tabla 1. a) Estudio del tiempo con respecto a un potencial constante

Potencial (V)	Tiempo (min)
10	1
	2
	3
	4
	5

2.1.4. Efecto del tratamiento térmico

Se realizó el análisis del efecto que tiene la temperatura a en los modos de vibración presentes a partir de muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 150 a 300 °C durante tres horas. Para obtener una estructura cristalina en fase wurtzita dado que esta proporcionara estabilidad a la morfología desarrollada durante el anodizado.

2.1.5. Estudios en la concentración del electrolito (NaHCO_3)

Con la finalidad de observar la homogeneidad en los substratos anodizados se realizaron variaciones en la concentración del electrolito de 50 a 130 mM con tiempos de anodización de uno y cinco minutos para cada concentración como se ilustra en la tabla.

Tabla 2. Estudio en la anodización con variaciones en la concentración del electrolito NaHCO_3

Concentración (mM)	Tiempo (min)
50	1
	5
70	1
	5
90	1
	5
130	1
	5

2.1.6. Substrato SERS

Para el desarrollo del substrato este se decoró con nanopartículas de plata por el método de fotodeposición durante 15 minutos para cada muestra en una solución de 0.001 M de nitrato de plata figura 4. Los substratos evaluados son los fabricados según la tabla 2. Posteriormente se realizaron pruebas SERS con azul de metileno a una concentración de $\times 10^{-5}\text{M}$ para cada muestra y se realizó el estudio mediante espectroscopia Raman realizando una comparativa entre el tiempo y concentración respecto a la mayor amplificación del azul de metileno obtenida como se muestra en la figura 4 en el a) se cuenta con tiempos de anodización de 5 minutos y el b) de 1 minuto siendo estas las que exhiben una mayor señal SERS.

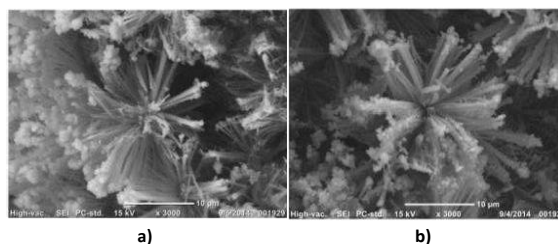


Figura 4. Decorado con nanopartículas de plata con 5 min de anodización y concentración de a) 110 mM y b) 130 mM

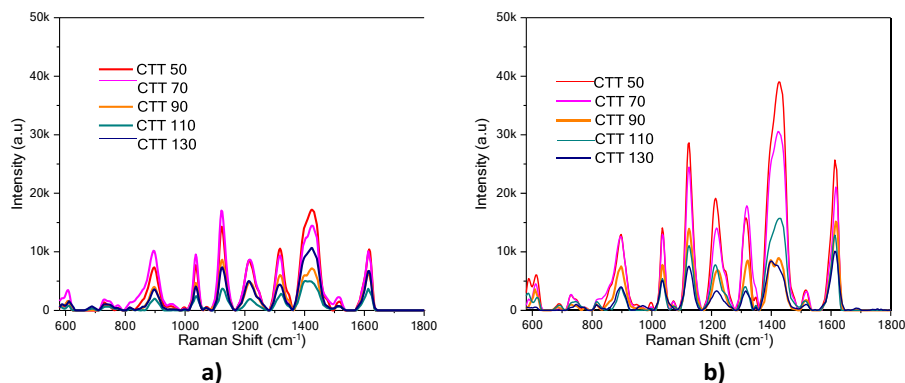


Figura 5. Comparativa del efecto SERS del azul de metileno a dos tiempos de anodización a) 5min y b) 1 min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de las variaciones en el tiempo de anodización espectroscopia Raman analizó la intensidad presente el modo ubicado en 70 cm^{-1} con respecto a tiempos de anodización como se presenta en la figura 5 observando una disminución en las intensidades conforme aumenta el tiempo; se le atribuyo al aumento del espesor relacionado con el crecimiento de los nanocables el cual se pudo observar mediante microscopia electrónica de barrido.

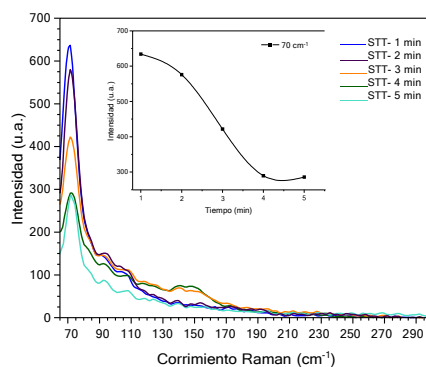


Figura 6. Espectros Raman de las muestras posteriores al anodizado con tiempos de 1 y 5 minutos y curva de la tendencia que exhibe el modo de vibración en 70 cm^{-1}

3.1.1. Efecto del tratamiento térmico

Se realizó el análisis del efecto que tiene la temperatura en los modos de vibración presentes de muestras sin tratamiento térmico y con tratamiento térmico de 150 a 300 °C durante tres horas. Partiendo de los espectros obtenidos se selecciono la temperatura de 300 °C dado que se eliminan las señales del producto de corrosión ubicado en 1060 cm^{-1} y presenta el pico en 430 cm^{-1} que hace referencia al ZnO cristalino en fase wurtzita.

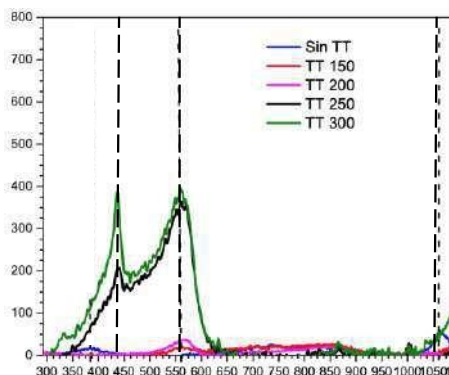


Figura 7. Espectros Raman del efecto del tratamiento térmico aplicado a los substratos anodizados

3.1.2. Estudios en la concentración del electrolito (NaHCO_3)

Mediante microscopia electrónica de barrido se obtuvieron imágenes de las muestras con variaciones en la concentración a 500 aumentos para conocer la influencia que tiene el aumento en la concentración con respecto a la distribución de los nanohilos en el substrato al anodizar en tiempos cortos de 1 y 5 min.

Se observo en la figura una distribución mayor de dicha morfología a concentraciones del bicarbonato de sodio de 110 y 130 mM.

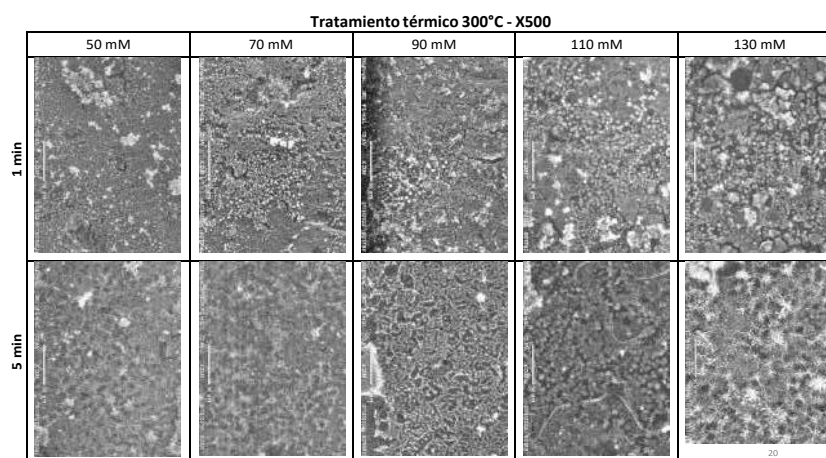


Figura 8. Imágenes MEB a X500 de muestras con tiempo de anodización de 1 y 5 min respecto a la misma concentración en el electrolito

3.1.3. Substrato SERS

Se realizó la comparativa de las intensidades del modo de vibración ubicado en 1615 cm^{-1} del azul de metileno con respecto a las variaciones en el tiempo de anodización y las concentraciones del electrolito. A partir del tiempo de anodización las de 1 minuto exhiben una mayor amplificación SERS respecto a las de 5 minutos, sin embargo, en ambos tiempos la muestras con concentración a 50 mM de bicarbonato de sodio son mayores.

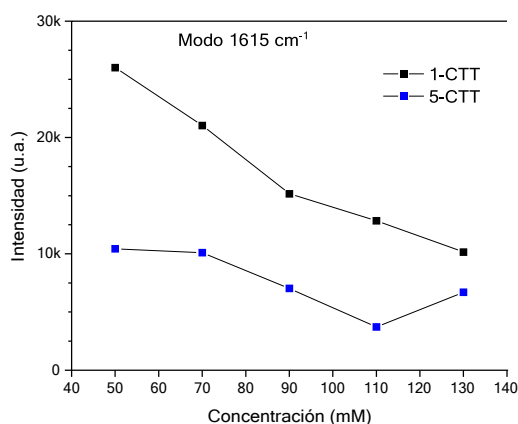


Figura 9. Gráfica concentración vs intensidad del modo en 1615 cm^{-1} del AM

4. CONCLUSIONES

Por espectroscopía Raman se realizó un análisis de las intensidades de los espectros obtenidos; la capa anodizada incrementa conforme aumenta el tiempo de anodización constando de tres regiones pertenecientes al sustrato de zinc, ZnO en fase amorfa y el producto de corrosión conocido como hidrocincita el cual fue evaporado para esto se realizó el estudio a diferentes temperaturas del recocido térmico, a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ se eliminan señales de la hidrocincita y se obtiene ZnO en fase wurtzita.

Las mayores amplificaciones SERS del azul de metileno con respecto al modo de vibración ubicado en 1615 cm^{-1} se observó en la muestra con condiciones de un minuto de anodización y una concentración del electrolito de 50 mM.

5. AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana, el grupo de investigación del laboratorio de óptica y CONACYT.

6. REFERENCIAS

- [1] G. D. Sulka, «Chapter one - Introduction to anodization of metals,» de *Nanostructured Anodic Metal Oxides*, Elsevier, 2020, pp. 1-34.
- [2] A. Tello, «An unexplored strategy for synthesis of ZnO nanowire films by electrochemical anodization using an organic-based electrolyte. Morphological and optical properties characterization.,» *Chemical Physics Letters*, vol. 778, n° 138825, 2021.
- [3] Y. Alivov, «The anodization voltage influence on the properties of TiO₂ nanotubes grown by electrochemical oxidation,» *Nanotechnology*, vol. 208, n° 225602, 2009.
- [4] C.-Y. Huang, «Integrated EC-SERS Chip with Uniform Nanostructured EC-SERS Active Working Electrode for Rapid Detection of Uric Acid,» *Sensors*, vol. 24, n° 20, p. 7066, 2020.
- [5] R. Moldovan, «Review on combining surface-enhanced Raman spectroscopy and electrochemistry for analytical applications,» *Analytica Chimica Acta*, vol. 339250, n° 1209, 2022.
- [6] J. Langer, «Present and Future of Surface-Enhanced Raman Scattering,» *ACS NANO*, vol. 1, n° 14, pp. 28-117, 2020.
- [7] L. Zaraska, «Formation of ZnO nanowires during anodic oxidation of zinc in bicarbonate electrolytes,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 801, pp. 511-520, 2017.

NANOHILOS DE ZNO OBTENIDOS POR ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA: ESTUDIO COMPARATIVO CON DOSELECTROLITOS

J. A. Belzer Miranda, S. Fernández Hernández, J. L. Zamora Navarro, M. G. Soriano
Rosales, L. Zamora Peredo*
Centro de Investigación em Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana.
E-mail: luiszamora@uv.mx

RESUMEN

Los nanohilos de óxido de zinc (NH ZnO) han despertado mucho interés en los últimos años debido a su gran área superficial, estabilidad química, valor alto de energía prohibida, entre otras propiedades que le permiten ser utilizados en diferentes aplicaciones como celdas solares [1], fotocatalisis [2] o sensado químico [3], entre muchas más. Para lograr un excelente desempeño es necesario tener absoluto control de la morfología de los NH ZnO, ya que la orientación, el diámetro, el largo o la composición de los NH pueden modificar su rendimiento. En este trabajo se sintetizaron nanohilos de óxido de zinc (NH ZnO) mediante anodización electroquímica utilizando dos diferentes electrolitos: bicarbonato de sodio (NaHCO_3) y bicarbonato de potasio (KHCO_3). Mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, del inglés: scanning electron microscopy) y microscopía Raman se estudió la composición, el efecto de la concentración del electrolito en la uniformidad y la influencia del electrolito en la orientación de la morfología.

Palabras Clave: Anodización, nanohilos, ZnO, NaHCO_3 , KHCO_3 , concentración.

1. INTRODUCCIÓN

El óxido de zinc es un material estudiado desde la antigüedad es amigable con el medio ambiente, compatible y no tóxico este cuenta con control y una amplia gama de aplicaciones en productos a escala macro sin embargo, en el área de la nanociencia y nanotecnología continúa en constantes investigaciones [4]. El ZnO presenta una estructura cristalina fase wurtzita que cuenta con estabilidad química dado que los átomos de oxígeno que la conforman están ordenados en una red compacta hexagonal con iones de zinc a la mitad de los sitios tetraédricos formando una coordinación entre los iones Zn^{2+} y O^{2-} contando con una proporción en la celda [5][6].

En la síntesis de dicho material, a escala nanométrica, se han obtenido como resultado diversas nanoestructuras lo cual depende de la ruta y condiciones de síntesis e influencia de los precursores [7]. Un método de síntesis es la anodización la cual se lleva a cabo armando una celda electrolítica la cual consta de suministrar un potencial, un cátodo el cual se llevan a cabo reacciones de reducción, ánodo en el cual se darán las reacciones de oxidación dando lugar a la formación de nanoestructuras, los cuales serán inmersos en un electrolito [8] [9]. Diversos trabajos han reportado la obtención de nanoestructuras de ZnO como nanohojas, nanopartículas, nanohilos entre otras las cuales cuentan con características únicas [10]. Los nanohilos exhiben propiedades de transporte de fonones fundamentalmente distintas de sus contrapartes a granel [11], generalmente se encuentra relacionado con las dimensiones y orientación dependiendo de estas es el área de aplicación en la que tendrán lugar como materiales luminiscentes, baterías, biosensores, aplicaciones biomédicas y biológicas [12].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Fabricación de nanohilos de ZnO

La homogeneidad, morfología y orientación así como la composición presente en las láminas de zinc posteriores a los procesos de anodización son parámetros que se deben estudiar con detalle para que el sustrato sea candidato en futuras aplicaciones sin embargo, las rutas de síntesis generalmente son mediante equipos de alto costo y tiempos largos de fabricación. La anodización ofrece una ruta de síntesis accesible, mediante esta se fabricaron nanohilos de ZnO; se armó una celda conformada por dos electrodos con distancia de 3 cm entre ellos, actuando como cátodo una barra de grafito de 6 mm de diámetro y ánodo las láminas de zinc de 1cm^2 antes

de anodizarse en la celda se sometieron a una limpieza en acetona y etanol por 5 minutos y posteriormente por inmersión en una solución al 1% de ácido nítrico y por último en etanol, se suministró un potencial de 10 V. Se realizaron variaciones en el tiempo de anodizado, electrolito y concentraciones de los mismos. Después de la anodización las muestras se enjuagaron en agua desionizada por inmersión y se sometieron a un recocido térmico a 300 °C durante tres horas, con la finalidad de eliminar productos de corrosión obtenidos y por otra parte la obtención de ZnO cristalino en fase wurtzita puesto que es la estructura cristalina más estable a temperatura ambiente.

Posterior a la anodización de los sustratos de zinc se caracterizaron las muestras mediante espectroscopia Raman a partir de ellos se identificaron los modos de vibración presentes en las muestras fabricadas con dos electrolitos a base de carbonatos KHCO_3 y NaHCO_3 con y sin tratamiento térmico llevado a una temperatura de 300 °C durante tres horas como se muestra en la tabla uno.

Tratamiento térmico 300 °C	Electrolito	Tiempo de anodizado (min)
Sin tratamiento	NaHCO_3	1
	KHCO_3	5
		1
	Con tratamiento	NaHCO_3
KHCO_3		1
		5

Tabla 1 Caracterización mediante espectroscopia Raman de muestras con y sin tratamiento térmico, variaciones en el electrolito y tiempo

El desarrollo de nanohilos en el sustrato inicia con el desprendimiento de Zn^{2+} lo cual propicia al desarrollo de picaduras en la lamina o pozos, dentro de ellos se encuentran los nanohilos por lo consiguiente al realizar variaciones en la concentración se observó la evolución de las nanoestructuras a concentraciones del electrolito de 50, 70, 90, 110 y 130 mM, generando más puntos de nucleación en el sustrato para una mayor distribución de NH en él y con tiempo de anodización entre uno y cinco minutos para observar nanoestructuras más desarrolladas.

Mediante microscopia electronica de barrido (MEB) se caracterizaron las muestras fabricadas sometidas a tratamiento térmico como se muestra en la tabla 2, se obtuvo información sobre la morfología y la orientación de los nanohilos respecto al electrolito y tiempo de anodización.

Electrolito: a) KHCO ₃ y b) NaHCO ₃					
Concentración (mM)	50	70	90	110	130
Tiempo (min)	1	5	1	5	1

Tabla 2 Caracterizaciones por microscopia electronica de barrido (MEB) de muestras con tratamiento térmico con variaciones en la concentración y tiempos de anodización de uno y cinco minutos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1. *Ánàlisis de la composición*

Mediante espectroscopia Raman se caracterizaron muestras con base en la tabla uno, se obtuvieron espectros los cuales se visualizan en la figura uno bajo las siguientes condiciones; un minuto de anodización, variaciones en la concentración y sin tratamiento térmico. En el inciso “a” las muestras se anodizaron con bicarbonato de sodio y el “b” con bicarbonato de potasio para ambos espectros se observa el modo de vibración ubicado en 1100 cm⁻¹ este modo corresponde a un producto de corrosión generado durante la anodización, la hidronzincita se genera en la superficie del substrato entre el metal y el medio de inmersión.

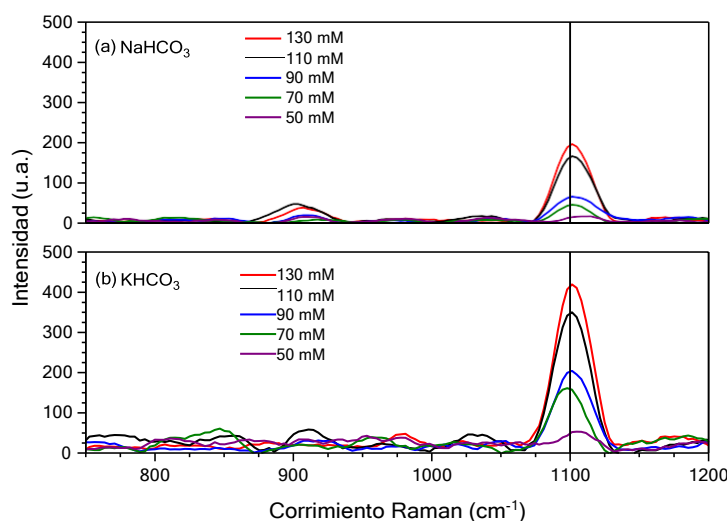


Figura 1 Comparativa de las intensidades Raman respecto a las variaciones en la concentración de los electrolitos NaHCO₃ y KHCO₃ sin tratamiento térmico

En las muestras fabricadas se observa que el aumento en la concentración y la intensidad respecto a la hidrozincita es proporcional, además los espectros a base de KHCO_3 muestran intensidades mayores del modo 2LO con respecto a las de NaHCO_3 .

Posteriormente dichas muestras fueron sometidas un recocido térmico bajo las mismas condiciones de temperatura y tiempo con la finalidad de obtener muestras sin productos de corrosión y con la estructura cristalina wurtzita.

Los modos de vibración presentes con tratamiento térmico se encuentran representados en la tabla tres, para ambos electrolitos se presenta el modo 2LA y E2 (high), figura 2, el cual indica que se obtuvo un ordenamiento atómico en fase wurtzita.

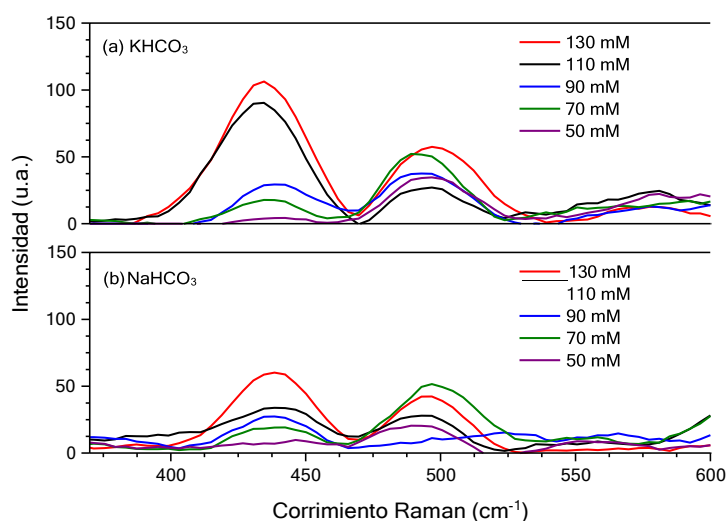


Figura 2 Comparativa de las intensidades Raman respecto a las variaciones en la concentración de los electrolitos NaHCO_3 y KHCO_3 con tratamiento térmico

Modos de vibración			
Referencia		Sin tratamiento	Con tratamiento
Modo	Longitud de onda (cm-1)		
E2(high)	437	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2LA	483	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
E2H+E2L	536	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>
2LO	1105	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>

Tabla 3 Modos vibracionales ópticos presentes en muestras sin y con recocido térmico a 300 °C durante 3 horas

3.1.2. Concentración

Mediante Microscopia Electronica de Barrido se obtuvieron imágenes de muestras fabricadas con valores intermedios de los estudios es la concentración del electrolito 50, 90 y 130 mM a

x500 aumentos con la finalidad de observar la transición de la morfología en función del aumento de la concentración del electrolito. En la figura tres se presenta la comparativa de la superficie después de un minuto de anodización en el electrolito “a” KHCO_3 a 50 mM se observa una distribución uniforme sin embargo conforme aumenta la concentración a 90 mM se presentan grietas en la superficie anodizada a 130 mM el área de las grietas aumento drásticamente presentando un desprendimiento de la misma. En el electrolito “b” NaHCO_3 a 50 mM la distribución es al igual que en el KHCO_3 , sin embargo en este electrolito no se presentan grietas en la capa desarrollada durante la anodización, a 130 mM se presentan mayores puntos de nucleación que a 50 mM.

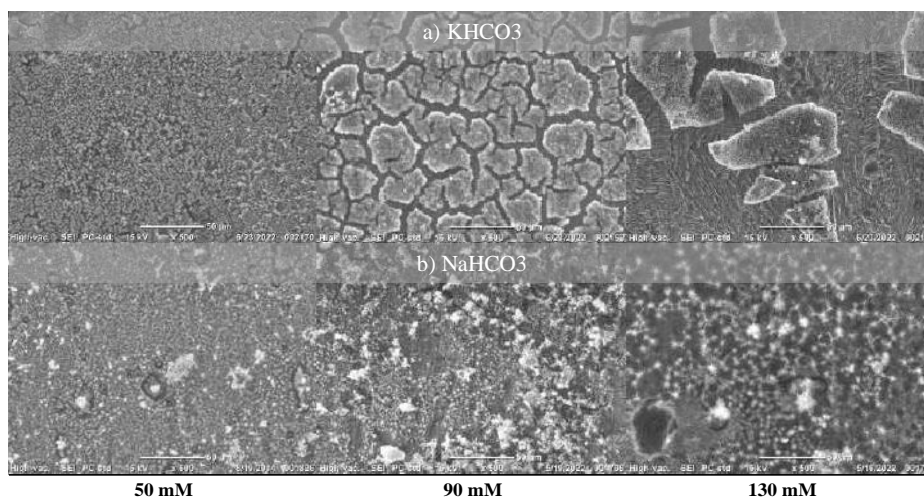


Figura 3 Imágenes MEB x500 a un minuto de anodización a concentraciones de 50, 90 y 130 mM y electrolito a) KHCO_3 y b) NaHCO_3

En la figura cinco se presentan muestras con cinco minutos de anodización, con el incremento del tiempo se propicia que los nanohilos tengan una mayor longitud, tal comportamiento se observó en la figura cuatro ambas bajo las mismas condiciones.

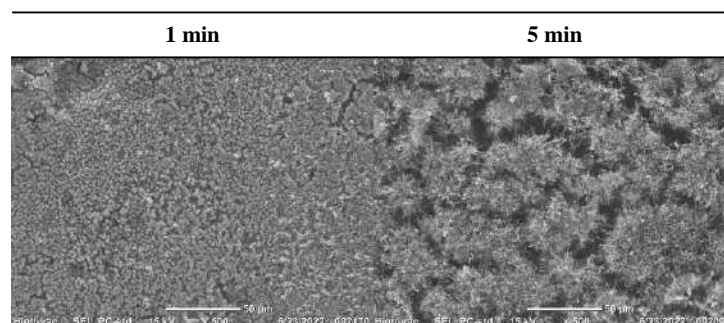


Figura 4 Anodización de KHCO_3 a 50 mM con tiempos de anodización de 1 y 5 minutos

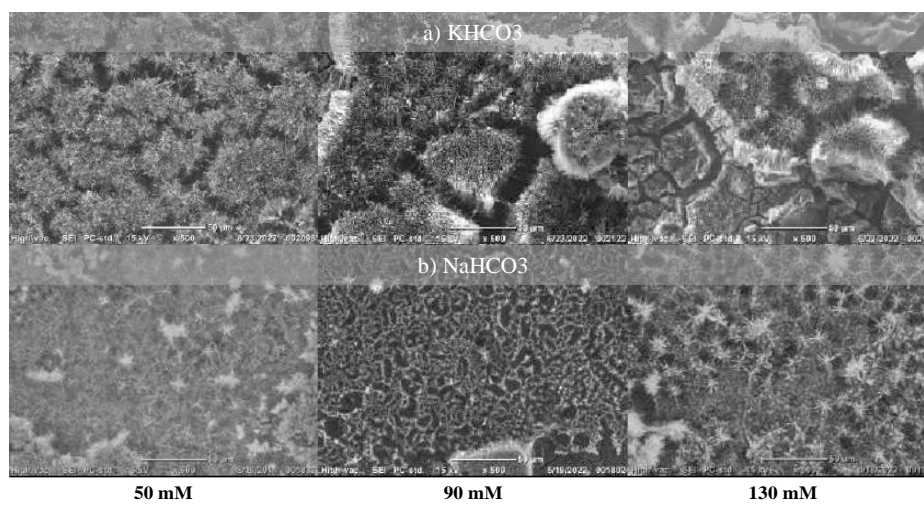


Figura 5 Imágenes MEB x500 a cinco minutos de anodización a concentraciones de 50, 90 y 130 mM y electrolito a) KHCO_3 y b) NaHCO_3

Conforme aumenta la concentración y el tiempo las relaciones de aspecto van incrementando sin embargo las fabricadas con KHCO_3 son homogéneas a 5 minutos de anodización y 50 mM dado que al aumentar los parámetros relaciones estos cuentan con un aspecto agrietado hasta llegar a 130 mM en donde hay un desprendimiento de la morfología, en cambio las de NaHCO_3 las nanoestructuras se observan más densas en relación con la morfología, aunado a que son electrolitos a base de carbonatos se nota que bajo mismas condiciones el crecimiento y las dimensiones cambian para cada uno de estos obteniendo condiciones favorables distintas para cada uno de ellos.

La morfología y su orientación como se ha mencionado es un factor de suma importancia dado que estos substratos anodizados tendrán futuras aplicaciones, cada tipo de morfología exhibe propiedades únicas y tienen influencia en ella la orientación que presenten. Por lo tanto se seleccionaron dos electrolitos con diferentes valores de pH de 9 y 12 para el KHCO_3 y NaHCO_3 respectivamente. Se obtuvieron imágenes con incrementos de x3000 y x5000 para observar dichas características dependiendo del electrolito con el cual interactuó la lámina de zincal anodizar. Al cambiar el pH relacionado con el electrolito se observó cambio en la orientación de los nanohilos de ZnO como se observa en la figura obteniendo nanoestructuras verticales con KHCO_3 e inclinadas con NaHCO_3 .

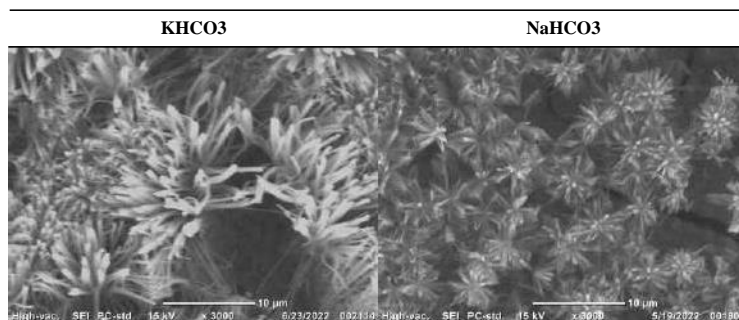


Figura 6 Imágenes MEB a X3000 aumentos con electrolito de KHCO_3 y NaHCO_3

4. CONCLUSIONES

A partir del método de anodización electroquímica se obtuvieron nanohilos de ZnO amorfos y con residuos en la superficie el cual se observó mediante espectroscopía Raman que entre aumenta la concentración las intensidades también tienden a aumentar. Se aplicó un tratamiento térmico a 300 °C durante tres horas a partir de este se obtuvieron modos de vibración 2LA y E2 (high), los cuales indicaron una estructura cristalina en fase wurtzita sin perder la morfología.

Las muestras con una mayor homogeneidad de KHCO_3 fueron a un minuto de anodización y a cinco minutos con una concentración de 50 mM. Por otro las muestras de NaHCO_3 se observaron más homogéneas en tiempo de cinco minutos de anodización en comparación con las de un minuto a concentraciones de 50 a 130 mM.

Mediante la fabricación de nanohilos de ZnO con diferentes pH se obtuvieron nanoestructuras verticales para el electrolito de KHCO_3 con un pH de 9 y nanohilos inclinados en el NaHCO_3 con pH de 12.

5. AGRADECIMIENTOS

Universidad Veracruzana – Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

6. REFERENCIAS

- [1] F. Islam, «Exploring the Journey of Zinc Oxide Nanoparticles (ZnO-NPs) toward Biomedical Applications,» *Materials*, vol. 15, n° 6, p. 2160, 2022.

- [2] N. A. Shah, «Synthesis of Metal Oxide Semiconductor Nanostructures for Gas Sensors,» de *Gas Sensors*, 2020, p. 24.
- [3] H. Morkoç, «General Properties of ZnO,» de *Zinc Oxide: Fundamentals, Materials and Device Technology*, 2009, pp. 1-76.
- [4] N. Baig, «Nanomaterials: a review of synthesis methods, properties, recent progress, and challenges,» *Materials Advances*, vol. 2, pp. 1821-1871, 2021.
- [5] Y. Fu, «A Review on the Electrochemically Self-organized Titania Nanotube Arrays: Synthesis, Modifications, and Biomedical Applications,» *Nanoscale Res Lett*, vol. 13, n° 1, 2018.
- [6] J. S. Santos, «The Use of Anodic Oxides in Practical and Sustainable Devices for Energy Conversion and Storage,» *Materials (Basel)*, vol. 14, n° 2, 2021.
- [7] S. Raha, «ZnO nanostructured materials and their potential applications: progress, challenges and perspectives,» *Nanoscaleadv*, n° 4, pp. 1868-1925, 2022.
- [8] Dresselhaus, «Springer Handbook of Nanotechnology,» de *Nanowires*, Berlin, Heidelberg, Springer Handbooks, 2004.
- [9] Theerthagiri, «A review on ZnO nanostructured materials: energy, environmental and biological applications,» *Nanotechnology*, vol. 30, n° 39, 2019.
- [10] M. M. Tavakoli, «Light Management in Organic Photovoltaics Processed in Ambient Conditions Using ZnO Nanowire and Antireflection Layer with Nanocone Array,» *Nano micro small*, vol. 15, n° 25, p. 1900508, 2019.
- [11] M. Xing, «A Review on the Effects of ZnO Nanowire Morphology on the Performance of Interpenetrating Bulk Heterojunction Quantum Dot Solar Cells,» *Nanomaterials*, vol. 12, n° 1, p. 114, 2022.
- [12] A. Moumen, «One Dimensional ZnO Nanostructures: Growth and Chemical Sensing Performances,» *nanomaterials*, vol. 10, n° 10, p. 1940, 2020.

MECANISMO Y CINÉTICA DE LA NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE LA ALEACIÓN PALADIO-COBRE SOBRE CARBONO VÍTREO OBTENIDO A PARTIR DE RELINÉ.

B. Maldonado Teodocio, M. G. Montes de Oca, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardavé*
Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San
Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, México, CDMX.

*E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

A partir de métodos electroquímicos (potenciodinámicos y potencioestáticos) se evaluó, la cinética y el mecanismo involucrado durante la síntesis electroquímica de PdCu sobre carbono vítreo (GCE), a partir de un disolvente eutéctico profundo (DES), formado por la mezcla eutéctica de cloruro de colina y urea, denominada *Reline*. Se reporta por primera vez un modelo de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos para el ajuste teórico de transitorios potenciostáticos con dos procesos de nucleación 3D. Este modelo representa no solo la cuantificación de los parámetros cinéticos de nucleación para cada proceso y los tiempos de transición, sino que permite deconvolucionar efectivamente las contribuciones individuales a la corriente total, y utilizando la primera ley de Faraday determinar la masa de Pd y Cu depositado.

883

Palabras Clave: Paladio-Cobre, Electrodeposición, DES, Reline.

1. INTRODUCCIÓN

Los estudios sobre nucleación y crecimiento electroquímico son de gran importancia para la electroquímica fundamental y aplicada.[1] Dichos procesos determinan en gran medida las propiedades de los nanomateriales, en el caso de las estructuras bimetalicas es marcadamente más complicado ya que normalmente presentan propiedades mejoradas respecto a las de los componentes individuales por separado.[2] La técnica por excelencia que permite obtener información cuantitativa acerca de estos procesos es: la cronoamperometría (CA). Usando CA y auxiliada por un modelo de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos es posible obtener parámetros como son: velocidad de nucleación (A), coeficiente de difusión (D) y densidad numérica de sitios activos (N_0). Con el fin de obtener estos parámetros y dilucidar en lo medida de lo posible el mecanismo de electrodeposición de Pd-Cu. En este trabajo se empleó el procedimiento descrito por Palomar-Pardavé *et. al.* [3] en el que los transitorios de corriente experimentales totales se pueden describir como la suma de las contribuciones individuales.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 50 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico Sigma-Aldich. Los reactivos utilizados fueron: cloruro de colina ($\geq 98\%$), urea ($\geq 98\%$), PdCl_2 (99.999%), $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$). La temperatura de trabajo se controló a 70°C . Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica de la CDMX.

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron como electrodo de trabajo un disco de carbono vítreo, GCE, con un área expuesta de 0.1963 cm^2 , contraelectrodo un alambre

de Pt, y un alambre de plata como pseudo-electrodo de referencia (Ag QRE). La superficie de trabajo de los electrodos se pulió a espejo mecánicamente utilizando alúmina de tamaño 0.3 μm .

Como soluciones de trabajo se preparó el DES, mezclando cloruro colina y urea en una relación molar 1: 2 a 60 °C siguiendo los detalles experimentales descritos en el trabajo de Cheriguri *et. al.* [4]. Las sales precursoras de cloruro de paladio (PdCl_2) y sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) se disolvieron en el DES bajo agitando durante 48 h, convirtiéndose así en la solución de electrolito.

2.1.3. Electrodeposición de nanopartículas de Pd, Cu y Pd-Cu

Como primer paso se estudió la nucleación y crecimiento de las especies metálicas por separado utilizando técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y cronoamperometría (CA), para determinar el intervalo de potencial de la reducción de Pd(II) o Cu(II), después se realizaron en una solución que contenía a los dos cationes. La electrodeposición de Cu utiliza la metodología de doble pulso descrita en el trabajo de P. Sebastián *et. al.*, [5] mientras que para electrodeposición de Pd se utilizó la metodología descrita en el trabajo de Juárez-Marmolejo L. *et. al.*, [6]. Como segundo paso se utilizó las mismas técnicas electroquímicas y una metodología híbrida de los dos trabajos anteriormente mencionadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio electroquímico

3.1.1. Potenciodinámico

En la Figura 1 se muestran los VC típicos registrado en el GCE sumergido en los diferentes medios electrolíticos. Para realizar el análisis de la respuesta electroquímica de Cu(II), Pd(II) y la combinación de los dos cationes. Los blancos correspondientes a Reline ya se restaron en cada una de las VC de la Figura 1.

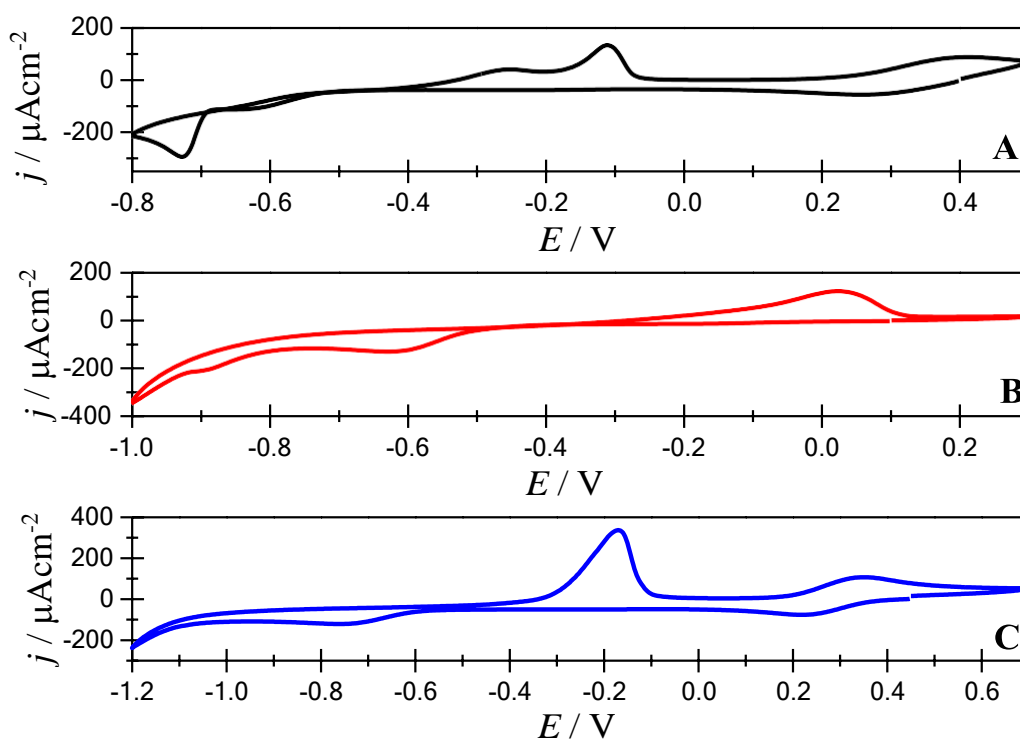


Figura 1. CV experimental típico registrado con el electrodo GCE sumergido en la mezcla eutéctica reline que contiene: A) 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, B) 5 mM PdCl_2 y C) 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 5 mM PdCl_2 . Para todas las VC el escaneo comenzó en dirección catódica en sus respectivos potenciales de circuito abierto (OCP) y una velocidad de barrido de 40 mVs^{-1} , a 70°C .

Para todas las VC de la Figura 1, se observa un cruce entre los escaneos catódicos y anódicos, típico de un proceso de nucleación. La Figura 1A corresponde al voltamperograma de Cu donde se observa que existen 2 picos de oxidación y 2 de reducción, lo que demuestra lo dicho por la literatura [5]; no existe un proceso directo del paso de Cu(II) a Cu(0) en el DES, sino que la nucleación del depósito de Cu se da bajo condiciones en las que el Cu(I) intermediario se estabiliza, debido a la presencia de exceso de cloruro en disolución. Para la Figura 1B durante la exploración catódica, se representa un pico bien resuelto, asociado con la reacción $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}} + 2e^- \rightarrow \text{Pd(0)}$, y un pico asociado a la oxidación de la misma especie, Pd(0). La Figura 1C describe la respuesta potencioestática para la especie bimetálica, el primer pico catódico en un potencial aproximado de 0.3 V corresponde a la estabilización de la especie de Cu(I), mientras que el segundo pico ubicado a un potencial de -0.7 V sugiere la electrodeposición de una aleación de Pd-Cu, ya que se encuentra

entre los potenciales del pico asociada a la reducción de la especie de Cu(I) a Cu(0) y al pico asociado con la reacción $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}} + 2e^- \rightarrow \text{Pd(0)}$. En sentido anódico, se observan dos pequeños hombros, relacionados posiblemente con la oxidación del hidrógeno sorbido en el medio electrolítico o la disolución de especies de Pd y Cu que ya formaron una aleación, adicionalmente el pico de mayor magnitud es asociado a la oxidación de la aleación Pd-Cu.

3.1.2. Potenciodinámico

La Figura 2 muestra una comparación de los transitorios potenciostáticos de Cu, Pd y el bimetálico Pd-Cu. En los tres transitorios potenciostáticos de densidad de corriente sin resta de blanco correspondiente a Reline.

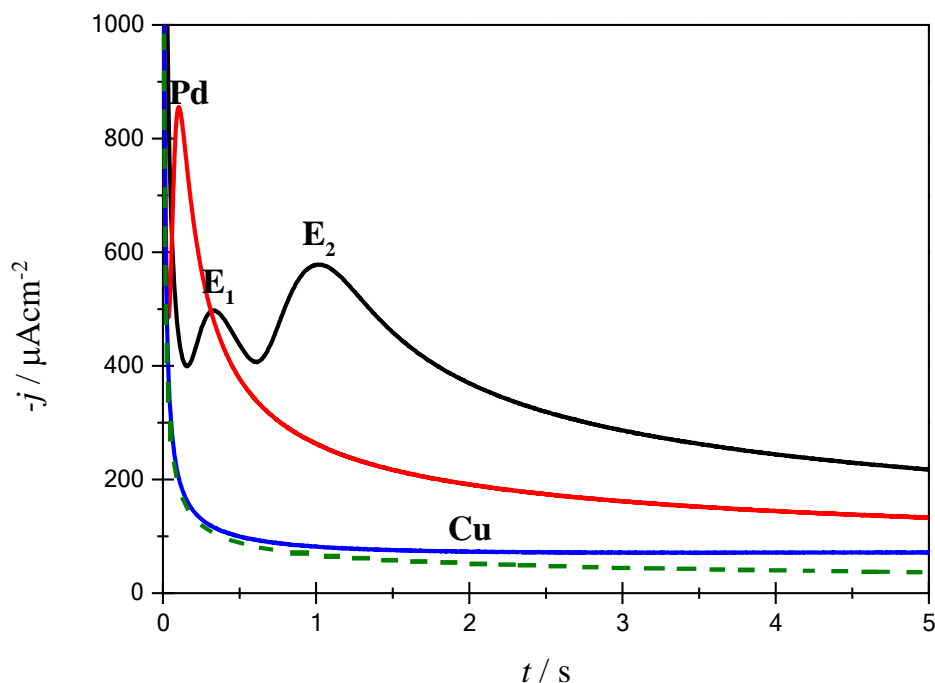


Figura 1. Transitorios potenciostáticos de corriente experimentales obtenidos para los sistemas: PdCu (línea negra), Pd (línea roja), Cu (línea azul) y Reline (línea discontinua) a un potencial de -0.72 V.

Al aplicar el potencial de -0.72 V para el transitorio potenciostático de Pd, se observó un aumento de corriente que alcanza un máximo generalmente se asocia con la existencia del proceso de nucleación y crecimiento, seguido por disminución de corriente. Para el caso del transitorio

potenciostático de Cu se observa sólo una caída de corriente, pero que no corresponde a la misma que el blanco Reline. Se puede observar que la especie bimetálica presenta un doble pico de nucleación, denominados E_1 y E_2 , respectivamente, el pico E_1 no alcanza la misma densidad de corriente que el transitorio de Pd, pero al igual que este los primeros cúmulos se presenta a tiempos menores a 1s, lo que sugiere la electrodeposición de Cu(II) y Pd(II) por separado. La Figura 3 muestra una familia de transitorios potenciostáticos de Pd-Cu a diferentes potenciales de depósito.

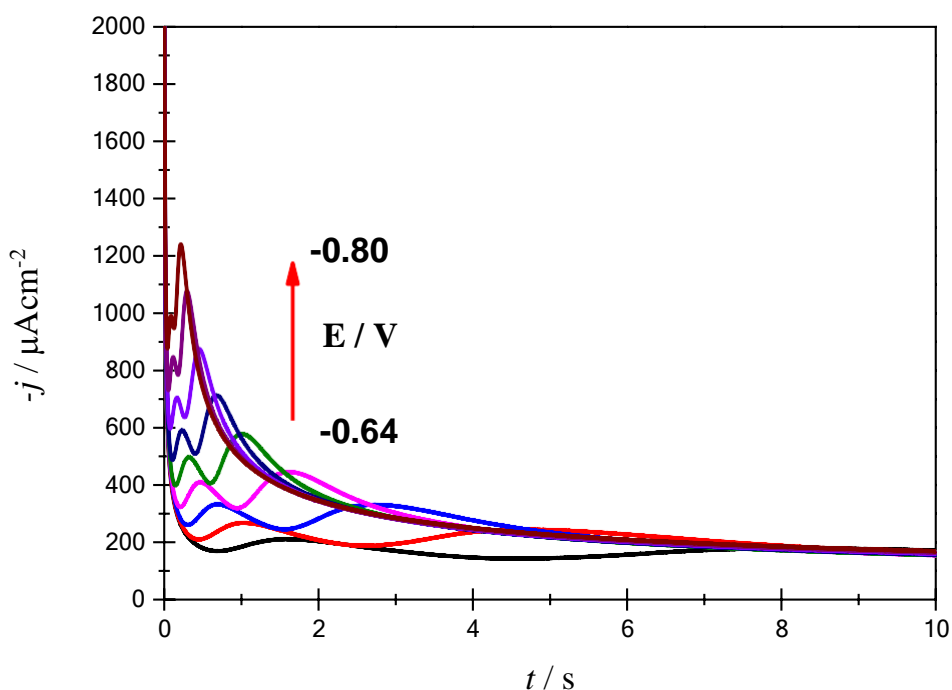


Figura 3. Familia de transitorios experimentales de densidad de corriente potenciostática registrados en el sistema 5 mM $\text{CuSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 5 mM PdCl_2 , disueltos en la mezcla eutéctica reline a 70 °C para diferentes potenciales aplicados, indicados en la figura (en V).

3.2. Mecanismo de electrodeposición de Pd-Cu evaluado a partir de un análisis de transitorios de corriente

Para determinar el mecanismo de nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización de Pd-Cu, se analizaron los datos experimentales de los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente (Figura 3), teniendo en cuenta que cada transitorio representa un cambio acumulativo en la corriente del electrodo durante el proceso de nucleación

con contribuciones de varios procesos diferentes, cada transitorio primero se dividió y analizó en tres zonas principales distinguidas: (i) área en la que la corriente declina bruscamente, relacionado con el proceso de carga de doble capa, (ii) región bajo el primer máximo E_1 , y (iii) región bajo el segundo máximo E_2 , siguiendo el procedimiento descrito por Palomar-Pardavé *et. al.* [7].

3.2.1. Contribución de la doble capa

La contribución de la densidad de corriente (J_{DL}) en los transitorios de densidad de corriente debido al efecto de carga de doble capa se basó en un equilibrio de adsorción-desorción de tipo Langmuir, la ecuación (1) muestra la relación de (J_{DL}) frente al tiempo,

$$J_{DL} = k_1 \exp(-k_2 t) \quad (1)$$

donde k_1 está relacionada con la carga total del proceso de adsorción según la siguiente relación:
 $k_1 = k_2 Q_{ads}$.

3.2.2. Contribución de los máximos E_1 y E_2

La densidad de corriente máxima para ambos picos catódicos E_1 y E_2 , aumenta a medida que aumenta el potencial, mientras que el tiempo en el que aparecen se hace menor, comportamiento predicho por el modelo de Scharifker y Hills [8], para nucleación múltiple con crecimiento 3D limitado por la difusión instantánea (todos los núcleos formados inmediatamente después del potencial aplicado con tamaños semejantes) y progresiva (los núcleos se forman gradualmente y crecen con el tiempo). Teniendo esto en cuenta los resultados cronoamperométricos se compararon individualmente con los teóricos propuestos por el modelo de Scharifker y Hills (SH), para nucleación instantánea y progresiva, ecuaciones (2) y (3), respectivamente,

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

$$\frac{i^2}{i_m^2} = \frac{t/t_m}{1.2254} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (3)$$

donde I_m , y t_m son las coordenadas del máximo de corriente, y t es el tiempo de la perturbación en el potencial.

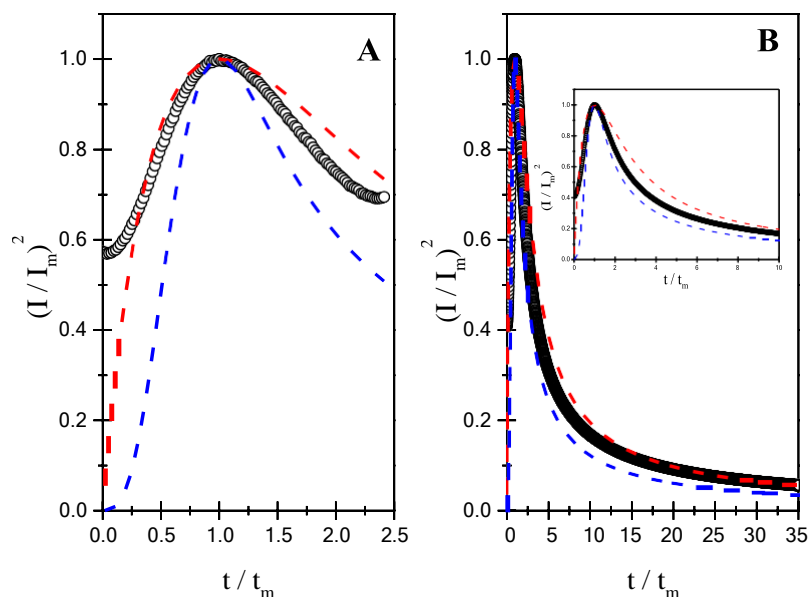


Figura 2. Curvas adimensionales de $(I/I_m)^2$ vs t/t_m para un potencial aplicado de -0.72 V; experimental (oooo), instantáneo (-----) y progresiva (-----). A) Describe lo que ocurre al pico catódico en el E_1 y B) describe lo que ocurre al pico catódico en el E_2 .

La Fig. 4A muestra datos experimentales relacionados con la primera parte del máximo transitorio de corriente (E_1) con las curvas calculadas teóricamente usando la ecuación. (1) y ec. (2) para el transitorio de -0.72 V. Un aumento en potencial de -0.64 a -0.80 V no modifica en E_1 el mecanismo instantáneo. Debido a la similitud en la forma del este máximo E_2 con el E_1 , se aplicó el mismo enfoque teórico la Figura 4B muestra los transitorios experimentales relacionados con el máximo de E_2 . Un aumento en potencial de -0.64 a -0.80 V desplaza la nucleación de la región del mecanismo progresivo a la región entre ambos mecanismos.

Del análisis anterior se puede ver que todos los transitorios experimentales registrados a este intervalo de potencial se pueden describir con éxito como dos procesos de nucleación 3D, el primero como un proceso de nucleación instantáneo y el segundo como una nucleación progresiva. Para describir cuantitativamente un transitorio de densidad de corriente para el máximo E_1 considerando que dicho máximo corresponde exclusivamente a Pd, ya que se encuentra dentro del intervalo de potencial donde ocurre la reacción $\text{Pd(II)}_{\text{Reline}} + 2e^- \rightarrow \text{Pd(0)}$, se empleó el modelo de

Scharifker y Monstany [9] que describe un proceso de nucleación y crecimiento 3D para cualquier condición de velocidad y cuya expresión está dada por la ecuación (4):

$$J_{3D}(t) = P_1 t^{-\frac{1}{2}} \theta(t) \quad (4)$$

con

$$\theta(t) = 1 - \exp\left(-P_2 \left[t - \frac{(1-e^{-At})}{A}\right]\right) \quad (5)$$

$$P_1 = \frac{zFD^{1/2}c}{\pi^{1/2}} \quad (6)$$

$$P_2 = N_0\pi kD \quad (7)$$

$$k = \sqrt{8\pi c v_m} \quad (8)$$

donde $\theta(t)$ representa el área cubierta por las zonas de difusión a cualquier tiempo, A es la frecuencia de nucleación en s^{-1} , N_0 la densidad numérica de sitios activos en cm^{-2} , D es el coeficiente de difusión cm^2s^{-1} , z el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, v_m y c , el volumen molar y la concentración del metal depositado.

Para describir cuantitativamente un transitorio de densidad de corriente para el máximo E_2 considerando a falta de caracterización que dicho máximo corresponde a una aleación Pd-Cu, se empleó el modelo de Díaz-Morales *et. al.* [10] que tiene una ecuación análoga para la ecuación (5) del modelo SM, para la cinética de electrodeposición de sistemas bimetálicos, donde los parámetros P_1 , P_2 y k están dados por las siguientes ecuaciones:

$$P_1 = \frac{D_w F C^*}{\sqrt{\pi D_a}} \quad (9)$$

$$P_2 = N_0 \pi k D^{1/2} D^{1/2} \quad (10)$$

$$k = \sqrt{8\pi C^* (x_1 v_{m,1} + x_2 v_{m,2})} \quad (11)$$

donde D_a [$D_a = (\gamma D_1 + D_2) / (\gamma + 1)$] es el coeficiente de difusión aparente, D_w [$D_w = (z_1 D_1 \gamma + z_2 D_2) / (\gamma(z_1 x_1 + z_2 x_2))$] el coeficiente de transporte de masa y carga, C^* [$C^* = \gamma C_2^* - C_1^*$] la concentración a

granel del pseudo-ion, con $x_1=C_1^*/(C_1^*+C_2^*)$ y $x_2=C_2^*/(C_1^*+C_2^*)$, flujos de los componentes del bimetalico, γ [$\gamma= C_1^*/C_2^*$] representa la relación de las concentraciones a granel de las dos especies en solución.

Debido a que son apreciables dos máximos bien definidos, se consideró un retraso de tiempo, τ , al comienzo del segundo proceso 3D y se incluyó en la ecuación (4), como otro parámetro de ajuste.

3.2.3. Interpretación cuantitativa del transitorio actual con transición de nucleación 3D-3D

Para describir cuantitativamente un transitorio de corriente con una transición 3D-3D la corriente total dentro del transitorio teórico se calculó mediante una ecuación recién derivada como la suma de las contribuciones individuales, expresada por la ecuación (12).

$$J_T = J_{DL} + J_{3D1} + J_{3D2} \quad (12)$$

Colocando cada contribución la ecuación queda dada por la ecuación (13)

$$J = \left\{ k_1 \exp(-k_2 t) \right\} + \left\{ P_1 t^{-1/2} [1 - \exp(-P_2 t - \frac{1-e^{-P_3 t}}{P_3})] \right\} + \left\{ P_4 (t - r)^{-1/2} [1 - \exp(-P_5 (t - r) - \frac{1-e^{-P_6(t-r)}}{P_6})] \right\} \quad (13)$$

donde los P_3 y P_6 representa la frecuencia de nucleación para las contribuciones J_{3D1} y J_{3D2} .

Los transitorios de corriente experimentales que se muestran en la Figura 3 se ajustaron con la ecuación (12) utilizando un método de ajuste no lineal. Los parámetros de ajuste fueron k_1 y k_2 (para la carga de la doble capa), A , N_0 , y coeficientes de difusión (D y D_a) para las contribuciones J_{3D1} y J_{3D2} . La Figura 5 muestra un transitorio de corriente teórico obtenido a partir de la ec. (11) (línea roja continua) que describen perfectamente el transitorio experimental registrado a -0.72 V (círculos vacíos), también se pueden reconocer contribuciones de diferentes procesos J_{DL} (línea continua verde) y las contribuciones individuales 3D (líneas discontinuas).

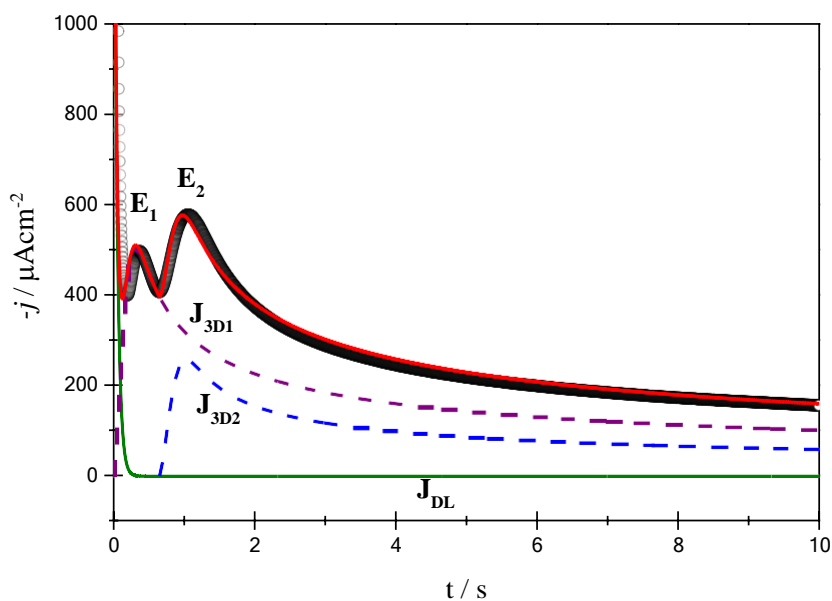


Figura 5. Transitorio de corriente experimental (oooo) registrado en -0.72 V y una curva teórica (—) generada mediante ajuste no lineal de la ecuación (13) las contribuciones individuales a la densidad de corriente total debidas a J_{DL} , J_{3D1} y J_{3D2} también son mostradas.

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste no lineal de la ecuación (13) de las contribuciones J_{DL} y J_{3D1} para los transitorios de densidad de corriente potencioestática que se muestran en la Figura 3.

Tabla I. Parámetros cinéticos para las contribuciones J_{DL} y J_{3D1}

$-E / V$	J_{DL}			J_{3D1}	
	$10^3 k_1 / Acm^{-2}$	k_2 / s^{-1}	A / s^{-1}	$10^7 D / cm^{-2} s^{-1}$	$10^{-9} N_0 / cm^{-2}$
0.64	0.8	4.3	0.06	2.84	1.04
0.66	1.0	6.5	0.09	3.08	1.42
0.68	1.2	9.0	0.19	3.24	1.44
0.70	2.0	17.0	0.46	3.24	1.47
0.72	2.0	20.0	0.80	3.46	1.66
0.74	2.0	30.0	1.80	3.24	1.71
0.76	2.2	34.0	2.20	3.68	1.92
0.78	2.3	40	3.80	4.37	1.48
0.80	2.8	44	5.00	4.87	1.41

En la Tabla II se presentan los resultados obtenidos de los parámetros cinéticos obtenidos a partir del ajuste no lineal de la ecuación (13) de las contribuciones J_{3D2} para los transitorios de densidad de corriente potencioestática que se muestran en la Figura 3.

Tabla II. Parámetros cinéticos para las contribuciones J_{3D2}

$-E / V$	J_{3D2}		
	τ / s	A / s^{-1}	$10^{-9} N_0 / cm^{-2}$
0.64	5.10	0.1	0.143
0.66	2.70	0.2	0.190
0.68	1.60	0.8	0.214
0.70	0.95	1.0	0.476
0.72	0.65	1.7	0.857
0.74	0.43	4.5	0.762
0.76	0.29	7.0	0.857
0.78	0.2	13.0	1.520
0.80	0.15	16.0	1.520

4. CONCLUSIONES

Para comprender la cinética del proceso de electrodeposición de Pd-Cu, particularmente en las primeras etapas, se realizó un análisis a los transitorios potenciostáticos de corriente. Los resultados indican un proceso complejo de nucleación y crecimiento, siguiendo el procedimiento descrito por Palomar Pardavé *et. al.* [7] se deriva una ecuación general para todo el proceso, que presenta una transición de nucleación 3D-3D, ambos procesos 3D controlados por difusión. La comparación de los conjuntos de transitorios de corriente obtenidos experimentalmente y ajustados teóricamente a través de un método de ajuste no lineal tiene buena respuesta lo que permitió estimar los diferentes parámetros cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento. Los parámetros cinéticos comprueban que el primer proceso de nucleación 3D es más rápido que el segundo proceso de nucleación, además que el tiempo de transición entre cada proceso (τ) disminuye a potenciales de electrodeposición más negativos.

5. AGRADECIMIENTOS

BTM agradece al CONACyT por la beca otorgada para realizar los estudios de posgrado, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana, plantel Azcapotzalco. Este trabajo fue realizado en el Laboratorio Interdisciplinario de Electroquímica e Ingeniería de Materiales (LIEIM), Área Ingeniería de Materiales del Departamento de Materiales, División de Ciencias Básicas e Ingeniería (DCBI). MGYM, MARR y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] E.N. Schulz, D.R. Salinas, S.G. García, *Electrochem. Commun.*, **12**, 583 (2010).
- [2] A. Aguilar Tapia, R. Zanella, *Mundo nano*, **10**, (2017).
- [3] M. Palomar Pardavé, I. González, N. Batina, *J. Phys.Chem. B*, **104**, 15,3545-3555 (2000).
- [4] C. A. Mernissi, K. Sentosun, P. Bouckenooge, H.Vanropay, S. Blas, H.Terryn, J. Ustarroz, *J. Phys. Chem. C*, **121**, 17, 9337-9347 (2017).
- [5] P. Sebastián, E.Vallés, E. Gómez, *Electrochim. Acta*, **123**, 285-295 (2014).
- [6] L. Juárez Marmolejo, B. Maldonado, M. G. Montes de Oca-Yemha, M. Romero-Romo, S. M. T. Ramírez, E. M. Arce, P. Morales, J. Mostany, M. Palomar-Pardavé, *J. Phys. Chem. B*, **124**, 3973-3983 (2020).
- [7] M. Palomar Pardavé, M. Miranda-Hernandez, I. González, N. Batina, *surface Science*, **399**, 80-95 (1998).
- [8] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochim. Acta*, **28**, 7, 879-889 (1983).
- [9] B. Scharifker and J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, **177**, 13-23(1984).
- [10] O. Díaz-Morales, J. Mostany, C. Borrás, B. Scharifker, *J. Solic State Electrochem.*, **17**, 345-351 (2013).
- [11] L. Heerman and A. Tarallo, *J. Electroanal. Chem.*, **470**, 70-76 (1999).

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE NANOPARTÍCULAS DE ORO SOBRE UN ELECTRODO DE CARBONO VÍTREO MODIFICADO CON POLY5APHEN A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

E. Godoy-Colin¹, S. Corona-Avendaño¹, M. Romero-Romo¹, J. Aldana-González¹,
A. López-Yañez¹, M. T. Ramírez Silva² y M. Palomar-Pardavé^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. C.P. 02200, Ciudad de México, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa. Departamento de Química, Área de Química Analítica. C.P. 09340, Ciudad de México, México.

E-mail: al2193803826@azc.uam.mx (EGC), mepp@azc.uam.mx (MPP)

RESUMEN

897

En este trabajo se estudió el mecanismo de nucleación y crecimiento de oro sobre la superficie de un electrodo de carbón vitreo (GCE) modificado con poly-5-Amino-1-10 fenantrolina (Poly5Aphen), a partir de iones de Au (III) disueltos en un disolvente eutéctico profundo (DES por sus siglas en inglés). Para lo cual, se emplearon técnicas electroquímicas como la voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). El análisis de los resultados de las pruebas electroquímicas potenciostáticas, demostraron que el mecanismo de nucleación y crecimiento de Au sobre el electrodo GCE/Poly5Aphen se ajustó a un modelo teórico de nucleación 3D limitado por la difusión y por la reducción de agua residual presente en el medio [1]. Además, los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados durante la electrodeposición de oro sobre el electrodo modificado (GCE/Poly5Aphen), al ser presentados en su forma adimensional I^2/I_m^2 vs t/t_m y comparados con los modelos teóricos descritos por Scharifker y Hills [2], los datos experimentales no se ajustaron a los modelos de nucleación progresiva o instantánea, al presentar desviaciones particularmente grandes para $t/t_m > 1.4$.

Palabras Clave: GCE, Poly5Aphen, DES, electrodepositos, oro, modelos, nucleación.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas de oro (AuNPs) se encuentran sin duda entre los materiales ampliamente estudiados en diversos campos de investigación [3,4,5]. Se sabe que las AuNPs muestran una excelente conductividad eléctrica, alta área superficial específica, buena estabilidad química, biocompatibilidad y excelente actividad electrocatalítica [6] y que, en consideración a sus dimensiones inherentes, estas han exhibido un potencial de aplicación significativo para la construcción de sensores electroquímicos o biosensores [6,7]. En virtud de sus excelentes propiedades, las AuNP a menudo se utilizan para construir sensores electroquímicos o biosensores para la detección de: biomarcadores de enfermedades [8], moléculas biológicas [6,7], medicamentos, toxinas [4] y en seguridad alimentaria [3]; en donde, se han logrado mejores rendimientos de detección (por ejemplo, sensibilidad y límite de detección) para diferentes objetivos.

Los electrodeósitos de oro empleando medios acuosos han sido ampliamente estudiados [3-8]. Sin embargo, se ha reportado que el uso de medios acuosos para electrodeósitos de partículas metálicas puede generar diversos problemas tecnológicos y ambientales [9,10]. En este sentido, se ha encontrado que los Disolventes eutécticos profundos o DES por sus siglas en inglés (Deep Eutectic Solvent) se presentan como una opción de gran potencial para la electrosíntesis de PC, debido a su baja toxicidad, alta conductividad, baja volatilidad, ventanas de gran potencial, estabilidad química, facilidad de preparación, bajo costo y biodegradabilidad en comparación con los disolventes acuosos y orgánicos convencionales [11,12]. Además, se ha reportado que tienen un enorme potencial como medios electrolíticos para la electrodeposición de metales y polímeros, lo que los hace importantes para aplicaciones de biosensores [11].

Es por ello, que en este trabajo se estudió el mecanismo de nucleación y crecimiento de oro sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo (GCE) modificado con poly-5-Amino-1-10 fenantrolina (Poly5Aphen), a partir de iones de Au (III) disueltos en un disolvente eutéctico profundo (DES).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación del DES con Au (III)

La preparación del DES consiste en una mezcla de Cloruro de Colina (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) y Urea (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) en una relación molar 1:2 (reline) a 60 °C. La cual, se mantiene en agitación constante por 2 horas hasta obtener un líquido transparente y homogéneo. Posteriormente, una sal de HAuCl_4 (Sigma-Aldrich, pureza $\geq 98\%$) fue disuelta en el DES en una concentración 50 mM y se mantuvo en agitación constante a 70 °C durante 12 h hasta formar un líquido transparente de color amarillo. La solución de DES libre de iones de Au fue denominada blanco. El contenido de agua residual presente en el DES se determinó mediante titulación coulombimétrica de Karl Fischer con un coulómetro Titrino modelo 756 de Metrohm®, dando menos del 0,15%.

2.1.2. Deposición electroquímica de Au sobre GCE/Poly5Aphen

El mecanismo de nucleación y crecimiento de Au sobre el electrodo GCE/Poly5Aphen a partir de una solución 50 mM de HAuCl_4 en DES, fue explorado mediante pruebas electroquímicas como la voltamperometría cíclica (VC) y la cronoamperometría (CA). Las pruebas de CV y CA se realizaron en un potenciostato-galvanostato AutoLab PGSTAT100 acoplado a una PC con el software NOVA 2.1 para la adquisición de datos y el control experimental. Estas pruebas se llevaron a cabo en soluciones de DES puro (blanco) y Au(III)/DES. Para ello, se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia (QRE), una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y el electrodo de carbón vítreo modificado (GCE/Poly5Aphen) como electrodo de trabajo (WE).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestra la comparación de los resultados por VC de la respuesta electroquímica del GCE modificado con Poly5Aphen (GCE/Poly5Aphen) en DES puro (blanco) con la respuesta electroquímica del GCE/Poly5Aphen en DES en presencia de Au (III), en donde se puede afirmar que, para esta última señal, la formación de mínimos y máximos corresponden a los procesos de reducción y oxidación de Au, respectivamente. Al presentarse la ligera formación de un hombro

voltamétrico a 0.164 V y la formación aún más evidente de 3 picos voltamétricos a -0.084 V, -0.320 V y -0.521 V asociados a 4 etapas de reducción del Au (III) energéticamente diferentes identificadas como R1, R2, R3 y R4, respectivamente. Así como la formación a 0.650 V de un pico notable en la zona anódica que correspondería a la oxidación de Au electrodepositado. En donde, R2, R3 y R4 podrían estar asociados a procesos de reducción de compuestos de complejación del Au. Aunado a lo anterior, en la Figura 1, también se puede observar la formación, en este caso a 0.464 V el cruce característico del proceso de nucleación debido a la electrodeposición del Au sobre las partículas de Au previamente electrodepositadas.

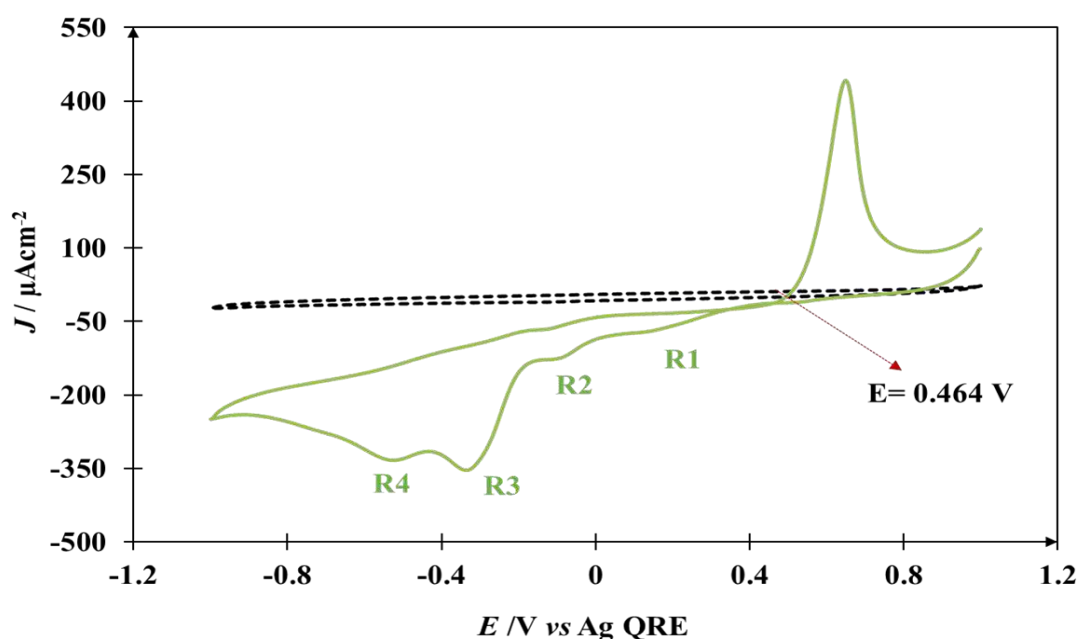


Figura 1. Comparación de los VCs de la reducción a 70 °C de Au (III) en el sistema GCE/Poly5Aphen/ 50 Mm de HAuCl₄, DES (curva continua) y GCE/Poly5Aphen en DES puro (blanco) (curva punteada). Ambos casos a una velocidad de barrido de potencial de 20 mVs⁻¹ y con un potencial de inicio de 1.0 V en sentido catódico.

A continuación, en la Figura 2 se muestra una selección de transitorios de corriente potencioestáticos registrados en la zona de potencial correspondiente a los procesos de reducción R, mostrados en la Figura 1. Asociados a la vez con los procesos de nucleación y crecimiento de las partículas de Au sobre el electrodo GCE/Poly5Aphen.

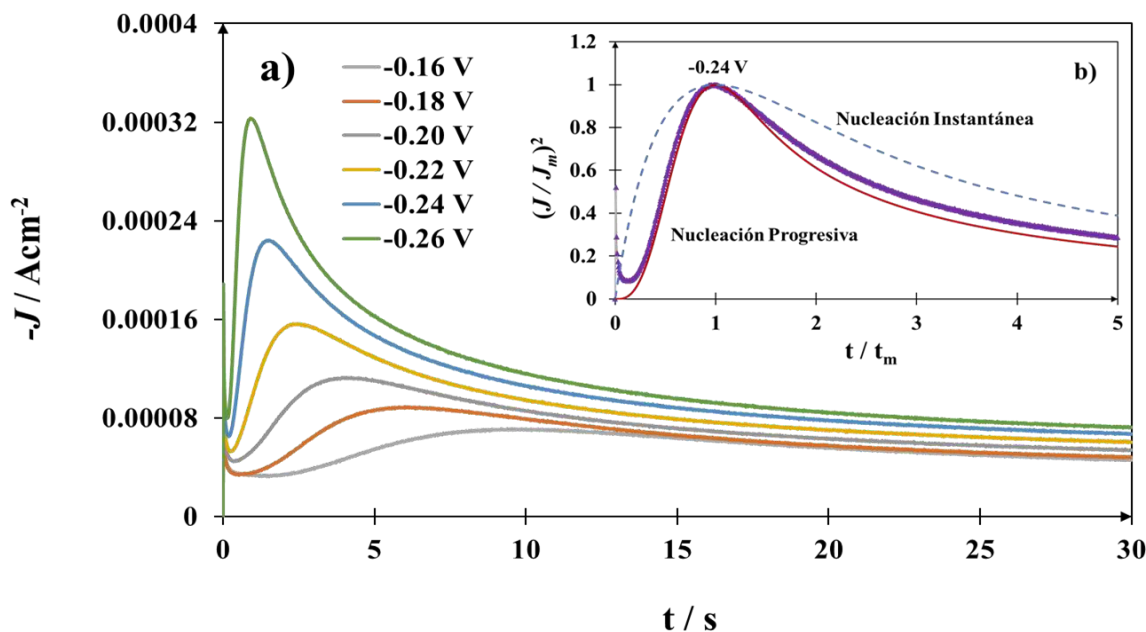


Figura 2. a) Familia de transitorios potenciostáticos de densidad de corriente obtenidos en el sistema GCE/Poly5Aphen/ 50 mM de HauCl_4 , DES a los diferentes potenciales indicados en la figura. b) Gráfica adimensional $(J / J_m)^2$ vs t / t_m del transitorio de densidad de corriente cuando es aplicado un potencial de -0.24 V, mostrado en el inciso a; la línea puntuada y la línea continua corresponden al proceso de nucleación instantánea (1) y nucleación progresiva (2), respectivamente.

Como podemos ver en la Figura 2a, la familia de transitorios de densidad de corriente potenciostática, tienen un comportamiento similar, pues se puede observar que, en tiempos cortos, se inicia con una fuerte caída de corriente, que es seguida por un aumento de esta, y que continúa así hasta alcanzar un máximo, a partir del cual, la corriente cae nuevamente hasta alcanzar una corriente de estado más estable. Por lo tanto, esta última etapa dura más tiempo.

Otra de las características de las gráficas $j-t$ de la Figura 2a, fue que los datos experimentales no se ajustaron a los modelos de nucleación progresiva o instantánea, descritos por Scharifker and Hills [2], al presentar desviaciones particularmente grandes cuando $t/t_m > 1.4$, tal y como se puede apreciar en la Figura 2b, en donde se muestran los datos adimensionales $(J/J_m)^2$ vs t/t_m del transitorio de densidad de corriente potenciostática cuando es aplicado un potencial de -0.24 V, en donde se puede apreciar que, a este potencial aplicado, así como al resto de los potenciales indicados en la Figura 2a, los datos experimentales no cumplen con una tendencia de nucleación instantánea ni progresiva.

A continuación, se presentan las ecuaciones para el análisis de la corriente máxima debida a la nucleación instantánea (1) y nucleación progresiva (2), descritas por Scharifker and Hills [2]:

$$\frac{J^2}{J_m^2} = \frac{1.9542}{t/t_m} \{1 - \exp[-1.2564(t/t_m)]\}^2 \quad (1)$$

$$\frac{J^2}{J_m^2} = \frac{1.2254}{t/t_m} \{1 - \exp[-2.3367(t/t_m)^2]\}^2 \quad (2)$$

Donde J_m y t_m son la corriente y el tiempo máximos, respectivamente.

Debido a que el análisis de los transitorios de densidad de corriente potenciostática registrados durante la electrodeposición de Au sobre el GCE/Poly5Aphen, no demostró ser un proceso de nucleación instantánea o progresiva, se podría sugerir que en el proceso de nucleación y crecimiento de oro sobre la superficie del electrodo GCE/Poly5Aphen este implícita una reacción concomitante que se esté produciendo de forma simultánea dentro del sistema, la cual podría estar ligada a un proceso concomitante asociado con la reducción de una parte de electrolito (ej. reducción de protones), ver Tabla 1.

Considerando que la reducción del agua residual durante la síntesis electroquímica de nanopartículas metálicas a partir de DES se ha hecho evidente [1,9], el análisis de los transitorios de densidad de corriente potenciostática mostrados en la Figura 2a, se realizaron con el modelo descrito por Palomar-Pardavé y col. [1].

A continuación, se muestra de forma detallada el modelo descrito por la Eq. (3) [1], el cual describe los transitorios de densidad de corriente total, $J_{total}(t)$, obtenidos en este trabajo:

$$J_{total}(t) = J_{3D-DC}(t) + J_{WR}(t) \quad (3)$$

Donde:

$$J_{3D-DC}(t) = P_1 t^{-1/2} \theta(t) \quad (4)$$

$$J_{WR}(t) = P_4 \theta(t) \quad (5)$$

$$\text{con } P_1 = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}} \quad (6) \quad \text{y} \quad \theta(t) = \left\{ 1 - \exp \left\{ -P_2 \left[t - \frac{1 - \exp(-P_3 t)}{P_3} \right] \right\} \right\} \quad (7)$$

$$P_4 = (2CM/\pi\rho)^{1/2} Z_{WR} F k_{WR} \quad (8)$$

Donde: $P_2 = N_0 \pi k D$, $k = (8\pi M C / \rho)^{1/2}$ y $P_3 = A$, z es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday en C/mol, D es el coeficiente de difusión en cm^2/s , C es la concentración del medio en mol/cm^3 , M and ρ son el peso molecular en g/mol y la densidad en g/cm^3 del Au, respectivamente; Z_{WR} es el número de electrones intercambiados durante la reducción de agua, k_{WR} es la constante de velocidad de la reacción de reducción de agua sobre la superficie de los depósitos de Au en s^{-1} , N_0 es el número de densidad de sitios activos en cm^{-2} y A la constante de velocidad de nucleación en s^{-1} .

La Figura 3, muestra una comparación de la densidad de corriente potenciostática experimental transitoria registrada durante la electrodeposición de Au sobre el GCE/Poly5Aphen y una teórica generada por ajuste no lineal de Eq. (3) a los datos experimentales. También se muestran las contribuciones individuales a la corriente total, véase Eq. (4) y (5).

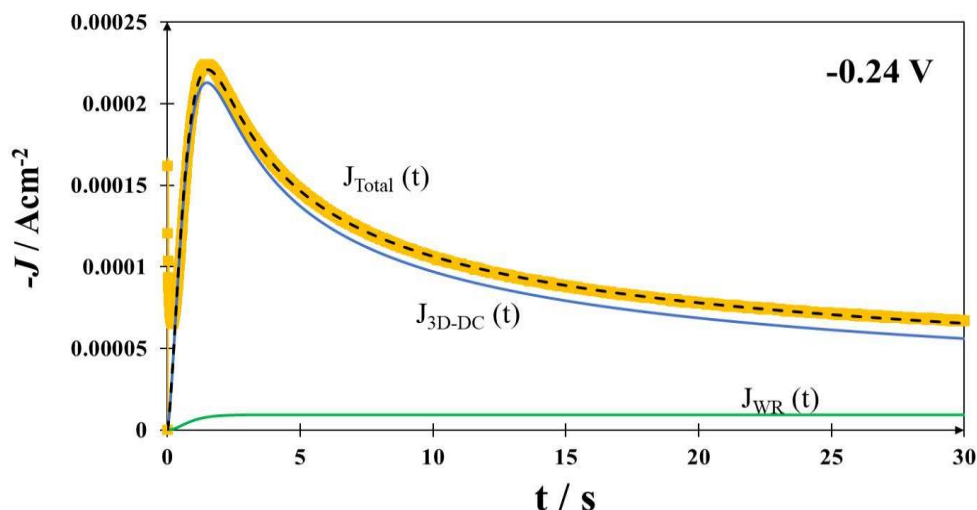


Figura 3. Comparación del transitorio de densidad de corriente total teórica (línea punteada) obtenido después del ajuste de la Eq. (3) a los datos experimentales (marcadores amarillos) registrados a un potencial de -0.24 V; junto con las contribuciones individuales (líneas solidas) asociadas a un proceso de crecimiento 3D limitado por la transferencia de masa, $J_{3D-DC}(t)$ y por un proceso debido a la reducción del agua residual presente en el medio

$J_{WR}(t)$. Los mejores parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 2.

10-14 OCTUBRE, 2022

PUEBLA, PUEBLA

Como se puede ver en la Figura 3 y Tabla 1, las contribuciones individuales a la corriente total, $J_{\text{total}}(t)$, son debidas a un mecanismo dado por la contribución de un proceso de crecimiento 3D limitado por la transferencia de masa, $J_{3\text{D-DC}}(t)$ y por un proceso concomitante asociado a la reducción del agua residual presente en el medio $J_{\text{WR}}(t)$, el cual tiene lugar sobre las superficies de crecimiento de las partículas de Au electrodepositadas.

Tabla 1. Reacciones asociadas al mecanismo propuesto durante los electrodepósitos potencioestáticos de las Au sobre el GCE/Poly5Aphen a partir del DES (reline).

Etapa	Reacción	Ecuación
$E_{3\text{D-DC}}$ (II)	$Au^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Au_s$	(4)
E_{WR} (III)	$3H_2O + 3e^- \leftrightarrow \frac{3}{2}H_{2(g)} + 3OH^-$	(5)
	$Au^{3+} + 3OH^- \leftrightarrow Au(OH)_3(s)$	----

El resto de los transitorios experimentales mostrados en la Figura 2a, también fueron ajustados con la Eq. (3), ver Figura 4, y los parámetros de mejor ajuste se informan en la Tabla 2, junto con el coeficiente de difusión de Au (III) en el DES para cada potencial aplicado. En la Tabla 2, se puede observar que los valores de D son prácticamente constantes ($1.38 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{s}^{-1}$). Además, los parámetros cinéticos A, N_0 (ver parámetro de ajuste P_2) y k_{WR} (ver parámetro de ajuste P_4) aumentan exponencialmente con el potencial aplicado, tal y como se esperaba, ver Tabla 2.

El modelo descrito en este trabajo para el análisis de los transitorios de corriente experimental, Eq. (3), permite la deconvolución de la densidad de corriente total en las diferentes contribuciones individuales que ocurren simultáneamente durante la formación potencioestática de las partículas de Au a partir del DES. La Figura 4 muestra una comparación de cada una de estas contribuciones individuales en función del potencial aplicado, generado con los parámetros de mejor ajuste reportados en la Tabla 2 y con las Eq. (4) y (5).

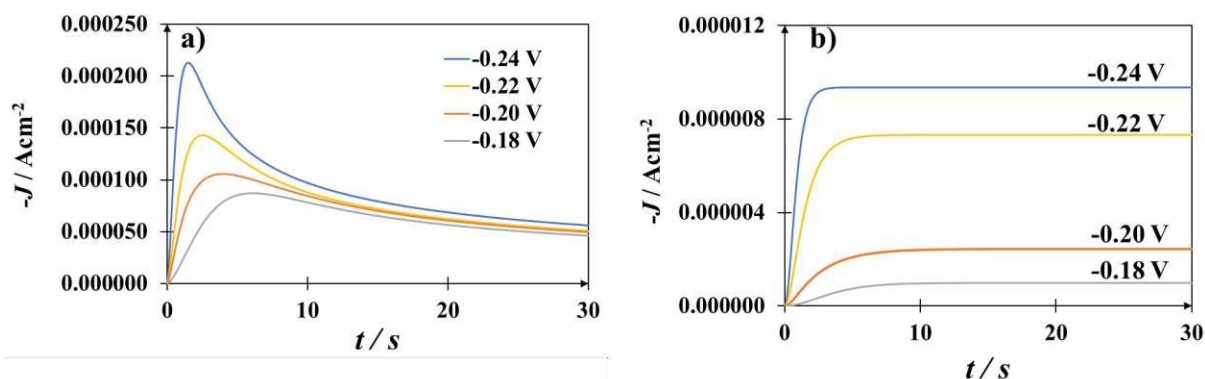


Figura 4. Comparación de las contribuciones individuales a la densidad de corriente total, para los diferentes potenciales aplicados mostrados en la Figura 2a, asociados a un a) proceso de crecimiento 3D limitado por la transferencia de masa, $J_{3D-DC}(t)$ y b) por un proceso debido a la reducción del agua residual presente en el medio $J_{WR}(t)$. Los mejores parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2. Parámetros de mejor ajuste obtenidos del modelo no lineal mostrado en la Eq. (3) a los transitorios de densidad de corriente experimentales (ver Figura 2a).

E [V]	P_1 [$Acm^{-2}s^{1/2}$]	P_2 [s^{-1}]	$P_3 = A$ [s^{-1}]	P_4 [Acm^{-2}]	D [cm^2/s]	N_0 [cm^{-2}]	K_{wr} [$mol\ cm^{-2}\ s^{-1}$]
-0.18	2.53E-04	0.53	0.346	9.88E-07	9.60E-10	1.56E+09	9.81E-12
-0.2	2.72E-04	0.43	1.902	2.44E-06	1.11E-09	1.10E+09	2.42E-11
-0.22	2.78E-04	0.89	1.590	7.33E-06	1.16E-09	2.15E+09	7.27E-11
-0.24	3.07E-04	2.08	1.527	9.36E-06	1.41E-09	4.13E+09	9.29E-11
-0.26	3.49E-04	10.22	0.553	1.16E-05	1.82E-09	1.58E+10	1.16E-10

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se demostró a partir de los resultados obtenidos por VC y CA que es posible electrodepositar Au sobre un GCE modificado con un polímero conductor como la Poly5Aphen utilizando un DES.

El análisis de los resultados de las pruebas electroquímicas potenciostáticas, demostraron que el mecanismo de nucleación y crecimiento de Au sobre el electrodo GCE/Poly5Aphen se ajustó a un modelo teórico de nucleación 3D limitado por la difusión y por la reducción de agua residual presente en el medio [1]. Además, los transitorios potenciostáticos de densidad de corriente registrados durante la electrodeposición de oro sobre el electrodo modificado (GCE/Poly5Aphen), al ser presentados en su forma adimensional I^2/I_m^2 vs t/t_m y comparados con los modelos teóricos descritos por Scharifker y Hills [2], los datos experimentales no se ajustaron a los modelos de nucleación progresiva o instantánea, al presentar desviaciones

5. AGRADECIMIENTOS

EGC (806251) agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada para continuar con los estudios de doctorado, a la UAM-Azc y al posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales. SCA, MTRS y MEPP agradecen al SNI por la distinción otorgada y el estímulo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Palomar-Pardavé, J. Mostany, R. Muñoz-Rizo, L. E. Botello, J. Aldana-González, E. M. Arce-Estrada, M. Guadalupe Montes de Oca-Yemha, M. T. Ramírez-Silva, M. Romero Romo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **851**, 113453 (2019).
- [2] B. Scharifker and G. Hills, *Electrochimica Acta*, **28**, 879 (1983).
- [3] Z. Hua, T. Yu, D. Liu, Y. Xianyu, *Bioelectron Biosens*, **179**, 113076 (2021).
- [4] L. Wu, M. Wang, D. Wei, *Analista*, **146**, 1793 (2021).
- [5] J. Huang, X. Han, D. Wang, D. Liu, T. You, *Interfaces ACS Appl Mater*, **5**, 9148, (2013).
- [6] J. Aldana-González, M. Palomar-Pardavé, S. Corona-Avenidaño, M. G. Montes de Oca, M. T. Ramírez-Silva y M. Romero-Romo, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **706**, 69 (2013).
- [7] H. Conghui, L. Qiufen, H. Yaping and Z. Hongfang, *Journal of Applied Electrochemistry*, **51**, 1721 (2021).
- [8] Z. Aayanifard, T. Alebrahim, M. Pourmadadi, F. Yazdian, H. S. Dinani, H. Rashedi, M. Omidi, *Eng Life Sci.*, **21**, 739 (2021).
- [9] J. Aldana-González, M. Romero-Romo, J. Robles-Perarlta, P. Morales-Gil, E. Palacios-González, M. T. Ramírez-Silva, J. Mostany y M. Palomar-Pardavé, *Electrochimica Acta*, **276**, 417 (2018).
- [10] Tu Le Manh, E. M. Arce-Estrada, I. Mejía-Caballero, E. Rodríguez-Clemente, W. Sánchez, J. Aldana-González, L. Lartundo-Rojas, M. Romero-Romo and M. Palomar-Pardavé, *Journal of The Electrochemical Society*, **165**, D808 (2018).
- [11] B. Dalkiran, I. P. G. Fernandes, M. David, and C. M. A. Brett, *Microchimica Acta*, **187**, 609 (2020).
- [12] C. M.A. Brett, *Current Opinion in Electrochemistry*, **10**, 143 (2018).

NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ALEACIONES Zn-Fe, Al-Zn Y Fe-Al A PARTIR DE UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

G. Vidal García^{1,3*}, J. Aldana González¹, M. Romero Romo¹, M.T. Ramírez Silva², M. Teutli León³, P. Morales Gil⁴, M. Palomar Pardavé¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Materiales, Av. San Pablo 180, Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, México.

²Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa, Depto. de Química, Av. San Rafael Atlixco 186, Col. Vicentina, C.P. 09340 CDMX, México.

³Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería, C.U. Blvd. Valsequillo y Av. San Claudio S/N, Col. San Manuel, C.P. 72570 Puebla, México.

⁴Instituto Mexicano del Petróleo, Laboratorio de Caracterización de Materiales Sintéticos y Naturales, Eje Central Lázaro Cárdenas 152, CDMX, C.P. 07730, México

*E-mail: al2191801566@azc.uam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la nucleación y crecimiento electroquímico de aleaciones Zn-Fe, Al-Zn y Fe-Al para un electrodo de carbón vítreo (GCE) a partir combinación de sales de $ZnCl_2$, $FeCl_3$ y $AlCl_3$ disueltas en un disolvente eutéctico profundo (DES) elaborado con cloruro de colina/urea (ChCl/U) 1:2 a distintas temperaturas (60, 75 y 90°C). El estudio electroquímico se realizó por medio de voltamperometrías cíclicas (VCs) y cronoamperometrías (CAs) para identificar el efecto de la temperatura sobre el mecanismo y la cinética de nucleación electroquímica de aleaciones.

Palabras Clave: Zn-Fe, Al-Zn y Fe-Al, disolvente eutéctico profundo, temperatura.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de los DES (Disolventes Eutécticos Profundos por sus siglas en inglés) ha permitido la electrodeposición de metales como Al y sus aleaciones, que en solución acuosa son complicados de reducir, ya que los DES presentan alta conductividad, amplia ventana de potencial de trabajo, alta solubilidad de metales, entre otros. [1]. Actualmente, las aleaciones tienen diversas aplicaciones, por ejemplo, la de Zn-Fe se ha estudiado para la fabricación de membranas para regeneración ósea [2] e implantes reabsorbibles [3]. Mientras que en las aleaciones de Al-Zn se ha investigado su resistencia a la corrosión [4]. Por otro lado, la combinación de Fe-Al se ha empleado para la electrooxidación de clorofenoles [5].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación del DES

Se elaboró un DES a partir de la combinación de cloruro de colina y urea (ChCl/U) en una relación molar 1:2, esta mezcla se mantuvo en agitación constante a 70 °C por 12 h, hasta alcanzar el estado líquido.

908

2.2. Preparación de DES para aleaciones

Se utilizó el DES del apartado 2.1 para preparar los DES empleados en electrodeposición de aleaciones de Zn-Fe, Al-Zn y Fe-Al. Estos electrolitos se elaboraron a partir de la combinación de sales metálicas de ZnCl₂, FeCl₃ y AlCl₃, la concentración de las dos sales utilizadas para cada aleación fue 50 mM.

2.3. Celda electroquímica

La celda electroquímica consistió de un electrodo de trabajo de carbón vítreo (GCE), una barra de grafito como electrodo auxiliar y un alambre de plata como pseudoreferencia. La electrodeposición de Zn-Fe, Al-Zn y Fe-Al se llevó a cabo con un potenciostato-galvanostato PAR modelo 263A-1 equipado con el software PowerSuit 2.56 para controlar los experimentos.

El mecanismo y la cinética de nucleación a distintas temperaturas se estudió con voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran VCs de la electrodeposición de Al-Zn sobre GCE en un DES ChCl/U a distintas temperaturas (60, 75 y 90°C). Para el barrido en dirección catódica es visible que al incrementar la temperatura la densidad de corriente del primer pico catódico (j_{cp}) aumenta, además el potencial de deposición se vuelve menos negativo. Adicionalmente, es notoria la aparición de un segundo pico catódico a las temperaturas de 60 y 75°C, siendo más evidente a 60°C ya que a 75°C se presenta un hombro, ambos picos están relacionados con el proceso de electrodeposición de la aleación de Al(III) y Zn(III), es decir, $\text{Al(III)}_{\text{DES}} + 3e^- = \text{Al(0)}_{\text{GCE}}$ y $\text{Zn(II)}_{\text{DES}} + 2e^- = \text{Zn(0)}_{\text{GCE}}$. Por otro lado, para el barrido catódico se observa un pico anódico asociado con la oxidación de depósito formado a partir de Al-Zn, el cual crece al incrementar la temperatura.

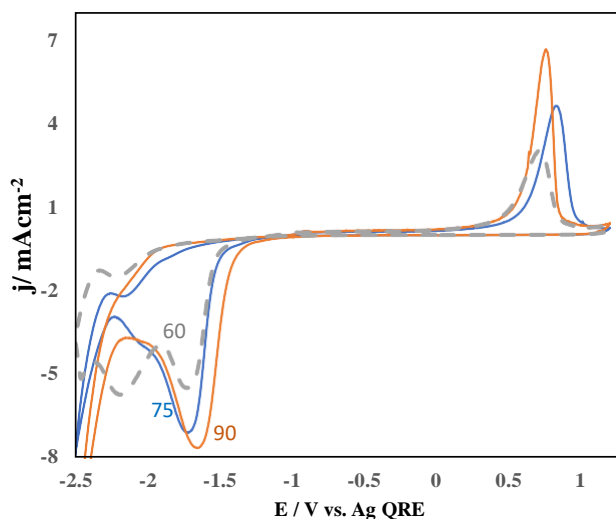


Figura 1. VCs del sistema GCE / 50 mM Al(III) + 50 mM Zn(II) a 50 mVs⁻¹ y diferentes temperaturas en °C.

En la Figura 2 se presentan VCs de la electrodeposición de Fe-Al a distintas temperaturas (60, 75 y 90°C). En dirección catódica es observable que al aumentar la temperatura la densidad de corriente del primer pico catódico (j_{cp}) crece, pero el potencial de deposición de la aleación de Fe-Al se vuelve menos negativo, este corresponde al proceso de reducción de iones de Fe y Al,

$\text{Fe(III)}_{\text{DES}} + 3e^- = \text{Al(0)}_{\text{GCE}}$ y $\text{Fe(III)}_{\text{DES}} + 3e^- = \text{Zn(0)}_{\text{GCE}}$. Mientras que en el barrido en dirección catódica se observa un pico anódico relacionado con la oxidación de la aleación depositada sobre la superficie del GCE, este también se incrementa a la par que la temperatura.

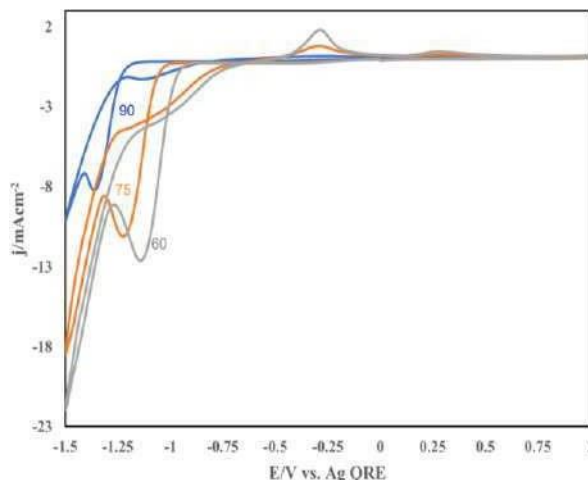


Figura 2. VCs del sistema GCE / 50 mM Fe(III) + 50 mM Al(III) a 50 mVs^{-1} y diferentes temperaturas en $^{\circ}\text{C}$.

En la Figura 3 se visualizan las VCs resultantes de la electrodeposición de Zn-Fe sobre GCE a distintas temperaturas (60, 75 y 90°C). En dirección catódica al realizar el barrido se observó un pico catódico (j_{cp}) que es menos negativo al incrementar la temperatura, pero que aumenta su densidad de corriente a la par que la temperatura. Mientras que en el barrido en dirección anódica se muestra un pico anódico ancho que representa la oxidación del electrodeósito de Zn-Fe, el cual también se incrementa al aumentar la temperatura.

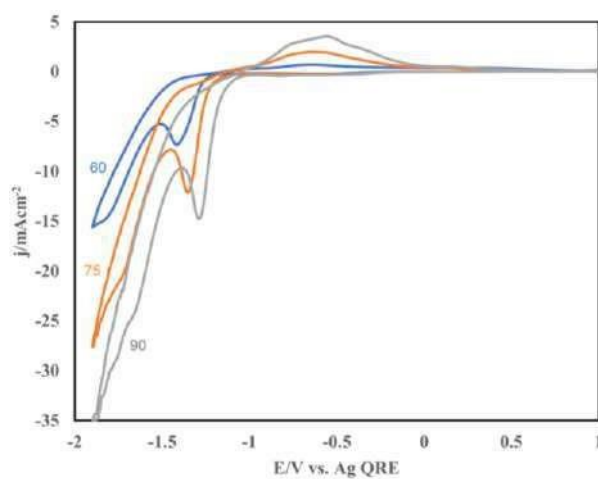


Figura 3. VCs del sistema GCE / 50 mM Zn(II) + 50 mM Fe(II) a 50 mVs^{-1} y diferentes temperaturas en $^{\circ}\text{C}$.

4. CONCLUSIONES

En la electrodeposición de las aleaciones de Zn-Fe, Al-Zn y Fe-Al se pudo identificar que la temperatura favorece la termodinámica y cinética de los procesos de reducción de Zn, Fe y Al, ya que se observó que al incrementar la temperatura la densidad de corriente de los picos catódicos aumentó.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación, así como a la UAM-A y a la BUAP por las facilidades otorgadas en uso de equipos y materiales.

6. REFERENCIAS

- [1] A. P. Abbott, K. S. Ryder, U. König, *Transactions of the IMF*, **86**, 196 (2008).
- [2] Y. Liu, Z. Fu, X. Chu, Y. Lu, J. Zhang, J. Huang, Y. Liu, Y. Yan, K. Yu, *Mater. Res. Exp.*, **9** (2022).
- [3] Y. Su, J. Fu, W. Lee, S. Du, Y. X. Qin, Y. Zheng, Y. Wang, D. Zhu, *Bioact. Mater.*, **17**, 334 (2022).
- [4] M. Manna, M. Dutta, A. N. Bhagat, *J. Mater. Eng. Perform.*, **30**, 627 (2021).
- [5] M. S. Ureta-Zañartu, M. L. Mora, M. C. Diez, C. Berríos, J. Ojeda, C. Gutiérrez, *J. Appl. Electrochem.*, **32**, 1211 (2002).

DIVISIÓN 5.

Electroquímica Ambiental (EAM)

SISTEMA FOTOCAPACITIVO PARA CAPTACIÓN/ACUMULACIÓN DE LUZ VISIBLE PREPARADO CON PLACAS DE ACERO MODIFICADAS CON COMPOSITOS C/TiO₂ NANOESTRUCTURADOS

L. L. Martínez Rodríguez¹, J. I. Valdez Nava¹, E. Bustos¹, F. Espejel Ayala¹, S. Sepúlveda², J. Manríquez^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, 76703, Qro., México.

²Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología, Universidad Autónoma de Nuevo León, N.L., México.

*E-mail: jmanriquez@cideteq.mx

RESUMEN

Los capacitores electrolíticos almacenan carga eléctrica con alta entrega de potencia en periodos de tiempo más cortos que las baterías [1]. En este trabajo se prepararon cátodos de acero inoxidable (SS) modificados con películas nanoparticuladas de TiO₂ y compositos de C/TiO₂ en proporciones m/m de C/TiO₂=0.01 y 0.1 (donde C=carbón). Acto seguido, electrodos ópticamente transparentes de FTO (F-doped SnO₂), modificados con películas nanoparticuladas de TiO₂ sensibilizado a la absorción de luz visible con ayuda del tinte “Black Dye” (TiO₂|BD), fueron empleados como fotoánodos para ensamblar sistemas fotocapacitivos sin membrana de intercambio iónico. El desempeño de los sistemas fotocapacitivos fue evaluado mediante cálculos de energía y potencia específicas (en Wh/kg y W/kg, respectivamente) y su ulterior comparación con diagramas de Ragone [2]. Los resultados obtenidos indicaron que los sistemas fotocapacitivos con cátodos de SS modificados con películas base C/TiO₂=0.1 m/m mejoran al doble la entrega de potencia cuando se comparan con la entrega de potencia para los sistemas fotocapacitivos con cátodos base TiO₂ sin C. Asimismo, esta respuesta fotocapacitiva se obtuvo sin necesidad de usar una membrana de intercambio iónico entre cátodo y fotoánodo, confirmando una ventaja más en el diseño de estos foto-dispositivos con respecto al de los capacitores electrolíticos tradicionales.

913

Palabras Clave: Capacitores electroquímicos, Depósito electroforetico, carbón vulkan, TiO₂.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno del calentamiento global y sus efectos ha generado la necesidad de preparar dispositivos optoelectrónicos que permitan aprovechar las fuentes de energía alternativas. Como resultado se observa un incremento en la cosecha de energía solar mediante celdas fotovoltaicas conectadas a sistemas de almacenamiento de energía eléctrica como baterías y capacitores electroquímicos (CE).

Las baterías de iones de litio fueron introducidas en 1990 por la empresa Sony. Estas baterías, aunque costosas, son las mejores en términos de rendimiento porque alcanzan densidades de energía del orden de los 180 Wh/kg. Sin embargo, las baterías de iones de litio exhiben procesos de acumulación y entrega de energía lenta. En contraste, los capacitores electroquímicos son dispositivos electroquímicos que pueden cargarse o descargarse por completo en algunos segundos. Su densidad de energía (alrededor de 5-10 Wh kg⁻¹) es menor que en las baterías, pero el hecho de que sus tiempos de carga/descarga sea más rápida los vuelve muy atractivos para aplicaciones donde se demande una densidad de energía alta en tiempo corto. Un informe reciente del Departamento de Energía de EE.UU. [3] asigna la misma importancia de los capacitores (incluyendo supercapacitores) y baterías como los futuros sistemas de almacenamiento de energía. El impresionante aumento en su rendimiento en los últimos años de desarrollo se debe al descubrimiento de nuevos materiales de electrodos y a una mejor comprensión del comportamiento electroquímico de electrodos altamente porosos, así como también al diseño de nuevos sistemas híbridos combinando electrodos farádicos y capacitivos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Preparación de Electrodos

La preparación de cátodos base compositos C|TiO₂ se realizó mediante depósito electroforético (EPD, 2V/cm por 40s) sobre placas de acero inoxidable (SS) AISI 304, más sinterizado a 450°C

por 1 h en aire [4,5]. El proceso de EPD se realizó empleando suspensiones coloidales que contenían proporciones (m/m) de C/TiO₂ = 0.01 y 0.1, o bien, TiO₂ sin C con fines de comparación.

2.2 Caracterización Electroquímica

2.2.1 Caracterización de electrodos por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

Curvas de Tafel y espectros de EIS fueron obtenidas para; **SS304**), (**SS304***), (**SS304*|TiO₂**), (**SS304*/(C|TiO₂)=0.01** y **SS304*/(C|TiO₂)=0.1**) usados como electrodos de trabajo, empleando un potenciostato-galvanostato IM6 Zahner conectado a una celda para evaluación de materiales 011954 ALS-Japan conteniendo como electrolito el par redox par $I^-|I_3^-$, un electrodo de referencia de pseudo-referencia de Ag, un alambre de Pt como electrodo auxiliar. Curvas de Tafel fueron obtenidas empleando una $dE/dt= 2mV/s$, mientras que en los espectros de EIS fueron obtenidos en una ventana de frecuencias de 100kHz a 100mHz aplicando simultáneamente un potencial A.C. de $\pm 10mV$ y un potencial D.C. igual al E_{oc} de cada sistema). En todos los casos la temperatura fue de 25°C, el área de contacto efectivo del electrolito con las placas estudiadas fue de 0.478 cm², el electrolito fue deoxigenado previamente burbujeando N₂ ultra puro 4.0 (99.99% pureza) por 10 min.

915

2.2.2 Sistema Electroquímico

Los sistemas fotovoltaicos se ensamblaron en un arreglo tipo sándwich empleando un electrodo de TiO₂ sensibilizado con Black Dye el cual es usado como fotoánodo y, como cátodos, se emplearon electrodos SS304, SS304*, SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂) =0.01 y SS304*/(C|TiO₂)=0.1, así como un electrodo recubierto de PtO_x como referencia. El símbolo (*) indica que los electrodos recibieron tratamiento térmico.

2.2.3 Espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS).

Los espectros de impedancia fotoelectroquímica de los sistemas fotovoltaicos se realizaron utilizando un potenciostato/galvanostato IM6 Zahner. Los sistemas fueron iluminados de forma constante con la lámpara solar. El potencial de corriente directa aplicado fue el obtenido para cada sistema en condiciones de iluminación (Eoc), mientras que el potencial de corriente alterno aplicado fue de ±10mV con variaciones de frecuencia de 100kHz a 50mHz [6].

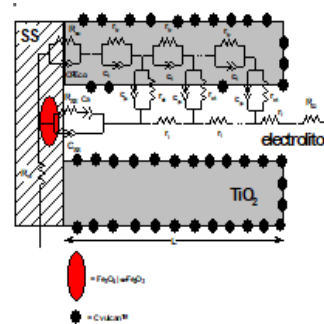
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de descarga y EIS

Los parametros compilados en la tabla I, fueron deconvolucionados a partir de los espectros de EIS mediante ajuste computacional de los circuitos equivalentes)a los espectros experimentales utilizando el software Zview 2.70, utilizando el modelo de líneas de transmisión de bisquert #2 [7].

Tabla I. Compilación de elementos eléctricos deconvolucionados a partir de los espectros de EIS obtenidos para los sistemas SS304, SS304*, SS304*|TiO₂ y SS304*(C|TiO₂)=0.01 y SS304*(C|TiO₂)=0.1, donde la abreviación N.O. significa “no observable”.

Elemento	SS304	SS304*	SS304* TiO ₂	SS304*(C TiO ₂)=0.01	SS304*(C TiO ₂)=0.1
R _{co} (kΩ)	N.O	N.O	15.911±0.265	42.506±3.336	194.00±2.85
C _{co} (mF/cm ²)	N.O	N.O	9.028X10 ⁻⁶	1.140X10 ⁻⁴	5.300X10 ⁻⁵
R _i (Ω)	N.O	N.O	161.5±12.1	132.7±10.4	91.46±6.63
R _{tr} (Ω)	N.O	N.O	83.16±2.66	208.49±2.51	70.667±6.621
C _t (μF)	N.O	N.O	6.579±0.215	31.188±0.614	15.205±0.451
R _{et} (kΩ)	N.O	N.O	480.14±28.28	12.53±0.62	5.534±0.232
C _{ti} (μF)	N.O	N.O	49.272±0.519	23.169±0.326	48.671±1.440
C _{ss} (F/cm ²)	1.349X10 ⁻⁵ ± 1.141X10 ⁻⁶	4.565X10 ⁻⁶ ± 2.101X10 ⁻⁶	3.786X10 ⁻⁷ ± 1.541X10 ⁻⁸	1.066X10 ⁻⁶ ± 1.608X10 ⁻⁷	8.276X10 ⁻⁷ ± 2.142X10 ⁻⁸
k° (cm/s)	5.776X10 ⁻⁷	4.864X10 ⁻⁶	4.579X10 ⁻⁸	4.520X10 ⁻⁶	8.619X10 ⁻⁶
χ ²	4.058x10 ⁻⁴	3.295x10 ⁻⁵	1.793x10 ⁻⁵	4.838x10 ⁻⁵	2.203x10 ⁻⁵



Una revisión de los datos compilados en la Tabla I revela que las resistencias al contacto (R_{CO}) de películas de TiO_2 ($15.91 \pm 0.26 \text{ k}\Omega$), $C/TiO_2 = 0.01$ ($42.50 \pm 3.33 \text{ k}\Omega$) y $C/TiO_2 = 0.1$ ($194.00 \pm 2.85 \text{ k}\Omega$) con la superficie de SS cambia significativamente cuando tenemos la proporción $C/TiO_2 = 0.1$. No obstante, la resistencia al transporte de electrones (R_{tr}) para las películas de $C/TiO_2 = 0.01$ ($208.49 \pm 2.5 \Omega$) fue casi 3 veces mayor que en las de TiO_2 ($83.16 \pm 0.66 \Omega$) y $C/TiO_2 = 0.1$ ($70.667 \pm 6.621 \Omega$), indicando que las distorsiones de red cristalina del TiO_2 disminuyen en la presencia de la proporción $C/TiO_2 = 0.1$. En concordancia con este razonamiento, una comparación entre las capacitancias asociadas a la carga electrónica atrapada (C_t) en sitios de conducción que tienen distorsiones de red cristalina para las películas de $C/TiO_2 = 0.01$ ($31.188 \pm 0.6145 \mu\text{F}$), $C/TiO_2 = 0.1$ ($15.205 \pm 0.451 \mu\text{F}$) y TiO_2 ($5.579 \pm 0.215 \mu\text{F}$) es menos cuando tenemos 0.1 de C que cuando tenemos 0.01.

En el caso de sistemas **SS304*/ TiO_2** y **SS304*/(C/TiO_2)=0.01** y **SS304*/(C/TiO_2)=0.1**, los siguientes elementos eléctricos fueron asociados al comportamiento electroquímico de tipo “línea de transmisión” para películas de TiO_2 y C/TiO_2 (ambas de grosor L).

- $R_i (=r_i \times L^{-1})$ es la resistencia a la difusión de iones que permean los poros de las películas de TiO_2 , $C/TiO_2 = 0.01$ y $C/TiO_2 = 0.1$ en los sistemas **SS304*/ TiO_2** y **SS304*/(C/TiO_2)**.
- $R_{tr} (=r_{tr} \times L^{-1})$ es la resistencia asociada a la conducción eléctrica a través de los sitios de transporte de carga en las películas de TiO_2 y C/TiO_2 . En este sentido, $C_t (=c_t \times L)$ es la capacitancia asociada a la carga electrónica atrapada en sitios de conducción que tienen distorsiones de red cristalina. Las distorsiones de red pueden ser causados por defectos de tipos intersticial $Ti^{3+}-(Ti^{3+})-Ti^{4+}$ y/o vacancias de oxígeno $Ti^{3+}-V_O-Ti^{3+}$.
- $R_{et} (=r_{et} \times L^{-1})$ es la resistencia a la transferencia electrónica (por sus siglas en inglés “electron-transfer resistance”) a través de las interfaces $TiO_2|electrolito$ y $TiO_2/C|electrolito$. Este parámetro está directamente asociado con la cinética de las reacciones electroquímicas de interés. Complementariamente, $C_\mu (=c_\mu \times L^{-1})$ es la capacitancia química asociada con a los eventos de acumulación de carga en las heterouniones $TiO_2|electrolito$ y $C/TiO_2|electrolito$, previa a los procesos de transferencia electrónica. R_{et} y C_μ son parámetros muy sensibles a la modificación química de la superficie de TiO_2 con especies electro-donadoras (como los tintes

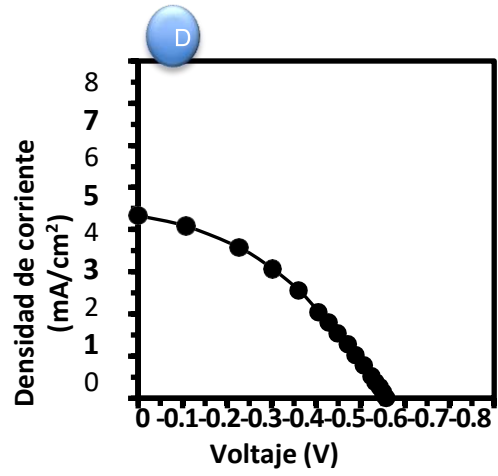
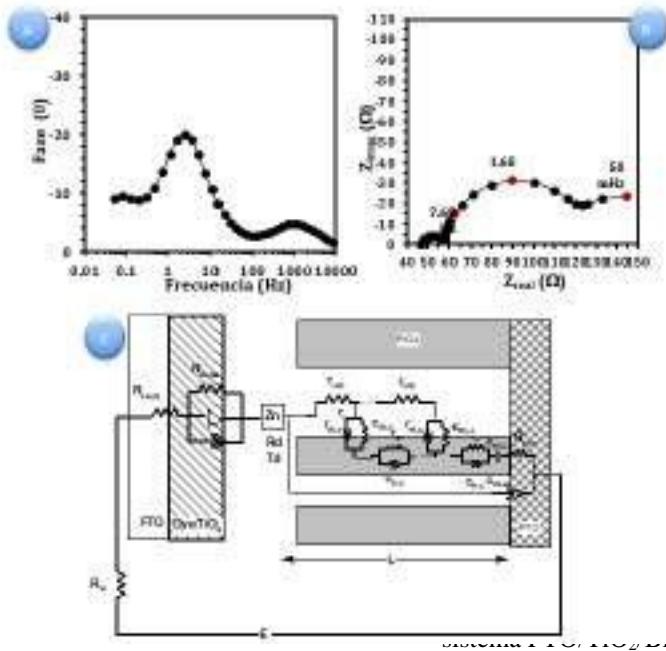
usados en celdas solares sensibilizadas) [8] y electro-aceptoras (como materiales derivados del carbono incorporados en matrices de TiO_2) [9].

- C_{ss} que corresponde a la capacitancia de la interface|SS|electrolito de los sistemas SS304 y SS304*

Finalmente, una revisión detallada de los valores estimados para la capacitancia química (C_μ) asociada a las interfaces C| TiO_2 /electrolito cuando tenemos 0.01 y 0.1 de C ($23.167 \pm 0.326 \mu\text{F}$ y $48.67 \pm 1.14 \mu\text{F}$, respectivamente) y TiO_2 /electrolito ($49.272 \pm 0.519 \mu\text{F}$) indica que la separación de carga es más eficiente en las uniones de C| TiO_2 /electrolito, indicando que el C funciona como un excelente electro-aceptor debido a que nivel de Fermi del C se encuentra por debajo del de la película de TiO_2 [10]. En concordancia con este resultado, una nueva comparación entre los valores de resistencia a la transferencia electrónica (R_{et}) para las interfaces C| TiO_2 /electrolito cuando tenemos 0.01 y 0.1 ($12.53 \pm 0.62 \text{k}\Omega$ y $5.534 \pm 0.232 \text{k}\Omega$ respectivamente) y TiO_2 /electrolito ($480.14 \pm 28.28 \text{k}\Omega$), indica que la reactividad de la heterounión C| TiO_2 es mayor que la del TiO_2 sin C, porque la carga eléctrica se encuentra densamente concentrada en las partículas de C.

3.1 Curvas de descarga y espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica (PEIS)

En la figura 1(A), se observa el diagrama bode-fase de la celda empleando ánodo de FTO/ TiO_2 /Black-Dye y como cátodo FTO/ PtO_x , en el diagrama podemos ver la respuesta típica de una celda solar sensibilizada, en altas frecuencias se observa la respuesta de activación del cátodo de PtO_x , en frecuencias medias se ve la respuesta de activación del fotoánodo entintado y en bajas frecuencias se alcanza a ver la difusión electrolítica. En la figura 1(D) se muestra el comportamiento típico de una DSSC, la curva de descarga corresponde al sistema ensamblado usando como fotoánodo FTO/ TiO_2 sensibilizados con Black Dye y como cátodo un electrodo base PtO_x .



D) Gráfica voltaje vs densidad de corriente de sistema FTO/TiO₂/Black-Dye

La figura 2 corresponde a las curvas de descarga de los sistemas ensamblados con fotoánodos de FTO/TiO₂ sensibilizados con *Black Dye*, empleando como electrodo de trabajo los cátodos SS304, SS304*, SS304*/TiO₂, SS304*/(C|TiO₂)=0.01 y SS304*/(C|TiO₂)=0.1. El comportamiento típico de una DSSC se muestra en la figura 1, al probar los electrodos se obtuvo una gráfica como la que se muestra en la figura 2, en la cual podemos observar que los electrodos que tienen TiO₂/C dan como respuesta corriente (2 mA/cm² aproximadamente), es decir que, aunque el sistema no se comporta como una DSSC de alguna manera está funcionando sin que material alguno se descomponga químicamente. Al repetir el experimento con los mismos electrodos el comportamiento obtenido es el mismo, indicando que la celda es regenerativa en el caso de los electrodos SS304*/TiO₂, SS304*/(C|TiO₂)=0.01 y 0.1 y muestra el comportamiento de un foto capacitor [10].

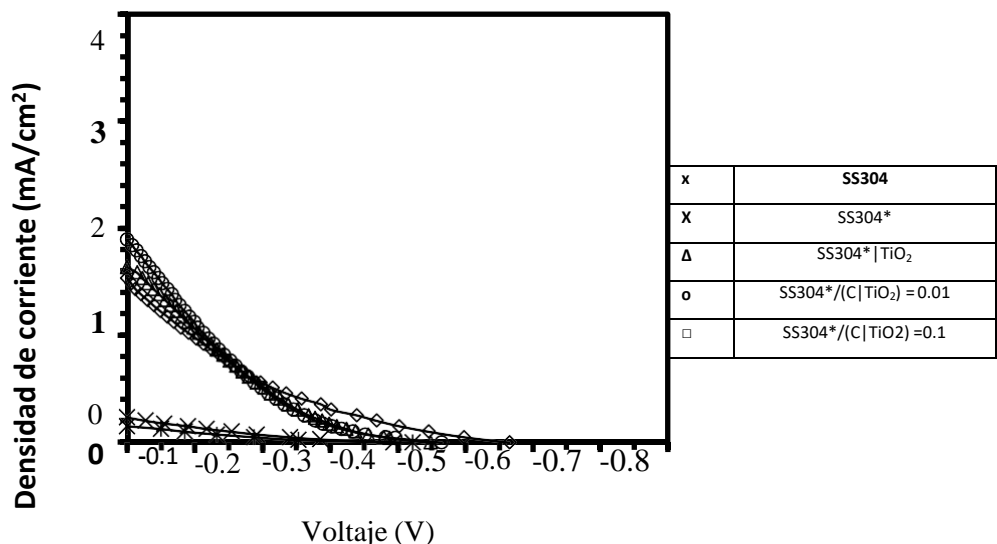


Figura 2. Gráfica voltaje vs densidad de corriente del sistema FTO/TiO₂/Black Dye(ánodo) y SS304, SS304*, SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂) = 0.01 y 0.1 (cátodo).

En el diagrama Bode-Fase (figura 3), en altas frecuencias se observa la respuesta de la activación del fotoánodo (FTO/TiO₂) debido a que es el primero en que se activa, a frecuencias medias se ve la respuesta de la activación del cátodo (SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂)=0.01 y 0.1) y en bajas frecuencias se alcanza a ver la respuesta del proceso difuso o transporte de masa. El comportamiento obtenido difiere en el funcionamiento de las celdas solares sensibilizadas en donde primero se activa el fotoánodo y después el cátodo, en este sistema primero se activa el cátodo, lo cual indica el comportamiento de un fotocapacitor[2].

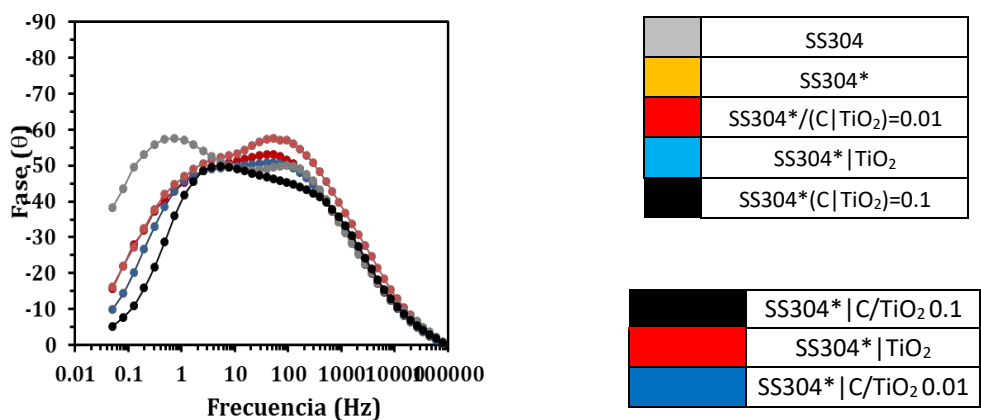


Figura 3 Bode-Fase para los sistemas FTO/TiO₂/Black-Dye (ánodo) y SS304, SS304*, SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂)=0.01 y 0.1 (cátodo). Los puntos corresponden a los datos experimentales y la línea continua al ajuste con el circuito equivalente.

3.2 Curva de tiempo vs potencia

En la figura 4 se muestra la gráfica de potencial vs tiempo de los electrodos SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂)=0.01 y SS304*/(C|TiO₂)=0.1, se observa que cuando la lámpara está apagada entre -300 y -200 s todo el sistema esta descargado, una vez que se enciende la lámpara en -200 s los electrodos se cargan esto es a E_{oc} en este punto el potencial es independiente del tiempo, es decir tenemos el sistema en un estado estacionario, lo que indica que los materiales no se descomponen. Cuando se hace el cambio a la resistencia patrón (R'=50 kΩ) el sistema se descarga parcialmente (0 a 300s), el sistema no se descarga completamente, debido a que la resistencia es diferente de cero, después de los 300 s cuando se apaga la lámpara el sistema se descarga completamente.

Mientras se siga iluminando el sistema, el fotoánodo le sigue suministrando carga al cátodo el cual está realizando la función de un capacitor donde los electrones ingresan y provocan la reacción de reducción del I₃⁻ a I⁻. De esta forma, los iones I⁻ difunden hacia el fotoánodo donde se cierra en circuito con la regeneración del sensibilizador. Es así que el fotoánodo actuando como un fotodiodo, seguirá suministrando electrones al fotoánodo y el sistema completo seguirá operando. No obstante, al apagar la fuente de fotones no habrá fotones y se desactivará el sistema (ver figura 4 de 300 a 600 s).

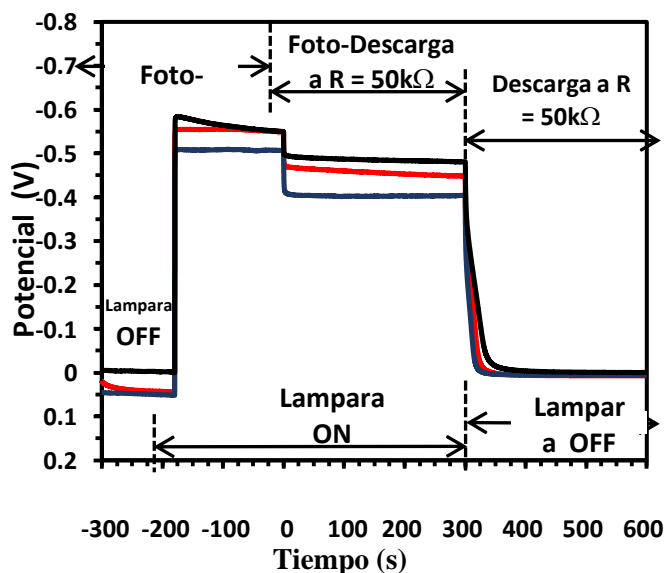


Figura 4. Gráfico de tiempo vs Potencia para sistemas FTO/TiO₂/Black-Dye (fotoánodo), SS304*|TiO₂, SS304*/(C|TiO₂) = 0.01 y 0.1 (cátodo).

3.2 Comparación con Diagrama de Ragone

El nivel de almacenamiento de energía de los sistemas fotocapacitivos estudiados se puede comparar mediante los diagramas de Ragone estandar, que son graficos utilizados para comparar la capacidad de diferentes medios de almacenamiento de energia.

Utilizando los resultados de potencia y energía especifica de los dispositivos fotovoltaicos estudiados que se muestran en la tabla II.

En la tabla II tenemos los valores de la constante característica de la difusión de iones en el electrolito ($\omega_{0,d}$) del sistema fotovoltaico. Con esos valores fue posible estimar los respectivos valores de C_{dis} que servirá para calcular la energía específica (E_{sp}).

Por otro lado, para calcular la potencia específica (P_{sp}) la resistencia total (R_t) se obtuvo por espectroscopia de impedancia fotoelectroquímica a partir de los espectros de EIS respectivos (Fig.48 y 50) y los valores compilados en la tabla 10 para la resistencia a la difusión iónica en los poros ($R_{i,cp}$), la resistencia eléctrica de las películas de TiO_2 o $TiO_2|C$ del cátodo ($R_{e,c}$), la resistencia a la transferencia de carga ($R_{et,c}$) asociada a la reducción del I_3^- a I^- en el cátodo, la resistencia a la difusin iónica en el bulto del electrolito ($R_{d,bulk}$), y la resistencia a la transferencia de carga en el fotoánodo ($R_{et,pa}$) asociada con la regeneración del sensibilizador vía reacción con los iones I^- alimentados desde el cátodo.

Una comparación de los datos registrados revela que los cátodos base TiO_2 (exentos de C) y $C|TiO_2=0.01$ tuvieron un desempeño fotocapacitivo similar con relación a ambos parámetros, en contraste, los catódos $C|TiO_2=0.1$ tuvieron un desempeño mayor en el caso de $P_{sp}= 18.38$ W/Kg, mientras que la $E_{sp}=3.04$ kWh/kg, se obtuvo un desempeño menor a los sistemas previos. Este resultado indica que la union $C|TiO_2 =0.1$ mejora las propiedades de acumulación de carga fotogenerada en los fotoánodos, el desempeño de estos dispositivos y su comparación se muestran en la figura 5.

Los sistemas fotocapacitivos estudiados se comportan como un intermediario entre una batería y un capacitor, que es el comportamiento correspondiente a los capacitores electroquímicos [11].

Tabla II. Parámetros de fotocapacitores SS304*|TiO₂, SS304*|(C/TiO₂)=0.01, SS304*|(C/TiO₂)= 0.1

cátodo	$\omega_{0,d}$ (mHz)	C _{dis} (mF)	R _t (kΩ) según PEIS	E _{sp} (kWh/kg)	P _{sp} (W/kg)
SS304* TiO ₂	2.0	10.0	9.88	5.08	10.73
SS304* (C/TiO ₂)=0.01	1.7	11.8	9.78	5.50	10.46
SS304* (C/TiO ₂)=0.1	3.3	6.06	4.95	3.04	18.38

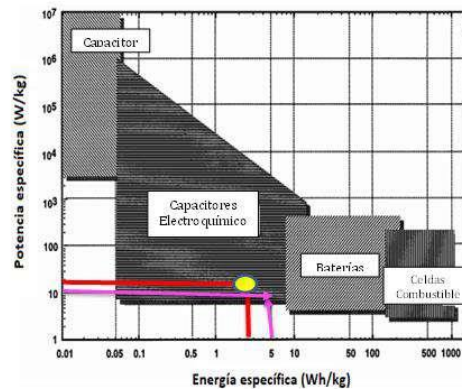


Figura 5. Desempeño de sistemas fotocapacitivos TiO₂, C|TiO₂=0.01 y C|TiO₂=0.1 mediante gráfico de ragone.

4. CONCLUSIONES

- Se analizó el comportamiento de seis superficies (SS304, SS304*, SS304*|TiO₂, SS304*|(C|TiO₂)=0.01, SS304*|(C|TiO₂)=0.1 ensamblando los sistemas como celdas tipo Gratzel, al ensamblar los sistemas y realizar pruebas fotoelectroquímicas se descubrió un comportamiento diferente al de una DSSC (primero la activación del cátodo, posteriormente el fotoánodo y finalmente ocurre el proceso difuso), el sistema obtenido si bien no se comporta como una DSSC, se comporta como un fotocapacitor sin membrana (primero se activa el fotoánodo y posteriormente el cátodo) lo cual es una ventaja de este sistema.
- El desempeño de los sistemas fotocapacitivos evaluado mediante cálculo de E_{sp} y P_{sp} se ubicaron en el gráfico de ragone, los resultados nos muestran que los sistemas

fotocapacitivos obtenidos se comportan como un intermediario entre una batería y un capacitor, que es el comportamiento de un capacitor electroquímico.

- Comprobamos que el comportamiento de una DSSC puede ser cambiado a sistema fotocapacitivo siempre y cuando el fotoánodo se active antes que el cátodo, el electrolito tenga baja resistencia eléctrica y el cátodo tenga la cualidad de acumular carga descargando paulatinamente el fotoánodo. La versatilidad de los sistemas fotocapacitivos obtenidos incide en que pueden operar sin el uso de una membrana intercambiadora de iones, debido a que la naturaleza de la película nanoporosa de $C|TiO_2$ de los cátodos cumple este requisito.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) el financiamiento otorgado para realizar esta investigación (Proyectos CB No. 258789 y FOINS No. 3838). LM agradece también al CONACyT por su beca de maestría (becaria No. 756701) para la realización de estudios de maestría. Los autores agradecen a la SMEQ la oportunidad de participar en el XXXVII congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica.

924

6. REFERENCIAS

- [1] S. Sarangapani, B. V. Tilak, C. -P. Chen, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 3791–3799 (1996).
- [2] H. Kelly-Holmes, *Advert. as Multiling. Commun.*, **45**, 1–206 (2016).
- [3] T. Brousse, D. Bélanger, K. Chiba, M. Egashira, F. Favier, J. Long, J.R. Miller, M. Morita, K. Naoi, P. Simon, W. Sugimoto, *Nat. Mater.*, **7**, 495–561 (2008).
- [4] J. Manríquez, L.A. Godínez, *Thin Solid Films.*, **515**, 3402–3413 (2007).
- [5] A. Kudo, Y. Miseki, *Chem. Soc. Rev.*, **38**, 253–278 (2009).
- [6] F. De Tio, M. En, E.Q. Perla, F.M. Herrera, Estudio del transporte de carga en fotoánodos de TiO_2 sensibilizados con metalomacrocomplejos de rutenio (II) para aplicaciones en celdas solares y en electrodos tipo ITO modificados con materiales dendríticos y azul de prusia para aplicaciones electrocró, n.d.

- [7] A. Ofir, S. Dor, L. Grinis, A. Zaban, T. Dittrich, J. Bisquert, *J. Chem. Phys.*, **128**, 064703 (2008).
- [8] Job O, Gandhi C G, Vishwavidyalaya M, Rohit M B (2006) Recycled Waste Paper-An Inexpensive Carbon Material for Supercapacitor Applications Master of Science in Industrial Chemistry. Tesis, Central Electrochemical Research Institute
- [9] P. Gómez-Romero, M. Lira-Cantú, John Wiley & Sons, Inc., 2002.
- [10] Boos DL, Heights G (1970) Electrolytic capacitor having carbon paste electrodes. United States Patent No. 3536963
- [11] W.G. Pell, B.E. Conway, *J. Power Sources.*, **63**, 255–266 (1996).

EMPLEO DE CAMPOS MAGNÉTICOS PARA EL CONTROL DE LA FOTOGENERACIÓN DE RADICAL HIDROXILO EN ELECTRODOS DE TiO₂ NANOPARTICULADOS AUTODOPADOS CON Ti³⁺

J. I. Valdez Nava¹, L. L. Martínez Rodríguez¹, E. Bustos¹, F. Espejel Ayala¹, G. Trejo Córdova¹, S. Sepúlveda², J. Manríquez^{1*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C., Parque Tecnológico Querétaro s/n, Pedro Escobedo, 76703, Qro., México.

²Centro de Innovación, Investigación y Desarrollo en Ingeniería y Tecnología de la FIME-UANL, Apodaca, 66629, N.L., México

E-mail: jmanriquez@cideteq.mx

RESUMEN

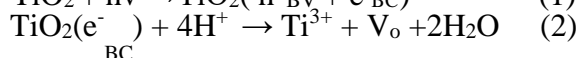
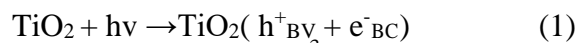
Electrodos de TiO₂ nanoparticulados auto-dopados con Ti³⁺ preparados por medio de deposito electroforeticos fueron seleccionados como material fotocatalítico de referencia para estudiar la fotogeneración de •OH en medio acuoso ácido (pH 2) en ausencia y presencia de campos magnéticos (CMs) con intensidad variable (B) bajo iluminación UV simultánea de 365 nm. Los resultados muestran que cuando B>500G, la cinética de fotogeneración de •OH es controlada como función del tiempo de aplicación de CMs y luz UV debido a que los polarones magnéticos fotogenerados en el TiO₂ (Ti³⁺V_oTi⁴⁺, donde V_o indica vacancia de oxígeno) se alinean con los CMs, induciendo una fuerza motriz que permite desplazar mecánicamente los bordes de grano (BG) del TiO₂.

926

Palabras Clave: Campo magnético, nanoparticulas de TiO₂, Fotocatalisis, cruce transversal de spines.

1. INTRODUCCIÓN

La fotogeneración de radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) para Procesos Avanzados de Oxidación aplicados al tratamiento de aguas residuales es atractiva por su alto potencial de reducción ($E^\circ = +2.3\text{V}$ vs. SHE). Para ello, el uso de las propiedades fotocatalíticas del TiO_2 en el proceso de fotogeneración del ($\bullet\text{OH}$) es una de las alternativas más estudiadas en los últimos años debido a la efectividad de sus resultados. El proceso de fotocatalisis del TiO_2 involucra la fotogeneración de electrones en la banda de conducción (e^-_{BC}) y de huecos en la banda de valencia (h^+_{BV}) del fotocatalizador (Reacción 1). Posteriormente, los electrones generados pueden ser transferidos a especiesceptoras de electrones tales como el O_2 o los iones H^+ , mientras que los huecos generados reaccionan con el H_2O del medio o los iones OH^- dando lugar a la formación de radicales hidroxilos ($\bullet\text{OH}$) capaces de oxidar materia orgánica (Reacción 2 y 3).



La pérdida del oxígeno asociado al sinterizado de películas de TiO_2 promueve la creación simultánea de vacancias de oxígeno (V_o) y defectos superficiales ricos en sitios Ti^{3+} vía la reacción 2 [1]. En los últimos años se ha reportado la manifestación de ferromagnetismo en TiO_2 atribuido a la presencia y acumulación de defectos de superficie paramagnéticos comunes en la reducción Ti^{4+} durante la fotocatalisis como: sitios superficiales e intersticiales Ti^{3+} ($3d^1$, $S = 1/2$) y V_o [2]. En consecuencia, la promoción de V_o en las películas de TiO_2 produce ferromagnetismo debido a la presencia de polarones magnéticos del tipo $\text{Ti}^{3+}\text{V}_o\text{Ti}^{4+}$ (con momento magnético local de $\sim 2.0\mu_B$), donde los orbitales $3d$ de los sitios Ti^{3+} tienen electrones con espín desapareado. El comportamiento ferromagnético de las películas de TiO_2 se mide en términos de la energía de anisotropía magnética (MAE, por sus siglas en inglés *Magnetic Anisotropy Energy*). La MAE del TiO_2 ($\text{MAE} = 6.51 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) se debe al momento magnético de los electrones con espín desapareado que se generan por desdoblamiento de los orbitales d del Ti^{3+} a causa de las V_o [3].

En consecuencia, la teoría de Mullin indica que la anisotropía magnética de películas ferromagnéticas (en este caso de TiO_2 con sitios $\text{Ti}^{3+}\text{V}_o\text{Ti}^{4+}$) promueva el desplazamiento mecánico de bordes de grano estructurales en la presencia de campos magnéticos variables (p). Considerando que la dirección en que actúa el campo magnético (H) se puede expresar como k_{\perp} y k_{\parallel} , donde k_{\perp} y k_{\parallel} son las susceptibilidades en paralelo y perpendicular hacia el eje trigonal o eje c , respectivamente. Por lo tanto: $k_H = k_{\perp} + \Delta k \cos^2\theta$. Donde $\Delta k = k_{\perp} - k_{\parallel}$. [4].

$$p = 1/2 k_H H^2 (k_{H1} - k_{H2}) = \Delta k / 2 H^2 (\cos^2\theta_1 - \cos^2\theta_2) \quad (\text{Ecuación 1})$$

Por lo tanto la presión máxima inducida en el borde de grano bajo la acción de un campo magnético externo se obtendría cuando $\theta_1 = 0$ y $\theta_2 = \pi/2$, mientras que la presión sobre el borde de grano se cancelaría cuando $\theta_1 = \theta_2$ [4]. En el caso del TiO_2 autodopado con $\text{Ti}^{3+}\text{V}_o\text{Ti}^{4+}$ ($\text{MAE} = 6.51 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$) la presión máxima inducida con un campo magnético se alcanzaría alrededor de los 425G [3].

Con base en la evidencia anterior es razonable inferir que la aplicación de un campo magnético de poca intensidad (0-2000G) influya en el ordenamiento en los bordes de grano de la estructura de una película de TiO_2 enriquecida por defectos superficiales (Ti^{3+} y V_o). De esta manera habrá un control *ex profeso* de la rapidez de fotogeneración de $\cdot\text{OH}$.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Electrodos de TiO_2 nanoparticulados auto-dopados con Ti^{3+} fueron preparados mediante depósito electroforético (2V/cm, 40s, malla (cátodo) y placa (ánodo) de acero inoxidable (ss) en una celda con suspensión de TiO_2 P25), y posterior sinterizado a 450°C por 30 min en aire [5]. Los ss TiO_2 fueron seleccionados como material fotocatalítico de referencia, para estudiar la fotogeneración de $\cdot\text{OH}$ en medio acuoso ácido (pH 2) en ausencia y presencia de campos magnéticos (CMs) con intensidad variable bajo iluminación UV simultánea de 365 nm. Para la aplicación del campo magnético se colocaron imanes permanentes de neodimio en posición perpendicular al electrodo. La magnitud y orientación de los campos magnéticos fueron medidos por un gaussímetro modelo DGM-204 marca ROORKEE. Mientras que la cinética de

fotogeneración de $\cdot\text{OH}$ en ssTiO_2 fue evaluada capturando el espín del $\cdot\text{OH}$ con coumarina (COU) adicionada al medio de reacción [6]. Para ello el seguimiento de la hidroxilación de la COU se llevó a cabo a partir de espectrofotometría de UV-Vis utilizando un espectrofotómetro UV-Vis USB2000+F0009 marca Ocean Optic.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los datos de absorbancia ($\lambda=280$ nm) se obtuvieron las constantes de Langmuir – Hinshelwood (K_{LH}) [7] de cada uno experimentos con electrodos ssTiO_2 bajo el efecto combinado de iluminación UV y campo magnético ($B=125,250,500,1000$ y 2000G). Con fin de comparación, se realizaron experimentos donde se burbujeó O_2 como secuestrador de e^-_{BC} (K_{LH,O_2}) (Fig 1).

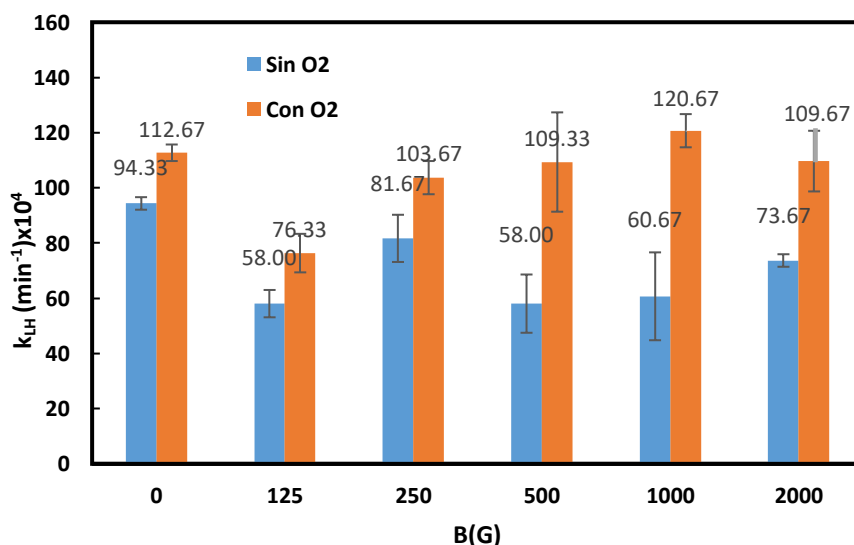


Figura 1. Valores de k_{LH} para la captura de radicales $\cdot\text{OH}$ con COU utilizando electrodos ss-TiO_2 bajo el efecto combinado de iluminación UV y campo magnético ($B=125,250,500,1000$ y 2000G), con y sin burbujeo de O_2 .

Los resultados de la Fig 1 sugieren que la aplicación de CMs a los ssTiO_2 mientras se iluminan con luz UV sin la inyección de O_2 fue apropiada para disminuir la K_{LH} para la Reacción 4 ($4\text{OH-COU}=4\text{-hidroxi-coumarina}$), que tiene lugar luego de la fotogeneración de $\cdot\text{OH}$ vía Reacción 5 [3].





En un análisis de la Fig 1 se puede observar que la diferencia entre K_{LH} y $K_{\text{LH,O}_2}$ es de aproximadamente el doble cuando se aplican CMs de $B > 500$ G. Este resultado sugiere que a dichas intensidades de CMs se provoca la disminución de la velocidad de la actividad oxidativa de los h^+_{BV} (Reacción 4).

3.1 Caracterización Morfológica de ssTiO_2 bajo CMs e iluminación Uv-Vis

3.1.1 Espectroscopia Raman

Espectros Raman de los electrodos ssTiO_2 bajo el efecto de CM_2 e iluminación Uv-Vis se obtuvieron empleando un microscopio Raman DXR Thermo Scientific equipado con un láser de 480 nm (potencia 14 mW).

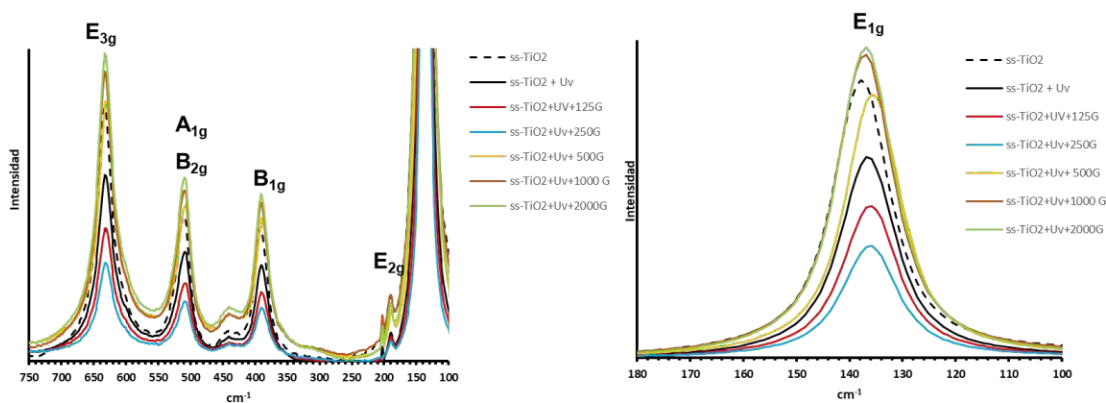


Figura 2. Espectros Raman de ssTiO_2 bajo CMs e iluminación UV (excepto en (---) ssTiO_2).

En los espectros Raman obtenidos de la superficie de TiO_2 de ss-TiO_2 (Fig 2) se observa la fase anatasa del TiO_2 caracterizada por 6 modos activos de vibración Raman: $\text{E}_{1\text{g}}$, $\text{E}_{2\text{g}}$, $\text{B}_{1\text{g}}$, $\text{A}_{1\text{g}}$, $\text{B}_{2\text{g}}$ y $\text{E}_{3\text{g}}$, localizados en 140, 192, 394, 515, 515 y 633 cm^{-1} , respectivamente [8–12]. En el análisis de la Fig 2 a) y b), la intensidad de las señales del espectro Raman de los electrodos ss-TiO_2 cuando solo se aplica la iluminación UV ($B=0\text{G}$) disminuyen, este fenómeno se debe a la presencia de

defectos de red ricos en Ti^{3+} y Ti^{4+}) que alargan el enlace Ti-O afectando su vibración [2]. La aplicación de CMs B=125 y 250 G provocan la disminución de la señal raman en comparación al espectro donde solo se aplica luz UV (B=0G), sin embargo a CMs B>500 G, la intensidad de la señal Raman aumenta y se mantiene constante. Este resultado coincide con los observados en la Fig 1 , donde la proporción entre K_{LH} y $K_{LH,O2}$ es de aproximadamente el doble y se mantiene a CMs B>500 G.

3.1.2 Espectroscopia DRX

La Fig 3 a) muestra los espectros de DRX de los electrodos $ssTiO_2$ sin un tratamiento térmico ($ssTiO_2$ sin TT) y con tratamiento térmico ($ssTiO_2$) en el sinterizado del electrodo, y con la aplicación solamente de la iluminación UV por 80 min($ss-TiO_2+UV$). El análisis de la Fig 2 revela que los electrodos $ssTiO_2$ sin TT y $ssTiO_2$ contienen señales pertenecientes a la fase anatasa (TiO_2-A) (25.32° , 38.49° y 48.06°) [13–15], fase rutilo(TiO_2-R) (27.44°)[14,16] y fase de TiO_2 monoclinico (o llamado también $TiO_2-\beta$) (44.68°)[14].

En el análisis de la Fig 3 b) se observan los picos tanto de TiO_2-A (25.32° , 38.49° y 48.06°) [13–15], TiO_2-B (27.44°)[14,16] y de $TiO_2-\beta$ (44.68°)[14], destacando que los picos de mayor intensidad son los de la TiO_2-A (A 112) en 38.49° y fase $TiO_2-\beta$ (B 511) en 44.68° . Estos dos últimos picos presentan el mayor cambio cuando se aplica B>125G, por lo que podríamos concluir que los ángulos de las caras de TiO_2-A (A 112) en 38.49° y fase $TiO_2-\beta$ (B 511) en 44.68° son las direcciones que presentan mayor magnetización y por lo tanto serían los responsables de la anisotropía magnética de la estructura del TiO_2 .

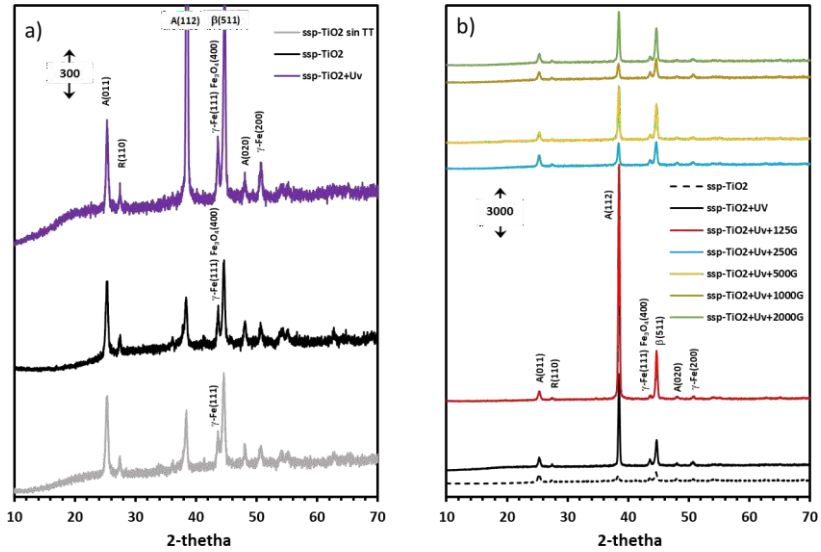


Figura 3. Espectros de DRX obtenidos en modalidad Bragg-Brentano con un tamaño de paso de 0.02 y un tiempo de 2 segundos de los electrodos ssTiO₂.

Se obtuvieron los porcentajes de la cantidad de TiO₂-A y TiO₂-β a partir del análisis de los difractogramas en 38.49 y 44.68° respectivamente utilizando el programa Match3!, para graficar la proporción de cantidad % TiO₂-β /TiO₂-A (Fig 4).

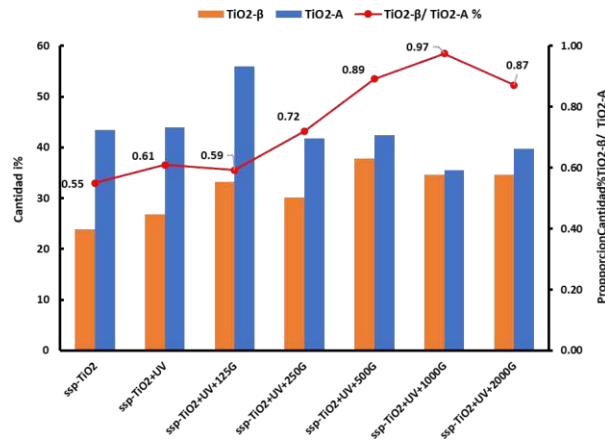


Figura 4. Cantidad porcentual de TiO₂-β y TiO₂-A, así como su proporción relativa fase TiO₂-β/TiO₂-A en el electrodo ssTiO₂

La Fig 4 comprueba que a un CM de B >125G, la proporción en cantidad de TiO₂-β/TiO₂-A va en aumento hasta B=500 G, donde la proporción de TiO₂-β/TiO₂-A es cercana a 1:1. Dicha

proporción se mantiene a $B \geq 500$ G. Por lo que es razonable concretar que la saturación magnética completa del grano de TiO_2 ciertamente ocurre en esta intensidad de campo en concordancia con los reportes encontrados en la literatura [3]. Este fenómeno indica que la recombinación de electrones fotogenerados (e^-_{bc}) se minimiza cuando la proporción $\text{TiO}_2\text{-}\beta/\text{TiO}_2\text{-}\alpha$ se maximiza en $B=1000\text{G}$.

3.1.2 Espectroscopia de fotoluminiscencia (PL)

Para obtener los espectros de PL se utilizó un espectrómetro de luminiscencia marca Perkin Elmer LS 55 con una lampara de Xe como fuente de excitación y se aplicó una excitación de 300 nm y 450 nm sobre la superficie de los electrodos ssTiO_2 tratados bajo MCs e iluminación UV simultánea por 80 min (Fig 5).

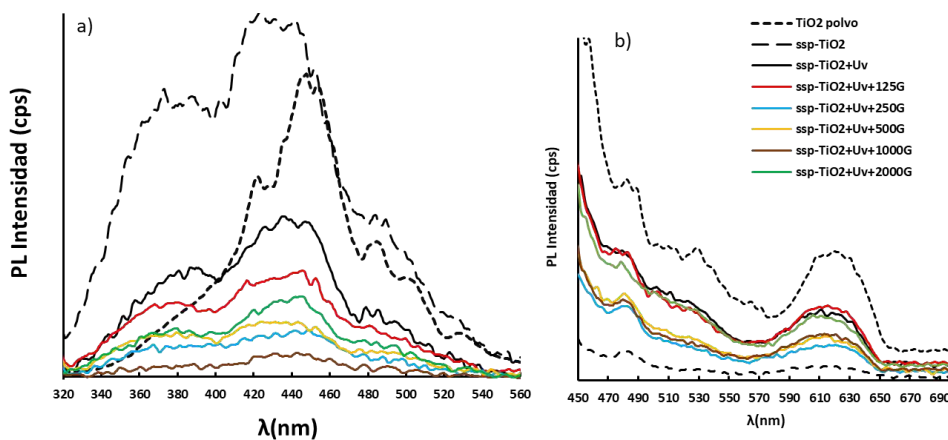


Figura 5. Espectros de PL a) 320nm–560 nm y b) 450-700 nm.

Los picos de emisión en la Fig 5 entre 400-700 nm son asociados a los defectos en la estructura del TiO_2 como excitones auto-atrapados (STE, por sus siglas en ingles Self Trapped Excitons), V_o , Ti^{3+} y centros de color conformados por sitios F^0 ($\text{Ti}^{3+}\text{-}V_o\text{-Ti}^{3+}$) y F^+ ($\text{Ti}^{4+}\text{-}V_o\text{-Ti}^{3+}$) o también llamados trampas de electrones poco (shallow traps, SH_{traps}) y muy profundas (deep traps, D_{traps}). En una inspección de la Fig 5, se observa que la intensidad de las señales de PL disminuye con la iluminación UV (sistema $\text{ssp-TiO}_2\text{+UV}$), debido a que los sitios F^0 ($\text{Ti}^{3+}\text{-}V_o\text{-Ti}^{3+}$)

termogenerados capturan e^-_{cb} vía la Reacción 6 para formar más sitios F^+ ($Ti^{4+}-V_o-Ti^{3+}$) con espín desapareado en la superficie de TiO_2 (polarones magnéticos). En consecuencia, la recombinación vía la Transición 7 (donde h^+_{Dtrap} son huecos atrapadores de electrones muy profundos) se inhibe.



Una inspección de la Fig 6 revela que la aplicación de CMs con intensidades 125, 250, 500, y 1000G mejora gradualmente la inhibición de la recombinación, sugiriendo que el número de electrones con espín deslocalizado incrementan en la superficie del TiO_2 (via Reacción 6), mientras que la cantidad de huecos aumenta en la sub-superficie del TiO_2 porque se inhibe fuertemente la Transición 7. Finalmente, cuando el CM alcanza los 2000G la recombinación electrónica vuelve a incrementar un poco porque se alcanza una condición de exceso de electrones fotogenerados (e^-_{bc}).

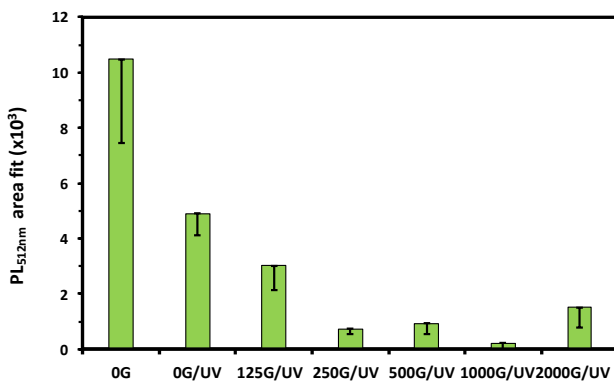


Figura 6. Area integrada bajo los picos de emisión a 512nm como función de la intensidad de CMs.

3.2 Caracterización electroquímica de $ssTiO_2$ bajo CMs y UV-Vis

En la Fig 7 a) se representan la carga integrada bajo los picos voltamperométrico (Q) asociados a la reducción de sitios aceptores de electrones (Reacción 8, donde e^-_{bias} indican los electrones bias suministrados por el potencióstato) en los bordes de grano (BG) de la estructura cristalina de los

electrodos ssTiO₂, sumergidos en disolución deoxigenada de buffer de sulfatos pH 2 bajo la acción simultánea de los CMs (B= 125-2000G) e iluminación UV. En cada caso Q₀ representa la carga integrada a tiempo cero (antes de aplicar CMs y luz UV en los electrodos ssTiO₂).

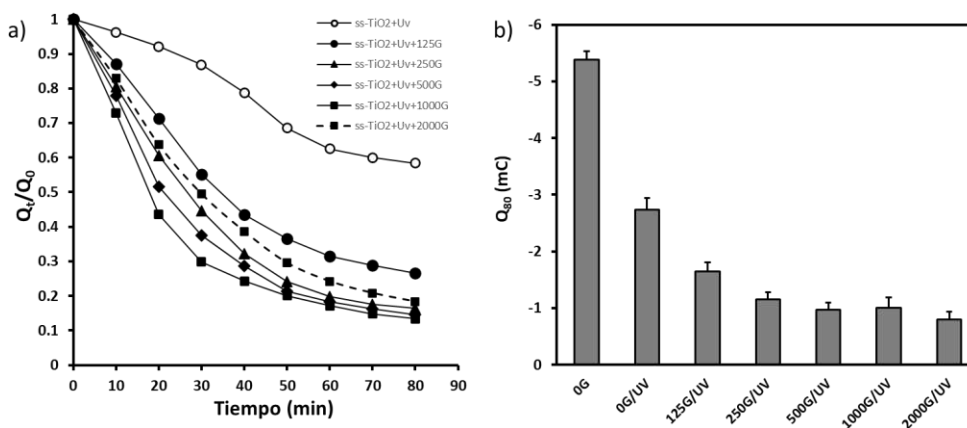


Figura 7. a) Cálculo de Q para la reducción de sitios F^o de los electrodos ssTiO₂ bajo el efecto de iluminación UV y CMs y b) Carga Q integrada bajo el pico voltamperométrico de reducción (dato no mostrado) a los 80 min de iluminación UV y CMs.

La disminución de Q al aplicar los MCs $B \geq 125G$ confirmó que los BG del TiO₂ se desplazan mecánicamente bajo la acción simultánea de la luz UV y los CMs, inhibiendo de esta forma la reducción de los sitios aceptores de electrones localizados en los BG. Comparativamente, la Fig 7 b) muestra los valores de Q obtenidos luego de aplicar luz UV y CMs durante 80 min. En consecuencia, una comparación de las Fig 7 b) y Fig 6 revela una misma tendencia, indicando que los BG de las películas de TiO₂ están enriquecidas con sitios h^+_{Dtrap} que pueden ser reducidos vía la Reacción 8.



Con base en los resultados anteriores, se esperaría que la cantidad de sitios h^+_{Dtrap} en los BG del TiO₂ estarían disponibles para promover la generación de radicales $\bullet OH$ vía la Reacción 3 en la presencia de iluminación UV y de CMs. No obstante, una nueva revisión de la Fig 1 revela que esto no es así. Incluso, para el sistema donde se aplica un CM de 1000G bajo iluminación UV,

el valor de k_{LH} (60.67 min^{-1}) según la Reacción 5 fue 1.5 veces menor respecto al valor de k_{LH} (94.33 min^{-1}) alcanzado por el mismo sistema iluminado en ausencia de CMs. Experimentos adicionales (datos no mostrados) realizados con el mismo par de sistemas, demostraron que la generación de H_2O_2 vía la Reacción 9 también disminuye en la misma proporción.



Este resultado sugiere que la disminución en la generación de radicales $\bullet\text{OH}$ y de H_2O_2 bajo la acción de CMs via las Reacciones 3 y 9, respectivamente, podría ser justificado invocando la existencia del fenómeno de “*cruce transversal de espín*” (*spin crossover* en inglés); asumiendo razonablemente que la torción magnéticamente inducida de los BG del TiO_2 iluminado con luz UV da lugar a sitios fotoactivos quirales (Fig 8), capaces de promover la separación de electrones con spin alto (\uparrow , **HS** = *high spin* en inglés) y spin bajo (\downarrow , **LS** = *low spin* en inglés) [17]. En este sentido, las Reacciones 3 y 9 pueden expresarse alternativamente como las Reacciones 10-12, las cuales tienen lugar en los BG de las nanopartículas de TiO_2 .

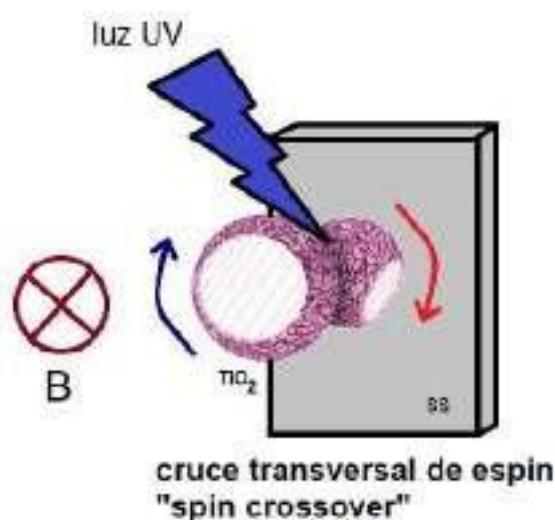
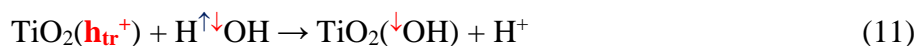
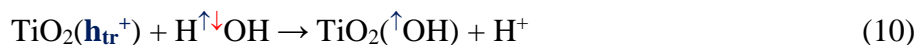


Figura 9. Esquematación del fenómeno de “cruce transversal de espín” promovido al aplicar un campo magnético a una película de TiO_2 nanoparticulada iluminada con luz UV.





4. CONCLUSIONES

Resultados de voltamperometría cíclica, espectroscopia de fotoluminiscencia, y difracción de rayos X, revelaron que la cinética de fotogeneración de $\cdot\text{OH}$ se inhibe de forma controlada como función del tiempo de aplicación de CMs y luz UV porque: los polarones magnéticos fotogenerados en el TiO_2 ($\text{Ti}^{3+}\text{V}_\text{o}\text{Ti}^{4+}$, donde V_o indica vacancia de oxígeno) se alinean con los CMs, induciendo una fuerza motriz que permite desplazar torcionalmente los bordes de grano (BG) del TiO_2 , y provocar que los h_{tr}^+ viables para generar $\cdot\text{OH}$ decrementsen en presencia de campos magnéticos debido al fenómeno de “*cruce transversal de espin*”.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT el apoyo económico para esta investigación (Proyectos de CB No. 258789 y FOINS 3838). J.I.V.N. agradece al CONACyT su beca de doctorado (No de Becario : 893260)

6. REFERENCIAS

- [1] T.L. Thompson, J.T. Yates, 35 (2005) 197–210.
- [2] Choudhury, A. Choudhury, *J. Appl. Phys.* (2013) 114.
- [3] B. Shao, Y. He, M. Feng, Y. Lu, X. Zuo, *J. Appl. Phys.*, 115 (2014) 2–5.
- [4] W. Mull, *Acta Metall.*, 4 (1956).
- [5] J. Manríquez, L. a. Godínez, *Thin Solid Films*, 515 (2007) 3402–3413.
- [6] A. Wafi, E. Szabó-Bárdos, O. Horváth, É. Makó, M. Jakab, B. Zsirka, *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 404 (2021).
- [7] K.V. Kumar, *ScienceDirect*, 9 (2008) 82–84.
- [8] K. Nomura, Y. Ujihira, *J. Mater. Sci.*, 25 (1990) 1745–1750.
- [9] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinès, P.E. Schmid, F. Lévy, *J. Appl. Phys.*, 75 (1994) 2042–2047.

- [10] V.H. Castrejón-Sánchez, E. Camps, M. Camacho-López, *Superf. y Vacío*, 27 (2014) 88–92.
- [11] O. Frank, M. Zikalova, B. Laskova, J. Kürti, J. Koltai, L. Kavan, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14 (2012) 14567–14572.
- [12] H.L. Ma, J.Y. Yang, Y. Dai, Y.B. Zhang, B. Lu, G.H. Ma, *Appl. Surf. Sci.*, 253 (2007) 7497–7500.
- [13] L. Liu, H. Zhao, J. Andino, Y. Li, J. Accepted, (2012).
- [14] M.F. Batakrushna Santara and P.K. Giri, Kenji Imakita, *Nanoscale* (2013).
- [15] R.K. Singhal, S. Kumar, P. Kumari, Y.T. Xing, E. Saitovitch, R.K. Singhal, S. Kumar, P. Kumari, Y.T. Xing, E. Saitovitch, *Appl. Phys. Lett.*, 092510 (2011) 2011–2014.
- [16] D. Regonini, A. Groff, G.D. Sorarù, F.J. Clemens, *Electrochim. Acta*, 186 (2015) 101–111.
- [17] T. Delgado, M. Villard, *J. Chem. Educ.*, 99 (2020) 1026-1035.

OPTIMIZACIÓN DE PARÁMETROS EXPERIMENTALES PARA LA DETECCIÓN Y CUANTIFICACIÓN DE Pb^{2+} Y Cd^{2+} EN AGUA EMPLEANDO VOLTAMPEROMETRÍA DE PULSO DIFERENCIAL

A. Garcia Vanegas¹, N. A. Medellín Castillo², M. M. Aguilera Flores¹, S. M. Durón Torres³, V. Ávila Vázquez¹

¹ Instituto Politécnico Nacional, Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas, Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac., México. Teléfono 01-492-92-42-419.

² Programa Multidisciplinario en Ciencias Ambientales, Av. Dr. Manuel Nava, Lomas de San Luis, San Luis, S.L.P.

³ Unidad Académica de Ciencias Químicas -Carretera Zacatecas - Guadalajara, Km 6, La Escondida, 98160 Zacatecas, Zac.

E-mail: agarcia1703@alumno.ipn.mx

RESUMEN

La contaminación del agua por elementos potencialmente tóxicos como el Cadmio (Cd) y el Plomo (Pb) su presencia en el medio ambiente vulnera la calidad del agua, la seguridad alimentaria, pone en riesgo los ecosistemas y la salud de la población. Se han implementado técnicas como la voltamperometría de pulso diferencial (VPD) para detectarlos y cuantificarlos. Cuenta con alta sensibilidad y selectividad, pero es común el uso de mercurio en los electrodos de trabajo, por lo que se ha buscado utilizar materiales que tiendan a la sustentabilidad como el carbonizado a partir de biomasa de una especie invasora en la fabricación de electrodos de trabajo. Se realizó un diseño experimental para obtener los parámetros optimizados en la aplicación de la técnica de VPD para tiempo de preconcentración, velocidad de agitación, altura del pulso y ancho del pulso. Estos parámetros incidieron positivamente en la disminución de los límites de detección de 0.88 ppb y 5.83 ppb y los límites de cuantificación de 2.94 ppb y 19.45 ppb para Cd y Pb respectivamente, los cuales son competitivos con otros materiales similares ya que están por debajo de los límites máximos permisibles (LMP) internacionales.

Palabras Clave: Optimización, voltamperometría de pulso diferencia, cadmio, plomo, muestra ambiental.

1. INTRODUCCIÓN

Cadmio y Plomo se consideran como elementos potencialmente tóxicos que en la actualidad representan un riesgo latente para la salud humana y de los ecosistemas [1]. Estos contaminantes ambientales ingresan al medio ambiente desde fuentes naturales y antropogénicas. Su liberación se debe a la meteorización física de las rocas [2], descarga de efluentes industriales y domésticos sin tratamiento previo [3], disposición final de residuos en sitios controlados y no controlados [4], actividades industriales como la minería, fundición y agricultura [5]. El desarrollo de estas actividades puede propiciar el aumento en la concentración de metales pesados en aguas aumentando la carga ambiental, cuya consecuencia directa es la contaminación de este recurso no renovable [6].

La principal característica del cadmio y el plomo es que en cualquier concentración incluyendo a nivel de trazas son un riesgo toxicológico, además son no degradables, altamente persistentes, bioacumulables [6]. La exposición prolongada provoca problemas reproductivos, inestabilidad genética [7], retraso mental daño hepático y daño renal [8, 9].

Su presencia en el medio ambiente vulnera la calidad del agua, la seguridad alimentaria, pone en riesgo los ecosistemas y la salud de la población, esto atenta directamente contra los objetivos de la agenda 2030 [10]. Considerando lo anterior, es importante emplear técnicas que permitan la detección y cuantificación de metales pesados. Tradicionalmente se han empleado técnicas analíticas como espectroscopia de absorción atómica (AAS) o espectrometría de plasma/emisión atómica acoplada inductivamente (ICP-AES). Su mayor beneficio la alta sensibilidad y selectividad, sin embargo, cuenta con limitaciones como el alto costo de los equipos, operación especializada, no pueden ser empleadas en análisis multiparámetro, preparación compleja de las muestras incluyendo procedimientos de preconcentración que limitan su aplicación in situ [11, 12, 13].

Las técnicas electroquímicas son una alternativa para la detección de metales pesados, ofrece precisión, portabilidad, bajo costo, altamente sensible, análisis multiparámetro y bajo costo de operación [11, 13]. La voltamperometría de pulso diferencial (VPD) es una técnica electroquímica de interés para este trabajo consiste en aplicar pequeños pulsos realizar la medición antes y después,

y calcular la diferencia; la corriente de fondo se reduce significativamente aumentando la sensibilidad [14].

La optimización de los factores experimentales tiene efecto directo en la respuesta y la precisión de la técnica electroquímica. Se ha observado que un experimento diseñado correctamente tendrá señales de mayor calidad que aquellas que no han sido optimizadas. El diseño experimental es el método de optimización más común, resulta muy atractiva al reducir el número de experimentos [15], permitiendo el ahorro de recursos económicos, energía y disminución de residuos. En este trabajo se implementa un diseño central compuesto (DCC), consiste en realizar un número limitado de experimentos, esto tiene efectos sobre la sensibilidad, selectividad, precisión, reproducibilidad y velocidad de respuesta [16].

A pesar de los beneficios expuestos, anteriormente se realizaban las lecturas con electrodos de gota o película de mercurio, este elemento potencialmente toxico tiene impacto ambiental negativo debido a su inestabilidad mecánica, por lo que diversos países han optado por su prohibición. En los últimos años se ha realizado un esfuerzo por desarrollar electrodos de trabajo construidos con materiales alternativos con buen rendimiento analítico que sustituyan a los electrodos de mercurio [17, 18].

La biomasa se ha posicionado como un material alternativo de gran interés para construir electrodos de pasta de carbón debido a su amplia área superficial, estructura porosa compuesta de grafeno hidrofóbico y grupos funcionales de superficie hidrofóbica que dotan al material de alta conductividad eléctrica, resistencia mecánica significativa, fácil preparación, amplio rango de potencial [18, 19, 20]. Los materiales a base de carbón han demostrado ser eficientes en la detección de cadmio y plomo por sus límites de detección son reducidos [21]. Este trabajo implementa carbonizado de una especie invasora como una alternativa los electrodos de mercurio, bismuto [18, 22], biomasa fúngica [23], biomasa vegetal [13, 24, 25] y modificados químicamente [26].

El uso más común de este carbonizado es la adsorción, se ha registrado su uso en procesos de adsorción de fluoruro y cadmio a partir de soluciones acuosas, demostró que es viable para la eliminación de estos contaminantes potencialmente tóxicos [27]. Se ha implementado en la fabricación de bioanodos para producción de energía renovable y eliminación de contaminantes emergentes (ibuprofeno, carbamazepina), se ha reportado favorable desempeño en la eliminación

de estos. Además, se sugiere que este material sea implementado en la construcción de electrodos alternativos [28, 29].

A partir de lo anterior se puede inferir que el objetivo de este trabajo es el aprovechamiento a partir de la construcción de un bioelectrodo de trabajo a partir de un carbonizado de hueso de una especie invasora, para la detección de cadmio y plomo en matrices acuosas. La aplicación de un diseño experimental para la optimización de parámetros que no solo permita aumentar la sensibilidad de la técnica voltamperométrica, sino que también permita la reducción de experimentos y por lo tanto reduzca el impacto ambiental de la experimentación.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1.1. *Electrodo de trabajo*

Se obtuvo el carbonizado de hueso de acuerdo con la metodología establecida por Aguilera Flores [30], este fue homogenizado en un molino de bolas Pulverisette 23 Fritsch durante 10 min a 3000 rpm. Se realizó una tinta electroquímica con 1 mg de carbonizado, 40 μL de etanol grado reactivo Sigma Aldrich y 20 μL de nafión Sigma Aldrich. Se preparó la superficie de un electrodo de carbón vítreo con alúmina de 1, 0.3 y 0.05 μm , se limpió la superficie con isopropanol, finalmente se depositaron 1,5 μL sobre la superficie de un electrodo de carbón vítreo para formar una película uniforme.

2.1.2. *Sistema electroquímico*

Se montó un sistema de tres electrodos realizando una interconexión entre un Potenciostato/Galvanostato Modelo 283 de EG&G Instruments, un electrodo de referencia de calomel ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$) con un potencial de 230 mV y un contraelectrodo de platino. Se utilizó un controlador de rotación Ring-Disk Electrode System modelo 636. Como electrolito soporte se utilizó HCl 0.1 M ya que se ha reportado que cuenta con la capacidad para desplazar iones metálicos de la superficie del electrodo de trabajo, así mismo proporciona una respuesta (intensidad de corriente) óptima [13, 31], se mantuvo un burbujeo de N_2 .

2.1.3. *Diseño experimental para la optimización de parámetros de la técnica voltamperométrica*

Se realizó un Diseño Compuesto Central (CCD), para cadmio y plomo en el que se implementó el software Design-expert (versión 7.1.3), que sugirió 30 experimentos considerando cuatro factores, tiempo de preconcentración (A/s), velocidad de agitación (B/rpm), altura de pulso (C/mV) y ancho del pulso (Dms). Se programaron las siguientes condiciones de trabajo: velocidad de barrido de 25 mV/s, rango de corriente de 1 mA, incremento de barrido de 5 mV, ventana de potencial de -1,2 a -0,3 V para cadmio y de -1,0 a -0,1 V para plomo además de una concentración constante de 6.6 ppm.

2.1.4. *Límites de detección y cuantificación*

Considerando las condiciones de trabajo obtenidas con cada diseño experimental, cadmio: A 1362,47 s, B 924,52 rpm, C 42,45 mV, D 50,43 ms. Plomo: A 1365 s, B 936,7 rpm, C 42,5 mV, D 50 ms. Se realizó una curva de calibración con tres blancos y tres repeticiones por concentración. A partir de una solución madre de 100 ppm, se agregaron las alícuotas correspondientes a 2, 4, 6, 8 y 10 ppb.

Los resultados obtenidos se analizaron mediante el programa OriginPro 8 y se registró la respuesta máxima de intensidad de corriente correspondiente a cada una de las adiciones, se graficaron las concentraciones vs. la intensidad de corriente, y se obtuvo la ecuación de la recta correspondiente a cada elemento.

$$S_m = \bar{S}_{bl} + kS_{bl} \quad (1)$$

$$LD = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (2)$$

$$LC = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (3)(3)$$

Posteriormente se calculó el promedio de los blancos (\bar{S}_n), la desviación estándar de los blancos (S_{bl}) y la señal mínima distinguible (S_m) Ecuación 1. Para obtener cada límite fue necesario sustituir las ecuaciones 1 y 2, considerando que el valor de la constante k es 3 para el límite de detección Ecuación 2 y 10 para el límite de cuantificación Ecuación 3.

2.1.5. Digestión ácida

Se obtuvieron cinco muestras de agua potable, estas fueron acidificadas con ácido nítrico suprapur hasta llegar a un $\text{pH} < 2$ y almacenadas a 4°C hasta su análisis. Se realizó una digestión ácida de acuerdo con lo establecido por la NMX-AA-051-SCFI-2001, se implementaron 50 ml de muestra y se añadieron 5 ml de ácido nítrico suprapur, posteriormente se aumentó la temperatura de la matriz y se procuró que esta no aumentara demasiado para conservar el volumen inicial. El procedimiento finalizó cuando las muestras se estabilizaron, se dejaron enfriar a temperatura ambiente y se almacenaron.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La optimización de factores de operación tiene como objetivo reducir los costos y de operación, ser efectivas, más seguras y respetuosas con el medio ambiente. De acuerdo con la literatura la selección del valor de los factores tendrá efecto en la respuesta [32]. A continuación, se muestran los análisis de varianza (ANOVA) para cadmio y plomo se muestran en la Tabla I y Tabla II. Ambos modelos resultan significativos ya que se cuenta con valores de P menores a 0.05, esto quiere decir que bajo las mismas condiciones experimentales existe probabilidad respecto a obtener resultados similares.

Tabla I. ANOVA cadmio

Fuente	Suma de cuadrados	df	Promedio de cuadrados	F-valor	p-valor	
Modelo	1.059E+05	8	13239.66	12.16	< 0.0001	significativo
A- Tiempo de preconcentración	30872.43	1	30872.43	28.35	< 0.0001	significativo
B-Agitación	570.69	1	570.69	0.5241	0.4771	no significativo
C-Alto del pulso	36545.24	1	36545.24	33.56	< 0.0001	significativo
D-Ancho del pulso	11646.90	1	11646.90	10.70	0.0037	significativo
AD	6071.74	1	6071.74	5.58	0.0279	significativo
CD	3932.73	1	3932.73	3.61	0.0712	no significativo
A²	10771.88	1	10771.88	9.89	0.0049	significativo
B²	7271.42	1	7271.42	6.68	0.0173	significativo
Residual	22867.14	21	1088.91			
Falta de ajuste	14252.63	16	890.79	0.5170	0.8556	no significativo
Error puro	8614.52	5	1722.90			
Cor Total	1.288E+05	29				

En la Tabla I, se muestra el ANOVA correspondiente a cadmio. Se muestra un calor F del Modelo de 12.16 confirma que el modelo es significativo, con una probabilidad del 0.01 % de que

se produzca un valor F debido al ruido. En este caso, A, C, D, AD, A², B² son términos significativos del modelo, en otras palabras, el tiempo de preconcentración (A), la altura del pulso (C) y el ancho del pulso (D) son los términos que tienen mayor influencia en la respuesta, la agitación por otra parte es un término que resulta no significativo, pero su implementación no es despreciable ya que esta es fundamental en la transferencia de masa de la matriz a la superficie del electrodo [33, 34].

En el caso de la falta de ajuste, el valor F de falta de ajuste de 0.52 implica que la falta de ajuste no es significativa en relación con el error puro, esto representa que el modelo se ajusta. Además, Existe una probabilidad del 85.56 % de que se produzca un valor F de falta de ajuste de este tamaño debido al ruido.

Tabla II. ANOVA plomo

Fuente	Suma de cuadrados	df	Promedio de cuadrados	F-valor	p-valor	
Modelo	1.970E+05	4	49251.19	6.35	0.0011	significativo
A- Tiempo de preconcentración	39326.83	1	39326.83	5.07	0.0334	significativo
C-Alto del pulso	1.088E+05	1	1.088E+05	14.03	0.0009	significativo
D-Ancho del pulso	25206.92	1	25206.92	3.25	0.0835	no significativo
AD	23677.60	1	23677.60	3.05	0.0929	no significativo
Residual	1.939E+05	25	7755.03			
Falta de ajuste	1.469E+05	20	7343.69	0.7812	0.6887	no significativo
Error puro	47002.01	5	9400.40			
Cor Total	3.909E+05	29				

En la Tabla II se muestra el ANOVA correspondiente al plomo, el modelo cuenta con un valor F de 6.35, con una probabilidad del 0,11 % de que se produzca un valor F tan grande debido al ruido, por lo que este modelo también es significativo. Los términos significativos son el tiempo de preconcentración (A) y la altura del pulso (C) con valores de P menores a 0.05, por otro lado, los términos no significativos son la agitación (B) y el ancho del pulso (D), pero igual que en el caso anterior, estos no se descartan por su impacto en la sensibilidad y selectividad [33, 34, 35]. La falta de ajuste muestra un valor F de 0.78 no significativa en relación con el error puro, por lo que hay una probabilidad de 68.87 % de que se produzca un valor F de falta de ajuste tan grande debido al ruido.

Una de las ventajas de la optimización realizada en este trabajo fue la generación de una ecuación descriptiva a partir de cada modelo, estas ecuaciones se muestran en la Tabla III y permiten realizar predicciones en la respuesta (intensidad de corriente). El porcentaje de error en ambos casos son reducidos, lo que indica que implementar estas ecuaciones es confiable para realizar las predicciones requeridas, además estos modelos han sido escalados para obtener los resultados en las unidades determinadas al inicio de la experimentación.

Tabla III. Ecuaciones descriptivas cadmio

Elemento potencialmen tetóxico	Ecuación	Modelo	Respuesta teórica (μA)	Respuesta experiment al(μA)	% Error
Cadmio	$I = -559.01 + 0.408082 * A + 0.222763 * B + 11.4741 * C + 3.71127 * D - 0.0017913 * A * D - 0.0836153 * C * D - 0.000102842 * A^2 - 0.000130519 * B^2$	Cuadrático	263.2442	262.003	0.0047

Plomo $I = -298.745 + 0.358359 * A + 8.97707 * C + 1.99342 * D - 0.00353736 * A * D$

La superficie de respuesta establece una función entre la respuesta (variable dependiente) y las funciones que influyen en ella (variables independientes), con la finalidad de obtener los valores que determinen la mejor respuesta operativa [32]. Siendo así en la Figura 1 y Figura 2 se muestra el comportamiento de la corriente anódica (respuesta) en función de las variables significativas en el diseño experimental de cada uno de los analitos, donde el naranja indica la zona optima de trabajo.

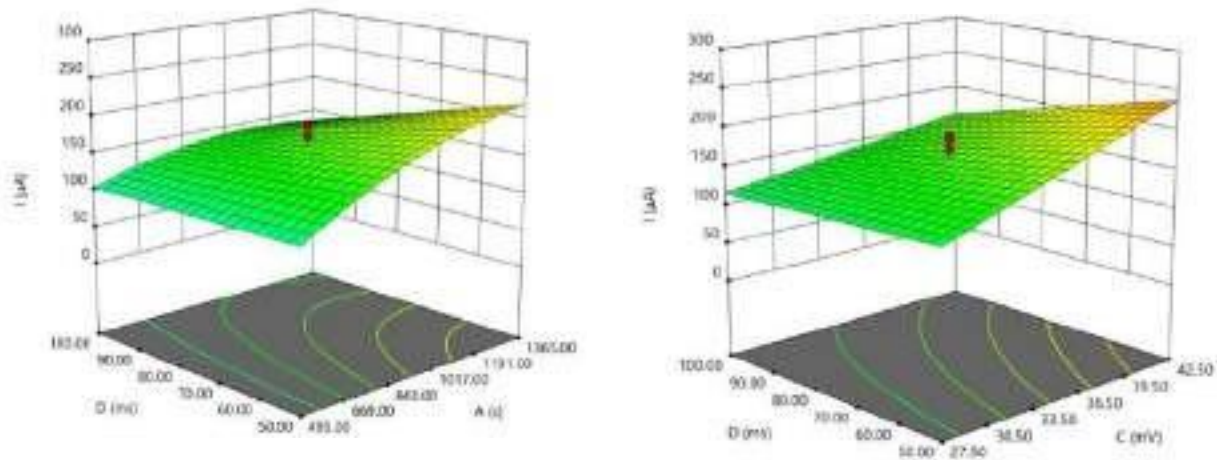


Figura 1. Superficie de respuesta cadmio

Ambas superficies de respuesta Figura 1 y Figura 2 mostraron un comportamiento similar, un incremento en la intensidad de corriente conforme el tiempo de preconcentración (A) aumenta, la altura (C) y ancho del pulso (D) disminuyen. En el caso del plomo no se considera la influencia del ancho del pulso (D) ya que su interacción con las otras variables no resulta significativa, con un valor de P mayor a 0.05 (consultar Tabla II). Con una corriente pico máxima de 273.098 μA las condiciones de trabajo optimas del cadmio son A 1362.47 s, B 924.52, C 42.45 mV and D 50.23 ms. Para el plomo se obtuvo una corriente pico máxima de 430.186 μA y condiciones de trabajo son A 1365 s, B 936.7, C 42.5 mV and D 50 ms.

El tiempo de preconcentración para los análisis de ambos metales son elevados en comparación con otros valores reportados por la literatura 120 s [36], 180 s [37, 38, 39] y 700 s [40]. No es común la prolongación de este parámetro ya que se considera que favorece la presencia de burbujas de hidrogeno en la superficie del electrodo de trabajo, que puede tener como consecuencia la disminución de la respuesta y el aumento de la desviación estándar. Esta interferencia fue observada durante la experimentación, por lo que se mantuvo burbujeo de N_2 constante para no perjudicar el proceso de acumulación de iones en la superficie del electrodo [39]. En este caso, no se observa disminución en la corriente pico, este comportamiento se debe a la influencia de las otras variables de optimización, las características específicas del material, área superficial, cantidad de materia orgánica, el intercambio de iones Ca^{+2} presentes en la hidroxiapatita [27], además el electrolito soporte HCl tiene la capacidad de aumentar la corriente debido a la presencia de iones (Cl^-) en la solución electrolítica, dando una fuerza motriz adicional al proceso de oxidación que favorece el aumento en la respuesta [41].

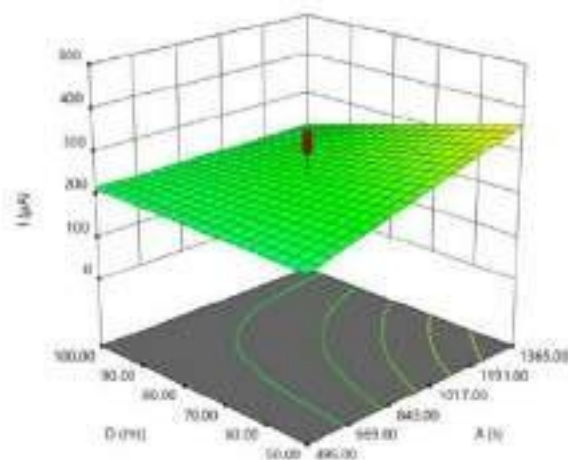


Figura 2. Superficie de respuesta plomo

La finalidad de la optimización de parámetros fue obtener límites de detección competitivos con otros electrodos, principalmente los de mercurio. Considerando esto, en la Figura 3 se muestran los voltamperograma y curvas de calibración correspondiente a cada analito. Se muestran picos bien definidos con un aumento lineal entre la concentración de iones metálicos y la respuesta actual.

Esto se refleja en las curvas de calibración con un coeficiente R^2 de 0.9703 y 0.9747, para cadmio y plomo, demostrando una relación entre el aumento de concentración y las corrientes máximas, esto puede ser debido a una deposición progresiva de iones en la superficie del electrodo [42].

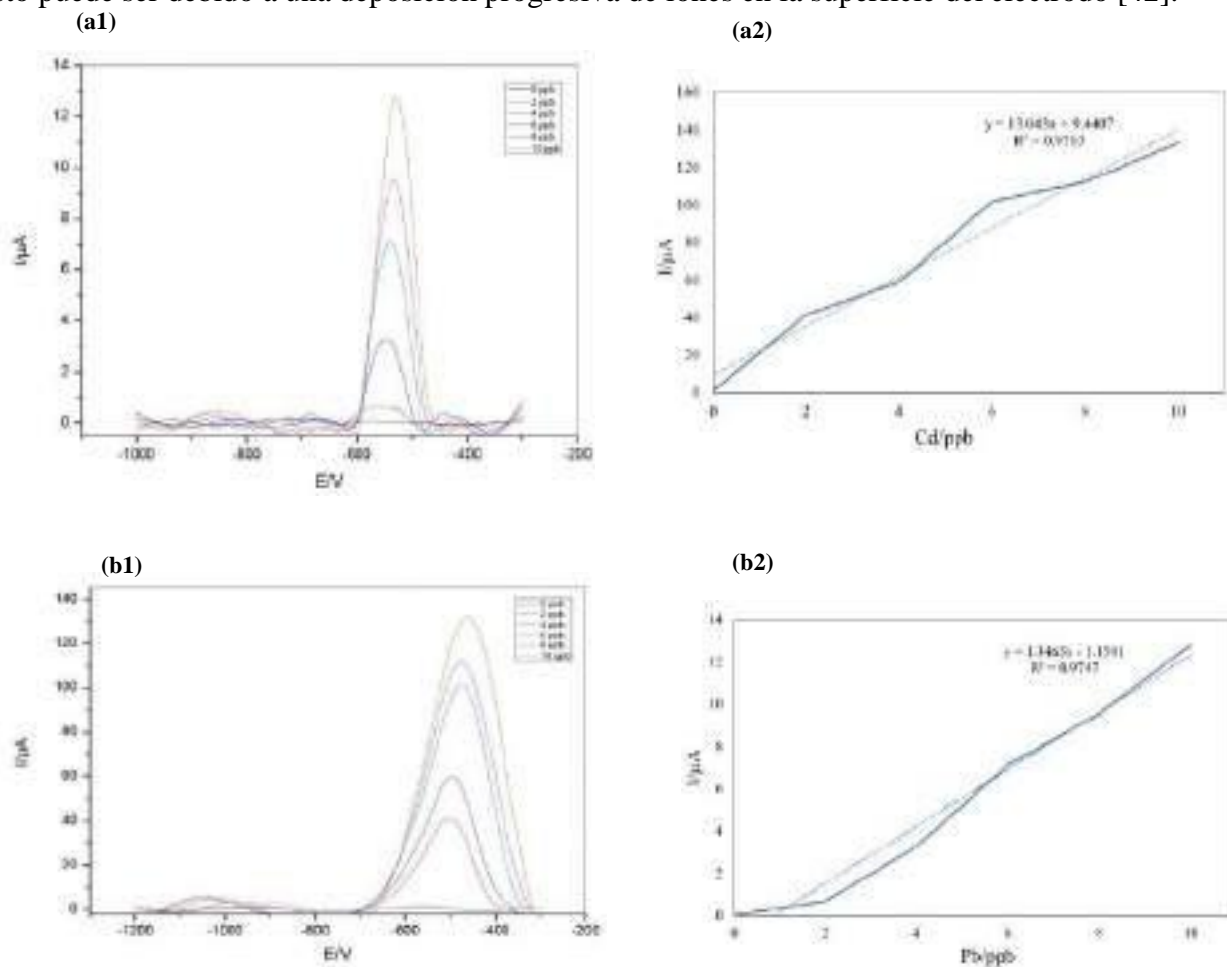


Figura 3. (a1) voltamperograma Cd²⁺, (a2) curva de calibración de Cd²⁺, (b1) voltamperograma de Pb²⁺, (b2) curva de calibración de Pb²⁺.

La Organización Mundial de la Salud (OMS) ha establecido la concentración máxima del cadmio y plomo en agua potable a 3 ppb y 10 ppb respectivamente [43]. En la Tabla IV, se presentan los límites de detección y cuantificación de este y otros trabajos, es posible observar que el carbonizado de biomasa evaluado cuenta con límites de detección por debajo de la normativa internacional con valores de 0.88 ppb y 5.83 ppb, para Cd y Pb respectivamente los cuales resultan competitivos con otros materiales incluyendo al bismuto

Estos resultados muestran que la optimización de parámetros [44] permite tener límites de detección competitivos con otras técnicas de análisis a nivel de trazas en muestras ambientales. Aunado a esto el bajo costo de procesamiento y la valorización de una especie invasora, tiene una influencia positiva en el monitoreo del aumento en la concentración de estos contaminantes; colocándose como una alternativa al mercurio más sustentable.

Tabla IV. Límites de detección y cuantificación

Electrodo a	Técnica	Límite de detección (ppb)		Límite de cuantificación (ppb)		Referencia
		Cd	Pb	Cd	Pb	
Carbonizado biomasa de especie invasora	VPD	0.88	5.83	2.94	19.45	Este trabajo
Hidroxiapatita modificada	voltamperometría cíclica Voltamperometría de onda cuadrada de extracción anódica	0.9	10	-	-	[45]
Carbonizado de cascara de coco	VPD	105	-	-	-	[13]
Bismuto	VPD	1.06	0.72	-	-	[46]
Residuos de granos de café	Voltamperometría de pulso diferencial de extracción anódica	89	90	297	300	[25]
Biomasa fúngica	Voltamperometría de pulso diferencial de extracción anódica	0.1	0.1	-	-	[23]
Arroz negro	Voltamperometría de onda cuadrada de extracción anódica	154.83	14.58	516.13	48.58	[47]
Carbonizado <i>Eichhornia crassipes</i>	Voltamperometría de onda cuadrada de extracción anódica	4.9	2.1	-	-	[48]

4. CONCLUSIONES

Los modelos son significativos cuentan con valores de P menores a 0.05, por lo que bajo las mismas condiciones experimentales existe probabilidad de obtener resultados similares

La optimización de parámetros permitió el ahorro de recursos económicos y energéticos, reducción de tiempo de operación. Además, se obtuvieron las condiciones de trabajo óptimas para el cadmio son A= 1362,47 s, B =924,52, C =42,45 mV y D =50,23 ms. Para las condiciones óptimas de plomo son: A =1365 s, B= 936,7, C =42,5 mV y D =50 ms. Estos parámetros tuvieron efecto en la sensibilidad, selectividad se obtuvieron límites de detección de 0.88 ppb y 5.83 ppb, valores por debajo de los límites máximos permisibles internacionales, límites de cuantificación de 2,94 ppb y 19,45 ppb para cadmio y plomo respectivamente.

Los límites de detección y cuantificación del carbonizado de biomasa de la especie invasora son competitivos con los proporcionados por otros materiales, por lo que su implementación en el análisis de muestras ambientales resulta viable, con tendencia a la sustentabilidad y con un impacto ambiental positivo debido a la revalorización de los residuos de una especie invasora, contribuye al monitoreo del aumento en la concentración de cadmio y plomo en agua.

5. AGRADECIMIENTOS

952

Los autores externan su gratitud al Instituto Politécnico Nacional y a la Universidad Autónoma de Zacatecas por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

[1] A. Waheed and N. Ullah, *Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction*, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 37-51, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.04.012.

[2] M. Qasemi, M. Shams and M. Afsharnia, *Cadmium in Groundwater Consumed in the Rural Areas of Gonabad and Bajestan, Iran: Occurrence and Health Risk Assessment*, *Biological Trace*

Element Research, vol. volume 192, pp. pages 106–115, Dec. 2018, doi: 10.1007/s12011-019-1660-7.

[3] F. Miao and Y. Zhou, *Establishing a weighted methodology for human health risk assessment of cadmium based on its equilibrium speciation in groundwater*, *Journal of Cleaner Production*, vol. 322, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.129053.

[3] N. Gujre and S. Mitra, *Occurrence, geochemical fraction, ecological and health risk assessment of cadmium, copper and nickel in soils contaminated with municipal solid wastes*, *Chemosphere*, vol. 271, no. 129573, May. 2021, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.129573.

[5] A. Waheed and N. Ullah, *Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction*, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 37-51, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.04.012.

[6] C. Femina and P. Senrhil Kumar A. Saravanan, G. Janet Joshiba, Mu. Naushad, *Efficient techniques for the removal of toxic heavy metals from aquatic environment: A review*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 5, no. 3, pp. 2782-2799, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.jece.2017.05.029.

[7] Benjamin F.. Swaringen, E. Gawlik, George D.. Kamenov, Nancy E.. McTigue, David A.. Cornwell and Jean-Claude J.. Bonzongo, *Children's exposure to environmental lead: A review of potential sources, blood levels, and methods used to reduce exposure*, *Environmental Research*, vol. 204, Mar. 2022, doi: 10.1016/j.envres.2021.112025.

[8] K. Deibler and P. Basu, *Continuing Issues with Lead: Recent Advances in Detection*, *European Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 2013, no. 7, pp. 1086-1096, Nov. 2012, doi: 10.1002/ejic.201200997.

[9] A. Munir, A. Shah, J. Nisar, M. Naeem, M. Salim and A. Hassan, *Selective and simultaneous detection of Zn , Cd , Pb , Cu , Hg and Sr using surfactant modified electrochemical sensors*, *Electrochimica Acta*, vol. 323, Nov. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134592.

[10] J.Z. Yin, M. E. b and H. Chao, *Population-based study of environmental lead exposure and hearing loss: a systematic review and meta-analysis*, *Health*, vol. 197, pp. 63-67, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.puhe.2021.06.009.

- [11] A. Waheed, M. Mansha and N. Ullah, *Nanomaterials-based electrochemical detection of heavy metals in water: Current status, challenges and future direction*, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 105, pp. 37-51, Aug. 2018, doi: 10.1016/j.trac.2018.04.012.
- [12] N. Selvanantharajah and P. Abiman, "Quantitative studies of cadmium ion (Cd) adsorption on oxidized graphite powder," *Today: Proceedings*, vol. 23, no. 1, pp. 105-110, Dec. 2019, doi: 10.1016/j.matpr.2019.07.701.
- [13] D. Rajawat, N. Kumar and S. Satsangee, *Trace determination of cadmium in water using anodic stripping voltammetry at a carbon paste electrode modified with coconut shell powder*, *Journal of Analytical Science and Technology*, vol. volume 5, no. Article number: 19, Dec. 2013, doi: 10.1186/s40543-014-0019-0.
- [14] B. Bansod, I. Singh, *A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms*, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, pp. 443-455, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.03.031.
- [15] Jemmla M., Trindade, Lorena C., Martiniano, Vivian R.A., Gonçalves, Antonio G., Souza, Aldaléa L.B., Marques, Guintar L., Baugis, Teresa C.O., Fonseca, C. Song, J. Zhang and Edmar P., Marques, *Anodic stripping voltammetry coupled with design of experiments for simultaneous determination of Zn , Cu , Pb , and Cd in gasoline*, *Fuel*, vol. 91, no. 1, pp. 26-32, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.fuel.2011.06.015.
- [16] Riham K. Ahmed, Engy M. Saad, Hussein M. Fahmy and Rasha M. El Nashar, *Multivariate experimental design: towards more reliable electrochemical detection*, *Opinion in Electrochemistry*, vol. 31, Feb. 2022, doi: 10.1016/j.coelec.2021.100880.
- [17] S. Phal and S. Tesfalidet, *In situ Bi/carboxyphenyl-modified glassy carbon electrode as a sensor platform for detection of Cd and Pb using square wave anodic stripping voltammetry.*, *Sensing and Bio-Sensing Research*, vol. 34, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.sbsr.2021.100455.
- [18] M. Arab and H. Daneshinejad, *A voltammetric sensor based on the glassy carbon electrode modified with multi-walled carbon nanotube/poly(pyrocatechol violet)/bismuth film for determination of cadmium and lead as environmental pollutants*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 216, pp. 384-393, Sep. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2015.04.058.
- [19] Georgina M.S. Alves, Luciana S. Rocha and Helena M.V.M. Soares, *Multi-element determination of metals and metalloids in waters and wastewaters, at trace concentration level*,

using electroanalytical stripping methods with environmentally friendly mercury free-electrodes: A review, *Talanta*, vol. 175, no. 53-68, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.talanta.2017.06.077.

[20] A. Afkhami and M. Pourshahbaz, *Construction of a modified carbon paste electrode for the highly selective simultaneous electrochemical determination of trace amounts of mercury(II) and cadmium(II)*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, no. 1, pp. 542-548, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.10.073.

[21] I. Singh, *A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms*, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, pp. 443-455, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.03.031.

[22] X. Xuan and Jae Y. Park, *A miniaturized and flexible cadmium and lead ion detection sensor based on micro-patterned reduced graphene oxide/carbon nanotube/bismuth composite electrodes*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 255, no. 2, pp. 1220-1227, Feb. 2018, doi: 10.1016/j.snb.2017.08.046.

[23] M. Dali and N. Jaffrezic-Renault, *A biosensor based on fungal soil biomass for electrochemical detection of lead (II) and cadmium (II) by differential pulse anodic stripping voltammetry*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 813, pp. 9-19, Mar. 2018, doi: 10.1016/j.jelechem.2018.02.009.

[24] Z. Es and G. Hossein, *Simultaneous extraction and determination of lead, cadmium and copper in rice samples by a new pre-concentration technique: Hollow fiber solid phase microextraction combined with differential pulse anodic stripping voltammetry*, *Acta*, vol. 56, no. 9, pp. 3139-3146, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.064.

[25] J. Estrada-Aldrete, J.M. Hernández-López, A.M. García-León, J.M. Peralta-Hernández and F.J. Cerino-Córdova, *Electroanalytical determination of heavy metals in aqueous solutions by using a carbon paste electrode modified with spent coffee grounds*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 857, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.jelechem.2019.113663.

[26] A. Afkhami, T. Madrakian, S. Sabounchei, M. Rezaei, S. Samiee and M. Pourshahbaz, *Construction of a modified carbon paste electrode for the highly selective simultaneous electrochemical determination of trace amounts of mercury(II) and cadmium(II)*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 161, no. 1, pp. 542-548, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.snb.2011.10.073.

- [27] N. Medellín-Castillo, S. Cruz-Briano, R. Leyva-Ramos, J. Moreno-Piraján, A. Torres-Dosal, L. Giraldo-Gutiérrez, G. Labrada-Delgado, R. Ocampo, J. Rodríguez-Estupiñan, S. Yobanny, R. Lopez, M. Selene and B. Mendoza, *Use of bone char prepared from an invasive species, pleco fish (Pterygoplichthys spp.), to remove fluoride and Cadmium(II) in water*, *Journal of Environmental Management*, vol. 256, Feb. 2020, doi: 10.1016/j.jenvman.2019.109956.
- [28] M. Flores, V. Vázquez, N. Andrés, C. Álvarez, A. Benavides and R. Pérez, *Ibuprofen degradation and energy generation in a microbial fuel cell using a bioanode fabricated from devil fish bone char*, *Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, vol. 56, Dec. 2020, doi: 10.1080/10934529.2021.1934357.
- [29] M. Mauricio, A. Flores, V. Vázquez, N. Andrés, M. Castillo, A. Benavides, C. Álvarez and R. Pérez, *Biodegradation of carbamazepine and production of bioenergy using a microbial fuel cell with bioelectrodes fabricated from devil fish bone chars*, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 9, no. 6, Dec. 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.106692.
- [30] M. M. Aguilera Flores, V. Ávila Vázquez, N. A. Medellín Castillo, A. Cardona Benavides, C. Carraza Álvarez, R. Ocampo Pérez, 2021. Biodegradation of carbamazepine and production of bioenergy using a microbial fuel cell with bioelectrodes fabricated from devil fish bone chars. *Environ. Chem. Eng.* 9, 106692. doi: 10.1016/j.jece.2021.106692.
- [31] N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul, N. Rodthongkum, An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium, *Sens. Actuators B: Chem.* 207 A (2015) 526-534, doi: 10.1016/j.snb.2014.10.126.
- [32] M. Pilar. Callao, *Multivariate experimental design in environmental analysis*, *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 62, pp. 86-92, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.trac.2014.07.009.
- [33] D. Skoog, F. Holler and T. Nieman, *Principios de Análisis Instrumental*, Mc Graw Hill, vol. 5, Sep. 2001.
- [34] Z. Es, M. Khalili, A. Khazaeifar and G. Hossein, *Simultaneous extraction and determination of lead, cadmium and copper in rice samples by a new pre-concentration technique: Hollow fiber solid phase microextraction combined with differential pulse anodic stripping voltammetry*, *Electrochimica Acta*, vol. 56, no. 9, pp. 3139-3146, Mar. 2011, doi: 10.1016/j.electacta.2011.01.064.

- [35] T. Kumar, R. Thakur, S. Rana and I. Singh, *A review on various electrochemical techniques for heavy metal ions detection with different sensing platforms*, *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 94, pp. 443-455, Aug. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.03.031.
- [36] S. Deshmukh, G. Kandasamy, R. Kant, G. Bhattacharya, D. Banerjee, D. Maity, Marc A. Deshusses, S. Sinha and R. a, *Terephthalic acid capped iron oxide nanoparticles for sensitive electrochemical detection of heavy metal ions in water*, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 788, pp. 91-98, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jelechem.2017.01.064.
- [37] Z. Guo, D. a, X. Luo, Y. b, Q. Zhao, M. a, T. Sun and C. Ma, *Simultaneous determination of trace Cd(II), Pb(II) and Cu(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a reduced graphene oxide-chitosan/poly- l -lysine nanocomposite modified glassy carbon electrode*, *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 490, pp. 11-22, Mar. 2017, doi: 10.1016/j.jcis.2016.11.006.
- [38] N. Promphet, P. Rattanarat, R. Rangkupan, O. Chailapakul and N. Rodthongkum, *An electrochemical sensor based on graphene/polyaniline/polystyrene nanoporous fibers modified electrode for simultaneous determination of lead and cadmium*, *Sensors and Actuators B: Chemical*, vol. 207, pp. 526-534, Feb. 2015, doi: 10.1016/j.snb.2014.10.126.
- [39] P. Lee, Z. Wang, X. Liu, Z. Chen and E. Liu, *Glassy carbon electrode modified by graphene-gold nanocomposite coating for detection of trace lead ions in acetate buffer solution*, *Solid Films*, vol. 584, pp. 85-89, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.tsf.2015.03.017.
- [40] Y. Zhang, C. Li, Y. Su, W. Mu and X. Han, *Simultaneous detection of trace Cd(II) and Pb(II) by differential pulse anodic stripping voltammetry using a bismuth oxycarbide/nafion electrode*, *Inorganic Chemistry Communications*, vol. 111, Jan. 2020, doi: 10.1016/j.inoche.2019.107672.
- [41] R. Ferreira, J. Chaar, M. Baldan and N. Braga, *Simultaneous voltammetric detection of Fe , Cu , Zn , Pb e Cd in fuel ethanol using anodic stripping voltammetry and boron-doped diamond electrodes*, *Fuel*, vol. 291, May. 2021, doi: 10.1016/j.fuel.2020.120104.
- [42]. Y. Zhou, J. Yang, C. Luo, B. Yang, C. Liu, B. Xu, *Effect of metal ions and surfactants on the enzymatic hydrolysis of pretreated lignocellulose*, *Bioresources*. Vol 14, 2019, pp. 1653-1667.
- [43]. World health organization (WHO), *Guidelines for Drinking-Water Quality [Electronic Resource]: Incorporating 1st and 2nd Addenda, Vol. 1, Recommendations (3rd ed.)*, 1, Geneva 2008, page: 318, 394. 668.

- [44] S. Chaiyo, E. Mehmeti, K. Žagar, W. Siangproh, O. Chailapakul and K. Kalcher, *Electrochemical sensors for the simultaneous determination of zinc, cadmium and lead using a Nafion/ionic liquid/graphene composite modified screen-printed carbon electrode*, *Chimica Acta*, vol. 918, pp. 26-34, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.aca.2016.03.026.
- [45] I. Škugor Rončević, M. Buzuk, M. Buljac and N. Vladislavić, *The Preparation, Morphological Characterization and Possible Electroanalytical Application of a Hydroxyapatite-Modified Glassy Carbon Electrode*, *Crystals*, vol. 11, no. 7, pp. 772, Dec. 2020, doi: 10.3390/cryst11070772.
- [46] S. Natividad, R. M. Vitto and M. Natividad, *Determination of Heavy Metals in Herbal Food Supplements using Bismuth/Multi-walled Carbon Nanotubes/Nafion modified Graphite Electrodes sourced from Waste Batteries*, *Scientific Reports*, vol. 9, Dec. 2019, doi: 10.1038/s41598-019-54589-x.
- [47] T. Jackfama, M. Moyo, T. Nharingo, M. Shumba and J. Okonkwo, *Water hyacinth modified carbon paste electrode for simultaneous electrochemical stripping analysis of Cd (II) and Pb (II)*, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, vol. 99, Dec. 2018, doi: 10.1080/03067319.2018.1562061.
- [48] H. Devnani, D. Rajawat and S. Satsangee, *Black Rice Modified Carbon Paste Electrode for the Voltammetric Determination of Pb(II), Cd(II), Cu(II) and Zn(II)*, *Proceedings of the National Academy of Sciences, India Section A: Physical Sciences*, vol. volume 84, pp. pages 361–370, Dec. 2013, .
- [49] C. Santos, J. Fernández, G. Hernández, M. Ángel, H. Rivera, L. Lorena and D. Flores, *Adsorción de cobre (II) y cadmio (II) en suspensiones acuosas de CaCO₃ biogénico nanoestructurado Adsorption of copper (II) and cadmium (II) in aqueous suspensions of biogenic nanostructured CaCO₃*, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, vol. 58, no. 1, pp. 2-13, Jan. 2019, doi: 10.1016/j.bsecv.2018.05.003.

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE MICROBIANA PARA LA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA APARTIR DE LA DEGRADACIÓN DE TEBUCONAZOL

K. E. Castañeda Martínez¹, M. M. Aguilera Flores¹, H. C. Correa Aguado¹, V. Ávila Vázquez^{1*}

¹Instituto Politécnico Nacional – Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas. Blvd. del Bote 202 Cerro del Gato Ejido La Escondida, Col. Ciudad Administrativa 98160 Zacatecas, Zac., México. Phone. 01-492-92-42-419.

E-mail: vav_taba@hotmail.com

RESUMEN

En la actualidad existe una mayor producción de alimentos y por ende un incremento en el uso de plaguicidas lo que plantea un desafío significativo para la seguridad alimentaria, ambiental y salud pública. El uso de plaguicidas en las Celdas de Combustible Microbiana (CCM) se ha convertido en un tema de interés por el potencial de microorganismos degradadores de cadenas carbonadas presentes en plaguicidas para utilizarlos como su fuente de energía. En el presente estudio el fungicida Matiz® 250 CE con tebuconazol como ingrediente activo fue empleado como sustrato en celdas de combustible microbianas. Se trabajó con dos concentraciones, 100 y 1000 ppm y suelo como inóculo a un volumen de 170 mL y resistencia externa de 1000 Ω . Pruebas electroquímicas se llevaron a cabo con el propósito de determinar la eficiencia en la generación energética. Se observó un voltaje máximo a circuito abierto de 529 mV con una Densidad de Potencia máxima ($DP_{\text{máx}}$) de 0.31 mW/m² y densidad de corriente máxima ($I_{\text{máx}}$) de 1.82 mA/m² para la CCM con 100 ppm, la cual presentó el mejor aprovechamiento del sustrato durante un ciclo de degradación de 21 días. Lo que demuestra que la CCM permite la generación de bioenergía a partir de este tipo de fungicida.

959

Palabras Clave: Bioenergía, CCM, Contaminación ambiental, Fungicida.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento poblacional sugiere un incremento en la demanda de alimentos, aunado a los efectos adversos del cambio climático agravan los daños a los cultivos por plagas y estrés. Esto lleva a una mayor producción de agroquímicos [1].

A nivel global, 4.6 millones de toneladas de plaguicidas químicos son rociadas anualmente [2]. Se trata de compuestos orgánicos detectados con frecuencia en suelo y agua debido a sus diversas propiedades y aplicaciones, provocando contaminación del suelo, agua, aire y mantos freáticos, lo que modifica el ciclo de vida de los ecosistemas y amenaza la salud humana [3]. La mayoría de los plaguicidas resultan altamente tóxicos para los peces y vida silvestre. El consumo de alimentos o agua contaminados, provoca enfermedades renales [2]; problemas del sistema endocrino, inmunológico, reproductivo y nervioso.

Dentro de estos, se encuentran los fungicidas, cuya producción en México es de 24,392 toneladas que equivale al 58% de la producción total de plaguicidas [4]. El tebuconazol es un fungicida sistémico del grupo de los triazoles que inhibe la biosíntesis del ergosterol. Su toxicidad es moderada. Contaminante emergente, recalcitrante, extremadamente estable y persistente, con poca movilidad y difícilmente biodegradable [5]. Los residuos de este, transferidos a los cultivos y al ganado pueden causar efectos adversos a la salud humana y ser tóxico para los organismos acuáticos [6]

La mayoría de los métodos actuales utilizados para la eliminación de plaguicidas tienen problemas de contención, altos costos e ineficacia. Por el contrario, los organismos nativos expuestos a plaguicidas pueden adquirir la capacidad de degradar estas sustancias [7]. Estos compuestos se han vuelto de interés para su estudio en tecnologías emergentes como lo son las CCM, dispositivos bioelectroquímicos donde se da la conversión de la energía química contenida en un sustrato en energía eléctrica a través del metabolismo de microorganismos exoelectrógenos [8]. Estos tienen la capacidad de catalizar reacciones de oxidación y reducción produciendo protones y electrones que son conducidos por un circuito externo para ser aprovechados [9] reduciéndose con el oxígeno del aire en el cátodo.

Existe evidencia de estudios de degradación de plaguicidas. Liu et ál. [10] empleó p-nitrofenol en CCM obteniendo una $DP_{m\acute{a}x}$ de 1.778 mW/m². El rendimiento energético para CCM con piroclastrobina como sustrato fue reportado por Zhao y Kong [11], mostrando una de $DP_{m\acute{a}x}$

de 789 mW/m² y una corriente de 0.7 mA. De igual manera, se obtuvo una corriente de 0.65 mA durante el proceso de degradación de mesotrionina [12].

Si bien la aplicación de CCM a escala industria aún se encuentra en etapa temprana, se cuenta con una gran diversidad de estudios a escala piloto, siendo un área de oportunidad muy amplia, para hacer de esta un proceso más eficiente, desde los materiales (haciéndolos más económicos), o desde la operación (para el tratamiento de residuos paralelo a la generación de energía) buscando llegar a la integración de ésta a escala industrial, e incluso utilizarla en lugares remotos de consumo básico de energía eléctrica. Por lo que se posiciona como una alternativa viable para lograr la generación de bioenergía aprovechando la carga orgánica presente en contaminantes como los residuos de plaguicidas.

Este estudio tuvo como objetivo evaluar la eficiencia en la generación de energía eléctrica a partir del fungicida tebuconazol empleando una Celda de Combustible Microbiana, llevando a cabo la caracterización electroquímica para evaluar su potencia en la producción de bioenergía.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Construcción de las CCM

Se utilizaron dos celdas de cámara simple de ánodo sumergido y cátodo expuesto al aire. Construidas a partir de un cilindro de acrílico con una capacidad de 170 mL, como ánodo se empleó fieltro de carbón, con un área superficial de 31.5 cm² conectado a un cable empleado como colector de corriente, y como cátodo se empleó tela de carbón impregnada con 0.5 g/cm² de platino, se empleó Nafion como membrana de intercambio protónico y una malla de acero inoxidable como colector de corriente en el cátodo. El sistema se conectó mediante los colectores de corriente a una resistencia externa de 1000 Ω.

2.1.1. Ánodo

Se realizó un pretratamiento al ánodo con el fin de aumentar el área superficial, este consistió en sumergir el fieltro de carbón en una mezcla 1:1 de HNO₃ 16 mol/L y H₂O₂ 8.8 mol/L, bajo sonicación durante 0.5 h y se secó en una mufla a 480°C durante 3 horas, posteriormente se realizó un lavado con agua desionizada hasta neutralizar el pH y se dejó secar [13].

2.1.2. *Sustrato e inóculo*

Como sustrato se empleó el fungicida Matiz® 250 CE, con 24.85% en peso de tebuconazol como ingrediente activo (equivalente a 250 g. de i.a/L a 20°C) [14]. Se prepararon dos suspensiones de 100 ppm y 1000 ppm del fungicida en una solución buffer de fosfatos (8.6 g de KH_2PO_4 y 1.2 g NaOH, disueltos en un litro de agua destilada). El inóculo utilizado fue suelo a una concentración de 10 g/1 L solución, es decir 1.7 g de suelo en cada celda. Finalmente, se vertieron 170 mL de la solución en las celdas y operaron a temperatura ambiente y pH=7 bajo condiciones anaeróbicas.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. *Prueba preliminar*

Una vez que las celdas se encontraban en funcionamiento se procedió a realizar la prueba preliminar. Se monitoreó el ciclo de degradación del tebuconazol a través de la medición del voltaje a circuito abierto cada 12 horas, esto durante 21 días hasta observar una caída del voltaje, lo que indicó, el término del ciclo.

2.2.2. *Voltamperometría lineal*

Se utilizó el equipo Versa STAT 3 para realizar la técnica, el electrodo de trabajo se conectó al cátodo y el electrodo de referencia y el contraelectrodo se conectaron al ánodo. Se realizó un barrido de potencial de voltaje a circuito abierto a 0.05 V a una velocidad de 0.001 V/s.

2.2.3. *Espectroscopía de impedancia electroquímica*

Esta técnica se utilizó para identificar la resistencia de solución (R_s) y la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) del CCM, aplicando un barrido de 0.1 a 100.000 Hz, con un tiempo de acondicionamiento de 60 s a voltaje de circuito abierto.

2.2.4. *Cronoamperometría*

Utilizando el equipo Versa STAT 3 se invirtió la posición de los electrodos, el electrodo de trabajo se conectó al ánodo, mientras que el electrodo de referencia y el contraelectrodo se

conectaron al cátodo. Se tomó como referencia un voltaje de 0.22 y 0.31 para 100 y 1000 ppm respectivamente, esto considerando aquel en el que se obtuvo una potencia máxima en las curvas de polarización, resultantes de la voltamperometría lineal durante el análisis con una duración de 1800 s.

2.3. Eficiencia de degradación

Se determinó la remoción de la Demanda Química de Oxígeno (DQO) empleando el Fotómetro multiparamétrico con DQO HI83399 de HANNA instruments siguiendo la metodología de rango alto, indicada en el mismo. Se agregaron 0.2 mL de agua desionizada a un vial para reactivo DQO de rango alto como blanco y 0.2 mL de muestra en un segundo vial. Posteriormente se dejaron los viales en digestión por 2 horas a 150°C. Al finalizar este proceso se dejaron enfriar por 20 minutos a 120°C. Transcurrido el tiempo se invirtieron varias veces los viales aún calientes y se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Finalmente se realizó la lectura directa de DQO en el fotómetro.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1a presenta la variación de voltaje a circuito abierto respecto al tiempo de las celdas empleadas durante un periodo de 492 horas (21 días). La Figura 1b muestra la típica curva de crecimiento microbiano que se desarrolla en cuatro fases: Latencia, exponencial, estacionaria y muerte [15].

De acuerdo con ambas figuras la primera fase “Latencia” se presenta dentro de las primeras 24 a 36 horas, por lo que los microorganismos comenzaron a adherirse rápidamente al electrodo. El tiempo de adaptación depende de las especies bacterianas y las condiciones de trabajo [16] por lo que, en este caso al trabajar con un inóculo fresco el tiempo de adaptación requerido es corto.

La fase exponencial llega hasta las 120 horas donde se alcanza el voltaje máximo siendo de 520 y 638 mV para 100 y 1000 ppm respectivamente, permaneciendo en fase estacionaria hasta las 216 y 180 horas. Los nutrientes comienzan a agotarse y se iguala el número de células vivas a las células muertas. Finalmente, a las 492 horas se dio por finalizado el ciclo y se corrobora la actividad exoelectroactiva de bacterias que enriquecieron la biopelícula del ánodo [17] dándose indicios de la degradación del tebuconazol por el consumo de orgánicos [18].

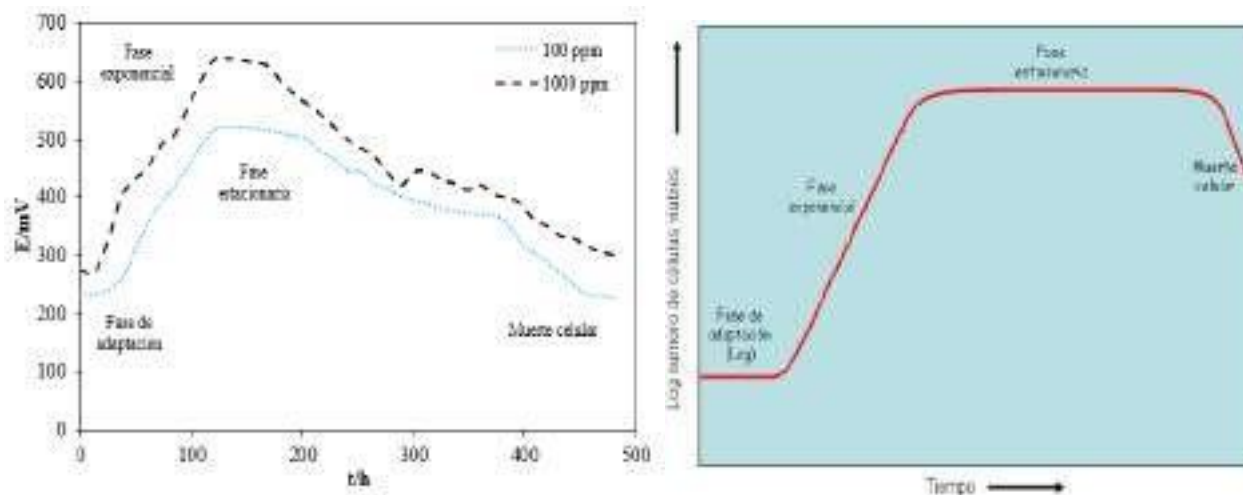


Figura 1. (a) Voltaje a circuito abierto de la CCM. (b) Curva de crecimiento bacteriano. [15].

La duración de la prueba preliminar en el presente estudio, 21 días con un voltaje máximo de 755 mV resulta ser similar a estudios previos donde se han empleado plaguicidas como sustrato en CCM. Reportan voltajes máximos como 700 mV en CCM de doble durante un ciclo de 25 días para degradación de p-nitrofenol [19]. En una CCM de dos cámaras se tuvo un degradación de p-nitrofenol con duración de 25 días y un voltaje máximo de 402.3 mV [10]. Es importante señalar que distintos parámetros como materiales empleados, pH, resistencias internas, condiciones del sistema, complejidad y concentración del sustrato o los consorcios microbianos empleados intervienen en la diferencia entre estos resultados [20].

Existe una relación directamente proporcional entre la concentración del plaguicida y el voltaje de salida en la CCM, de acuerdo con lo estudiado por Liu et ál. [10] lo que coincide con lo observado anteriormente, al tener un voltaje más alto en una concentración mayor.

Por otro lado, en la Figura 2 se muestra la curva de polarización y potencia de las CCM. La celda de concentración de 100 ppm presentó potencias mayores con $DP_{m\acute{a}x}$ 0.31 mW/m² a una $i_{m\acute{a}x}$ de 1.82 mA/m² respecto a la $DP_{m\acute{a}x}$ 0.06 mW/m² a una $i_{m\acute{a}x}$ de 0.2 mA/m² para 1000 ppm. La producción energética aumenta conforme incrementa la concentración del plaguicida [10]. Sin embargo, en incrementos muy elevados podría resultar contraproducente y disminuir la potencia, inhibiendo la actividad exoelectroactiva [21]. Otra de las razones para el menor rendimiento de CCM con 1000 ppm podría ser a una mayor resistencia, lo que presenta áreas de oportunidad en

la construcción de la misma. La resistencia interna de una CCM es inversamente proporcional a la densidad de potencia [22].

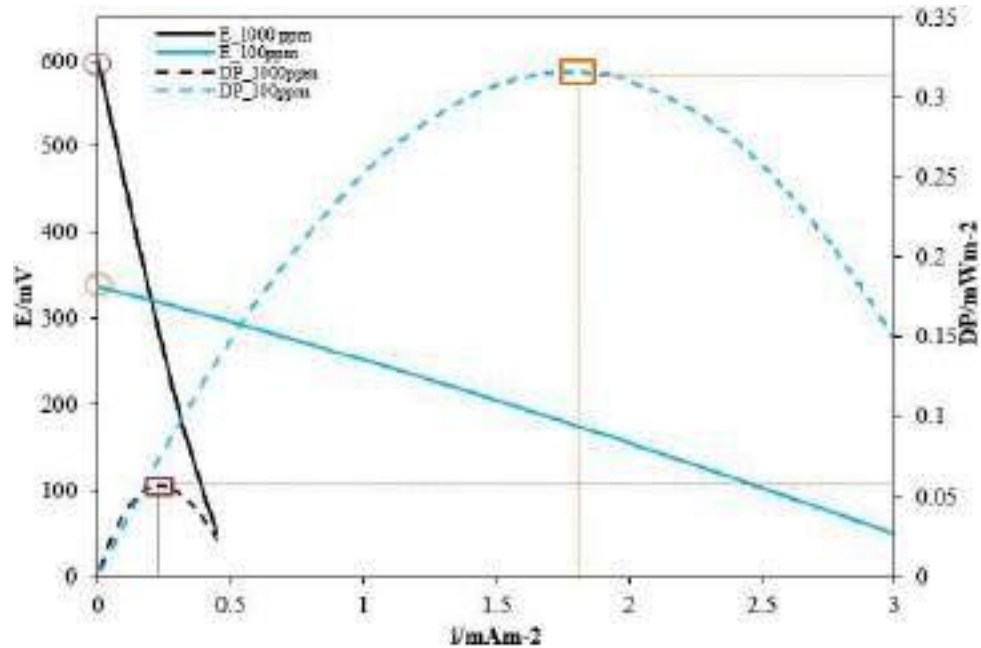


Figura 2. Curva de polarización y de potencia de la CCM.

La curva de potencia tiene forma de campana en ambos casos, es decir, el pico de la curva está centrado por lo que dominan las resistencias óhmicas provocando un desempeño ineficiente, ya que la potencia máxima es alcanzada antes de que se consuma eficientemente el sustrato [23]. Esto mismo se refleja en la curva de polarización, se presentan los tres tipos de pérdidas (activación, óhmicas y concentración), destacan las resistencias al flujo de iones y de electrones. Se sabe que la distancia entre electrodos y posición de los colectores de corriente pueden afectar directamente la resistencia interna de una CCM [10].

Los resultados obtenidos son inferiores a potencias y corrientes reportadas para otros plaguicidas. Liu et ál. [10] empleó p-nitrofenol en CCM de doble cámara con capacidad de 2 L cada una obteniendo una Densidad de potencia máxima ($DP_{m\acute{a}x}$) de 1.778 mW/m². El aprovechamiento energético para CCM con piraclostrobina como sustrato (CCM de doble cámara de 120 mL) fue reportado por Zhao y Kong [11], mostrando una de $DP_{m\acute{a}x}$ de 789 mW/m² y una corriente de 0.7 mA. De igual manera, se obtuvo una corriente de 0.65 mA durante el proceso de degradación de mesotrionina [12]. Desde luego hay que considerar que estas diferencias son

influenciadas por diversos factores, tales como la configuración de la celda, volumen a tratar, materiales de los electrodos y el inóculo empleado, pero sin duda el factor determinante es la fuente de carbono [20].

A continuación, en la Figura 3 se presentan los diagramas de Nyquist para las CCM. Se tiene una R_s de 1198.36Ω y una R_{ct} de 1741.64Ω para 100 ppm y para 1000 ppm una R_s de 2980.72Ω y una R_{ct} de 4019.28Ω . En ambas las mayores resistencias corresponden a la transferencia de carga que se da entre el electrodo y la solución. La concentración más alta presentó mayores resistencias internas, esto sustenta el hecho de que 1000 ppm obtuviera el rendimiento más bajo.

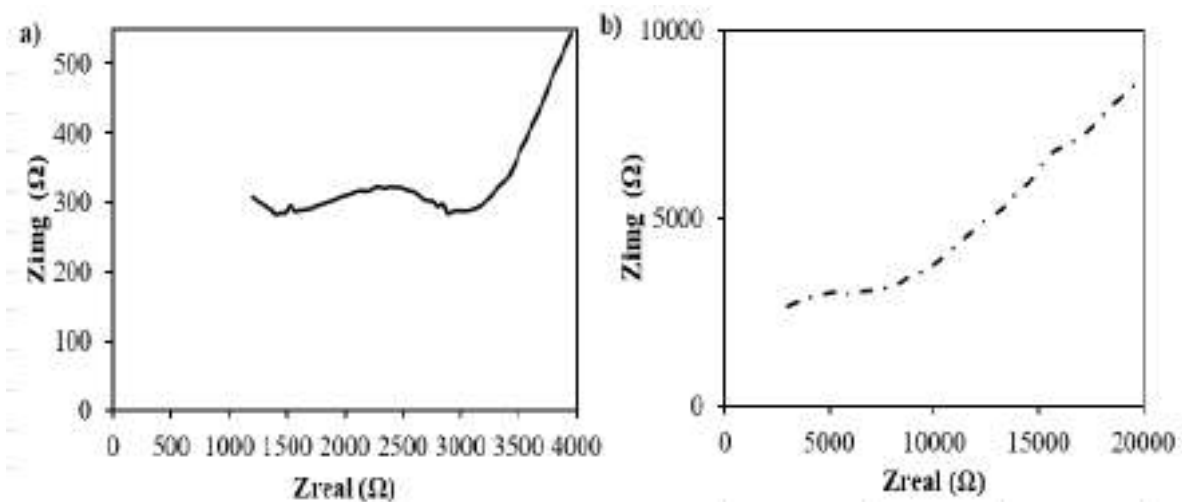


Figura 3. Diagramas de Nyquist para tebuconazol a) 100 ppm. b) 1000 ppm.

Aunado a lo ya mencionado, el fungicida empleado es una formulación que además de tebuconazol contiene ingredientes inertes: emulsificantes, solvente y cosolvente [14], lo que acompleja el proceso de degradación de este y limita la actividad exoelectroactiva de los microorganismos. Esto aumenta también la resistencia de la solución.

Las curvas de estabilidad se muestran en las Figura 4, parten de una corriente inicial, 0.099 mA para 1000 y 0.023 mA en el caso de 100 ppm, para luego decaer por el gradiente de concentración de los compuestos que se están oxidando en la superficie del electrodo. Sin embargo no llegaron a estabilizarse durante los 1800 segundos que duró la prueba, por lo que hizo falta tiempo en esta para identificar a detalle su tendencia.

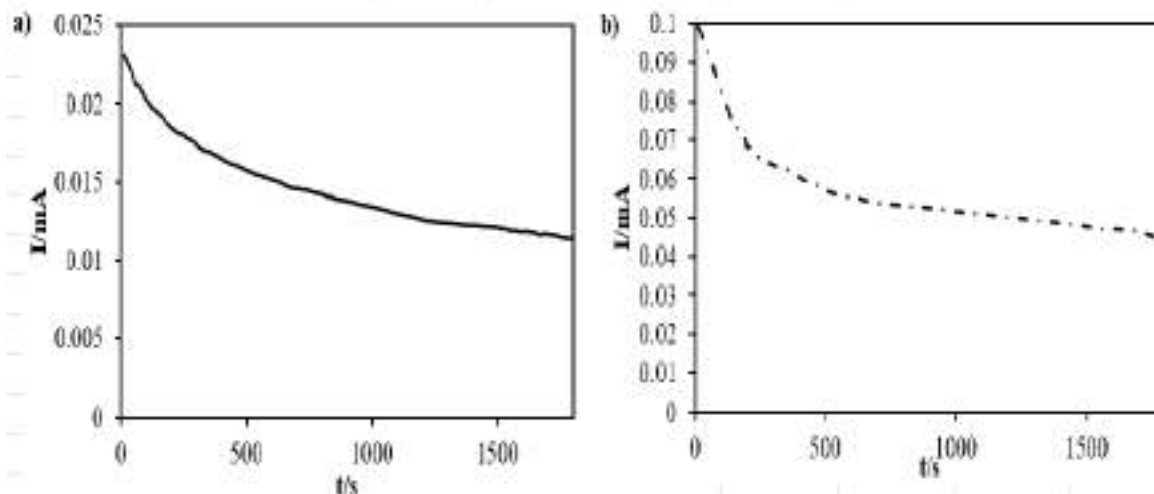


Figura 4. Curvas de estabilidad obtenidas para las CCM con tebuconazol a) 100 ppm y b) 1000 ppm.

Finalmente se proporcionan los resultados correspondientes a la degradación del tebuconazol en la Tabla 1, en comparación con estudios reportados.

Tabla I. Eficiencia de remoción de DQO.

Fungicida	% Remoción de DQO	Referencia
Tebuconazol 100 ppm	48	Este trabajo
Tebuconazol 1000 ppm	45	Este trabajo
p-nitrofenol	64.69	Liu et ál. [10]
p-nitrofenol	95	Zhao y Kong [19]
Piraclostrobina	93	Zhao y Kong [11]

Para ambas concentraciones se obtuvieron eficiencias menores al 50% de degradación, lo que resulta ser menor también a lo que se ha logrado con otros fungicidas, aunque nuevamente se hace énfasis en la existencia de múltiples factores que diferencian cada CCM. El tiempo de vida media del tebuconazol suele ser entre 40 a 610 días [24], por lo que el tiempo que la celda operó pudo haber consumido la fuente de carbono y los compuestos mencionados que componen el

fungicida aportan la DQO que no fue removida debido a que no pueden ser asimilados por los microorganismo debido a la complejidad del sustrato, por ser moderadamente tóxico, persistente y bioacumulativo [25] su biodegradación se dificulta.

Sin embargo, tanto el rendimiento energético como la eficiencia de degradación apuntan a que CCM a partir del fungicida tebuconazol es una opción viable para la generación energética de fuentes no fósiles. Se tiene una área de oportunidad para la mejora de las condiciones de operación.

4. CONCLUSIONES

La CCM con 100 ppm de tebuconazol presentó mejor aprovechamiento del sustrato obteniendo una DP_{\max} de 0.31 mW/m^2 y una i_{\max} de 1.82 mA/m^2 , así como E_{\max} a circuito abierto de 638 mV a las 132 horas. El ciclo de degradación para las celdas con ambas concentraciones fue de 21 días. De igual manera, en esta CCM se dio la degradación más eficiente con un 48%.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Laboratorio de Ingeniería Ambiental de la Unidad Profesional Interdisciplinaria de Ingeniería Campus Zacatecas (UPIIZ) del Instituto Politécnico Nacional y al Laboratorio de Electroquímica la Unidad Académica de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Zacatecas (UAZ), por todo el apoyo brindado en el desarrollo de este proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] Secretaría de Agricultura y Desarrollo Rural y Servicio Nacional de Sanidad, Inocuidad y Calidad Agroalimentaria, *Manual para el buen uso y manejo de plaguicidas en campo*, 1ª ed (2019).
- [2] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *Más gente, más alimentos, ¿peor agua? (Una revisión global de la contaminación del agua por la agricultura)*. (2018).
- [3] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *Plan de acción sobre resistencia a los antimicrobianos 2016-2020*. (2016).

- [4] Secretaría de Medio Ambiente y Recursos Naturales, *Producción de insecticidas y plaguicidas de la Encuesta Mensual de la Industria Manufacturera (Toneladas)*. SNIARN.(2021).
- [5] Nufarm. Hoja técnica Tebuconazole. Obtenido de Nufarm: Grow a better tomorrow. (2014).
- [6] F. J. Serrano, *Implementación de métodos cromatográficos para la determinación y cuantificación de pesticidas en Mora Castilla*, Universidad industrial de santander, facultad de ciencias, escuela de química. (2012).
- [7] J. M Castillo, J. Beguet, F. Martin-Laurent, E. Romero, *Multidisciplinary assessment of pesticide mitigation in soil amended with vermicomposted agroindustrial wastes*, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 304, pp. 379–387. (2016).
- [8] K. Oibilek, H. Onyeaka, E. L. Meyer, N. Nwokolo, *Microbial fuel cells, a renewable energy technology for bio-electricity generation: A mini-review*, *Electrochemistry Communications*, Vol. 125, 107003. (2021).
- [9] D. M. Revelo, N. H. Hurtado, J. O. Ruiz, *Celdas de combustible microbianas (CCM): Un reto para la remoción de materia orgánica y la generación de energía eléctrica*, *Información Tecnológica*, Vol. 24, pp. 7–8. (2013).
- [10] H. Liu, T.J. Hu, G.M. Zeng, X.Z. Yuan, J.J. Wu, Y. Shen, L. Yin, *Electricity generation using p-nitrophenol as substrate in microbial fuel cell*, *International Biodeterioration & Biodegradation*, Vol. 76, pp. 108-111. (2013).
- [11] H. Zhao, C-H. Kong, *Elimination of pyraclostrobin by simultaneous microbial degradation coupled with the Fenton process in microbial fuel cells and the microbial community*, *Bioresource Technology*, Vol. 258, pp. 227-233. (2018).
- [12] H. Zhao, Q. Zhang, *Performance of electro-Fenton process coupling with microbial fuel cell for simultaneous removal of herbicide mesotrione*, *Bioresource Technology*, Vol. 319. (2021).
- [13] Y. Zhao, Y. Ma, T. Li, Z. Dong, Y. Wang, *Modification of carbon felt anodes using double-oxidant HNO₃/H₂O₂ for application in microbial fuel cells*, *Royal Society of Chemistry*, Vol. 8, pp. 2059-2064. (2018).
- [14] ROTAM. *Ficha técnica Matiz® 250 CE*, Rotammexico. (2012a, 7 de julio).
- [15] L. López, *Curva de crecimiento bacteriano en la producción de proteínas recombinantes*. [presentación de diapositivas]. (2016).

- [16] L. Wang, D. Fan, W. Chen, *Control del crecimiento, desprendimiento y tamaño celular de bacterias en superficies de polietileno tereftalato*, *Scientific Reports*, Vol. 5. (2015).
- [17] B.E. Logan, *Exoelectrogenic bacteria that power microbial fuel cells*, *Nature Reviews Microbiología*, Vol. 7, pp. 375-381. (2009).
- [18] X. Cao, H-l. Song, C-y. Yu, L. Xian-ning, *Simultaneous degradation of toxic refractory organic pesticide and bioelectricity generation using a soil microbial fuel cell*, *Bioresource Technology*, Vol. 189, pp. 87-93. (2015).
- [19] H. Zhao, C-H. Kong, *Enhanced removal of p-nitrophenol in a microbial fuel cell after long-term operation and the catabolic versatility of its microbial community*, *Chemical Engineering Journal*, Vol. 339, pp. 424-431. (2018).
- [20] M. M. Aguilera, V. Ávila, N. A. Medellín, C. Carranza, A. Cardona, R. Ocampo, G. J. Labrada, S. M. Durón, *Ibuprofen degradation and energy generation in a microbial fuel cell using a bioanode fabricated from devil fish bone char*. *Journal of Environmental Science and Health, Part A Toxic/Hazardous Substances and Environmental Engineering*, Vol. 56, pp. 874- 885. (2021).
- [21] L. Huang, L. Gan, Q, Zhao, B. E. Logan, H. Lu, G. Chen, *Degradation of pentachlorophenol with the presence of fermentable and non-fermentable co-substrates in a microbial fuel cell*, *Bioresource Technology*, Vol. 102(19), pp. 8762-8768. (2011).
- [22] I. Gajda, J. Greenman, I. A. Ieropoulos, *Recent advancements in real-world microbial fuel cell applications*. *Current Opinion in Electrochemistry*, Vol. 11, pp. 78-83. (2018).
- [23] K. Rabaey, L. Angenent, U. Shroder, J. Keller, *Bioelectrochemical Systems: From extracellular electron transfer to biotechnological application*, IWA publishing. 1ed UK. (2010).
- [24] Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación, *Tebuconazole*. (2000).
http://www.fao.org/fileadmin/templates/agphome/documents/Pests_Pesticides/JMPR/Evaluation94/tebucona.pdf.
- [25] J. M. Castillo, L. Delgado, R. Núñez, R. Nogales, E. Romero, *Enhancing pesticide degradation using indigenous microorganisms isolated under high pesticide load in bioremediation systems with vermicomposts*, *Bioresource Technology*, Vol. 214, pp 234-241. (2016).

PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE ESTRUVITA Y REMOCIÓN SIMULTÁNEA DE CONTAMINANTES

K.B. Nájera Yerena¹, E. Rodríguez Núñez², V. Pérez Moreno², A.I. Cárdenas Robles^{2,3}

¹Universidad Tecnológica de Corregidora, Corregidora, Qro, México.

²CEACA-Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Qro, México.

³CONACYT- Facultad de Química, Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, Qro, México.

E-mail: cardenas.arely.i@gmail.com

RESUMEN

Este trabajo busca desarrollar y estudiar un sistema electroquímico para la producción de estruvita, así mismo se llevará a cabo una remoción simultánea de nitrógeno y fósforo como contaminantes en agua. Esto para resolver la problemática del agua contaminada, debido a que estos elementos químicos en grandes concentraciones provocan eutrofización, fenómeno en el que ocurre un crecimiento anormal de microorganismos y se genera una reducción del oxígeno. En la parte experimental para su desarrollo se utilizó una celda electroquímica de 7 x 5 x 6 cm, conformada por un ánodo de magnesio (AZNB31, 97% Mg) y un cátodo de acero inoxidable 316, ambas con un área de 10 cc^2 , de los cuales solo son sumergidos 8 cc^2 . Para la solución se utilizaron 150 mL de $cccc_4cc_3$ al 0.005, 0.05 y 0.25 M y NaCl 1 c/c como electrolito soporte, se aplicaron 4 intensidades de corriente 5, 45, 53 y 61 mA durante 360 min. Se evaluó la eficiencia de corriente en la remoción de nitrógeno y fósforo de cada una y gracias a los resultados se pudo concluir que la corriente ideal es de 53 mA, donde se obtuvo un porcentaje de remoción del 76.83% de fósforo y 78.96% de nitrógeno, y se obtuvieron 1.62975 g de estruvita.

Palabras Clave: Electroquímica, electrodos, estruvita, nitrógeno, fósforo.

1. INTRODUCCIÓN

El nitrógeno y fósforo en cuerpos de agua propician el desarrollo de plantas superficiales (eutrofización) y la disminución de la calidad del agua. Dentro de las técnicas de tratamiento de agua para la remoción de estos compuestos se encuentra la precipitación electroquímica de ambos nutrientes, formando así la estruvita, un mineral cristalino empleado en el sector agrícola como fertilizante [1].

La formación de estruvita ($CC_4CCCC_3 * 6C_2C$), es el resultado de un proceso electroquímico de la remoción de nitrógeno y fósforo, representa una fuente alterna de fósforo ante la presente demanda y escasez de este elemento como una forma viable para el tratamiento de aguas contaminadas con nitrógeno y fósforo [2]. Lo cual es importante ya que el fósforo puede actuar como un limitante en la productividad agrícola, esto gracias a que forma parte de las estructuras químicas indispensables para el correcto funcionamiento de las plantas [3].

Para su obtención ocurre un proceso electroquímico donde el CC_2 es liberado gracias a la energía proporcionada por la fuente de poder donde reacciona con el CC_2^{-} , haciendo que se forme $CCCCC_4$ durante las primeras 3 horas de este proceso, generando así, partículas cristalinas (nucleación), posteriormente el CC^+_4 reacciona con el compuesto $CCCCC_4$ y forma CC_4CCCCC_4 [4].

Las variables que determinan el rendimiento de la remoción del fósforo y nitrógeno son dos, el pH y la temperatura a la que se someten los electrodos y la solución de $CCCC_4CC_3$ [3].

En el caso de registrarse un aumento de pH se podrá observar una sobresaturación de estruvita mientras que un pH más ácido provoca que la formación de cristales disminuya y su formación se verá afectada [5].

Por otra parte, la temperatura afecta a las tasas relativas de difusión e integración superficial. En la difusión aumenta la temperatura mientras la concentración de estruvita va en aumento, esto ayuda a la formación de cristales, su tamaño y forma, así mismo se verá afectada su solubilidad como mineral [5].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Estudio voltamperométrico de la solución y el comportamiento del electrodo.

Se realizó un voltamperograma de barrido lineal con valores de potencial de -1.6 a 1.25 V a una velocidad de barrido de 1 mV/s en un potenciostato Autolab PGSTAT302N. Se utilizó una celda electroquímica de vidrio con forma cilíndrica de tres electrodos. Un electrodo auxiliar de platino, un electrodo de Ag | AgCl | KCl como electrodo de referencia y un electrodo de trabajo de magnesio (AZNB31, 97% Mg).

2.1.1. Preparación de electrodos para voltamperometría

Se pulió un electrodo de magnesio (AZNB31, 97% Mg) como electrodo de trabajo con polvo de diamante y un paño, se sonicó durante 5 min previo a cada uno para eliminar impurezas u óxido de los electrodos. Los electrodos de platino y de Ag | AgCl | KCl se enjuagaron con agua destilada antes y después de cada estudio voltamperométrico.

2.2. Sistema electroquímico para la producción de estruvita y degradación de contaminantes.

2.2.1. Sistema Electroquímico

La celda electroquímica requiere dos electrodos, un cátodo de acero inoxidable 316 y un ánodo de magnesio (AZNB31, 97% Mg), cada electrodo tiene una dimensión de 5 x 2 x 0.1 cm con un área sumergida de 8 cc^2 . Se trabajó con una celda de plástico duro con las dimensiones de 7 x 5 x 6 cm. La capacidad de la celda es de 210 mL y se trabajó con 150 mL de $cccc_4cc_3$ a tres concentraciones, 0.005, 0.05 y 0.25 M en un electrolito soporte a una concentración de 1 c/c de NaCl.

2.2.2. Preparación de los electrodos para la producción de estruvita y degradación de contaminantes.

Para las pruebas de remoción de nitrógeno y fósforo, se pulió un electrodo de acero inoxidable 316 como cátodo y un electrodo de magnesio (AZNB31, 97% Mg) como ánodo, ambos

con polvo de diamante y un paño, se sonicó durante 5 min previo a cada prueba para eliminar impurezas.

2.2.3. Pruebas de la intensidad de corriente para la remoción de nitrógeno y fósforo y formación de estruvita

Se seleccionaron cuatro intensidades de corriente 5, 45, 53 Y 61 mA. Se conectó a una fuente de poder aplicando un voltaje por cada experimento y duplicado con la solución de $CCCC_4CC_3$ a 0.05 M, detalladas en la Tabla I. Con ayuda de un multiparamétrico, cada 30 min se registró el pH, temperatura y conductividad eléctrica, y con un multímetro se midió la corriente.

Tabla I. Variables necesarios para determinar la corriente ideal para la remoción de nitrógeno y fósforo.

# de experimento	Intensidad de corriente aplicada (mA)	Concentración de NH^+ (M)	Distancia entre los electrodos (cm)
1	5	0.05	5
2	45	0.05	5
3	53	0.05	5
4	61	0.05	5

2.3. Determinaciones espectrofotométricas del nitrógeno y fósforo

2.3.1. Determinación espectrofotométrica de fosfatos (NMX-AA-029-SCFI-2001)

Al ser tres concentraciones de CC_2CC_4 se tomó 5 mL de cada concentración respectivamente (0.005, 0.05 y 0.25 M), se diluyó en 25 mL de la solución ácida (7.5 mL C_2CC_4 concentrado y 0.1 mL de CCC_3 , ambos de grado reactivo de marca Meyer), a esto se le agregó 50mL de molibdato de amonio a 0.02 M y 10 mL de la solución estaño-glicerol.

Se tomó 0.5 mL de la muestra recolectada y se adicionó 0.2 mL de la solución de molibdatos y 0.025 mL de la solución glicerol-estaño. Se dejó reposar 10 min para después elaborar una curva de calibración de 10 puntos, esto con un patrón primario de Cr_2O_7 grado reactivo J.T.Baker con intervalos equidistantes de 1×10^{-5} M en un espectrofotómetro uv-vis VE 5100UV Científica Vela Quin S. de R.L. de C.V. a 690 nm.

2.3.2. Determinación espectrofotométrica de nitrógeno en forma de amoníaco

Se preparó 1 mL de tartrato de sodio y potasio (sal de rochela). En un vaso precipitado de 10 mL se colocó 0.14 g de Cr en 1 mL de agua destilada, se adicionó 0.4 g de Cr_2 , todo a un grado reactivo J.T.Baker. A esta solución se adiciona 0.32 g de Cr_4 grado reactivo Golden Bell anteriormente disuelto en 1 mL de agua destilada para formar reactivo de Nessler.

Se tomó 0.5 mL de la muestra recolectada y se adicionaron 2 μL de la sal de rochela y 30 μL del reactivo de Nessler, se agitó con un vortex después de cada adición. Se dejó reposar 10 min y posteriormente se realizó una curva de calibración de 10 puntos con un patrón primario de Cr_2O_7 grado reactivo J.T.Baker, con intervalos equidistantes de 1×10^{-5} M en un espectrofotómetro uv-vis VE 5100UV Científica Vela Quin S. de R.L. de C.V. a 410 nm (Pacheco, 2018).

2.4. Pruebas experimentales de distancia y concentración para la remoción de nitrógeno y fósforo y formación de estruvita

Se realizaron 6 pruebas experimentales con la corriente de 53 mA como un parámetro constante, 2 distancias distintas de 3 y 5 cm entre cada electrodo y 3 concentraciones de Cr_4Cr_3 , que fue a 0.005, 0.05 y 0.25 M, para cada prueba, mostradas en la Tabla II.

Tabla II. Variables de estudio en el sistema electroquímico convencional.

# de experimento	Distancia entre los electrodos (cm)	Concentración de cloruros de NH_4^+ (M)
------------------	-------------------------------------	--

1	3	0.005
2	3	0.05
3	3	0.25
4	5	0.005
5	5	0.05
6	5	0.25

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio voltamperométrico de la solución $CCCC_4CC_3$

En la Figura 1 se presenta la voltamperometría lineal del electrodo A1 en la que se observó y analizó 3 zonas, la zona de burbujeo, en la cual se presentó la formación de burbujas a lo largo y ancho del área del electrodo de magnesio, este fenómeno se pudo observar en el voltaje -1.145 (zona marcada de color verde); la segunda zona es la de picado, en esta zona el electródo comienza a corroerse formando pequeños puntos o líneas negras, esto durante el voltaje de -0.522 (zona marcada con el color rojo), y por último la zona de pasivación donde se formó una capa pasivante de estruvita en el voltaje de -0.302 (zona azul).

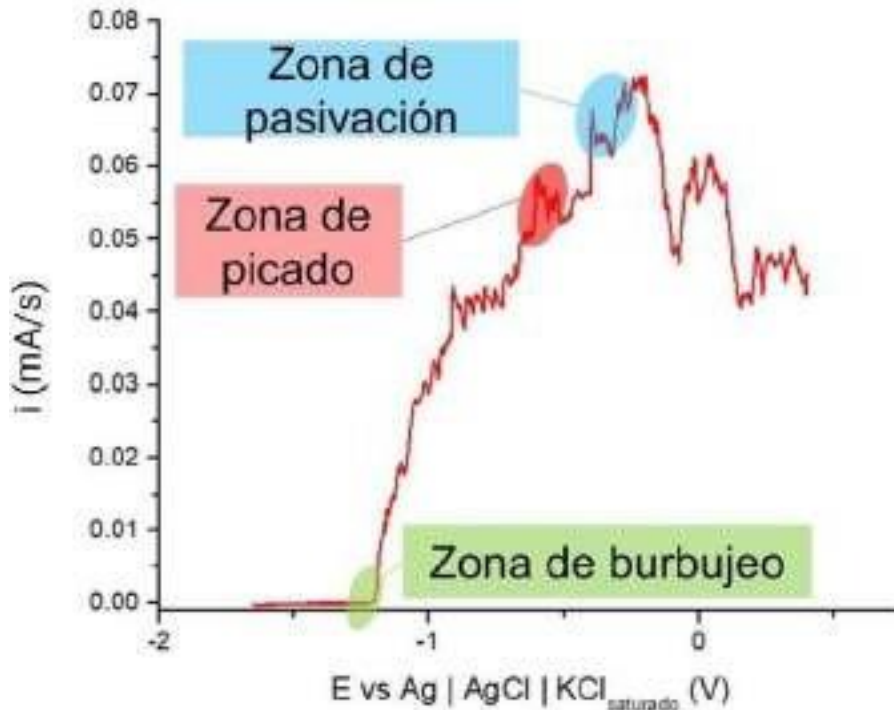


Figura 1. Voltamperometría lineal de una solución de $CCCC_4CC_3$. A una concentración de 0.05 M. Electrodo de trabajo de magnesio (AZNB31, 97% Mg). Electrodo auxiliar de platino. Electrodo de referencia Ag | AgCl | KCl.

Estos resultados concuerdan con el trabajo de investigación de Hung y Udert del 2013, en su investigación reportaron 4 voltajes diferentes y 3 de ellos coinciden con las zonas estudiadas de nuestra concentración sintética de $CCCC_4CC_3$ que corresponden a su muestra de orina. Los voltajes reportados en su investigación fueron de -1.2, -0.8, -0.6 y -0.2 V.

3.2. Estudio de las intensidades de corriente en la remoción de fósforo y nitrógeno

A partir de los resultados arrojados en la voltamperometría lineal se determinaron 4 corrientes diferentes, 5 mA, 45 mA, 53 mA y 61 mA, esto en un rango de tiempo de 360 min, Figuras 2 y 3. Lo que podemos observar es el rendimiento del nitrógeno y fósforo donde se aprecia en ambas figuras un mayor rendimiento en la corriente de 61 mA.

Sin embargo la cantidad de energía requerida a lo largo de los 360 min no es la óptima pues, en el porcentaje de remoción de nitrógeno en el minuto 240 (4 horas), se aprecia un mayor porcentaje

de remoción. En cuanto a la Figura 3, el porcentaje de remoción de fósforo es mayor en la de 61 mA y la corriente de 45 y 53 mA es similar entre sí.

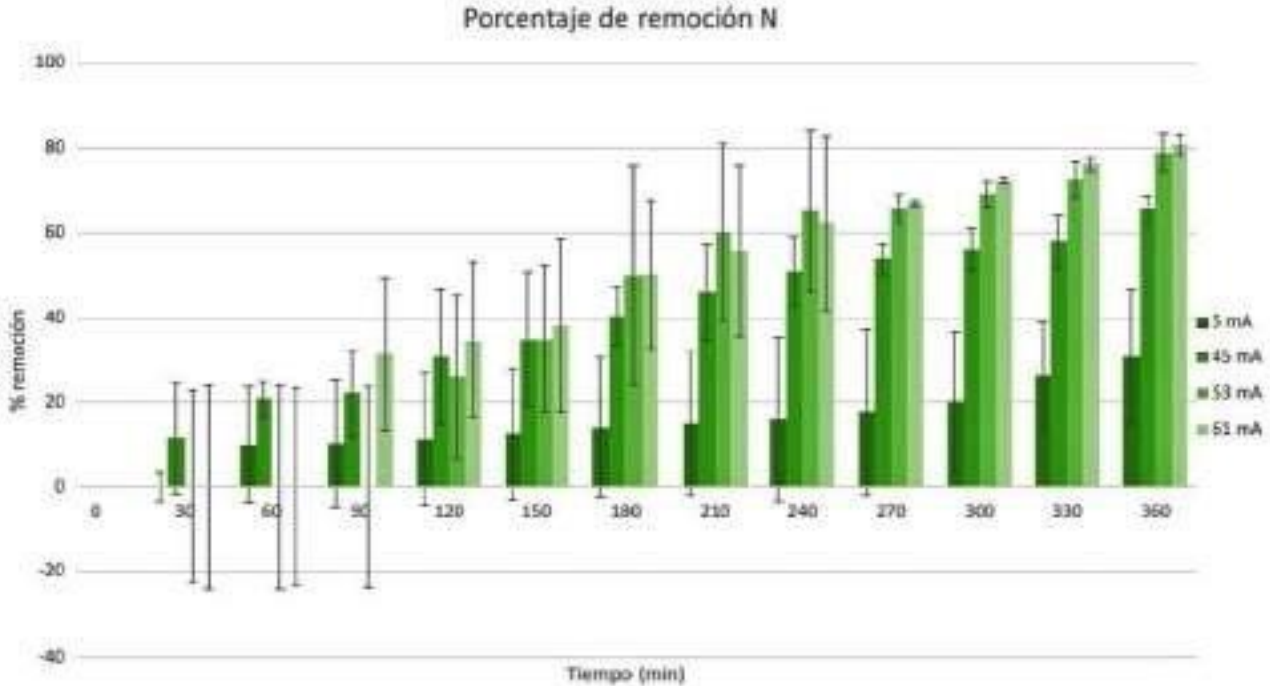


Figura 2. Porcentaje de remoción de nitrógeno.

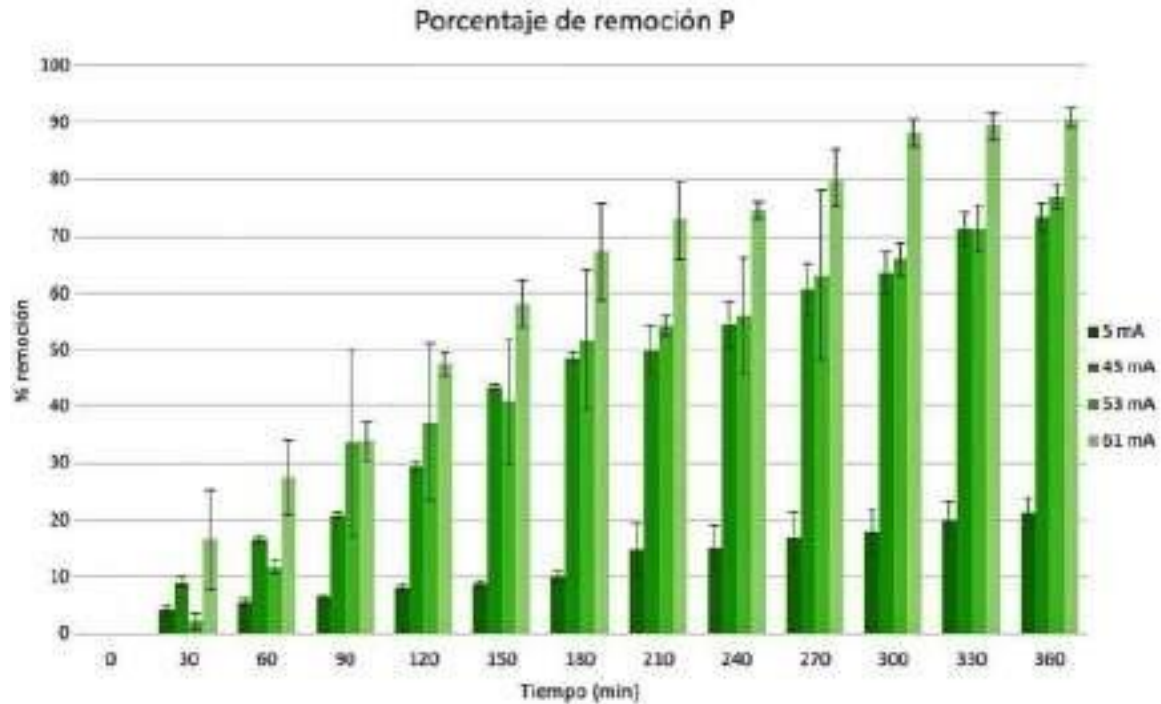


Figura 3. Porcentaje de remoción de fósforo.

3.3. Estudio entre la distancia de los electrodos y la concentración del compuesto

Se determinó que la intensidad de corriente ideal es la de 53 mA, ya que se obtuvo un mayor rendimiento en fósforo y nitrógeno en un menor tiempo, lo que a su vez reduce los gastos de energía. Gracias a esto se aplicaron 53 mA como un parámetro constante y se estudiaron 2 parámetros más, la concentración de cloruros de cc^+ (0.005, 0.05 y 0.25 M) y la distancia entre los electrodos (3 y 5 cm). En las Figuras 4 y 5 muestran de manera más explícita los resultados de la remoción de nitrógeno y fósforo de las 6 pruebas.

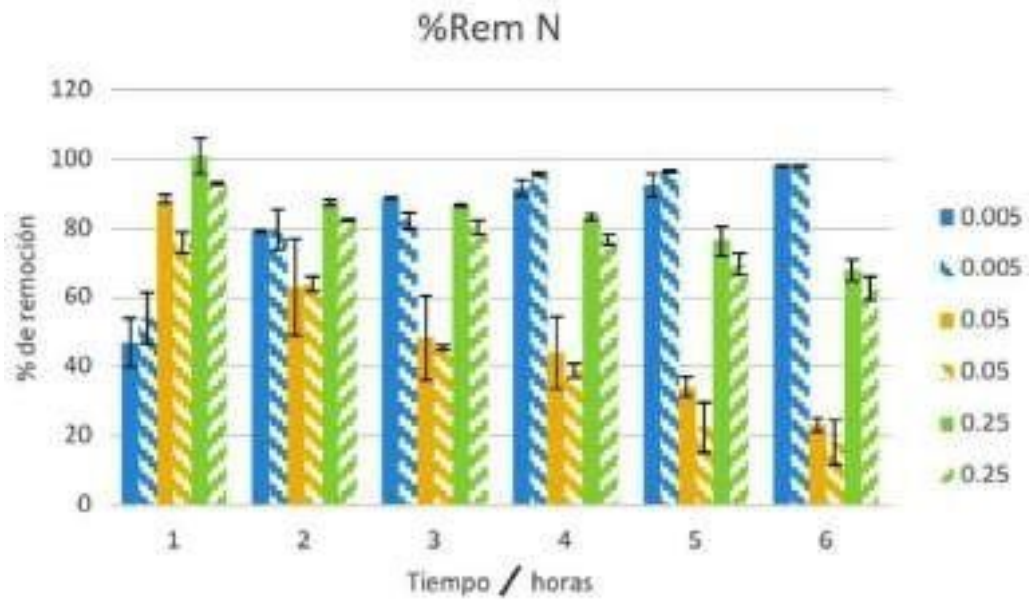


Figura 4. Porcentaje de remoción de nitrógeno con 3 concentraciones y 2 distancias. Las barras rellenas pertenecen a la distancia 5 cm; las barras rayadas pertenecen a la distancia de 3 cm.

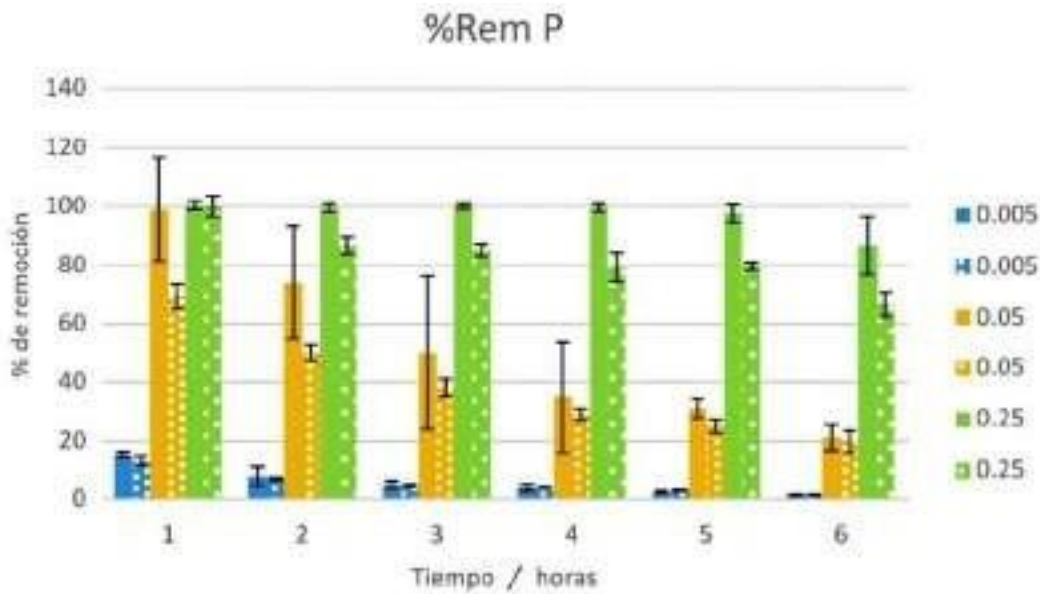


Figura 5. Porcentaje de remoción de fósforo con 3 concentraciones y 2 distancias. Las barras rellenas pertenecen a la distancia 5 cm; las barras rayadas pertenecen a la distancia de 3 cm.

En la Tabla II se muestra de una forma más simplificada los valores promedio de la distancia de 3 y 5 cm de valores como remoción de fósforo y nitrógeno pH, peso perdido del electrodo y la estruvita obtenida.

Tabla II. Resultados de las distintas concentraciones de la solución de $CCCC_4CC_3$ con una intensidad de corriente de 63 mA.

i (mA)	% de remoción		pH	MPE (g)	Estruvita (g)
	N	P			
0.005	98.16	1.6	12.12	0.17	0.68
0.05	79.37	79.56	12.37	0.15	1.53
0.25	65.25	76.64	9.92	0.08	1.54

MPE: Masa de electrodo perdido.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo pudimos observar que el método electroquímico propuesto removió eficientemente el nitrógeno y fósforo en aguas contaminadas, con una corriente ideal de 53 mA donde se determinó que la remoción de fósforo fue del 76.85% y la del nitrógeno del 78.96%, así mismo las pruebas experimentales respaldan que se genera una producción de estruvita a lo largo del proceso dando así un valor agregado al proyecto.

981

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud apor el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto Producción electroquímica de estruvita y remoción simultánea de contaminantes.

6. REFERENCIAS

[1] K. P. Fattah, F. J. Chowdhury, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 10, 19 (2015).

Ticona Flores, Juan Carlos. "Tratamiento electroquímico de aguas residuales procedentes del Camal Municipal de Anta, Cusco-2021." (2021).

[2] T. Zhang, R. Jiang, Y. Deng, *Physico-Chemical Wastewater Treatment and Resource Recovery*, 1, 135 (2017).

[3] Gómez-Biedma, S., E. Soria, and M. Vivó, *Análisis electroquímico*, Pg. 18-27 51.1, *Revista de Diagnóstico Biológico* (2002).

[4] A. Hug, K. M. Udert, *Water research*, 49, 289 (2013).

[5] J. I. Pacheco, O. E. Ramos, *Universidad Mayor de San Andrés*, 117, Bolivia (2018).

[6] NMX-AA-029-SCFI-2001. *Determinación de fósforo total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Disponible en:

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166773/NMX-AA-029-SCFI-2001.pdf>.

[7] NMX-AA-072-SCFI-2001. *Determinación de dureza total en aguas naturales, residuales y residuales tratadas*. Disponible en:

<https://www.gob.mx/cms/uploads/attachment/file/166788/NMX-AA-072-SCFI-2001.pdf>.

APLICACIÓN DE UN PROCESO DE ELECTROCOAGULACIÓN PARA EL TRATAMIENTO DE EFLUENTES DE LA INDUSTRIA AZUCARERA

L.A. Estévez Sánchez¹, J.A. Cobos Murcia², V.E. Reyes Cruz², N. Gutiérrez Casiano³,
E. Hernández Aguilar^{3*}

¹Universidad Veracruzana, Maestría en Manejo y Explotación de los Agrosistemas de la Caña de Azúcar, Carretera Peñuela-Amatlán Km 177, 94500, Córdoba, Ver.

²Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales ICBI-UAEH Carr. Pachuca-Tulancingo km. 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Hgo.

³Universidad Veracruzana, Facultad de Ciencias Químicas Orizaba, Ote. 6 núm. 1009, Rafael Alvarado, 94340, Orizaba, Ver.

E-mail: eduhernandez@uv.mx

RESUMEN

En México, el sector agroindustrial es variado debido a su gran biodiversidad para la producción de diversos insumos siendo la industria azucarera de las más importantes no solo a nivel nacional, ya que también a nivel mundial México es el 7mo. productor de azúcar. Sin embargo, la industria azucarera en México demanda el 52% del agua utilizada a nivel nacional en el sector industrial, siendo por consiguiente la que mayor volumen de aguas residuales genera. Es por ello que la presente investigación muestra un proceso de electrocoagulación aplicado a las aguas residuales de la industria azucarera con el fin de evaluar los porcentajes de remoción para los algunos parámetros de calidad del agua como DQO, turbidez, sólidos totales, sólidos suspendidos y sólidos disueltos, bajo diferentes condiciones de operación siendo los factores el tiempo de residencia hidráulica (TRH) y la intensidad de corriente. Los resultados obtenidos mostraron una remoción de DQO del 69% mientras que para turbidez se obtuvo un 78%, además, para los sólidos totales se obtuvo un 60% a la vez que los sólidos suspendidos mostraron un 94% y finalmente los sólidos disueltos mostraron un 55% de remoción. Las tasas de remoción fueron obtenidas con un TRH de 120 min y una intensidad de corriente de 1.5 Amperes en un volumen de 20 L en un reactor Imhoff en modo de operación continuo con electrodos de aluminio.

Palabras Clave: Electrocoagulación, Electroquímica, Contaminación, Tratamiento.

1. INTRODUCCIÓN

El sector agroindustrial en Mexico forma parte fundamental del desarrollo económico del país, siendo que este aporta el 3.9% del PIB total del sector agrícola y este aumento en 1% en el primer semestre de 2022 siendo la caña de azúcar uno de los principales con una aportación del 2.3% [7]

El sector de la industria azucarera es relevante no solo a nivel nacional, sino también a nivel mundial ya que en 2022 México se colocó como el 7mo. productor más importante. Sin embargo un análisis realizado por CONADESUCA demostró que esta misma industria demanda el 52% del volumen de agua total a nivel nacional para uso industrial, con lo que la generación de aguas residuales también genera grandes volúmenes produciendo entre 15 a 25 L/s de estas mismas, las cuales raramente reciben procesos de saneamiento para la remoción de los contaminantes presentes en ellas generando no solo contaminación de la misma agua sino también de suelos [8].

La electrocoagulación es un proceso electroquímico que ha sido aplicado en diversos tipos de aguas residuales con diferentes características provenientes de diferentes industrias que van desde las farmacéuticas hasta las de la minería e incluso las aguas residuales urbanas, teniendo en la mayoría de los casos resultados favorables, por lo que este proceso ha demostrado no solo su eficiencia sino también su versatilidad tanto para el tratamiento de diversas aguas residuales así como su facilidad de implementación en diversos reactores y con diferentes materiales para los electrodos, por lo que aplicarlo en las agroindustrias puede ser una opción viable como un sistema de tratamiento primario [6].

Debido a que la industria azucarera no ha mejorado sus procesos productivos ni de tratamiento, sus aguas residuales representan un área de oportunidad que debe ser atendida para mejorar la calidad del medio ambiente además de cumplir con la legislación ambiental vigente, la cual acaba de ser renovada en el 2021 y entrará en vigor en abril de 2023 con un esquema más estricto a la hora de evaluar las características de calidad del agua, con lo que buscar procesos capaces de llegar a esos niveles máximos permisibles para los parámetros de calidad y que además sean de fácil aplicación abren la puerta a los procesos electroquímicos y en especial al proceso de electrocoagulación debido a su versatilidad, su fácil aplicación y adaptación aunado a los resultados que han sido encontrados en otras investigaciones [12].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Sistema electroquímico intensidad

Se utilizó un reactor Imhoff con capacidad de 20 L fabricado en cristal y acrílico con medidas de 67 cm de largo, 21 cm de ancho y 20 cm de alto. El sistema fue conectado en una configuración monopolar en paralelo utilizando electrodos de aluminio. Los electrodos fueron placas con medidas de 10 x 15 cm para 9 electrodos y 6 electrodos de 6 x 15 cm, esto debido a las formas de la estructura interna del reactor Imhoff. La fuente de poder empleada fue de la marca Power Supply modelo QW-MS-305D.

2.2. Caracterización, muestreo y análisis del agua residual

La toma de muestras se realizó en la salida de proceso del ingenio “El potrero” ubicado en la zona centro del estado de Veracruz, tal y como se especifica en la NMX-AA- 003-1980; “Aguas residuales muestreo”. Por su parte la caracterización de los parámetros de calidad del agua evaluados son los mismos que se emplean para el análisis de las muestras, por lo que en la tabla I, se muestran los parámetros evaluados y su respectiva técnica de determinación.

985

Tabla I. Parámetros y normatividad aplicable para la caracterización y análisis de muestras de agua residual

Parámetro	Norma Mexicana
DQO	NMX-AA-030/2-SCFI-2011
Turbidez	NMX-AA-038-SCFI-2001
Sólidos totales	NMX-AA-034-SCFI-2015
Sólidos suspendidos	NMX-AA-034-SCFI-2015
Sólidos disueltos	NMX-AA-034-SCFI-2015

2.3. Diseño experimental

Se realizó un diseño experimental 3^2 para la realización de los tratamientos, siendo los factores estudiados la intensidad de corriente y el tiempo de retención hidráulico (TRH) para lo

cual se evaluaron 3 niveles para cada factor siendo que para la intensidad de corriente se evaluaron los niveles de 1.5, 2.5 y 5 Amperios mientras que para el TRH los niveles evaluados fueron 90, 120 y 150 min. Los resultados de los tratamientos fueron realizados por duplicado y sometidos a un análisis de regresión factorial para determinar la varianza así como la significancia o la no significancia de los factores además de sus interacciones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización, muestreo y análisis del agua residual

La tabla II muestra los resultados de la caracterización del agua residual del ingenio azucarero, la cual debido al volumen de cada muestra analizada por tratamiento requirió de 3 muestreos. Sin embargo con el fin de homogenizar los datos, se realizó el mismo experimento con el mismo numero de tratamientos a diferentes concentraciones para tener una muestra control y con ello se logro determinar que el porcentaje de remoción es independiente de la concentración de la muestra, por lo que los resultados son presentados en porcentaje de remoción.

Se puede observar que para el muestreo 1 y 2, las características del agua residual fueron muy similares en variables como la DQO, turbidez y sólidos suspendidos y estos mismos muestreos tuvieron variaciones para los parámetros de sólidos totales y disueltos lo cual puede deberse a las características del momento del muestreo que estén ocurriendo en el proceso, esto se denota mucho más en el tercer muestreo el cual difiere de los 2 primeros debido a que el proceso en el momento de la descarga también estaba descargando agua de torres de enfriamiento lo cual diluye la concentración de la muestra sumado a que fue realizado en temporada de lluvias y al estar expuesto en un canal abierto también influye diluyendo la muestra original. Sin embargo, se puede observar que los valores de descarga del ingenio exceden los límites máximos permisibles que estipula la norma, recordando que esta norma (NOM-001-SEMARNAT-2021) fue actualizada en 2021 y entrará en vigor en abril de 2023 por lo que es importante actualizar y buscar mejores procesos de tratamiento de agua residual. Por la parte de DQO el límite máximo permisible es de 210 mg L^{-1} en valor inmediato de lectura, mientras que el promedio mensual no debe exceder los 150 mg L^{-1} . Para los sólidos totales y suspendidos el valor máximo permitido es de solo 210 mg L^{-1} y el valor de la turbidez está estipulado en un margen que no debe ser superior

a los 5 NTU, con lo que se observó que el agua residual analizada esta por encima de los límites hasta 10 veces el valor permitido por la norma.

Tabla II. Resultados de la caracterización del agua residual obtenida del ingenio azucarero

Parámetro	Unidades	Muestreo 1	Muestreo 2	Muestreo 3	Promedio	Desv. Estandar
DQO	mg L ⁻¹	5950	5500	1960	4470	2185
Turbidez	NTU	109	110	92	104	10
Sólidos totales	mg L ⁻¹	3435	4490	2380	3435	1055
Sólidos suspendidos	mg L ⁻¹	1010	910	1110	1010	100
Sólidos disueltos	mg L ⁻¹	2325	3380	1270	2325	1055

3.2. Cinéticas de remoción de DQO

En la figura 1 se muestran las cinéticas de remoción de DQO siendo la figura 1 (A) los tratamientos con una intensidad de corriente de 1.5 Amperios observando que el máximo obtenido fue de 69% con un TRH de 120 min aunque el valor máximo se obtuvo a los 60 min, mientras que cuando se aplicó un TRH de 90 min el maimo observado fue de 26% y con un tiempo de 120 min se alcanzó un 58% de remoción. Por otra parte la figura 1 (B) muestra la aplicación de una intensidad de corriente de 2.5 Amperios, en la cual el máximo obtenido fue conun TRH de 120 min alcanzando el valor máximo a los 30 min, mientras que con un TRH de 90 min el máximo fue de 10% y finalmente con un TRH de 150 min se obtuvo un 15% denotando que la disminución del porcentaje pueden deberse a la pasivación de los electrodos provocando en consecuencia que el luminio no logre disolverse en el medio acuosos de manera eficiente. Finalmente la figura 1 (C), nos muestra los tratamientos realizados con una intensidad de corriente de 5 Amperios en el cual se observó una remoción máxima de 36% con un TRH de 120min mientras que el valor obtendio con un TRH de 90 min fue de 14% y finalmente con un TRH de 150 min se logró un 35%. Los resultados obtenidos pueden ser comparados con los obtenidos por Sahu [2] quien obtuvo un 90% de remoción de DQO utilizando agua residual de un ingenio azucarero, agregando un electrolito de soporte de NaCl lo cuál ayuda a reducir la resitencia de la

solución, además de que la muestra fue sometida a pH de 7. Los resultados obtenidos de la DQO al ser sometidos al análisis estadístico mostraron que la intensidad de corriente con un valor $p=0.001$ y el TRH con un valor $p=0.003$ son significativos para la remoción de esta variable mientras que la interacción de ambos no lo fue siendo el valor “p” de la interacción de los factores de $p=0.146$.

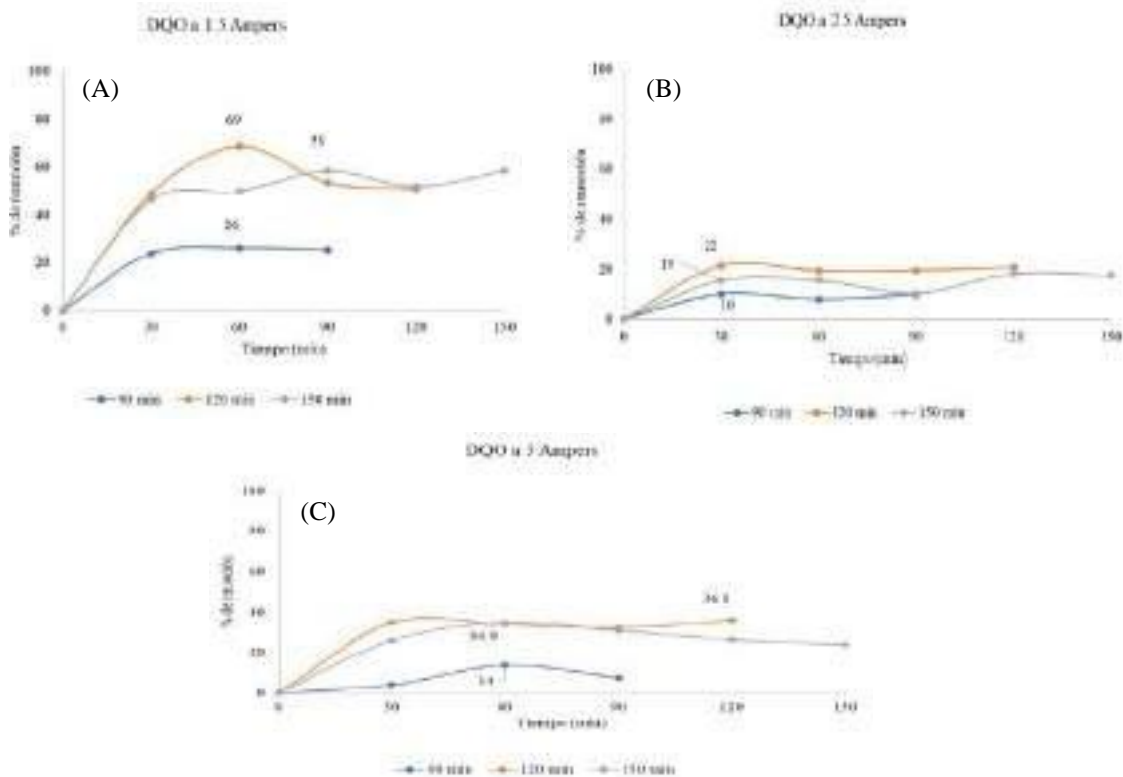


Figura 1. Cinéticas de remoción de DQO con (A): 1.5 Amperios, (B): 2.5 Amperios y (C); 5 Amperios

3.3. Cinéticas de remoción de turbidez

En la figura 2, se presentan las cinéticas de remoción de la turbidez con base en los factores estudiados. La figura 2 (A) muestra los diferentes TRH siendo el de 120 min con el que se obtuvo la máxima remoción siendo del 78% mientras que con un TRH de 150 min se obtuvo un 75% y finalmente con un TRH de 90 min se obtuvo un 69%. Por su parte, en la figura 2 (B) se aplicó una intensidad de corriente de 2.5 Amperios y se obtuvo un máximo de remoción de 67% de turbidez con un TRH de 150 min mientras que con un TRH de 90 min el máximo fue de 51%, muy similar al de 120 min el cual fue de 53%. Por último, la figura 2 (C) muestra la remoción al aplicar una intensidad de corriente de 5 Amperios, obteniendo un 81% de remoción al aplicar un

TRH de 150 min, observando también que con un TRH de 90 min se obtuvo un 65% no muy lejano al 62% que se obtuvo con un TRH de 120 min. Los resultados obtenidos en esta investigación pueden ser comparados con Marol [9] quien obtuvo una remoción del 90% de turbidez, sin embargo cabe mencionar que el volumen tratado por Marol fue de 1 L mientras que la presente investigación fue de 20 L por lo que debido al volumen pudo verse reducida la remoción de la turbidez, además, Marol obtuvo sus máximos de remoción en 75 min controlando el pH a 7 y utilizando un sistema de control de potencial en lugar de intensidad de corriente como la presente investigación. Finalmente el análisis estadístico permitió determinar que la intensidad de corriente fue significativa para la remoción de turbidez teniendo un valor $p=0.031$ mientras que el TRH tuvo un valor $p=0.154$ no siendo significativo a la vez que tampoco lo fue la interacción de ambos factores que obtuvo un valor $p=0.623$.

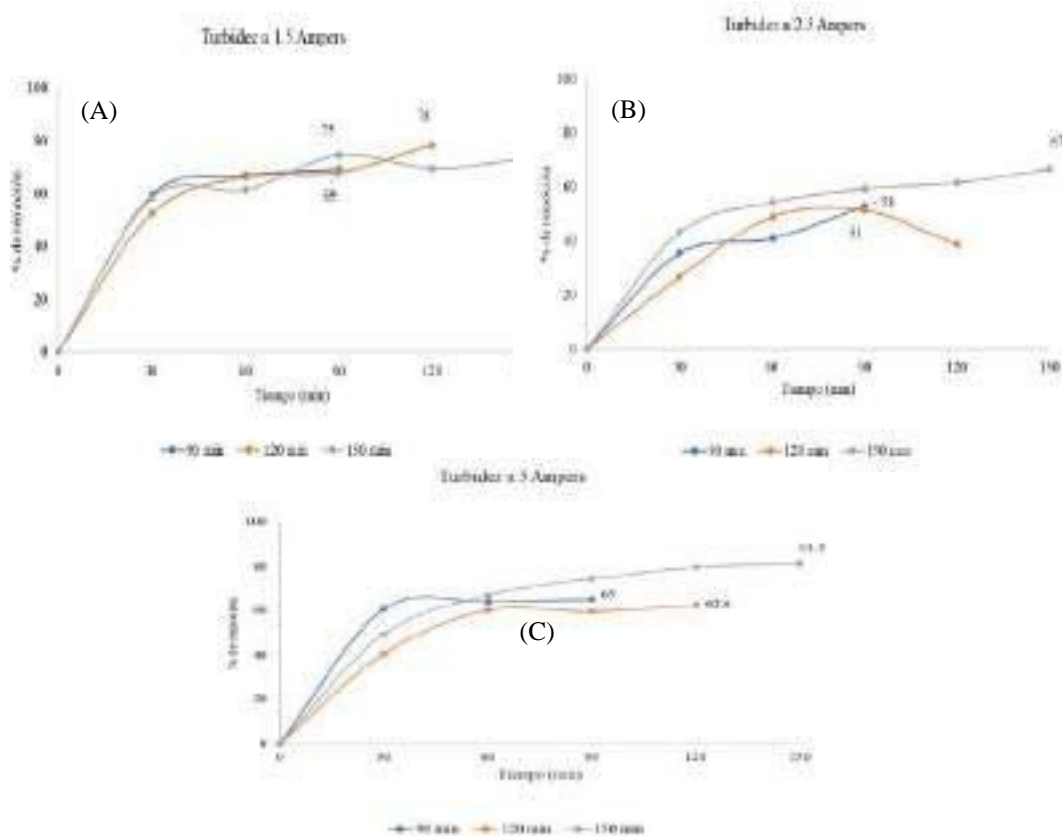


Figura 2. Cinéticas de remoción de Turbidez con (A): 1.5 Amperios, (B): 2.5 Amperios y (C): 5 Amperios

3.4. Cinéticas de remoción de sólidos totales

En el caso de los sólidos totales, podemos observar su comportamiento en la Figura 3, siendo la figura 3 (A) los tratamientos realizados a 1.5 Amperios donde se pudo observar una remoción máxima del 49% con un TRH de 120 min aunque el punto máximo se obtuvo solo a los 30 min, muy similar al TRH de 90 min el cual tuvo un 42% de remoción notándose también su máximo a los 30 min de tratamiento. Para cuando se empleó el TRH de 150 min se logró un 48% de remoción de los sólidos totales. Posteriormente, la figura 3 (B) muestra los resultados de la cinética de remoción cuando se aplicó una intensidad de corriente de 2.5 Amperes en la cuál, se obtuvo un máximo de 42% de remoción utilizando un TRH de 120 min. Al aplicar 2.5 Amperios se pudo observar una diferencia significativa en la remoción siendo que al utilizar un TRH de 90 min se obtuvo un 12% como máximo mientras que al emplear el proceso durante 150 min se obtuvo un 24% de remoción. Finalmente, cuando se aplicó una densidad de corriente de 5 Amperios se logró el máximo de remoción de todos los tratamientos siendo aquel en el que se llevó a cabo el proceso con un TRH de 120 min alcanzando un máximo de 60% a los 30 min, mientras que al emplear un TRH de 90 min se obtuvo un 38% y a su vez se obtuvo un 45% con 150 min. Comparando los resultados de esta investigación con los obtenidos por Managón [10], el obtuvo un 45% de remoción de este tipo de sólidos, sin embargo dada la naturaleza de su muestra los resultados que obtuvo fueron a pH de 9.5. Aunado a esto cabe resaltar que los sólidos totales están compuestos por una parte suspendida y una parte disuelta generando que en muchas de las ocasiones la parte soluble no pueda ser removida en primera instancia por un proceso como la electrocoagulación, dando como resultado que la cantidad de sólidos totales removidos sea en promedio del 50% aunque hay excepciones dependiendo de la naturaleza de la muestra o de si se aplican electrolitos de soporte u otro tipo de reactivos a la reacción que favorezcan la remoción de los mismos.

Finalmente también se observó con base en el análisis estadístico que la intensidad de corriente es un factor significativo para la remoción de los sólidos totales, teniendo un valor $p=0.001$ de igual forma que el TRH, el cual tuvo un valor $p=0.006$. Sin embargo el análisis indica que la interacción de ambos factores no es significativo de manera conjugada dado que la interacción de los factores posee un valor $p=0.151$.

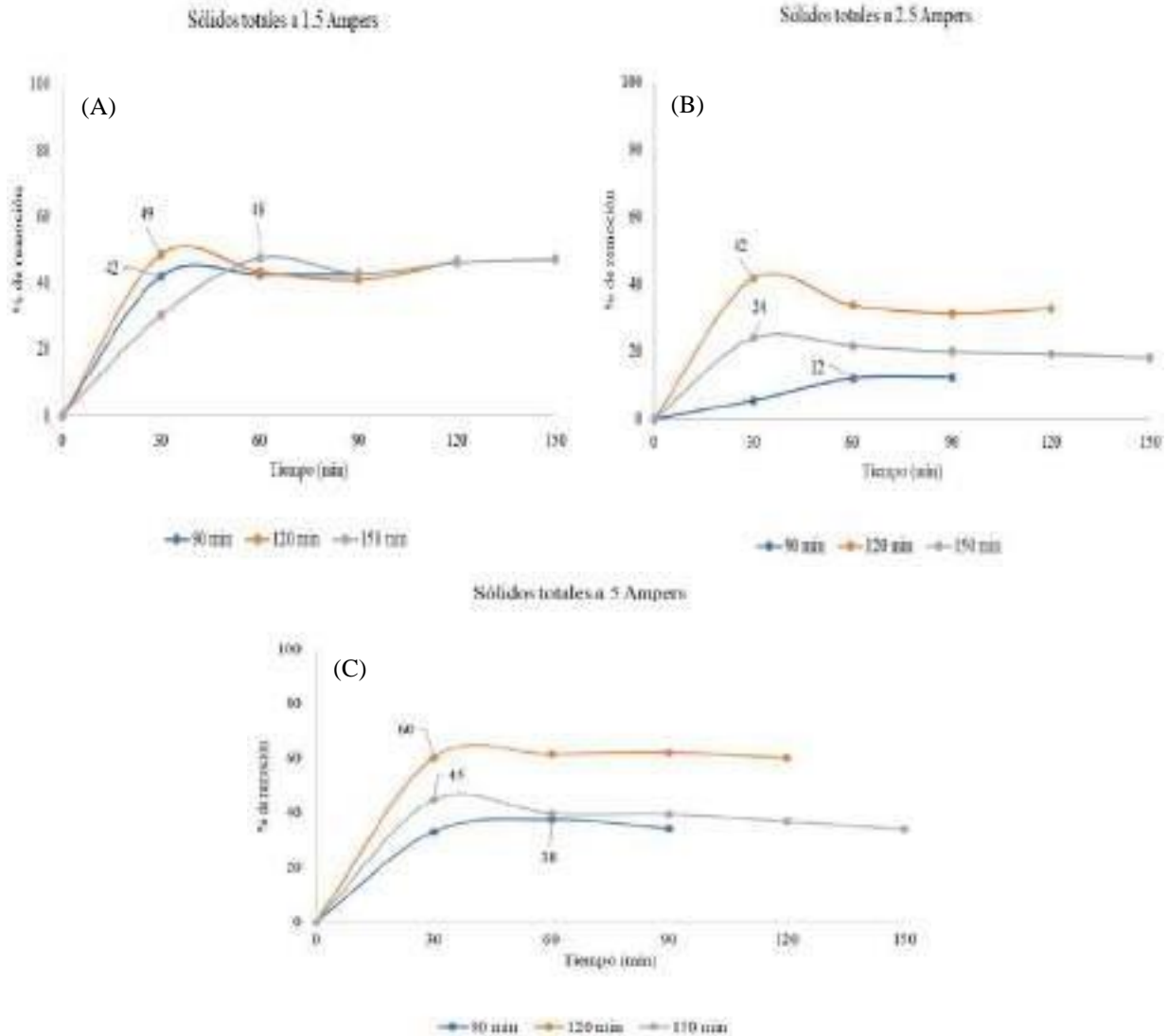


Figura 3. Cinéticas de remoción de Sólidos totales con (A): 1.5 Amperios, (B): 2.5 Amperios y (C); 5 Amperios

3.5. Cinéticas de remoción de sólidos suspendidos

En la figura 4, se puede observar a la figura 4 (A), la cual corresponde a la aplicación de una intensidad de corriente de 1.5 Amperios mostrando un máximo de remoción del 70% con un TRH de 150 min, sin embargo también se pudo observar que al utilizar un menor tiempo se puede alcanzar el 69% de remoción, esto con un TRH de 90 min alcanzando ese 69% en un intervalo de 30 min. También se pudo observar que al llevar a cabo el proceso con un TRH de 120 min el máximo de remoción fue del 60%. Por otra parte la figura 4 (B), muestra las cinéticas

cuando se aplicó una intensidad de corriente de 2.5 Amperios siendo el máximo de remoción del 82% con un TRH de 120 min notando que el valor máximo se obtuvo en el intervalo de tiempo de 30 min, mientras que al utilizar un TRH de 90 min se obtuvo un máximo de remoción del 20% y finalmente al utilizar un TRH de 150 min se obtuvo un máximo de remoción del 74%. Por último, la figura 4 (C) presenta las cinéticas de remoción cuando se aplicó una intensidad de corriente de 5 Amperios, observándose que el máximo de remoción encontrado fue del 94% de los sólidos suspendidos con un TRH de 120 min aunque el valor máximo se obtuvo a los 30 min, un resultado similar al obtenido con el TRH de 90 min el cuál obtuvo una remoción del 91% pero en el intervalo de tiempo de los 60 min, mientras que el TRH de 150 min mostró una remoción del 83% aunque este también lo hizo en el intervalo de tiempo de 30 min.

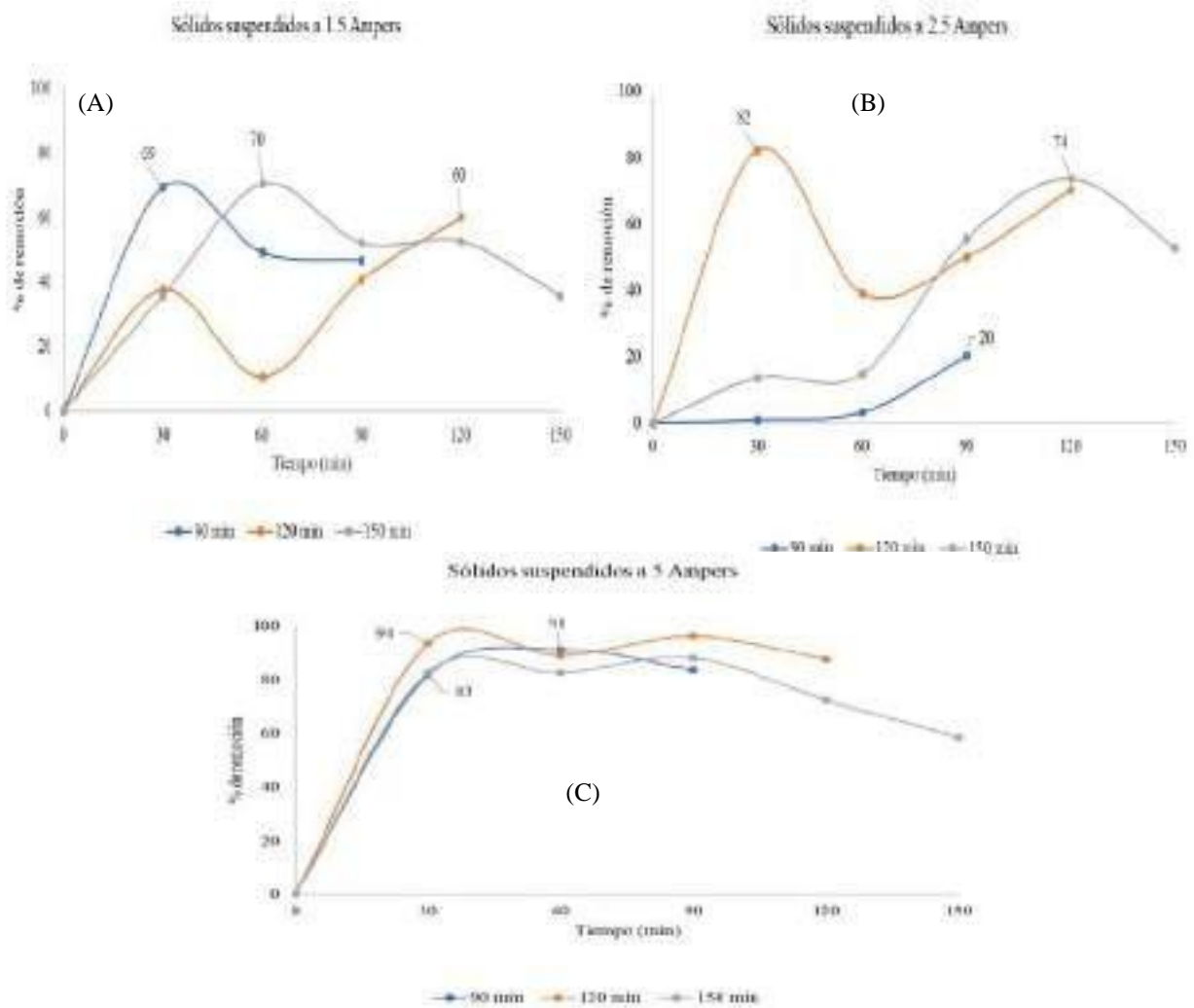


Figura 4. Cinéticas de remoción de Sólidos suspendidos con (A): 1.5 Amperios, (B): 2.5 Amperios y (C); 5 Amperios

Los resultados obtenidos para este tipo de sólidos, también han sido estudiados por Managón [10] quien obtuvo un 98% de remoción de sólidos suspendidos utilizando una intensidad de corriente de 1.8 Amperios en un volumen de 1 L de agua residual, con lo que la intensidad de corriente utilizada por Managón fue menor, considerando que la presente investigación utilizó un volumen de 20 L, lo cual puede representar una mayor necesidad de intensidad de corriente para tratar un volumen mayor con el fin de obtener un resultado de remoción similar, recordando que el resultado obtenido máximo fue de 94%, siendo este muy similar al obtenido por Managón pero con una intensidad de corriente de 5 Amperios. Finalmente, el análisis estadístico mostró que ambos factores fueron significativos para la remoción de sólidos suspendidos siendo que la intensidad de corriente obtuvo un valor $p=0.003$ mientras que el TRH obtuvo un valor $p=0.038$, además, el análisis de la interacción de los factores también mostró ser significativa para la remoción de los sólidos suspendidos siendo que la interacción de los factores obtuvo un valor $p=0.023$.

3.6. Cinéticas de remoción de sólidos disueltos

Por último, la figura 5 presenta las remociones obtenidas de los sólidos disueltos a diferentes tiempos y densidades de corriente, siendo la figura 5 (A) las cinéticas de remoción cuando se aplicó una intensidad de corriente de 1.5 Amperios, en la cual se observó que con un TRH de 120 min se obtuvo el máximo de remoción, siendo este de 55% mientras que con un TRH de 150 min se obtuvo un 50% de remoción, y al utilizar un TRH de 90 min se obtuvo un 37% de remoción de sólidos disueltos. A su vez, la figura 5 (B), muestra las cinéticas de remoción cuando se aplicó una intensidad de corriente de 2.5 Amperios, en la cual se obtuvo una remoción del 30% utilizando un TRH de 90 min, mientras que al utilizar un TRH de 120 min se alcanzó un 35% de remoción, y el valor más bajo obtenido se reportó cuando se utilizó un TRH de 150 min. Por otra parte la figura 5 (C), muestra las cinéticas cuando se aplicó una intensidad de corriente de 5 Amperios, siendo el TRH de 120 min con el que se obtuvo el máximo de remoción obteniendo un 37%, pero cuando se aplicó un TRH de 150 y 90 min, se obtuvo un 11% y un 6% respectivamente, lo cual puede ser atribuido a la sobresaturación de especies de hidróxido de aluminio (Al(OH)) o la pasivación de los electrodos lo cual genera que no exista una conversión del material del electrodo hacia la solución en fase acuosa, por lo que dichos fenómenos pueden

verse promovidos debido a la intensidad de corriente empleada. Sin embargo, Sahu [5] reportó un 31% de remoción de sólidos disueltos, estando incluso por debajo de lo obtenido en esta investigación.

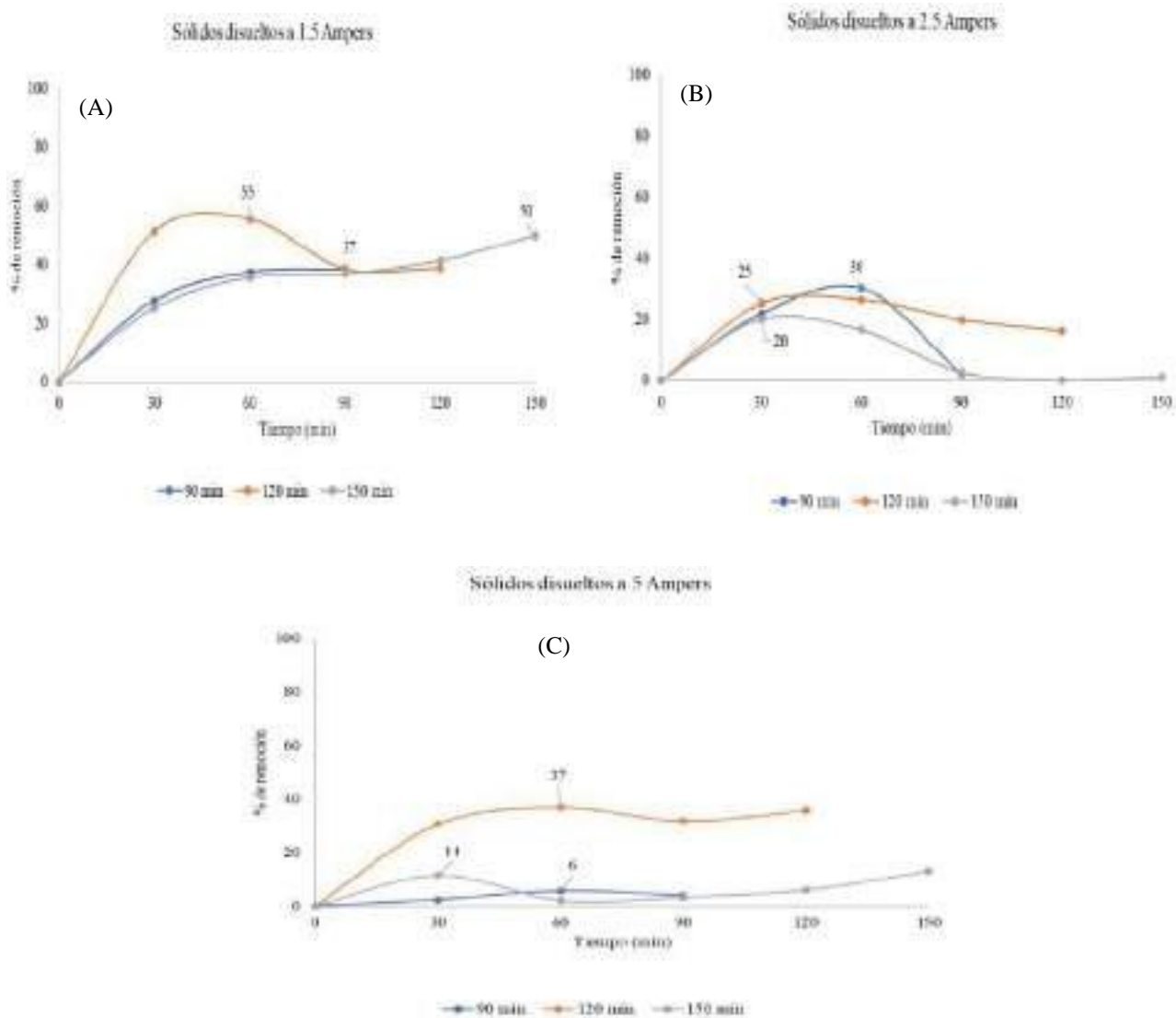


Figura 5. Cinéticas de remoción de Sólidos disueltos con (A): 1.5 Amperios, (B): 2.5 Amperios y (C); 5 Amperios

Cabe mencionar que como reportan diversos autores como Mousa [11], la electrocoagulación a pesar de tener la ventaja de ser muy un proceso versátil, la remoción de sólidos disueltos es uno de sus puntos débiles debido a las características en si del proceso, sin embargo, puede aportar pequeños porcentajes de remoción de sólidos disueltos con el fin de que los efluentes tratados sean llevados a otros procesos de tratamiento secundario, ya que estos tipos

de tratamiento secundario son los encargados de la remoción de este tipo de sólidos mediante otras tecnologías como la nanofiltración, por lo que los procesos de electrocoagulación aplicados en aguas residuales pueden ser vistos como sustitutos de los tratamientos convencionales pertenecientes a las primeras etapas de un tren de tratamiento. Por último el análisis estadístico mostró que la intensidad de corriente es un factor significativo para la remoción de sólidos disueltos teniendo un valor $p=0.014$ mientras que el TRH no mostró serlo teniendo un valor $p=0.340$ de igual manera que la interacción de los factores, la cual no fue significativa teniendo un valor $p=0.410$

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se han presentado las cinéticas de remoción de algunos parámetros de calidad del agua como lo son la DQO, la turbidez, los sólidos totales, suspendidos y disueltos evaluando factores como la intensidad de corriente y el TRH, mostrando que el proceso puede ser aplicado también con volúmenes de al menos 20 L mostrando porcentajes de remoción muy similares a los reportados por diversos autores pero con volúmenes de 1 L, con lo que se espera se sirva de base para empezar a realizar investigaciones que sirvan a nivel piloto para el escalamiento de la tecnología del proceso de electrocoagulación en modos de operación continua. De igual forma se pudo observar que parámetros como la turbidez y los sólidos suspendidos pueden ser llevados a cumplir la normativa ambiental ya que al final del proceso estos se encuentran dentro del límite máximo permisible, mientras que otros parámetros como la DQO, los sólidos totales y los sólidos disueltos aunque pueden no estar dentro de la norma, si disminuye sus valores de manera significativa por lo que puede proponerse un reactor de electrocoagulación como una primera etapa en un tren de tratamiento para reducir las características contaminantes y que sea de más fácil tratamiento en una segunda etapa.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a los involucrados, al Laboratorio de Estudio integral de ingeniería aplicada perteneciente a la Universidad Veracruzana adscrito con clave UVER-CA-226 y al CONACYT por la beca otorgada a Luis Alberto Estévez Sánchez de la Maestría en Manejo y

Explotación de los Agrosistemas de la Cañana de Azúcar con CVU 1079036 adscrito a la Facultad de Ciencias Biológico Agropecuarias de la Universidad Veracruzana Campus Peñuela.

6. REFERENCIAS

- [1] OECD y FAO, «Sugar,» de *Agricultural Outlook 2021-2030*, OCDE/FAO, 2021, pp. 150- 162.
- [2] S. Omprakash y C. P.K, «Electrochemical treatment of sugar industry wastewater: COD and color removal».
- [3] ONU, «Objetivos de Desarrollo Sostenible,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/water-and-sanitation/>. [Último acceso: 11 Agosto 2022].
- [4] O. Sahu, «Electro-oxidation and chemical oxidation treatment of sugar industry wastewater with ferrous material: An investigation of physicochemical characteristics of sludge,» *South African Journal of Chemical Engineering*, n° 28, pp. 26-38, 2019.
- [5] O. Sahu, «Treatment of sugar processing industry effluent up to remittance limits: Suitability of hybrid electrode for electrochemical reactor,» *MethodsX*, n° 4, pp. 172-185, 2017.
- [6] S. Segura, M. Maesia S.G., J. Viera de Melo y C. A. Martínez Huitle, «Electrocoagulation and advanced electrocoagulation processes: A general review about the fundamentals, emerging applications and its association with other technologies,» *Journal of Electroanalytical Chemistry*, n° 801, pp. 267-299, 2017.
- [7] SIAP, «Comportamiento del PIB agroalimentario al primer trimestre de 2021,» México, 2021.
- [8] CONADESUCA, «6to. Informe estadístico del sector agroindustrial de la caña de azúcar en México zafra 2009/2010, 2018/2019,» 2022.
- [9] C. Marol, S. Talawar, D. Narale, G. Biradar y R. Nagaral, «Treatment of sugar industry waste water by electro coagulation (EC) technique,» *IJSTE-International Journal of Science Technology & Engineering*, vol. 2, n° 11, pp. 425-430, 2016.
- [10] E. Manangón , E. De la Torre y A. Guevara , «Evaluación de la electrocoagulación para tratamiento de efluentes generados por una empresa de mantenimiento de motores,» *Revista Politécnica*, vol. 31, n° 1, pp. 123-129, 2010.

[11] D. T. Mousa, M. H. El-Naas, M. Nasser y M. J. Al-Marri, «A comprehensive review of electrocoagulation for water treatment: Potentials and challenges,» *Journal of Enviromental Management*, vol. 186, pp. 24-41, 2017.

[12] SEMARNAT, «NOM-001-SEMARNAT-2021», 2022

MEDIDAS DE POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO PARA EVALUAR LA REMOCIÓN DE MERCURIO(II) EN SOLUCIONES DE CIANURO

L. M. Tami Pimiento¹, L. M. Joya Herrera¹, C. C. Viáfara Arango¹⁻³, A. M. Meléndez^{1,3*}

¹Centro de Investigación Científica y Tecnológica en Materiales y Nanociencias (CMN), Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Santander, Colombia. C.P. 681011.

²Grupo de Investigación en Corrosión, Universidad Industrial de Santander, Piedecuesta, Santander, Colombia. C.P. 681011.

³Escuela de Ingeniería Metalúrgica y Ciencia de los Materiales, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Santander, Colombia. C.P. 680002.

*E-mail: amelende@uis.edu.co

RESUMEN

En Colombia y varios países de América Latina hay problemas de contaminación por mercurio(II) en cuerpos de agua generados por la minería aurífera artesanal y de pequeña escala, que emplea mercurio elemental y soluciones de cianuro para extraer Au de minerales sulfurosos. Con la finalidad de remediar las aguas residuales, producto de la actividad minera antes mencionada, aquí se propone el uso de materiales avanzados para realizar la remoción de mercurio(II) por un método redox de amalgamación. Espumas bimetálicas de nanodendritas de CuZn fueron sintetizadas electroquímicamente con el método de plantilla dinámica de hidrógeno, las cuales fueron caracterizadas por microscopía óptica y confocal, mapeo elemental por EDS, medidas del área superficial electroquímicamente activa y difracción de rayos X. Las espumas fueron utilizadas para remover mercurio(II) de un agua residual sintética que contiene cianuro y otros metales pesados. Con el objetivo de seguir la reacción de amalgamación durante el tiempo, se realizaron medidas de potencial de circuito abierto correlacionándolas con los cambios que experimentan las espumas durante el proceso. Los resultados muestran que es posible estimar la velocidad de reacción y los distintos fenómenos que ocurren durante el proceso de amalgamación.

Palabras Clave: Descontaminación de aguas de la minería, cianocomplejos metálicos, reacción de desplazamiento, espumas de nanodendritas.

1. INTRODUCCIÓN

La minería aurífera artesanal y de pequeña escala causa diversos impactos toxicológicos y ecotoxicológicos a nivel mundial, debido a la generación de aguas residuales compuestas principalmente por mercurio [1]. El uso del mercurio lleva a recuperaciones de alrededor del 20% al 50% de oro, por lo que suele utilizarse cianuro para extraer el oro residual aumentando la recuperación a un 60% a 90% [2]. Esta práctica incrementa los impactos ambientales y los daños en la salud humana ya que aumenta la movilidad del mercurio; por tanto, el uso de cianuro es considerado como una de las peores prácticas según el Convenio de Minamata [3]. La interacción del cianuro con los minerales sulfurosos formadores de rocas asociados al oro (pirita, esfalerita y calcopirita) llevan a la formación de complejos metálicos de cianuro de diversa toxicidad y estabilidad [4-6], lo que dificulta la descontaminación de las aguas residuales.

En el año 2015 fueron liberadas alrededor de 1220 t de mercurio al agua y al suelo, de las cuales 53% fueron generadas en América del Sur, 36% en el este y sudeste de Asia y 8% en África Subsahariana [1]. Aunque en Colombia y a nivel internacional hay regulaciones que prohíben el uso del mercurio (Convenio de Minamata, Ley 1658 de 2013), la falta de una estrategia integral ha ocasionado que no se cumplan las metas establecidas, por lo que difícilmente la problemática de contaminación será erradicada en los próximos años [7-9]. En lo que respecta al cianuro, no existe un marco regulatorio para su uso y disposición en las actividades mineras artesanales y de pequeña escala, lo que lleva a aumentar los riesgos en la salud y en el medio ambiente [2].

Las investigaciones encaminadas a abordar la descontaminación de mercurio(II) de aguas residuales con cianuro son escasas [10-12]. Desde el punto de vista energético y ambiental, una de las formas más promisorias para tratar el mercurio u otros contaminantes metálicos es por tratamientos de tipo redox o electroquímico, ya que las reacciones involucradas suceden a una alta velocidad [13-15]. Debido a que el factor primordial para desarrollar este tipo de tecnologías consiste en contar con un material idóneo para remover sobre su superficie los contaminantes, esta investigación está centrada en buscar un material con características energéticas y de durabilidad que pueda ser la base para desarrollar un tratamiento de aguas residuales basado en un proceso de naturaleza electroquímica.

El método de amalgamación por desplazamiento es una alternativa promisoriosa para la remoción de mercurio(II) [7,13] y esta basada en un procesos redox que es descrito por la ecuación 1:



donde N^{m+} es el metal noble que se va a reducir en su forma elemental N , por ejemplo, mercurio(II) depositándose sobre la superficie M como Hg, de tal manera que M es el metal con un potencial reductor que se oxida simultáneamente en su forma soluble, por ejemplo el cobre(II) [16]. Así, la remoción de mercurio(II) sobre algunos metales, por ejemplo, latón, el estaño y el cobre, ocurre a través de la formación de una amalgama [7,17-19]. En algunos casos, este proceso se asiste desoxigenando la solución acuosa o aplicando un potencial (E), el cual es lo suficientemente reductor para evitar la disolución metálica [7,13]. Así, la formación de amalgamas por desplazamiento redox podría ser una alternativa viable para descontaminar aguas residuales donde el mercurio se encuentre complejado con cianuro formando especies aniónicas $Hg(CN)_n^{n-2}$. Las medidas de potencial de circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés) permiten estudiar las reacciones espontáneas que se presentan al poner contacto una superficie sólida conductora y una solución electrolítica [20-23]. Por tanto, aquí se propone que es posible seguir la reacción de desplazamiento a través de los cambios de potencial en el tiempo.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de la solución sintética y espumas bimetálicas

2.1.1. Solución modelo

Una solución sintética modelo a pH 11 se utilizó para simular un agua residual contaminada con mercurio, cianuro y otros metales pesados [11], la cual se preparó con agua desionizada (18 MΩcm) y reactivos comerciales de grado analítico. Las concentraciones de esta solución fueron: $K_4[Fe(CN)_6] \cdot 3H_2O$ 0.54 mM, CuCN 1.87mM, $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ 2.8mM, $HgCl_2$ 1mM, KOH y 28.13mM KCN.

2.1.2. Preparación de las espumas

Láminas de cobre de una pureza de 99.9% fueron cortadas con una dimensión de 3.0 cm x 1.0 cm exponiendo un área de 1.0 cm², mientras que en el otro extremo se dejará un área sin recubrir para

realizar la conexión con el potenciostato. Las láminas fueron desbastadas y pulidas usando papel abrasivo de carburo de silicio de la granulometría más gruesa a la fina y alúmina de granulometría distinta. Las piezas fueron desengrasadas con acetona en un equipo de ultrasonido.

2.1.3. Síntesis de espumas metálicas

Para la formación electroquímica de las diferentes espumas de dendritas a base de Cu y CuZn, se prepararon las soluciones mostrados en la Tabla 1, las cuales fueron desaireadas con N₂ grado 5.0. El proceso de electrodeposición se llevó a cabo en una celda electroquímica de tres electrodos: un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.0 M), un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de trabajo de cobre, con un área expuesta de 1.0 cm x 1.0 cm y se suministró una densidad de corriente de -3.0 A/cm² con un potenciostato/galvanostato Autolab 302N y un booster.

Tabla I. Composiciones químicas de las soluciones y tiempos de deposición para electrodepositar las espumas de nanodendritas a base de cobre.

Baño	CuSO ₄ (M)	ZnSO ₄ (M)
Cu	0.2	-
CuZn1	0.17	0.03
CuZn2	0.14	0.06
CuZn3	0.02	0.18

2.2. Caracterización de las espumas metálicas

Las espumas de dendritas fueron caracterizadas por microscopía óptica y confocal. Para determinar la distribución de los elementos que componen las espumas, se realizó un mapeo elemental por EDS, además, las fases formadas fueron identificadas por difracción de rayos X. La composición elemental fue determinada por absorción atómica.

2.3. Evaluación de la remoción de mercurio(II)

Los procesos interfaciales se siguieron a través de medidas de potencial de circuito de abierto (OCP) entre el cobre y la solución sintética modelo, usando un electrodo de referencia de Ag/AgCl (3.0 M). Estos experimentos se realizaron por duplicado. Se tomaron alícuotas de la solución para medir la concentración de cobre y mercurio en un equipo de absorción atómica. La cuantificación de los metales mencionados se realizó usando soluciones patrón con estándares

comerciales y curvas de calibración; además, se observó el estado final de la superficie de cobre, previo lavado con agua desionizada y desoxigenada, por microscopía óptica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las imágenes representativas de las espumas sintetizadas, en la cual se observa que los materiales tienen poros con una distribución de tamaños estrecho y, que están formados por una estructura jerárquica en la cual los poros más internos tienen tamaños cada vez menores [24]. El incremento en la concentración de Zn en las espumas bimetalicas CuZn se denota de aquí en adelante con un número consecutivo, de tal manera que la concentración de Zn aumenta en el siguiente orden: CuZn1 < CuZn2 < CuZn3.

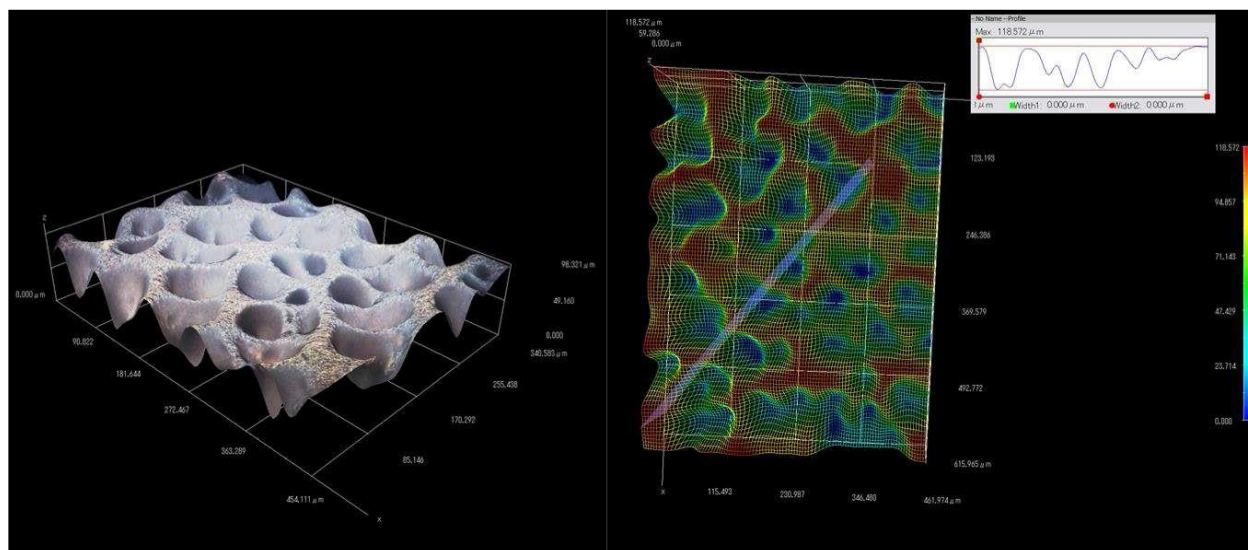


Figura 1. Imagen a) 3D y b) vista en planta de una espuma bimetalica CuZn obtenidas con un microscopio confocal.

Por otra parte, se elaboró un diagrama de distribución de especies para determinar las especies químicas presentes en la solución. En la Figura 2 se observa que el cianuro libre (CN^-) y el complejo de cianuro de zinc $[\text{Zn}(\text{CN})_3]^-$ se encuentran en mayor proporción que los demás complejos de cianuro: $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-} > [\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-} > [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} > [\text{Cu}(\text{CN})_4]^{3-}$. La especie predominante de mercurio(II) es $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ y de aquí en adelante la discusión se centrará en este complejo metálico, ya que se demostró en un trabajo anterior por voltamperometría que, la

reducción metálica sobre acero inoxidable ocurre de manera selectiva a partir de este complejo y que los demás iones metálicos no son reducidos en el dominio de estabilidad del agua [11].

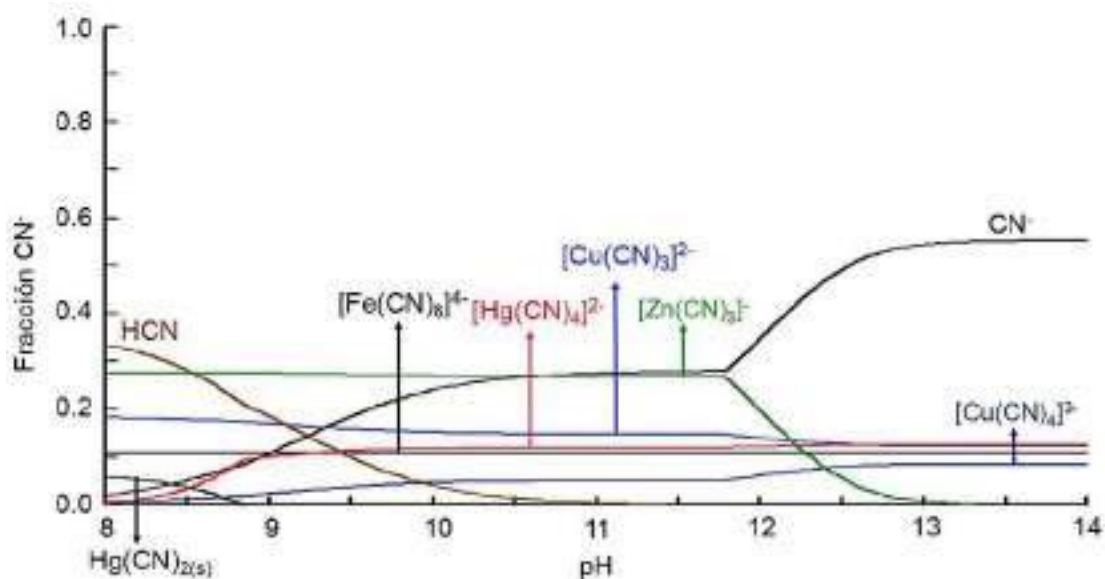


Figura 2. Diagrama de distribución de las especies metálicas complejadas con cianuro en función del pH en el sistema Fe -Cu-Zn -Hg-CN: 0.54mM Fe, 1.87 mM Cu, 2.8m M Zn, 1.0mM Hg(II) y 0.03 M de cianuro.

En la escala de predicción de reacciones que se muestra en la Figura 3 se observa que, el cobre metálico (Cu) reacciona espontáneamente con los iones $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, por lo que el Hg(II) puede ser reducido a mercurio metálico (Hg), que por sus propiedades químicas debe formar una amalgama HgCu, liberando iones $[\text{Cu}(\text{CN})_3]^{2-}$ a la solución. En el caso de las aleaciones CuZn, el par Zn(II)/Zn tiene un potencial de reducción más negativo que el par Cu(II)/Cu, por lo que la presencia de Zn en las aleaciones CuZn favorecen aun más la reducción de Hg(II).

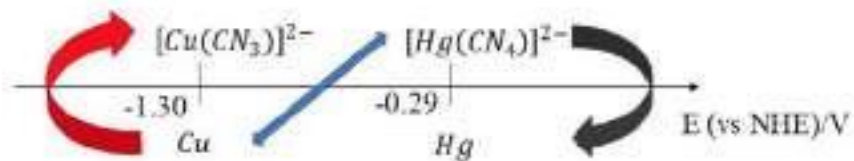


Figura 3. Escala de predicción de reacciones de los pares redox Cu(II)/Cu y Hg(II)/Hg.

En la Figura 4 se muestran las medidas de OCP de las distintas espumas sintetizadas, en general el comportamiento en el tiempo del potencial consiste en una disminución abrupta del potencial en los primeros instantes hacia potenciales negativos hasta alcanzar un valor aproximadamente constante en cerca de -0.5 V, para posteriormente disminuir progresivamente a potenciales más negativos. En el caso de la espuma CuZn3, con mayor cantidad de Zn, el valor del potencial disminuye directamente hasta potenciales mayores que -1 V vs Ag/AgCl en dirección negativa, para luego aumentar gradualmente el potencial hacia -0.75 V para todos los materiales.

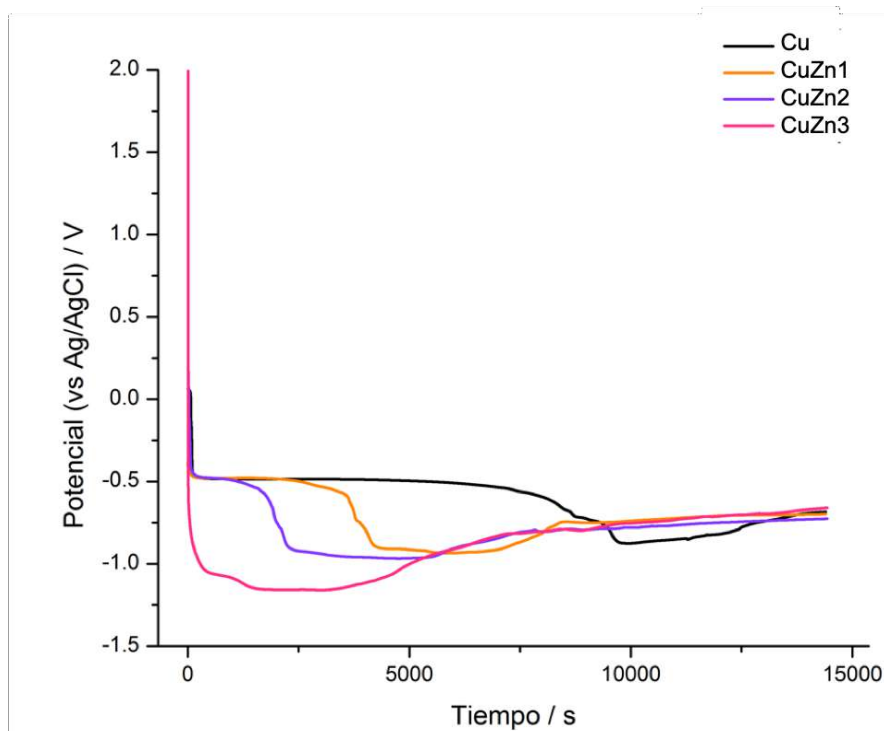


Figura 4. Evolución temporal del potencial de circuito abierto de las espumas metálicas Cu, CuZn1, CuZn2, CuZn3 inmersas en un agua sintética en reposo. Composición del agua sintética: Fe(II) 0.54 mM, Cu(I) 1.87 mM, Zn(II) 2.8 mM, Hg(II) 1.0 mM y 0.03 M de cianuro total.

A medida que aumenta la concentración de Zn en las espumas, el potencial de circuito abierto se hace más negativo, debido a que el potencial del par Zn(II)/Zn es mayor que el del par Cu(II)/Cu. De acuerdo con los cambios de coloración de las espumas metálicas que se observan en la Figura 5 es posible asociar los fenómenos que ocurren en la interfase espuma/solución, de tal manera que a potenciales alrededor de -0.5 V inicia la reducción de mercurio y las velocidades de la reacción de desplazamiento se igualan al alcanzar un OCP (potencial mixto) de -0.75 V vs

Ag/AgCl. El incremento en el potencial hacia valores positivos, al final de las medidas mostradas en la Figura 4, están relacionadas con una disolución no significativa de la amalgama formada.

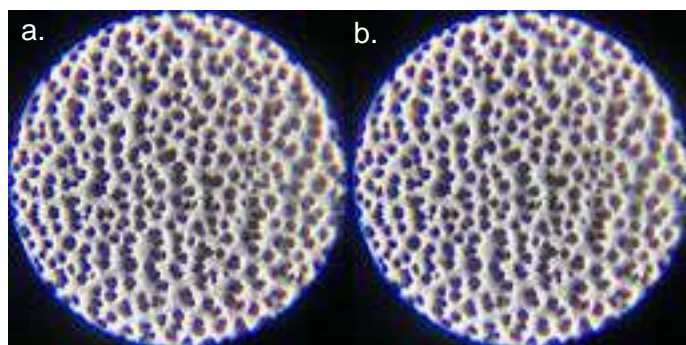


Figura 5. Espuma bimetalica a) prístina y b) obtenida después de la remoción de mercurio(II) de una solución sintética con otros iones metálicos y cianuro.

4. CONCLUSIONES

La remoción de Hg(II) de una solución modelo que contiene cianuro y otros metales pesados que simula un agua residual de la minería artesanal y de pequeña escala del oro fue posible con el uso de espumas metálicas de nanodendritas. Se demostró que las medidas de OCP pueden ser asociadas con la velocidad de remoción, siendo el potencial un parámetro de diagnóstico que permite determinar los principales procesos que ocurren en la interfase: reducción de mercurio(II) y oxidación de la amalgama formada. La concentración de Zn en las espumas permite modificar el grado de remoción de mercurio en el tiempo. Así, las medidas de OCP pueden ser usadas para determinar las condiciones para remover mercurio(II) de soluciones con cianuro.

1005

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece la financiación de la Universidad Industrial de Santander (proyecto VIE 2837) para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

[1] UN Environment Program, *Global mercury assessment 2018*. Narayana Press (2019).

- [2] Artisanal Gold Council (2020), *Chemical hazards in the artisanal gold sector: Impacts of mercury, cyanide and silica dust on human health and environment*. <https://web.unep.org/globalmercurypartnership/chemical-hazards-artisanal-gold-sector-impacts-mercury-cyanide-and-silica-dust-human-health-and>
- [3] UN Environment Program (2020), *Minamata convention on mercury*. <https://www.mercuryconvention.org/Convenio/Texto/tabid/5690/language/es-CO/Default.aspx>
- [4] J. Desai y C. Ramakrishna, *Journal of Scientific & Industrial Research*, 57(8), 441–453 (1998).
- [5] A. C. Dursun, A., Alk y Z. Aksu, *Process Biochemistry*, 34(9), 901–908 (1999).
- [6] Patil, Y., y Paknikar, K. Development of a process for biotransformation of metal cyanides from waste waters. *Process Biochemistry*, 35(10), 1139–1151 (2000).
- [7] M. K. Bengtsson, C. Tunsu, y B. Wickman, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 58(21), 9166–9172 (2019)
- [8] K. Sippl, *The Extractive Industries and Society*, 2(2), 198–208 (2015).
- [9] Semana: Sostenible. (2020). Contraloría raja al gobierno en eliminación del uso de mercurio. *Semana*. <https://sostenibilidad.semana.com/impacto/articulo/contraloria-raja-al-gobierno-en-eliminacion-del-uso-de-mercurio-colombia-hoy/57020>
- [10] L. J. Esdaile y J. M. Chalker, *Chemistry—A European Journal*, 24(27), 6905–6916 (2018).
- [11] L. M. Joya, *Descontaminación de mercurio y metales pesados de un vertimiento con cianuro de la minería artesanal y en pequeña escala del oro basada en procesos de naturaleza electroquímica ambientalmente amigables*, Trabajo de grado de maestría, Universidad Industrial de Santander (2020).
- [12] W. S. Rader, L. Solujic, E. B. Milosavljevic, J. L. Hendrix y J. H. Nelson, *Environmental Pollution*, 90(3), 331–334 (1995).
- [13] C. Tunsu y B. Wickman, *Nature Communications*, 9(1), 1–9 (2018).
- [14] J. R. Hernández-Tapia, J. Vazquez-Arenas y I. González, *Journal of Hazardous Materials*, 262, 709–716 (2013).
- [15] G. P. Anipsitakis y D. D. Dionysiou, *World Environmental and Water Resources Congress*. p. 10 (2006).
- [16] W. W. Fisher, *Hydrometallurgy*, 16(1), 55–67 (1986).
- [17] H. Biester, P. Schuhmacher y G. Müller, *Water Research*, 34(7), 2031–2036 (2000).

- [18] P. Huttenloch, K. E. Roehl, y K. Czurda, *Environmental Science & Technology*, 37(18), 4269–4273 (2003).
- [19] J. H. Richard y H. Biester, *Water Research*, 99, 272–280 (2016).
- [20] A. K. Darban, M. Aazami, A. M. Meléndez, M. Abdollahy y I. González, *Hydrometallurgy*, 105(3-4), 296-303 (2011).
- [21] M. A. Flórez-Suárez, Y. Roman-Vargas, L. Blandón-Naranjo, M. Rincón-Ortíz y A. M. Meléndez, *In Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 1119, No. 1, p. 012020 (2018).
- [22] A.M. Meléndez, E. Lima y I. González, *Journal of Physical Chemistry C* 112(44), 17206-17213 (2008).
- [23] J. J. Merchan-Afanador, *Evaluación de la fragilización por hidrógeno de la aleación Ti–6Al–4V en el proceso de anodizado de implantes quirúrgicos, Trabajode grado de pregrado*, Universidad Industrial de Santander (2016).
- [24] B. J. Plowman, L. A. Jones, y S. K. Bhargava, *Chemical Communications*, 51(21), 4331–4346 (2015).

TRATAMIENTO ELECTROQUÍMICO AL AGUA RESIDUAL SINTÉTICA DE HEMODIÁLISIS POR ELECTROCOAGULACIÓN Y ELECTROOXIDACIÓN

V. J. González-Nava¹, F. J. Bacame-Valenzuela¹, M. Y. Reyes-Vidal¹, J. Manríquez,¹
S. Sepúlveda-Guzmán², J. C. Mijangos,¹ E. Bustos¹.

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S. C. Parque Tecnológico
Querétaro, s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., 76703, México.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica,
FIME, Ave. Pedro de Alba s/n, Ciudad Universitaria, 66455, San Nicolás de los Garza, Nuevo
León, México.

E-mail: ebustos@cideteq.mx

RESUMEN

El desarrollo de un proceso híbrido para tratar agua residual proveniente de la hemodiálisis se logró en esta investigación, primero con el estudio individual utilizando la electro-coagulación en una celda circular concéntrica de dos electrodos, utilizando acero inoxidable (ss-304) como ánodo de sacrificio y cátodo de titanio (Ti); con un arreglo similar, se realizó la electro-oxidación del sobrenadante obtenido del proceso anterior, empleando como ánodo $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ para la generación de radicales hidroxilo y cloro activo para promover la degradación de la amoxicilina hasta el 100 %, así como disminuir la conductividad eléctrica del medio; los estudios de corrosión evidenciaron que el ánodo de ss-304 es el adecuado para realizarla electro-coagulación. Finalmente, con los mejores parámetros obtenidos a nivel laboratorio se efectuó la simulación del proceso para el tratamiento de agua residual procedente de la hemodiálisis empleando el software GPS-X versión 8.1, en donde se realizó la construcción del lay-out del sistema para su consecuente construcción y empleo a nivel piloto.

1008

Palabras Clave: Electrooxidación, Electrocoagulación, Simulación, GPS-X.

1. INTRODUCCIÓN

El tratamiento de aguas residuales hospitalarias (ARH), en específico aquellas generadas por el proceso de hemodiálisis (HD) se ha reportado que contienen carga orgánica, inorgánica, bacteriana y en algunos casos, metales pesados, que combinado con las cargas anteriores hace que este tipo de agua residual sea tóxica para el ambiente (biota acuática receptora) [1]. Para el tratamiento de las ARH se han utilizado la electrocoagulación (EC) o la electrooxidación (EO) con énfasis en la eliminación de fármacos como amoxicilina (AMX) [2], dexametazona [1], metformina [3], entre otras. Para el agua de HD, se han utilizado tecnologías como coagulación- floculación, ultrafiltración, nanofiltración y ósmosis inversa [4-7] para el tratamiento de este efluente, por lo que no se ha empleado el uso de la EC y EO para eliminar compuestos farmacéuticos y salinidad, es así que, la propuesta en este trabajo de investigación, es acoplar la EC y EO para el tratamiento del agua sintética de HD utilizando los electrodos de Fe (EC) e $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ (70:30).

El uso de software especializado para el tratamiento de aguas residuales se ha dado en los últimos años con GPS-X para simular los procesos híbridos. GPS-X es un entorno de modelado multipropósito modular que utiliza una interfaz de usuario avanzada para facilitar el modelado y la simulación dinámicos. Los modelos biológicos disponibles en GPS-X son ASM, ASM2d, ASM3, MANTIS, NEW GENERAL y COMPREHENSIVE (MANTIS2) (Hydromantis 2013). La elección del mejor modelo depende de los procesos en lo que uno esté interesado en la información de datos disponible. La biblioteca utilizada en GPS-X para simular los datos experimentales obtenidos es el modelo integral (Mantis 2D) que incorpora los procesos biológicos, físicos y químicos observados con mayor frecuencia en las plantas de tratamiento de aguas residuales desarrolladas e implementadas en el programa de simulación de Hydromantis (2013) [8].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos.

En la literatura se ha reportado el empleo de agua sintética de HD en medio ácido y básico. Por lo tanto, el medio ácido (pH = 5) se preparó mezclando las sales, para 1 L de disolución: NaCl 2.9466 mol L⁻¹ (J.T. Baker, 98%), KCl 0.0737 mol L⁻¹ (J.T. Baker, 98%), CaCl₂ 0.0588 mol L⁻¹ (J.T. Baker, 98%), y MgCl₂ 0.0178 mol L⁻¹ (J.T. Baker, 98%). Además, se consideró incluir en esta agua residual sintética un fármaco modelo, con el fin de simular el escenario ahora ante la pandemia, por lo que se consideró adicionar AMX 10 ppm (Acros Organics, 98%) de acuerdo con la metodología propuesta por Saouza [9], con agitación magnética de 200 rpm por 1 h, considerando que la solución tiene una conductividad eléctrica de 227 mS cm⁻¹.

2.2. Caracterización de las superficies de trabajo.

La caracterización electroquímica de las piezas de acero inoxidable AISI (ss-304) y aleación de aluminio 6061 (Al-6061) se llevó a cabo utilizando estos electrodos de trabajo de 10 mm x 25 mm, en una celda de evaluación de material de placa 011951 ALS-Japón que contenía el medio ácido (pH = 5) con un área expuesta al electrolito de 0.47 cm². La composición química de los materiales de los electrodos de trabajo ss-304 ($\rho = 8.027 \text{ g cm}^{-3}$) y Al-6061 ($\rho = 2.7 \text{ g cm}^{-3}$) se muestran en la Tabla 1 [10, 11].

Tabla I. Composición química de ss-304 y Al-6061.

ss-304										
Elemento	Fe	Si	Ni	Cu	Mn	Mo	Cr	P	S	C
%wt	72.2	0.38	7.76	0.32	1.18	0.16	17.9	0.037	0.006	0.06
z	+2	+4	+2	+2	+2	+2	+3	+5	+6	+4
Al-6061										
Elemento	Al	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	
%wt	96.8	0.65	0.6	0.3	0.1	1.1	0.2	0.2	0.1	
z	+3	+4	+2	+2	+2	+2	+3	+2	+4	

Para realizar las pruebas de corrosión, el electrolito se desoxigenó previamente burbujeando N₂ ultrapuro (grado 4.8) durante 5 min. En una celda de tres electrodos utilizando Ag|AgCl NaCl 3M y un alambre de Pt como electrodo de referencia y contra-electrodo, respectivamente. Antes de los experimentos, las piezas de trabajo se pulieron con un papel lija Fandeli de grano 600 basado en SiC serie A-99 y un micropaño 40-7218 PSA Buehler impregnado con una suspensión acuosa base γ -Al₂O₃ (Micropolish II Buehler 40-6323-016, tamaño de partícula de 0.3 μ m), antes de ser desengrasado en acetona (Karal, 99.5% de pureza) con la ayuda de un baño ultrasónico de 42 kHz durante 10 min a temperatura ambiente. Los diagramas de polarización potenciodinámica y los espectros de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron utilizando un potenciostato-galvanostato IM6 Zahner correctamente conectado a la celda electroquímica.

Los espectros EIS se obtuvieron mediante la aplicación simultánea de un potencial de CC (E_{dc}) igual al potencial de circuito abierto (OCP) y un potencial de CA sinusoidal con una amplitud $|E_{ac}|$ de ± 10 mV. La frecuencia de la perturbación sinusoidal fue de 100 kHz hasta 50 mHz. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron a 25 °C. En la Figura 2 se muestra el circuito equivalente que se empleó para el ajuste de los espectros EIS experimentales utilizando Zview versión 2.7.0 de Scribner Associates, Inc., donde R_s y R_p son la resistencia de la solución y de los poros, respectivamente, y Q_{dl} representa la capacitancia de doble capa en las uniones electrodo-electrolito que se calcularon empleando un elemento de fase constante ZCPE (ecuación 2), integrando los datos de densidad de corriente de corrosión (j_{corr} , ecuación 1) y velocidad de corrosión (C_{rate} , ecuación 3), donde f_i , $A_{w,i}$ y z_i representan la fracción de peso, el peso atómico y los electrones de valencia para el elemento químico i -esimal, respectivamente [12], mientras que ρ son densidades para las piezas y F es el número de Faraday (96500 C mol^{-1}), extraídos después del análisis Tafel de los datos utilizando el software Zahner XT Analysis versión 3.1.0. [13].

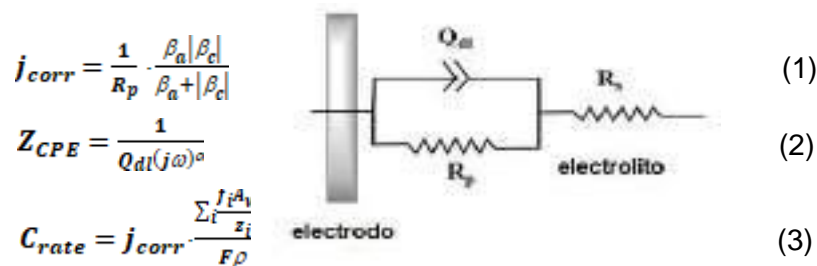


Figura 1. Circuito equivalente ajustado computacionalmente a los espectros EIS que se muestran en la Figura 3.

La caracterización superficial de los electrodos utilizados en la EC (ss-304) y EO ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$) se realizó por espectroscopía Raman en un equipo de ThermoFisher empleando un detector CCD con un láser de 532 nm. Así como microscopía electrónica de barrido con emisión de rayos X (SEM-EDX) con un microscopio Jeol, modelo JSM-5400 LV 10 000x y un voltaje de aceleración de electrones de 15 keV.

2.3. Electrocoagulación y electro-oxidación del agua sintética procedente de HD.

La EC se realizó en una celda electroquímica cónica concéntrica, utilizando como electrodo de trabajo el ánodo de Fe° (ss-304) y una malla de Ti, el tiempo de electrólisis fue de 1 h con 200 rpm y potencial aplicado de 3.0 V; los lodos obtenidos durante la EC se filtraron utilizando papel filtro previamente pesado y etiquetado. El sobrenadante se vertió en una celda electroquímica similar a la EC; para realizar la EO, se utilizó como ánodo el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$, 10 mA, 1 h y 250 rpm. El electrolito utilizado tanto en la EC como la EO fue el agua sintética de HD con y sin AMX 10 ppm y una fuente de poder marca EZ Digital GP4303DU DC para las electrólisis. Cabe mencionar que la electrólisis realizada en el proceso de EC se utilizó únicamente el ánodo de hierro para describir resultados posteriores, en algunos estudios se incluyen los resultados obtenidos con el ánodo de Al° (Al-6061) con el fin comparativo.

1012

El sistema del tratamiento de aguas residuales proveniente de la HD se modeló y simuló utilizando el software GPS-X versión 8.1, Hydromantis 2013 con las mejores condiciones experimentales encontradas a nivel laboratorio (Reactores de EC y EO).

2.4. Degradación electroquímica de AMX.

La degradación y remoción de la AMX se realizó utilizando la cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución (UPLC) marca Waters® utilizando una columna C18 Waters UPLC BEHC18 (50 mm x 2.1 mm), con una fase móvil de ácido fórmico 0.1 % / acetonitrilo en una relación 90:10, utilizando un flujo de 0.3 mL min^{-1} , manteniendo la temperatura de la columna a $30 \text{ }^\circ\text{C}$, con un volumen de inyección de $10 \text{ } \mu\text{L}$ y tiempos de elución de 4 min. La señal espectrofotométrica de la AMX fue monitoreada por absorbancia de UV a 230 nm. Los datos

cromatográficos se obtuvieron y procesaron mediante el software Empower3. La curva de calibración de la AMX se realizó para el medio ácido (pH = 5), presentando una ecuación lineal de $A [\text{u.a.}] = 184.7 [\text{ppm AMX}] + 3688.8$, $R^2 = 0.9996$, con 1×10^{-4} ppm y 4×10^{-4} ppm de límite de detección y cuantificación, respectivamente. Una vez obtenida la curva de calibración, se obtuvo el porcentaje de eficiencia de degradación de la AMX en las diferentes electrólisis, considerando la concentración inicial y final de la molécula modelo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los gráficos de polarización potenciodinámica se realizaron a una velocidad de barrido de potencial de 1 mV s^{-1} (Figura 2), donde el ss-304 (Figura 2Ai) mostró una mayor densidad de corriente ($0.01 \mu\text{A cm}^{-2}$) con un potencial menor ($-0.3 \text{ V vs. Ag|AgCl NaCl 3M}$) que Al-6061 (Figura 2Aii) con $10 \mu\text{A cm}^{-2}$ a $-0.9 \text{ V vs. Ag|AgCl NaCl 3M}$, de los cuales se extrajo los parámetros electroquímicos que se muestran en la Tabla II. De estos resultados se observa que la J_{corr} para Al-6061 (6.914 mA cm^{-2}) fue 7.6 veces mayor que para ss-304 (0.906 mA cm^{-2}), lo que revela que la oxidación de las piezas de trabajo de Al-6061 será más rápida que las piezas de trabajo de ss-304. Por lo tanto, la velocidad de corrosión (C_{rate}) calculada para las superficies de Al-6061 (77.7 mm y^{-1}) es 8 veces mayor que para las superficies de ss-304 (9.6 mm y^{-1}). Sin embargo, debido a que la E_{corr} para Al-6061 (-822 mV) es más catódica que para ss-304 (-269 mV), es razonable esperar que la rápida oxidación de las superficies a base de Al-6061 produzca un recubrimiento de pasivación que inhibe fuertemente la disolución prolongada de aluminio en el electrolito [14].

Tabla II. Parámetros electroquímicos para las piezas de ss-304 y Al-6061 en contacto con pH = 5 que se obtuvieron de los gráficos de polarización potenciodinámica (Figura 3A) y ajuste computacional del circuito equivalente (Figura 1) a los espectros EIS (Figura B).

Pieza de trabajo	E_{corr} (mV)	β_c (mV)	β_a (mV)	j_{corr} (mA cm ⁻²)	C_{rate} (mm y ⁻¹)	R_s (Ω cm ²)	Q_{dl} (μF cm ⁻² s ⁻¹)	α	R_p (kΩ cm ²)
ss-304	-269	-59.1	35.3	0.906	9.6	3.34 ± 0.04	78.87 ± 0.71	0.871 ± 0.053	24.398 ± 0.912
Al-6061	-822	-214.0	30.4	6.914	77.7	3.37 ± 0.01	24.33 ± 0.23	0.901 ± 0.001	3.849 ± 0.041

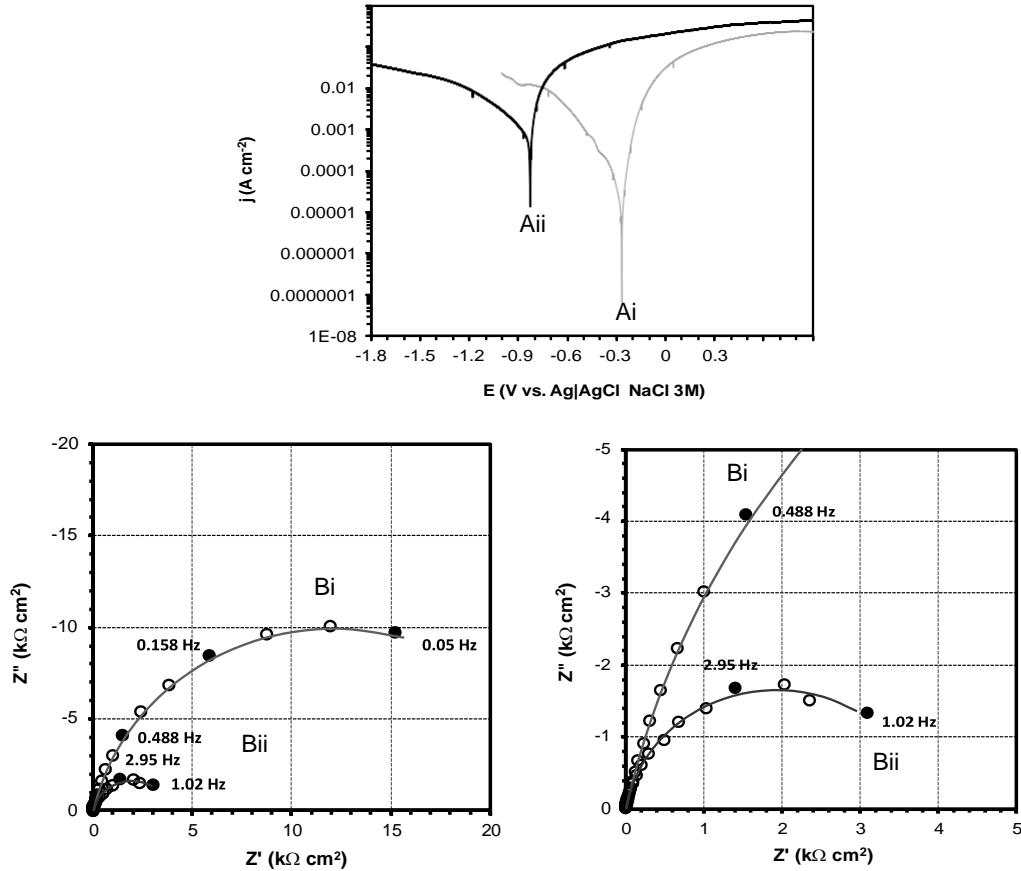


Figura 2. Gráficos de polarización potenciodinámica (A) y espectros EIS de tipo Nyquist (B) para ss-304 (i) y Al-6061 (ii) en contacto con medio ácido (pH = 5). Primeros planos para los espectros EIS de tipo Nyquist, las líneas continuas son el ajuste computacional del circuito equivalente que se muestra en la Figura 1 a los espectros experimentales (puntos).

En la tabla III se muestra el resumen de los parámetros obtenidos posterior al tratamiento acoplado de la EC y EO con y sin AMX 10 ppm. Con estos resultados, se observa que no hubo variación del pH (≈ 8) entre la EC y EO; además, la conductividad eléctrica posterior a la EO disminuye de 216.53 a 179.83 mS cm^{-1} , con lo que se comprueba que el sistema acoplado de EC y EO ayuda a disminuir las sales presentes en aguas residuales de HD. Además, la remoción de la AMX es evidente desde la primera etapa (EC, $\% \eta_{\text{AMX}} = 86$, $E = 0.568 \text{ KWh m}^{-3}$), logrando el 100% de su eliminación después del proceso de EO ($E = 500 \text{ KWh m}^{-3}$) con un mayor consumo energético por el incremento de corriente de 8.10 μA a 10 mA debido al mayor transporte de masa en el proceso redox, por lo cual actualmente se está analizando los posibles intermediarios de reacción identificados por Kaur (2019) [15].

Tabla III. pH, conductividad eléctrica (CE), corriente (i) y porcentaje de remoción de la AMX (% η_{AMX}) después de la EO y EC en agua sintética procedente de la HD en medio ácido.

Solución CE = 227 mS cm ⁻¹ pH = 5	Electrocoagulación				Electro-oxidación			
	pH	CE (mS cm ⁻¹)	i (μ A)	% η_{AMX}	pH	CE (mS cm ⁻¹)	i (mA)	% η_{AMX}
Sin AMX	8.39 \pm 0.30	216.53 \pm 8.61	7.58 \pm 0.40	-	8.15 \pm 0.38	184.56 \pm 6.57	10	-
AMX 10 ppm	8.21 \pm 0.53	217.26 \pm 8.83	11.00 \pm 0.25	86 \pm 1.25	8.14 \pm 0.60	179.83 \pm 9.78		100

La simulación del sistema se realizó utilizando el software GPS-X versión 8.1 [8], en donde se utilizó la librería Comprehensive – Carbon, Nitrogen, Phosphorus, pH (mantis2lib), en la Figura 3A se observa el lay-out del sistema para el tratamiento de agua de HD, en el que se consideran: efluente (1), proceso de electrocoagulación (2), clarificador (3), filtración (4), procesos de oxidación avanzada (5), filtración (6), descarga (7) y disposición de lodos (8); las variables de entrada se han considerado las que se encuentran en el software con la finalidad de verificar que las conexiones sean correctas y que en cada una de las tecnologías propuestas los contaminantes disminuyan. Una vez realizada la propuesta del proceso del tratamiento de aguas residuales de HD, se desarrolló la ingeniería básica que consiste en los planos y construcción de la planta piloto con ayuda del área de Biotecnología y Electroquímica Ambiental del CIDETEQ. En la Figura 3B se observa el plano relacionado con la infraestructura de la planta piloto en donde se considera el reactor de electro-oxidación, así como el sedimentador lamella y los tanques de alimentación del agua residual de HD y de agua tratada. En la Figura 3C, se observa la planta piloto ya establecida con los dos reactores de EC y EO, así como las conexiones pertinentes, las pruebas hidráulicas mostraron que la planta está en aptas condiciones para iniciar la experimentación y extrapolar las variables encontradas a nivel piloto y aplicarlas al prototipo.

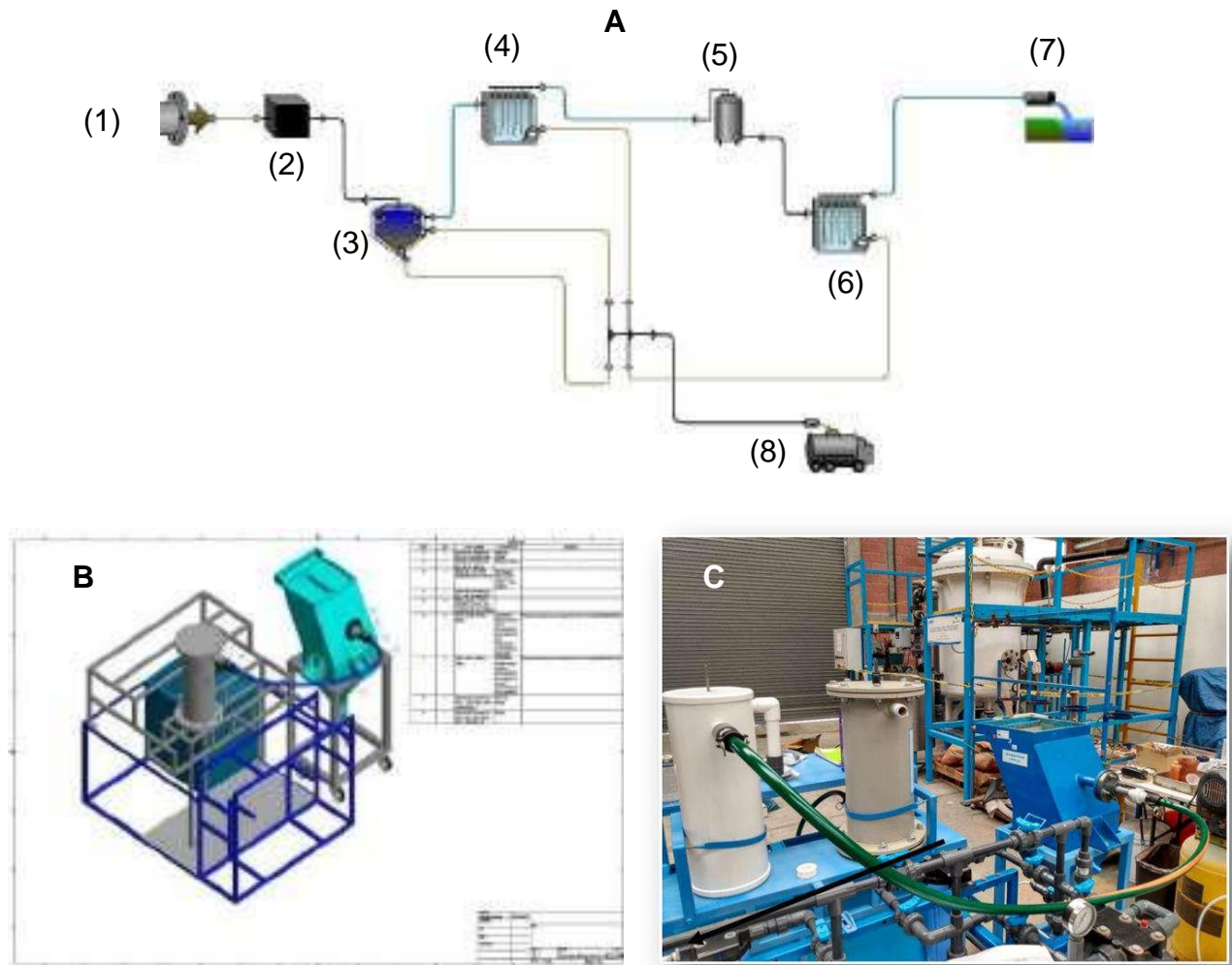


Figura 3. Lay-out (A), plano (B) y sistema (C) del tratamiento de aguas residuales proveniente de la HD a nivel piloto.

De la caracterización superficial realizada a los electrodos de ss-304 utilizado en la EC y el electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ se observan en la Figura 4, donde la micrografía representa al electrodo ss-304 antes (A) y después (B) de la EC, cuya morfología es porosa. Durante la EC el hierro sufre corrosión por picadura. En el caso del $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ antes (C) y después (D) de la EO, cuya morfología del electrodo cambia de mesoporosa a mesoporosa con agregados mayores.

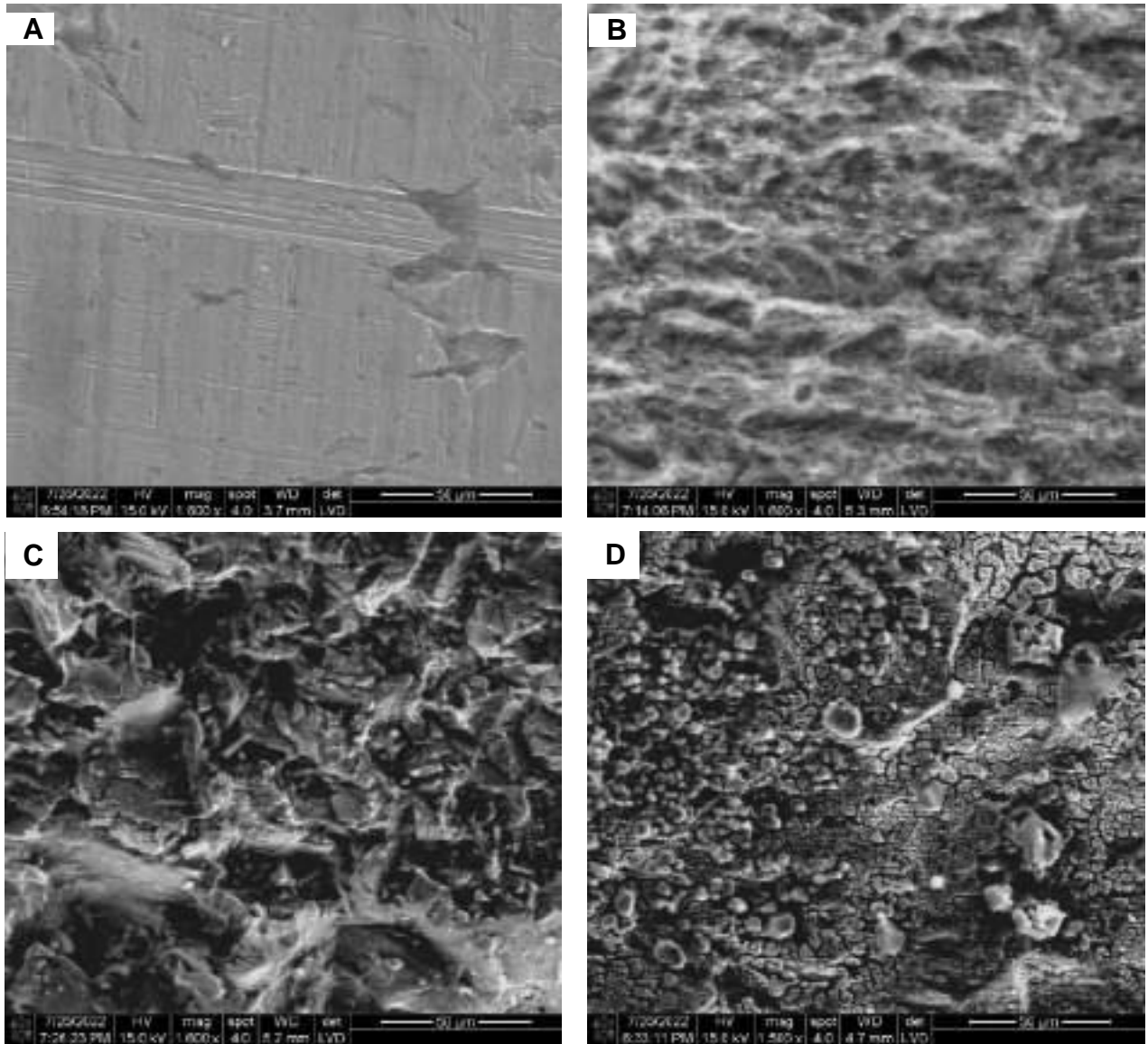


Figura 4. Micrografías de los electrodos de ss-304 antes (A) y después (B) de la EC a 1600x.

En cuanto la caracterización por espectroscopía Raman, Figura 5, se observó el decrecimiento del pico correspondiente al ss-304 entre 1000 y 2000 cm^{-1} (Figura 5A) relacionados con el carbón presente en el electrodo D (1300 cm^{-1}) y G (1580 cm^{-1}), mientras que la señal Raman del electrodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ permaneció estable a 1500 cm^{-1} (Figura 5B), que se relaciona con la presencia de iridio y tantalio.

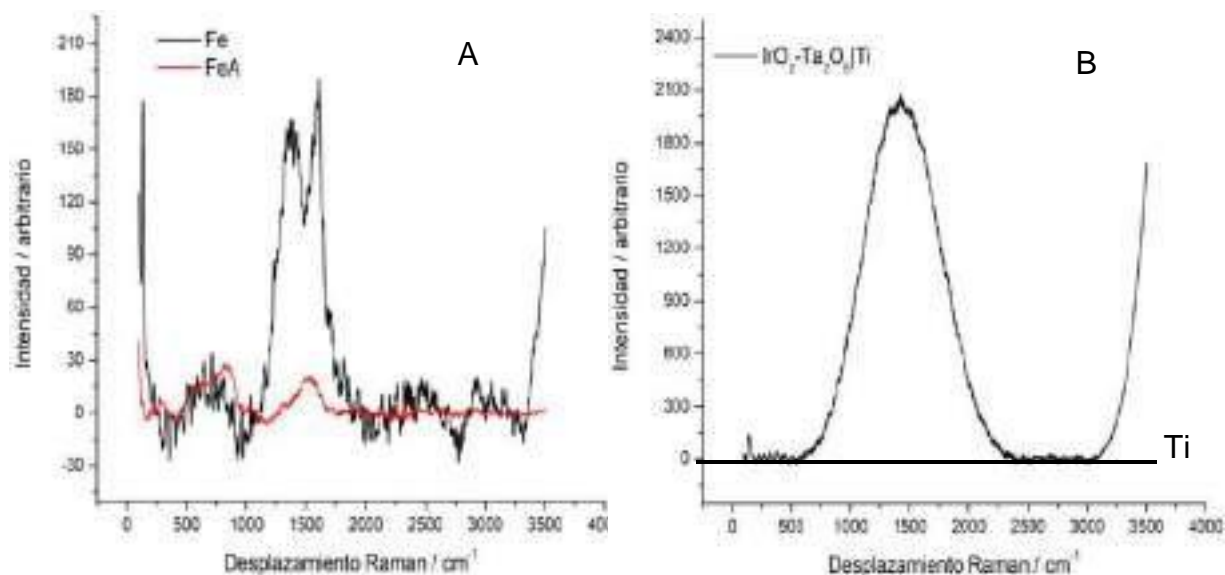


Figura 5. Espectros Raman de los electrodos de Fe (A) e IrO₂-Ta₂O₅ | Ti (B) antes y después de la EC y EO, respectivamente.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró realizar el proceso acoplado de EC y EO para el tratamiento de aguas residuales de HD, empleando para EC un electrodo de ss-304 ($\phi = 0.8$ cm) concéntricos a una malla de Ti como contra-electrodo, utilizando un potencial de celda de 3.0 V con 1 h de electrólisis en pH ácido ($\text{pH} = 5.06$, $\sigma = 227 \text{ mS cm}^{-1}$) obteniendo una eficiencia de remoción de AMX del 86 % ($\text{pH} = 8,21$, $\sigma = 217,26 \text{ mS cm}^{-1}$, $i = 11.36 \mu\text{A}$, $E = 0,568 \text{ kWh m}^{-3}$). Tras la electrocoagulación, fue necesario incluir un proceso de filtración o separación de los lodos de Fe(OH)₃ y [AMX-cación-AMX] generados (2.3 g). Posteriormente, el sobrenadante de la EC se llevó a EO utilizando el mismo arreglo experimental que para la EC, pero cambiando el ánodo de ss-304 por el de IrO₂-Ta₂O₅ | Ti (70:30) ($\phi = 0.5$ cm) para desarrollar la EO de los compuestos orgánicos presentes aplicando 10 mA por 1h, con lo cual se obtuvo una mayor eficiencia de remoción de AMX de 100 % con un mayor consumo energético que la EC por el incremento en corriente observado, pero con una disminución de las sales en solución ($\text{pH} = 8.14$, $\sigma = 179.83 \text{ mS cm}^{-1}$, $i = 10 \text{ mA}$, $E = 500 \text{ kWh m}^{-3}$). Es así como, con estas condiciones experimentales a nivel laboratorio, se logró simular el proceso a nivel planta piloto empleando el software GPS-X generando los diagramas a nivel de ingeniería básica y de detalle, con el correspondiente lay-out

empleando la librería de mantis2lib para carbón, nitrógeno y fósforo, con los modelos codstates, interchange, simple1d, empiric y default.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por la beca otorgada (No. CVU 920947) para la realización del doctorado. A CIDETEQ por prestar las instalaciones y realizar la experimentación.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. Luo, W. Guo, H. H. Ngo, H. L. Nghiem, F. I. Hai, J. Zhang, S. Liang and X. C. Wang, *Science of the Total Environment*, **473**, 619-641 (2014).
- [2] D. R. Arsand, K. Kümmerer, and A. F. Martins, *Sci. Total Environ.*, **443**, 351 (2013).
- [3] P. Chinnaiyan, S. G. Thampi, M. Kumar and M. Balachandran, *International Journal of Environmental Science and Technology*, **16**, 5463 (2019).
- [4] M. Mahdavi, A. H. Mahvi, M. Salehi, M. Sadani, H. Biblari, H. R. Tashauoei, A. Ebrahimi, R. J. Yengejeh, A. Fatehizadeh, *Desalin. Water Treat.*, **193**, 274 (2020).
- [5] M. S. Ali-Taleshi, and F. Nejadkoorki, *Avicenna of Environmental Health Engineering*, **3** (1), e5067 (2016).
- [6] F. Tarras, M. Benjelloun, and O. Benjelloun, *Am. J. Kidney Dis.*, **52** (1), 154 (2008).
- [7] J. W. M. Agar, *American Journal of Kidney Diseases*, **52** (1), 10 (2008).
- [8] Hydromantis (2019) Inc (2019) GPS-X User's Guide. Versión 8.0, Canada.
- [9] B. A. Souza., J. A. Perini, M. José, S. M. Giannini, M. Valnice, and B. Zanoni, *J. Environ. Chem. Eng.*, **7** (4), 103104-6 (2019).
- [10] L. Ćurković, H. O. Ćurković, S. Salopek, M. M. Renjo, and S. Šegota. *Corrosion Sci.*, **77**,176 (2013).
- [11] M. Starostin, G. E. Shter, and G. S. Grader, *Mater. Corr.*, **67** (4), 387 (2016).
- [12] Lasia, A. (2022). *J. Phys. Chem. Lett.*, **13** (2), 580-589
- [13] Perez, N. (2004) *Electrochemistry and corrosion science*, Kluwer Academic Publishers, Boston, Ch.3.
- [14] F. M. Al-Kharafi, W. A. Badawy, *Kuwait J. Sci. Engin.*, **24** (1), 93 (1997).
- [15] R. Kaur, K. Jai Prakash, S. Neetu, *Science of The Total Environment*, **677** (10), 84 (2019).

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE AMOXICILINA EMPLEANDO ÁNODOS DEL TIPO MOX | Ti Y CÁTODOS DE CARBÓN

Presentación Oral

M. J. Yáñez Ángeles, F. J. Bacame Valenzuela, M. Y. Reyes Vidal, E. Bustos Bustos*
Centro de investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C. Parque Tecnológico
Querétaro, s/n, Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro., 76703, México.

E-mail: myanez@cideteq.mx; ebustos@cideteq.mx

RESUMEN

Se realizó una degradación electroquímica con electrodo de IrO₂ Ta₂O₅|Ti como ánodo, realizando la comparación con tres distintos sets ups de cátodos, utilizando malla de Ti, fieltro de carbono, y fieltro de carbono inyectado un flujo constante de O₂. Se realizó la comparación de la generación de H₂O₂ con los distintos cátodos. Se utilizó un voltaje constante de 2.5V durante 2hrs, tomando muestras en los minutos 3, 6, 9, 12, 15, 30, 60, 90, 120. La degradación de la molécula modelo (amoxicilina), se identificó en UHPLC-UV-Vis a una longitud de onda de 229nm, la completa mineralización se realizó mediante TOC, comparando los resultados con DQO. Obteniendo los siguientes resultados

1020

Palabras Clave: degradación electroquímica, electrooxidación, amoxicilina, cátodos de carbón.

1. INTRODUCCIÓN

Durante las dos últimas décadas, la presencia y/o acumulación de fármacos en cuerpos de agua ha venido en aumento, generando impactos negativos tanto a la biota como a la salud humana. Es por esta razón que en los últimos años ha aumentado la importancia de probar e implementar procesos de remoción para estos productos farmacológicos en plantas de tratamiento de aguas[1]. Los antibióticos ocupan el tercer puesto en volumen de uso de todos los fármacos empleados en medicina humana, y el 70 % de los empleados en medicina veterinaria [2]. Por lo tanto, en esta investigación se realizó la degradación electroquímica a nivel laboratorio de amoxicilina (AMX) como un antibiótico comúnmente presente en aguas residuales de clínicas y hospitales, empleando ánodos del tipo $\text{MO}_x|\text{Ti}$ y cátodos de carbón que se compararon con Ti.

Dentro de los estudios de descontaminación de aguas residuales que contienen productos farmacéuticos se enfoca predominantemente a los antibióticos, debido a su potencial amenaza al medio ambiente y a la salud pública, aunque se consideraran muchos otros productos farmacéuticos como los antiinflamatorios, los betabloqueantes y los agentes disruptores endocrinos [19].

Recientemente se han realizado estudios en donde se ha llevado a cabo la degradación de AMX mediante distintos tipos de tratamientos, desde físicos como la adsorción, biológicos empleando algas marinas, electroquímicos como la electrocoagulación, así como los AOPs, específicamente el tratamiento por PEF (Fotoelectro-Fenton). Con el empleo de la oxidación anódica se ha logrado la oxidación de antibióticos a altos potenciales anódicos, e incluso la oxidación de AMX (amoxicilina), empleando distintas sales como electrolito soporte, por ejemplo, cloruro de sodio (NaCl) y sulfato de sodio (Na_2SO_4) [20].

Dentro del grupo de trabajo se ha realizado la degradación de AMX empleando como ánodo $\text{IrO}_2 - \text{Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ para promover radicales $\cdot\text{OH}$ y cátodo de Ti, obteniendo eficiencias mayores al 90 % en 4 h [15], con el fin de disminuir el tiempo de degradación de la AMX con las mejores condiciones experimentales, se propone cambiar el cátodo de Ti por uno de carbono para

favorecer la generación de H_2O_2 , ayudando a la degradación de la molécula de AMX, igualmente se propone trabajar en un medio neutro, para poder trabajar con el medio sin acidificar.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Reactivos

Se utilizó agua desionizada (resistividad $\geq 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) para preparar todas las soluciones, así como H_2SO_4 (J.T. Baker, 95.4%), NaCl (J.T. Baker, 98%), amoxicilina (Acros Organics, 98%). Todos los experimentos se realizaron a temperatura ambiente ($\pm 25^\circ\text{C}$).

2.1 Determinación del área geométrica y área electroactiva de los electrodos a utilizar

Para la determinación del área electroactiva (A_{elec}) de los electrodos de trabajo empleados en el proyecto ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$), se empleó un potenciostato BASi[®]-Epsilon, con una celda electroquímica constituida de un contra-electrodo de malla de Ti o tela de carbón, y un electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl sat. La celda electroquímica tenía un volumen efectivo de 40 mL conteniendo NaCl 0.1 M o Na_2SO_4 0.1 M. Es así como se realizó una limpieza electroquímica para los ánodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$, la cual consistió en aplicar 10 mA [9] por 5 min con una agitación mecánica de 500 rpm en H_2SO_4 0.5 M; esto se debe realizar antes de cada medición. Posteriormente, para obtener el A_{elec} se obtienen diferentes voltamperogramas cíclicos en $\pm 10 \text{ mV}$ alrededor del potencial de equilibrio (E_{oc}), con el fin de obtener la corriente capacitiva (i_{cap}) con el promedio de la corriente anódica (i_a) y catódica (i_c) en cada velocidad de barrido ($i_{\text{cap}} = (i_a + i_c) / 2$), esta i_{cap} se grafica respecto a la velocidad de barrido, y la pendiente del ajuste lineal nos proporciona la capacitancia de la doble capa (C_{dl}), por lo que dividiendo este valor entre la capacitancia de la doble capa relacionada con electrodos porosos ($C_{\text{st}} = 60 \mu\text{F cm}^{-2}$) se puede obtener el área electroactiva ($A_{\text{real}} = C_{\text{dl}} / C_{\text{st}}$) [11].

2.2 Caracterización morfológica de los electrodos en estudio por SEM

Para verificar que los electrodos no contengan contaminantes absorbidos o adsorbidos después de la EO, se utilizó la microscopía electrónica de barrido con emisión de rayos X (SEM-EDX) con un microscopio Jeol, modelo JSM-5400 LV 10 000x y un voltaje de aceleración de electrones de 15 keV.

2.3 Desarrollo de curvas i-E a corriente muestreada de AMX

Para la determinación de las curvas de i-E a corriente muestreada de AMX, se empleó el potenciostato BASi®-Epsilon, con una celda electroquímica constituida de un electrodo de trabajo de IrO₂-Ta₂O₅|Ti, un contraelectrodo de fieltro de carbono, un electrodo de referencia de Ag/AgCl KCl sat. La celda electroquímica tenía un volumen efectivo de 80 mL utilizando los medios de NaCl 0.1M o Na₂SO₄ 0.1M en presencia de AMX 10 ppm. Para el desarrollo de las curvas de i-E a corriente muestreada de AMX, se aplicó un potencial constante de 0.2V a 3.6V, durante 5min. Por cada potencial aplicado se obtuvo un cronoamperograma, del cual se obtuvo una corriente constante después de los 5 min, la cual se graficó respecto al potencial constante aplicado. Una vez obtenida la corriente constante en cada uno de los potenciales constantes aplicados durante 5 min, se construyó la curva i-E a corriente muestreada, para seleccionar el potencial al cual se desarrolló la degradación electroquímica de AMX durante 2 h de electrólisis.

2.4 Degradación electroquímica de AMX

La electro-oxidación (EO) del agua sintética de NaCl 0.1M o Na₂SO₄ 0.1M conteniendo AMX 10 ppm, se llevó a cabo en una celda electroquímica constituida de un electrodo de trabajo de IrO₂-Ta₂O₅|Ti o Ti, así como un contra-electrodo de fieltro de carbono o Ti. La celda electroquímica tenía un volumen efectivo de 80 mL con y sin adición de aire (85 L min⁻¹) a la solución. De esta manera, se llevó a cabo la electrólisis de 2 h aplicando 2.5 V con una fuente poder de corriente directa modelo GP-4303DU, el cual fue seleccionado de las curvas de i-E a corriente muestreada de AMX con agitación constante de 300 rpm, en la zona de control difusional (corriente constante). De esta manera, el seguimiento de la remoción de la AMX por EO se realizó utilizando la cromatografía de líquidos de ultra-alta resolución (UHPLC) acoplado a un espectrofotómetro de UV-Vis marca Agilent Technologies® modelo 1260 Infinity Series

empleando como fase móvil constituida de una mezcla de buffer de fosfatos (0.01 mol L^{-1}), con $\text{pH} = 4.8$ y acetonitrilo (ACN) en una proporción de 95:5 v/v, con un flujo de 1.3 mL min^{-1} y una columna Sunfire® $10 \mu\text{m C18}$, $250 \times 4.6 \text{ mm}$ a $27 \text{ }^\circ\text{C}$. La señal espectrofotométrica de UV-Vis de la AMX fue monitoreada a 229 nm con el software LC1260 Infinity, con la cual se construyó la curva de calibración correspondiente con $y=0.0202x+0.087$ con una R^2 de 0.9996, un L.D. de $1 \times 10^{-4} \text{ ppm}$ y un L.C. $4 \times 10^{-4} \text{ ppm}$. Por otra parte, la remoción de la materia orgánica se determinó como demanda química de oxígeno (DQO) mediante el método de reflujo cerrado, empleando un espectrofotómetro de HACH (método 8000). Además, se cuantificó el carbono orgánico total (COT) mediante un analizador de COT de la marca Shimadzu modelo TOC-L de acuerdo con el método 5310B de Standard Methods (APHA, 2018a).

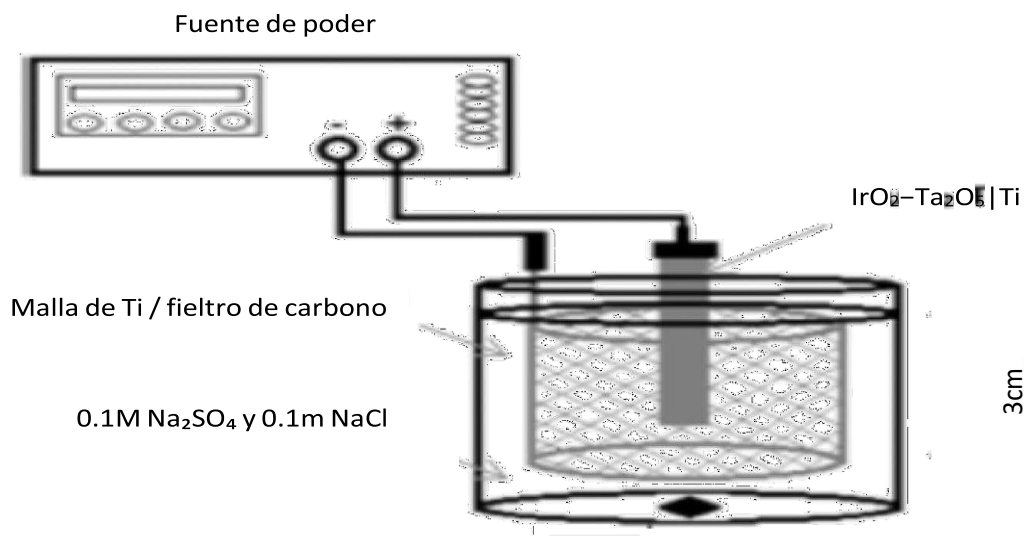
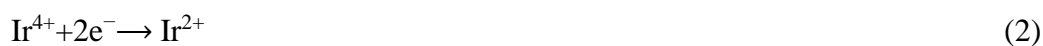


Figura 1. Celda electroquímica empleada para la degradación electroquímica de la AMX.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para iniciar las pruebas electroquímicas para la caracterización de los electrodos de trabajo, se obtuvieron las ventanas de potencial para las distintas combinaciones de ánodos ($\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$) y cátodos (tela de carbono y Ti) a utilizar en presencia de $\text{NaCl } 0.1\text{M}$ y Na_2SO_4 0.1M (Fig. 2). La mayor ventana de potencial y densidad de corriente ocurren cuando se utiliza el ánodo de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5|\text{Ti}$ respecto al ánodo de Ti desnudo, debido a la presencia del electrocatalizador IrO_2 , así como el conductor protónico Ta_2O_5 [15,16]. En donde se observa las reacciones redox correspondientes a los diferentes estados de oxidación del iridio.



Posteriormente, se continuo con la construcción de las curvas de i-E a corriente muestreada (Fig. 3), en donde fue evidente que la mayor corriente límite de 1.09 mA/cm² a 2.2 V se obtuvo con el sistema IrO₂-Ta₂O₅|Ti || tela de carbono (líneas punteadas grises), seguido del sistema IrO₂-Ta₂O₅|Ti || Ti (líneas punteadas azules) al presentar la misma corriente límite de 1.09 mA/cm² a 2.6 V (mayor consumo energético), y finalmente, el sistema Ti || Ti (líneas punteadas naranjas) con la menor corriente límite 0.0018 mA/cm² al menor consumo energético (1.7V). Con estos experimentos es evidente que el mejor sistema para la mayor transferencia de masa de la AMX hacia la interfase electroquímica con un menor consumo energético es empleando el IrO₂-Ta₂O₅|Ti || tela de carbono (líneas punteadas grises).

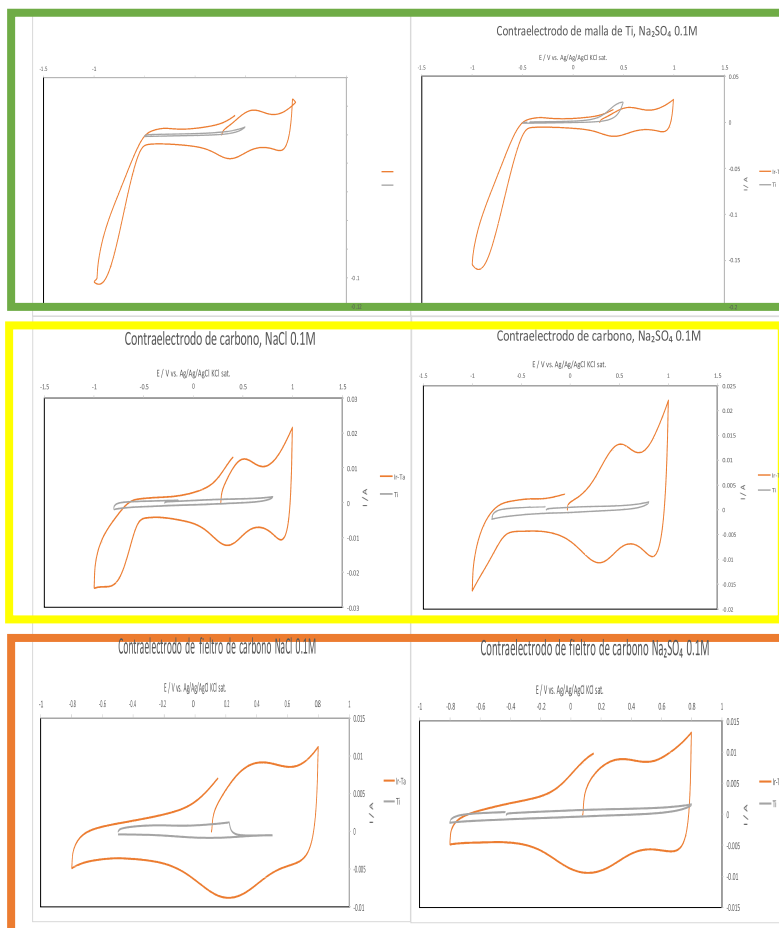


Figura 2. Ventanas de potencial de los electrodos de trabajo con los diferentes contra-electrodos en NaCl 0.1M y Na₂SO₄ 0.1M.

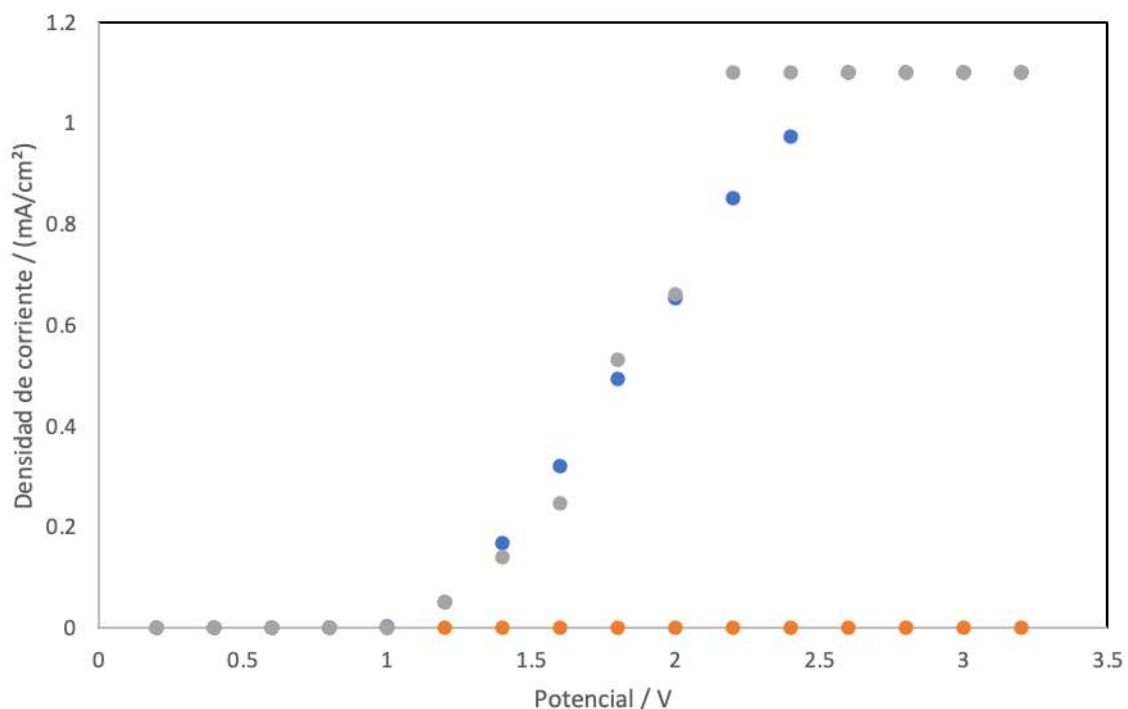


Figura 3. Curvas i-E a corriente muestreada de AMX 10ppm en Na₂SO₄ 0.1M empleando el ánodo de IrO₂-Ta₂O₅|Ti con cátodo de tela de carbono (puntos grises), el ánodo de Ti con cátodo de malla de Ti (puntos naranjas), y el ánodo IrO₂-Ta₂O₅|Ti con cátodo de malla de Ti (puntos azules).

Con base a los resultados de las curvas i-E a corriente muestreada, se desarrollaron las electrólisis correspondientes de la AMX 10 ppm aplicando 2.5 V en Na₂SO₄ 0.5 M con agitación constante por 2 h empleando el sistema IrO₂-Ta₂O₅|Ti || tela de carbono con adición de O₂ (85 L min⁻¹ de aire) y en ausencia del mismo; durante la prueba se tomaron alícuotas a diferentes tiempos de la solución, con el fin de verificar la concentración de AMX con la correspondiente curva de calibración obtenida por UHPLC-UV-Vis (Fig. 4). Con estos resultados fue evidente observar que se obtuvo una remoción de AMX del 100 % a los 30 min de electrólisis en presencia del O₂, y en ausencia de este se obtuvo el mismo porcentaje después de 60 min, es decir, el doble de tiempo. Por lo tanto, se comprueba, que al adicionar el cátodo de tela de carbón en presencia de O₂, se lleva a cabo la reacción de reducción de oxígeno, con la consecuente generación de H₂O₂ vía 2e⁻ (reacción (3)) [8], molécula que oxida a la AMX, y que al emplear el ánodo de IrO₂-Ta₂O₅|Ti se genera además radicales OH

(reacción (4)) que también degradan a la AMX (reacción (5)) [6, 7, 9], por tal motivo, el 100 % de remoción de la AMX con este sistema se obtiene a la mitad del tiempo, que en ausencia de O₂.

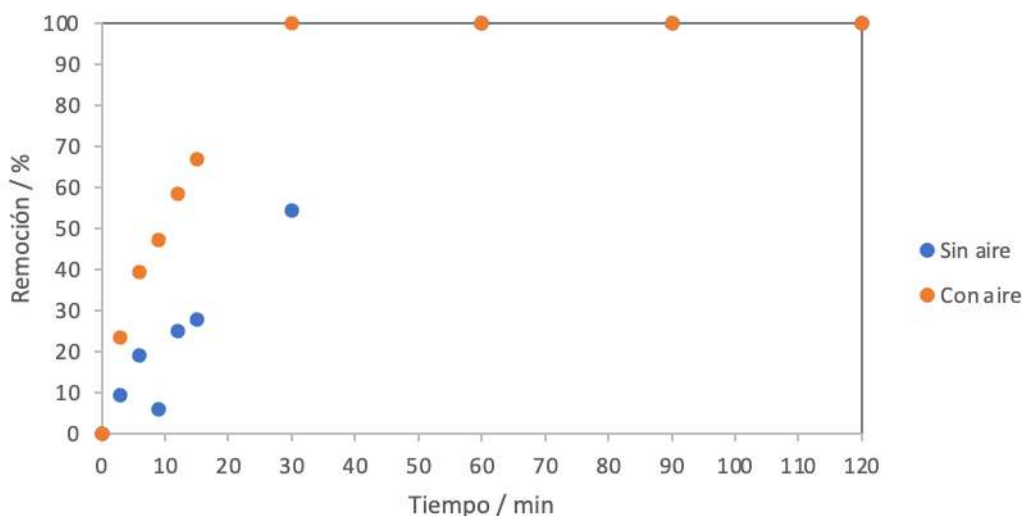
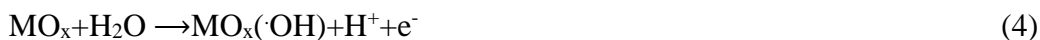


Figura 4. Porcentaje de remoción de la AMX 10 ppm aplicando 2.5 V en Na₂SO₄ 0.1 M con agitación constante por 2 h empleando el sistema IrO₂-Ta₂O₅|Ti con tela de carbono con adición de O₂ (con aire) y en ausencia de este (sin aire).

La figura 5 corresponde a los cromatogramas realizados por UHPLC UV-Vis, en los cuales podemos observar la figura 5a el pico característico de la AMX 10 ppm, el cual desaparece después de 30 min de electrólisis utilizando la combinación de electrodos de IrO₂-Ta₂O₅|Ti con tela de carbono asistido con un flujo de aire de 1.85 L min⁻¹ (Fig. 5b), donde ya no existe el pico característico de la AMX en 0.9 min de retención, pero crece un pico a los 0.7 min de retención, el cual podemos atribuir a intermediarios de reacción de la AMX como los que se muestran en la figura 6, lo cual corresponde al aumento de los parámetros de TOC y DQO

con estas mismas condiciones (Fig. 7), por lo cual se debe realizar más estudios, para poder identificar estas especies.

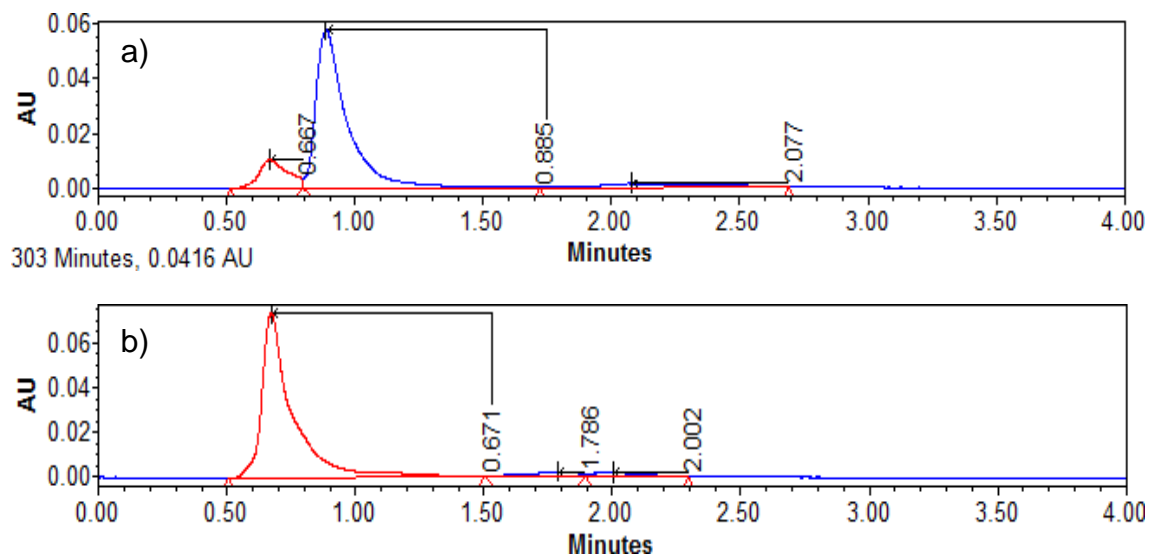


Figura 5. Cromatograma a) Blanco, AMX [10ppm], 0.1M NaCl b) Después de 0.5hrs de EO con electrodos de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ con cátodo de tela de carbono asistido con O_2 .

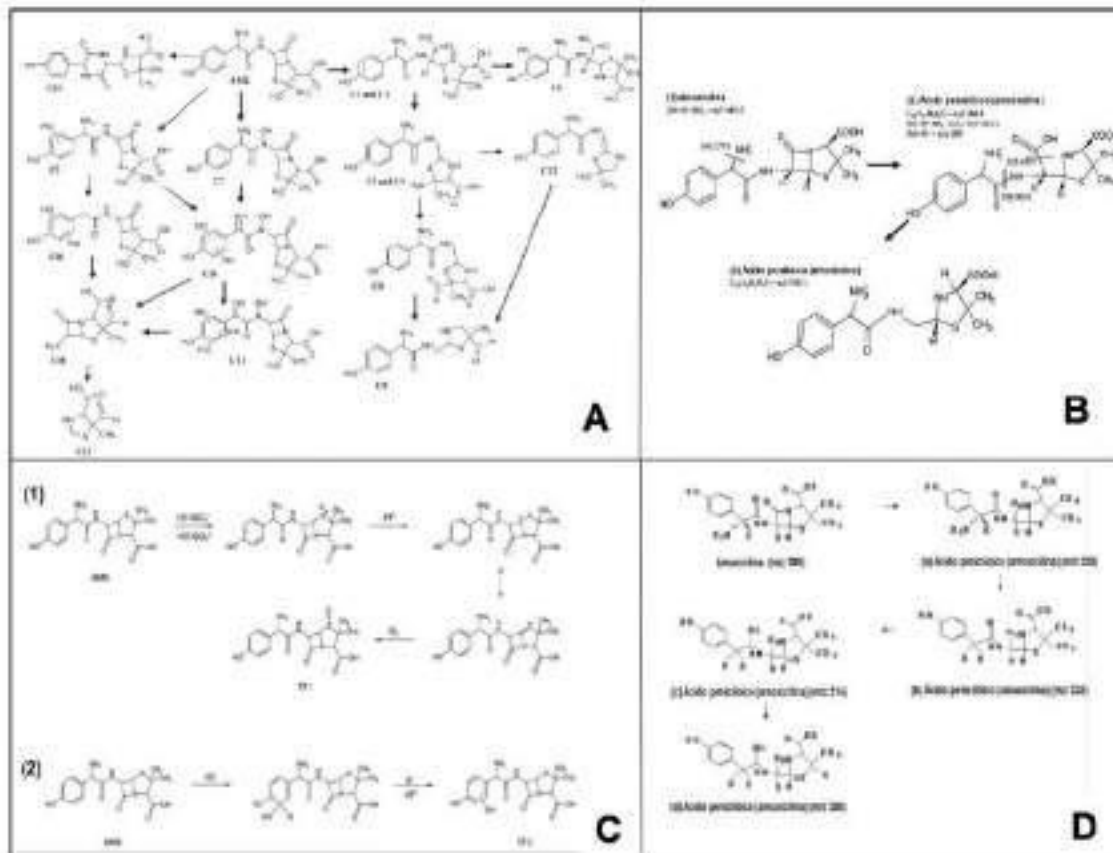


Figura 6. Representación de los intermediarios de degradación de AMX [15].

En la figura 7 se puede observar las concentraciones obtenidas de TOC y DQO con la utilización de los distintos electrodos en estudio, como se puede observar en la gráfica de barras, en las tres combinaciones de electrodos existe un aumento de la concentración inicial de TOC y DQO. En cambio, se puede observar que para la combinación de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ con malla de titanio, se obtiene un menor aumento de las concentraciones de TOC y DQO, contrario a la combinación de $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ y fieltro de carbono, los cuales tuvieron un mayor aumento de la concentración de TOC y DQO. Por el momento, se sugiere que existe un aumento en estos parámetros debido a la generación de intermediarios de reacción de la AMX como los que se muestran en la figura 6, que posiblemente son los que se detectaron en los cromatogramas obtenidos por UHPLC UV-Vis en un tiempo de retención menor al mostrado por la AMX (Fig. 5). Por el momento, se puede considerar que los estos intermediarios de degradación de la AMX sugeridos, no se adsorben en la superficie de los electrodos, lo cual se comprobó con las imágenes de SEM al no alterar la

morfología de la superficie de los electrodos inicial, es decir, antes de las electrólisis para degradar la AMX (Fig. 8).

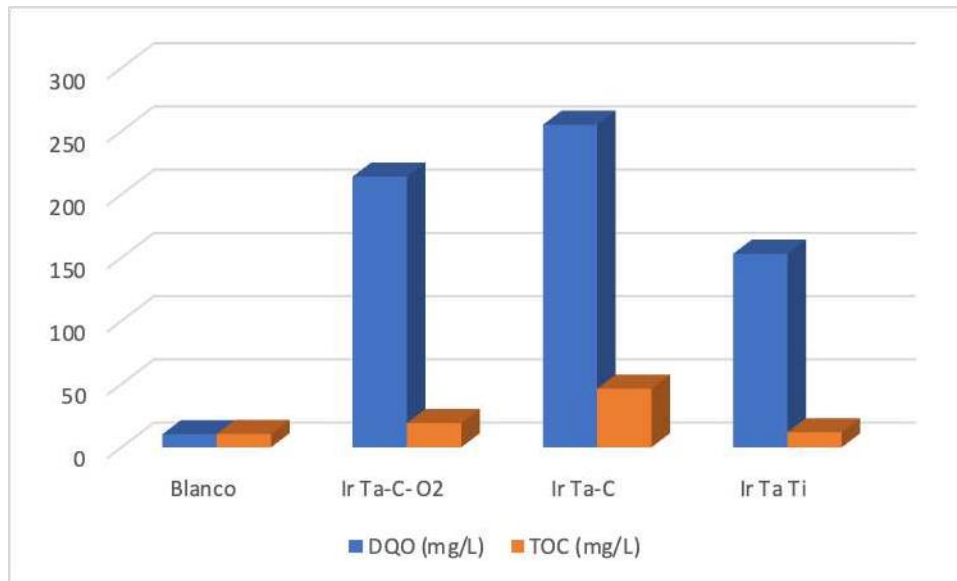


Figura 7. Concentración de TOC y DQO final en la remoción de la AMX 10 ppm aplicando 2.5 V en NaCl 0.1 M con agitación constante por 2 h empleando el sistema.

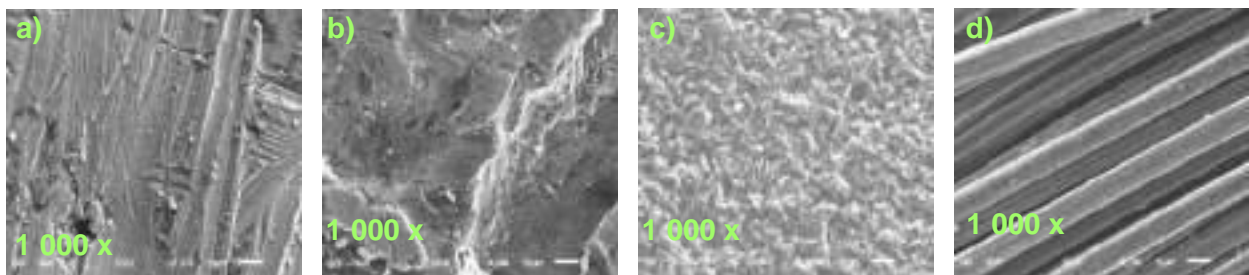


Figura 8. Imágenes SEM de a) Ti, b) IrO₂-Ta₂O₅/Ti, c) Barra de grafito y d) Filtro de Carbón después de la electrólisis de AMX a 15keV de aceleración de electrones con una magnificación de 1000 x.

4. CONCLUSIONES

Con los resultados obtenidos hasta ahora, con ayuda de las gráficas de potencial contra corriente, se obtuvo el potencial ideal a utilizar, así como la mejor combinación de electrodos. El cual fue 2.5V con un electrodo de IrO₂-Ta₂O₅/Ti con cátodo de tela de carbono. Posteriormente se realizó la degradación de AMX obteniendo una degradación del 100%, utilizando asistencia de oxígeno en la solución con un flujo de 1.875 L/min. Pero al realizar las mediciones de DQO y TOC pudimos ver un incremento en el agua tratada con estos parámetros, se puede pensar que el incremento se debe a los intermediarios de reacción de la degradación de la AMX, por lo cual, para la continuación de la tesis, se va a realizar la determinación de estas especies, posteriormente se aumentara el tiempo de electrolisis para ver si los productos intermediarios de reacción se pueden llegar a degradar.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca de posgrado otorgada para el desarrollo de esta Tesis.

1031

6. REFERENCIAS

- [1] Howard Ramírez-Malule, Diego H. Quiñones-Murillo, Diego Manotas-Duque, Emerging contaminants as global environmental hazards. A bibliometric analysis, *Emerging Contaminants*, Volume 6, 2020, Pages 179-193, ISSN 2405-6650, [\(https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2405665020300159\)](https://doi.org/10.1016/j.emcon.2020.05.001)
- [2] Arwa Aboudalle, Hayet Djelal, Lionel Domergue, Florence Fourcade, Abdeltif Amrane, A novel system coupling an electro-Fenton process and an advanced biological process to remove a

pharmaceutical compound, metronidazole, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 415, 2021, 125705, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.125705>.

[3] Gómez, J. M. (2020) Eliminación de contaminantes orgánicos emergentes mediante procesos electroquímicos de oxidación avanzada. [Tesis de Doctorado, Universitat Politècnica de València] <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/158751/Mora%20-%20Eliminaci%20de%20contaminantes%20orgánicos%20emergentes%20mediante%20procesos%20electroqu%20micos%20de%20oxi...pdf?sequence=1>.

[4] Sánchez, D. C. (2021) Contaminantes emergentes farmacéuticos: impactos, métodos alternativos de determinación y tecnologías limpias para su remoción. [Tesis de Doctorado, Universidad Santo Tomás] <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/33733>.

[5] Sergi Garcia-Segura, Joey D. Ocon, Meng Nan Chong, Electrochemical oxidation remediation of real wastewater effluents — A review, *Process Safety and Environmental Protection*, Volume 113, 2018, Pages 48-67, ISSN 0957-5820, <https://doi.org/10.1016/j.psep.2017.09.014>.

[6] Martínez, J.S.B., González, A.S., López, M.C. et al. Electrochemical degradation of amoxicillin in acidic aqueous medium using TiO₂-based electrodes modified by oxides of transition metals. *Environ Sci Pollut Res* 29, 42130–42145 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11356-021-15315-1>

[7] León I, Gomes H, Sepúlveda-Guzmán S, Cárdenas J, Rivera F, Manríquez J, Bustos E Electro-oxidation of amoxicillin using titanium electrodes electrophoretically coated by iridium or ruthenium with tantalum oxides *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* (2021) 96(3) 622-629 <https://doi.org/10.1002/jctb.6575>

[8] Gabriela Coria, Tzayam Pérez, Ignasi Sirés, José L. Nava, Mass transport studies during dissolved oxygen reduction to hydrogen peroxide in a filter-press electrolyzer using graphite felt, reticulated vitreous carbon and boron-doped diamond as cathodes, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, Volume 757, 2015, Pages 225-229, ISSN 1572-6657, <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2015.09.031>.

[10] J.A. Castro, J.T. López-Maldonado, J. Cárdenas, G. Orozco, E. Bustos, F.F. Rivera, Design of an electrochemical flow reactor prototype to the electro-oxidation of amoxicillin in aqueous media using modified electrodes with transition metal oxides, *Journal of Environmental*

Chemical Engineering, Volume 10, Issue 2, 2022, 107165, ISSN 2213-3437, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2022.107165>.

[11] Medel, A., Bustos, E., Apátiga, L.M. et al. Surface Activation of C-sp³ in Boron-Doped Diamond Electrode. *Electrocatalysis* 4, 189–195 (2013). <https://doi.org/10.1007/s12678-013-0158-x>

[12] Pengcheng Zhu, Yuyuan Zhao, Cyclic voltammetry measurements of electroactive surface area of porous nickel: Peak current and peak charge methods and diffusion layer effect, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 233, 2019, Pages 60-67, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.034>.

[13] Tungudomwongsa, Haruthai, Leckie, James and Mill, Theodore. "Photocatalytic Oxidation of Emerging Contaminants: Kinetics and Pathways for Photocatalytic Oxidation of Pharmaceutical Compounds" *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, vol. 9, no. 1, 2006, pp. 59-64. <https://doi.org/10.1515/jaots-2006-0109>

[14] Yingying Jiang, Haitao Zhao, Jie Liang, Luochao Yue, Tingshuai Li, Yonglan Luo, Qian Liu, Siyu Lu, Abdullah M. Asiri, Zhengjun Gong, Xuping Sun, Anodic oxidation for the degradation of organic pollutants: Anode materials, operating conditions, and mechanisms. A mini review, *Electrochemistry Communications*, Volume 123, 2021, 106912, ISSN 1388-2481, <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2020.106912>.

[15] O.A. H. Jones, N. Voulvoulis & J. N. Lester (2001) Human Pharmaceuticals in the Aquatic Environment a Review, *Environmental Technology*, 22:12, 1383-1394, DOI: 10.1080/09593332208618186

[16] Ajit K. Sarmah, Michael T. Meyer, Alistair B.A. Boxall, A global perspective on the use, sales, exposure pathways, occurrence, fate, and effects of veterinary antibiotics (VAs) in the environment, *Chemosphere*, Volume 65, Issue 5, 2006, Pages 725-759, ISSN 0045-6535, <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.03.026>.

[17] Francisca C. Moreira, Rui A.R. Boaventura, Enric Brillas, Víctor J.P. Vilar, Electrochemical advanced oxidation processes: A review on their application to synthetic and real wastewaters, *Applied Catalysis B: Environmental*, Volume 202, 2017, Pages 217-261, ISSN 0926-3373, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2016.08.037>.

[18] Marco Panizza and Giacomo Cerisola Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants *Chemical Reviews* 2009 109 (12), 6541-6569 DOI: 10.1021/cr9001319

[19] Israel Angel Larralde Piña (2021) Mineralización Completa De Una Mezcla De Metronidazol, Levofloxacino Y Ketorolaco Mediante Foto Electro-Fenton Empleando Cátodos De Carbón Mesoporoso [Tesis de Doctorado, Universidad Autonoma De Nuevo León] <http://eprints.uanl.mx/22172/>

[20] Danna Camila González Sánchez. (2021) Contaminantes emergentes farmacéuticos: impactos, métodos alternativos de determinación y tecnologías limpias para su remoción. [Tesis doctorado, Universidad Santo Tomás]. <https://repository.usta.edu.co/handle/11634/3373>

DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TOLUENO

EMPLEANDO NANOTUBOS DE TiO₂

K.V. Bolaños Romero, A. Sandoval Gonzales, J.C. Zárate Valdovinos, G. Oza,
J. Manriquez Rocha y E. Bustos*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C., Parque Tecnológico
s/n, San Fandila, Pedro Escobedo, Querétaro, C.P. 76730

E-mail: ebustos@cideteq.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de nanotubos de TiO₂ mediante anodizado, variando dos condiciones: potencial (10, 20, 30, 40 y 50 V) y material de cátodo (titanio y acero inoxidable). Los electrodos sintetizados se caracterizaron mediante espectroscopia Raman para identificar las distintas fases cristalográficas, se lograron identificar la presencia de las tres fases comunes del TiO₂ (anatasa, rutilo y brookita), principalmente en los electrodos sintetizados a 30 V (para Ti y A.I. como cátodo) en los cuales se observaron señales con mayor intensidad a las correspondientes de fase anatasa y rutilo. Se realizaron electrólisis de tolueno en etanol con los distintos electrodos sintetizados (C_i= 1.0 ppm, E= 2.0 V, t= 180 min, rpm= 150, cátodo=Ti/A.I.), evaluando la remoción de tolueno mediante cromatografía de gases con detector BID (CG-BID); los resultados obtenidos indican que los electrodos sintetizados a 30 V muestran las mayores eficiencias de remoción en menor tiempo, para la configuración TiO_{2,nt}|Ti |Ti se obtuvo una remoción de tolueno del 94.53% en 12 minutos, mientras que para la configuración TiO_{2,nt}|Ti |A.I. se logró la remoción de tolueno del 100% en 6 minutos. Los resultados de espectroscopia Raman así como la eficiencia de remoción evidencian que al aplicar un potencial de 30 V en el proceso de anodizado y emplear como cátodo A.I. en ambos procesos (anodizado y electrólisis) se obtiene la mayor remoción en menor tiempo.

Palabras Clave: nanotubos de dióxido de titanio (TiO_{2,nt}), compuestos orgánicos volátiles (COV), anodizado, remoción de tolueno, espectroscopia Raman.

1. INTRODUCCIÓN

Los Compuestos Orgánicos Volátiles (COV) son parte de los contaminantes con mayor presencia en el medio ambiente, especialmente en épocas y zonas de mayor afluencia vehicular. Los COVs son subproductos de la combustión de combustibles fósiles. Uno de los grupos más conocidos y con mayor presencia es el de los BTEX (Benceno, Tolueno, Etilbenceno y Xileno), se encuentran principalmente en ciudades grandes, producto de la gran afluencia vehicular, industrias y calefacción en el hogar. Además de sus características toxicológicas individuales, los BTEX se consideran de gran importancia debido a que pueden generar contaminantes secundarios como $PM_{2.5}$ y Ozono [1-4]. Cabe mencionar, que los BTEX ocupan el quinto lugar en mortalidad prematura en el mundo, dado que se absorben rápidamente en los pulmones y se dispersan por todo el organismo, depositándose en mayor cantidad en los tejidos lipídicos [5-7]. Es de importancia destacar que las concentraciones de BTEX están influenciadas por la velocidad del viento, la temperatura del aire y la humedad relativa [8, 9, 10]. En el inventario de contaminantes tóxico de la ZMVM del año 2012, se evaluaron 187 sustancias tóxicas, en el cual se determinó que la emisión más abundante fue la de tolueno, con un aporte de 49,233 toneladas por año, significando un 25% de las emisiones totales de contaminantes tóxicos (Figura 1) [11].

1036

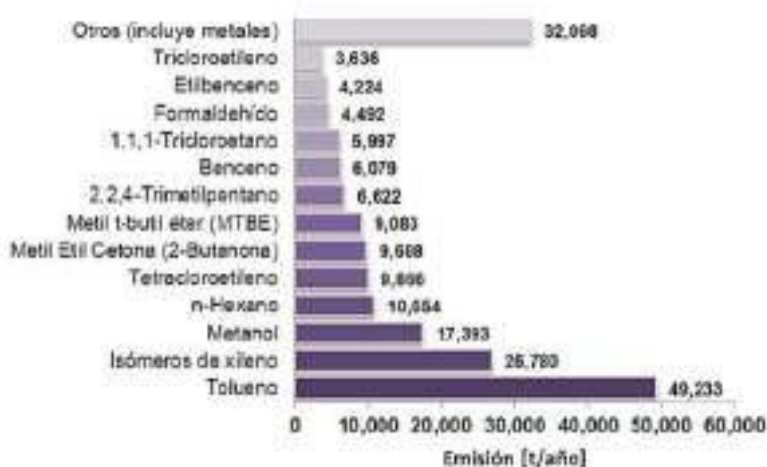


Figura 1. Emisiones de contaminantes tóxicos por compuestos en la ZMVM (Inventario de emisiones de contaminantes y de efecto invernadero, 2012).

Han sido reportados distintos estudios sobre la degradación de tolueno por microorganismos [12, 13], fotocátalisis [14, 15], degradación fotoelectroquímica [16] y fotoelectrocátalisis [17], entre otros. Se requiere de materiales anódicos eficientes y estables para la oxidación electroquímica de contaminantes como el tolueno. Entre estos, uno de los materiales comúnmente empleados es el dióxido de titanio (TiO_2) el cual se considera un material con alto rendimiento, estable, no tóxico, económico y abundante. No obstante, cuando el TiO_2 está en forma de polvo, no se puede recuperar para su reutilización. Esto ha propiciado la búsqueda de otras formas para emplear el TiO_2 , entre estas se encuentran los nanotubos de TiO_2 ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}$), presentando grandes ventajas sobre el TiO_2 en polvo. Existen diversos métodos para obtener nanotubos de TiO_2 , el más común es la anodización electroquímica de láminas de titanio (Ti) por ser un método sencillo, directo y económico [18, 19]; los nanotubos deben presentar una dirección vertical, dispuestos sobre el sustrato de Ti, lo que permite la difusión directa en su superficie, por lo que es posible controlar el espesor, diámetro y longitud; también presentan una gran área superficial y mayor capacidad de adsorción, y pueden ser reutilizados [18, 20]. La actividad fotocatalítica de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ se debe a la formación de pares electrón-hueco, que dan lugar a la generación de radicales altamente reactivos, que se utilizan para la descomposición de contaminantes, ya sea en fase líquida o gaseosa. En los $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ cuanto mayor es el área de superficie de contacto (dentro y fuera de sus paredes), más pares de electrón-hueco y mayor es la degradación del contaminante [21], sobre todo cuando se adicionan otros catalizadores como el Fe_2O_3 [22-23].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de los electrodos

La síntesis de nanotubos de TiO_2 se llevó a cabo a diferentes tiempos de anodizado (15, 30 y 60 min) a 60 V y empleando como cátodo titanio, sin embargo, la forma cilíndrica del ánodo dificultaba su caracterización, por lo que se decidió realizar los siguientes experimentos en placas para una mejor caracterización de las superficies sintetizadas y variando otras condiciones

(potencial y material del cátodo). La síntesis de nanotubos de TiO_2 se llevó a cabo mediante el proceso de anodización en placas de titanio con medidas de 0.5 cm de ancho y con altura de 4.5 cm, las cuales previamente se pulieron con lijas de tamaño de grano de 80, 100, 120 y 150, posteriormente se limpiaron en un baño sónico con acetona, etanol y $\text{H}_2\text{O}_{\text{des}}$. Posteriormente, se empleó una solución de etilenglicol al $\text{H}_2\text{O}_{\text{des}}$ 3% y NH_4F 0.3%. El área de la placa de titanio en contacto con la solución fue de 1.5 cm^2 , fungiendo como ánodo, y como cátodo se emplearon dos materiales, titanio (Ti, 1.0 x 4.5 cm) y acero inoxidable (A.I., 1.0 x 5 cm); el volumen de la solución fue de 30 mL en una celda con volumen máximo de 40 mL; el sistema se mantuvo en agitación constante a 200 rpm para evitar la formación de vórtices y propiciar la difusión. El tiempo de anodizado fue de 15 min, evaluando los siguientes potenciales: 10, 20, 30, 40, y 50 V. La síntesis se llevó a cabo a temperatura ambiente ($22\text{-}24^\circ\text{C}$) y a presión atmosférica constante (1 atm) para lograr los electrodos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti}$.

2.2. Caracterización de los electrodos

Los electrodos se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, con un equipo de ThermoFisher empleando un detector CCD con un láser de 532 nm.

2.3 Electrólisis

Empleando un sistema galvanostático se empleó una celda electroquímica de dos electrodos, con una barra de Ti como electrodo de trabajo, y un contra-electrodo de Ti o acero inoxidable (A.I.) en etanol para degradar el tolueno 1.0 ppm en presencia de KCl 0.1 M aplicando 10, 20, 30, 40 y 50 V, así como verificar la adecuada estabilidad de los electrodos modificados con $\text{TiO}_{2,\text{nt}}$ una vez formados sobre el Ti. La remoción de tolueno se cuantificó mediante cromatografía de gases con detector BID (Nexis GC-2030 Shimadzu).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La espectroscopía Raman es ampliamente utilizada para diferenciar las fases comunes del TiO_2 . Los polimorfos de TiO_2 exhiben espectros Raman distintos, los cuales pueden emplearse para análisis cualitativos y cuantitativos [24-29]. De acuerdo a lo reportado por Sreekantan, *et. al* (2011), el efecto de la temperatura de sinterizado en la estructura cristalina es evidente, puesto que a temperaturas de 400 y 500 °C, la fase predominante es anatasa, para el sinterizado a 600 °C se muestra una mezcla de fases de anatasa y rutilo, y cuando la temperatura incrementa a 700 °C, la fase predominante es la de rutilo [30]. Esto concuerda con los resultados obtenidos (sinterizados a 600 °C) de acuerdo a lo reflejado en la Figura 2, en donde se presentan las tres fases cristalográficas de TiO_2 , y las señales identificadas como fase anatasa presentaron mayor intensidad, y fueron similares en las superficies de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti}$ preparadas a los distintos potenciales aplicados. Cabe mencionar que en el electrodo sintetizado a 20 V se identificaron menos señales (cuatro), tres correspondientes a rutilo y una correspondiente a brookita, sin embargo, ninguna correspondió a anatasa. En contraste, los electrodos sintetizados a 30, 40 y 50 V presentaron más señales (siete y ocho), para el electrodo sintetizado a 30 V se identificaron dos señales de fase anatasa (352 y 676 cm^{-1}), dos de fase rutilo (770 y 883 cm^{-1}) y tres de brookita (209, 409 y 543 cm^{-1}). En el caso del electrodo sintetizado a 40 V, dos corresponden a fase anatasa (506 y 664 cm^{-1}), una a rutilo (770 cm^{-1}) y cuatro a brookita (209, 295, 419 y 619 cm^{-1}); en cuanto al electrodo sintetizado a 50 V, dos señales corresponden a fase anatasa (507 y 669 cm^{-1}), dos a rutilo (231 y 770 cm^{-1}) y tres a brookita (209, 295, 419 y 620 cm^{-1}).

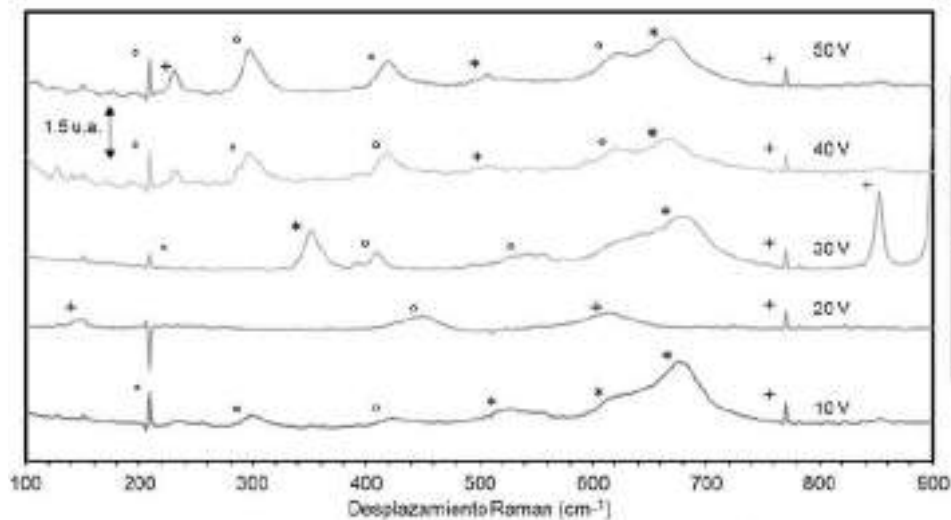


Figura 2. Espectros Raman de los electrodos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ sintetizados a distintos potenciales (10, 20, 30, 40 y 50 V), durante 15 min, con agitación a 200 rpm, utilizando como cátodo Ti (placa) y sinterizado a 600 °C, en donde se presenta la fase anatasa (*), rutilo (+) y brookita (°).

Una vez empleados los electrodos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ en la degradación de tolueno mediante electrólisis en etanol, los electrodos sintetizados se analizaron nuevamente por espectroscopia Raman para visualizar los cambios sobre las señales anteriormente identificadas. Como se puede observar en la Figura 3, para los electrodos sintetizados a 20 y 30 V (Figura 3B y 3C, respectivamente) la intensidad de las señales características obtenidas disminuyó después de utilizarlos en el proceso de electrólisis, además, en el electrodo a 30 V desaparece la señal identificada a 352 cm^{-1} correspondiente a la fase anatasa y aparece otra señal a 291 cm^{-1} que se puede considerar brookita. En el electrodo sintetizado a 10 V (Figura 3A), las señales con mayor intensidad correspondientes a la fase anatasa (526 y 674 cm^{-1}) disminuyeron considerablemente, lo cual puede atribuirse a que esta fase es menos estable, mientras que las señales correspondientes a brookita (209 y 297 cm^{-1}) se intensificaron, también se puede apreciar el incremento de la señal a 646 cm^{-1} que anteriormente se había despreciado, esta señal corresponde a la fase rutilo, lo cual indica la transformación reconstructiva de la fase anatasa a rutilo [24] bajo estas condiciones de trabajo. Para los electrodos sintetizados a 40 y 50 V (Figura 3D y 3E) se presenta el caso contrario, las señales identificadas en las distintas fases muestran un incremento significativo en su

intensidad, a excepción de la señal a 209 cm^{-1} correspondiente a brookita, la cual prácticamente desaparece en ambos casos.

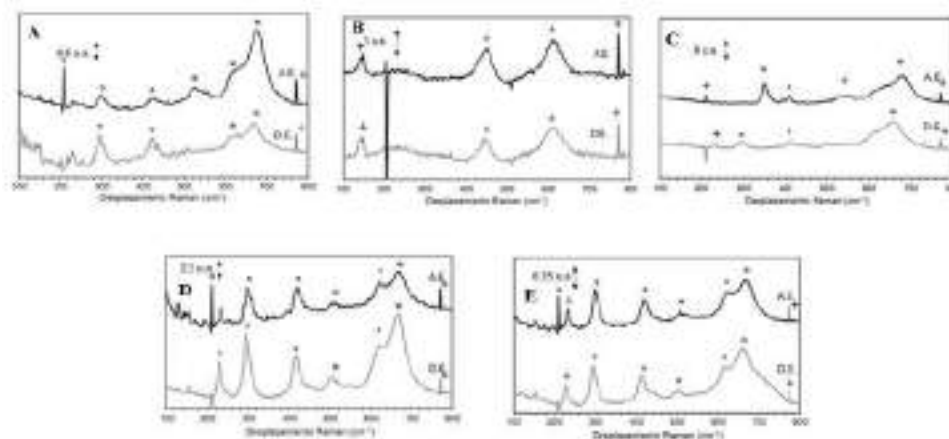


Figura 3. Espectros Raman de los electrodos sintetizados a: 10 (A), 20 (B), 30 (C), 40 (D) y 50 (E) V antes de ser utilizados en electrólisis (A.E.) y después de la electrólisis (D.E.) en la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}||\text{Ti}$, en donde se presenta la fase anatasa (*), rutilo (+) y brookita (°).

La Figura 4 muestra los espectros de los electrodos sintetizados a distintos potenciales, en este sistema se cambió el material empleado como cátodo, utilizando una placa de acero inoxidable en lugar de Ti. Es evidente que los espectros obtenidos muestran menos señales características comparado al sistema anterior ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}|\text{Ti}$), sin embargo, la intensidad es considerablemente mayor. Los electrodos sintetizados a 10, 20 y 50 V solo muestran señales a 208 y 335 cm^{-1} , las cuales se atribuyen a la fase anatasa y brookita respectivamente. Cabe mencionar que las señales anteriormente mencionadas también las comparten los electrodos sintetizados a 30 y 40 V, así como ambos presentan señales a desplazamientos Raman (cm^{-1}) correspondientes a la fase anatasa; al igual que en la señal a 140 cm^{-1} en ambos electrodos es la que presenta mayor intensidad. La diferencia a destacar es la presencia de dos señales correspondientes a fase rutilo (442 y 606 cm^{-1}) para el electrodo sintetizado a 30 V y solo una señal de la misma fase en el electrodo sintetizado a 40 V (448 cm^{-1}).

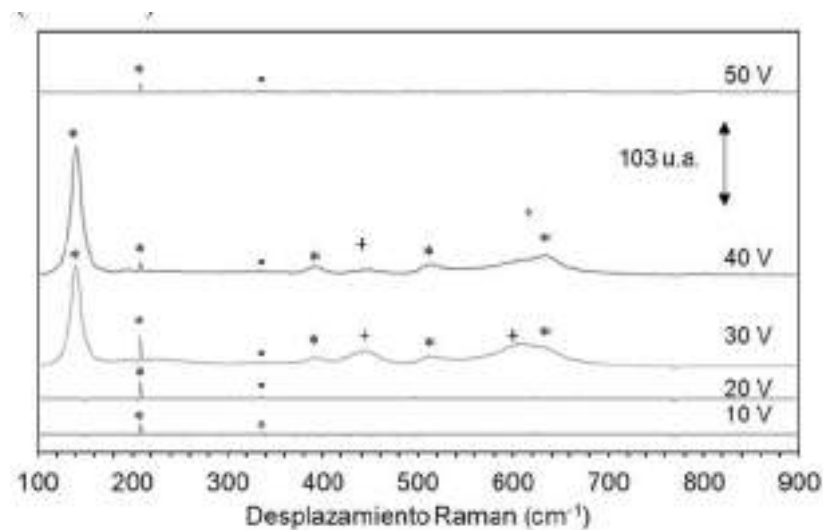


Figura 4. Espectros Raman de los electrodos de $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ sintetizados a distintos potenciales (10, 20, 30, 40 y 50 V), durante 15 min, con agitación a 200 rpm, utilizando como cátodo de acero inoxidable (placa) y sinterizado a 600 °C, en donde se presenta la fase anatasa (*), rutilo (+) y brookita (°).

Al igual que en el sistema anterior, este grupo de electrodos también se analizó después de emplearlos en la degradación de tolueno en etanol mediante electrólisis (Figura 5). Para los electrodos sintetizados a 10 (Figura 5A), 20 (Figura 5B) y 30 V (Figura 5C) la diferencia es notoria en los espectros Raman antes y después de la electrólisis, en los electrodos a 10 y 30 V se puede considerar la pérdida de las señales para las fases que presentaron inicialmente. En el electrodo sintetizado a 20 V, la disminución de la intensidad a 208 cm^{-1} es evidente, no obstante, se presentan nuevas señales a 628 y 677 cm^{-1} , las cuales podemos atribuir a la fase anatasa. Para los electrodos sintetizados a 40 (Figura 5D) y 50 V (Figura 5E), solo se presenta una disminución no significativa en las señales presentadas inicialmente, presentando el comportamiento contrario que en el sistema $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}||\text{Ti}$, en donde aumenta la intensidad de las señales.

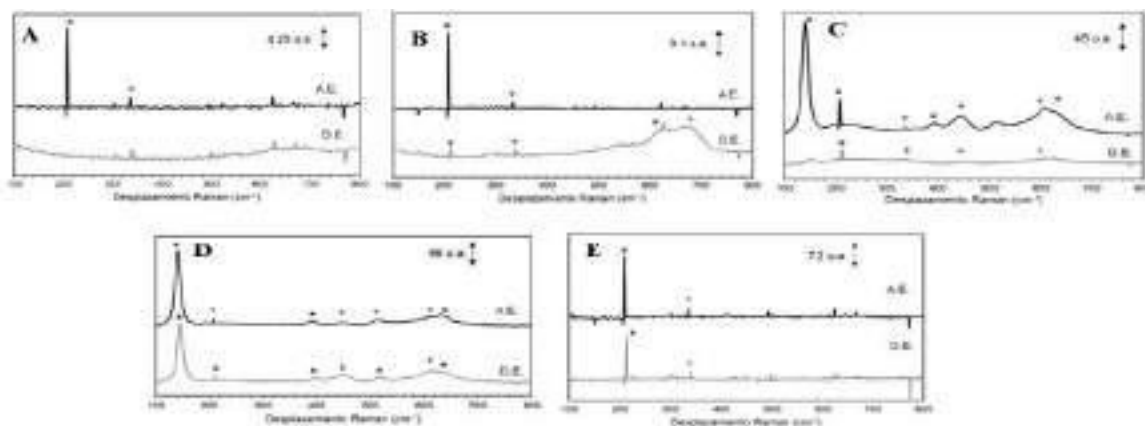


Figura 5. Espectros Raman de los electrodos sintetizados a 10 (A), 20 (B), 30 (C), 40 (D) y 50 (E) V antes de ser utilizados en electrólisis (A.E.) y después de la electrólisis (D.E.) en la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}\angle\angle\text{A.I.}$, en donde se presenta la fase anatasa (*), rutilo (+) y brookita (°).

En ambos sistemas, el electrodo que mostró un mejor desempeño fue el electrodo sintetizado a 30 V, para la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}\angle\angle\text{Ti}$ se alcanzó una remoción del 94.5% a los 12 min, y para la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}\angle\angle\text{A.I.}$ se alcanzó la remoción total desde el minuto 6. En cambio, los electrodos que obtuvieron la menor eficiencia de remoción, para la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti-Ti}$ fue el electrodo sintetizado a 20 V, ya que aún después de 180 min de electrólisis solo obtuvo un máximo de remoción de tolueno del 79.3%. Por lo tanto, en general, para la configuración $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}\angle\angle\text{A.I.}$ se muestra un mejor desempeño general de este grupo de electrodos sintetizados, ya que a excepción del electrodo sintetizado a 50 V, los demás alcanzan el 100% de degradación a los 180 min, este mismo electrodo muestra una degradación rápida durante los primeros 40 minutos, pero después de este tiempo de electrólisis la remoción se muestra más lenta, y solo alcanza a una remoción final del 87.57% de tolueno.

4. CONCLUSIONES

Se realizaron distintos arreglos experimentales, tanto para la síntesis de los $\text{TiO}_{2,\text{nt}}|\text{Ti}$ mediante anodización, como para la electrólisis del tolueno en etanol. De esta manera, se puede

establecer ahora que los mejores resultados para la síntesis de la superficie $\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti}$ es el arreglo con el uso de acero inoxidable como cátodo ($\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti} // \text{A.I.}$) aplicando un potencial de 30 V durante 15 min de anodizado, lo cual demostró tener la mayor eficiencia de remoción de tolueno empleando como solvente etanol (100% a los seis min) por la mayor presencia de la fase anatasa y rutilo del TiO_2 , lo cual se comprobó con espectroscopia Raman. Hasta el momento, la degradación de tolueno se hizo en medio acuoso, con el fin de comprobar la estabilidad mecánica y química del $\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti}$, y posteriormente se cambiará la fase acuosa a gaseosa, incluso incorporando el Fe_2O_3 al electrodo. Sin embargo, hasta el momento se establece que se puede degradar tolueno empleando el arreglo $\text{TiO}_{2,\text{nt}}/\text{Ti} // \text{A.I.}$ aplicando 2.0 V, obteniendo una remoción de tolueno de 100% a los seis minutos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CIDETEQ y CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Wang, X., Pan, H., Sun, M., Zhang, Y. (2021). *J. Mater. Chem. A*, 10(11):6078–6085. <https://doi.org/10.1039/d1ta08143h>
- [2] Irene C. Dedoussi, Sebastian D. Eastham, Erwan Monier, Steven R. H. Barrett. Premature mortality related to United States cross-state air pollution. *Nature* 578 2020 261-265.
- [3] Wayman, W.N., Woodward, J.J. (2018). *Neuropsychopharmacology*, 43(4):912-924. doi: 10.1038/npp.2017.117.
- [4] HEI, 2019. State of Global Air 2019: A Special Report on Global Exposure to Air Pollution and its Disease Burden. Health Effects Institute, Boston, MA. https://www.stateofglobalair.org/sites/default/files/soga_2019_report.pdf

- [5] Garg, A., Gupta, N. C. (2019). *Sci. Total Environ.*, 659, 1090–1099. <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2018.12.426>
- [6] Zhao, Q., Li, Y., Chai, X., Xu, L., Zhang, L., Ning, P., Huang, J., Tian, S. (2019). *J. Hazard. Mater.*, 369:512–520. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.104>
- [7] Glencross, D.A., Ho, T.R., Camiña, N., Hawrylowicz, C.M., Pfeffer, P.E. (2020). *Free Radical Biol. Med.*, 151(January), 56–68. <https://doi.org/10.1016/j.freeradbiomed.2020.01.179>
- [8] Sharma, R., Bhattarai, S., Rupakheti, M. (2020). Lockdown Caused by COVID-19 Pandemic Reduces Air Pollution in Cities Worldwide. Preprint, April, 1–25. <https://doi.org/10.31223/osf.io/edt4j>
- [9] Syamimi, N., Limi, S., Talib, M., Hafizal, H., Hamid, A., Hwai, T., Othman, M., Asma, A., Mohtar, A., Azhari, A., Dominick, D. (2022). *Urban Climate*, 45:101238. <https://doi.org/10.1016/j.uclim.2022.101238>
- [10] Abbasi, F., Pasalari, H., Delgado-Saborit, J. M., Rafiee, A., Abbasi, A., Hoseini, M. (2020). *Proc. Saf. Environ. Protec.*, 139: 98–105. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.03.019>
- [11] Mancera, M., Müller, T., Sarmiento, J. (2012). Inventario de emisiones contaminantes y de efecto invernadero. Zona Metropolitana del Valle de México (Vol. 3).
- [12] Espinoza Tofalos, A., Daghigho, M., González, M., Papacchini, M., Franzetti, A., Seeger, M. (2018) *FEMS Microbiol Lett.* 1, 365(12). doi: 10.1093/femsle/fny119.
- [13] Zhang, S., You, J., Chen, H., Ye, J., Cheng, Z., Chen, J. (2020). *Chem. Engin. J.*, 386:123916. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123916>
- [14] Abidi, M., Hajjaji, A., Bouzaza, A., Trablesi, K., Makhlof, H., Rtimi, S., Assadi, A.A., Bessais, B. (2020). *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 400. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2020.112722>
- [15] Bellè, U., Invernizzi, M., Polvara, E., Lucotti, A., Diamanti, M. V., Sironi, S., Pedferri, M. P. (2022). *Chem. Engin. J.*, 437. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.135323>
- [16] Zhu, Y., Jin, K., Li, H., Qian, H., Wang, H., Zhao, L. (2018). *Chem. Engin. J.*, 334:206–215. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.10.048>
- [17] Lin, P., Nie, L., Xu, Z., Wei, W., Cheng, T., Chen, Y., Zeng, X. (2020). *Ind. Engin. Chem. Res.*, 59(2):668–675. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.9b04911>

- [18] Lai, M., Zhao, J., Chen, Q., Feng, S., Bai, Y., Li, Y., Wang, C. (2019). *Catal. Today*, 335:372–380. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2018.12.045>
- [19] González, A.S., Solis-Cortazar, J.C., Pineda-Arellano, C.A., Ramírez-Morales, E., Monteros, A.E. de los, Silva-Martínez, S. (2019). *J. Nanosci. Nanotech.*, 19(8):5211–5219. <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.16823>
- [20] Chen, C.H., Peng, Y. P. (2022). *Chemosphere*, 286(P1):131608. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2021.131608>
- [21] Sopha, H., Baudys, M., Hromadko, L., Lhotka, M., Pavlinak, D., Krysa, J., Macak, J.M. (2022). *Appl. Mater. Today*, 29:101567. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2022.101567>
- [22] Peng, Z., Yu, Z., Wang, L., Liu, Y., Xiang, G., Chen, Y., Sun, L., & Huang, J. (2016). Synthesis of Fe₂O₃/TiO₂ nanotube and its application in photoelectrocatalytic/photoelectro-fenton decolorization of rhodamine B. *Journal of Advanced Oxidation Technologies*, 19(1), 34–42. <https://doi.org/10.1515/jaots-2016-0104>
- [23] Mei, Q., Zhang, F., Wang, N., Yang, Y., Wu, R., & Wang, W. (2019). *RSC Advances*, 9(39), 22764–22771. <https://doi.org/10.1039/c9ra03531a>
- [24] Hanaor, D.A.H., Sorrell, C.C. (2011). *J. Mater. Sci.*, 46(4):855–874. <https://doi.org/10.1007/s10853-010-5113-0>
- [25] Ma, W., Lu, Z., Zhang, M. (1998). *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc.*, 66(6):621–627. <https://doi.org/10.1007/s003390050723>
- [26] Chang, H., Huang, P.J. (2001). *Anal. Chem.*, 20(3):207-238. <https://doi.org/10.1515/REVAC.2001.20.3.207>
- [27] Ceballos-Chuc, M.C., Ramos-Castillo, C.M., Alvarado-Gil, J.J., Oskam, G., Rodríguez-Gattorno, G. (2018). *J. Phys. Chem. C*, 122(34):19921–19930. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04987>
- [28] Verma, R., Gangwar, J., Srivastava, A.K. (2017). *RSC Adv.*, 7(70):44199–44224. <https://doi.org/10.1039/c7ra06925a>
- [29] Iliev, M.N., Hadjiev, V.G., Litvinchuk, A.P. (2013). *Vibrat. Spect.*, 64:148–152. <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2012.08.003>

- [30] Sreekantan, S., Saharudin, K.A., Wei, L.C. (2011). *Mater. Sci. Engin.*, 21(1).
<https://doi.org/10.1088/1757-899X/21/1/012002>
- [31] Shayegan, Z., Lee, C.S., Haghghat, F. (2018). *Chem. Engin. J.*, 334:2408–2439.
<https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.09.153>

ANÁLISIS DE LA PERMEACIÓN DE FLUOR DE AGUA DE USO Y CONSUMO HUMANO A TRAVÉS DE MEMBRANAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

D. Tirado Torres¹, J. C. Baltazar Vera¹, E. Delgadillo Ruiz¹, L.A. Arias Hernández¹, N. Ramírez Ramírez¹, L. G. Alvarado Montalvo¹, G. E. Cea Barcia², G. Vazquez Rodríguez^{1*}

¹División de Ingenierías, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato, Av. Juárez 77 CP. 36000 Guanajuato, Guanajuato, México.

²División de Ciencias de la Vida, Campus Irapuato-salvatierra, Universidad de Guanajuato, Ex Hacienda El Copal k.m. 9; carretera Irapuato-Silao; A.P. 311; C.P. 36500; Irapuato, Gto.

E-mail: vazquez.g@ugto.mx

RESUMEN

Entre las técnicas recientemente utilizadas en el tratamiento de efluentes y residuos se encuentran las asistidas por membranas de intercambio iónico. El principio está basado en separar dos fases por una barrera permeable y/o semipermeable. Una de las fases es impulsada mediante una fuerza que promueve el paso de las especies de una de las fases, a la otra a través de la barrera. Unas especies podrán atravesar mientras otras serán rechazadas o retenidas. [1]. Las especies podrán atravesar la membrana en función del tamaño, difusión, solubilidad, carga iónica, densidad, etc. [2]. En el centro y norte de México existe una asociación mineralógica relacionada a los yacimientos. Históricamente se han registrado concentraciones totales de flúor en agua de pozo mismas que superan la NOM-127-SSA1-2021 [3]. En este tenor, la eliminación de ciertas especies químicas presentes en el agua, se puede llevar a cabo por un proceso de electrodiálisis. El presente trabajo persigue analizar la permeación de flúor a través de membranas de intercambio aniónico analizando muestras de agua proveniente de los pozos de extracción de uso y consumo humano en el estado de Guanajuato.

Palabras Clave: Flúor, agua de consumo, membranas.

1. INTRODUCCIÓN

Las actividades mineras que prevalecen en México, se extienden desde el centro al norte del país y propician la contaminación de suelos y mantos acuíferos por la liberación de elementos. Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que están proyectados a tener una gran aplicación como fuentes alternativas de energía con respecto a los combustibles fósiles. El gran interés que existe actualmente en este tipo de sistemas estriba en su limpieza, versatilidad, capacidad modular y altas eficiencias obtenidas en la transformación de energía química en energía eléctrica. En la ciudad de Guanajuato, el agua subterránea ha tenido significantes problemas de calidad debido a las altas concentraciones de fluoruros, que al consumirla conlleva a efectos en salud como la fluorosis dental y esquelética, así como daño reproductivo y neurológico. La importancia de la calidad del agua subterránea estriba en que es la principal fuente de agua para uso y consumo humano que abastece a la población de la Ciudad, sin embargo la magnitud del problema no está bien definida. Otro elemento tóxico que se relaciona al yacimiento de fluoruro y puede estar presente en agua subterránea es el arsénico, el cual causa diversos daños a la salud, como cáncer y daño neurológico. La determinación de estos elementos y su remoción tienen gran importancia en los estudios de contaminación ambiental, para lo que diferentes técnicas han sido utilizadas con tales propósitos. Existen fuentes naturales que afectan la calidad del agua aportando compuestos con flúor (F) como los fluoruros (F⁻), los cuales, en México se encuentran entre los contaminantes de mayor relevancia (CONAGUA, 2019). Los F⁻ son bioacumulables y producen efectos nocivos en la salud, los principales problemas asociados con el consumo de agua contaminada con F⁻ son la fluorosis dental y la esquelética (WHO, 2002). En el país, de acuerdo con la Comisión Nacional del Agua (CONAGUA), los estados que presentan concentraciones entre 5 y 45 mg/L son Aguascalientes, Baja California, Campeche, Chihuahua, Durango, Guanajuato, Hidalgo, Jalisco, Michoacán de Ocampo, Querétaro, San Luis Potosí, Sonora y Zacatecas (CONAGUA, 2019). En este sentido, algunos procesos fisicoquímicos como la adsorción ofrecen ventajas para la remoción de F⁻ debido a facilidad de operación, flexibilidad, simplicidad de diseño y rentabilidad [4-5].

En varios estados del país se ha detectado la presencia de F⁻ en el agua subterránea con concentraciones superiores a los valores de referencia proporcionados por organismos nacionales

e internacionales. A nivel nacional, de acuerdo a la Secretaría de Gobernación, se han reportado concentraciones de hasta 29.6 mg/L (Secretaría de Gobernación, 2018), mientras según la CONAGUA existen concentraciones entre 5 y 45 mg/L. En Guanajuato se han obtenido valores de hasta 13 mg/L. Por su parte, el Sistema Municipal de Agua Potable y Alcantarillado de Guanajuato (SIMAPAG) en la región sur del municipio de Guanajuato, dentro de la cuenca Silao-Romita, reporta que existen indicios de contaminación de agua subterránea por presencia de F⁻. La mayoría de los métodos de remoción de F⁻ en agua, están limitados por el alto costo económico, por procesos previos y posteriores al tratamiento y las altas concentraciones de contaminantes [6]. La filtración por membrana es un método que ocurre por la presión que el agua ejerce sobre la membrana, ya que ésta es permeable al agua pero no a las sustancias presentes en ella, las cuales son rechazadas y removidas. Existen 3 tipos de membranas impulsadas por presión que son utilizadas para la remoción de F⁻, la membrana de nanofiltración (con tamaño de poro de aproximadamente de 0.001 µm), membrana de microfiltración (0.1 – 5 µm) y ósmosis inversa (diámetro 20 – 500 Å) [7-8].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El agua subterránea fue obtenida de un pozo del municipio de Guanajuato, en la localidad de San José del Rodeo, Guanajuato, Gto. La toma de muestra se colectó directamente de la toma de distribución previo a la cloración. Estas muestras fueron resguardadas a 5°C para su posterior análisis.

El muestreo se llevó a cabo en periodo de sequía en el mes de mayo y en temporada de lluvia agosto de 2021. La concentración de elementos traza de las muestras colectadas se determinó por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS: Inductively coupled plasma mass spectrometry), en un sistema cuádrupolo Thermo X series II

Para analizar el contenido de fluoruro en las muestras de agua colectadas utilizó el espectrofotómetro marca HACH DR/2000 y se siguió la metodología establecida en el manual de procedimiento del equipo para fluoruro: DR 2000 Spectrophotometer Procedures Manual, A-F (method 8029 for fluoride 0 to 2.00 mg/L Fusing SPADNS reagent solution).

Las soluciones de F⁻ se prepararon con agua desionizada y fluoruro de sodio (NaF), las concentraciones de F⁻ se seleccionaron concentraciones de 1.5 mg/L, 3.6 mg/L y 8 mg/L, considerando la concentraciones encontradas en época de sequía con una condición especial que

los procesos geoquímicos produzcan una concentración elevada y época de lluvia. El intervalo se eligió porque 1.5 mg F-/L es el límite permisible de calidad que debe tener el agua para ser potable según la NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 1994).

La membrana comercial aniónica utilizada fue la AFN Tokuyama Inc. El papel celofán para envoltura adquirido fue de un espesor de 0.05 y de 0.1 cm de espesor según especificaciones del proveedor.

2.1. Caracterización Electroquímica

Las curvas de polarización y análisis cronopotenciometrico fueron obtenidas en un dispositivo de dos celdas elaborado de vidrio que contenía 15 mL de solución sintética o de pozo. La membrana AFN o papel de envoltura fue colocado entre las dos celdas aplicando potencial progresivo con una fuente de poder. La diferencia de potencial fue registrada. El valor del número de transporte se obtiene de la pendiente de la curva y la ecuación de Sand [9-10].

2.2. Sistema Electroquímico

El dispositivo experimental se basó en el reportado por Marder, et.al., [11]. Este consta de dos compartimentos, cada uno de ellos formado por dos vasos de vidrio conectados por un canal central. En los vasos se colocaron los electrodos de trabajo para impulsar la corriente eléctrica a través del sistema utilizando una fuente de poder. En los orificios centrales y alineados al canal se colocaron electrodos de referencia para el monitoreo de la diferencia de potencial, el cual se realizó empleando un voltímetro (Uni-T) y la adquisición de datos se realizó con el programa incluido en el voltímetro.

2.2.1. Curvas de polarización

Para conocer la corriente límite que se impondrá al sistema, se realizaron curvas de polarización utilizando el mismo sistema electroquímico mencionado. La membrana AFN o película de envoltura fueron estabilizadas por 1 hora en la solución de trabajo simulada o agua de pozo previo a la determinación. El dispositivo fue llenado con 15 mL de la solución de trabajo y se aplicó un potencial progresivo con una fuente de poder a cada electrodo de trabajo colocados en los extremos del dispositivo. La diferencia de potencial en las cercanías de la membrana se midió con un voltímetro. Simultáneamente la corriente producida fue registrada con otro multímetro (Figura 1). Para obtener experimentalmente estas curvas se utilizó una fuente de

poder hecha en laboratorio para imponer diferentes corrientes constantes con ayuda de dos alambres simétricos de platino. Por otra parte para seguir el potencial desarrollado en la membrana se utilizaron dos electrodos de referencia Ag | AgCl 3 M de NaCl conectados a un multímetro. Las lecturas de corriente y potencial se realizaron manualmente anotando las perturbaciones registradas en los multímetros.

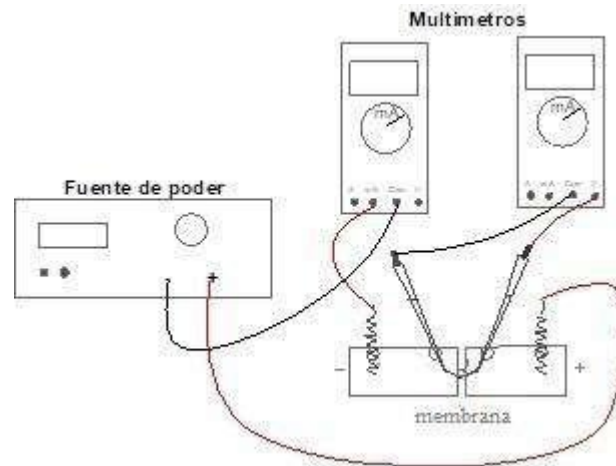


Figura 1. Diagrama de montaje experimental el análisis de las curvas de polarización.

2.2.2. Analisis cronopotenciometrico

Las curvas cronopotenciométricas se obtuvieron aplicando una perturbación de corriente a través de los electrodos de trabajo usando una fuente de poder. El diferencial de potencial (ΔE) fue medido usando un multímetro digital (UNI-T) conectado a los dos electrodos Ag/AgClNaCl3 M electrodos. Los datos fueron colectados con el programa auxiliar del multímetro empleado.

2.2.3. Determinación del número de transporte (t_i)

La determinación del número de transporte de Fúor se realizó una vez obtenido el tiempo de transición, τ , tomando como base los cronopotenciogramas y aplicando la ecuación de Sand (ecuación 1) [12].

$$r = \left(\frac{\pi D}{4}\right) \left(\frac{-C_i^0 z_i F}{t_{m(r)} - t_s}\right)^2 \frac{1}{i^2} \quad (1)$$

donde D: coeficiente de difusión del electrolito, C_i^0 : concentración del contraión, z_i : carga del contraión, i : densidad de corriente, F: constante de Faraday, $t_{m(r)}$: número de transporte del contraión en la membrana y t_s : número de transporte del contraión en la solución [12].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de la muestras de agua de pozo

La caracterización de la muestra de agua de pozo se presenta en la Tabla 1, se puede observar que es una muestra compleja en términos de sales lo que caracteriza un agua dura. La concentración de fluoruro en la muestras de agua colectada en periodo de sequía fue de 3.6 mg F-/L y en temporada de lluvia fue de 1.5 mg F-/L concentraciones que ya sobrepasan el límite permisible de calidad que debe tener el agua para ser potable según la NOM-127-SSA1-1994 (Secretaría de Salud, 1994).

Tabla I. Análisis del agua de pozo por ICP masas.

Elemento	Concentración /$\mu\text{g L}^{-1}$
Li	7.02
B	19.88
Al	<0.008
P	<1
Sc	2.23
Ti	0.52
V	1.19
Cr	2.16
Mn	0.12
Fe	<1
Co	0.35
Ni	1.77
Cu	<0.021
Zn	0.52
As	1.32
Se	9.17
Br	135.00
Rb	3.14
Sr	2813.40
Mo	2.43

Cd	<0.0141
Sn	<0.02
Sb	1.88
I	9.54
Ba	31.59
Hg	<0.1
Tl	0.15
Pb	<0.01
U	1.71

(muestreo: 7 de mayo de 2021).

3.2. Caracterización electroquímica

La tabla 2 presenta los resultados obtenidos para el tiempo de transición experimental, obtenido de las derivadas de las curvas de polarización y número de transporte para las muestras de agua de pozo y las soluciones preparadas obtenida de la aplicación y cumplimiento de la ecuación de Sand. Se observa que cuando se analiza la permeación en la membrana de intercambio iónico AFN, la permeación en las soluciones sintéticas no presentan mayor problema en atravesar la membrana. El tiempo de transición se incrementa en función al incremento de la concentración independientemente que sea agua de pozo o agua sintética. Experimentalmente se observó precipitados en el lado catódico, mismo que se hace más grueso para la muestra de pozo tomada en periodo de sequía, así mismo para el caso de la solución sintética mas concentrada.

Los precipitados sugieren la presencia de la interacción entre los elementos constituyentes del agua de pozo. La Tabla 1 presenta los elementos y concentraciones que la muestra de agua contiene. Los elementos al ser transportados hacia la barrera permeable e impulsados por la corriente eléctrica, provocarán cada vez mas precipitados principalmente sales inorgánicas relacionadas a la especiación del yacimiento.

Cuando el análisis se realiza con la película plástica de 0.05 cm de espesor, se observan que los tiempos de transición son menores que las presentadas con la membrana AFN, excepto por la muestra SS3 que es la más concentrada. Lo anterior sugiere que al inicio de con imposición de corriente para llevar a cabo el impulso de los elementos a través de la película, el proceso es beneficiado por el espesor de la película, una vez que el espesor de esta es menor que la

membrana AFN. Se observa nuevamente precipitados de sales en la superficie de la membrana principalmente en el agua de pozo. Por otro lado se observa que para el caso de todas soluciones analizadas, el número de transporte no dista mucho de los valores obtenidos con la membrana AFN.

Los resultados del análisis de la película plástica de 0.1 cm de espesor sugieren la dificultad en la permeación de los iones, este comportamiento se ve reflejado en la disminución evidente del tiempo de transición (τ), así como del número de transporte (t_i).

Tabla 2. Resultado de análisis de tiempo de transición experimental y número de transporte en muestras de agua de pozo y agua sintética del ión F⁻ en la membrana AFN.

Barrera	Parámetro	MP1	MP2	SS1	SS2	SS3
Membrana	t	12±0.1	7±0.2	4±0.1	9±0.2	19±0.2
AFN	t_i	0.72±0.01	0.85±0.002	0.92±0.001	0.86±0.001	0.75±0.003
Película 0.05	t	9±0.1	5±0.2	2±0.1	6±0.2	21±0.2
cm espesor	t_i	0.68±0.01	0.79±0.04	0.9±0.01	0.76±0.01	0.65±0.02
Película 0.1	t	14±0.1	8±0.3	6±0.2	9±0.1	32±0.1
cm espesor	t_i	0.52±0.01	0.61±0.04	0.72±0.01	0.66±0.01	0.45±0.02

MP1: muestra de pozo en periodo de sequía (mayo de 2021), MP2: muestra de pozo en periodo de lluvia (junio de 2021), SS1: solución sintética 1.5 mg F⁻/L, SS2: solución sintética 3.6 mg F⁻/L, SS3: solución sintética 8 mg F⁻/L, τ : tiempo de transición /s, t_i : número de transporte.

1055

4. CONCLUSIONES

El presente estudio presenta resultados iniciales para la propuesta económica para el tratamiento de agua de pozo a nivel piloto. Se evidencia el patron de electromigración de los iones presentes en el agua de pozo, este comportamiento se presenta hacia el lado catodico de la celda de electroquímica. En ensuciamiento de la membrana y su posterior lavado, sugiere un diseño de una propuesta que incluya la precipitación de las sales adherida a la película para su uso continuo en la emergencia cuando la concentración de F⁻ de incrementa.

Los valores de numero de transporte indica una perpeacion efectiva de F⁻ a traves de la menmembrana AFN y en la película plástica de 0.05 cm de espesor.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad de Guanajuato a través de la División de Ingenierías, Campus Guanajuato, por los espacios proporcionados.

6. REFERENCIAS

- [1] T. Xu, *J. Membr Sci.*, 263, 1 (2005).
- [2] L. Marder, E. M. Ortega N., V. Perez H., *J. Membr. Sci.*, 284, 267 (2006).
- [3] Secretaría de Salud (1994b) NOM-127-SSA1-1994, Diario oficial. México. Available at: <http://www.salud.gob.mx/unidades/cdi/nom/127ssa14.html> (Accessed: 16 February 2020).
- [4] Sarma, G. K. et al., *Environm. Sci. and Poll. Research*, 27(24):30067 (2020).
- [5] Savari, A. et al., *Adv. Powder Tech.*, 31(8):3521(2020).
- [6] Sharma, S. K., Kennedy, M. and TC, P., *Desal. and Water Treat.*, 67,187(2017).
- [7] Grueso Dominguez, M. C. et al. (2019) ‘Estado del arte: desalinización mediante tecnologías de membrana como alternativa frente al problema de escasez de agua dulce’, *Revista Ingenierías Universidad de Medellín*. Universidad de Medellin, 18(35), pp. 69–89.
- [8] Bejaoui, I., Mnif, A. and Hamrouni, B. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*. Taylor and Francis Inc., 49(8) 1135(2014)
- [9] A. García, Estudio experimental y teórico de la conductividad eléctrica de soluciones ácida de níquel y zinc, Pg.14 Tesis para optar al grado de magister en ciencias de la ingeniería mención: metalurgia extractiva. Santiago de Chile (2007).
- [10] N. Pismenskaia, P. Sistat, P. Huguet, V. Nikonenko, G. Pourcelly, *J. Membr. Sci.*, 228, 65 (2004).
- [11] L. Marder, Estudo do transport de ions metalicos a través de una membrana ion-selectiva cationica a partir da cronopotenciometria. Pg. 134, Tesis Mestre em Engenharia, Porto Alegre (2007).
- [12] A. García, Estudio experimental y teórico de la conductividad eléctrica de soluciones ácidas de níquel y zinc. Pg.14, Tesis para optar al grado de magister en ciencias de la ingeniería mención: metalurgia extractiva, Santiago de Chile (2007)..

SISTEMAS GALVÁNICOS HIERRO/GRAFITO PARA LA REDUCCIÓN DE Cr(VI) PRESENTE EN AGUA SINTÉTICA Y AGUA RESIDUAL DE GALVANOPLASTÍA

H. Barranco-Jiménez, V. Lugo-Lugo*, Y. Reyes-Mercado

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Recursos de la Tierra, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Lerma, Av. de las Garzas No.10, Colonia el Panteón, Lerma de Villada, 52005 Lerma, Estado de México.

E-mail: violelugol@gmail.com.

RESUMEN

Gran cantidad de actividades industriales producen aguas residuales contaminadas con metales pesados, el cromo, es uno de los más tóxicos, dado que, en su estado hexavalente es corrosivo, altamente cancerígeno y penetra fácilmente las membranas celulares. Para el tratamiento de este contaminante en este trabajo se utilizó un reactor galvánico Fe/G y se investigó el efecto de la configuración de los electrodos propuestos (electrodos centrales, y electro-deflectores). Los resultados mostraron una reducción de Cr(VI) eficiente en todas las configuraciones, sin embargo la velocidad de reducción se incrementó considerablemente al utilizar la configuración C3, es decir electro-deflectores paralelos, con eficiencias de reducción que alcanzaron 99% entre 25-30 minutos.

1057

Palabras Clave: Cr(VI), Reactor Galvánico, electro-deflectores, sustentable

1. INTRODUCCIÓN

El agua es uno de los recursos más afectados por la contaminación que generan las actividades de más de 7,545 millones de personas en el mundo, en términos de pérdida de disponibilidad y calidad, así como en el daño de las aguas superficiales y subterráneas. Lo anterior se agrava sobre todo en América Latina ya que el tratamiento del agua en esta región es ineficiente y actualmente prevalece la poca o nula regulación al respecto [1].

El elevado costo que implica instalar, operar y dar mantenimiento a una planta de tratamiento, es el principal motivo por el cual las industrias no hacen un correcto manejo de sus aguas residuales. Aunado a lo anterior, la diversidad de sustancias químicas presentes en el agua residual industria dificultan los tratamientos requeridos para remover los contaminantes de el agua y se vuelven más costosos.

Por lo tanto, es necesario implementar métodos electroquímicos novedosos para minimizar el daño causado a este recurso vital, así como al medio ambiente. El principal objetivo es lograr la mayor eficiencia a menor costo, además de ser más intuitivos y fáciles de operar.

Durante los últimos años los niveles de contaminación en el agua por metales pesados tales como el cromo, níquel, cadmio, plomo y mercurio se han incrementado, y aunque su presencia en aguas residuales puede tener diferentes razones, generalmente se debe a los desechos originados por actividades industriales. El metal conocido como “Cromo”, se presenta de manera natural en el planeta tierra y se encuentra de manera abundante en su forma mineral llamada cromita (FeCr_2O_4). En su estado oxidado Cr(VI) es altamente tóxico y nocivo para la salud de los seres vivos. Esto ocurre en función de los compuestos de Cr(VI) que, contrariamente a los de Cr(III) penetran en el organismo por cualquier vía con mayor facilidad [2].

Para remover cromo hexavalente se pueden utilizar sistemas electroquímicos compuestos con diferentes pares ánodo/cátodo, por ejemplo, Barrera et al., 2010, utilizaron sistemas electrolíticos con pares Fe/Acero inoxidable, Fe/Al y Fe/Cu, encontrando que el cobre es más funcional como cátodo ya que reduce el tiempo de tratamiento en 16.5% con respecto a los otros sistemas analizados. Por otra parte, los cátodos basados en carbono han sido ampliamente utilizados para la reducción de cromo hexavalente, debido a su bajo costo, alta conductividad electrónica y gran área superficial. Por ejemplo, Huang et al. (2011) estudiaron fibras de grafito, tela de grafito y gránulos de grafito para remover Cr(VI) en sistemas MFC (microbial fuel cell) [3].

Más recientemente Song et al., analizaron la eficiencia de biocátodos de tela de grafito vs de grafeno, demostrando que el grafeno incrementa la reducción de Cr(VI) y la producción de energía [4].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Obtención y acondicionamiento de electrodos de Hierro y Grafito.*

El material anódico se obtendrá adquiriendo placas comerciales de acero al carbón (SAE 1020), las cuales se acondicionarán lijándolas y puliéndolas con alúmina, posteriormente se enjuagarán con agua destilada y se almacenarán en acetona pura.

El material catódico se obtendrá a partir de hojas de grafito de la marca PermaFoil®, Toyotanso Co. Las hojas se lavarán con ácido (H_2SO_4) y alcalí (NaOH) y se secarán en la estufa a 80 °C hasta su modificación

2.2. *Reducción de Cr(VI) en lote utilizando electro-deflectores Fe/G.*

2.2.1 *Construcción del reactor galvánico en lote.*

El reactor en lote consistirá en un cilindro de vidrio pyrex con volumen de un litro. Los electrodos se colocarán en el centro (Configuración 1:C1) y alrededor de las paredes del reactor en una configuración monopolar en forma de deflectores (C2 y C3), los cuales se denominarán en lo subsecuente como electro-deflectores. Todas las configuraciones tuvieron una relación ánodo/cátodo 1:3.5. La configuración C2 de electro-deflectores consistió de cátodos perpendiculares al ánodo, mientras que en la configuración C3 se mantuvieron los cátodos paralelos al cátodo. El sistema se mantendrá con una agitación constante de 400 rpm, a través de un agitador rotatorio tipo propela combada.

2.2.2 *Reducción de Cr(VI) en lote.*

La evaluación del sistema galvánico propuesto se llevó a cabo de acuerdo con el siguiente diseño experimental:

- a) Se buscó una relación óptima ánodo cátodo en el sistema galvánico Fe/G (áreas 1:1 y 1:3.5 en 3 diferentes configuraciones).

- b) Se evaluaron los sistemas galvánicos propuestos en función del tiempo, eficiencia y velocidad de reducción de Cr(VI).
- c) Se obtuvieron las cinéticas de reducción de Cr(VI) mediante el uso de espectrofotometría UV-Vis.
- d) Se realizaron cinéticas de reducción de Cr(VI) presente en aguas de enjuague de galvanoplastia, diluyendo la concentración original a las concentraciones utilizadas con agua sintética.
- e) Se determinaron las velocidades de reducción de cromo hexavalente mediante el ajuste de modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden a los datos experimentales. Se realizarán ajustes no lineales utilizando software estadístico o de tratamiento de datos (Statistica).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el proceso de reducción del Cr(VI) presente en agua sintética utilizando sistemas galvánicos de reducción Fe/G (hierro/grafito) utilizando la primera configuración propuesta C1, es decir los electrodos se colocaron en el centro del reactor. Como puede observarse se obtiene una disminución sostenida de la concentración inicial de Cr(VI), logrando un porcentaje de reducción del 93.58% de este metal.

1060

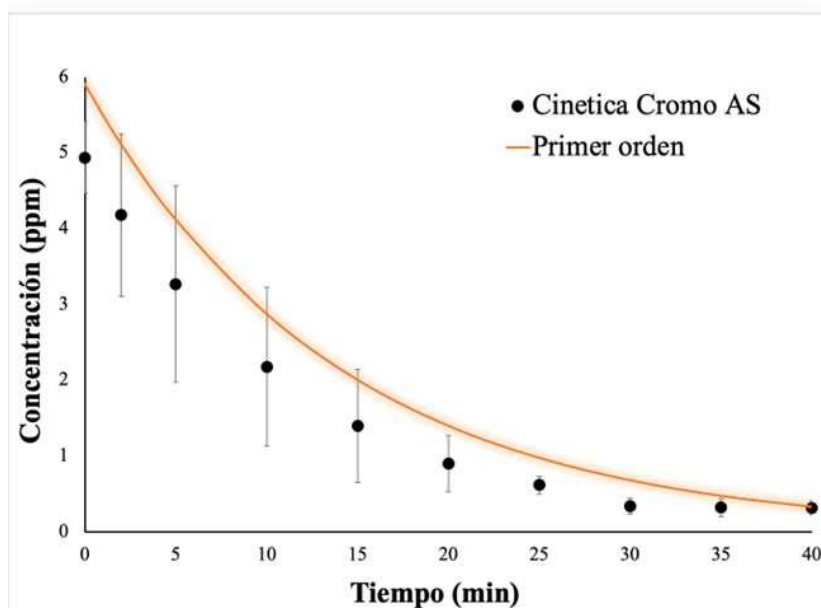


Figura 1. Reducción del Cr(VI) utilizando un reactor Galvánico Fe/G de configuración C1.

Al utilizar la primera configuración de electro-deflectores propuestos C2 (Figura 2), se observa que el proceso de reducción de Cr(VI) presente en agua sintética es más rápido, logrando un porcentaje de reducción de Cr(VI) mayor (98.37%) que la configuración central C1 en un menor tiempo, es decir en 35 minutos de tratamiento.

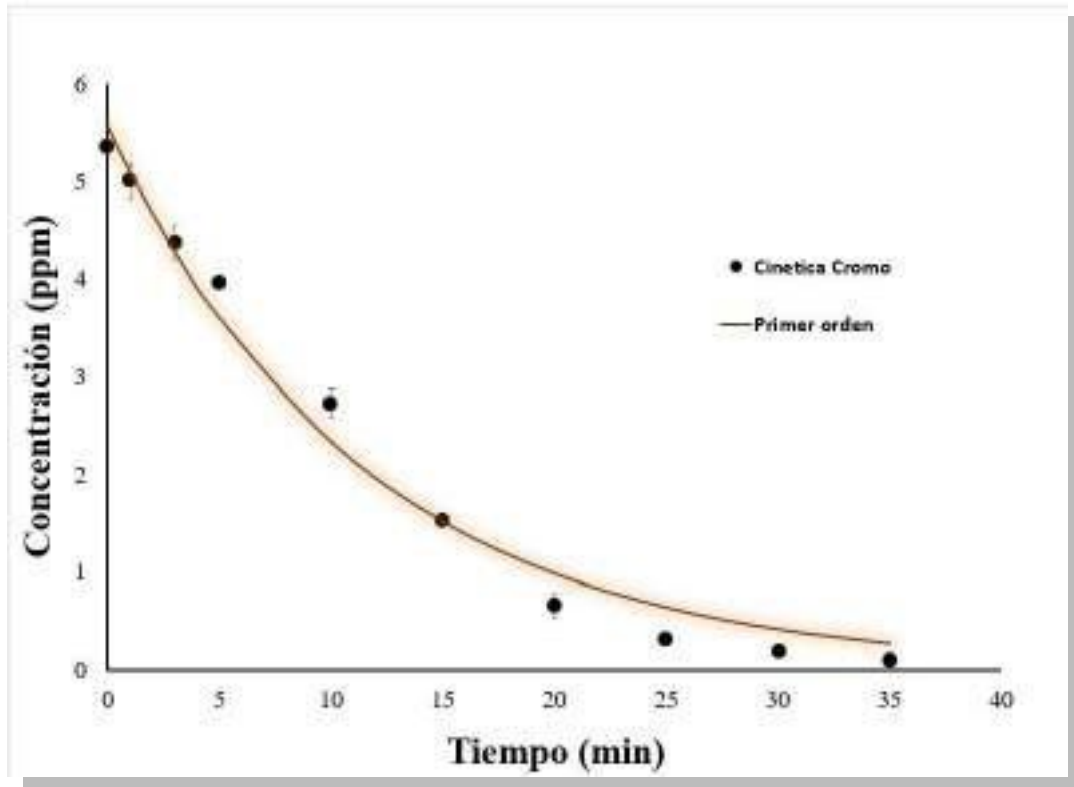


Figura 2. Reducción del Cr(VI) utilizando un reactor Galvánico Fe/G de configuración C2.

Cuando se utilizó la configuración C3, es decir electro-deflectores paralelos (Figura 3), se observa que la reducción de Cr(VI) presente en agua sintética es muy similar a la de la segunda configuración C2 con la excepción de que aproximadamente en el intervalo entre el minuto 25 y 30, se aprecia una reducción de porcentaje del Cr(VI) de aproximadamente 99.9%, es decir la velocidad de reducción del metal es mucho mayor.

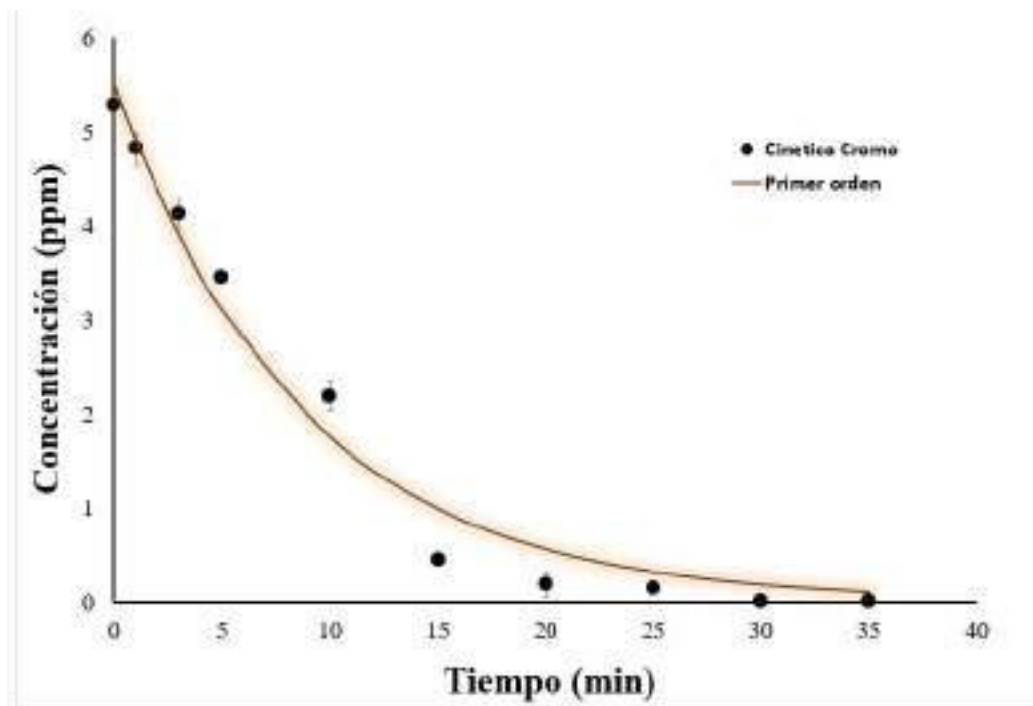


Figura 3. Reducción del Cr(VI) utilizando un reactor Galvánico Fe/G de configuración C3.

Para corroborar lo anterior se ajustaron modelos cinéticos a los datos experimentales anteriormente descritos, obteniendo una mayor correlación de los datos a un modelo cinético de primer orden (Tabla I)

Tabla I. Constantes de velocidad y coeficientes de correlación lineal de reactores galvánicos Fe/C obtenidos a pH 2

Reactor Fe/C	K1	R2
C1	0.0719	0.9881
C2	0.0870	0.9921
C3	0.1147	0.9892

Este comportamiento se ha observado anteriormente por Yanez-Varela et al., (2020), quienes usaron diferentes configuraciones de electro-deflectores y anillos rotatorios para reducir cromo hexavalente, encontrando que la mejor configuración en cuanto a velocidades de reacción e hidrodinámica se refiere es aquella que considera electro.deflectores [5].

Por otra parte, al tratar cromo hexavalente presente en agua real obtenida de tinas de enjuague de galvanoplastia con el mismo Sistema C3, se observó una disminución moderada de la concentración inicial, logrando un porcentaje de reducción de Cromo (VI) del 94.8 % a los 20 minutos de tratamiento (Figura 4). El modelo cinético de primer orden presentó los mayores coeficientes de correlación lineal (0.9970) y una constante de velocidad de reducción de Cr(VI) de 0.2983.

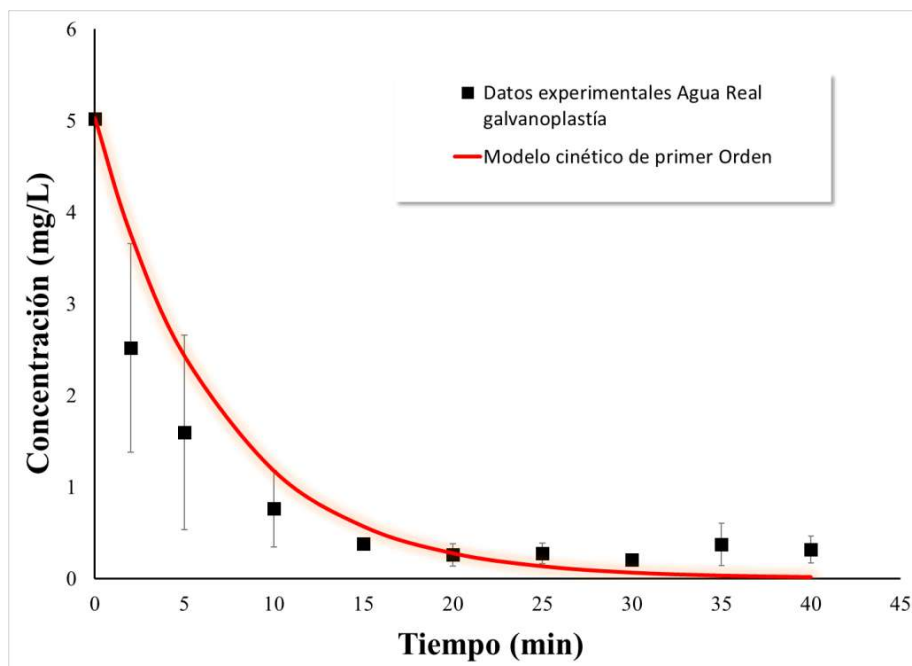


Figura 4. Reducción de Cr(VI) agua residual real de galvanoplastia, utilizando un reactor Galvánico Fe/G de configuración C3

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados anteriores se puede concluir que el sistema galvánico (Fe/C) con electrodos tipo electro-deflectores es más eficiente para reducir Cr(VI), en comparación con reactores de electrodos de configuración central. Asimismo, la velocidad de reducción es mayor en sistemas con agua real, probablemente debido a la mayor concentración de cloruros que actúan como electrolito soporte.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana. por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. C. Reyes, I. Vergara, O. E. Torres and E. E. González, p. 66, Vol. 16, *Revista de ingeniería, investigación y desarrollo*, Colombia. (2016).
- [2] R. F. Quispe, Evaluación de la concentración de metales pesados en los sedimentos superficiales en el río coata. *Universidad Nacional del Altiplano – Puno* (2017).
- [3] Huang, L., Chai, X., Cheng, S., & Chen, G. *Chemical Engineering Journal*, 166(2), 652-661 (2011).
- [4] Song, T. S., Jin, Y., Bao, J., Kang, D., & Xie, J., *Journal of hazardous materials*, 317, 73-80 (2016).
- [5] Yanez-Varela, J. A., Alonzo-Garcia, A., Gonzalez-Neria, I., Mendoza-Escamilla, V., Rivadeneyra-Romero, G., & Martinez-Delgadillo, S. A. *Chemical Engineering Journal*, 390, 124575 (2020).

PROCESO GALVÁNICO DE OXIDACIÓN AVANZADA (G-POA) TIPOFENTON PARA LA DEGRADACIÓN DE PARACETAMOL

V. Lugo-Lugo^{1*}, H. García-Arellano¹, S. Y. Gutiérrez-Peña¹ y L.A. Bernal-Martínez²

¹División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Recursos de la Tierra, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Lerma, Av. de las Garzas No.10, Colonia el Panteón, Lerma de Villada, 52005 Lerma, Estado de México.

²División de Ingeniería Química, Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlan, Carr. Toluca-Atlacomulco Km 44.8, Ejido de San Juan y San Agustín, 50700 Jocotitlán, Estado de México

E-mail: violelugo@gmail.com

RESUMEN

En la presente investigación se estudió la factibilidad de degradación de soluciones sintéticas de paracetamol, utilizando un sistema galvano-Fenton de Fe/C. Para el análisis de la degradación de este fármaco y determinar la eficiencia del sistema se plantearon diferentes condiciones de concentración, pH y H₂O₂, analizando la degradación tpor medio de HPLC. La eficiencia de remoción de paracetamol en el sistema propuesto de Fe/C alcanzó aproximadamente un 90% de eficiencia a concentraciones menores o iguales a 120 mg/L.

1065

Palabras Clave: Paracetamol, G-POA, galvano-fenton, HPLC

1. INTRODUCCIÓN

En la época actual la contaminación del agua ha evolucionado y los sistemas de tratamiento de aguas residuales y potabilización resultan insuficientes, sobre todo si se enfrentan a contaminantes persistentes, recalcitrantes y emergentes e incluso virus. Por ejemplo, la presencia de fármacos es cada vez más común en agua residual e incluso potable.

El acetaminofén, o paracetamol, es un medicamento analgésico ampliamente disponible para un uso frecuente en toda la población humana. La molécula ya se encuentra presente en aguas residuales domésticas, industriales y municipales en concentraciones que van desde 0.1 µg/L hasta 2395 µg/L en zonas hospitalarias [1, 2]. Lo anterior es preocupante puesto que al ser expulsada por el cuerpo a través de fluidos biológicos, se integra a las corrientes de agua residual y posteriormente, pueden encontrarse en el agua de riego y llegar a los cultivos o a fuentes de agua potable [3].

El acetaminofén (N-acetil-p-aminofenol o 4-acetaminofenol) es una amina aromática acilada, que fue integrada por primera vez como un antipirético/analgésico por von Mering (médico alemán) en 1893. Esta molécula es utilizada como tratamiento para aliviar el dolor y fiebre en adultos y niños. En la Figura 1, se muestra la molécula del acetaminofén o paracetamol [4].

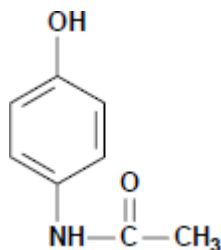
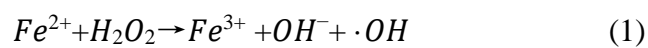


Figura 1. Molécula del acetaminofén o paracetamol [4].

Es bien sabido los ecosistemas acuáticos se han visto afectados en gran medida por residuos provenientes de compuestos farmacéuticos, como por ejemplo el paracetamol. Al igual que otros contaminantes emergentes, esta molécula es capaz de bioacumularse en medios acuáticos y, por consecuente, causa efectos negativos sobre el ecosistema, la salud humana, la seguridad alimenticia, los medios de subsistencia y la preservación de los ecosistemas.

En base a lo anteriormente expuesto, se impone la necesidad de desarrollar un sistema para la degradación del paracetamol.

Recientemente, los procesos de oxidación avanzada (POA) se han convertido en una alternativa para los tratamientos de agua con contaminantes orgánicos [5]. Estos tratamientos se consideran una tecnología altamente competitiva, puesto que ciertas moléculas orgánicas no pueden ser tratadas por técnicas convencionales, debido a su estabilidad química y/o baja biodegradabilidad [6]. En los últimos años los procesos electroquímicos de oxidación avanzada EPOA han adquirido suficiente relevancia para tratar contaminantes orgánicos no biodegradables e incluso recalcitrantes, la ventaja de estos es que utilizan al electrón como un reactivo limpio y amigable con el medio ambiente, entre ellos los procesos basados en la reacción Fenton (Ecuación 1) tienen más ventajas puesto que trabajan a condiciones ambientales, se evita la instalación de reactores complejos, es de fácil implementación y facilita la integración sencilla en otros procesos de tratamiento de agua, tiene un tiempo de reacción corto en comparación con otros POAs, no utiliza reactivos tóxicos, es barato y fácil de manipular lo que hace un proceso rentable, viable, etc; por mencionar algunas [7]



Sin embargo el uso de energía eléctrica es una limitante al momento de analizar el costo beneficio de los EPOA, aunado a lo anterior el alto costo de electrodos de DDB, platino, iridio, etc., limita aún más su aplicación a nivel industrial.

Los procesos galvánicos de oxidación avanzada G-POA son una interesante alternativa para el tratamiento de moléculas orgánicas y por supuesto su principal ventaja es que no requiere de un impulso eléctrico externo para liberar iones ferrosos del ánodo, especie necesaria para promover la reacción Fenton por medio de la adición externa de peróxido de hidrógeno. Lo anterior debido a que estos iones se pueden producir por la diferencia de potencial generada entre un par ánodo-cátodo adecuado (Ecuación 2). Asimismo en el cátodo se lleva a cabo la reducción de hidrógeno (Ecuación 3) e incluso la regeneración del catalizador por reducción catódica (Ecuación 4).





Además, se utilizan electrodos de bajo costo y se necesitan concentraciones muy bajas de reactivos. También tiene una gran factibilidad para su uso en el tratamiento de aguas residuales por la baja producción de lodos e inclusive generan energía [8]. Es así como en esta investigación se estudió la degradación de paracetamol utilizando un Proceso galvánico de oxidación avanzada (G-POA) llamado *Galvano-Fenton, empleando ánodos de hierro y cátodos de grafito (Fe/C)*, el cual no utiliza energía eléctrica ni costosos electrodos para generar especies oxidantes, por lo cual es considerado sustentable [1].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Acondicionamiento de ánodos de hierro y cátodos de grafito

El material anódico se obtuvo adquiriendo placas comerciales de acero al carbón, las cuales se acondicionaron lijándolas y puliéndolas con alúmina, posteriormente se enjuagarán con agua destilada y se almacenaron en acetona pura.

El material catódico se obtendrá a partir de hojas de grafito de la marca PermaFoil®, Toyotanso Co. Las hojas se lavaron con ácido (H_2SO_4) y alcalí (NaOH) y se secaron en la estufa a $80\text{ }^\circ\text{C}$ hasta su modificación.

1068

2.2. Construcción de celda galvánica Fe/C

El sistema Galvano-Fenton se construyó, utilizando dos placas, una de grafito y una de hierro, que tienen la función de cátodo y ánodo, respectivamente. Se empleó una relación de áreas ánodo/cátodo de 2:1, separadas a una distancia de 2 cm. Los electrodos se colocaron en un vaso de precipitado de 500 ml.

2.3. Obtención de cinéticas de oxidación por HPLC

Para la obtención de cinéticas de oxidación y evaluar la eficiencia del sistema se utilizaron diferentes concentraciones iniciales de paracetamol (20 a 140 mg/L), y diferentes valores

iniciales de pH: 2.8, 3.5 y 4.5. Finalmente, se determinó el efecto de la concentración inicial de peróxido de hidrogeno al 3% utilizando una $C_0=$ 1 ml y 2 ml de H_2O_2 . Para determinar la degradación de paracetamol se tomaron alícuotas a diferentes tiempos y se analizaron por HPLC.

2.4. Análisis de modelos cinéticos de primer y segundo orden.

Se realizó el ajuste de modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden a los datos experimentales obtenidos anteriormente con el software Statística®, obteniendo las ecuaciones de velocidad de degradación mediante el análisis de coeficientes de correlación lineal.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar la capacidad de oxidación del par galvánico propuesto Fe/C, se realizaron en primer lugar cinéticas de oxidación a un pH fijo de 2.8 y concentraciones iniciales de paracetamol de 20-120 mg/L (Figura 2). Posteriormente, se adicionó al sistema 1 ml de solución de H_2O_2 al 3% (vol/vol) para generar la reacción Fenton (Ecuación 1).

Como puede observarse en la Figura 2, la degradación de paracetamol se llevó a cabo en un periodo de tiempo corto al tratarse de concentraciones iniciales menores a 50 mg/L, obteniendo el 99% de degradación de paracetamol en 3 y 10 min respectivamente. Al incrementarse la concentración inicial del fármaco se encontró que el tiempo de oxidación es directamente proporcional al aumento de la concentración inicial, necesitando 120 min para remover el 90.6% de paracetamol cuando la concentración aumenta a 120 mg/L.

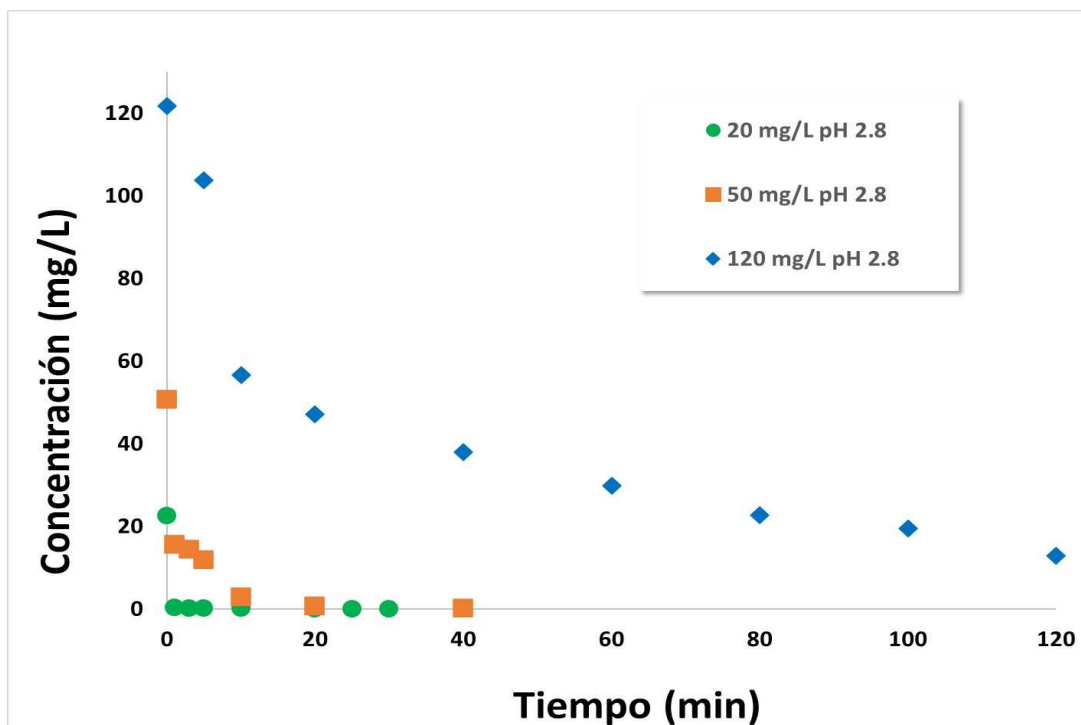


Figura 2. Cinéticas de degradación de paracetamol, efecto de la concentración inicial de paracetamol (pH 2.8, 1 ml de H₂O₂ al 3% (vol/vol)).

Posteriormente se analizó el efecto del pH en la eficiencia de degradación de paracetamol, utilizando el sistema Fe/C (Figura 3), observando que a pH de 3.5 se alcanza un 92% de oxidación, porcentaje muy similar al alcanzado con pH 2.8, es así que este sistema galvánico podría operarse a valores de pH menos ácidos, disminuyendo costos de reactivos. Al incrementar el pH a 4.5, la eficiencia de degradación se reduce drásticamente, alcanzando solamente el 21.7% de degradación de paracetamol.

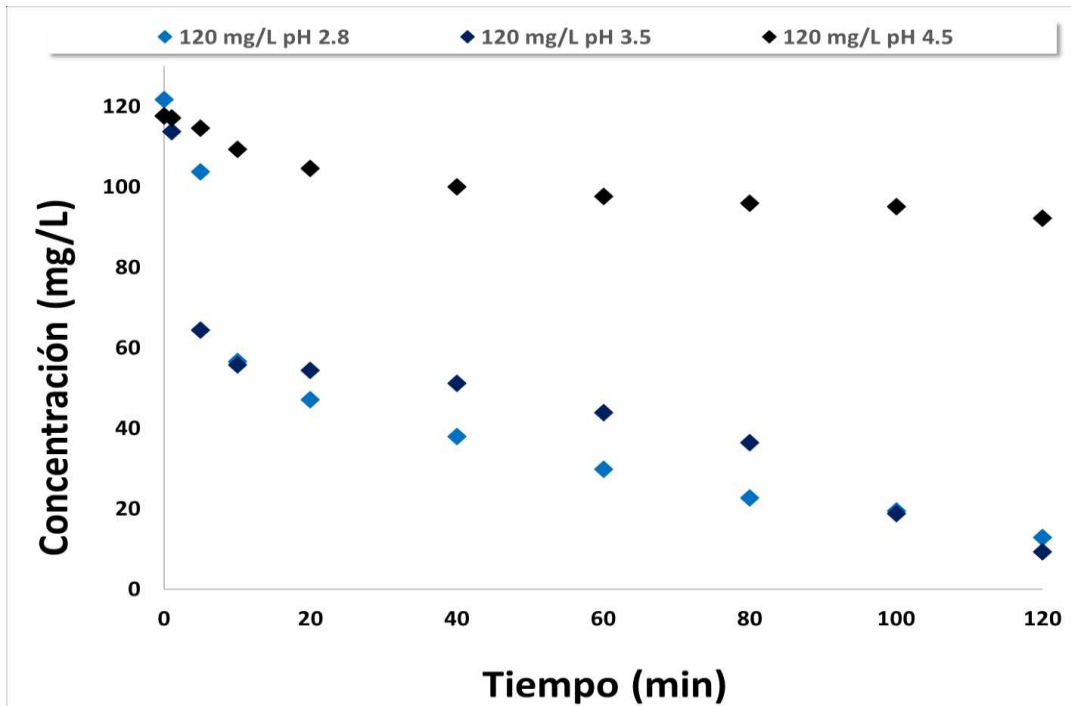


Figura 3. Cinéticas de degradación de paracetamol, efecto del pH
 ($C_0= 120$ mg paracetamol/L, 1 ml de H_2O_2 al 3% (vol/vol)).

Para determinar el efecto del incremento de la concentración de peróxido de hidrógeno agregado a un GPOA tipo Fenton, se partió de una concentración inicial de 100 mg/L con un pH de 3.5, y se duplicó la cantidad de H_2O_2 agregado al sistema, cómo se observa en la Figura 4, la disminución de la concentración de paracetamol (mg/L) al incrementarse la cantidad de H_2O_2 fue solamente de 46 % en 120 min.

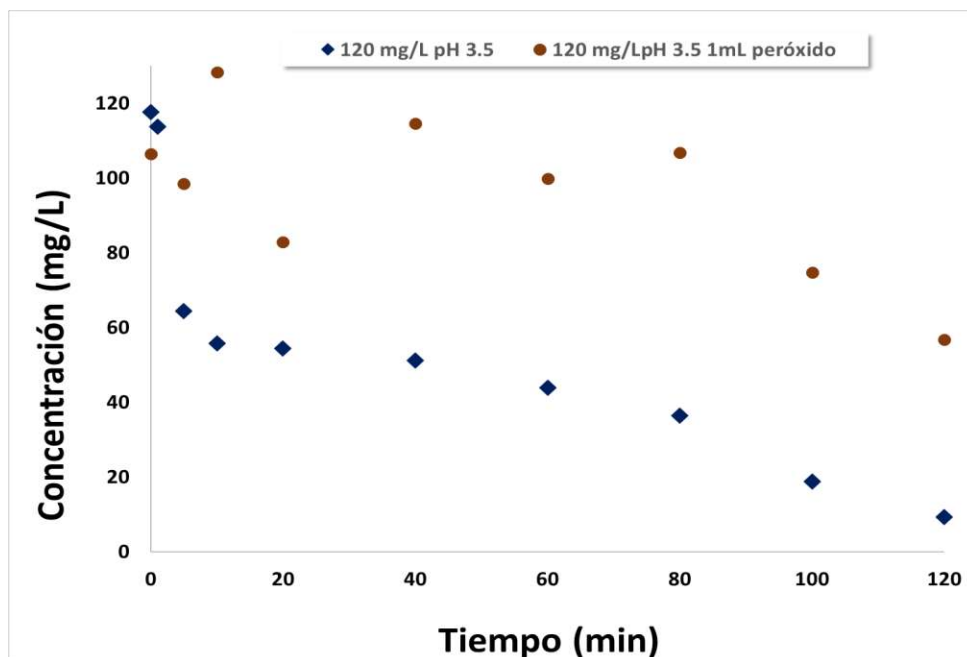
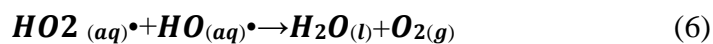
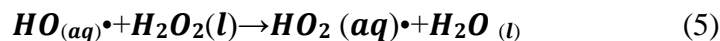


Figura 4. Cinética de oxidación de oxidación de paracetamol (pH 3.5, $C_0 = 120$ mg paracetamol/L, 1 y 2 ml de H_2O_2 al 3% (vol/vol)).

Lo anterior puede explicarse en función de la aparición de reacciones parasitas (Ecuaciones 5, 6 y 7) en presencia de un exceso de peróxido de hidrógeno.



Para cada cinética de oxidación obtenida se realizaron ajustes con modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden, apoyándose del software Statistica®, obteniéndose las constantes de velocidad y los coeficientes de correlación lineal. En la Tabla I, se observa que en general los datos experimentales se ajustan mejor a modelos de segundo orden y la constante de velocidad disminuye a medida que la concentración inicial de paracetamol aumenta. Cuando se analizó el incremento de pH con respecto a una concentración definida se obtiene un mejor ajuste para el modelo de segundo orden, mientras que la constante de velocidad se incrementa al utilizar un sistema galvánico tipo fenton a pH de 3.5. Cuando el sistema se trabaja a valores mayores de 3.5, la velocidad de degradación disminuye considerablemente.

Los ajustes de los modelos a los datos experimentales de degradación de paracetamol, en función de la dosis inicial de peróxido de hidrógeno, reportan un coeficiente de correlación lineal muy bajo, y el mejor ajuste se muestra en el segundo orden. Sin embargo, debido a inconsistencias en el funcionamiento del equipo de HPLC estos resultados no son confiables.

Tabla I. Constantes de velocidad de oxidación de paracetamol en función de la concentración, pH y volumen de peróxido de hidrógeno agregado.

Concentración n(mg/L)	Orden cero $c_t = -K_0 t + C_e$		Primer orden $c_t = e^{-kt} + C_e$		Segundo orden $c_t = \frac{C_e}{C_e + K_2 t + 1}$	
	K ₀	R ²	K ₁	R ²	K ₂	R ²
20	0.2823	0.4160	0.3256	0.9999	0.3937	0.9999
50	0.7396	0.6069	0.5693	0.9271	0.0281	0.8227
120	1.0502	0.7835	0.0903	0.9381	0.0011	0.9798
pH						
3.5	0.6844	0.8513	0.0168	0.8840	0.0040	0.9211
4.5	0.2022	0.9256	0.0020	0.9351	0.00002	0.9441
Vol. de H₂O₂ (ml)						
2	0.2446	0.8513	0.0021	0.3602	0.00002	0.3409

4. CONCLUSIONES

El sistema Galvano-Fenton (Fe/C) es eficiente para degradar paracetamol con la ventaja de que no produce subproductos metálicos tóxicos, las condiciones óptimas del manejo del sistema son: relación de área 2:1 (cátodo-ánodo) con una separación de electrodos de 2 cm, pH 3.5 y peróxido de hidrogeno al 3% de 1 ml (500 ml). Por otra parte la remoción de paracetamol en el sistema Fe/C alcanza aproximadamente un 90% de eficiencia para concentraciones iguales o menores a a 100 mg/L.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Autónoma Metropolitana, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] V. H. Robledo Zacarías, M. A. Velázquez Machuca, J. L. Montañez Soto, J. L. Pimentel Equihua, A. A. Vallejo Cardona, M. D. López Calvillo, J. Venegas González, Hydrochemistry and emerging pollutants in urban-industrial wastewater of morelia Michoacan, Mexico, *Rev. Int. Contam. Ambient*, Vol. 33, No.2 Ciudad de México (2017).
- [2] J. Pérez, S. Fernández, M. Ferrero, J. Jiménez, P. Suárez, Fármacos en agua residuales. *TecnoAqua*. (2017).
- [3] L. J. M. Montiel, *Desarrollo de un método de análisis voltamperométrico para la cuantificación de acetaminofén empleando electrodos modificados con polipirrol*. Tesis de Maestría en Química. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (2013).
- [4] H. F. Gil, Determinación del paracetamol (HPLC o cromatografía líquida de alta resolución). Departamento de Medicina Legal Toxicología y Psiquiatría (2007).
- [5] R. E. Palma, J. Silva, I. González, R. A. Torres, *Electrochimica Acta*, 147, 427-433, (2014).
- [6] I. Oller, S. Malato, J. A. Sánchez Pérez, *Science of the total environment*, 409, 4141-4166, (2011).
- [7] T. D. Pelayo, Procesos de oxidación avanzada: avances recientes y tendencias futuras. Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química. Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales y de Telecomunicación Universidad de Cantabria, Cantabria España (2018).
- [8] A. G. Alcalá, V. Lugo, I. Linares, V. Martínez, R. M. Fuentes, F. Ureña, *Journal of Water Process Engineering*, 22. 1-12, (2018).

OPTIMIZACIÓN Y MODELADO DE LA REMOCIÓN DEL COLOR PRESENTE EN AGUAS RESIDUALES DE LA INDUSTRIA DE LAS CARNES FRÍAS MEDIANTE ELECTROCOAGULACIÓN

J. P. Morales Rivera^{1*}, J. del Real Olvera², V. Zuñiga Grajeda¹

¹ Escuela de Ingeniería e Innovación Tecnológica, Universidad de Guadalajara, Campus Tonalá, Jalisco, México.

² Tecnología ambiental, centro de investigación y asistencia en tecnología y diseño del estado de Jalisco.

E-mail: juan.morales9853@academicos.udg.mx

RESUMEN

1075

El presente trabajo tiene como objetivo el modelar y optimizar la remoción del color presente en un sistema de aguas residuales de la industria de las carnes frías que se trató mediante electrocoagulación, donde los parámetros preponderantes del proceso son medición de pH, densidad de corriente eléctrica (mAcm^{-2}) y tiempo de proceso (minutos) se empleó la metodología de superficie de respuesta para modelar el sistema y posteriormente se optimizó empleando un algoritmo metaheurístico de polilla de fuego, finalmente encontrando las condiciones óptimas mediante simulación numérica las cuales fueron pH de 6.2 densidad de corriente 4.1 mAcm^{-2} y tiempo de tratamiento 49.11 minutos logrando una remoción del 93.56%.

Palabras Clave: electrocoagulación, modelado, optimización, remoción color.

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la industria de las carnes frías representan una problemática en su tratamiento pues debido a sus características propias contienen altas cantidades de carga orgánica representada en la Demanda química de oxígeno (DQO) 2780-6720 mgL^{-1} ; grasas y aceites (G y A) 100-200 mgL^{-1} ; nitrógeno total (NT) 49-287 mgL^{-1} ; fósforo total (FT) 15-70 mgL^{-1} de acuerdo con [1]. El tratamiento por medio de electrocoagulación (EC) es un método mediante el cual se da la sustracción de los contaminantes en medio acuoso al aplicar una corriente eléctrica mediante un tiempo determinado. Para lograr esto el proceso se vale de un reactor de electrocoagulación formando una celda electrolítica junto con barras metálicas (ánodo y cátodo) hechas de diversos materiales (Fe y Al). Algunas de las principales ventajas que se pueden encontrar al emplear esta técnica son: su alta eficacia en la remoción de diversos contaminantes del agua, una operación simple y fácil de ejecutar, la no necesidad de emplear químicos adicionales, así como la baja producción de lodos residuales. Entre las desventajas que tiene la EC están los altos costos del consumo eléctrico demandado por la técnica de tratamiento si las tarifas de la corriente eléctrica son altas, la necesidad de estar reemplazando electrodos y la alta concentración de Al o Fe en los lodos residuales [2]. La operación de la celda EC consiste en la inmersión de dos o más electrodos en un reactor con el agua residual; una vez que se comienza a pasar corriente eléctrica en el circuito el ánodo se comienza a disolver llegando a producir iones metálicos con propiedades coagulantes, al mismo tiempo, en el cátodo se observa la aparición de burbujas de hidrógeno, así como de iones hidroxilo. Dentro de los materiales usados como electrodos para el sistema EC el aluminio (Al) se encuentra como uno de los más empleados y estudiados dentro de diversas investigaciones científicas [3]. Como se ha mencionado en este trabajo el proceso de EC es un tratamiento que no depende únicamente de una sola variable sino que tiene varios factores (pH, tiempo y densidad de corriente) que influyen de manera determinante para lograr establecer una eliminación de contaminantes eficaz, así mismo las relaciones e interacciones entre estos factores se deben de tomar a cuenta al momento de proponer mejoras o de encontrar las mejores condiciones operativas, ya que si se les da demasiada o muy poca importancia a estos parámetros el proceso puede bajar su desempeño [4].

Es por eso por lo que la MSR se emplea para dar solución a este tipo de problemáticas ya que aplica diversos métodos estadísticos y partiendo de un diseño de caja central o modelo caja Behnken, se puede observar de manera muy clara los efectos de estos parámetros independientes y poder mapearlos en superficies de gráficos en dos o tres dimensiones

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Tratamiento electroquímico

2.1.1. *Caracterización agua residual industria carnes frías*

Para la determinación de color se utilizó un espectrofotómetro marca Hach modelo DR 2800, basados en la norma NMX-AA-045-SCFI-1501.

2.1.2. *Electroreactor*

El reactor está fabricado en vidrio con una capacidad total de 1.2 litros cuenta con una tapa que sostiene dos placas de aluminio, con dimensión de 5.3 cm de ancho por 12.7 cm de largo, una vez colocado el sistema ofrece un área de contacto con la muestra de 121.84 cm² por placa con una separación de 0.5 cm entre ellas. La tapa cuenta con orificios para la toma de muestra y la sujeción del termómetro.

2.1.3. *Preparación de muestras*

Se obtuvieron muestra de 1 litro con un DQO aproximado de 3500 mgL⁻¹. Después la muestra se colocaba en el reactor el cual ya contenía en su interior un agitador magnético, posteriormente se situaba la tapa en su lugar, se conectaba el termostato a la temperatura correspondiente y se iniciaba la agitación de la muestra para que ésta llegara a la temperatura deseada. Posteriormente se calibraba el potenciómetro con la solución buffer, una vez calibrado se ajustaba el pH de la muestra según el valor deseado del experimento a realizar como lo muestra la figura 1 .



Figura 1. Sistema de electrocoagulación.

2.1.4. *Diseño experimental*

El diseño de experimentos utilizado fue un esquema de caja tipo Benheken con 17 experimentos, con las siguientes variables independientes: densidad de corriente (2, 4 y 6 mAcm⁻²), pH inicial (5, 7, 9) y tiempo (20, 40 y 60 minutos), cada experimento se hizo por duplicado.

2.1.5. *Optimización de la metodología de superficie de respuesta (MSR)*

El modelado mediante MSR fue realizado con el software Design-Expert software 10.0.1 (Stat-Ease Inc., Minneapolis, MN, USA) junto con 17 corridas experimentales, así mismo también se obtuvo una ecuación polinómica de segundo orden mediante la correlación de los tres factores independientes Eq. (1).

$$Y = b_0 + \sum_{i=1}^3 b_i X_i + \sum_{i=1}^3 b_{ii} X_i^2 + \sum_{i=j}^2 \sum_{i=j+1}^3 b_{ij} X_{ij} \quad (1)$$

Donde Y es la respuesta, X_i y X_j son las variables (i y j son el rango 1 hasta k) b₀ es el coeficiente del intercepto del modelo; b_j, b_{jj} y b_{ij} representan a los coeficientes de interacción para los términos lineales cuadráticos y de segundo orden, k es el número de parámetros independientes tres en esta investigación y e_i es el error.

Para la optimización numérica del modelo (MSR) se aplicó el software Design-Expert software 10.0.1 el cual permite mejorar el desempeño de los parámetros de entrada con el objeto de lograr el mayor rendimiento de remoción de alguna de la variable de respuesta (color). La optimización numérica es una técnica de escalada, donde además de los puntos de diseño, se verifica un conjunto de puntos aleatorios para ver si hay una solución más deseable [5].

2.1.6. *Análisis estadístico*

Finalmente se procedió a evaluar el desempeño de los modelos propuestos en este capítulo aplicando las ecuaciones estadísticas, los índices de regresión lineal R, R² y R² ajustado, así como el error medio cuadrado y la raíz del error medio cuadrado [6].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.1. *Modelado MSR*

El valor promedio por triplicado obtenido para la medición del color arrojó 8043 u. pt-co La remoción de este parámetro se presenta como porcentaje de remoción. Al emplear los tres niveles de la matriz experimental al software Design-Expert software 10.0.1 se obtuvo un análisis de varianza (ANOVA) y una ecuación cuadrática que describe el comportamiento del fenómeno en términos del parámetro de entrada Eq. (2), junto con una serie de gráficos en 3D y por último optimizar el proceso obteniendo parámetros operativos más eficaces en la remoción del color.

$$Y_1(\%) = 77.55 - 15.88A + 6.93B + 3.66C + 8.28AB + 2.14AC + 9.61BC - 2.20A^2 - 15.33B^2 - 21.54C^2 \quad (2)$$

3.1.2. *ANOVA*

De acuerdo con la Tabla 1 se puede establecer que el modelo MSR resulta ser significativo y tener una buena validez estadística al tener un valor ($p < 0.05$) [7] así mismo dentro de los parámetros con un mayor protagonismo dentro del mismo modelo cabe destacar el pH ($p < 0.0001$), densidad de corriente ($p = 0.0032$).

El parámetro del tiempo al tener un valor un poco superior al establecido para ser relevante dentro del modelo se puede considerar como de segunda importancia para el mismo ($p=0.0533$).

Tabla I. Análisis de varianza en la remoción del color

Fuente	Suma de cuadrados	de Grados libertad	Cuadrado promedio	Valor-F	Valor-P
Modelo	7223.33	9	858.15	47.97	<0.0001
A-pH	1461.24	1	1462.24	81.29	<.0001
B-densidad corriente	3409.32	1	3409.32	190.59	<0.0001
C-tiempo	271.10	1	271.10	15.16	0.0060
AB	0.19	1	0.19	0.01	0.9210
AC	72.00	1	72.00	4.02	0.0848
BC	1.10	1	1.10	0.03	0.8595
A ²	252.93	1	252.93	14.14	0.0071
B ²	1901.85	1	1901.85	106.32	0.0002
C ²	174.52	1	174.52	9.76	0.0168
Error residual	125.22	7	17.89		
Desajuste	68.36	3	22.79	1.60	0.32
Error puro	56.85	4	14.21		
Cor total	7848.54	16			

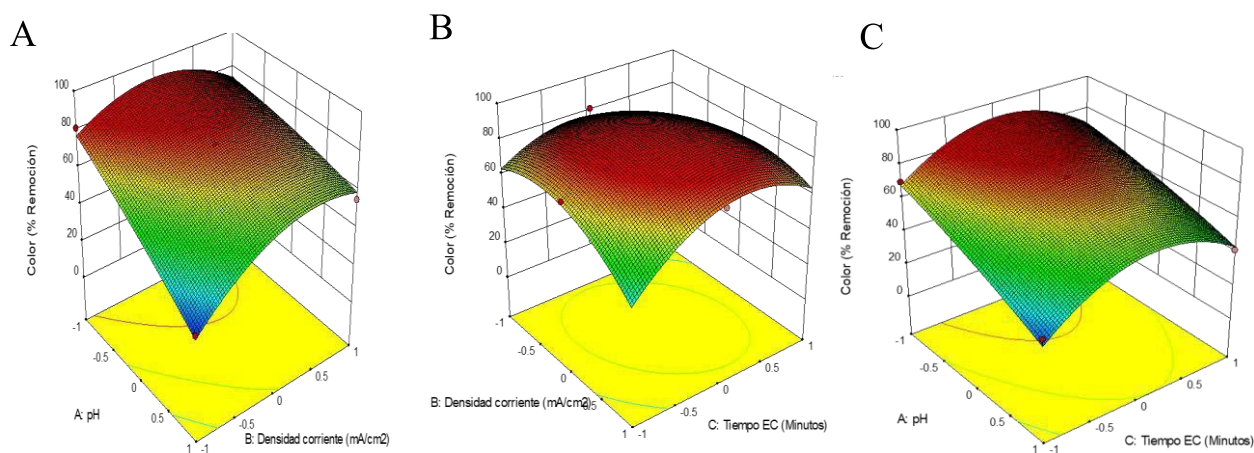


Figura 2. Graficos 3D remocion de color A) 40 minutos B) pH 5 C) 4 mAcm⁻².

3.1.3. Efecto del pH

Con el uso de la interfaz gráfica del software Design-Expert software 10.0.1, se lograron establecer un total de 3 gráficos en 3D, figuras 2,3 y 4, la figura 1-A y 1-C *pH vs densidad de corriente* con 40 minutos de tratamiento, revelando que los rangos de pH entre 9 y 7 no tienen un efecto relevante en la remoción sino hasta llegar a los valores entre 5 y 6 que se muestran más eficientes, donde se parecía el mejor desempeño en la remoción del color con valores superiores del 80%. Estos resultados con zonas de pH ácido entre 5 y 6 se pueden explicar ya que los productos de la hidrólisis del aluminio los hidróxidos Al^{3+} y los productos generados por esta especie ($Aln(OH)3n$) son los que trabajan como coagulantes y hacen el trabajo de limpieza de especies [8].

3.1.4. Efecto de la densidad de corriente

La densidad de corriente juega un papel protagónico ya que afecta la velocidad de disolución de los iones metálicos, así como el tamaño de las burbujas en formación, teniendo importancia en los fenómenos de transferencia de masa en los electrodos y en el crecimiento de los flóculos [9]. La figura 1-B y 1-A expone el mejor provecho del proceso de EC alrededor de los valores de 4 mAcm^{-2} con porcentajes de eliminación del color cercanos al 80%.

1081

3.1.5. Efecto del tiempo EC

El tiempo EC se expone en las figuras 1-B y 1-C con zonas de remoción arriba del 80%, por otro lado, también se notó una disminución en el rendimiento de remoción estas pautas se pueden deber a un fenómeno de desorción además de comportamientos similares a estas gráficas fueron encontrados en la literatura [10].

3.1.6. Evaluación del modelo y optimización

Tabla 2. Indices estadisticos modelado MSR.

Remoción	Parámetro	MSR
Color	R	0.9575
	R ²	0.9139
	Ajustado R ²	0.9087
	EMQ	27.6920
	REMQ	5.2813

De acuerdo con la tabla 2 el valor R , R² arrojan buen ajuste del modelo junto con el uso del valor Ajustado R² que se aplicó para descartar una sobreestimación del valor del R² , indicando un buen desempeño del modelo y junto con las validaciones del EMQ y su raíz REMQ se midió el ajuste de los valores simulados para con los puntos experimentales encontrándose valores pequeños. Finalmente se determinaron las condiciones operativas optimas pH de 6.2 densidad de corriente 4.1 mAcm⁻² y tiempo de tratamiento 49.11 minutos logrando una remoción del 93.56%.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado que es posible la remocion del color en el tratamiento de aguas residuales de aguas residuales de la industria de las carnes frias mediante electrocoagualcion, arrojando que la metodologia de superficie de respuesta brinda un modelado con buen rendimiento y genera una optimizacion numerica que es capaz de mejorar el rendimiento de sus puntos operativos aumentando la remocion del color del sistema.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Escuela de Ingeniería e Innovación Tecnológica, Universidad de Guadalajara, Campus Tonalá, Jalisco, México, y al centro de Tecnología ambiental, centro de investigación y asistencia en tecnología y diseño del estado de Jalisco.

6. REFERENCIAS

- [1] León-Becerril, E. *Process Safety and Environmental Protection*, 102, 385-391. (2016).
- [2] Emamjomeh, M. M. *Journal of environmental management*, 90(5), 1663-1679. (2009).
- [3] Polcaro AM, *J Appl Electrochem* 29:147– 151 .(1999)
- [4] M. Tir, N. *J. Hazard. Mater.* 158 107–115. (2008).
- [5] Caglar, A. *International Journal of Hydrogen Energy*, 43(24), 11002-11011. (2018).
- [6] Sarve, A, . *Ultrason Sonochem*;26:218–28. (2015).
- [7] Khorram, A. *Journal of environmental chemical engineering*, 6(1), 635-642. (2018).
- [8] Ahmadzadeh, S. *Process Safety and Environmental Protection*, 109, 538-547 (2017).
- [9] Z. Liu, *Water, Air, & Soil Pollution*, vol. 223, pp. 2783-2798, (2012).
- [10] Papadopoulos, *Journal of environmental management*, 237, 442-448. (2019).

REMEDIACIÓN ELECTROCINÉTICA DE SUELOS APLICANDO LÍQUIDOS IÓNICOS COMO PROMOTORES DE LA MIGRACIÓN

A. R. Lara Hernández, N. V. Gallardo Rivas, U. Páramo García
Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, Prol. Bahía de
Aldhair y Av. De las Bahías, Parque de la Pequeña y Mediana Industria, 89600, Altamira,
Tamaulipas, México
E-mail: angelarahdz7@gmail.com

RESUMEN

Los líquidos iónicos son compuestos orgánicos que poseen una estructura anfifílica; sus moléculas contienen grupos polares (hidrofílicos) y no polares (hidrofóbicos), siendo esta característica muy importante para la interacción en sistemas que presentan nula miscibilidad. Actualmente, la contaminación generada por los derrames de crudo en diversos procesos se ha incrementado. La remediación electrocinética es un método para restaurar suelos contaminados que se basa en la generación de un campo eléctrico a partir de corriente directa, este puede ser mejorado con la aplicación de surfactantes que faciliten la migración y transporte de los contaminantes hacia un punto específico. Para la remediación, se utilizaron suelos contaminados con crudo, se agregaron las diferentes disoluciones de líquidos iónicos con variación de cadena alquílica (C_6 , C_{12} , C_{18}) en una celda electrocinética de 400 g de capacidad. Se utilizó una fuente de energía, 2 electrodos de acero inoxidable que funcionaron como ánodo y cátodo. Se aplicó un potencial de corriente de 8 V, a intensidad de corriente constante (0.5 A) en un tiempo de tratamiento de 0 a 8 h. Se registraron los valores de pH de las diferentes zonas de la celda con un potenciómetro de suelos. Posteriormente, los componentes característicos del hidrocarburo se cuantificaron mediante Espectroscopía Ultravioleta visible, comprobando el proceso de electromigración de contaminantes y el efecto de la micelización en el transporte de componentes orgánicos.

Palabras Clave: líquido iónico, remediación, micelas

1. INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la industria petrolera enfrenta una serie de situaciones complicadas que van desde derrames de crudo en suelo y agua hasta su proceso de recuperación y rehabilitación del ecosistema. Los hidrocarburos totales de petróleo (HTP) son los contaminantes más importantes y su presencia en suelos implica riesgos de carácter ambiental provocados por su alto potencial de toxicidad, mutagenicidad, carcinogenicidad y su nula degradación, por lo que el uso de técnicas de remediación de suelos, aplicando sustancias químicas que promuevan el transporte y extracción de HTP de un sustrato, representa un trabajo innovador y de gran importancia para la conservación del medio ambiente.

Los líquidos iónicos son compuestos químicos empleados como aditivos que facilitan el transporte y extracción de crudo debido a sus efectos en la viscosidad y en la tensión interfacial del hidrocarburo. Estas sustancias son de gran interés para la industria petrolera, por lo que un estudio detallado de la forma de actuar de estos aditivos, podría describir los fenómenos de migración que ocurren en un sistema aceite-suelo. La literatura [1, 2, 3], indica que los líquidos iónicos, tienen la capacidad de desestabilizar las cargas de petróleo debido a su naturaleza anfifílica, que les favorece la interacción con las cadenas hidrocarbonadas del crudo y el disolvente del sistema, promoviendo la formación de complejos moleculares denominados micelas, y facilitando la movilidad de los HTP hacia algún punto específico del sustrato.

La remediación electrocinética de suelos, es una técnica “verde” que se ha desarrollado en los últimos años y representa una alternativa importante para la recuperación de contaminantes orgánicos e inorgánicos de un sustrato con la aplicación de corriente eléctrica. Sus principales ventajas son la capacidad de remediar suelos con baja permeabilidad, la promoción de la movilidad de los contaminantes hacia algún electrodo, la reducción del tiempo de remediación y el bajo costo de tratamiento, comparado con técnicas que implican el uso de grandes cantidades de materia y energía [1].

El presente trabajo muestra el estudio de remediación electrocinética de suelo contaminado con petróleo aplicando líquidos iónicos funcionalizados. Se variaron las condiciones de trabajo (intensidad de corriente, voltaje) y se observó su efecto en el transporte de las especies contaminantes mediante el análisis de pH y la cuantificación de los componentes característicos del hidrocarburo por espectroscopía Ultravioleta visible.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Líquidos iónicos empleados

En la Tabla I, se muestran los líquidos iónicos con base piridina utilizados en el estudio de remediación de suelos contaminados con hidrocarburos.

Tabla I. Estructura química de líquidos iónicos funcionalizados

Clave	Nombre del compuesto	Estructura química
C6PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-hexilpiridinio	
C12PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-dodecilpiridinio	
C18PIR	P-toluensulfonato de 1-metil-3-octadecilpiridinio	

2.2. Caracterización fisicoquímica del hidrocarburo

2.2.1. Densidad API

Se determinó la densidad API del crudo “Aragón”, utilizando un densímetro Anton Paar DMA 4500 M. Se colocaron 5 mililitros de hidrocarburo dentro la sección de medición, posteriormente, se seleccionó el modelo de densidad API establecido por la norma ASTM D5002[4]. Los resultados fueron analizados para la clasificación del crudo dentro de los estándares del Instituto Americano del petróleo.

2.2.2. Análisis S.A.R.A.

Se cuantificaron las fracciones S.A.R.A del hidrocarburo mediante cromatografía por columna abierta. Se empleó la metodología propuesta por la normativa ASTM D4124-97 [5]. En

una primera etapa, 1 g de crudo se disuelve en 100 mL de tolueno, se calienta a 80°C por 50 minutos con agitación mecánica para la obtención de los compuestos inorgánicos.

Posteriormente, estos fueron separados mediante una bomba de vacío y un filtro de poro abierto. En la segunda etapa, los asfaltenos fueron separados de los maltenos (Saturados, Aromáticos y Resinas) utilizando 100 mL heptano y calentando a 80°C durante 30 minutos. Tras un proceso de filtrado, se obtuvieron las fracciones S.A.R.

La cromatografía a columna abierta se realiza para separar las fracciones malténicas. Previo al proceso, se llena la columna con sílica y alúmina, en proporciones definidas por la norma. Después se hace pasar 1 g. de maltenos por la columna y se diluye con hexeno para la obtención de saturados, mezcla benceno/heptano (2:1) para la recuperación de aromáticos y diclorometano para la obtención de las resinas. Cada una de las fracciones se pesa y se calcula el porcentaje, considerando la masa inicial de hidrocarburo utilizado.

2.2.3. Curva de calibración

Se desarrolló la curva de calibración del crudo, utilizando disoluciones porcentuales de 10- 100 mg L⁻¹. Para su construcción, se determinaron los valores de absorbancia máxima en función de las bandas características de los componentes del petróleo (Compuestos bencénicos con $\lambda_{\max} = 232$ nm, compuestos nafténicos con $\lambda_{\max} = 264$ (nm) y derivados nafténicos monosustituidos con $\lambda_{\max} = 304$ nm.

2.3. Remediación electrocinética de suelos contaminados

Las disoluciones de líquidos iónicos utilizadas en la remediación se prepararon a la concentración micelar crítica de cada molécula reportada previamente. Los suelos fueron contaminados con 10% peso de petróleo a partir de un mezclado manual. Se añadió 70% peso de cada disolución de líquido iónico [6]. Posteriormente se colocó el suelo contaminado en una celda electrocinética de 400 g. de capacidad. Se utilizó una fuente de energía marca Long Wei LW305KDS, 2 electrodos de acero inoxidable que funcionaron como ánodo y cátodo. Se aplicó un potencial de corriente de 8 V, a intensidad de corriente constante (0.5 A) durante 1, 4 y 8 h. Se

registraron los valores de pH de las diferentes zonas de la celda (AI-anódica inferior, AS-anódica superior, CI-central inferior, CS-central superior, CAI-catódica inferior, CAS-catódica superior) con un potenciómetro de suelos marca Survey Instrument. Finalmente, se tomaron muestras de cada sección tras el proceso electrocinético y se analizaron empleando espectroscopía ultravioleta visible para la cuantificación de los componentes característicos del hidrocarburo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tras las pruebas de densidad, se obtuvo un valor de densidad de $0.83273 \text{ g cm}^{-3}$, el cual está asociado a un parámetro de gravedad API de 31.921. De acuerdo con la literatura, el crudo se clasifica como ligero, siendo corroborado con el análisis SARA [7].

El análisis S.A.R.A se realizó por triplicado, obteniendo los siguientes resultados: 21.33% saturados, 38.03% aromáticos, 40.47% resinas y 0.17% asfaltenos. Se observa una proporción relativamente superior de resinas y aromáticos, los cuales le otorgan estabilidad e interacción química con las moléculas tensoactivas. Por otra parte, la baja cantidad de asfaltenos, facilita la movilidad de las fracciones restantes, causando valores de gravedad API que clasifican al hidrocarburo como ligero [5]. Lo anterior fue corroborado con las pruebas de densidad.

Con respecto al estudio por espectroscopía Ultravioleta visible, en la figura 1 se muestran 3 señales con las longitudes de onda λ_{max} registradas [7] que corresponden a:

Compuestos bencénicos, $\lambda_{\text{max}} = 232 \text{ (nm)}$.

Compuestos nafténicos, $\lambda_{\text{max}} = 264 \text{ (nm)}$.

Derivados nafténicos monosustituidos, $\lambda_{\text{max}} = 304 \text{ (nm)}$.

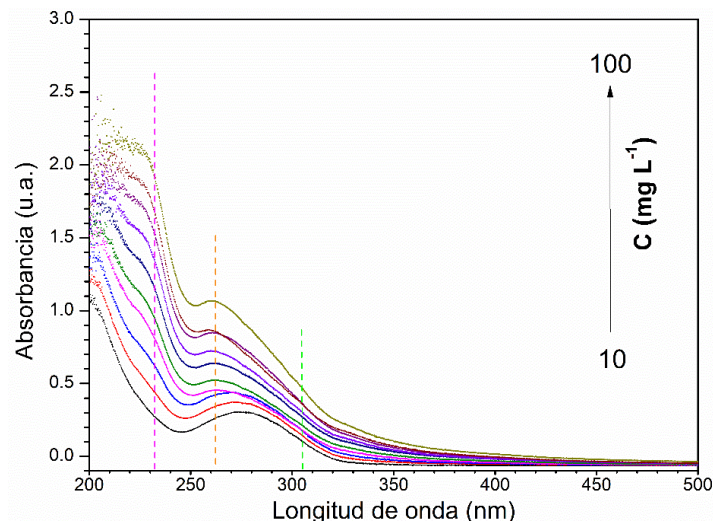


Figura 1. Espectro UV-vis de hidrocarburo en ciclohexano a diferentes concentraciones (10-100 mg L⁻¹)

Se observa la tendencia de crecimiento de las señales características en función del incremento de la concentración, lo que permite la detección de puntos máximos para la generación de la curva de calibración de cada componente presente. Sin embargo, con el uso de concentraciones por encima de 100 mg L⁻¹ se detecta la presencia de ruido en forma de bandas más gruesas que tienden a superponerse sobre los picos característicos de los compuestos.

En la Figura 2 se muestran las curvas de calibración calculadas para cada componente. Se observa que los niveles de absorbancia de las 3 rectas tienden a incrementar conforme aumenta la concentración de las soluciones. De acuerdo con la literatura, la presencia de una cuarta señal asociada con las porfirinas depende del tipo de crudo y la cantidad de asfaltenos presentes, siendo imperceptible en este análisis [8].

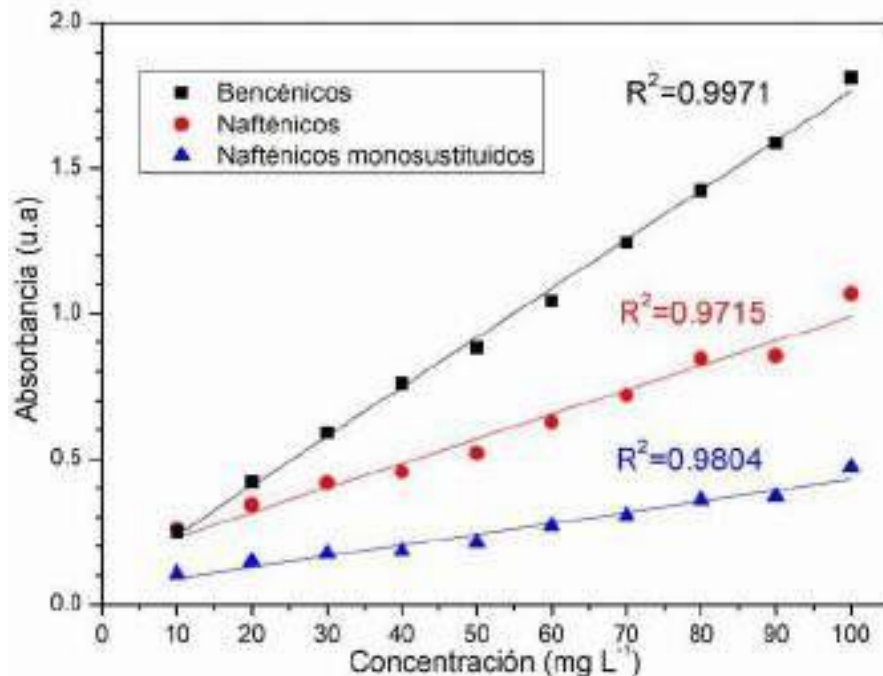


Figura 2. Curva de calibración de los compuestos bencénicos, nafténicos y nafténicos monosustituídos del hidrocarburo.

Se obtuvieron los coeficientes de correlación de Pearson (R^2), los cuales presentan tendencia y baja dispersión. Se generaron las ecuaciones de las rectas a partir de los parámetros dependiente y ordenada en el origen para la cuantificación de cada uno de los componentes del hidrocarburo. La tabla II muestra las ecuaciones para cada uno de los compuestos.

Tabla II. Ecuación de la recta para cada componente del hidrocarburo.

Componente	Ecuación
Bencénicos	$A = 0.01695C + 0.06879$
Nafténicos	$A = 0.00843C + 0.14699$
Nafténicos monosustituídos	$A = 0.00377C + 0.05215$

La figura 3 muestra el comportamiento del pH en función del tiempo de tratamiento del suelo contaminado en un proceso de remediación electrocinética. Se observa la acidificación de la zona catiónica y la alcalinización de la zona aniónica como resultado de la electrólisis del agua.

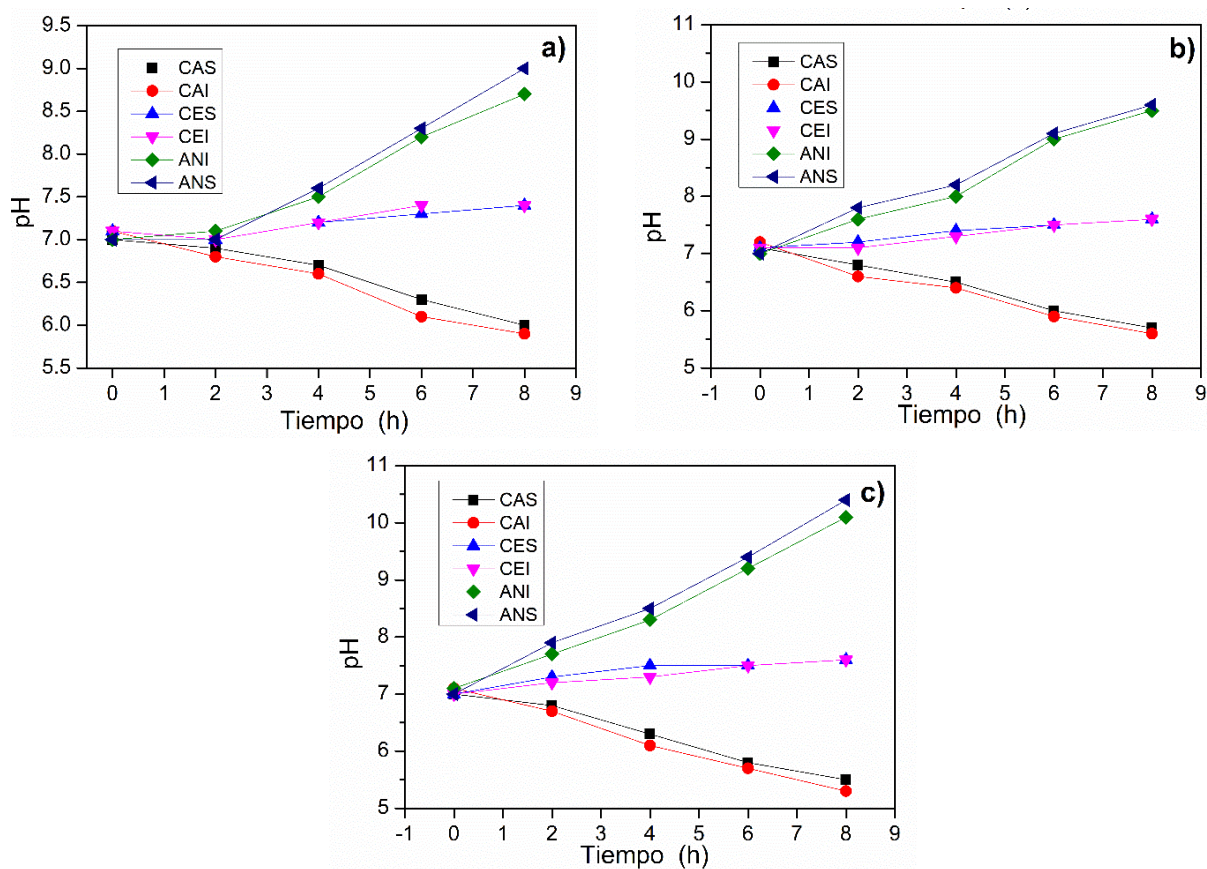


Figura 3. Variación de pH aplicando líquidos iónicos: a) C6PIR, b) C12PIR, c) C18PIR. Potencial: 8V.

Lo anterior favorece la producción de especies que promueven la migración de los componentes del hidrocarburo presentes en el suelo contaminado [9]. En un principio, se forman iones de H^+ y OH^- , los cuales son capaces de transportarse a través del suelo, causando frentes ácidos y alcalinos. A su vez, los líquidos iónicos participan de acuerdo con su orientación iónica, interactuando con los componentes del hidrocarburo provocando su desplazamiento hacia las regiones cercanas a los electrodos.

Asimismo, se observa la influencia de la cadena hidrocarbonada sobre el pH; C18PIR presenta valores de pH más alcalinos en comparación con los restantes. Esto puede asociarse a la

formación de grupos micelares que facilitan el transporte de las especies debido a su interacción electrostática.

Los sustratos de las diferentes secciones (anódica, central y catódica) tras el proceso de remediación electrocinética fueron analizados mediante espectroscopía ultravioleta-visible, empleando las curvas de calibración del hidrocarburo de cada uno de los componentes característicos del hidrocarburo con la finalidad de comprobar el desplazamiento de especies orgánicas hacia un electrodo específico [10].

Se identificaron 3 componentes: bencénicos, nafténicos y nafténicos monosustituidos y se calcularon las concentraciones utilizando las ecuaciones obtenidas de la Tabla III [5]. La ausencia de la señal de petroporfirinas fue atribuida al bajo porcentaje de asfaltenos [7], de tal forma que su señal fue imperceptible tras el análisis de espectros UV-vis.

Tabla III. Resultados de la concentración de especies tras remediación electrocinética.

Sección	Concentración (mg L ⁻¹)		
	Benc.	Naft.	Naft. Monos.
C6PIR			
CAS	14.42	8.19	5.23
CAI	13.68	7.76	5.11
CES	20.37	15.92	7.32
CEI	20.03	15.05	7.18
ANS	105.87	68.12	45.41
ANI	104.64	67.56	45.23
C12PIR			
CAS	12.31	7.98	4.81
CAI	11.74	7.56	5.06
CES	18.22	16.05	6.45
CEI	18.02	17.21	6.82
ANS	110.49	70.64	49.10
ANI	111.56	71.78	48.78
C18PIR			

CAS	10.62	5.24	4.02
CAI	10.86	5.53	4.15
CES	15.38	12.48	5.10
CEI	15.77	12.30	5.57
ANS	121.83	75.19	58.92
ANI	122.51	75.80	59.59

De igual manera, se comprueba el efecto de la cadena hidrocarbonada, asociado al número de metilenos presentes en la estructura del líquido iónico que favorece la hidrofobicidad y como consecuencia la interacción con los compuestos orgánicos. Lo anterior facilita la formación de cuerpos micelares que transportan las especies contaminantes hacia la sección anódica.

El catión piridinio demostró la capacidad para movilizar los compuestos orgánicos hacia el ánodo, debido a su efecto de aromaticidad provocado por los electrones deslocalizados en el anillo. Estos electrones interactúan con el anión mediante fuerzas electrostáticas y facilitan los procesos de micelización entre moléculas [11].

Por otra parte, las secciones catiónicas y centrales exhiben parámetros de concentración menores que la sección anódica. Esto es ocasionado por la interacción entre el anión p-toluensulfonato y los grupos orgánicos, de tal manera, que el catión (piridina) se relaciona con el agua del sistema poroso y promueve su desplazamiento hacia el ánodo.

4. CONCLUSIONES

Se observó el efecto de los líquidos iónicos en el proceso de remediación de suelos contaminados con petróleo. El comportamiento anfipático de las moléculas facilitó el transporte de las fracciones del hidrocarburo. Lo anterior se comprueba con los valores de pH básicos en las zonas anódica de la celda electroquímica. C18PIR presentó valores de pH más alcalinos en comparación con los otros compuestos, lo cual se asocia directamente con la formación de micelas, como medio para la movilidad de los contaminantes. La movilidad se verificó mediante la cuantificación de los componentes característicos del hidrocarburo, observando un incremento en la zona anódica. Lo anterior está relacionado directamente con la naturaleza del catión y su capacidad para desplazar los compuestos orgánicos hacia un punto específico de la celda. Del

mismo modo, la presencia de sales en el suelo (cloruros de sodio, magnesio y potasio) promueve el movimiento de las micelas y facilitan el transporte de hidrocarburo hacia el ánodo; debido a sus procesos de disociación.

5. AGRADECIMIENTOS

A.R. Lara Hernández agradece la beca otorgada por CONACYT-México No. 724540. Los autores agradecen el apoyo financiero del TecNM Proyecto 10131.21.P y del proyecto TecNM 14772-22-P, así como al Inst. Tecnológico de Cd. Madero por permitir el desarrollo del proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] J.L. Salager, *Laboratorio de formulación, interfases, reología y procesos (FIRP)*. Universidad de los Andes, p. 12, (2002)
- [2] M. Crabtree, D. Eslinger, P. Fletcher, A. Johnson, G. King, *Oilfield Review*. Schlumberger, p. 2, (1999).
- [3] K. Akbarzadeh, S. Allensen, J. Creek, A. Jammaludin, A. Marshall, O. Mullins, T. Solbakken, *Oilfield Review*. Schlumberger, p 1, (2007).
- [4] B. Statements, “*American Standards Test Method D 5002-19: Standards test methods for density, relative density and APO gravity of crude oils by digital density analyzer*”, p. 1, (2020).
- [5] B. Statements, “*American Standards Test Method D 4124-01: Standards test methods for separation of asphalt into four fractions*”, p. 1, (2002).
- [6] E.B. Sabino da Silva, M.D. de Lima, M. Medeiros-Oliveira, E.C.Tossi, D. de Ribeiro da Silva, C. A. Martínez- Huitle, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **12**, p. 1247, (2017).
- [7] E. Niyonsaba, K. Wehde, R. Yerabolu, G. Kilaz, H Kenttama., *Fuel*, **255** p. 115, (2019).
- [8] A. Giaccherini, M. Al-Khatib, S. Cinotti, E. Picciolo, E. Beretti, P. Giusti, M. Innocenti, G. Montegrossi, i A. Lavacch, *Scientific Reports*, **10**, p. 13433 (2020).
- [9] B. Gidudu, M. Evans, *Sustainability*, **12**, p. 17, (2020).
- [10] C. Sandu, M. Popescu, E. Rosales, E. Bocos, E. Pazos, G. Lazar, M. A. Sanromán, *Chemosphere*, **156**, p. 347, (2016).
- [11] A. Khachatryan, I. Rakipov, T. Muzkhametzyanov, B. Solomonov, E. Miroshnichencko, *J. of molecular liquids*, **309**, p. 113 (2020).

MEJORA DE LA CALIDAD DEL AGUA CON TRATAMIENTO DE ELECTROCOAGULACIÓN Y MEMBRANA

M. Victoria Montiel, R.M. Gómez Espinosa, G. Roa Morales.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM. Facultad de Química UAEM. Carretera Toluca-Atlacomulco, km 14.5, C.P. 50200, San Cayetano, Toluca, Estado de México.

*mvictoriam001@alumno.uaemex.mx; rmgomez@uaemex.mx; groam@uaemex.mx

RESUMEN

En este trabajo de investigación se evaluó la combinación del tratamiento combinado electroquímico y membrana funcionalizada, con la finalidad de mejorar la calidad de un cuerpo de agua natural, midiendo para ello parámetros como lo son; Turbidez, Carbón Orgánico Total (COT), Conductividad y pH. Investigación que dividió en dos etapas, en la primera se llevó a cabo el proceso de electrocoagulación aplicando una intensidad de corriente de 40 mA, y en la segunda etapa el tratamiento con membranas funcionalizadas con ácido acrílico. El resultado del tratamiento combinado nos da una reducción del COT, conductividad y turbidez, del 59%, 10%, 99% respectivamente y el pH cambia de 8.78 a 7.21.

1095

Palabras Clave: Electrocoagulación, Membranas Funcionalizadas, Agua Natural.

1. INTRODUCCIÓN

El río de Fábrica María perteneciente al municipio de Oztolotepec, Estado de México, constituye una fuente importante de agua para varias comunidades aledañas, ya sea por su uso doméstico o recreativo, así mismo para el desarrollo de actividades económicas en las que destacan turismo y piscicultura, por tanto el agua de buena calidad es valiosa en esta región, sin embargo se han identificado diversos problemas ambientales dentro de la zona de estudio, algunas actividades como la agrícola, la ganadera, centros poblacionales sin una adecuada red de drenaje, turismo no sustentable, la tala clandestina, criaderos de truchas, son factores que pudieran estar afectando directa e indirectamente la flora y fauna de la zona y de igual manera la cantidad y calidad de los recursos hídricos.

La Organización Mundial de las Naciones Unidas (ONU), plantea en los Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) garantizar el acceso universal al agua potable segura y asequible para todos al 2030, informe que enfatiza la necesidad de gestionar inversiones adecuadas en infraestructura, proporcionar instalaciones sanitarias y fomentar prácticas de higiene, proteger y restablecer los ecosistemas relacionados con el agua, incluidos los bosques, las montañas, los humedales, los ríos, los acuíferos y los lagos, según el informe de esta misma organización de fecha, 25 de septiembre de 2015 más del 80% de las aguas residuales resultantes de actividades humanas se vierten en los ríos o el mar sin ningún tratamiento, lo que provoca su contaminación[1]. Es primordial adoptar estrategias sustentables de tratamiento de las aguas residuales que se introducen al río Fábrica María, mediante las escorrentías, para evitar su deterioro y promover su conservación ya que aún es tiempo para recuperar su calidad.

Por tal motivo el presente trabajo de investigación se evaluó la mejora de la calidad del agua del río Fábrica María, se aplicó tratamiento electroquímico combinándolo con tratamiento de membranas de polipropileno funcionalizadas con ácido acrílico, por una parte los procedimientos electroquímicos son modernas tecnologías de tratamiento con resultados óptimos y por otra el tratamiento con membranas son de gran interés por la potencialidad que representan para recuperar diversos contaminantes desde soluciones acuosas y otros compuestos cabe destacar que ambos métodos resultan prometedores y con costos mínimos. La combinación de estos métodos nos permitirá la recuperación óptima de recurso hídrico con la finalidad que ésta pueda destinarse a para uso doméstico.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1.1. *Reactivos*

El reactivo utilizado como electrolito soporte es: J.T. Baker Sulfato de Sodio Anhidro polvo (Na_2SO_4 PM= 149.04) grado analítico.

2.1.2. *Equipos*

Para el análisis fisicoquímico del agua muestreada antes y después de los tratamientos se requirió del siguiente equipo de laboratorio:

Espectrofotómetro UV-VIS 1 Modelo: DR 6000 Marca: HACH

Conductímetro CG/EM Modelo: Orion Star A21238

Turbidímetro Modelo: micro 100 turbidimeter Marca: Itfscientific.inc

Potenciómetro Modelo: ION 7000 Marca: OAKTON

Balanza analítica BEL engineering

Fuente de poder: Extech 382213 30v/3a Digital Triple salida DC.

Agitador magnético: Corning PC-420 Stirrer Hot-Plate

2.2. Muestreo y caracterización fisicoquímica

1097

2.2.1. *Muestreo*

El muestro del agua es uno de los principales elementos a considerar y fue realizado de acuerdo con la norma NMX-AA-3-1980, los parámetros que se determinaron en la caracterización del agua son: COT, pH, temperatura, turbidez, conductividad, de acuerdo con las normas mexicanas (NMX) aplicables a cada uno de los parámetros.

2.2.2. *Membrana Funcionalizada con Ácido Acrílico*

Membranas de Polipropileno, son producidas a partir de un material elaborado de una matriz de polipropileno y en el laboratorio son modificadas con ácido acrílico por medio de una reacción de polimerización utilizando radiación UV, bajo parámetros como tiempo de reacción, longitud de onda, además del grado de injerto. La membrana iónica obtenida funciona como un buen

material adsorbente [2]. En este trabajo de investigación se utilizaron las membranas modificadas con ácido acrílico en un rango de 54% al 67% de injerto.

2.3. Tratamiento combinado, electroquímico/membrana.

Se construyó un reactor "Batch" de 1L de capacidad, teniendo en cuenta las condiciones óptimas de operación descritas en Hakizimana et al 2017 [3]. Consiste en un par de electrodos de Cu y de Zn (cátodo y ánodo, respectivamente) de una dimensión de 10 cm de largo y 2.5 cm de ancho, dispuestos en paralelo. Se utilizó Na₂SO₄ como electrolito soporte a 0.07 M. Los electrodos son conectados a una fuente de poder que suministra una intensidad de corriente de 40 mA, con un tiempo de tratamiento de 8 minutos, tomando muestras cada 4 min.

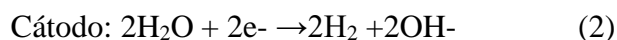
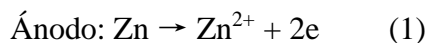
Posteriormente se realizó un segundo tratamiento en un reactor "Batch" con el agua resultado de la electrocoagulación, la cual se colocó en contacto con membrana de polipropileno funcionalizada con ácido acrílico durante dos horas, con el fin de eliminar cualquier residuo de metal y/o contaminantes [4]. Se analizaron muestras antes y después del tratamiento con Carbono Organico Total (TOC), turbidez, conductividad y pH.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

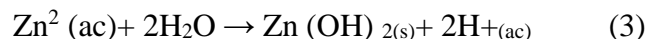
1098

Durante el tratamiento de electroquímico las reacciones que suceden en los electrodos se presentan a continuación en las ecuaciones siguientes:

La oxidación del zinc en el ánodo:



Reacción global en solución:



Los resultados en una primera etapa de electrocoagulación muestran que al aplicar la corriente y agitación durante el tratamiento se observó una disminución del 98% de turbidez y 59% de COT con un pH final de 8.78 el cual es adecuado para que lleve a cabo la formación de la especie coagulante. Una segunda etapa de tratamiento fue con membranas funcionalizadas con

ácido acrílico con la finalidad de eliminar el Zn^{2+} residual y adicionalmente a es este proceso se tuvo la ventaja de eliminar el COT, conductividad y turbidez, del 59%, 10%, 99% respectivamente y logrando que el pH final se obtuviera en 7.21, como se puede apreciar en la Tabla 1.

Tabla I. Resultados del tratamiento de electrocoagulación por tiempo y el tratamiento combinado Electrocoagulación/Membrana

MUESTRA	COT (mg/L)	pH	Conductividad (μS/cm)	Turbidez (FAU)
Inicial	5.506	7.59	1.275	215
Minuto 4	2.788	8.37	1.285	33
Minuto 8	2.245	8.78	1.354	3
Combinado	2.236	7.21	1.145	1

4. CONCLUSIONES

El método de tratamiento de electrocoagulación utilizando ánodo de sacrificio de Zn resultó ser eficiente aplicando una densidad de corriente baja 40 mA y en tiempos cortos (8 min) logrando excelentes resultados en eliminación de COT, turbidez y al acoplar otro tratamiento con la membrana iónica obtenida, funciona como un buen material adsorbente además se tiene una ventaja de que al disminuir la conductividad favorece la eliminación de diferentes iones, lo que hace a las membranas funcionalizadas una alternativa versátil para reducir contaminantes de las soluciones acuosas. Es importantes señalar que las membranas funcionalizadas son de bajo costo, sostenibles y su aplicación es sencilla.

1099

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM, por el apoyo para la realización de los experimentos, a CONACYT por la beca otorgada y a L.I.A. María Citlalit Martínez Soto, por el apoyo técnico.

6. REFERENCIAS

[1] O. Cf, “*Transforming our world: the 2030 agenda for sustainable development*” United Nations: New York, NY, USA, (2015).

- [2] Z. Rodriguez and K. E. *Remoción de Pb (II), Cu (II) y Cd (II) en agua acondicionada utilizando polipropileno modificado con acrilato de sodio*. Master's thesis, Universidad Autónoma del Estado de México, (2018).
- [3] J. J. García-García, R. M. Gómez-Espinosa, R. N. Rangel, R. R. Romero, and G. R. Morales, “*New material for arsenic (v) removal based on chitosan supported onto modified polypropylene membrane*” *Environmental Science and Pollution Research*, pp. 1–8, (2021)
- [4] J. N. Hakizimana, B, Gourich, M. Chafi, Y Stiriba, C.Vial, P. Drogui, & J. Naja, *Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches*. *Desalination*, 404, 1-21 (2017).

VARIACIÓN EN LA PRODUCCIÓN DE ÁCIDOS ORGÁNICOS EN MEDIO RUMINAL MEDIANTE CONTROL POTENCIOSTÁTICO DE ELECTRODOS METÁLICOS

B. Cercado¹, R. López Hernández², A. Shimada Miyasaka², Y. Meas Vong¹, J. Cassanova Moreno¹, O. Mora Izaguirre^{2*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.

²Laboratorio de Rumiología y Metabolismo Nutricional, FESC, UNAM

E-mail: bcercado@cideteq.mx

RESUMEN

La electrofermentación se define como aquella fermentación que es manipulada por el campo eléctrico formado entre dos electrodos. La electrofermentación tiene varias aplicaciones entre las que se encuentran la producción de ácidos orgánicos a partir de líquidos de desecho. La eficiencia de producción está sujeta al potencial de los electrodos entre otros factores. En este trabajo se presenta un estudio de electrofermentación para producción de ácidos grasos volátiles a partir de líquido ruminal. Se realizaron pruebas en semiceldas de tres electrodos con malla de níquel como electrodo de trabajo y malla de platino como contraelectrodo; se evaluaron diversos valores de potencial (-0.3, -0.2, 0.2 y 0.3 V/Ag/AgCl), así como el efecto del tiempo de operación (24 h, 48 h) en operación en lote con y sin alimentación de zacate para los microorganismos ruminales. El potencial -0.3 V/Ag/AgCl resultó en la producción más elevada de ácido acético (101.9 mM), ácido propiónico (31.3 mM) y ácido butírico (32.9 mM). Por el contrario, el tiempo de operación y la alimentación con zacate no afectaron los cambios en la concentración de dichos ácidos orgánicos. Este trabajo demuestra que la electrofermentación sobre medios no convencionales como el rumen de bovino puede tener ventajas de sustentabilidad para la producción de compuestos químicos de valor agregado.

1101

Palabras Clave: electrofermentación, valorización de rumen, ácidos grasos volátiles, bioelectroquímica microbiana.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas bioelectroquímicos microbianos se clasifican en tecnologías primarias y secundarias. Las primarias se basan en el crecimiento de una biopelícula bacteriana sobre uno o ambos electrodos, estas tecnologías se han clasificado a su vez por la forma de operación en celdas de combustible microbianas y celdas de electrólisis microbianas. Las tecnologías secundarias emplean electrodos en un medio con microorganismos, pero no requieren forzosamente la formación de biopelícula sobre los electrodos, o al menos en el electrodo donde ocurre el proceso de interés. Con base en el proceso estos sistemas se han clasificado en celdas de electrodiálisis, electrosíntesis y electrofermentación microbianas.

La electrofermentación es una fermentación alterada por la presencia de electrodos que actúan como substituyentes parciales de las especies químicas donadoras yceptoras de electrones en las rutas fermentativas convencionales. Una fermentación convencional es una cadena de reacciones de oxidación incompleta de ácidos orgánicos que puede llegar hasta la producción de solventes como acetona y etanol, así, el estudio de las reacciones anódicas prevalece en la electrofermentación.

No obstante, algunas reacciones asociadas a las fermentaciones son reversibles; por ejemplo, aquéllas que involucran al nicotinamida adenin dinucleótido ($\text{NAD}^+/\text{NADH} + \text{H}^+$) y al flavin adenin dinucleotido ($\text{FAD}^+/\text{FADH}_2$). Por lo anterior, las reacciones catódicas también podrían alterar las rutas fermentativas convencionales mediante un desbalance en la concentración de moléculas reducidas que son expulsadas o ingresan a la célula microbiana.

Las celdas bioelectroquímicas microbianas han sido alimentadas mayoritariamente con aguas residuales de origen industrial y doméstico, pero otros medios líquidos no convencionales son susceptibles de ser valorizados; tal es el caso de los lixiviados de composta [1], la orina humana [2], hidrolizados de bagazo de agave [3] y rumen de bovino [4]. Además, las altas concentraciones de materia orgánica en algunos medios han mostrado ser desfavorables para el desempeño de las celdas bioelectroquímicas, en parte por el desequilibrio entre la cantidad de nutrientes y de microorganismos presentes o inóculo [5]. Debido a ello es necesario evaluar la factibilidad de uso de medios líquidos no convencionales que contengan microorganismos y nutrientes de forma natural.

La diversidad microbiológica varía en función del medio del cual se obtiene el inóculo, los bioprocesos que atraviesan varias etapas son proclives a proveer una rica diversidad de especies. El líquido ruminal atraviesa varias etapas de digestión en los varios compartimientos del bovino, por lo cual se espera la presencia de una gran diversidad de especies microbianas en el mismo.

Los productos de la electrofermentación son simples de cadena corta como el etanol, o bien, más complejos como el ácido 2-cetoglucónico [6]. Ácidos orgánicos en general han sido obtenidos en celdas de combustible microbianas y en celdas de electrólisis microbianas a partir de medios líquidos de tipo agua residual mayoritariamente [7]. El rumen de bovino por su parte se ha aprovechado solo para obtener electricidad en celdas de combustible; sin embargo, es rico en especies microbianas debido al proceso fisiológico que se lleva a cabo dentro del aparato digestivo del animal en donde naturalmente el material celulósico es transformado en ácidos orgánicos [8].

Las ventajas de obtener un sistema bioelectroquímico microbiano basado en rumen son diversas: 1) Es una fuente natural de inóculo, 2) Es un inóculo rico en especies degradadoras de celulosa, 3) Existe la posibilidad de reuso del líquido ruminal en actividades pecuarias como alimentación animal, 4) Es posible la obtención de productos orgánicos de valor comercial.

Debido a todo lo anterior, en este trabajo se evaluó rumen de bovino como fuente de inóculo y substrato para estimular la producción de ácidos grasos volátiles mediante un proceso electrofermentativo. Parámetros del sistema bioelectroquímico incluyendo potencial de electrodos, tiempo de operación y alimentación para los microorganismos ruminales fueron investigados. Un incremento en las concentraciones de ácido acético, propiónico y butírico con respecto a la concentración natural en bovinos se logró a través de la selección del potencial aplicado al electrodo de níquel. Este trabajo demuestra que es factible utilizar rumen bovino como un medio alternativo sustentable de obtención de ácidos orgánicos de valor comercial.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Diseño de celda

Se utilizaron semiceldas de vidrio de 90 mL con tapón de hule para sostener los electrodos. El electrodo de trabajo consistió en malla de níquel (2 cm x 2 cm, Alfa Aesar), el contraelectrodo fue elaborado en malla de platino (2 cm x 2 cm, Alfa Aesar) y el electrodo de referencia fue de

tipo Ag/AgCl (3.5 M KCl). Las celdas se rellenaron con líquido ruminal de bovino y se mantuvieron a temperatura constante de 35 °C en un baño de agua. Las celdas fueron instaladas por triplicado para cada condición experimental evaluada.

2.2 Medio ruminal y conservación

El medio ruminal se obtuvo de un bovino de 8 años de edad canulado y alimentado con forraje. El muestreo fue matutino y las muestras fueron filtradas para remover los sólidos de mayor tamaño. El rumen filtrado fue conservado en un recipiente hermético y térmico a 39°C durante su traslado. Los microorganismos ruminales fueron alimentados con zacate Rhodesdesecado y molido en partículas de aproximadamente 3 mm. Se añadió 1 g de alimento en cada celda conteniendo el medio ruminal.

2.3 Análisis químicos y electroquímicos

Muestras del líquido ruminal fueron colectadas al inicio y final de las pruebas, las cuales tuvieron una duración de 24 h y 48 h. El pH y la conductividad fueron medidos en cada muestra empleando un medidor multiparámetros (Oakton, PCD 500). Los ácidos acético, propiónico y butírico fueron cuantificados mediante cromatografía de gases (Cromatógrafo Varian 3300), para lo cual las muestras fueron pretratadas mediante centrifugación (3500 g, 10 min, 4 °C), diluidas con ácido metafosfórico al 25 % en relación 5:1, mantenidas en hielo por 30 min para sedimentación y remoción de proteínas mediante centrifugación final. El sobrenadante fue filtrado, diluido 1:4 con el mismo ácido y conservadas a -20 °C para su posterior análisis.

Los electrodos metálicos fueron instalados en las semiceldas conteniendo el líquido ruminal; se aplicaron las técnicas de caracterización iniciando con la determinación del potencial de circuito abierto por un periodo de 10 min. Posteriormente, se aplicó la técnica de cronoamperometría por 24 h y 48 h a diferentes potenciales incluyendo -0.325 V, -0.200 V, 0.200 V y 0.325 V/Ag/AgCl. Al final se verificó el cambio de potencial de circuito abierto de los electrodos en cada unidad experimental.

2.4 Tratamientos para evaluación de potencial, alimentación y tiempo de operación

Los tratamientos en función del potencial de electrodo de trabajo, el tiempo de operación, y la adición de alimento al medio ruminal se resumen en la Tabla I.

Tabla I. Codificación de los tratamientos aplicados para evaluar el potencial del electrodo, el tiempo de operación y la alimentación de zacate en cada celda conteniendo líquido ruminal.

Tratamiento	Potencial aplicado (V/Ag/agCl)	Alimentación	Tiempo (h)
A	0.2	No	48
B	0.325	No	48
C	0.2	No	48
D	0.2	Si	48
E	0.325	Si	24
F	0.325	Si	48
G	-0.2	Si	24
H	-0.2	Si	48
I	-0.325	Si	24
J	-0.325	Si	48
K	-0.200	No	24
L	-0.2	No	48

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Diferencias en pH y conductividad

El pH de las muestras de medio ruminal se encontró en el rango de 5.2 a 7.1 al final del tiempo experimental (Figura 1). Dado que el pKa del ácido acético es 4.80, del ácido propiónico es 4.88 y del ácido butírico es 4.82, se asumió que los tres ácidos orgánicos se encontraban como aniones en el medio.

Las muestras más alejadas de su valor de pKa, hacia pH básico, podrían presentar el mejor desempeño por la alta movilidad de iones entre los electrodos en comparación de los ácidos en su forma protonada. En contraparte, los protones liberados y asociados a moléculas de agua en el medio podrían proveer el poder reductor para las rutas anabólicas de formación de compuestos tales como los mismos ácidos grasos volátiles y los nucleótidos [9].

Por lo anterior, las muestras de un pH con tendencia hacia valores ácidos también tendrían un posible efecto positivo en la producción de ácidos orgánicos. Cabe destacar que los tratamientos I y J mostraron los valores de pH más bajo, estando en el orden de 5.2.

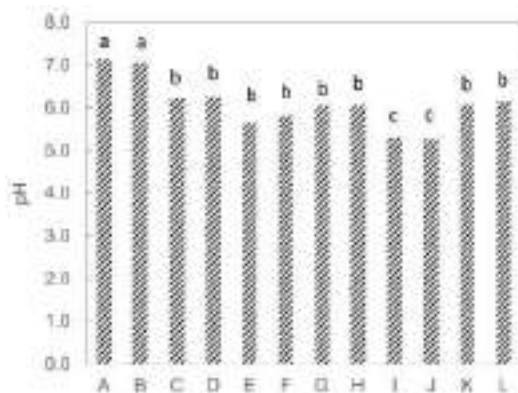


Figura 1. Valores finales de pH en el medio ruminal para cada tratamiento indicado en la Tabla I. Las letras a, b, y c indican los grupos sin diferencia significativa ($p < 0.005$).

La conductividad varió en el rango de 6 - 17 mS cm^{-1} ; el valor más elevado se observó en el tratamiento C (Figura 2). La conductividad de un medio corresponde a la suma de iones presentes, los cuales a su vez favorecen los procesos de transferencia electroquímicos, por lo cual se esperaba que las muestras con el valor más alto de conductividad presentaran un alto desempeño en producción de ácidos grasos volátiles.

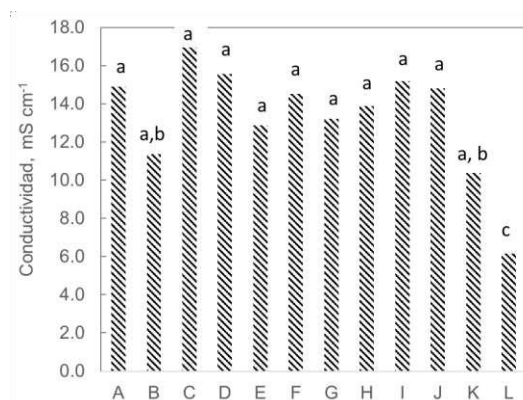


Figura 2. Valores finales de conductividad en el medio ruminal para cada tratamiento indicado en la Tabla I. Las letras a, b, y c indican los grupos sin diferencia significativa ($p < 0.005$).

Los tratamientos A y B fueron seleccionados como los más adecuados con base en su alto valor de pH indicador de formas aniónicas; mientras que los tratamientos I y J fueron los más aptos por la tendencia hacia la acidez favorable para la formación de ácidos orgánicos y nucleótidos. Finalmente, el tratamiento C pareció ser el más adecuado para procesos electroquímicos debido a su alta conductividad.

3.2 Variación en los potenciales de los electrodos

El potencial de circuito abierto del electrodo de trabajo y del contraelectrodo fueron registrados al inicio y al final de los experimentos con objeto de medir su desviación durante la operación de las celdas por periodos de 24 h y 48 h.

Los potenciales de ambos electrodos fueron estables al inicio de los experimentos. Por ejemplo, para la celda 1 del tratamiento C el electrodo de trabajo mostro un potencial de -0.56 V y el contraelectrodo de -0.3 V (Figura 3A). En contraste, los potenciales al final del experimento no alcanzaron un valor estable, siendo el electrodo de trabajo -0.43 V y el contraelectrodo -0.47 V. La diferencia en el potencial al inicio y final de la operación indicó que los electrodos sufrieron algún tipo de modificación en la superficie.

En la medición al final de la operación, el potencial del electrodo de trabajo descendió drásticamente a partir del primer punto de medición, ya que se interrumpió la polarización en que se encontraba (0.2 V/Ag/AgCl para el tratamiento C) (Figura 3B).

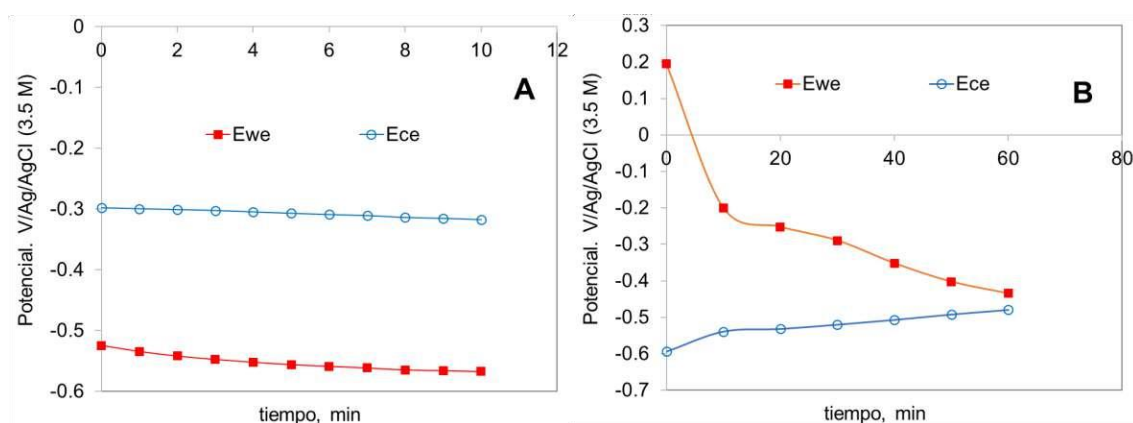


Figura 3. Valores del potencial de circuito abierto para electrodo de trabajo y contraelectrodo. Ejemplo del tratamiento C indicado en la Tabla 1. A) Condición al tiempo inicial, B) Condición al tiempo final experimental.

Los potenciales de circuito abierto para los electrodos de trabajo derivaron hacia valores menos negativos al final de los experimentos, de tal forma que las diferencias entre valor inicial y final presentaron valores negativos en un rango de -0.68 V a -0.14 V (Figura 4A). La variación más pequeña entre la condición inicial y final del electrodo de trabajo correspondió al tratamiento C.

Por su parte, los contraelectrodos derivaron hacia valores más negativos; por lo tanto, las diferencias entre el valor inicial y final fueron positivas dentro del rango de 0.1 V a 0.9 V (Figura 4B). En este caso, la menor variación se encontró para los tratamientos C, I, y J, por ello se consideró que los tratamientos C, I, y J serían más confiables al mantener la integridad de los electrodos metálicos.

Debido al uso frecuente de electrodos metálicos en la industria electroquímica, métodos de limpieza han sido reportados para material orgánico como la albúmina de suero bovino [10]. Un procedimiento análogo deberá ser evaluado en futuras investigaciones empleando rumen bovino.

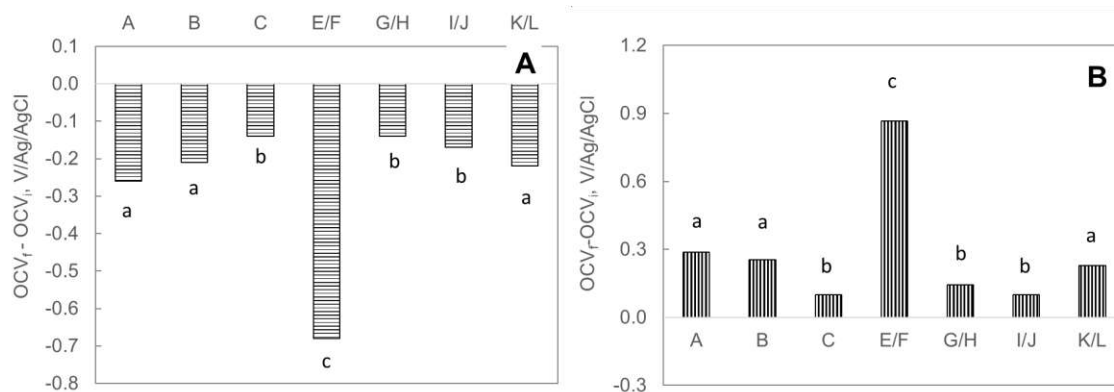


Figura 4. Variación en el potencial de circuito abierto entre condición inicial y final para: A) Electrodo de trabajo, B) Contraelectrodo. Las letras a, b, y c indican los grupos sin diferencia significativa ($p < 0.005$).

En resumen, las variaciones en los potenciales de circuito abierto, tanto de los electrodos de trabajo en malla de níquel como de los contraelectrodos en malla de platino, señalaron alteraciones en la superficie debida a deposición de material orgánico. Dicha deposición no fue constante entre los tratamientos debido a dos factores principales: la composición del medio ruminal y el potencial aplicado al electrodo de trabajo.

La composición del medio ruminal es menos controlable que el potencial aplicado a los electrodos; en consecuencia, se deben realizar más pruebas con medio ruminal y mantener los potenciales probados en los tratamientos C, I, y J.

3.3 Diferencias en la concentración de ácidos orgánicos

La concentración de ácidos orgánicos acético, propiónico y butírico fue determinada para los tratamientos indicados en la Tabla 1.

La producción de acetato varió de 52.5 mM a 101.9 mM, siendo el máximo valor para el tratamiento C, seguido de los tratamientos I y J. El resto de los tratamientos no mostraron una diferencia significativa en el valor promedio de acetato (Figura 5A).

La concentración de ácido propiónico se encontró en el intervalo de 13.4 mM a 31.3 mM, con los valores más elevados igualmente para los tratamientos C, I y J. No se encontraron diferencias significativas entre el resto de los tratamientos (Figura 5B).

Finalmente, la concentración de ácido butírico estuvo en el rango de 9.0 mM a 32.9 mM, con las concentraciones más altas para el tratamiento C seguido de los tratamientos I y J (Figura 5C).

Globalmente, la producción de los tres ácidos orgánicos fue superior en los tratamientos C, I y J, de lo cual se deduce que tanto en potenciales positivos como en potenciales negativos es posible estimular el metabolismo para la formación de ácido acético, propiónico y butírico. La amplia diferencia entre los potenciales en los que se obtuvieron las concentraciones más elevadas sugiere que ocurrieron diferentes mecanismos para la producción de dichos ácidos orgánicos.

Dado que los electrodos fueron elaborados en materiales metálicos, se descartó la posibilidad de un proceso bioelectroquímico basado en biopelícula electroactiva; por lo tanto, el aumento en la concentración de los ácidos se debió únicamente al efecto del campo eléctrico sobre el metabolismo de los microorganismos [11].

Ciertas reacciones electródicas de reducción y oxidación de ácidos orgánicos son teóricamente posibles sobre el níquel y el platino; sin embargo, el ensuciamiento de los electrodos habría limitado la ocurrencia o eficiencia de dichas reacciones para alcanzar el incremento en la concentración de los ácidos que fue observado.

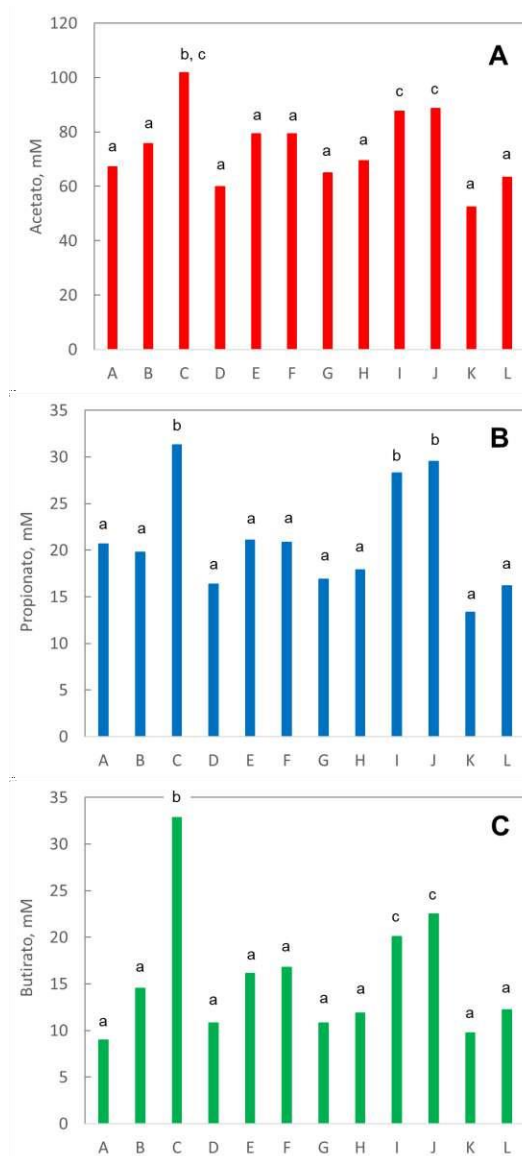


Figura 5. Producción de ácidos orgánicos en medio ruminal sometido a los tratamientos indicados en la Tabla I. A) Ácido acético, B) Ácido propiónico, C) Ácido butírico. Las letras a, b, y c indican los grupos sin diferencia significativa ($p < 0.005$).

El incremento en las concentraciones de los ácidos acético, propiónico y butírico con respecto a las concentraciones promedio de ganado alimentado con raciones de forraje fue duplicado empleando el tratamiento C (Tabla II). Igualmente, se obtuvo un incremento con respecto a los ácidos producidos por ganado con dietas de forraje y de concentrado, siendo los incrementos porcentuales de 46 % para acetato, 12 % para propionato y de 94 % para butirato.

Tabla II. Incremento en la producción de ácidos grasos volátiles en rumen en relación a una alimentación bovina convencional para los tratamientos C, I, J detallados en la Tabla I.

Alimento o Tratamiento	Acetato (mM)	Propionato (mM)	Butirato (mM)
Forraje 100%	48 - 80	15 – 20	7 – 12
Forraje 35 % y concentrado 65 %	70	28	17
Tratamiento C	101.9	31.3	32.9
Tratamiento I	87.7	28.3	20.1
Tratamiento J	88.6	29.6	22.5

El incremento en la concentración de los ácidos fue mayor con el tratamiento C, seguida del tratamiento J y por último con el tratamiento I. Una vez seleccionados los mejores tratamientos por incremento en la producción de ácidos, se procedió a identificar el tratamiento con el menor consumo de energía determinado como voltaje de celda. En ese sentido, el tratamiento C cumplió con tal requisito.

4. CONCLUSIONES

Los sistemas bioelectroquímicos se han empleado frecuentemente para obtener energía y compuestos químicos de valor agregado a partir de materiales de desecho como aguas residuales. Sin embargo, otros medios no convencionales como el rumen de bovino también son susceptibles de ser aprovechados para obtener productos químicos de interés tras la estimulación electroquímica de las reacciones microbianas que ocurren naturalmente.

En esta investigación se encontró que el potencial de 0.2 V/Ag/AgCl aplicado a una celda compuesta por electrodo de trabajo en malla de níquel y contra electrodo en malla platino permitió un incremento de 46 % para acetato, 12 % para propionato y de 94 % para butirato en relación a la producción de tales compuestos en bovinos alimentados convencionalmente.

Estos incrementos porcentuales confirman la eficacia del estímulo electroquímico en el metabolismo de los microorganismos ruminales como un método alternativo para obtener productos químicos de valor comercial de forma sustentable.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo recibió financiamiento parcial del Fondo CONACYT-SENER-FSE a través del proyecto 247006 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT-UNAM) 2021-2023. Proyecto IN212021 y del Programa Interno de Cátedras de Investigación. Clave CI2219. FESC UNAM, 2022

6. REFERENCIAS

- [1] B. Cercado, N. Byrne, M. Bertrand, D. Pocaznoi, M. Rimboud, W. Achouak, A. Bergel, *Bioresour. Technol.*, **134**, 276 (2013).
- [2] C. Santoro, M.J.S. Garcia, X.A. Walter, J. You, P. Theodosiou, I. Gajda, O. Obata, J. Winfield, J. Greenman, I. Ieropoulos, *Chemelectrochem*, **7**, 1312 (2020).
- [3] R. Garcia-Amador, S. Hernandez, I. Ortiz, B. Cercado, *Revista Mexicana De Ingenieria Quimica*, **18**, 865 (2019).
- [4] M. Aguilar-Gonzalez, G. Buitron, A. Shimada, J. Ayala-Sumuano, L. Gonzalez-Davalos, A. Varela-Echavarría, O. Mora, *J. Animal Physiol. Animal Nutr.* In press.
- [5] V. Moset, N. Al-zohairi, H.B. Moller, *Biomass Bioener.*, **83**, 474 (2015).
- [6] K. Chandrasekhar, A.N. Kumar, G. Kumar, D.H. Kim, Y.C. Song, S.H. Kim, *Bioresour. Technol.*, **323** (2021).
- [7] A. Rosales-Sierra, S. Rosales-Mendoza, E. Monreal-Escalante, L.B. Celis, E. Razo-Flores, B. Cercado, *Chemistryselect*, **2**, 6277 (2017).
- [8] P.J. Weimer, *Frontiers Microbiol.*, **6** (2015).
- [9] D. Scandolo, M. Noro, H. Boehmwald, P.A. Contreras, F. Wittwer, *Arch. Medicina Vet.*, **39**, 141 (2007).
- [10] R.D. Webster, S.V.V. Chilukuri, J.A. Levesley, B.J. Webster, *J. Appl. Electrochem.*, **30**, 915 (2000).
- [11] J.S. Sravan, S.K. Butti, O. Sarkar, K.V. Krishna, S.V. Mohan, *Chem. Eng. J.*, **334**, 1709 (2018).

FACTIBILIDAD TÉCNICA PARA LA PRODUCCIÓN DE CORRIENTE A PARTIR DE ORINA HUMANA EN MUESTRAS CON DIFERENTES CONCENTRACIONES DE GLUCOSA Y PROTEÍNA

B. Cercado¹, N. Ramírez Quintero², J. Casanova Moreno¹, D. Elinos Calderón^{2*}

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S.C.

²Universidad Abierta y a Distancia de México.

E-mail: bcercado@cideteq.mx

RESUMEN

Los sistemas bioelectroquímicos operan con la materia orgánica presente en aguas residuales para la producción de energía y remoción de contaminantes. Los microorganismos y nutrientes en la orina humana han sido valorizados para producir electricidad en celdas de combustible microbianas; no obstante, la composición de la orina puede variar por diversos factores, afectando así el desempeño del sistema bioelectroquímico. Debido a ello, es necesario investigar el efecto de los componentes de la orina en la producción de corriente en un sistema controlado electroquímicamente. En el presente trabajo se evaluaron diversas concentraciones de glucosa y de proteínas en muestras reales de orina humana. La producción de corriente se monitoreó en celdas de tres electrodos instaladas con fieltro de carbono como electrodo de trabajo con polarización de 0.1 V/Ag/AgCl. La densidad de corriente varió de 162.5 a 1190.6 mA m⁻² para muestras de orina con 2000 mg L⁻¹ de glucosa, además bajas concentraciones de proteína favorecieron la producción de corriente obteniendo hasta 658.8 mA m⁻² con 30 mg proteína L⁻¹. La remoción de materia orgánica osciló entre 8.7 y 94.4 % sin una relación evidente con las concentraciones de glucosa y proteína en las muestras. Este trabajo destaca que, aunque descargas de orina son aptas para la producción de electricidad, es necesario considerar la variabilidad de descargas reales a fin de obtener un sistema bioelectroquímico predecible.

Palabras Clave: bioenergía, bioelectroquímica, orina humana, energía sustentable.

1. INTRODUCCIÓN

Los sistemas bioelectroquímicos microbianos son dispositivos que convierten la energía química en eléctrica y viceversa con la contribución de la capacidad catalítica de microorganismos facultados para aceptar y recibir carga eléctrica de un material sólido, en este caso de los electrodos.

La capacidad de recibir y ceder carga es un proceso natural que ocurre en comunidades microbianas; dicha transferencia puede ocurrir igualmente desde o hacia especies químicas solubles, o bien, entre los mismos microorganismos para garantizar la supervivencia y el equilibrio ecológico de una comunidad microbiana.

Con base en los fenómenos de transferencia, se han tratado de clasificar los procesos bioelectroquímicos microbianos en primarios y secundarios. Los procesos primarios dependen de la formación de biopelícula electroactiva sobre los electrodos; mientras que, los procesos secundarios dependen del campo eléctrico creado entre dos electrodos, el cual modifica el metabolismo de los microorganismos que se encuentran en suspensión en el medio líquido.

Las celdas electroquímicas son diseñadas con atención al material de los electrodos, su geometría, distancia que los separa; igualmente, se considera el uso de un separador que pudiese ser selectivo o no a iones, y el número de cámaras que conforman la celda. A los criterios anteriores, se suman la fuente de microorganismos, que constituye el inóculo, el alimento, substrato o nutrientes para la supervivencia de los microorganismos, y las condiciones ambientales como pH y temperatura para que sean favorables a la actividad biológica en una celda bioelectroquímica microbiana.

La mayor parte de los sistemas bioelectroquímicos operan con la materia orgánica presente en aguas residuales para la producción de energía simultánea a la remoción de contaminantes. Una descarga líquida que es abundante en todo el mundo corresponde a la orina humana, ocupando ésta un porcentaje aproximado del 1 % del total de aguas residuales domésticas [1]. Debido a su gran volumen y composición, la orina se ha valorizado para producir electricidad en celdas de combustible microbianas.

La orina contiene 80 % de nitrógeno en forma de urea [2] y 50 % de fósforo, también contiene glucosa, acetato y otros compuestos oxidables microbiológicamente [3], además ha sido fuente de estruvita ($MgNH_4PO_4$) y amoníaco gaseoso.

Los primeros reportes del uso de orina humana como alimentación a celdas de combustible microbianas data del 2013 [4]. Aunque en la mayoría de las investigaciones la producción de corriente eléctrica es el principal objetivo [5], en otras se recuperan nutrientes como nitrógeno, fósforo y potasio [6].

La colección de orina representa un reto, ya que requiere ser diluida para evitar la precipitación de sales en los elementos de colección y conducción [7]. Aún con las limitaciones antes mencionadas, la orina humana se ha procesado mediante ósmosis inversa y electrodiálisis [3].

Otro reto para el aprovechamiento efectivo de la orina humana es la variabilidad de su composición en función de la edad, alimentación, estado de salud e ingesta de medicamentos por parte de los individuos que la producen. Debido a lo anterior, en este trabajo se propuso evaluar el efecto de diferentes concentraciones de glucosa y de proteína presentes en muestras reales de orina humana para la producción de una corriente eléctrica bajo control potencioestático.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Celda electroquímica

La celda electroquímica consistió en un reservorio de vidrio de 190 mL con volumen útil de 65 mL. Los electrodos de trabajo y contraelectrodo tuvieron una distancia de separación de 3 cm. El electrodo de trabajo fue contruido en fieltro de carbón grafito con dimensiones de 2 cm x 2 cm, empleando una conexión externa de alambre de titanio (diámetro 3 mm). El contra electrodo fue preparado con malla de níquel de 2 cm x 2 cm empleando alambre de titanio como conexión externa. El electrodo de referencia fue de tipo Ag/AgCl (3.5 KCl).

2.2. Muestras de orina humana

Las muestras de orina se obtuvieron de un laboratorio de análisis clínicos; fueron conservadas en refrigeración a 4°C de 1 a 3 horas antes de su uso. El contenido de proteína y glucosa en las muestras fue proporcionado por el laboratorio de análisis considerando pacientes con glucosuria y proteinuria (Tabla I). El contenido de materia oxidable fue determinado como demanda química de oxígeno (DQO) empleando un kit de análisis (Hach, método 8000).

Tabla I. Composición en proteína y glucosa de las muestras de orina humana. Glu = glucosa; Pro = proteína.

Número de muestra	Lote 1 (mg dL ⁻¹)	Lote 2 (mg dL ⁻¹)	Lote 3 (mg dL ⁻¹)
1	Glu 1000	Glu 1000	Glu 2000
2	Pro 100	Pro 2000	Glu 2000
3	Glu 250	Glu 50	Glu 2000
4	Glu 2000	Pro 30	Glu 2000

2.3. Operación de la celda electroquímica

Los electrodos carbonosos fueron colonizados por contacto pasivo con la microflora autoctona en las muestras de orina humana. El desarrollo de biopelícula se prolongó por 30 días. Las celdas electroquímicas fueron conservadas en baño de agua a 25 °C y fueron conectadas a un potencióstato/galvanostato multicanales (BioLogic VSP) controlado con el software EC-Lab (versión 11.10).

2.4. Técnicas analíticas

Las técnicas electroquímicas empleadas incluyeron el potencial de circuito abierto, espectroscopía de impedancia electroquímica, y voltametría cíclica. El potencial de circuito abierto se monitoreó durante 2 horas con registros cada 10 minutos. La espectroscopia de impedancia se realizó en modo potencióstático con un rango de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz y una amplitud de onda de 10 mV. La voltametría cíclica fue aplicada con tres repeticiones a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ en una ventana de potencial de 1.0 V a -1.0 V respecto al electrodo de referencia, iniciando en el potencial de circuito abierto.

La producción de corriente fue monitoreada vía cronoamperometría aplicando un potencial de 0.1 V/Ag/AgCl al electrodo carbonoso. Esta prueba tuvo una duración variable en función de la composición de las muestras de orina; sin embargo, se registraron datos cada hora por un máximo de 9 días.

La observación de microorganismos, cristales y otras partículas en las muestras de orina se realizó con un microscopio de fluorescencia (Nikon, Eclipse Ti Series). Las muestras fueron preparadas mediante centrifugación a 1500 rpm por 5 minutos y resuspensión de los sedimentos

por agitación manual suave. Los elementos celulares en los sedimentos urinarios fueron teñidos empleando colorante Sternheimer-Malbin al 50 %. Las observaciones fueron realizadas empleando un aumento de 40 x.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Prueba de concepto inicial

La factibilidad de emplear orina humana para obtener señales de actividad electroquímica fue validada en el sistema compuesto por fieltro de carbono como ánodo polarizado a 0.1 V/Ag/AgCl. El potencial de circuito abierto del electrodo carbonoso derivó de -35 mV a -70 mV en un periodo de 2 horas, indicando una posible adhesión de especies químicas y biológicas sobre el electrodo.

Los voltamperogramas al final de la prueba de potencial de circuito abierto y de la prueba de impedancia electroquímica mostraron producción de corriente de oxidación a partir de 0.1 V, con dos ondas en 0.55 V y 0.70 V con respecto al electrodo de referencia.

Con base en las primeras señales de actividad electroquímica a partir de los componentes de la orina, las siguientes pruebas fueron realizadas con las muestras caracterizadas para glucosay proteína (Tabla I).

1117

3.2. Materia orgánica oxidable y valores de pH

La materia oxidable (DQO) representa por convención el global de nutrientes que pueden ser utilizados por los microorganismos presentes en una muestra líquida. Sin embargo, algunos compuestos oxidables no son biodegradables y otros pueden incluso ser tóxicos. Dado que se utilizó la microflora autóctona como inóculo, la presencia de compuestos tóxicos en las muestras fue descartada y la DQO se consideró como el indicador del contenido de materia orgánica.

La DQO inicial en las muestras del lote 1 y 2 fue divergente, contrario a la DQO inicial en el lote 3, en donde la DQO medida se encontró en el mismo orden de magnitud. Se realizó una subagrupación de las muestras con proteinuria y glucosuria a fin de identificar una tendencia en la degradación de la materia orgánica en función de la concentración; sin embargo, no se

encontró relación entre el porcentaje de remoción de DQO y su concentración inicial en cada grupo (Tabla II).

El porcentaje de remoción de DQO fue satisfactorio para el periodo de operación de 7-9 días de las celdas. El máximo porcentaje de remoción de DQO fue 94.4 %, lo cual sugiere que el mismo sistema bioelectroquímico podría enfocarse prioritariamente al tratamiento de efluentes separados de orina humana y en segundo término a la producción de energía.

Tabla II. Demanda química de oxígeno inicial y porcentajes de remoción en muestras de orina humana

Número de lote	Proteína (mg dL ⁻¹)	Glucosa (mg dL ⁻¹)	DQO inicial (mg L ⁻¹)	Remoción de DQO (%)
1	100	--	45700	74.7
2	2000	--	17700	40.1
2	30	--	13500	-7.7
1	--	1000	490000	90.6
1	--	250	52800	81.4
1	--	2000	222000	45.0
2	--	1000	12200	34.0
2	--	50	94000	94.4
3	--	2000	78000	8.7
3	--	2000	48000	9.1
3	--	2000	86000	39.1
3	--	2000	83000	59.0

Por otra parte, el pH del electrolito para una celda bioelectroquímica microbiana es indicador del tipo de microorganismo que se puede encontrar, clasificándose en acidófilos, neutrófilos y basidófilos [8]. El pH en las muestras del lote 1 varió entre 6.0 y 8.0, para el lote 2 el pH estuvo en el rango de 6.0 a 9.0 y finalmente en el lote 3 el pH fue de 5.0 a 6.0. Estos datos de pH son congruentes con la composición variable de las muestras en los dos primeros lotes, y la baja variabilidad en el lote 3 (Tabla I).

Adicionalmente, los intervalos de pH encontrados abarcan las tres clasificaciones de microorganismos; por lo tanto, se asumió una amplia diversidad de microflora en las muestras, lo

que a su vez pudo favorecer el desarrollo de biopelícula electroactiva sobre los electrodos carbonosos.

3.3. Señales de electroactividad microbiana

El potencial de circuito abierto al final del periodo de cronoamperometría es indicativo del desarrollo de un bioelectrodo. Dado que el potencial aplicado fue 0.1 V/Ag/AgCl, se consideró la formación de un bioánodo en contraposición a los bioelectrodos formados en potenciales negativos.

El potencial de circuito abierto tiende a valores negativos a medida que se desarrolla biopelícula electroactiva [9]; en ese sentido, los bioelectrodos formados con muestras de glucosuria presentaron un potencial de $-0.55 \text{ mV} \pm 0.03 \text{ mV}$ (excluyendo el valor de 1000 mg dL^{-1}), mientras que las muestras con proteinuria mostraron un potencial de -0.55 mV (excluyendo el valor de 100 mg dL^{-1}). La similitud en el potencial desarrollado por los bioelectrodos sugiere que las especies microbianas que colonizaron el material carbonoso fueron similares, y en consecuencia las diferencias en la producción de corriente durante cronoamperometría se debieron al contenido de glucosa o proteína en las muestras.

La densidad de corriente mostró un perfil típico de desarrollo microbiano consistente en una fase lag de corriente basal, un aumento rápido de corriente con casos de aumento exponencial, seguido de la formación de un pico de corriente, para finalizar con el decaimiento hasta una corriente estacionaria que es generalmente superior a la corriente basal inicial (Figura 1).

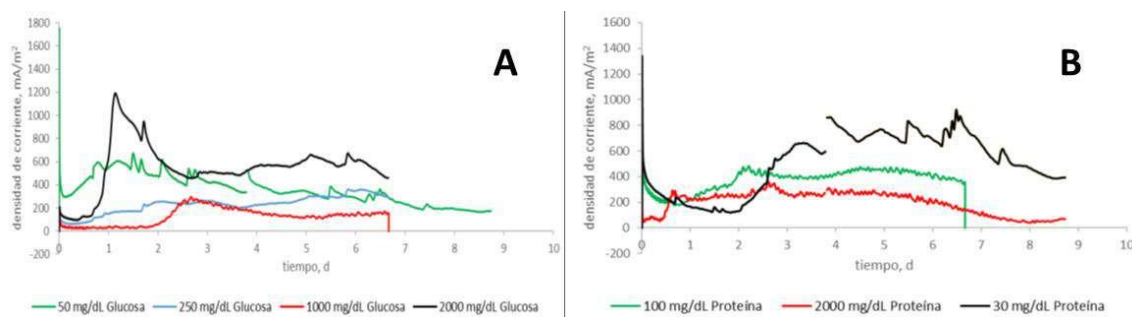


Figura 1. Cronoamperogramas de electrodos en fieltro de carbón inmersos en muestras de orina humana con diferentes concentraciones de A) glucosa y B) proteína. Potencial 0.1 V/Ag/AgCl.

La duración de cada fase, así como el valor de la corriente pico fueron afectados por contenido de glucosa y de proteína en las muestras de orina; no obstante, no se observó una clara

correlación con la concentración de glucosa; sin embargo, un comportamiento de inhibición en función de la concentración de proteína fue detectado. En la Tabla III se muestran los valores para la corriente pico y la carga experimental obtenida de cada muestra.

Tabla III. Máxima densidad de corriente y carga experimental asociada producidas por bioelectrodos de fieltro de carbón inmersos en orina humana a potencial fijo de 0.1 V/Ag/AgCl

Número de lote	Proteína (mg dL ⁻¹)	Glucosa (mg dL ⁻¹)	Corriente pico (mA m ⁻²)	Carga experimental (C)
1	100	--	483.3	89.7
2	2000	--	363.2	60.4
2	30	--	658.8	154.8
1	--	1000	297.4	29.5
1	--	250	361.7	53.4
1	--	2000	1190.6	126.9
2	--	1000	572.2	36.5
2	--	50	673.4	108.6
3	--	2000	270.1	68.7
3	--	2000	672.3	169.45
3	--	2000	162.5	19.4
3	--	2000	1064.1	222.8

La falta de correlación entre las concentraciones de glucosa y el desempeño en la transferencia de carga sugiere que otros componentes en la orina tienen una influencia de tal magnitud que logran desviar la producción de corriente; por ejemplo, las muestras con 2000 mg glucosa L⁻¹ tienen un coeficiente de variación del 88 %. Por lo anterior, se requiere una caracterización más amplia de los componentes presentes en muestras reales de orina que permitan establecer el origen de la variabilidad en la densidad de corriente producida.

Respecto a la relación de la concentración de proteína con los parámetros de transferencia de carga se encontró que a mayor concentración de proteína, menor transferencia de carga. Este fenómeno de inhibición ha sido reportado con frecuencia en sistemas bioelectroquímicos microbianos alimentados con aguas residuales de alta carga orgánica. La explicación se fundamenta en una desviación del flujo de electrones hacia rutas metabólicas de degradación de

compuestos químicos más complejos (proteínas) que los ácidos orgánicos de cadena corta, particularmente el acetato, el cual se identifica como el nutriente modelo para promover la transferencia de carga mediada por microorganismos [10].

Debido al efecto desfavorable de altas concentraciones de proteína en la transferencia de carga, es recomendable un pretratamiento de las descargas de orina destinadas a la alimentación de dispositivos bioelectroquímicos microbianos para producción de energía.

3.4. Identificación de micropartículas inorgánicas y microorganismos



Las muestras de orina fueron observadas por microscopía para identificar cristales de sales y especies microbianas presentes al final de la operación de la celda bioelectroquímica. La Tabla IV resume las observaciones más relevantes para algunas de las muestras.

Las micropartículas identificadas corresponden a la composición natural de la orina: urea, sales inorgánicas de cloruro, de potasio y de sodio, amoníaco, y creatinina entre otros. Es necesario notar que a lo largo del tiempo la orina tiende a hidrolizarse naturalmente provocando la disminución del pH del medio, lo cual a su vez promueve la precipitación de las sales. Dichas sales se encuentran en 93-96% de agua, por lo cual la orina representa un electrolito disponible para procesos sustentables y de bajo costo [11].

Los microorganismos predominantes en las muestras de orina sometidas al proceso bioelectroquímico fueron levaduras, bacterias y cuerpos micelares incluyendo pseudohifas. Las levaduras han sido empleadas en diversos sistemas bioelectroquímicos, pero requieren la adición de mediadores redox debido a la constitución de sus capas externas celulares que no favorecen la transferencia directa de carga eléctrica hacia el electrodo [12].

Por otra parte, las bacterias que cuentan solo con membrana celular facilitan la transferencia de carga; por tal razón, los sistemas bioelectroquímicos microbianos son favorecidos con inóculos conformados principalmente por bacterias. Entre las especies bacterianas más reconocidas con actividad de transferencia de carga se encuentran *Geobacter* spp. y *Shewanella* spp. Por otra parte, las especies bacterianas frecuentes en la orina humana son *Escherichia coli*, *Pseudomonas* spp., y del tipo de Enterococos y Estafilococos, las cuales también han sido reportados en sistemas bioelectroquímicos [13].

Tabla IV. Identificación de micropartículas y microorganismos en muestras de orina humana sometidas a un proceso bioelectroquímico para producción de corriente eléctrica

Muestra		Microrganismos	Micrografía
Micropartículas y cristales			
Glucosa 250 mg dL ⁻¹	Oxalato de calcio	Levaduras Bacterias	
Glucosa 2000 mg dL ⁻¹	Ácido úrico Fosfato amónico magnésico Oxalato de calcio	Levaduras Bacterias Pseudo hifas Micelas	
Proteína 30 mg dL ⁻¹	Fosfato amónico magnésico	Bacterias Levaduras	

4. CONCLUSIONES

La orina humana es un efluente de generación permanente alrededor del mundo, por lo cual es deseable su aprovechamiento. Los dispositivos bioelectroquímicos microbianos ha demostrado ser efectivos en la producción de electricidad a partir de los compuestos carbonosos y nitrogenados presentes en la orina. No obstante, debido a la variabilidad de la composición de la orina es necesario investigar el efecto de sus componentes individuales en la producción de electricidad.

En el presente trabajo se evaluaron diversas concentraciones de glucosa y proteína en muestras reales de orina empleando una celda electroquímica bajo control potencioestático para determinar el efecto de dichos componentes sobre la densidad de corriente producida. Los resultados sugieren que existen otros componentes que también inciden en la producción de corriente ya que no se encontró una correlación directa entre los diferentes niveles de glucosa o proteína y la producción de energía.

Para futuras investigaciones es recomendable la caracterización extensiva de la orina, así como la identificación de las especies bacterianas que predominaron durante la operación de las celdas bioelectroquímicas. Tales estrategias pueden ayudar a dilucidar el origen de la corriente eléctrica observada en las condiciones experimentales de este trabajo.

5. AGRADECIMIENTOS

N. Ramírez Quintero agradece la beca para estancia de Licenciatura otorgada por elCIDETEQ.

6. REFERENCIAS

- [1] M.K. Ravikumar and K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, **143**, 2601 (1996).
- [1] S.G. Barbosa, L. Peixoto, O.S.G. Soares, M.F.R. Pereira, A.T. Heijne, P. Kuntke, M.M. Alves, M.A. Pereira, *Electrochimica Acta*, **267**, 122 (2018).
- [2] S.G. Barbosa, T. Rodrigues, L. Peixoto, P. Kuntke, M.M. Alves, M.A. Pereira, A.T. Hijne, *Renewable Ener.*, **139**, 936 (2019).
- [3] R.C. Tice and Y. Kim, *Water Res.*, **64**, 61 (2014).
- [4] I. Ieropoulos, J. Greenman, C. Melhuish, *Phys Chem Chem Phys*, **14**, 94 (2012).
- [5] I. Merino-Jiménez, V. Celorrio, D.J. Fermin, J. Greenman, I. Ieropoulos, *Water Res.* **109**, 46 (2017).
- [6] J. Chouler, G.A. Padgett, P.J. Cameron, K. Preuss, M.M. Titirici, I. Ieropoulos, M. Di Lorenzo, *Electrochimica Acta*, **192**, 89 (2016).
- [7] P. Kuntke, K.M. Smiech, H. Bruning, G. Zeeman, M. Saakes, T.H.J.A. Sleutels, H.V. M. Hamelers, C.J.N. Buisman, *Water Res.*, **46**, 2627 (2012).
- [8] M.T. Madigan, J.M. Martinko, K.S. Bender, D.H. Buckley, D.A. Stahl, *Biología de los microorganismos*, Pearson:Madrid (2015).
- [9] B. Cercado-Quezada, M.L. Délia, A. Bergel, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2748 (2010).
- [10] A. Rosales-Sierra, S. Rosales-Mendoza, E. Monreal-Escalante, L.B. Celis, E. Razo-Flores, B. Cercado, *Chemistry Select*, **2**, 6277 (2017).
- [11] P. Kuntke, P. Zamora, M. Saakes, C.J.N. Buisman, H.V. M. Hamelers,; *Env. Sci. Water Res. Technol.*, **2**, 261 (2016).
- [12] E.T. Sayed, N.A.M. Barakat, M.A. Abdelkareem, H. Fouad, N. Nakagawa, *Industrial Eng. Chem. Res.*, **54**, 3116 (2015).
- [13] F. Kracke, I. Vassilev, J.O. Krömer, *Frontiers Microbiol.*, **6**, 575 (2015).

ESTUDIO DE LA FOTODEGRADACIÓN DEL ROJO CARMÍN A PARTIR DE UN SISTEMA DE CALENTAMIENTO-DESTILACIÓN SOLAR MODIFICADO CON UNA PLACA GALVANIZADA

E. C. Tarango Brito¹, C. E. Barrera Díaz^{2*}, L. I. Ávila Córdoba^{3*}, P. Balderas Hernandez^{4*}

^{1,2,4} Facultad de química, Universidad Autónoma del Estado de México

³ Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de México

E-mail: cari_tarango93@outlook.es

RESUMEN

Actualmente existe un interés por la potabilización del agua debido a su uso excesivo en las grandes industrias. En particular, las empresas dedicadas a la coloración de determinados productos vierten agua con colorantes artificiales sin ningún tratamiento previo. Por otro lado, existen tratamientos químicos, físicos y biológicos dedicados a la degradación de este tipo de compuestos, sin embargo, presentan ciertas desventajas económicas y energéticas, además de que utilizan grandes cantidades de terreno para su instalación. Por ello, en este artículo se reporta un tratamiento de aguas conteniendo colorante rojo carmín a 25 ppm mediante un sistema acoplado de destilación-calentamiento solar modificado con una placa galvanizada de ZnO como fotocatalizador para realizar la fotodegradación de dicho colorante, además de evaluar la calidad del agua obtenida en la destilación y el residual fotodegradado después del tratamiento. De manera general se obtuvo que el sistema de tratamiento tiene una eficiencia del 87% en el agua destilada obtenida, la cual cumple con los límites máximos permisibles de calidad del agua establecidos en la normatividad mexicana. Asimismo, se obtuvo una fotodegradación del 93% del colorante rojo carmín en el agua residual después del tratamiento; Además, al evaluar la calidad de esta agua residual se informó que cumple con los límites máximos permisibles, a excepción del parámetro de turbidez.

Palabras Clave: Fotodegradación, Destilación Solar, Calentador Solar, Rojo Carmín, Óxido de Zinc.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de colorantes como contaminantes frecuentes del agua es de particular importancia, ya que son ampliamente utilizados en una variedad de industrias [1,2] el problema es que la mayoría de las aguas residuales no tienen ningún tratamiento. En la actualidad, se estima que la producción anual de estos compuestos ronda las 700.000 toneladas [3]. La presencia de estos en las aguas residuales es un desafío para el tratamiento tradicional de aguas residuales, ya que tienen una estructura química compleja, toxicidad [4] y poca o ninguna biodegradabilidad [5]. También presentan valores elevados de demanda química de oxígeno (DQO) y demanda biológica de oxígeno (DBO) [6]. Los colorantes son fotosensibles y cuando se exponen a la luz se degradan, disminuyendo la intensidad del color en el agua [7]. El uso de ZnO como fotocatalizador usando azul de metileno (a 10 ppm) como contaminante, muestra que se puede obtener una degradación cercana al 60%, luego de 2h de irradiación con lámparas que emiten en la región UVB [8]. La destilación solar ha demostrado ser una opción para la obtención de agua ultrapura [9]. Por otro lado, los colectores solares térmicos son dispositivos que captan la energía solar y la convierten en energía calorífica útil a diversas temperaturas [10]. Por lo tanto, en el presente estudio, se utilizó un sistema acoplado de calentamiento solar-destilación- fotocatalizador para tratar aguas residuales que contienen colorante, para obtener una eficiencia del 90%.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Preparación de aguas residuales sintéticas con colorante rojo carmín

Se preparó una solución de agua destilada con colorante rojo carmín a una concentración de 25 ppm.

2.2 Diseño y construcción del sistema acoplado de Calentamiento-Destilación solar

Se diseñó el destilador solar a partir del programa AutoCAD, considerando la latitud de Toluca para la inclinación y un volumen de 10 L, posteriormente se manufacturó. Por otro lado, el concentrador solar parabólico fue construido anteriormente por Ramírez, 2020; El objetivo de este dispositivo fue precalentar el agua residual para trasladarla a mayor temperatura al destilador.

2.3 Evaluación de temperatura y eficiencia en el calentador solar parabólico, en el alambique y en el sistema de calefacción acoplado - destilación solar.

Se realizaron una serie de experimentos para la evaluación de la temperatura, en particular en las estaciones de invierno y primavera, con el fin de establecer las condiciones óptimas que permitieran obtener una mayor cantidad de agua destilada.

2.4 Estudio de la fotodegradación del colorante rojo carmín procedente del sistema acoplado de calentamiento solar-destilación.

Con el fin de determinar la fotodegradación de este colorante azoico el sistema acoplado se modifico mediante el uso de una placa galvanizada sometida a tratamiento térmico realizado a una temperatura de 500 °C durante 2 horas ya que se ha comprobado en estudios previos que tiene propiedades fotocatalíticas [12]. Y también, se realizó un tratamiento sin placa, con el propósito de realizar las comparaciones. Se evaluo la degradación del agua residual tratada y destilada obtenida mediante espectrofotometría UV-VIS y espectroscopía IR.

2.5 Finalmente, se realizó una evaluación de la calidad del agua residual y destilada recolectada al final de dicho tratamiento mediante los parámetros físicoquímicos: pH, Conductividad, Turbiedad, Sólidos Totales, DQO y evaluación del color mediante espectrofotometría UV-VIS siguiendo fundamentos establecidos en normatividad mexicana, además de evaluar los límites máximos permisibles (LMP).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Se construyó el destilador solar y se acopló disco dispositivo con el calentador para formar el sistema acoplado (Figura 1.)



Figura 1. Sistema acoplado de calentamiento-distilación solar

3.2 Optimización de parámetros:

Fue posible obtener los parámetros óptimos en el destilador para tener la máxima eficiencia de 87.2% en el proceso durante las dos épocas del año estudiadas en este proyecto: temperatura inicial (T_0) 14.0°C (al ingreso del calentador solar parabólico), volumen inicial (V_0) 250 mL y tiempo de residencia (t_r) 5h.

3.3 Fotodegradación de colorantes: El sistema acoplado con una placa galvanizada con tratamiento térmico presento una fotodegradación del 93% (Figura 2a), mientras que sin placa no mostro degradación, (Figura 2b).

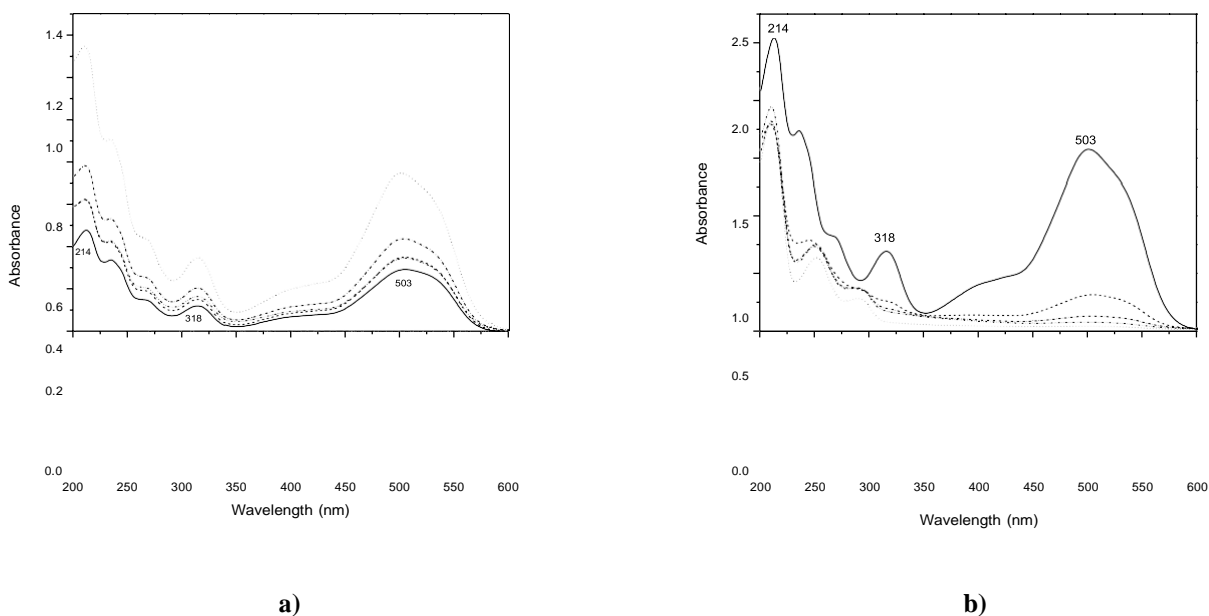


Figura 2. Espectrofotometría UV-VIS de agua con rojo carmín, bajo un tratamiento de un sistema acoplado de calentamiento-distilación solar a) sin placa galvanizada y b) modificada con placa galvanizada con tratamiento térmico. (—) H_2O , (—) licial 25 ppm, (- -) Residuo 11:30, (— · —) Residuo 12:00, (— · · —) Residuo 12:30, () Residuo 13:00

3.4 Calidad de agua:

Tabla 1. Calidad de agua

H ₂ O	pH	Conductividad [mS/cm]	DQO	Turbiedad UNT	TS [mg/L]
Agua inicial	6.31	0.03	37	0	0.016
Agua residual tratada	7.06	0.12	47	33	0.076
Agua Destilada	6.60	0.03	0.98	5	0.012

De acuerdo con lo establecido en las normas NOM-127-SSA1-1994, NOM-001-SEMARNAT-2021, NOM-003-SEMARNAT-1997, tanto el agua residual tratada como la destilada obtenida al final del proceso se encuentran dentro de los Lmp.

3. CONCLUSIONES

-En el sistema acoplado de calentamiento-destilación solar se obtuvo mejor eficiencia en temporada primaveral utilizando la disolución de rojo carmín a 25 ppm ya que, gracias al precalentamiento ($T=81^{\circ}\text{C}$) la temperatura en el destilador se mantiene. En este caso la eficiencia fue del 29%.

-Las condiciones óptimas de operación del sistema acoplado de calentamiento-destilación solar fueron: $V_0 = 250 \text{ mL}$ a T_0 (al ingreso del calentador solar parabólico) = 14.0°C , precalentamiento en dicho dispositivo: hasta 80°C y eficiencia = 87%.

-Se obtuvo mayor porcentaje (93% en 2h) de fotodegradación del colorante en el sistema acoplado modificado mediante una placa galvanizada con tratamiento térmico.

-La fotodegradación alcanzó un 26% a partir del sistema acoplado modificado con una placa galvanizada sin tratamiento térmico.

-En todos los parámetros determinados (pH, conductividad, DQO, turbiedad y ST), el agua destilada tratada, cumple con las características establecidas por las normas de calidad referidas para cada análisis.

-El agua residual mejora su calidad, ya que hay degradación del colorante y cumple con los LMP en la mayoría de los parámetros fisicoquímicos evaluados a excepción de la turbiedad.

4. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto MACIAS-1121.

5. REFERENCIAS

- [1] Gebhardt, B. Sperla, R. Carle, R. & Müller-Maatsch, J. Assessing the sustainability of natural and artificial food colorants. *Journal of Cleaner Production*. 260(2020), 120884, 1-10, (2020).
- [2] Lutamyo, N. A. Venant, H. L. Quintino, M. A review on source, chemistry, green synthesis and application of textile colorants. *Journal of Cleaner Production*, 246, 1-13, (2020).
- [3] Zaruma Arias, P. E., Proal Nájera, J. B., Chaires Hernández I., Salas Ayala, H. I., Los colorants textiles industriales y tratamientos óptimos de sus efluentes de agua residual: una breve revision. *Revista de la Facultad de Ciencias Químicas*, ISSN: 1390-1869 N° 19, p.p.38-47, (2018).
- [4] HoosonI, J. GauntIda, Kiss, S. GrassoK, P. Butterworth, R. Long-term toxicity of indigo carmine in mice. *Food and Cosmetics Toxicology*.13 (2), 167-176, (1975).
- [5] Gebhardt, B. Sperla, R. Carle, R. & Müller-Maatsch, J. (2020). Assessing the sustainability of natural and artificial food colorants. *Journal of Cleaner Production*. 260(2020), 120884, 1-10. - Septiembre-Octubre-2019/Paginas/sobre-la-destilacionsolar.aspx. En: mayo 2020.
- [6] Crespi M., “tratamientos de aguas residuales del sector textil”, *Revista Galaxia* 164, 1999-3, 49-53.

[7] Yonny, F., Fasoli, H., Giai, M., Álvarez, H., Estudio de la biodegradabilidad y ecotoxicidad sobre colorants textiles, Hig. Sanid. Ambient. 8: 331-334, (2008).

[8] Gallegos, M. V. Aparicio, F. Carlos L., Mártire, D. O. Peluso, M. A., Thomas, H. J. Sambeth, J. E., (2016), Estudio de la actividad fotocatalítica de ZnO recuperados de pilas agotadas, Centro de Investigación y Desarrollo en Ciencias Aplicadas “Dr. Jorge J. Ronco” (Fac. Cs. Ex. UNLP – CONICET) 47 Nro. 257 (1900) La Plata, Argentina, p.p. 1-2.

[9] Durkaieswaran, P. & Kalidasa Murugavel, K. (2015). Various special designs of single basin passive solar still – A review. Renewable and Sustainable Energy Reviews. 49, 1048–1060.

[10] Kumar, A. Sharma, M. Thakur, P. Kumar-Thakur, V. Rahatekar, S. S. A review on exergy analysis of solar parabolic collectors. Solar Energy. 197, 411–432, (2020).

[11] Ramírez, I. O. Acondicionamiento térmico doméstico mediante concentración solar por direccionamiento automático este-oeste. Tesis Profesional. Ingeniería en Sistemas Energéticos Sustentables. Facultad de Ingeniería. UAEM, (2020).

[12] Ballesteros Balbuena M., Roa Morales G., Vilchis Nestor A. R., Castrejón Sánchez V. H., Viguera Santiago E., Balderas Hernández P., Barrera Díaz C., Camacho López S., Camacho López M., Photocatalytic urchic-like and needle-like ZnO nanostructures synthesized by thermal oxidation, Materials Chemistry and Physics 244, 1-7, (2020).

Normatividad:

[13] NMX-AA-008-SCFI-2016. Diario Oficial de la Federación. México

[14] NMX-AA-093-SCFI-2000. Diario Oficial de la Federación. México

NMX-AA-030/2-SCFI-2011. Diario Oficial de la Federación. México

[15] NMX-AA-038-SCFI-2001. Diario Oficial de la Federación. México

[16] NMX-AA-034-SCFI-2015. Diario Oficial de la Federación. México

[17] NOM-127-SSA1-1994. Diario Oficial de la Federación. México

[18] NOM-001-SEMARNAT-2021. Diario Oficial de la Federación. México

[19] Nom-003-SEMARNAT-1997. Diario Oficial de la Federación. México

CONTROL DEL ALMACENAMIENTO Y OBTENCIÓN DE CARGA ELÉCTRICA EN UNA CELDA ELECTROQUÍMICA MICROBIANA EN OPERACIÓN INTERMITENTE

E. Canché Dzib, B. Cercado

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Pedro Escobedo,
Querétaro, México.

E-mail: jcanche@cideteq.mx

RESUMEN

Las celdas electroquímicas microbianas permiten generar corriente eléctrica como producto del metabolismo oxidativo microbiano sobre un electrodo. Para incrementar la corriente de estos dispositivos se ha recurrido al fenómeno de almacenamiento de carga observado en la biopelícula anódica mediante la operación de la celda de forma intermitente en circuito abierto y cerrado. En este trabajo se comparó la producción de carga eléctrica entre el modo de operación intermitente y continuo de una celda microbiana de 1 L y se evaluó el comportamiento del almacenamiento eléctrico del bioánodo a diferentes combinaciones de tiempo de carga y descarga ($t_c - t_D$). La tasa de producción de carga eléctrica fue de $399.6 \pm 5.9 \text{ C h}^{-1}$, $259.0 \pm 7.8 \text{ C h}^{-1}$, $199.1 \pm 7.3 \text{ C h}^{-1}$ y $166.8 \pm 7.6 \text{ C h}^{-1}$ para los tiempos de carga – descarga 1.0 h – 0.5 h, 0.5 h – 1.0 h, 1.0 h – 1.0 h y 2.0 h – 2.0 h, respectivamente. El incremento en la tasa de producción de carga eléctrica se debió al control del tiempo de operación de la celda en modo intermitente, obteniendo un mayor almacenamiento con tiempos de descarga y ciclos de corta duración.

1131

Palabras Clave: celda electroquímica microbiana, almacenamiento de carga, tiempo de carga, tiempo de descarga.

1. INTRODUCCIÓN

Las Celdas Electroquímicas Microbianas son tecnologías recientes que apuestan a la diversificación de la generación de energía eléctrica y sus aplicaciones mediante el aprovechamiento del metabolismo oxidativo bacteriano y la simultánea degradación de contaminantes orgánicos como el proceso generador de electrones. A pesar de lo prometedora que resulta, esta tecnología presenta muchos retos que superar antes de su aplicabilidad, relacionados a la poca energía que se ha logrado obtener [1].

Un nuevo método reportado para incrementar el desempeño de una celda microbiana se basa en la capacidad de almacenamiento de carga eléctrica en el bioánodo constituido por un electrodo y la biopelícula desarrollada sobre éste [2]. Lo anterior consiste en operar el sistema de forma intermitente entre la condición de circuito abierto (carga) y circuito cerrado (descarga) de la celda, generando la condición de ausencia y presencia del aceptor final de electrones, respectivamente. Esto permite a la biopelícula almacenar carga de forma interna por la reducción de sus reservorios moleculares electroactivos [3, 4] o por el almacenamiento en un electrodo de material capacitivo [5].

Aun cuando el fenómeno de almacenamiento es una respuesta de la biopelícula ante la ausencia de aceptor final de electrones, la mayoría de los trabajos reportados en la literatura se han enfocado en la fabricación de materiales capacitivos biocompatibles y no en comprender el fenómeno de almacenamiento y los factores operacionales que influyen en el proceso para aprovechar de forma eficiente la respuesta capacitiva de origen biológico [6].

Por lo anterior, este trabajo se propuso abordar el almacenamiento de carga eléctrica en una celda electroquímica microbiana mediante el control de la operación en modo intermitente para corroborar su mejor desempeño respecto a la operación continua, así como determinar las mejores condiciones en el tiempo de carga y descarga que permitan almacenar y recuperar mayor carga eléctrica de la celda microbiana.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Celda Electroquímica Microbiana

El sistema de trabajo consistió en un reactor de una cámara con capacidad de 1 L. Se empleó lixiviado de composta adicionado con 10 mM de acetato de sodio (CH_3COONa) y 50 mM KCl como inóculo, sustrato y electrolito soporte. Un collar de fieltro de carbono (Carbon Rooe, México) con área geométrica total de 0.152 m^2 sirvió como electrodo de trabajo (ánodo), una malla de acero inoxidable (Sommer, México) con área proyectada de 0.036 m^2 se empleó como contraelectrodo (cátodo) y un electrodo de Ag/ AgCl (KCl Sat) sirvió de referencia.

2.2. Operación intermitente de la celda microbiana

La celda microbiana con biopelícula madura se operó de forma intermitente en condiciones de circuito abierto y cerrado equivalentes al tiempo de carga (t_C) y tiempo de descarga (t_D), respectivamente. Durante el tiempo de carga se registró el potencial de circuito abierto del ánodo y durante la descarga se registró la corriente de la celda generada por la polarización del ánodo a 0.05 V. Para la realización de los experimentos se empleó un potencióstato/ galvanostato BioLogic Science Instruments acoplado a un Booster y equipado con el Software EC-Lab versión 11.10.

1133

2.2.1. Operación continua contra intermitente

Se comparó por duplicado la operación de la celda de forma continua e intermitente, distribuyendo los tiempos de carga y descarga de la siguiente forma: a) continuo: $t_C = 7 \text{ h}$, $t_D = 7 \text{ h}$, 1 ciclo de operación; b) intermitente: $t_C = 1 \text{ h}$, $t_D = 1 \text{ h}$, 7 ciclos de operación.

2.2.2. Combinación del tiempo de carga y descarga

Se evaluaron por triplicado las siguientes combinaciones $t_C - t_D$: 1.0 h – 0.5 h, 0.5 h – 1.0 h, 1.0 h – 1.0 h y 2.0 h – 2.0 h con siete ciclos de operación cada una. Todos los ensayos fueron precedidos por 12 h en circuito abierto que permitió estabilizar el sistema y partir a las mismas condiciones iniciales. Los resultados obtenidos se compararon estadísticamente mediante ANOVA y la prueba de Tukey para un nivel de confianza de 95 %.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 presenta la comparación de carga eléctrica producida en la celda microbiana entre los modos de operación continua e intermitente, cuyos valores fueron de 146.6 C y 174.9 C en 1 L de volumen del reactor, respectivamente; de lo anterior se observa una mejora en la producción de carga eléctrica de 19 % en la operación intermitente respecto a la continua. Entre otros autores, Wang et al. [7] comparó un ciclo de operación en modo intermitente con 10 min – 10 min de tiempo de carga y descarga, respectivamente, contra el modo continuo con únicamente 10 min en descarga, obteniendo una mejora en producción de carga eléctrica del 97.5 % atribuible a la aportación o ventaja almacenamiento eléctrico durante el tiempo de carga.

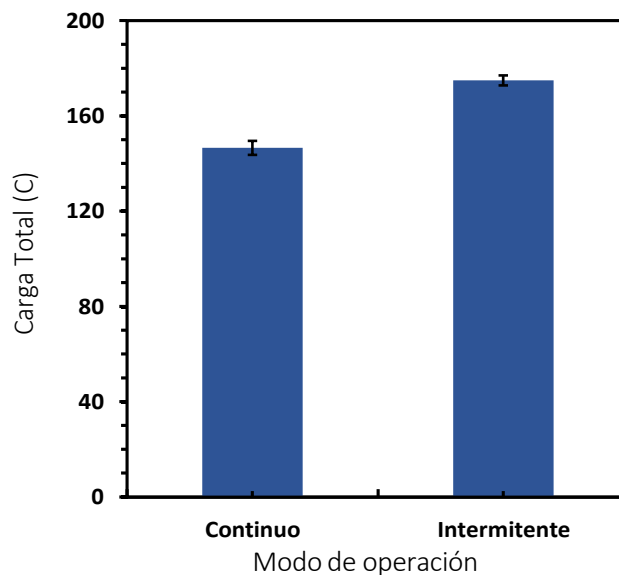


Figura 1. Comparación de la carga eléctrica producida entre los modos de operación continua e intermitente en la celda electroquímica microbiana.

Por el diseño de los experimentos de este trabajo, el incremento de carga eléctrica obtenido puede atribuirse a la distribución de los tiempos de operación en ciclos de carga – descarga de corta duración y no por la ventaja debida al almacenamiento como en el caso antes mencionado [7]. Lo anterior resulta en una mejor comparación y sugiere la necesidad de seleccionar las combinaciones adecuadas de tiempo de carga y descarga que permitan incrementar la carga eléctrica producida en la celda microbiana.

Dado que la corriente eléctrica producida en una celda electroquímica es proporcional a la duración de la polarización del ánodo en circuito cerrado, para observar el efecto del almacenamiento en la respuesta farádica de una celda microbiana debe calcularse la contribución en carga eléctrica de la corriente transiente atribuible al almacenamiento, o bien, monitorear la producción de carga eléctrica respecto a la duración de la polarización durante la descarga (suponiendo una generación de corriente constante en el sistema con un potencial aplicado 0.05 V vs Ag/AgCl KCl Sat).

La Figura 2A muestra el acumulado de carga eléctrica respecto al tiempo de descarga durante los siete ciclos de la operación intermitente. Como puede corroborarse en la Tabla I, la pendiente de la recta de regresión fue mayor para la combinación 1.0 – 0.5 y menor en 2.0 – 2.0. El cambio en la pendiente representa el efecto del almacenamiento atribuible a una mayor o menor producción de carga eléctrica en un determinado intervalo de tiempo de descarga.

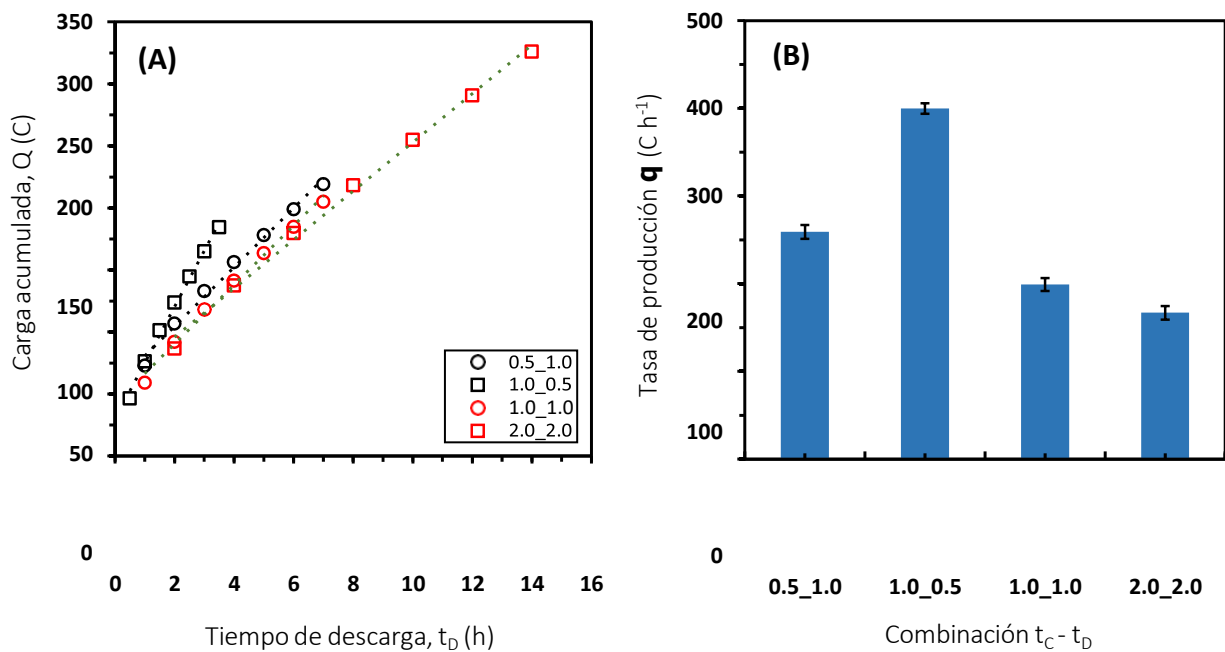


Figura 2. Comparación de la carga eléctrica almacenada a diferentes combinaciones de tiempos de carga y descarga ($t_C - t_D$). A) carga eléctrica acumulada. B) tasa de producción de carga eléctrica.

Tabla I. Resultados de ajuste lineal del acumulado de carga eléctrica en función del tiempo de descarga

$t_C - t_D$	Ecuación	R^2
1.0 – 0.5	$y = 45.338x + 29.724$	0.9944
0.5 – 1.0	$y = 23.86x + 56.836$	0.9919
1.0 – 1.0	$y = 23.876x + 42.375$	0.9935
2.0 – 2.0	$y = 19.636x + 56.543$	0.9960

Una mejor comparación de los resultados anteriores se presenta en la Figura 2B, en la que se reportan los valores promedios del cociente entre la carga eléctrica producida y el tiempo de descarga correspondientes a las distintas combinaciones $t_C - t_D$. A esta relación se le ha denominado tasa de producción de carga eléctrica q [$C h^{-1}$] y tiene el mismo significado que la pendiente de la recta de la Figura 2A.

La tasa de producción fue de $399.6 \pm 5.9 C h^{-1}$, $259.0 \pm 7.8 C h^{-1}$, $199.1 \pm 7.3 C h^{-1}$ y $166.8 \pm 7.6 C h^{-1}$ para las combinaciones 1.0 – 0.5, 0.5 – 1.0, 1.0 – 1.0 y 2.0 – 2.0, respectivamente. A partir de estos resultados se pudo observar que la combinación 1.0 – 0.5 fue mejor que 0.5 – 1.0 ($p < 0.05$), lo que sugiere que el tiempo de carga debe ser mayor que el tiempo de descarga para almacenar y obtener mayor carga eléctrica. Por otra parte, la tasa de producción fue mayor en 1.0 – 1.0 respecto a 2.0 – 2.0, sin embargo, la diferencia no fue significativa. A pesar de lo anterior, se podría deducir que los ciclos de operación intermitente deben ser de corta duración para alcanzar mayores tasas de producción, lo cual también confirma la comparación del modo de la operación intermitente contra el continuo.

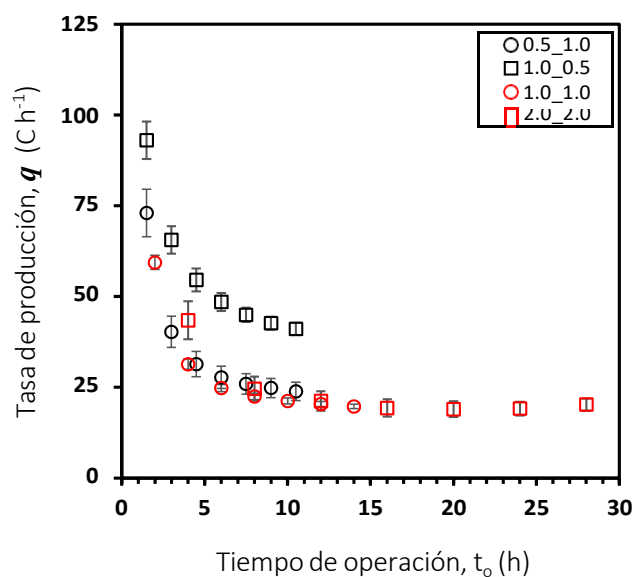


Figura 3. Evolución de la tasa de producción respecto al tiempo de operación a diferentes combinaciones de carga y descarga ($t_c - t_D$).

En la Figura 3 se presenta el monitoreo de la tasa de producción respecto al tiempo de operación, la suma del tiempo del carga y descarga, de las diferentes combinaciones $t_c - t_D$. En este caso, la mayor diferencia observable corresponde a la relación 1.0 – 0.5, con lo que se confirma su mejor desempeño, mientras que el resto de las combinaciones tiene un comportamiento similar. Se alcanzaron tasas de producción más altas en los primeros ciclos de operación debido al tiempo en circuito abierto de 12 h que precedió a cada ensayo, evidenciando su efecto en la respuesta de la operación intermitente.

En los últimos ciclos de operación se obtiene una tasa de producción constante característica de cada combinación de tiempo de carga y descarga. Dado el alcance del trabajo, se desconoce el comportamiento de la capacidad de almacenamiento y obtención de carga eléctrica de la celda microbiana a tiempos de operación prolongados, por lo que queda como una cuestión que investigar en un futuro próximo.

4. CONCLUSIONES

A partir de este trabajo se concluye que un mayor almacenamiento de carga eléctrica se obtiene por el control de la operación en modo intermitente, particularmente cuando se cumplen las condiciones de que el tiempo de carga sea mayor que el tiempo de descarga o cuando son

iguales, pero en ciclos de corta duración. De esta forma, se obtuvo una aproximación a las mejores condiciones de operación de una celda microbiana de 1L para el almacenamiento y obtención de carga eléctrica en modo intermitente, aportando en la comprensión del fenómeno de almacenamiento de carga en la biopelícula microbiana.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CIDETEQ por la disponibilidad de las instalaciones para realizar la investigación y al fondo CONACYT-SENER-FSE por el financiamiento y la beca otorgada para tesis de licenciatura al c. José Elías Canché Dzib a través del proyecto 247006.

6. REFERENCIAS

- [1] A. J. Slate, K. A. Whitehead, D. A. C. Brownosn, C. E. Banks, *Renew Sust. Energ. Rev.*, **101**, 60, (2019).
- [2] L. Caizán-Juanarena, C. Borsje, T. Sleutels, D. Yntema, C. Santoro, I. Ieropoulos, F. Soavi, A. ter Heijne, *Biotechnol. Adv.*, **39**, 107456, (2020).
- [3] N. Uría, X. Muñoz Berbel, O. Sánchez, F. X. Muñoz, J. Mas, *Environ. Sci. Technol.*, **45**: 10250, (2011).
- [4] G. D. Schrott, P. S. Bonanni, L. Robuschi, A. Esteve-Nuñez, J. P. Busalmen, *Electrochim. Acta*, **56**, 10791, (2011).
- [5] A. Deeke, T. Sleutels, H. Hamelers, C. Buisman, *Environ. Sci. Technol.*, **46**, 3554, (2012).
- [6] E. Canché-Dzib, B. Cercado, *Environ. Qual. Manage.*, **x**, 1, (2022). [In press]
- [7] Y. Wang, Q. Wen, Y. Chen, J. Yin, T. Duan, *Appl. Biochem. Biotechnol.*, **180**, 1372, (2016).

DEGRADACIÓN DE ÍNDIGO CARMÍN EN UN REACTOR GALVÁNICO HETEROGÉNEO: ANÁLISIS DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN POR CFD

V. Lugo Lugo*, J. R. Félix Félix*

División de Ciencias Básicas e Ingeniería, Departamento de Recursos de la Tierra, Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Lerma, Av. de las Garzas No.10, Colonia el Panteón, Lerma de Villada, 52005 Lerma, Estado de México.

*E-mail: v.lugo@correo.ler.uam.mx ; j.felix@correo.ler.uam.mx

RESUMEN

Los sistemas Galvano-Fenton han sido utilizados para remover contaminantes orgánicos exitosamente, sin embargo, para poder ofrecer prototipos útiles, es necesario el análisis hidrodinámico de los reactores propuestos. La Dinámica de Fluidos Computacional (CFD), es una herramienta que presenta ventajas para el pilotaje de reactores electroquímicos. En este trabajo se presentó un análisis de la correlación entre la velocidad de degradación de colorante índigo carmín (IC) (obtenida en experimentos en Lote en un reactor Galvano-Fenton heterogéneo) y su comportamiento hidrodinámico mediante CFD bajo un esquema de agitación a diferentes velocidades. En base a los resultados se pudo concluirse que la degradación de IC en sistemas en lote está fuertemente relacionada a la configuración del reactor elegida, en particular a la posición del ánodo y del tipo de agitador utilizado según los resultados del estudio cinético- CFD.

1139

Palabras Clave: Galvano-Fenton, oxidación, CFD, colorantes.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas la presencia de contaminantes persistentes, recalcitrantes, emergentes y orgánicos han incrementado en los efluentes residuales, debido a la presencia de diversas industrias como la textil, plásticos y papel que consumen una gran cantidad de agua en la elaboración de sus productos, lo que ocasiona que sus aguas residuales tengan color; los colorantes presentes suelen ser tóxicos e inclusive cancerígenos, su presencia en el agua altera color, olor y provoca eutrofización y bioacumulación de los mismos en el medio ambiente, lo que ocasiona que los sistemas de tratamiento convencionales sean insuficientes [1].

Entre los EPOA más utilizados para la degradación de colorantes se encuentran los sistemas Electro-Fenton y sus variantes, Electro-Fenton heterogéneo (HEF), Peroxicoagulación (PC), Fered Fenton (FF), Peroxidación electroquímica (PE), Fenton anódico (FA) y todas las variantes photo y solar [2]. Y aunque estos procesos se han caracterizado por ser amigables con el medio ambiente y por lograr la mineralización total de materia orgánica en tiempos cortos [3], los tratamientos aún son costosos y muchos son inaccesibles debido al tipo de electrodos que se utilizan, por lo que surge la necesidad de implementar sistemas de tratamiento eficientes, asequibles, y accesibles.

Recientemente se han propuesto sistemas galvánicos que utilizan la reacción Fenton (Ec. 1) para promover la generación de especies oxidante [4], lo anterior utilizando el par ánodo/cátodo de Fe/RG (residuos grafiticos). Estos sistemas galvánicos de oxidación avanzada igualan en eficiencia a sus contrapartes electrolíticas y no requieren de una fuente de energía externa, al tiempo de utilizar electrodos baratos e incluso residuos (sinterizado de carbones para aparatos electrónicos, por ejemplo), inclusive los residuos pueden ser tratados fácilmente y *reintegrados* al proceso debido a la estabilidad del carbono.



En el sistema galvánico propuesto en este trabajo el ánodo de hierro se oxida generando iones de Fe^{2+} (Ec. 2) que propiciarán la reacción Fenton descrita anteriormente por medio de la

adición externa de peróxido de hidrógeno, asimismo en el cátodo se lleva a cabo la reducción de hidrógeno (Ec 3) y la regeneración del catalizador por reducción catódica (Ec 4) [5].



Este novedoso proceso de oxidación avanzada se ha denominado sistema galvano-Fenton y ha sido utilizado recientemente para remover materia orgánica proveniente de lixiviados y aguas residuales industriales, obteniendo eficiencias de remoción de DQO cercanas al 70%. Cabe mencionar que también se obtuvieron eficiencias mayores al 70 % en la degradación de color, incrementando además la biodegradabilidad de los influentes tratados [5-6].

Es interesante notar que la eficiencia de degradación de compuestos orgánicos utilizando diversos procesos galvánicos de oxidación avanzada (GPOA) es comparable con sistemas que requieren energía, logrando hasta un 100% y 97.1 % de eficiencia en la degradación de paracetamol [7] y de naranja de Metilo [8] respectivamente utilizando procesos galvano-Fenton y microelectrolisis interna (MEI).

En este trabajo se propone el uso y análisis hidrodinámico por CFD de un sistema Galvano-Fenton Heterogéneo de Fe/G, donde el cátodo de grafito está presente en forma de partículas (RG), las cuales se obtuvieron de residuos gráficos de la industria del sinterizado de carbones para aparatos eléctricos.

Las herramientas de CFD tienen como base la solución numérica de las ecuaciones del flujo que en su descripción completa se les conoce como como ecuaciones de Naviere Stokes (ecuaciones 5 y 6). Estas ecuaciones, en su forma general gobiernan el movimiento de los fluidos, mediante el establecimiento de las leyes de conservación de la masa, cantidad de movimiento y energía del flujo [9].

$$\nabla \bar{u} = 0 \quad (\text{Ec. 5})$$

$$\frac{\partial \bar{u}}{\partial \bar{t}} + \bar{u} \cdot \nabla \bar{u} = -\frac{1}{\rho} \nabla p + \nu \nabla^2 \bar{u} + \bar{f}_b \quad (\text{Ec. 6})$$

Donde u es la velocidad, p es la presión, ρ es la densidad del fluido, ν es la viscosidad cinemática, \bar{f}_b es fuerzas de cuerpo (gravedad y tensión superficial) y t el tiempo.

En este trabajo se llevó a cabo un análisis hidrodinámico en el reactor con la finalidad de evaluar el efecto de la velocidad de agitación respecto a la velocidad de degradación de IC. En este sentido se implementó el software de CFD Flow-3D

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

La realización de este trabajo se estableció en tres etapas las cuales se desarrollaron en paralelo, cuya heurística se muestra en el siguiente diagrama de flujo.

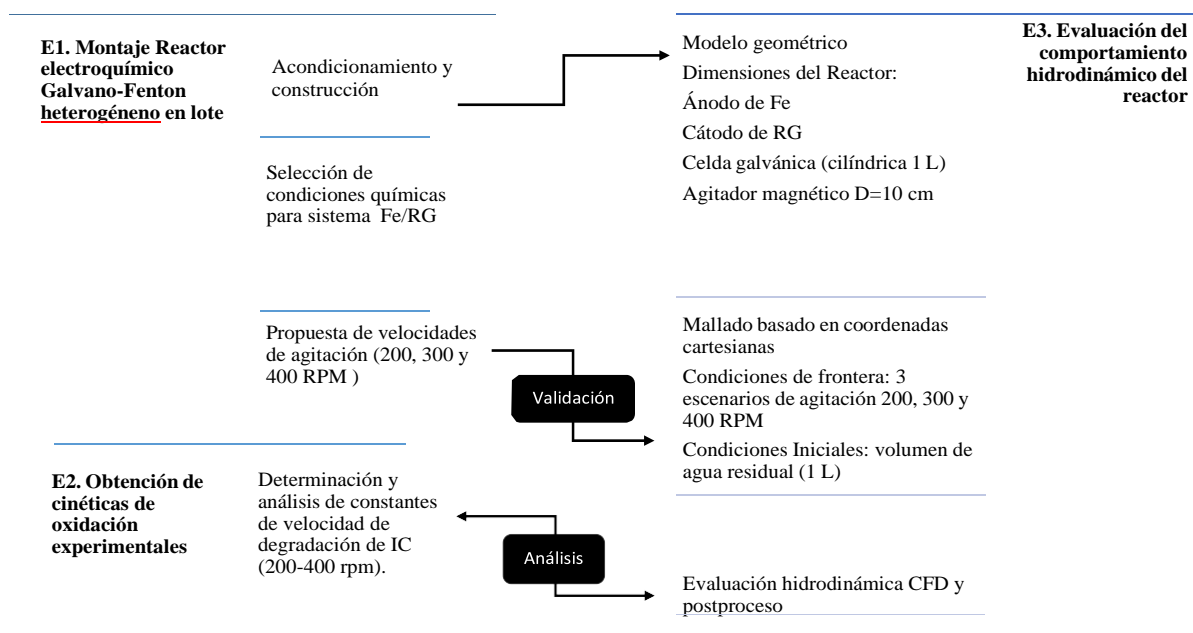


Figura 1. Diagrama de flujo de condiciones experimentales interrelacionadas

2.1. Montaje del reactor galváno-Fenton heterogéneo en lote

2.1.1 Acondicionamiento de materiales anódico y catódico (Fe/RG)

El material anódico fue obtenido adquiriendo placas comerciales de acero al carbón (SAE 1020), las cuales se acondicionaron lijándolas y puliéndolas con alúmina, posteriormente se enjuagaron con agua destilada y se secaron inmediatamente. Los residuos gráfiticos (RG), obtenidos de una fábrica de escobillas o carbones para aparatos electrónicos (ubicada en el

Estado de México, México) fueron tamizados con una malla de 50-200 y se lavaron en solución agua destilada y ácido nítrico al 5%. Finalmente se secaron por 5 horas a 60°C.

2.1.2 Construcción de la celda galvánica

En una parrilla de agitación y calentamiento se colocó un vaso de precipitado con volumen de 1 L, y un soporte universal con una bureta de 25 ml con peróxido de hidrogeno H_2O_2 , se agregó la solución de índigo carmín con una concentración de 500 mg/L y pH 2.8. Posteriormente, se agregaron 2g de Residuos grafiticos (RG) manteniendo el sistema en agitación constante (200-400 rpm). A continuación, se introdujo la placa de hierro (2x4 cm) con un soporte de alambre galvanizado de 10 cm de largo, y se agregó el peróxido de hidrogeno (H_2O_2) a velocidad constante de 1 ml/min.

2.2. Obtención de cinéticas de oxidación y análisis de las constantes de velocidad de oxidación de índigo carmín bajo diferentes velocidades de agitación (200-400 rpm)

Para obtener las cinéticas de oxidación de índigo carmín se tomaron muestras de la solución en tratamiento cada determinado tiempo durante 60 minutos y se determinó la presencia de la molécula del colorante a través de espectroscopía UV-VIS a una longitud de onda de 610 nm. Lo anterior se realizó para cada una de las velocidades de agitación elegidas: 200, 300 y 400 RPM

Para determinar las velocidades de decoloración de IC se utilizaron modelos cinéticos de orden cero, primer y segundo orden con apoyo del software Statistic@ y se ajustaron no linealmente a los datos experimentales obtenidos a diferentes velocidades de agitación.

2.3 Evaluación del comportamiento hidrodinámico del reactor mediante CFD.

En este trabajo se implementó el modelo Flow-3D. El proceso metodológico para el proceso de simulación se basó en dos etapas: Proceso y Post-proceso. El Proceso consistió en la elaboración del modelo geométrico del reactor y sus componentes, la discretización del dominio a través de un mallado cartesiano, definición de velocidades de agitación, y establecimiento de condiciones de frontera e iniciales. El Post-proceso consistió en establecer tratamientos gráficos a los resultados de cada simulación para presentar su discusión.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cómo se puede observar en las condiciones experimentales descritas, para llevar a cabo el análisis hidrodinámico del sistema propuesto se trabajaron en forma paralela las 3 etapas propuestas. A partir de la primera etapa se obtuvieron las condiciones de diseño y geometría del reactor propuesto cómo se observa en la figura 2.

Cómo resultado de la segunda etapa de este proyecto, es decir de la realización de cinéticas de oxidación de IC y análisis de las constantes de velocidad de oxidación de índigo carmín, puede observarse en la Figura 2 que se obtuvo en promedio un 99% de degradación de colorante IC en 45-60 min para los 3 escenarios de velocidad propuestos. Sin embargo, también puede observarse una disminución en la velocidad de degradación al aumentar la velocidad de agitación en el sistema.

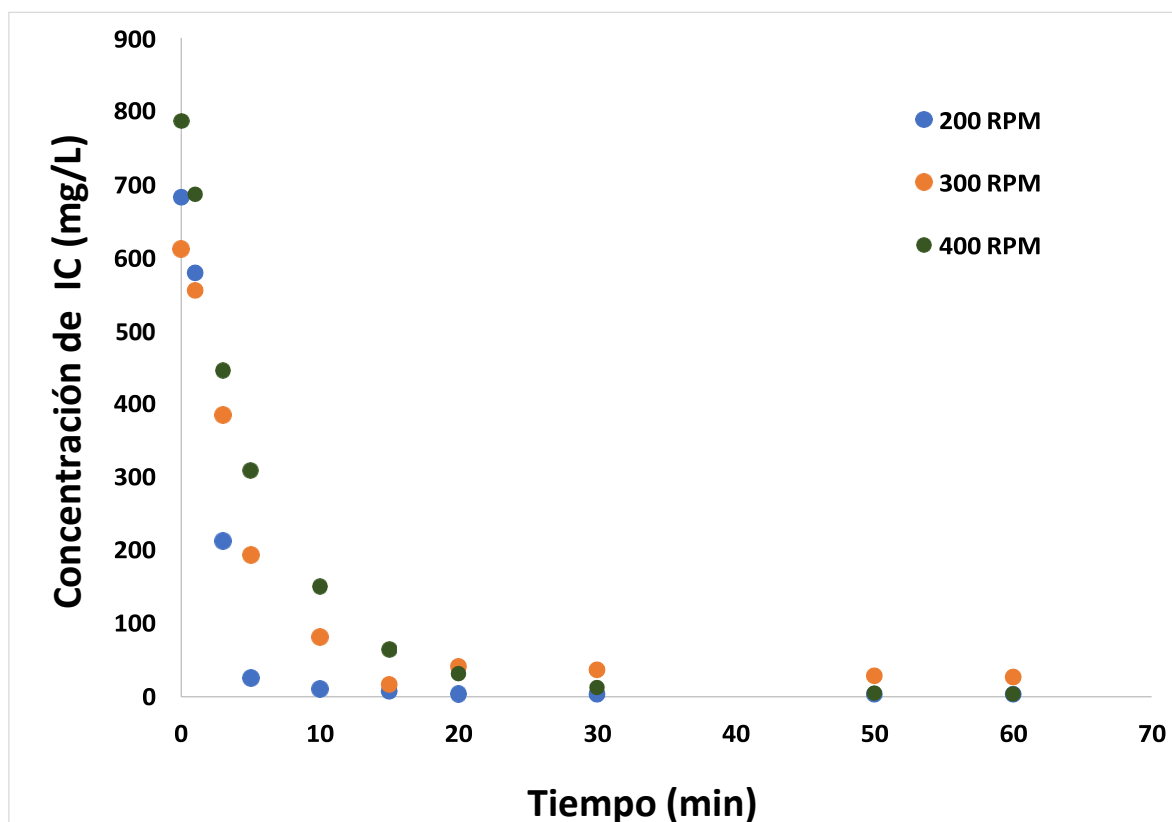


Figura 2. Cinética de oxidación de IC en un reactor galvánico heterogéneo a diferentes velocidades de agitación: 200, 300 y 400 RPM ($C_0=500$ mg IC /L)

A partir de la aplicación de modelos cinéticos se determinó que la degradación de IC se ajusta adecuadamente a un modelo cinético de primer orden, obteniendo coeficientes de correlación mayores a 0.98. Por otra parte, los modelos cinéticos de orden cero y segundo orden manifestaron coeficientes de correlación muy bajos (datos no mostrados). El análisis de las constantes de velocidad de primer orden obtenidas para los 3 escenarios de velocidad de agitación propuestos permite establecer que la velocidad de degradación de IC es inversamente proporcional a la velocidad de agitación (en el rango de 200-400 rpm).

Tabla I. Constantes de velocidad de degradación de IC en un reactor galvánico heterogéneo a diferentes velocidades de agitación: 200, 300 y 400 RPM (C0=500 mg IC /L)

Velocidad de agitación (RPM)	$K_1(s^{-1})$	Tiempo (min)	% Remoción	R^2
242.4	0.39701	60	99.54 %	0.9871
316.7	0.199925	60	95.66 %	0.9913
450	0.1791	45	99.79 %	0.9897

La figura 3 presenta mapas de contorno de velocidades axiales del flujo y vectores de velocidad para los tres escenarios de análisis, se pueden distinguir patrones de velocidades de flujo mayores en las inmediaciones de las paredes del reactor y menores cercanas al ánodo. Así mismo la figura 4 presenta mapas de velocidades radiales del flujo en la zona del ánodo (v , m/s) para las diferentes velocidades de agitación. En estos mapas se pueden identificar la formación de vortices y zonas de velocidad radial cercana a cero alrededor del ánodo. Aunque, es notable un aumento en las velocidades radiales en promedio al aumentar la velocidad de agitación, también se observa que la zona de vortices, formada alrededor el ánodo, permanece al variar la velocidad de agitación. Este comportamiento, podría estar perjudicando condiciones de menor contacto entre el Residuo Gráfico y el ánodo al aumentar la velocidad de agitación.

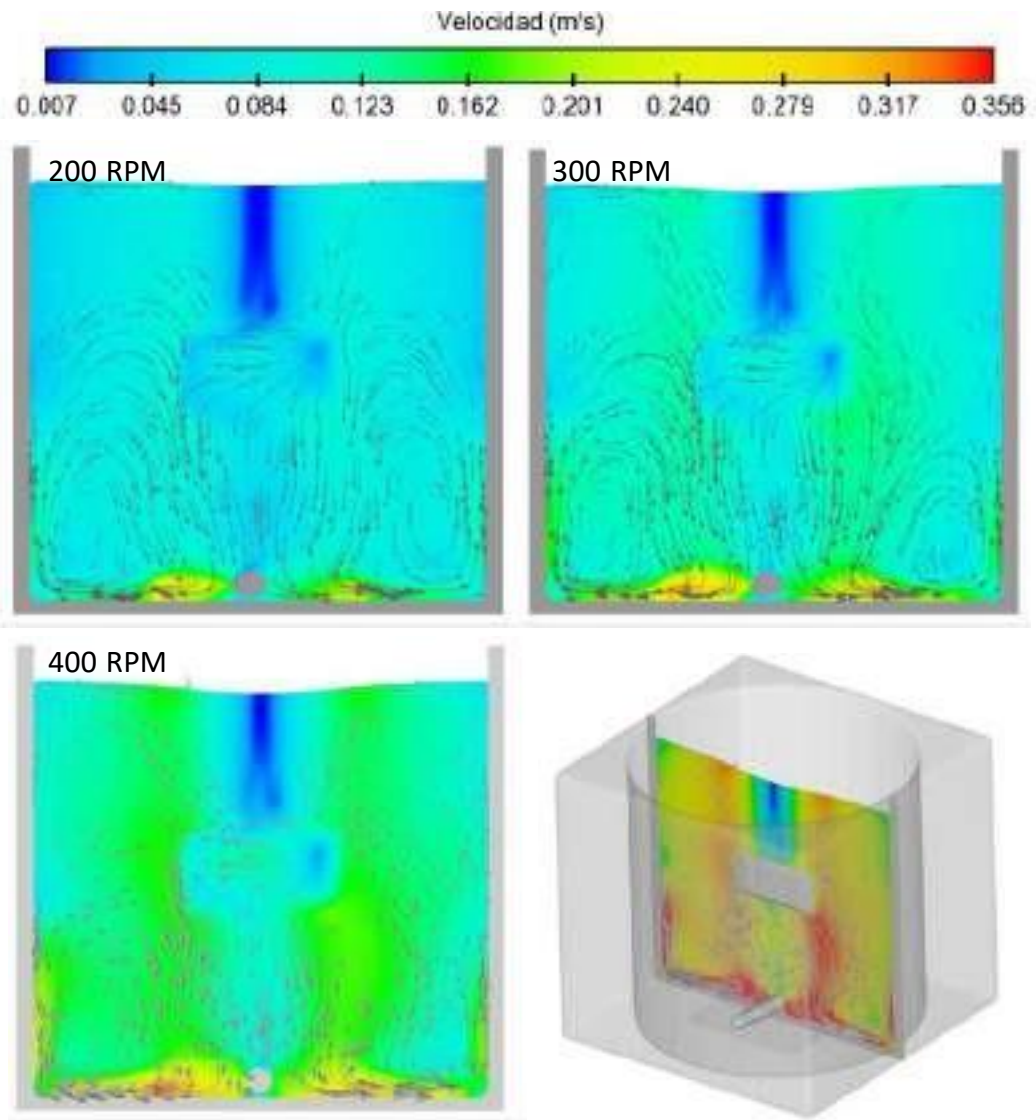


Figura 3. Mapa de velocidades axiales del flujo en la zona del ánodo (v , m/s) para las diferentes velocidades de agitación: 200, 300 y 400 RPM.

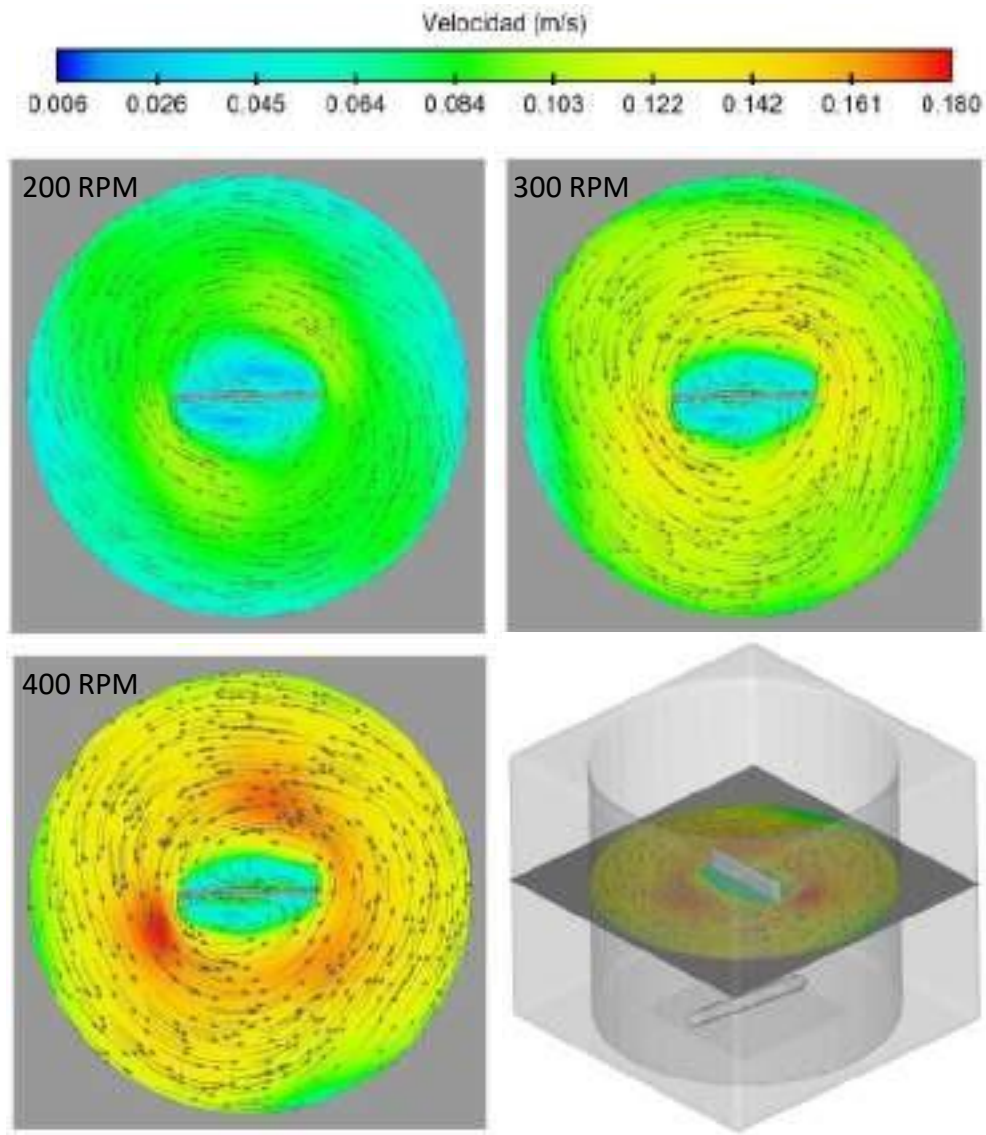


Figura 4. Mapa de velocidades radiales del flujo en la zona del ánodo (v , m/s) para las diferentes velocidades de agitación: 200, 300 y 400 RPM.

4. CONCLUSIONES

En base a los resultados anteriores puede concluirse que la degradación de IC en sistemas en lote está fuertemente relacionada a la configuración del reactor elegida, en particular a la posición del ánodo y del tipo de agitador utilizado según los resultados del estudio cinético-CFD.

- Al utilizar un sistema galvano-Fenton con electrodos heterogéneos se obtiene un 99% de degradación de colorante IC en 45-60 min.
- La degradación de IC se ajusta a un modelo cinético de primer orden obteniendo constantes de velocidad del orden de 0.4-0.18 s⁻¹ y coeficientes de correlación lineal mayores a 0.98.
- Cuando se utiliza un sistema galvánico con ánodo central y cátodo particulado la velocidad de degradación de colorante IC es inversamente proporcional a la velocidad de agitación (en el rango de 200-400 rpm).
- Las velocidades de corte en el ánodo mostraron un aumento con la velocidad de agitación
- La distribución espacial de las velocidades de flujo fueron mayores alrededor de las paredes del reactor en lote y este efecto es directamente proporcional a la velocidad de agitación
- Al aumentar la velocidad de agitación la velocidad del flujo alrededor del ánodo disminuyo con el aumento de la velocidad de agitación
- En base a los resultados anteriores puede concluirse que la degradación de IC en sistemas en lote está fuertemente relacionada a la configuración del reactor elegida, en particular a la posición del ánodo y del tipo de agitador utilizado.

5. REFERENCIAS

1. Liu, X., Tian, J., Li, Y., Sun, N., Mi, S., Xie, Y., & Chen, Z. *Journal of hazardous materials*, 373, 397-407 (2019).
2. Brillas, E., Sirés, I., & Oturan, M. A.. *Chemical reviews*, 109(12), 6570-6631. (2009)
3. Akerdi, A. G., Es'Haghzade, Z., Bahrami, S. H., & Arami, M. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 5(3), 2313–2324 (2017).
4. D. Granados-Martínez, *Sistema Galvano-Fenton para la remoción de índigo carmín*, Proyecto terminal, UAM-Lerma, (2021).
5. R. Gómez Bravo, *Tratamiento de lixiviado de un vertedero de residuos sólidos urbanos, con proceso combinado de tratamiento fisicoquímico, celda galvánica y galvano-Fenton*, Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), (2018).
6. A. G. Alcalá Delgado, *Tratamiento de aguas residuales industriales por medio de un sistema químico, galvánico y galvano-Fenton*, Tesis de Maestría en Ciencias Ambientales, Universidad Autónoma del Estado de México (UAEM), 2017.
7. M., Castañeda-Juárez, Castillo-Suárez, L. A., Martínez-Miranda, V., Almazán-Sánchez, P. T., Linares-Hernández, I., Lugo-Lugo, V., ... & Santoyo-Tepole, F. *Solar energy*, 199, 731-741 (2020).
8. S., Liang, Zhang, B., Shi, J., Wang, T., Zhang, L., Wang, Z., & Chen, C. *Bioelectrochemistry*, 124, 112-118 (2018).
9. Fernández Oro, J. M. (2012). *Técnicas numéricas en Ingeniería de Fluidos*. Ed. Reverté, Barcelona, España.

TRATAMIENTO DE AGUA INDUSTRIAL PROVENIENTE DE UNA PLANTA TRATADORA A TRAVÉS DE LA COMBINACIÓN DE TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS Y MEMBRANA FUNCIONALIZADA

J. Bastida Vázquez, G. Roa Morales*, P. Balderas Hernández, R. M. Gómez Espinosa, R. Natividad Rangel.

Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable. Carretera Toluca- Atlacomulco Km 14.5, Unidad San Cayetano, 50200 Toluca de Lerdo, Méx. 1.

*E-mail Responsable de la investigación: gabyroam@gmail.com

RESUMEN

La contaminación del agua se ha vuelto un problema social en la actualidad, derivado de que es un recurso natural indispensable para la vida y cuya cantidad va en decremento, siendo la principal fuente de contaminación la actividad antropogénica, el presente trabajo de investigación evalúa el tratamiento de agua de una muestra proveniente de una planta tratadora ubicada en el corredor industrial Toluca-Lerma, el tratamiento consta de acoplar dos técnicas electroquímicas (electrocoagulación y electrooxidación), seguidas por una etapa de filtración con membrana funcionalizada. El agua inicialmente presenta una coloración café oscuro con valores de DBO₅, DQO y TOC de 1219 mg/L, 581.2 mg/L y 764 mg/L respectivamente, y después de los tratamientos de electrooxidación y electrocoagulación se obtuvo un agua incolora, con una remoción en DBO₅ del 92.2%, DQO del 93.6% y COT del 90.1%, mostrando una mayor efectividad que las técnicas individuales.

Palabras Clave: Electrooxidación, electrocoagulación, Carbono orgánico total.

1. INTRODUCCIÓN

El agua para consumo humano se encuentra en decremento y día con día se vuelve un tema de preocupación en diferentes ámbitos [1], desde lo social hasta lo económico, ya que busca satisfacer necesidades primarias de las personas [2]. En este trabajo se evalúa el tratamiento de agua residual proveniente de una planta tratadora de agua (contaminada sin tratamiento), la cual fue recolectada en Toluca, México.

Se han realizado investigaciones utilizando diferentes técnicas de tratamiento del agua con el fin de mejorar su calidad, entre ellas se encuentran: filtración, coagulación, floculación, oxidación avanzada [3], electrocoagulación [4], estas técnicas presentan diferentes ventajas y beneficios, aunque en la actualidad ninguna es lo suficientemente robusta para eliminar todos los componentes que se encuentran en las aguas residuales [5, 6]. Existen sustancias como fármacos (antibióticos), antisépticos, desinfectantes, plaguicidas, metales pesados que no se pueden eliminar de las aguas residuales con las técnicas tradicionales [7].

Recientemente se han realizado estudios donde se ha utilizado la combinación de técnicas como la electrocoagulación, la electrooxidación, ozonación, cloración, electrofenton entre otras, y los resultados muestran una mejora en los parámetros de demanda química de oxígeno (DQO), carbono orgánico total (COT), demanda bioquímica de oxígeno (DBO), color, conductividad [8, 9]. También existen estudios donde se combinan procesos electroquímicos y procesos biológicos [10], como en el caso del tratamiento de colorantes [11,12]. La selección y combinación de técnicas de tratamiento de aguas residuales depende de varios factores como la eficiencia de eliminación, el costo, la compatibilidad con otras técnicas y la composición de la matriz de aguas residuales [13,14].

El sistema de tratamiento de agua contaminada en este estudio consta de una combinación de técnicas que considera como primera etapa la electrocoagulación (EC), utilizando electrodos de aluminio, y en la segunda etapa la electrooxidación (EOO), utilizando electrodos de diamante dopados con boro (DDB), y finalmente la filtración mediante una membrana funcionalizada, con el fin de mejorar la calidad del agua tratada, buscando que cumpla una mayor gama de contaminantes removidos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

La electrocoagulación se realizó en un reactor tipo batch con capacidad de un litro, utilizando electrodos de aluminio, una intensidad de corriente de 29.2 mA/cm^2 , durante 120 minutos.

La electrocoagulación se realizó utilizando electrodos de Diamante Dopados con Boro (DDB), con una intensidad de corriente de 60 mA/cm^2 durante 60 minutos.

2.1.2. Preparación de Electroodos

El reactor utilizado en la electrocoagulación está configurado con electrodos de aluminio de 11.8 cm de largo, 8.7 cm de ancho, 1.0 mm de espesor, con una separación entre ellos de un centímetro.

En la electrooxidación se utilizaron electrodos de diamante dopados con Boro, de 20 cm de largo, 2.5 cm de ancho y 2.0 mm de espesor, con una separación entre ellos de dos centímetros.

1151

2.2. Caracterización con membrana funcionalizada

Se trabajó con una membrana microporosa de polipropileno de la empresa 3M, tamaño de poro de $0,45 \mu\text{m}$ con un espesor de $114 \mu\text{m}$ y una porosidad del 84.6%. Las membranas fueron modificadas con aceite de soya epoxidado acrilatado, se cortaron en círculos de 4 cm de diámetro y se colocaron en portafiltros, estos se adaptaron a una bomba peristáltica, marca MasterflexTM, de consola analógica de velocidad variable: L/STM con cabezal de bomba easy-load II, MasterflexTM y carcasa de alto rendimiento, se usaron 500.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir del primer tratamiento se obtuvo un cambio en la coloración del agua pasando de un color café oscuro a un color amarillo claro (primer tratamiento), después del segundo tratamiento se obtuvo un agua transparente e incolora, Ver figura 1, incisos a), b) y c) respectivamente. Para el parámetro de DBO_5 se obtuvo una reducción del 80.6 %, 47.5% para DQO y 79.6% en COT. Los resultados se muestran en la tabla 1, después de ambos tratamientos (EC y EOO).

Figura 1. Muestra de agua. (a) Imagen de muestra de agua original, (b) Muestra de agua después del primer



tratamiento (electrocoagulación), (c) Muestra de agua después del tercer tratamiento (electrooxidación).

1152

Tabla 1. Resultados de DBO_5 , DQO y TOC.

PARÁMETRO	INICIAL (mg/L)	EC (mg/L)	EOO (mg/L)
DBO_5	1219	236	99.7
DQO	581.2	305.2	37.2
TOC	764	156.7	75.7

Se observó una disminución en la turbidez, pasando de un valor inicial de 266 FAU a un valor de 6 FAU en la primera etapa y finalmente a 0 FAU en la segunda etapa, ver tabla 2.

Tabla 2. Resultados de turbidez.

PARÁMETRO	INICIAL (FAU)	EC (FAU)	EOO (FAU)
Turbidez	266	6	0

4. CONCLUSIONES

Al combinarse ambas técnicas (EC y EOO) se obtuvo una eliminación de contaminantes más alta que de manera individual, incrementando los valores remoción en DBO_5 de 80.6% a 92.2%, DQO de 47.5% a 93.6% y COT de 79.6% a 90.1%, lo cual muestra que la combinación de técnicas ofrece un incremento en la eficiencia del tratamiento del agua. Se eliminó la turbidez presente en la muestra, pasando de un valor inicial de 266 FAU a un resultado final de 0 FAU.

Adicionalmente con la filtración a través membrana funcionalizada se obtuvo una captación del aluminio remanente en la solución del 87.5%, dicho elemento participó como coagulante en la electrocoagulación, dando lugar a una etapa innovadora que robustece a la técnica de la primera etapa (EC).

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Centro conjunto de Investigación en Química sustentable UAEM-UNAM por el uso de las instalaciones y al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Massoudinejad, M. Mehdipour-Rabori, M. H. Dehghani, 2015. Treatment of Natural Rubber Industry Wastewater through a Combination of Physicochemical and Ozonation Processes. *J Adv Environ Health Res*; 3(4): 242-9.
- [2] J. N. Hakizimana, B. Gourich, M. Chafi, Y. Stiriba, C. Vial, P. Drogui, J. Naja, Electrocoagulation process in water treatment: A review of electrocoagulation modeling approaches, *Desalination*, Volume 404, 2017, Pages 1-21, ISSN 0011-9164, <https://doi.org/10.1016/j.desal.2016.10.011>.

- [3] Wang, J. L., JIN XU, L., (2012), Advanced Oxidation Processes for Wastewater Treatment: Formation of Hydroxyl Radical and Application, *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, Vol 42:3, 251-325.
- [4] Akansha, J., Nidheesh, P. V., Gopinath, A., Anupama, K. V., & Suresh Kumar, M. (2020). Treatment of dairy industry wastewater by combined aerated electrocoagulation and phytoremediation process. *Chemosphere*, 253, 126652. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2020.126652>.
- [5] Al-Qodah, Z., & Al-Shannag, M. (2017). Heavy metal ions removal from wastewater using electrocoagulation processes: A comprehensive review. *Separation Science and Technology (Philadelphia)*, 52(17), 2649–2676. <https://doi.org/10.1080/01496395.2017.1373677>.
- [6] Asfaha, Y. G., Tekile, A. K., & Zewge, F. (2021). Hybrid process of electrocoagulation and electrooxidation system for wastewater treatment: A review. *Cleaner Engineering and Technology*, 4, 100261. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100261>.
- [7] Tang, J., Zhang, C., Shi, X., Sun, J., & Cunningham, J. A. (2019). Municipal wastewater treatment plants coupled with electrochemical, biological and bio-electrochemical technologies: Opportunities and challenge toward energy self-sufficiency. *Journal of Environmental Management*, 234(December 2018), 396–403. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.12.097>
- [8] Wang, S., & Wang, J. (2020). Treatment of membrane filtration concentrate of coking wastewater using PMS/chloridion oxidation process. *Chemical Engineering Journal*, 379(July 2019), 122361. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.122361>
- [9] Jasmann, J. R., Gedalanga, P. B., Borch, T., Mahendra, S., & Blotevogel, J. (2017). Synergistic Treatment of Mixed 1,4-Dioxane and Chlorinated Solvent Contaminations by Coupling Electrochemical Oxidation with Aerobic Biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 51(21), 12619–12629. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03134>

- [10] Senthilkumar, S., Basha, C. A., Perumalsamy, M., & Prabhu, H. J. (2012). Electrochemical oxidation and aerobic biodegradation with isolated bacterial strains for dye wastewater: Combined and integrated approach. *Electrochimica Acta*, 77, 171–178. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.084>
- [11] Bazrafshan, E., Alipour, M. R., & Mahvi, A. H. (2016). Textile wastewater treatment by application of combined chemical coagulation, electrocoagulation, and adsorption processes. *Desalination and Water Treatment*, 57(20), 9203–9215. <https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1027960>
- [12] Chen, M., Ding, W., Wang, J., & Diao, G. (2013). Removal of azo dyes from water by combined techniques of adsorption, desorption, and electrolysis based on a supramolecular sorbent. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 52(6), 2403–2411. <https://doi.org/10.1021/ie300916d>
- [13] Ioannou-Ttofa, L., Michael-Kordatou, I., Fattas, S. C., Eusebio, A., Ribeiro, B., Rusan, M., Fatta-Kassinos, D. (2017). Treatment efficiency and economic feasibility of biological oxidation, membrane filtration and separation processes, and advanced oxidation for the purification and valorization of olive mill wastewater. *Water Research*, 114, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.watres.2017.02.020>
- [14] Jasmann, J. R., Gedalanga, P. B., Borch, T., Mahendra, S., & Blotevogel, J. (2017). Synergistic Treatment of Mixed 1,4-Dioxane and Chlorinated Solvent Contaminations by Coupling Electrochemical Oxidation with Aerobic Biodegradation. *Environmental Science and Technology*, 51(21), 12619–12629. <https://doi.org/10.1021/acs.est.7b03134>

REACTOR BIOELECTROQUIMICO EMPACADO PARA REMOCIÓN DE LACTOSA EN UN MEDIO COMPLEJO DE LIXIVIADO DE COMPOSTA

B. Cercado^{1*}, J. Rueda Ramírez¹, A. Rodríguez García¹, C. González Nava²

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C.

²Universidad Politécnica de Guanajuato.

E-mail: bcercado@cideteq.mx

RESUMEN

Los reactores bioelectroquímicos son dispositivos híbridos que unen componentes de celdas con elementos biológicos. Una de las aplicaciones más extendida de los reactores bioelectroquímicos es la remoción de contaminantes y la producción de energía en forma de electricidad. La fase biológica en los reactores está conformada por microorganismos que pueden provenir de diversos ambientes y es necesario explorar su capacidad electroactiva en cada sistema de reactor específico. Por otra parte, los reactores son alimentados con materia orgánica contaminante, la cual es removida por la acción de los microorganismos al tiempo que producen una corriente eléctrica. El tipo y concentración de contaminantes influye en el desempeño del reactor bioelectroquímico; pero remarcablemente, la combinación de especies de microorganismos con tipos de contaminantes es el origen de la efectividad en la operación de los reactores bioelectroquímicos.

En este trabajo se presenta la operación de un reactor de ánodo empacado para la remoción de lactosa en un medio complejo formado por lixiviado de composta para la obtención de una corriente eléctrica bajo control potencioestático.

Palabras Clave: Bioelectroquímica ambiental, bioenergía, composta, lactosa.

1. INTRODUCCIÓN.

Los reactores bioelectroquímicos son dispositivos híbridos que reúnen componentes de celdas electroquímicas tales como los electrodos, membrana y conexiones externas, con elementos de reactores biológicos incluyendo microorganismos y medios nutritivos, además de condiciones de pH y temperatura viables para la supervivencia de la fase biológica de la celda electroquímica [1].

Al igual que los procesos electroquímicos convencionales, el desempeño de los reactores bioelectroquímicos microbianos es altamente dependiente del área de los electrodos ya que sobre ellos se desarrolla la biopelícula electroactiva [2]. Aunado a lo anterior, los electrodos con alta área superficial son favorables en los reactores que tienen la función de remoción de contaminantes en analogía con los reactores empacados (lecho fijo, lecho fluidizado) empleados para el tratamiento de aguas [3].

Las celdas electroquímicas microbianas dependen de la capacidad de los microorganismos para recibir y transferir carga de y hacia un electrodo, a dicha capacidad se le ha denominado electroactividad y no todos los microorganismos la poseen. No obstante, los microorganismos electroactivos se pueden encontrar tanto en medios naturales (suelos, sedimentos marinos), como en medios artificiales (aguas residuales). Por ello es necesario explorar diversos medios para la obtención de inóculos en cada región de aplicación del reactor bioelectroquímico [4].

La composta de residuos celulósicos suele ser un producto colateral de procesos agroindustriales, por lo cual el aprovechamiento de nutrientes y microflora de la misma para la remoción de contaminantes en efluentes también agroindustriales se podría conjugar para proveer energía a dicha industria. Existen evidencias de la presencia de microorganismos electroactivos en la composta [5]; sin embargo, debido a la diversidad de los procesos de composteo (vermicomposteo, proceso en pilas, fracción orgánica de basura, residuos de jardín, etc.), es de interés investigar la variabilidad de las fuentes de inóculo.

Respecto a la alimentación de los reactores bioelectroquímicos, la materia orgánica contenida en aguas residuales es un recurso de bajo costo que sirve además para valorizar los desechos y disminuir su carga contaminante. Desde inicios de los años 2000 se han empleado sistemas bioelectroquímicos microbianos para la remoción de contaminantes orgánicos y

producción de electricidad [6], resultando en un beneficio adicional gracias a la producción de energía limpia.

La industria agroalimentaria consume grandes cantidades de agua al tiempo que produce una gran cantidad de efluentes contaminantes. La industria láctea en particular se encuentra en constante crecimiento, por lo que el volumen de efluentes conteniendo componentes de la leche, tal como la lactosa, igualmente aumenta constantemente [7].

Investigaciones previas sobre la producción de electricidad en celdas bioelectroquímicas microbianas incluyen la exploración de efluentes de la línea de lavado del procesamiento de yogurt, en donde se obtuvo una densidad de corriente de 250 mA m^{-2} [8]. Debido a la producción sostenida de corriente empleando efluentes de la industria lactoalimentaria, la selección de condiciones de operación fue investigado empleando semi-celdas bajo control potencioestático [9] y finalmente. el efecto de dos componentes principales de los productos lácteos, caseína y lactosa, fueron evaluados en diversas concentraciones en un sistema modelo compuesto por soluciones en medio amortiguador y bioelectrodos preformados [10].

Con base en los antecedentes del uso de lixiviados de composta, y los diversos efectos que tienen las concentraciones de lactosa en la producción de corriente, en este trabajo se evaluó la operación de un reactor bioelectroquímico de ánodo empacado para la remoción de lactosa en un medio complejo de lixiviado de composta a fin de extender el sistema a un mayor volumen y verificar la densidad de corriente alcanzada.

2. METODOLOGÍA

2.1 Preparación del bioelectrodo

Se utilizó fieltro de carbón como ánodo y lixiviados de composta como inóculo de especies electroactivas. El fieltro de carbono (Rooe, México) se empleó en trozos de $2 \text{ cm} \times 2 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$ unidos mediante un alambre de titanio (diam. 3 mm, Sigma Aldrich) hasta alcanzar un área geométrica total de 0.152 m^2 . El lixiviado de composta se preparó por la mezcla de composta de jardín (Rancho Los Molinos, México) con una solución de KCl (50 mM) en proporción 3:1. La mezcla fue mantenida en agitación por 24 h antes de ser filtrada para la remoción de sólidos gruesos. El lixiviado de composta así obtenido fue vertido sobre los electrodos de fieltro de carbono hasta cobertura total. El desarrollo de biopelícula sobre el material carbonoso ocurrió a

lo largo de 2 a 3 días y fue monitoreado durante su desarrollo. Se consideró una colonización estable cuando el potencial de circuito abierto del ánodo empacado fue estable.

2.2 *Diseño de reactor y operación*

El reactor consistió en un reservorio cilíndrico de vidrio con un volumen de 1 L. El reactor contaba con una válvula inferior para purga de sólidos, una cubierta con 5 puertos para adición, y extracción de fluidos, y para la sujeción de los electrodos. Se utilizó un puerto para la conexión del material carbonoso como electrodo de trabajo, y un puerto hacia el electrodo de referencia de tipo Ag/AgCl (3.5 M KCl). Una malla de acero inoxidable (13 cm x 20 cm) fue utilizada como contraelectrodo y una malla de polietileno sirvió como separador entre el electrodo de trabajo y el contraelectrodo.

El reactor fue alimentado en lote con lactosa en concentraciones de 6, 8 y 10 g L⁻¹, las condiciones se evaluaron por duplicado. Se mantuvo a temperatura ambiente y fue sellado para la colecta del gas producido a lo largo de 25 días de operación. Un puerto de la cubierta fue utilizado para la extracción del biogás producido el cual fue medido mediante el método de la probeta invertida. Para su operación, el reactor fue conectado a un potencióstato/galvanostato (BioLogic VSP) controlado mediante el software EC-Lab (versión 11.10).

2.3 *Análisis químicos y electroquímicos*

Los parámetros fisicoquímicos pH, conductividad y temperatura fueron monitoreados empleando un medidor multiparámetros (Oakton, pH 700). El consumo de la materia orgánica fue determinado mediante el método de reflujo para DQO empleando un kit comercial (Hach, Method 8000).

Diversas técnicas electroquímicas fueron aplicadas tanto para la colonización del ánodo como durante la operación del reactor. El desarrollo de biopelícula sobre el electrodo carbonoso fue monitoreado mediante potencial de circuito abierto de forma ininterrumpida con registros cada hora.

Durante las pruebas del efecto de la concentración de lactosa en la densidad de corriente producida, se midió el potencial de circuito abierto por un periodo de 2 h con registros en intervalos de 10 min al inicio y final de cada prueba.

La espectroscopía de impedancia electroquímica fue determinada en un intervalo de frecuencia de 10 mHz a 100 kHz y una amplitud de onda de 10 mV alrededor del potencial de circuito abierto.

La voltametría lineal se aplicó en un intervalo de 0 V a 1.0 V a una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹ en dirección de potenciales positivos.

Finalmente, la técnica de cronoamperometría fue aplicada durante la operación del reactor con polarización del ánodo en 0.05 V/Ag/AgCl y registros de corriente cada hora. Las pruebas relativas a la concentración de lactosa se consideraron finalizadas cuando la densidad de corriente disminuyó y permaneció estable en un nivel basal.

3. RESULTADOS

3.1 Remoción de materia orgánica

La materia orgánica en la mezcla de lactosa con lixiviado de composta fue degradada por la microflora autóctona. La remoción de DQO se encontró en un rango de 47 % a 97.4 %, donde los reactores alimentados con 6 y 8 g L⁻¹ de lactosa presentaron una remoción superior al 90 %, mientras que la dosificación de lactosa más elevada provocó un tipo de inhibición de la actividad microbiana, como se verá más adelante, ya que la remoción se encontró alrededor del 50 % (Tabla I).

Tabla I. Remoción de materia orgánica medida como DQO en los reactores con diferentes adiciones de lactosa

Concentración alimentada al reactor (g L ⁻¹)	Tiempo de operación (d)	Concentración inicial de DQO (g L ⁻¹)	Remoción de DQO (%)
6	15	5,950	93
6	25	11,950	96
8	20	9,710	91
8	20	12,490	97
10	9	11,735	53
10	9	12,420	47

La eficiencia de remoción de DQO también se vio afectada por el tiempo de operación; como era de esperarse, periodos cortos de operación (9 d) mostraron aproximadamente la mitad de la remoción (47 %) observada al doble de tiempo (20 d, 91 %). La decisión de continuar la operación del reactor sin producción de corriente a fin de alcanzar una eficiencia de remoción de contaminantes mayor dependerá de la finalidad primaria del reactor bioelectroquímico, ya sea producción de energía o remoción de contaminantes.

La eficiencia de remoción de contaminantes en una investigación previa fue menor a la obtenida en la presente investigación. Al emplear una celda bioelectroquímica alimentada con una mezcla de agua residual de la industria láctea y lixiviados de vertederos de basura, los autores obtuvieron una remoción de contaminantes del orden de 60 % al 80 % [11]. La diferencia en la eficiencia de remoción de contaminantes se debe en parte a las diferencias en el diseño de los reactores. Posiblemente el uso de un ánodo empacado en el presente trabajo, permitió aumentar el contenido de biopelícula en el reactor y por lo tanto la eficiencia de remoción de DQO.

3.3 Producción de corriente

A través de cronoamperometría fue evaluado el efecto de diferentes concentraciones de lactosa sobre la producción de corriente en el reactor bioelectroquímico. Los perfiles de los cronoamperogramas mostraron el proceso de adaptación a la transferencia de carga desde los microorganismos en la biopelícula hacia el electrodo carbonoso polarizado. En los tres cronoamperogramas que desarrollaron un pico de corriente (6, 8, y 8 duplicado g lactosa L⁻¹) se observa una fase de latencia, seguida de una fase exponencial, o bien, una alta tasa de transferencia, seguida del pico de corriente, para terminar con una fase de decaimiento de la corriente (Figura 1).

Frecuentemente se asume que el decaimiento en la densidad de corriente se debe al agotamiento de los nutrientes; en el presente trabajo se confirma dicha hipótesis con el porcentaje cercano al 100% de remoción de DQO indicado anteriormente.

La densidad de corriente pico se encontró en el rango de 30 mA m⁻² a 625 mA m⁻² con el valor máximo para la concentración de 8 g lactosa L⁻¹ en el día 12.

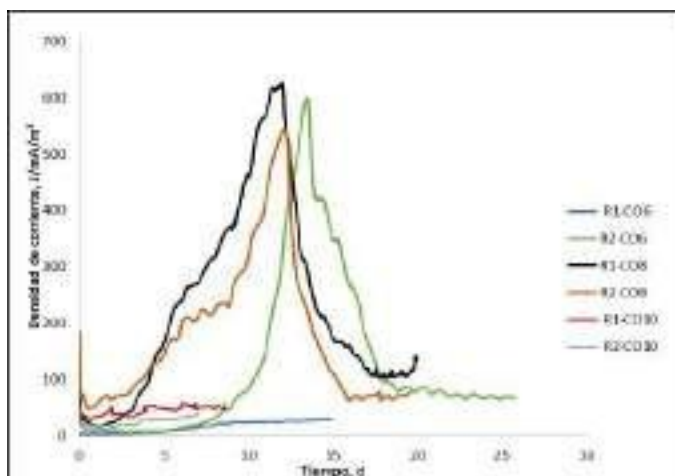


Figura 1. Cronoamperogramas para reactor bioelectroquímico de ánodo de fieltro de carbono empacado e inoculado con lixiviado de composta. Alimentación 6, 8, y 10 g L⁻¹ de lactosa por duplicado.

Es necesario destacar que no se obtuvo repetibilidad en las pruebas con excepción de la prueba con concentración 8 g lactosa L⁻¹. No obstante, las densidades de corriente más bajas se observaron con la menor concentración (6 g L⁻¹) y con la mayor concentración (10 g L⁻¹) de lactosa. En el primer caso, la baja corriente posiblemente se debió a un nivel de sustrato insuficiente para la densidad de microorganismos presentes durante la primera corrida. Mientras que, en el segundo caso, la baja corriente fue probablemente debida a un efecto de inhibición por sustrato [12, 13].

3.4 Eficiencias del sistema

La eficiencia coulombica es un parámetro calculado con base en la recuperación total de carga entre la carga proveniente del sustrato consumido [14]. Las eficiencias coulombicas obtenidas en el presente trabajo variaron desde 1.8 % hasta un máximo del 43 % (Tabla II).

Los valores de carga experimental fueron menores a la carga teórica calculada con base en la DQO removida para todas las condiciones de concentración de lactosa probadas. Este comportamiento indicó una alta resistencia en la interfase electrodo-biopelícula y una posible pérdida de carga por el flujo de electrones hacia otras reacciones metabólicas al interior de las células microbianas, o bien, hacia reacciones redox en el medio.

Aun cuando la eficiencia coulombica fue limitada para los valores extremos de concentración de lactosa, en la concentración media (8 g L⁻¹) se encontró la máxima eficiencia de 43 %, resultado que es prometedor en el estado del arte de dispositivos bioelectroquímicos alimentados con mezclas complejas [15].

Tabla II. Carga experimental, carga teórica y eficiencia coulombica determinadas para el reactor bioelectroquímico alimentado con distintas concentraciones de lactosa.

Concentración alimentada al reactor (g L⁻¹)	Carga experimental (C)	Carga teórica (C)	Eficiencia coulombica (%)
6	3,271	178,973	1.8
6	42,026	106,326	39.5
8	59,869	138,914	43.0
8	42,476	234,748	18.0
10	5,299	104,686	5.0
10	2,653	96,309	2.9

En resumen, la mejor condición de operación del reactor bioelectroquímico de 1 L de ánodo empacado fue obtenida con la concentración 8 g lactosa L⁻¹ consiguiendo una remoción del 97 % de DQO, una producción de corriente de 625 mA m⁻² y una eficiencia coulombica de 43 %. Estos resultados demuestran que es posible implementar un sistema bioelectroquímico mayor al volumen empleado en los antecedentes. Adicionalmente, la combinación de lactosa y lixiviados de composta podría ser aprovechada en el marco de un proceso industrial agroalimentario para lograr la remoción de materia orgánica contaminante y la producción de energía eléctrica para uso en los mismos procesos agroindustriales.

4. CONCLUSIONES

Los reactores bioelectroquímicos han demostrado ser eficientes para la remoción de materia contaminante y producción de energía en forma de electricidad. Sin embargo, es necesario su paulatino desarrollo hacia diseños de mayor escala para alcanzar una aplicación real. En este trabajo se evaluó un reactor de ánodo empacado para la remoción de lactosa mediante la actividad de microorganismos electroactivos presentes en lixiviados de composta. Se logró una remoción del 97 % en contaminantes con una producción de hasta 625 mA m⁻², lo cual resultó en una eficiencia coulombica del 43 % al emplear 8 g lactosa L⁻¹. Finalmente, el sistema conformado por lactosa-composta podría ser aplicado a las necesidades de la industria agroalimentaria.

5. REFERENCIAS

- [1] B.E. Logan, B. Hamelers, R.A. Rozendal, U. Schröder, J. Keller, S. Freguia, P. Aelterman, W. Verstraete, K. Rabaey, *Environ. Sci. Technol.*, **40**, 5181 (2006).
- [2] B. Cercado, L.F. Chazaro-Ruiz, V. Ruiz, I.D. Lopez-Prieto, G. Buitron, E. Razo-Flores, *Biosens. Bioelectron.*, **50**, 373 (2013).
- [3] J. Liu, F. Zhang, W.H. He, X.Y. Zhang, Y.J. Feng, B.E. Logan, *J. Power Sources*, **261**, 278 (2014).
- [4] C. Koch, B. Korth, F. Harnisch, *Microb. Biotechnol.*, **11**, 22 (2018).
- [5] O. Nercessian, S. Parot, M.L. Delia, A. Bergel, W. Achouak, *Plos One*, **7** (2012).
- [6] H. Liu, R. Ramnarayanan, B.E. Logan, *Environ. Sci. Technol.*, **38**, 2281 (2004).
- [7] J. Loera, J. Banda, *Rev. Investigación. Altoandina*, **19**, 419 (2017).
- [8] B. Cercado-Quezada, M.L. Delia, A. Bergel, *Bioresour. Technol.*, **101**, 2748 (2010).
- [9] B. Cercado-Quezada, M.-L. Delia, A. Bergel, *J. Appl. Electrochem.*, **40**, 225 (2010).
- [10] B. Cercado, A.L. Vega-Guerrero, F. Rodriguez-Valadez, J.L. Hernandez-Lopez, L.F. Chazaro-Ruiz, M.L. Delia, A. Bergel, *J. Mexican Chem. Soc.*, **58**, 309 (2014).
- [11] G. Rani, Z. Nabi, J.R. Banu, K.N. Yogalakshmi, *Renewable Energy*, **153**, 168 (2020).
- [12] P. Choudhury, R.N. Ray, T.K. Bandyopadhyay, O.N. Tiwari, B. Bhunia, *Int. J. Hydrogen Energy*, **46**, 16815 (2021).
- [13] Y. Sharma, B.K. Li, *Bioresour. Technol.*, **101**, 1844 (2010).
- [14] M. Cerrillo, M. Vinas, A. Bonmati, *Sustainable Chem. Eng.*, **5**, 8852 (2017).
- [15] Y.P. Hou, R.D. Zhang, H.P. Luo, G.L. Liu, Y. Kim, S.X. Yu, J. Zeng, *Process Biochem.*, **50**, 1103 (2015).

ESTUDIO DEL EFECTO DE LA CALCINACIÓN EN TELAS DE CARBÓNEN LA PRODUCCIÓN DE PERÓXIDO DE HIDRÓGENO

A. Estrada Vargas*, R. Covarrubias del Toro, M. Huerta Rocha, E. X. M. García

Departamento de Estudios del Agua y de la Energía – CUTonalá, Universidad de Guadalajara.

E-mail: arturo.evargas@academicos.udg.mx

RESUMEN

Las aguas residuales de la vinaza tequilera representan un problema ambiental importante para la industria del tequila. Los procesos de oxidación avanzada asistidos electroquímicamente (E-POA) son una alternativa conveniente para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes. Una aproximación popular consiste en generar electroquímicamente H_2O_2 para producir la reacción de Fenton. Se caracterizó por voltamperometría cíclica y polarización directa el efecto de la calcinación de telas de carbón a 300 °C y de la polarización a 3.00 y 3.60 V en la cantidad de H_2O_2 electro-generado al utilizarlas como electrodos. No se observó diferencia significativa con la calcinación en los experimentos a 3.00 V, mientras que el incremento en la polarización disminuye la eficiencia de generación.

1165

Palabras Clave: electro-generación H_2O_2 , telas de carbón, calcinación

1. INTRODUCCIÓN

Las aguas residuales de la vinaza tequilera representan un problema ambiental importante para la industria del tequila por su alto contenido orgánico y su naturaleza corrosiva [1]. Los procesos de oxidación avanzada asistidos electroquímicamente (E-POA) son una alternativa conveniente para la eliminación de compuestos orgánicos persistentes presentes en las vinazas [2–4].

Entre los E-POA, una aproximación popular consiste en la generación del radical hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) mediante la reacción de Fenton, a partir de peróxido de hidrógeno (H_2O_2) generado electroquímicamente, como indican las ecuaciones 1 y 2 [5,6].



Entre los materiales para generar H_2O_2 electroquímicamente se han utilizado tela y fieltro de carbón modificados con diversos materiales que incrementan su área específica y capacidad catalítica [7–9]. En este estudio se pretende estudiar el efecto de calcinación en telas de carbón a temperaturas de 300 y 600 °C en la generación de H_2O_2 .

1166

En el presente escrito se presentan resultados parciales que se pretenden publicar posteriormente.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

Telas de carbón (grupo ROOE) se cortaron en trozos de 6 cm × 6 cm y se utilizaron así o se calcinaron a 300 o 600 °C durante una hora en una mufla simple. H_2SO_4 y H_2O_2 (Sigma-Aldrich) se utilizaron para la preparación de soluciones.

2.2. Voltamperometría cíclica

Telas de carbón calcinadas a diferentes temperaturas se utilizaron como electrodo de trabajo con un área expuesta de 3.63 cm^2 , una malla de Pt de $5 \text{ cm} \times 5 \text{ cm}$ como contraelectrodo y un alambre de Ag|AgCl como pseudorreferencia en H_2SO_4 0.020 M. El potencial fue controlado con un potenciostato PalmSens 4. Aire seco (INFRA) desde un tanque se burbujeó desde el fondo de la celda con ayuda de una piedra porosa (Pawfly).

2.3. Generación de H_2O_2

Telas de carbón calcinadas a diferentes temperaturas se utilizaron como electrodos positivo y negativo en 100 ml H_2SO_4 0.100 M. Una fuente de poder 42AH0477 (Newark) se utilizó para controlar el voltaje/corriente de la celda. Aire seco se burbujeó de igual forma que en los experimentos de voltamperometría cíclica. El diagrama esquemático de la celda se muestra en la Figura 1.

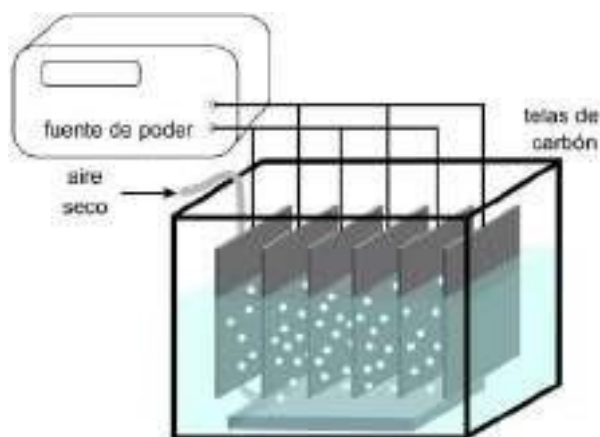


Figura 1. Celda electroquímica utilizada en la generación de H_2O_2 .

2.4. Determinación de H_2O_2 generado

Muestras de solución con H_2O_2 generado usando electrodos de tela de carbón se mezclaron con TiOSO_4 y H_2SO_4 y se midió su absorbancia en un espectrómetro UV-Vis, donde el complejo $\text{Ti}\cdot\text{H}_2\text{O}_2$ muestra absorbancia máxima a 405 nm [10].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Voltamperometría cíclica

La Figura 2 muestra voltamperogramas a 50 mV s^{-1} de tela de carbón calcinadas a diferentes temperaturas, inmersas en H_2SO_4 . Una comparación de las corrientes ca. -0.6 V permite observar que la corriente de reducción se incrementa con la temperatura de calcinación. Sin embargo, la corriente de reducción en los experimentos con aire seco burbujeado se incrementa ca. 0.5 A cm^{-2} respecto con aquellos sin burbujeo en todos los casos, indicando la presencia de reacciones de consumo de oxígeno que no se aceleran con la temperatura de calcinación. Se burbujeó nitrógeno para constatar que el incremento de corriente se debe a la presencia de oxígeno y no a la agitación producida por el burbujeo (no se muestra).

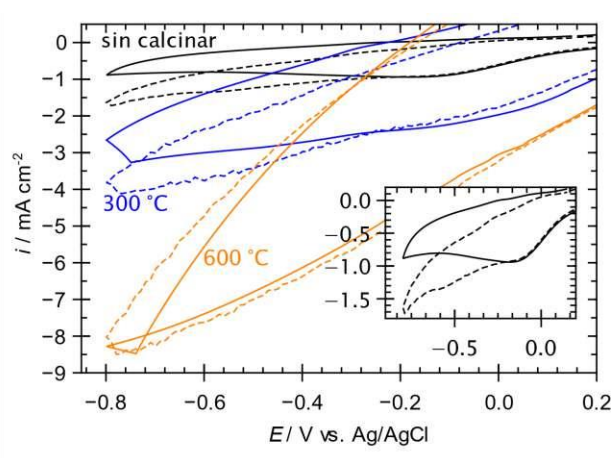


Figura 2. Voltamperometría cíclica de telas de carbón calcinadas a diferentes temperaturas en H_2SO_4 0.020 M.

Se observa también en el recuadro una segunda reacción a potenciales más catódicos que 0.6 V vs. Ag|AgCl , posiblemente debido a reacciones típicas como la producción de H_2O a partir de H_2O_2 y la reducción de H^+ , como describen las ecuaciones 3 y 4, entre otras [11,12].



3.2. Generación de H₂O₂

Debido a la falta aparente de incremento en la generación de H₂O₂ con la temperatura de acuerdo con los resultados de voltamperometría cíclica, se comparó únicamente la generación de H₂O₂ en telas de carbón sin calcinar y calcinadas a 300 °C, utilizando dos polarizaciones diferentes en la fuente de poder: 3.00 y 3.60 V. La Tabla 1 muestra la velocidad de generación de H₂O₂ a dichas condiciones. No se observa diferencia significativa con la calcinación en la producción a polarización de 3.00 V; sin embargo, el incremento en la polarización a 3.60 V disminuye drásticamente la producción en la tela sin calcinar, mientras que no tiene efecto significativo en la producción con la tela calcinada a 300 °C.

Tabla 1. Coeficientes de difusión y solubilidad para el oxígeno en diferentes

Calcinación	Polarización / V	
	3.00	3.60
	[H ₂ O ₂] / mg l ⁻¹ h ⁻¹	
Sin calcinar	0.54±0.13	0.25±0.15
300 °C	0.61±0.13	0.63±0.31

No se observó la generación de H₂O₂ a polarizaciones inferiores a 2.4 V, indicando que se requiere una polarización mínima para iniciar la reacción como ocurrió en la generación con fieltro de carbón por Zárate-Guzmán et al. [9]. También al igual que en dicho trabajo, la corriente se incrementó con la polarización, disminuyendo la eficiencia energética de generación de H₂O₂.

Los efectos de la calcinación en la remoción de compuestos orgánicos persistentes en agua residual de vinaza tequilera quedan pendientes, donde se pudiera presentar remoción por reacciones de electro-oxidación alternas a la generación de •OH por electro-Fenton. Por otro lado, el efecto de la polarización probablemente derive en un decremento de la eficiencia energética y el costo, como se ha observado previamente [3].

4. CONCLUSIONES

Los resultados de generación de H₂O₂ en telas de carbón sugieren la conveniencia de mantener una polarización mínima suficiente para dicha generación, condición a la cual no hay beneficio aparente en calcinar la tela. Sin embargo, falta realizar un estudio del tratamiento terciario de aguas residuales de vinaza tequilera, donde la variación de la temperatura de calcinación y polarización pudieran tener un efecto en la degradación de compuestos orgánicos persistentes por reacciones de electro-oxidación diferentes a la mineralización derivada de la generación de radicales hidroxilo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Secretaría de Educación Pública (SEP, México) por el apoyo financiero para realizar esta investigación a través del proyecto Fortalecimiento de Cuerpos Académicos 23212-2020. R.C.-T. externa su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) por una beca de estudiante de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] A. López-López, G. Davila-Vazquez, E. León-Becerril, E. Villegas-García, and J. Gallardo-Valdez, *Rev Environ Sci Biotechnol*, **9**, 109–116 (2010).
- [2] H. Ferral-Pérez, L.G. Torres Bustillos, H. Méndez, J.L. Rodríguez-Santillan, and I. Chairez, *Ozone Sci Eng*, **38**, 279–290 (2016).
- [3] J. Castillo-Monroy, L.A. Godínez, I. Robles, and A. Estrada-Vargas, *Environmental Science and Pollution Research*, (2020).
- [4] A. Rodriguez Arreola, M. Sanchez Tizapa, F. Zurita, J.P. Morán-Lázaro, R. Castañeda Valderrama, J.L. Rodríguez-López, and A. Carreon-Alvarez, *Environmental Technology (United Kingdom)*, **41**, 1023–1033 (2020).
- [5] I. Robles, F.J. Rodríguez-Valadez, E. Castaño, and L.A. Godínez, *Sustainable Environment Research*, **27**, 24–31 (2017).

- [6] H.J.H. Fenton, *Journal of the Chemical Society, Transactions*, **65**, 899–910 (1894).
- [7] J.F. Pérez, C. Sáez, J. Llanos, P. Cañizares, C. López, and M.A. Rodrigo, *Ind Eng Chem Res*, **56**, 12588–12595 (2017).
- [8] Z. Ye, E. Brillas, F. Centellas, P.L. Cabot, and I. Sirés, *Appl Catal B*, **257**, 117907 (2019).
- [9] A.I. Zárate-Guzmán, L. v. González-Gutiérrez, L.A. Godínez, A. Medel-Reyes, F. Carrasco-Marín, and L.A. Romero-Cano, *Chemosphere*, **224**, 698–706 (2019).
- [10] J.P.N. Ribeiro, M.A. Segundo, S. Reis, and J.L.F.C. Lima, *Talanta*, **79**, 1169–1176 (2009).
- [11] E. Brillas and J. Casado, *Chemosphere*, **47**, 241–248 (2002).
- [12] H. Luo, C. Li, C. Wu, W. Zheng, and X. Dong, *Electrochim Acta*, **186**, 486–493 (2015).

OPTIMIZACIÓN CONVEXA DE LA DEGRADACIÓN ELECTROQUÍMICA DE CLOROQUINA

D. Vásquez Hernández¹, J. Zavaleta Avendaño¹, E. Peralta Reyes¹, E. Robles Gómez¹,
G. Martínez Villa¹, L. G. Zarate², M. E. Cordero², A. Regalado Méndez^{1*}

¹Universidad del Mar, Ciudad Universitaria, Puerto Ángel, 70902 Oaxaca, México.

²Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, 21 Sur, B. Stgo. 72410 Puebla, México.

E-mail: alejandro.regalado33@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se realizó la optimización convexa de la degradación electroquímica del fármaco cloroquina para el tratamiento de COVID-19 en un reactor de flujo. Las variables estudiadas fueron el potencial de hidrógeno (pH_0), densidad de corriente (j) y flujo volumétrico (Q). Para tal propósito, se empleó un diseño experimental central compuesto rotatorio ($\alpha = 1.68$) el cual está compuesto por 8 experimentos factoriales (2^k), 6 experimentos axiales ($2k$) y 3 puntos centrales (k) dando un total de 17 experimentos. Los resultados principales demuestran que, el proceso de degradación electroquímica de cloroquina se puede modelar con un polinomio cuadrático con interacciones en sus parámetros con un coeficiente de correlación de 0.9705, lo que significa que el modelo se ajusta en un 97% a los datos experimentales. Las condiciones óptimas de operación encontradas ($pH_0 = 9.75$, $j = 155 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 1.25 \text{ L min}^{-1}$ y 9 h de tiempo de electrólisis) alcanzaron un máximo de eficiencia de degradación electroquímica de cloroquina (EDCQ) del 90.5%. Finalmente, se realizó una serie de tres experimentos adicionales para validar las condiciones óptimas de operación encontradas dando un valor promedio de EDCQ del 89.2% con un error porcentual del 1.46 %.

1172

Palabras Clave: Cloroquina, Degradación electroquímica, Optimización convexa, Reactor electroquímico de flujo.

1. INTRODUCCIÓN

En el año 2020 el mundo se enfrentó a un desafío sanitario sin precedentes en la humanidad debido a la COVID-19. En México al 28 de junio de 2022 hay 5,965,958 de contagios y 325,596 defunciones. Para mitigar los contagios y disminuir la tasa de mortalidad, científicos virólogos han probado tratamientos alternativos contra la COVID-19. Dentro de los tratamientos alternativos para la COVID-19 los más destacados por su efectividad se encuentran el uso de los fármacos Cloroquina (CQ) [1], Hidroxicloroquina [2], entre otros. Sin embargo, los fármacos son considerados contaminantes persistentes del agua. Debido a su poca solubilidad en agua y su pobre biodegradabilidad, estos contaminantes no pueden ser tratados en plantas de tratamiento de aguas residuales convencionales. Por lo que, la electrólisis es la técnica más apropiada para removerlos, ya que puede alcanzar porcentajes de degradación del 90% [3]. El proceso de electrolisis ha sido conducido con éxito en varias configuraciones de reactores siendo los más eficientes los reactores electroquímicos de flujo (REF) debido a su versatilidad. Dentro de los mejores materiales anódicos para conducir la oxidación electroquímica de compuestos persistentes se encuentran los electrodos de diamante dopados con boro (BDD). No obstante, los procesos de degradación de contaminantes están sujetos a optimización para disminuir el costo de operación y maximizar la eficiencia de remoción. Por lo que, en este trabajo se realizará la optimización convexa del proceso de degradación electroquímica de CQ en un REF.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Degradación Electroquímica

2.1.1. Solución Sintética de CQ

Para cada una de las soluciones sintéticas se prepararon 2.5 L a una concentración de 150 mg/L de CQ (Sigma-Aldrich al 99%) en Na_2SO_4 (99%) 0.1 M. El pH de la solución fue ajustado con NaOH 1.0 M y H_2SO_4 1.0M, ambos compuestos tienen una pureza del 97%.

2.1.2. Sistema Experimental

La degradación electroquímica de Cloroquina (DECQ) fue conducida en un reactor electroquímico de flujo (REF, ver Figura 1). El sistema consta de un tanque de almacenamiento (1), una bomba de recirculación (2), un rotámetro (3) para ajustar el flujo

volumétrico, un reactor electroquímico de flujo equipado con dos electrodos de DDB (4), y una fuente de poder (5). Todos experimentos se llevaron a cabo a 25 °C y presión atmosférica.

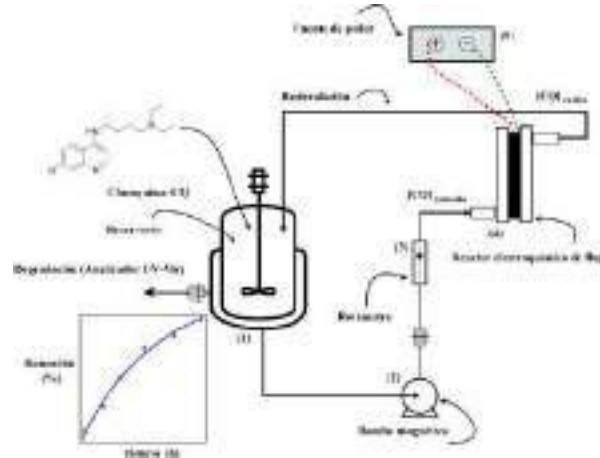


Figura 1. Sistema experimental (REF en recirculación batch).

2.1.3. Diseño Experimental

La solución sintética de CQ (2.5 L) se recirculó a través del sistema experimental (Figura 1) por medio de una bomba, de esta manera, se alimenta continuamente a través del REF. La corriente de salida del REF es llevada al tanque de agitación continua y recirculada nuevamente. Las variables estudiadas fueron el potencial de hidrógeno (pH_0), la densidad de corriente (j) y el flujo volumétrico (Q) de acuerdo con la tabla de variables y niveles (Tabla I). Con base a dicha tabla se usó un diseño experimental central compuesto rotario (DCCR, $k = 3$, $\alpha = 1.68$), el cual está compuesto por 2^k puntos factoriales, $2k$ puntos axiales y k puntos centrales, dando un total de 17 experimentos. La eficiencia de degradación ($ED = (([CQ]_0 - [CQ]) / [CQ]_0) \times 100$) de CQ se determinó mediante espectrofotometría UV-Vis (PerkinElmer Lambda 365). Para ello, se tomaron muestras al inicio y después de 9 h de tiempo de electrólisis para cada condición de operación. Adicionalmente, la eficiencia de degradación de QC se modeló con un polinomio cuadrático con interacciones en sus parámetros en términos de variables codificadas ($X_i = (x_i - x_{i0}) / \Delta x_i$).

Tabla I. Factores, valores y niveles del diseño experimental

Factor	Niveles				
	$-\alpha$	-1	0	1	$+\alpha$
x_1 : pH_0 (adimensional)	3.72	5.25	7.5	9.75	11.28
x_2 : j ($mA\ cm^{-2}$)	34.32	65.00	110.0	155.00	185.68
x_3 : Q ($L\ min^{-1}$)	0.58	0.75	1.0	1.25	1.42

2.2. Optimización convexa

Primeramente, se empleó el polinomio cuadrático obtenido en términos de variable codificada como función objetivo para plantear el problema estándar de optimización convexa no-lineal. Posteriormente, se estructuró dicho polinomio cuadrático en forma matricial ($X^T AX + bX + c$), las restricciones no-lineales están representadas por $X^2 \leq 1.68^2, i = 1, \dots, 3$.

El problema de programación convexa no-lineal se resolvió numéricamente en MATLAB® V. 2017a con base en diferentes métodos numéricos (Punto interior (IP), Programación cuadrática secuencial (SQP) y Conjunto activo (AS)) y el *Toolbox fmincon*.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Por medio de un ANOVA se encontró que el proceso de DECQ se ajusta a un polinomio cuadrático en términos de variables codificadas (ecuación (1)). Dicho modelo se ajusta en un 97% a los datos experimentales. Una vez obtenido el modelo se realizó la optimización convexa no-lineal empleándolo como función objetivo.

$$\eta_{ED} = 78.76 + 0.21X_1 - 3.29X_2 - 0.33X_3 + 0.025X_1X_2 - \dots$$

$$0.65X_1X_3 - 0.05X_2X_3 - 0.49X_1^2 + 0.93X_2^2 + \dots$$

$$0.839X_3^2; R^2 = 0.9705$$
(1)

El problema estándar de optimización convexa no-lineal está representado por la ecuación (2), el cual fue resuelto en MATLAB® con base en su *Toolbox fmincon*.

$$\eta_{ED} = X^T \begin{bmatrix} -0.49 & 0.0125 & -0.325 \\ 0.0125 & 0.94 & -0.025 \\ -0.325 & -0.025 & 0.83 \end{bmatrix} X + \begin{bmatrix} 0.21 \\ -3.29 \\ 0.33 \end{bmatrix} X + 78.76$$

Sujeta a:

(2)

$$X_1^2 \leq 1.68^2$$

$$X_2^2 \leq 1.68^2$$

$$X_3^2 \leq 1.68^2$$

En la Tabla II se muestran los resultados de la optimización convexa no-lineal de la DECQ, los cuales fueron obtenidos con diferentes métodos numéricos. En esta tabla se observa que todos los métodos encuentran un máximo local, no obstante, el método IP es el que más iteraciones realiza. Por lo que, se sugiere usar alguno de los métodos SQP o AS para tal propósito dada la velocidad en la solución.

Tabla II. Optimización convexa no-lineal con diferentes métodos numéricos

$\eta_{ED}/\%$	Método	Iteraciones	x_1	$x_2/\text{mA cm}^{-2}$	$x_3/\text{L min}^{-1}$	Caracterización
90.5	IP	11	9.75	155	1.25	Máximo local
90.5	SQP	7	9.75	155	1.25	Máximo local
90.5	AS	7	9.75	155	1.25	Máximo local

SQP: Programación cuadrática secuencial; AS: Active-set; IP; Interior-point

Para validar las condiciones óptimas de operación encontradas se realizaron tres experimentos complementarios dando un valor promedio de $\eta_{ED} = 89.2\%$, con un error porcentual del 1.46%, lo cual corrobora la efectividad del proceso de optimización convexa.

4. CONCLUSIONES

La optimización convexa no-lineal del proceso de degradación electroquímica de Cloroquina alcanza el 90.5% cuando opera a $\text{pH}_0 = 9.75$, $j = 155 \text{ mA cm}^{-2}$, $Q = 1.25 \text{ L min}^{-1}$ y 9 hde electrólisis.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad del Mar por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto interto CUP: 2II2104.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Şimşek Yavuz, S. Ünal, *Turk. J. Med. Sci.*, **50**, 611 (2020)
- [2] D. A. Agung Nugrahaningsih, E. Purnomo, *J. Med. Sci.*, **52**, 3 (2020).
- [3] M. Petrović, S. Gonzalez, D. Barceló, *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **22**, 685 (2003).

OPTIMIZACIÓN MEDIANTE EL MSR DE LA MINERALIZACIÓN DEL HERBICIDA METAMITRONA EN UN REACTOR DE FLUJO TIPO FILTRO PRENSA

D. Vásquez-Hernández¹, L. Ortiz¹, A. Regalado-Méndez¹, G. Martínez-Villa¹, E.
Robles-Gómez¹, L. G. Zarate², M. E. Cordero², E. Peralta-Reyes^{1*}

¹Universidad del Mar, Campus Puerto Ángel, Puerto Ángel, 70902 Oaxaca, México.

²Universidad Popular Autónoma del Estado de Puebla, 21 Sur, Barrio de Santiago,
72410 Puebla

E-mail: e_pere70@hotmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo, se utilizó el método de superficie de respuesta (MSR), para encontrar las condiciones óptimas de mineralización del herbicida metamitrona (MET) en un reactor electroquímico de flujo sin división equipado con electrodos de diamante dopado con boro (DDB). Para esto, se usó un diseño experimental central compuesto rotatorio (CCR), para analizar los efectos entre pH_0 (1.75-10.24) y j (0.087-0.1315 A cm⁻²). Una vez realizado el análisis de los resultados, se encontró que las condiciones óptimas son: $pH_0 = 7.05$ y $j = 0.094$ A cm⁻², a estas condiciones la máxima eficiencia de mineralización fue del 91.47% y el consumo específico de energía mínimo de 9.91 kWh g COT⁻¹ en un tiempo de 5 h de tratamiento con una deseabilidad de 0.8609. Por lo tanto, se concluye que el proceso se puede aplicar al tratamiento de aguas residuales.

1177

Palabras Clave: Electrodos de diamante dopado con boro, Método de superficie de respuesta, herbicida metamitrona, condiciones óptimas.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento productivo agrícola y avance tecnológico genera nuevos compuestos orgánicos. En los últimos años los efectos que estos contaminantes causan a la salud humana y el medio ambiente son causa de preocupación [1]. Estos se conocen como contaminantes emergentes (CE). Entre los CE que han generado más preocupación se encuentran los herbicidas, debido a su uso extensivo en la agricultura. Entre los más utilizados se encuentra la metamitrona (MET) [2]. Debido a los riesgos que conlleva la presencia de MET en el ambiente, existen métodos para su degradación. Dentro de estos, los procesos de oxidación electroquímica han demostrado ser una opción viable por su capacidad de degradación de contaminantes sin la formación de compuestos tóxicos secundarios [3]. En este trabajo, se investigaron las condiciones óptimas de operación para la mineralización de MET en un reactor electroquímico de flujo continuo tipo filtro-prensa sin división equipado con electrodos de DDB, mediante un diseño central compuesto rotatorio (DCCR), utilizando como factores el pH inicial (pH_0) factor 1 y la densidad de corriente aplicada (j) como factor 2, mientras que las variables de respuesta fueron la eficiencia de mineralización (EM (%)) y el consumo específico de energía (CEE (kWh g COT^{-1})).

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

1178

2.1. Soluciones Sintéticas

2.5 L de solución sintética de MET a $[C]_0=10 \text{ mg L}^{-1}$ (5.93 mg L^{-1} de COT) fue preparada para cada experimento y como electrolito soporte Na_2SO_4 0.15M, el pH se ajustó con una solución de H_2SO_4 2 M y una de NaOH 2 M, todas las soluciones se prepararon con agua destilada. Los experimentos fueron realizados a temperatura y presión ambiente.

2.2 Reactor electroquímico

Los experimentos se realizaron en un reactor de flujo tipo filtro-prensa equipado con electrodos de DDB como ánodo y cátodo separados 1.1 cm y área geométrica de 32 cm^2 , la corriente eléctrica fue suministrada con una fuente de poder GWINSTEK GW GPR-351OHD, el pH de la solución se midió con un potenciómetro HANA instruments HI2210 pHmeter, el flujo volumétrico (Q) fue de 1 L min^{-1} , respectivamente.

2.3 Mineralización electroquímica de MET

La mineralización de MET se realizó en el sistema ya descrito antes. Las variables de estudio fueron; pH y j , de acuerdo con la tabla de valores y niveles (Tabla 1). La mineralización de MET se determinó mediante un analizador de carbono orgánico total (COT) Shimadzu 6001 para determinar el COT. Para esto muestras fueron tomadas al inicio y final de reacción.

El proceso de optimización de MET fue llevado a cabo con base a un DCCR ($\alpha = 1.4142$, $k = 2$) está compuesto por 4 puntos factoriales (2^k), 4 puntos axiales ($2k$) y 2 puntos centrales (k) con un número total 10 de experimentos, los cuales se muestran en la Tabla 2, donde las variables codificadas se determinaron de acuerdo con la Ecuación (1).

$$x_i = \frac{X_i - X_{i,0}}{\Delta X} \quad (1)$$

Tabla 1 Valores y niveles de los parámetros de operación

Variables de operación	Niveles				
	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
X_1 : pH ₀	1.7573	3	6	9	10.2426
X_2 : j (A cm ⁻²)	0.0872	0.0937	0.1094	0.1250	0.1315

2.4 Optimización del Proceso

El método de superficie de respuesta (MSR) es el más usado para realizar un análisis estadístico de la influencia de las variables de proceso y determinar las condiciones óptimas de operación con un mínimo de experimentos, para esto, el diseño central compuesto rotatorio (CCR) es un diseño estándar de experimentos (DOE) para realizar la planificación de experimentos y dar suficiente cantidad de datos para probar la falta de ajuste [4]. Un diseño se llama notable cuando la varianza de la respuesta predicha en un punto depende solo de la distancia del punto formado de los puntos centrales y un diseño experimental CCR tiene cinco niveles para cada factor. El diseño notable proporciona uniformidad en la predicción del error y se logra mediante la elección adecuada de ($\alpha = 2^{\frac{k}{4}}$) [5].

En la Tabla 2 se presentan los valores normales y codificados de las variables elegidas para el diseño experimental, los resultados obtenidos en términos de factores de respuesta, eficiencia de mineralización (EM) está dado por la Ecuación 2

$$EM(\%) = \frac{COT_0 - COT_t}{COT_0} \times 100 \quad (2)$$

Donde COT_0 y COT_t son el carbono orgánico inicial y final, mientras que el consumo específico de energía (CEE) está dada por la Ecuación 3 de acuerdo con [6]

$$CEE \left(\frac{kWh}{g\ COT} \right) = \frac{E_{cell} It}{V_s \Delta(COT)_{exp}} \quad (3)$$

Donde E_{cell} es el voltaje promedio en la celda (V), V_s es el volumen de la solución sintética (L), ΔCOT_{exp} es la disminución de COT experimental durante el tiempo de electrolisis ($mg\ L^{-1}$), I es la corriente aplicada (A) y t es el tiempo de electrolisis (h).

Tabla 2 diseño experimental CCR para la mineralización de MET

Numero de Experimento	Valores de variables normales		Valores de variables codificadas		Respuestas	
	X_1	X_2	x_1	x_2	EM /%	CEE /kWh g COT ⁻¹
1	3	0.094	-1	-1	96	11.2931
2	6	0.0875	0	$-\alpha$	99.11	9.2266
3	6	0.1314	0	α	99.29	21.1541
4	6	0.1095	0	0	94.6	11.01
5	9	0.094	1	-1	97.31	12.2981
6	9	0.125	1	1	94	19.8717
7	10.2426	0.1095	α	0	90.48	14.1742
8	1.7574	0.1095	$-\alpha$	0	92.53	12.8013
9	3	0.125	-1	1	99	20.316
10	6	0.1095	0	0	95	11.731

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Evaluación de resultados experimentales

Para determinar los efectos de las variables pH_0 y j en EM (%) y CEE , la dependencia de esas variables fue analizada y modelada. Los resultados muestran que un modelo de segundo orden se empleó para obtener muy buena exactitud para el modelado y la optimización. Los modelos que describen la variación de las respuestas son dados por las Ecuaciones (4) y (5)

Factores codificados

$$EM(\%) = 94.8000 - 0.8236x_1 - 0.0069x_2 - 1.5775x_1x_2 - 1.3412x_1^2 + 2.5062x_2^2 \quad (4)$$

Factores no codificados

$$EM(\%) = 193.9130 + 5.2285X_1 - 2081.4720X_2 - 33.9247X_1X_2 - 0.1490X_1^2 + 1040.8418X_2^2$$

Factores codificados

$$CEE = 11.3705 + 0.3002x_1 + 4.1705x_2 - 0.3373x_1x_2 + 1.4662x_1^2 + 2.3175x_2^2 \quad (5)$$

Factores no codificados

$$CEE = 98.0710 - 1.0606X_1 - 1800.0090X_2 - 7.2543X_1X_2 + 0.1629X_1^2 + 9646.5920X_2^2$$

De los resultados de ANOVA, se tiene que los modelos de segundo orden encontrados fueron significativos porque tienen valores de probabilidad bajos [7], 0.0067 y 0.0049 para EM y CEE . Para indicar una señal adecuada para el modelo, precisiones mayores que 4 debe lograrse [8]. Para estos modelos probados, la relación de precisión fue 12.803 y 12.583, respectivamente. Además, la prueba F de falta de ajuste fue estadísticamente no significativo porque los valores de $Prob > F$ (0.2004 y 0.2659 para EM y CEE) fueron mayor a 0.005, lo que implica una correlación significativa del modelo entre las variables y respuestas. Además, los valores de R^2 fueron 0.9599 y 0.9658 para EM y CEE , lo que indica un buen ajuste del modelo [9].

La Figura 2 muestra las gráficas de paridad, se observa la idoneidad del modelo ya que hay una buena correlación entre los datos experimentales y los predichos para ambas respuestas, además los valores de los coeficientes de variación (C.V.) son bajos 0.93% y 8.41% para EM y CEE . Lo cual indica que los modelos cuadráticos aplicados son precisos y confiables [10].

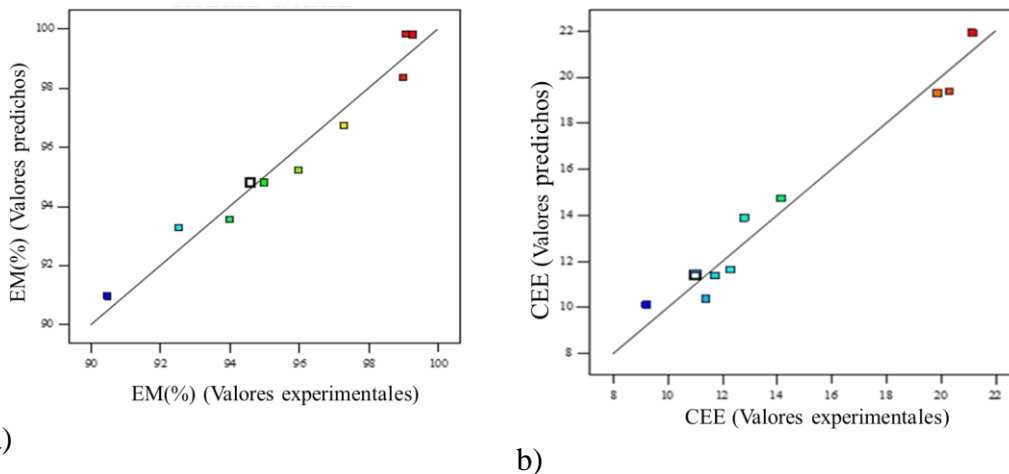


Figura 2. Correlación entre valores predichos y experimentales para las respuestas: a) *EM* y b) *CEE*.

Los coeficientes de los modelos cuadráticos indican el efecto relativo de los factores independientes en las respuestas. De acuerdo con los coeficientes de la Ecuación 4 se observa que la *EM* incrementa con pH_0 (X_1) y decrementa con j (X_2) mientras que un efecto negativo se presenta en la interacción entre las variables pH_0j (X_1X_2). Mientras que en la Ecuación 5 se observa que *CEE* disminuye con pH_0 (X_1) y j (X_2), en cuanto al valor del coeficiente del término de interacción (X_1X_2) es negativo, lo cual indica que es beneficio para *CEE*. Además, valores “Prob > F” menores que 0.05 indican que los términos del modelo son significantes. Para la *EM* X_1X_2 , X_1^2 y X_2^2 (p-valor de 0.0242, 0.0326 y 0.0029, respectivamente) son los términos que son estadísticamente significantes, mientras que para el *CEE* X_2 y X_2^2 (p-valor de 0.0006 y 0.0149, respectivamente) son los términos estadísticamente significantes, de acuerdo con estos valores se puede decir que para la *EM* tanto el pH_0 como j tienen efecto significativo, mientras que para *CEE* solo j .

3.2 Optimización de la *EM* y *CEE*.

La determinación de los parámetros óptimos de operación para la máxima mineralización de MET a un *CEE* mínimo se realizó con el software Design-Expert® V. 10. Al trabajar con una optimización paramétrica y multi-objetivo, es importante definir las restricciones de cada factor y respuesta, para alcanzar los objetivos propuestos, el software Design-Expert® permite 5 opciones de restricción: Maximizar, minimizar, fijar, en el intervalo e igual a. También, se debe proporcionar un límite mínimo y máximo para cada parámetro. Además, se asigna un peso particular a cada objetivo para ajustar la forma de su función particular de deseabilidad. Esto se

conoce como la importancia de cada objetivo y pueden ser modificados en relación con los demás. El valor para todos los objetivos es que son igualmente importantes y establecido como (+++), las restricciones aplicadas para alcanzar los objetivos propuestos son: *EM* se planteó trabajar en el intervalo de 90.48-99.29%; mientras que para el *CEE* se buscó su minimización, trabajando en el intervalo de 9.22-21.15 kWh g COT⁻¹. También, se planteó los límites de trabajo para los parámetros estudiados, pH₀ en intervalo de 3-9 y *j* en el intervalo 0.094-0.125 A cm⁻².

Los gráficos de superficie (Figura 3b, 4b) se obtienen graficando las Ecuaciones 4 y 5. Dichos gráficos nos permiten evaluar, desde un punto de vista cualitativo, el comportamiento de todo el sistema estudiado. Los gráficos de superficie 3D (Figura 3b, 4b) se trazaron variando dos parámetros (pH₀ y *j*). Estos gráficos fueron empleados para evaluar los efectos de la interacción entre los parámetros operativos. Esto indica que una variación de pH₀ en un *j* específico, ejerce un efecto importante sobre la eficiencia de mineralización (*EM*) en la región estudiada. La *EM* máxima fue de 97.41%, mientras que el *CEE* mínimo fue de 9.92 kWh g COT⁻¹. Estos resultados se obtuvieron a pH₀ de 7.05 y *j* de 0.094 A cm⁻², con una deseabilidad global de 86.09%. lo cual se observa en la Figura 5a), la Figura 5b) muestra la región de operación factible, la cual se obtuvo de acuerdo con las restricciones dadas y las respuestas para un tiempo de 5 h de electrolisis. El área en amarillo representa la región factible, mientras que la zona gris es la que no cumple las restricciones.

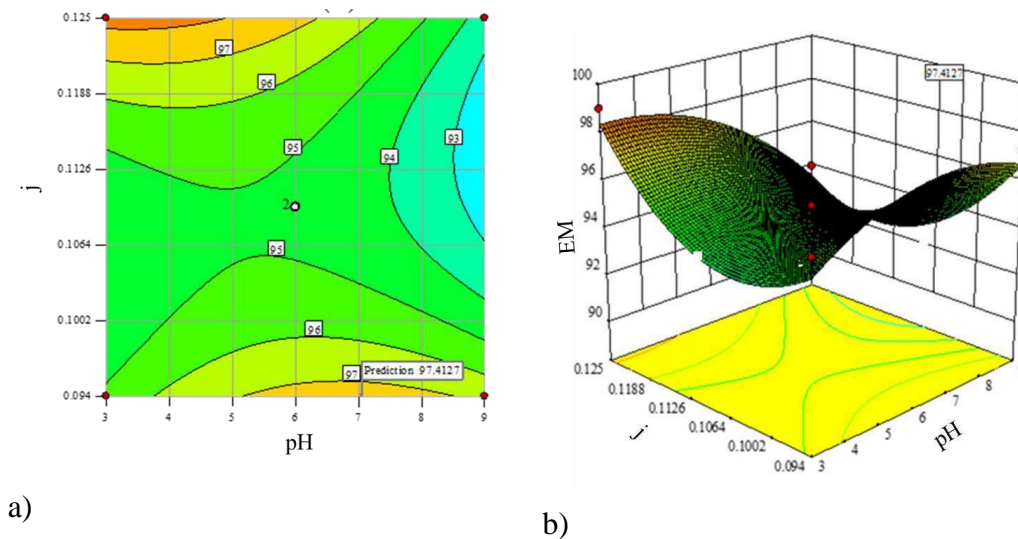


Figura 3. a) Gráfica de contorno y b) Gráfica de superficie de respuesta de *EM*.

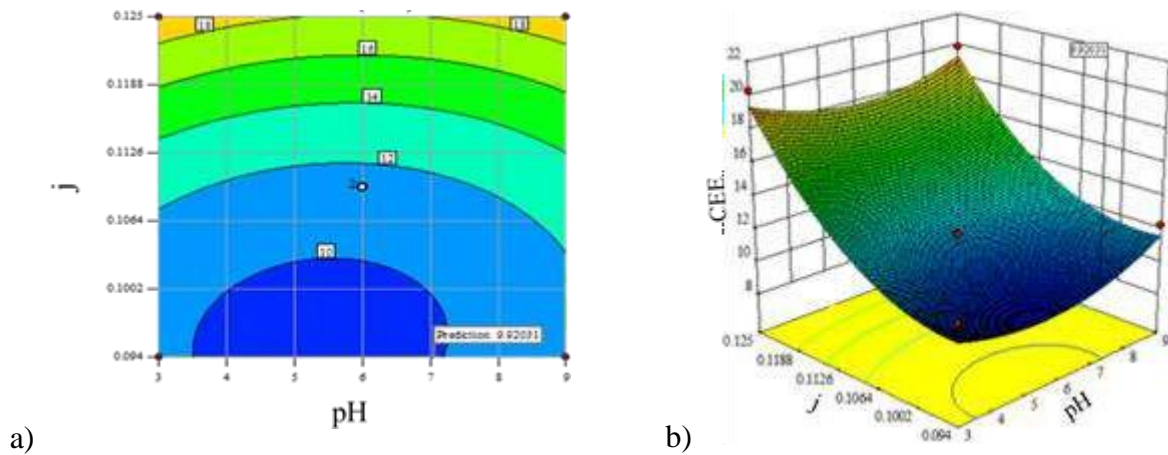


Figura 4. a) Gráfica de contorno y b) Gráfica de superficie de respuesta de CEE.

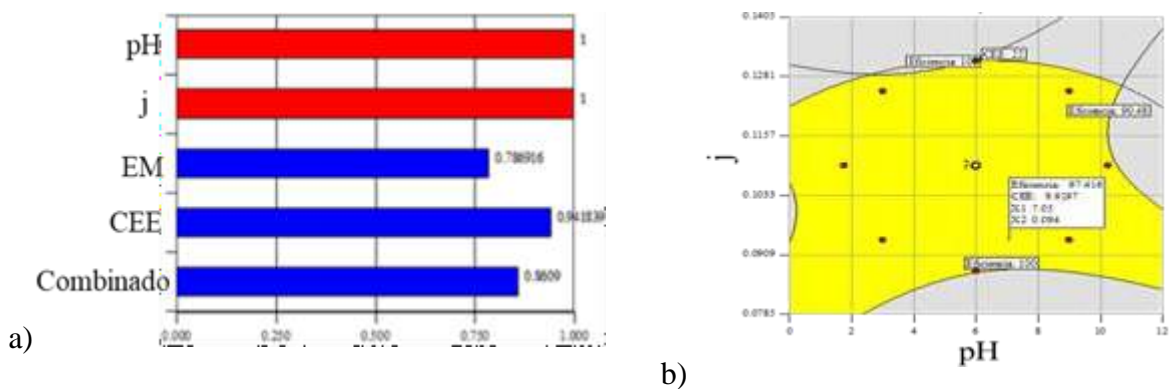


Figura 5. a) Grado de deseabilidad y b) Región óptima de operación

4. CONCLUSIONES

Se encontró que las condiciones óptimas para la de degradación del herbicida MET son: pH₀ de 7.05 y j de 0.094 A cm⁻², en estas condiciones se alcanzó la máxima mineralización y es del el 97.41%, mientras que el CEE mínimo fue de 9.91 kWh g COT⁻¹ con una deseabilidad de 0.8609. Por lo tanto, se concluye que el proceso se puede aplicar al tratamiento de aguas residuales contaminadas con MET

5. REFERENCIAS

[1] S. Sauvé, M. Desrosiers, *Chemistry Central Journal*, **8**, 1 (2014).
 [2] S. Kumar, S.Tandon, N. K. Sand, *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, **92**, 165, (2014).

- [3] Y. Samet, L. Agengui, R. Abdelhédi, *Chemical Engineering Journal*, **161**, 167 (2010).
- [4] J. Wei, X. Zhu, J. Ni, *Electrochim. Acta*, **56**, 5310, (2011).
- [5] I. Yahiaoui, F. Aissani-Benissad, F. Fourcade, A. Amrane, *Environ. Prog. Sustain. Energy*, **31**, 515 (2012)
- [6] E. Brillas, I. Sirés, M. A. Oturan, *Chem. Rev.* **109**, 6570 (2009).
- [7] M.H.Muhamad, S.R.S. Abdullah, A. B. Mohamad, R. Abdul Rahman, A. A. Hasan Kadhum, *J. Environ. Manag.*, **121**, 179 (2013).
- [8] S. Q. Aziz, H. A. Aziz, M. S. Yuso, M. J. K. Bashir, *J. Hazard. Mater.*, **189**, 404 (2011).
- [9] A. Regalado-Méndez, J. G. Báez-González, E. Peralta-Reyes, M. N. Trujillo-Tapia, *Technological Developments in Networking, Education and Automation*; p. 13, Ed. Springer Science and Business Media LLC: Philadelphia, PA. (2010).
- [10] N. Sivarajasekar, N. Mohanraj, S. Sivamani, J. Prakash Maran, I. G. Moorthy, K. Balasubramani, *Mater. Today Proc.*, **5**, 7264 (2018).

PRODUCCIÓN DE CORRIENTE EN UNA CELDA DE ELECTROLISIS MICROBIANA UTILIZANDO SULFAMETOXAZOL COMO SUSTRATO

P. García Sánchez¹, Y. Reyes -Vidal¹, J.A. Pérez-García¹, F.J. Bacame Valenzuela¹

¹Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), Parque Tecnológico Querétaro s/n, Sanfandiña, Pedro Escobedo, Querétaro C.P. 76703, México

E-mail: pgarcia@cideteq.mx

RESUMEN

La presencia de contaminantes emergentes en aguas es cada vez mayor especialmente los antibióticos, Existen reportes de microorganismos capaces de degradar fármacos como el sulfametoxazol (SMX). Las tecnologías electroquímicas microbianas (TEM) basan su funcionamiento en la transferencia de electrones entre microorganismos y electrodos a través de un fenómeno conocido como transferencia extracelular electrónica. De este modo, el presente trabajo propone las celdas de electrolisis microbianas, un tipo de TEM, para la degradación de sulfametoxazol, utilizando consorcios microbianos extraídos de lodos activados de una PTAR.

1186

Palabras Clave: Sistema bioelectroquímico, Contaminantes emergentes, Sulfametoxazol.

1. INTRODUCCIÓN

La presencia de contaminantes emergentes en aguas es cada vez mayor. Especialmente los antibióticos, debido a que pueden dar lugar a la aparición de bacterias resistentes y también afectar negativamente a los ecosistemas y a los seres vivos [1]. Los antibióticos empleados y el consumo indiscriminado de estos se ven reflejado en su presencia en plantas de tratamiento de agua residual (PTAR), acumulándose en sus lodos y entrando en contacto con microorganismos, dándoles la oportunidad de adaptarse a los contaminantes y favoreciendo así su resistencia. Existen numerosos estudios que demuestran la degradación de antibióticos, donde destacan aquellos que se encuentran acoplados a otros sistemas de degradación como los humedales, o sistemas de oxidación avanzada como la oxidación de fenton. Algunos estudios realizados con respecto a la presencia de los fármacos que predominan en el medio (matrices ambientales, pozos, ríos, PTAR, etc.) en México se han dado a conocer y han persistido, por ejemplo, en un estudio realizado por Reyes-Vidal et al., (2021), reportó en agua de PTAR se detectaron fármacos como cocaína, cafeína, carbamazepina, DEET, naproxeno, sulfametoxazol, benzoilecgonina y triclosán en un rango de concentraciones de 10 a 120 ng·L⁻¹. Se ha reportado que existen microorganismos capaces de degradar fármacos como el sulfametoxazol que es un compuesto de alto interés ya que es uno de los antibióticos más usados en la actualidad. Una evaluación del riesgo ecotoxicológico indica y evalúa el grado de peligrosidad que pueda estar asociado con la presencia de este compuesto o combinaciones de este puede estar influyendo negativamente sobre el medio ambiente y tener efectos adversos hacia la salud humana y animal, por ello la importancia de degradarlo [2]. Una alternativa prometedora para tal efecto son las tecnologías electroquímicas microbianas (TEM) [3]. Las TEM basan su funcionamiento en la transferencia de electrones entre microorganismos y electrodos a través de un fenómeno conocido como transferencia extracelular electrónica [4]. El sulfametoxazol, un antimicrobiano común, presentó rendimientos de degradación en celdas de combustible microbianas acopladas a electrofenton, mientras que en un proceso integrado de CCM–humedal/construido también lograron rendimientos óptimos, generando hasta 124.89 mW/m³ [5]. Cabe señalar que los sistemas en operación como CCM que no se acoplaron a otros procesos de degradación también obtuvieron buenos resultados [6]. Otras configuraciones también muestran resultados óptimos del uso de las CCM para la degradación de otros contaminantes y fármacos.

Se presentan datos del buen desempeño de los sistemas bioelectroquímicos en su configuración de Celdas de Electrolisis Microbiana para la remoción de diversos fármacos. Algunos antibióticos, como cloranfenicol, tetraciclina y sulfametoxazol, mostraron tasas de degradación del 99.9%, 95.6% y 93.5%, respectivamente [6].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Condiciones de cultivo

Para el preinoculo se utilizó un cultivo Luria Bertani (LB) en un matraz de 250 mL con un volumen de trabajo de 50 mL, con 1 mL de consorcio. Se dejó inocular en una incubadora en condiciones de 150 rpm a 30 °C en un tiempo de 24 hrs. Para poder inocular la celda de trabajo con un 1 mL de preinoculo y una composición de 20ppm de Sulfametoxazol.

2.1.2. Preparación de electrodos

Para la preparación de los electrodos se emplea un tratamiento para que sea conductor, pero no presente grupos funcionales en la superficie, que consiste en: Lavados mecánico en baño ultrasónico durante 1 hora en cloroformo puro, 1 hora en agua desionizada, secar en horno 30 min. a 100 °C Tratamiento y por último lavar con agua destilada.

2.1.3. Celda electroquímica

En este estudio se utilizó una celda de electrólisis microbiana, constituida por una celda de vidrio herméticamente sellada de 100 mL de capacidad. Como electrodo de trabajo se utilizó una superficie de malla de carbono bajo tratamiento ácido, con un área superficial de 1 cm². Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag|AgCl y un contraelectrodo de acero inoxidable. Como electrolito se utilizó buffer de fosfatos pH 7 suplementada con 1% de glucosa y además se añadieron 20 ppm de sulfametoxazol para obtener un volumen final de 75 ml en celda. Como inculo se utilizó un 1 ml de lodos obtenidos de un biodigestor de una PTAR. Para la caracterización electroquímica se empleó voltamperometría cíclica a una velocidad de 10 mV/s al inicio y al final de la electrólisis. Para establecer las condiciones de polarización se empleó

cronoamperometría de un solo paso y se impuso un voltaje de 0 V vs. Ag|AgCl durante 144 horas (6 días). La concentración del sulfametoxazol se midió mediante espectroscopía UV-Vis.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Colonización del electrodo de trabajo

En la Fig. 1a se puede observar un aumento de la corriente en el sistema inoculado con el consorcio, el cual se puede asociar a la colonización del electrodo bajo las condiciones de polarización. La inestabilidad de la biopelícula asociada al desprendimiento de esta de la superficie de trabajo se observa por las caídas abruptas de la corriente en la celda. El efecto de la colonización también es visible en la voltamperometría cíclica con el aumento del fondo capacitivo. Las señales de reducción, 1C y 2C (Fig. 1b), podrían estar asociados a productos de la fermentación que se quedaron adsorbidos en el electrodo.

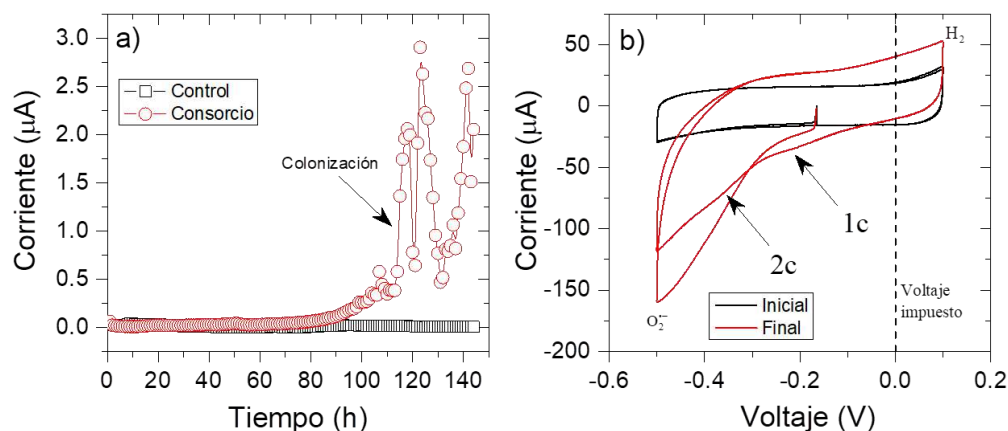


Figura 1. a) Cronoamperometría de un solo paso aplicada a un electrodo de malla de carbón a 0 V vs Ag|AgCl b) Voltamperometría cíclica al principio y al final de la electrolisis.

4. CONCLUSIONES

El voltaje del electrodo favoreció el crecimiento del consorcio microbiano así mismo se indujeron la producción de compuestos redox que quedaron adsorbidos en el electrodo, estas condiciones serán utilizadas para un estudio para la degradación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto No. 102967 denominado: “Estudio de la incidencia, persistencia y actividad microbiana en la degradación de los contaminantes emergentes en sistemas en tratamiento de agua residual doméstica en México” de la Convocatoria denominada “Ciencia de Frontera 2019”.

6. REFERENCIAS

- [1] He, H. (2017). “Coupling Electrochemical and Biological Methods for 17 α -Ethinylestradiol Removal from Water by Different Microorganisms”, *Journal of Hazardous Materials*, núm. 340, pp. 120-129.
- [2] Reyes-Vidal, Y., J. Bacame-Valenzuela, J. Pérez-García, A. Hernández Palomares y F. Espejel Ayala (2021). “Bio-Electrochemical Methods for the Recovery of Products from Wastewater”, en P. Shah Maulin et al. (eds.). *Wastewater Treatment - Cutting Edge Molecular Tools, Techniques and Applied Aspected*. EE.UU.: Elsevier, pp. 295-310.
- [3] Wu, D., F. Sun e Y. Zhou (2017). “Degradation of Chloramphenicol With Novel Metal Foam Electrodes in Bioelectrochemical Systems”, *Electrochimica Acta*, núm. 240, pp. 136-145.
- [4] Zhang, S., H. L. Song, X. L. Yang, K. Y. Yang y X. Y. Wang (2016). “Effect of Electrical Stimulation on the Fate of Sulfamethoxazole and Tetracycline with their Corresponding Resistance Genes in Three-Dimensional Biofilm-Electrode Reactors”, *Chemosphere*, núm. 164, pp. 113-119.
- [5] Wen, H., H. Zhu, B. Yan, Y. Xu y B. Shutes (2020). “Treatment of Typical Antibiotics in Constructed Wetlands Integrated with Microbial Fuel Cells: Roles of Plant and Circuit Operation Mode”, *Chemosphere*, núm. 250, 126252.
- [6] Wen, Q., Q. Wen, F. Kong, H. Zheng, J. Yin, D. Cao, Y. Ren y G. Wang (2011). “Simultaneous Processes of Electricity Generation and Ceftriaxone Sodium Degradation in an Air-Cathode Single Chamber Microbial Fuel Cell”, *Journal of Power Sources*, vol. 196, núm. 5, pp. 2567-2572.

ESTUDIO PARA LA CUANTIFICACIÓN DE Pb^{2+} y Cd^{2+} EN MUESTRAS ACUOSAS UTILIZANDO ELECTRODOS MODIFICADOS CON β -CICLODEXTRINA Y ACIDO P-CÚMARICO.

D.F. Santiago Luna, L. Galicia Luis, G. Valdés Ramírez*

Universidad Autónoma Metropolitana, Unidad Iztapalapa, Departamento de Química, Área de Electroquímica. Av. San Rafael Atlixco 108, Leyes de Reforma 1ra Secc, Iztapalapa, 09310 Ciudad de México, CDMX

E-mail: dianafsluna@gmail.com, gabrivra@gmail.com

RESUMEN

Este trabajo presenta la modificación, a partir de eelectropolimerización, del Electrodo Pasta de Carbono (CPE) con Ácido p-Cúmarico y β -Ciclodextrina para la detección de iones Pb^{2+} y Cd^{2+} en muestras acuosas. En condiciones idoneas, para cada sistema, los electrodos modificados presentan los siguientes limites de detección y cuantificación: (A) $CPE_{\beta CD}Pb^{2+}$ LOD=0.00038 mM y LOQ=0.00099 mM. (B) $CPE_{\beta CD}Cd^{2+}$ LOD=0.00026 mM y LOQ=0.00079 mM. (C) $CPE_{Ap-C}Pb^{2+}$ LOD=0.00040 mM y LOQ=0.00123 mM. (D) $CPE_{Ap-C}Cd^{2+}$ LOD=0.00051 mM y LOQ=0.00154 mM.

1191

Palabras Clave: Celda Electroquímica, Electrodo Pasta de Carbono, Ácido p-Cúmarico, β -Ciclodextrina, metales pesados (iones Cu^{2+} , iones Pb^{2+}).

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación hídrica, por metales pesados como Cd^{2+} y Pb^{2+} , a altas concentraciones son tóxicos para los seres humanos, estos iones metálicos además son bioacumulables y permanecen en el ambiente durante largos periodos de tiempo. El incremento de la concentración de estos metales en aguas se debe la contaminación puntual de origen industrial y minero, los cuales generan residuos que llegan a los ríos contaminando las aguas subterráneas; en zonas urbanizadas, las actividades antropogénicas favorecen la contaminación del ambiente, los contaminantes son removidos por la lluvia que arrastra de la atmosfera partículas y gases, los cuales, después de los efectos de precipitaciones pluviales son depositados en la superficie terrestre y manto acuífero [1-2].

En la ciudad de México como en otras urbes, la contaminación del aire por efecto de la industria y la actividad antropogénica, la presencia de contaminantes atmosféricos aumenta durante las épocas con poco viento. Durante el verano, los contaminantes son removidos del aire por efectos de los fenómenos pluviales, de tal forma que el agua de lluvia puede contener trazas de contaminantes entre los que se encuentran partículas de Pb^{2+} y Cd^{2+} . Por otra parte las zonas cercanas a comunidades localizadas en áreas minerastambién pueden tener el manto acuifero contaminado provocando daños en la salud humana. Para la detección y cuantificación de metales pesados como Cd^{2+} y Pb^{2+} , diversas técnicas como métodos espectrofotométricos y de absorción atómica son utilizados, la gran desventaja de estos métodos de detección son sus altos costos y volumen de las muestras que se requieren para realizar un análisis. Las técnicas electroquímicas como alternativa a diversos métodos de análisis, son ampliamente utilizados, una de estas técnicas es la voltametría de redisolución anódica, la cual es una técnica ampliamente utilizada para la detección y cuantificación de metales pesados, consiste en aplicar un potencial constante por un intervalo de tiempo durante el cual, los iones metálicos presentes en la muestra de análisis, se reduce sobre ele electrodo de trabajo depositandose sobre su superficie, posteriormente, se realiza un barrido de potencial en sentido anódico durante el cual el metal es oxidado al ión metálico observandose un incremento en la corriente formando un pico el cual se obtiene a

determinados potenciales dependiendo del analito en estudio. La corriente de pico obtenida es directamente proporcional a la concentración del analito en estudio.

En el presente trabajo se presenta un estudio para la detección de Pb^{2+} y Cd^{2+} en muestras acuosas (aguas pluviales en la ciudad de México y manto acuífero en zonas mineras en la zona de Tlalpujahua en el Estado de México), utilizando Electrodo de Pasta de Carbono (CPE) modificados con β -ciclodextrina (β -CD) y ácido p-cúmarico (Ap-C) como electrodos de trabajo ya la técnica de voltametría de redisolución anódica. Los electrodos CPE modificados con β -CD y Ap-C han sido reportados previamente para la detección de Pb^{2+} y Cd^{2+} [3, 4].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todo el procedimiento experimental se realiza utilizando una celda electroquímica convencional con un sistema de tres electrodos, como electrodo de trabajo se emplea un CPE modificado con β -CD o Ap-C, como contraelectrodo se utiliza una barra de grafito y como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de sulfatos saturado ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_{4\text{sat}}$).

La modificación de los electrodos se realiza en condiciones ácidas utilizando ácido perclórico como electrolito de soporte para la β -CD y ácido sulfúrico para el Ap-C. Las calibraciones para ambos metales así como la detección en muestras reales se realiza en presencia de HClO_4 , los experimentos se realizaron a presión atmosférica a temperatura ambiente .

2.1.2. Preparación de Electrodos

2.1.2.1 Electrodo pasta de carbono

La fabricación de los CPE se lleva a cabo mezclando polvo de grafito con nujol en proporción 1:1 en masa. El grafito funciona como fase conductora, mientras que el nujol es el aglutinante no conductor en la mezcla. Una vez obtenida la pasta, esta se introduce a un

tubo de PVC provisto de un contacto metálico para conectar con la celda electroquímica de potenciostato Epsilon.

2.1.2.2 Modificación de CPE con β -ciclodextrina

Se prepara 25 mL de una solución de β -ciclodextrina 0.01M en HClO₄ 1M. Posteriormente en la celda electroquímica se le coloca la solución de β -ciclodextrina y, aplicando la técnica de voltamperometría cíclica (VC) se realiza la electropolimerización de β -CD realizando 30 ciclos en el intervalo de potencial de -1300mV a 900mV a velocidad de barrido de 100 mV/s.

2.1.2.3 Modificación de CPE con ácido p-cumarico

En una celda electroquímica se adiciona una solución 2.5mM de ácido p-cumarico en H₂SO₄ 0.5M, la solución de ácido p-cumarico se prepara disolviendo primero el ácido en 100 μ L de etanol y posteriormente se adiciona H₂SO₄ (4990 μ L). Para realizar la electropolimerización del Ap-C se emplea VC, por 20 ciclos en el intervalo de -250 mV a 1150 mV a 100 mV/s.

2.1.2.4 Calibración de CPE modificado con β -ciclodextrina o ácido p-cumarico para iones Pb²⁺ y Cd²⁺

Para todas las curvas de calibraciones se emplea una celda electroquímica con HClO₄ 0.01M como electrolito de soporte. Las curvas de calibración para ambos metales se realizan en el intervalo de concentración de 1×10^{-5} M a 1×10^{-3} M.

Las curvas de calibración se obtiene con la técnica de de voltamperometría de redisolución anódica. Para Pb²⁺ el potencial de depósito es de -1.3V para los electrodos modificados con β -CD durante 30 s, el barrido de potencial para la redisolución anódica, se realiza en el intervalo de potencial es de -1.3 V a -0.6V. Para los electrodos modificados con Ap-C, el potencial de depósito es de -1.4V durante 30 s y la redisolución anódica se realiza en el intervalo de -1.4 V a -0.6 V. Ambos barridos de potencial se realiza a 0.1 V/s. Para el Cd²⁺ con ambos electrodos modificados, el potencial de depósito es de -1.4 V durante 30 s, el barrido de potencial se realiza de -1.4 V a -0.8V, para ambos casos la velocidad es de 0.1V/s.

2.2 Preparación de las muestras.

Las muestras de agua de lluvia y manto acuifero en zona minera fueron acidificadas con HClO_4 para tenerlas en condiciones similares a las de las curvas de calibración, posteriormente en la celda electroquímica, se adiciona la muestra de agua (pluvial o zona minera) y, utilizando los electrodos modificados CPE/ β -CD o CPE/Ap-C como electrodo de trabajo se realiza voltametría de redisolución anódica bajo las mismas condiciones de las curvas de calibración antes mencionadas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1, muestra los voltamperogramas obtenidos durante la modificación con β -CD (A) y con Ap-C (B). Para el electrodo modificado con β -CD, se observa el incremento en la corriente debido al crecimiento de poly- β -CD. Para la electropolimerización del A-pC, también se puede observar un incremento en las corrientes de oxidación y reducción, con aparición de 3 picos de oxidación y reducción a partir del segundo ciclo de la polimerización. La aparición de los nuevo pares redox se pueden atribuir a la oxido-reducción de nuevas especies redox de estructuras de quinona formadas. Asi mismo cada grafico muestra los voltamperogramas en HClO_4 antes y después de la modificación de los CPE en β -CD y A-pC respectivamente.

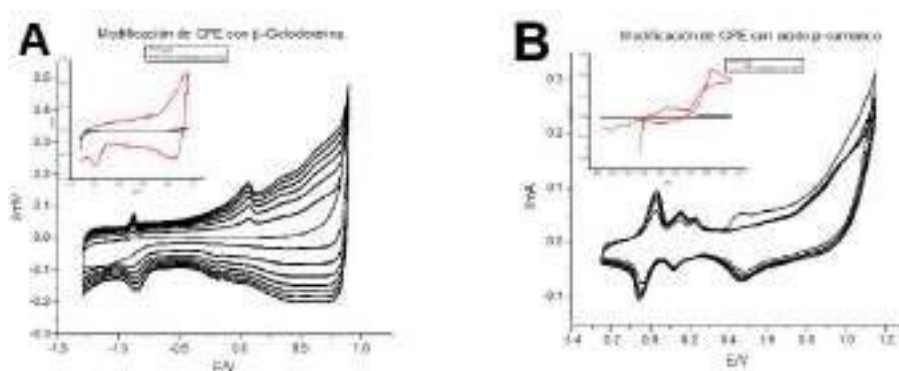


Figura 1. Voltamperometría cíclica para la modificación del CPE con β -ciclodextrina (A) y ácido p-Cumarico (B) con su respectiva voltametría cíclica antes y después de la modificación de los electrodos.

La figura 2, muestra las curvas de calibración para Pb^{2+} y Cd^{2+} con los dos sistemas de CPE modificados. En la Figura 2A, para el sistema $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}\text{Pb}^{2+}$, se observan dos zonas lineales,

una para concentraciones menores a 0.1 mM y otra para concentraciones mayores a 0.1 mM. Para el sistema $CPE_{\beta-CD}Cd^{2+}$ se observa una relación lineal entre corriente de pico y concentración para el intervalo de concentración estudiado, Figura 2B. Por otra parte para el sistema $CPE_{Ap-C}Pb^{2+}$ se obtiene una relación lineal en el intervalo de concentración estudiado, mientras que para el sistema $CPE_{Ap-C}Cd^{2+}$ se observan dos zonas con linealidades diferentes, una para concentraciones menores a 0.2 mM y otra para concentraciones mayores a 0.2 mM.

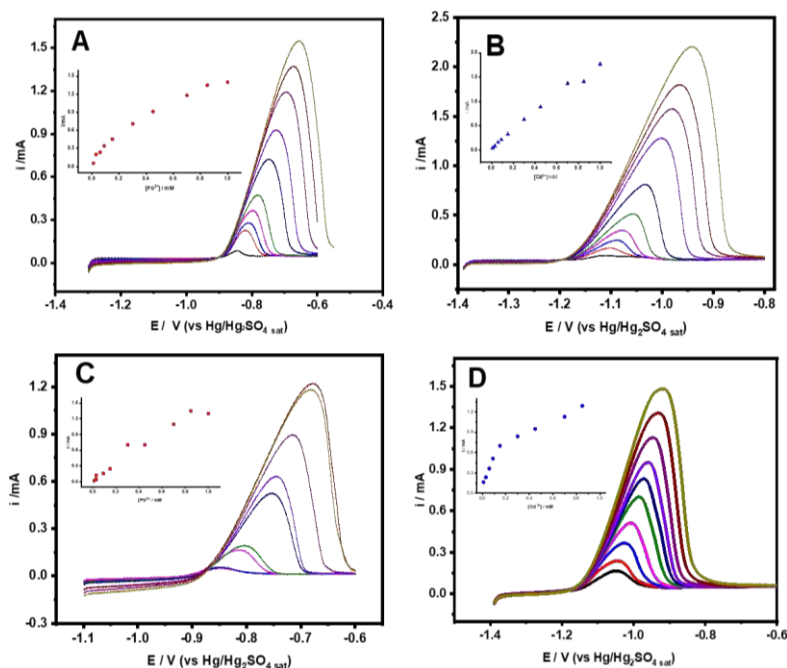


Figura 2. Voltamperogramas de redisolución anódica para la cuantificación de Pb^{2+} y Cd^{2+} . A) $CPE_{\beta-CD}Pb^{2+}$ B) $CPE_{\beta-CD}Cd^{2+}$ C) $CPE_{Ap-C}Pb^{2+}$ D) $CPE_{Ap-C}Cd^{2+}$.

La Figura 3, muestra los voltamperogramas de redisolucion anódica obtenidas para las muestras reales utilizando un sistema de $CPE_{\beta-CD}$, se analizaron muestras de agua provenientes de la Mina 2 estrellas, agua de lluvia de la ciudad de México y agua de la zona volcánica de Puebla, como puede observarse para todos los casos estudiados, no se observa ninguna señal para iones Pb^{2+} o Cd^{2+} , lo que nos indicaría que las muestras analizadas no están contaminadas por la presencia de estos iones metálicos. Cada muestra real fue analizada utilizando diferentes electrodos $CPE_{\beta-CD}$ preparados para el sistema, sin embargo en ninguno de los estudios se obtuvo una señal que muestre la presencia de iones metálicos. Para descartar la presencia de Pb^{2+} a

concentraciones menores a las estudiadas el electrodo $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$ fue calibrado en el intervalo de concentración de 1×10^{-6} a $1 \cdot 10^{-4}$ M para Pb^{2+} , obteniéndose una respuesta lineal de 0.991, Figura 4.

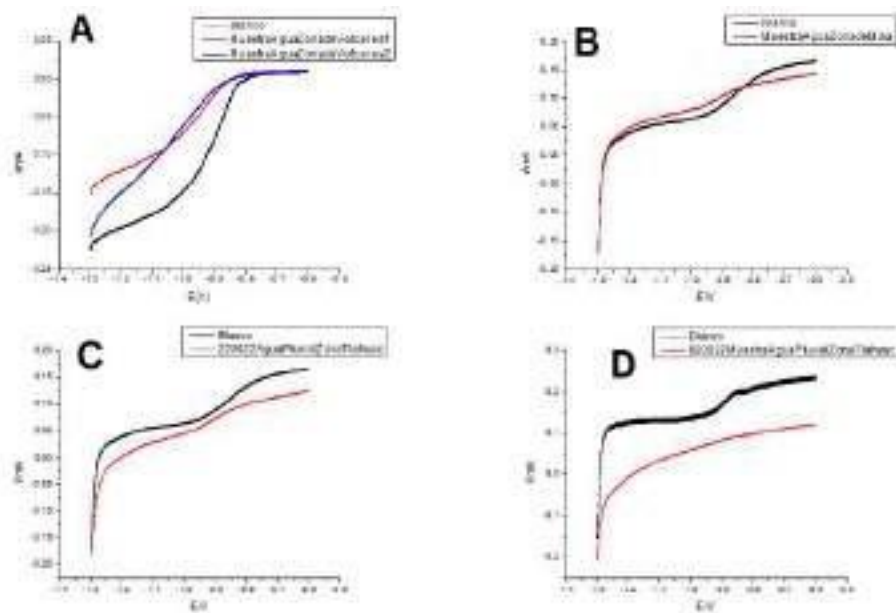


Figura 3. Voltamperogramas de redisolución anódica para la cuantificación de Pb^{2+} y Cd^{2+} en muestras reales. A) Zona volcanica de Puebla. B) Zona de la mina Dos Estrellas. C) Agua pluvial zona de Tlahuac 22 de junio de 2022. D) Agua pluvial zona de Tlahuac 02 agosto de 2022.

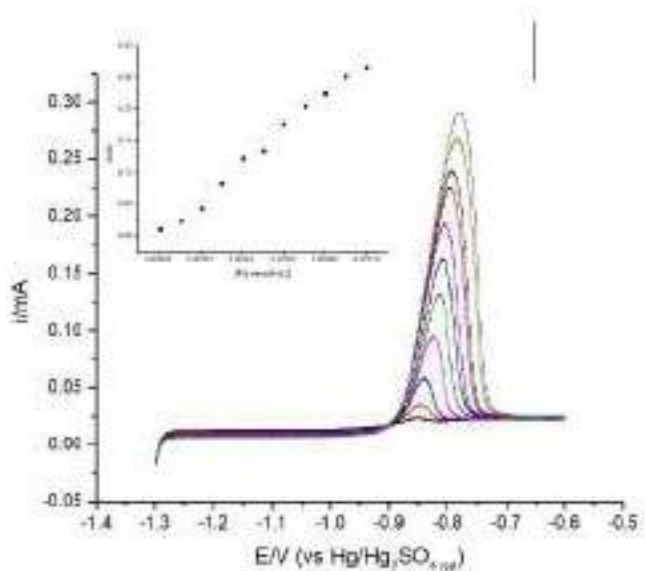


Figura 4. Voltamperogramas de redisolución anódica para la cuantificación de Pb^{2+} utilizando el $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}\text{Pb}^{2+}$ a concentraciones de $1 \times 10^{-6}\text{M}$ hasta $1 \times 10^{-4}\text{M}$.

Algunas interferencias que pudiera presentarse en el análisis realizado en las muestras de agua, son las posibles altas concentraciones de silicatos y materia orgánica para el caso del Cd^{2+} y alto contenido de materia orgánica para el caso de Pb^{2+} como menciona Lima y colaboradores [4].

Para confirmar o descartar los resultados obtenidos vía electroquímica, se realizara una doble digestión ácida para la eliminación de la materia orgánica que pudiese estar presente en las muestras, de igual forma se corroborará por el método de absorción atómica.

4. CONCLUSIONES

Las calibraciones obtenidas muestran resultados similares en LOD para ambos iones. El ensanchamiento de los picos para Pb^{2+} es menor con el sistema $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$, mientras para Cd^{2+} el mayor ensanchamiento de picos se presenta en el sistema $\text{CPE}_{\beta\text{-CD}}$. A pesar que en situaciones ideales los electrodos modificados son capaces de detectar iones Pb^{2+} y Cd^{2+} en muestras reales no, esto puede ser debido a que puede estar presente materia orgánica que interfiere con su detección, para esto será necesario utilizar métodos como una doble digestión ácida para la eliminación de la materia orgánica.

5. REFERENCIAS

- [1]. SE. Pabón; R. Benítez; R.A Sarrilla; JA Gallo. *Entre Ciencia e Ingeniería*. **14**, 9, (2020).
- [2]. M. Stella Gaitan. *Ministerio de Ambiente, Vivienda y Desarrollo Territorial*. (2004).
- [3]. G. Roa-Morales; T. Ramírez Silva; L. Galicia. *J solid State Electrochem*. **7**, 355, (2002).
- [4]. TM. Machadi Lima; PI. Soares; L. Aguiar do Nascimento; DL. Franco; AC. Pereira; LC. Ferreira *Microquímica*. **168**, 106406, (2021).

RECUPERACIÓN ELECTROQUÍMICA DE COBALTO MEDIANTE LIXIVIACIÓN DE BATERÍAS DE IONES DE LITIO DE DESECHO EMPLEANDO UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

K. Martínez Sánchez¹, J. Aldana González¹, M. G. Montes de Oca-Yemha¹, E. M. Arce Estrada²,
M. Romero Romo¹, M. Palomar Pardavé¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200 CDMX, MEXICO.

² Instituto Politécnico Nacional, ESIQIE, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y Materiales. UPALM Ed. 7, C.P. 07738 CDMX, MEXICO.

E-mail: jjag@azc.uam.mx

RESUMEN

El presente trabajo aborda el desarrollo de un proceso de reciclaje amigable con el medio ambiente para la recuperación de cobalto como producto de valor agregado a partir de baterías de iones de litio (LiBs) usadas, utilizando un solvente eutéctico profundo, DES, formado por cloruro de colina y urea, denominado reline. Se demostró que el rebase funciona como medio de lixiviación para extraer Co(II) de polvos catódicos de baterías usadas desmanteladas, obteniendo así, después del proceso de electrodeposición, una fase metálica sólida de Co sobre un electrodo de carbón vítreo. La caracterización electroquímica consistió en establecer los parámetros termodinámicos y cinéticos del proceso de nucleación y crecimiento de clústeres de cobalto metálico sobre carbón vítreo, que se determinaron utilizando modelos que involucran nucleación 3D y crecimiento controlado por difusión. Finalmente, se realizó una caracterización complementaria relevante de los depósitos formados mediante microscopía electrónica de barrido, espectroscopía de rayos X de energía dispersiva.

1199

Palabras Clave: Cobalto; DES, Baterías; Electroquímica; Litio.

1. INTRODUCCIÓN

El cobalto es un metal cuya demanda ha aumentado significativamente en los últimos años, ya que se utiliza como agente de aleación de superaleaciones, lo que da lugar a incrementos de su resistencia a altas temperaturas, otorgándoles además una adecuada integridad superficial en condiciones oxidantes. Asimismo, en aplicaciones igualmente importantes, es un excelente catalizador [1], aunque en términos consuntivos actuales, es fundamentalmente un elemento activo en las baterías recargables de iones de litio (LiBs). Estos están diseñados para servir solo durante un número limitado de ciclos antes de alcanzar la culminación de su vida útil. Como era de esperar, al igual que en el caso de sus ancestrales almacenes portátiles de energía, esta capacidad temporal como suministro de energía ha conducido a un inevitable problema ambiental, tanto por la consiguiente contaminación por sus residuos tóxicos como por el proceso de extracción-transformación. Ante ello y el incremento del consumo por parte de los sectores industrial, automotriz y de dispositivos electrónicos, debido a su alta capacidad de carga- descarga, su amplia disponibilidad y su inigualable combinación de alta densidad energética y potencia, es muy importante establecer metodologías renovadas que ayuden a limpiar los medios ambientales afectados y aprovechar este tipo de residuos. Una excelente alternativa es la recuperación electroquímica de metales a partir de dichos residuos de valor agregado [2]. En la búsqueda de medios de lixiviación más eficientes y menos contaminantes que los tradicionales, aquí se propone el uso de solventes eutécticos profundos (DES), los cuales presentan varias ventajas como su: biodegradabilidad, biocompatibilidad, su bajo precio, facilidad de preparación y seguridad general. Además, debido a su composición simple, son versátiles y relativamente económicos, por lo que son aptos para diversas aplicaciones industriales. Además, una característica muy importante de los DES es su capacidad para disolver óxidos metálicos [3], lo que los convierte en un medio ventajoso para llevar a cabo la lixiviación de especies oxidadas, como las que se encuentran en las pilas gastadas, por ejemplo, las alcalinas [4] y Ag_2O [5]. Por lo tanto, el objetivo de este trabajo es la electroobtención de cobalto metálico a partir de polvos catódicos de LiB agotados utilizando un disolvente eutéctico profundo formado por cloruro de colina y urea (reline) como medio electrolítico y de lixiviación.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El DES se obtuvo mezclando en un vaso de precipitado, cloruro de colina (ChCl) y urea en una proporción molar 1:2, a temperatura ambiente. La batería gastada se desmontó mecánicamente para obtener los polvos catódicos, y posteriormente se separaron los polvos catódicos, los cuales se secaron en estufa a 90°C durante 5 horas. Se usó Sigma-Aldrich CoCl₂ (99% de pureza) como sistema de control. Se preparó una solución 50 mM de Co(II) en 30 ml de relina a 70°C bajo agitación constante durante 5 horas. La lixiviación de los materiales activos del cátodo se llevó a cabo mezclando 3 g de polvo de cátodo y 30 ml de DES a 90 °C con agitación constante, con la ayuda de un recirculador LAUDA ajustado a 10 °C para evitar que el DES entre en interacciones atmosféricas no deseadas, durante 24 horas. Para los estudios de Voltamperometría Cíclica (CV) y Cronoamperometría (CA) se utilizó un electrodo de trabajo de carbón vítreo (GCE), un electrodo de cuasi-referencia (QRE) de alambre de plata de alta pureza y una celda convencional de tres electrodos, con un electrodo auxiliar (CE) de una barra de grafito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 6 muestra el voltamograma cíclico obtenido del polvo catódico de una batería gastada, lixiviado durante 24 horas a 70°C. Se observa un pico pronunciado en el rango de reducción a aproximadamente -1,1 V.11.12.

1201

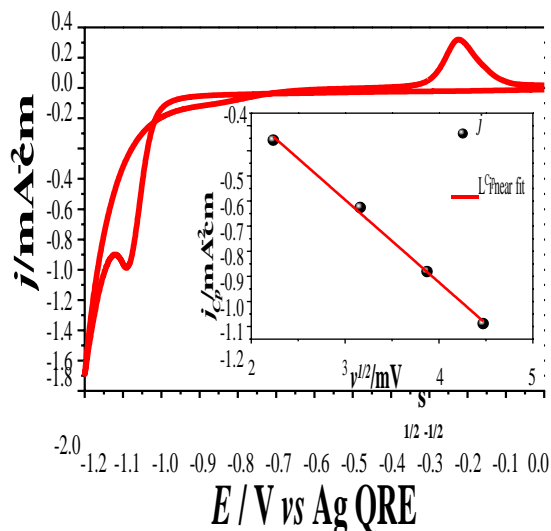


Figura 1. CV experimental registrado en el sistema: GCE/ lixiviado del polvo del cátodo durante 24 horas a 90 °C. La exploración de potencial se inició a 0,4 V en sentido negativo a 20 mVs⁻¹ y 70 °C.

Dado que para una tasa de barrido de potencial fijo, el j_{cp} de los CV y la concentración de Co(II) son directamente proporcionales, consulte la ecuación (1), los CV se registraron en diferentes tiempos de lixiviación y sus respectivos j_{cp} se encapsularon en función del tiempo, consulte la Figura 1. A partir de esta figura se puede estimar el tiempo en que se alcanza la mayor lixiviación del sistema. Además, la tasa de lixiviación se puede obtener como la derivada de j_{cp} con el tiempo, véase la ecuación (6). La figura 1 muestra que después de 24 horas de lixiviación se ha alcanzado la máxima solubilidad y la lixiviación es mínima, por lo que se eligió 24 horas como tiempo óptimo para la Co lixiviación en este sistema:

$$v_{Leach} = \frac{dj_{cp}}{dt} \quad (1)$$

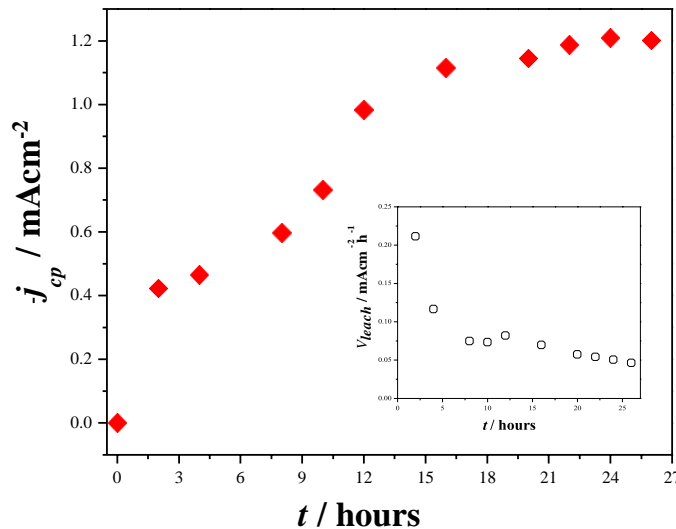


Figura 2. Densidad de corriente máxima del cátodo en función del tiempo de lixiviación. El recuadro representa la relación de la tasa de lixiviación con el tiempo transcurrido.

Para cuantificar la concentración de Co(II) presente en el lixiviado, voltamogramas de barrido lineal experimental, LSV; ver Figura 8a, se registraron a diferentes concentraciones de Co (II). De estas LSVs se obtuvo la curva de calibración reportada en la Figura 2b de acuerdo al valor de j_{cp} obtenido del CV registrado en el lixiviado después de 24 h (1.18 mAcm^{-2}), ver Figura 2, y la gráfica de calibración en la Figura 2b, es posible determinar que la concentración de Co(II) del lixiviado de LiBs agotado es de 23 mM.

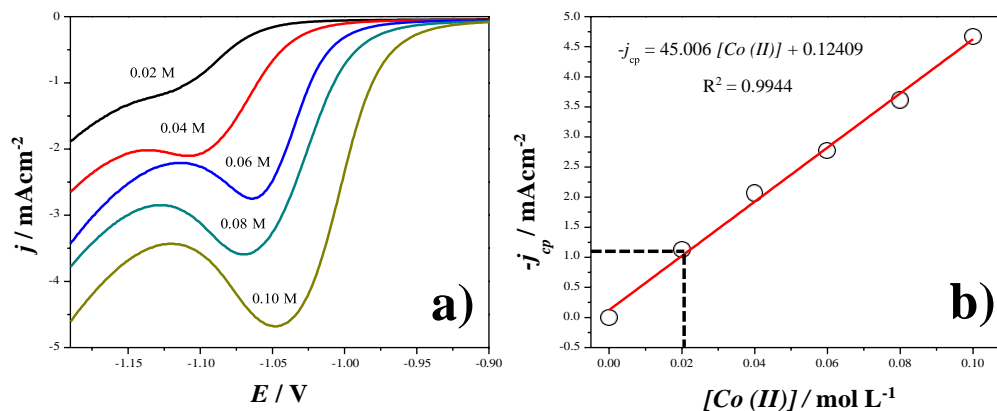


Figura 8. a) LSV experimental registrada en el sistema GCE/reline con diferente concentración de Co(II), indicada en la figura. En todos los casos la exploración de potencial se inició a $-0,9 \text{ V}$ en sentido negativo a 20 mVs^{-1} y $70 \text{ }^\circ\text{C}$. b) j_{cp} (puntos) de la LSV en a) en función de la concentración de Co(II). La línea roja y la ecuación corresponden a la regresión lineal de los datos experimentales.

Caracterización SEM, EDX y XPS de licores de lixiviación

En la Figura 10 se muestran las imágenes obtenidas de la electrodeposición de Co a -1.1 V , dicho depósito presenta una morfología irregular aplanada, aunque de tamaño más uniforme, similar a granos de arena. El EDX corrobora que la especie electrodepositada es Cobalto.

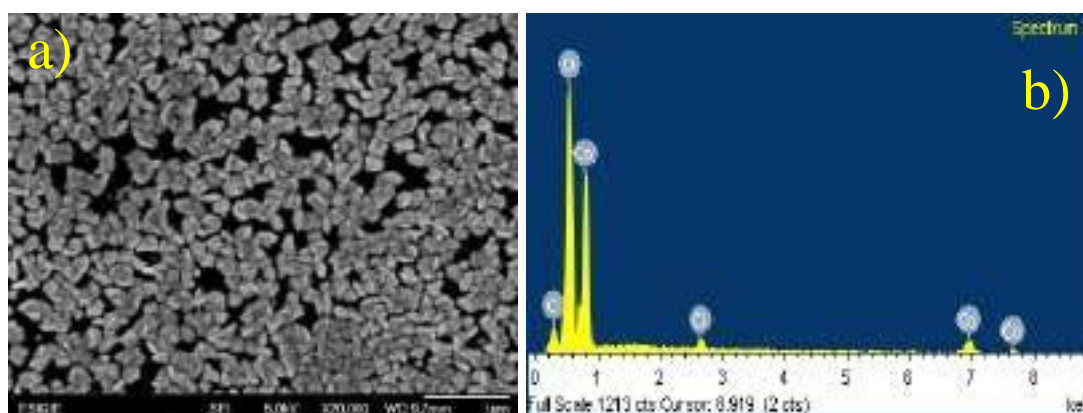


Figura 10. a) Imágenes SEM de electrones secundarios del GCE después de aplicar un potencial constante de -1.1 V durante 90 s en el sistema: GCE / lixiviado del polvo del cátodo durante 24 horas usando reline DES a $90 \text{ }^\circ\text{C}$. b) Espectro EDX de la superficie GCE en a).

4. CONCLUSIONES

El DES utilizado en esta campaña experimental es el medio adecuado para lixiviar Cobalto y electrodepositarlo a partir del lixiviado de los polvos catódicos de las baterías gastadas de Litio-Ion (LIB). Además, los análisis químicos cualitativos y cuantitativos de los electrodepósitos de Co demostraron que se formaron a partir del material que comprende los polvos catódicos. SEM, EDS y XPS permitieron establecer la presencia de Co en el GCE y que la cantidad de metal depositado del lixiviado se cuantificó mediante técnicas electroquímicas.

5. REFERENCIAS

[1] Akcil, A., Erust, C., Gahan, C.S., Ozgun, M., Sahin, M., Tuncuk, A., 2015. Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Waste Manag.* 45, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>

[2] Aldana-González, J., Sampayo-Garrido, A., Montes De Oca-Yemha, M.G., Sánchez, W., Ramírez-Silva, M.T., Arce-Estrada, E.M., Romero-Romo, M., Palomar-Pardavé, M., 2019. Electrochemical nucleation and growth of Mn and Mn-Zn alloy from leached liquors of spent alkaline batteries using a deep eutectic solvent. *J. Electrochem. Soc.* 166. <https://doi.org/10.1149/2.0761906jes>

[3] Klarstrom, D.L., 1993. Wrought cobalt-base superalloys. *J. Mater. Eng. Perform.* 2, 523–530. <https://doi.org/10.1007/BF02661736>

[4] Landa-Castro, M., Aldana-González, J., Montes de Oca-Yemha, M.G., Romero-Romo, M., Arce-Estrada, E.M., Palomar-Pardavé, M., 2020. Ni–Co alloy electrodeposition from the cathode powder of Ni-MH spent batteries leached with a deep eutectic solvent (reline). *J. Alloys Compd.* 830, 154650. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154650>

Sánchez-Ortiz, W., Aldana-González, J., Manh, T. Le, Romero-Romo, M., Mejía-Caballero, I., Ramírez-Silva, M.T., Arce-Estrada, E.M., Mugica-Álvarez, V., Palomar-Pardavé, M., 2021. A Deep Eutectic Solvent as Leaching Agent and Electrolytic Bath for Silver Recovery from Spent Silver Oxide Batteries. *J. Electrochem. Soc.* 168, 16508. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/abdb01>

ELECTRO-OXIDACIÓN CATALÍTICA DE UREA MEDIANTE LA FORMACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN Ni-Co EN DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

N. Sanchez-Piñon¹, J. Aldana-González¹, D. Hernández-Perez¹, E. M. Arce-Estrada²,
M. Romero-Romo¹, M. Palomar-Pardavé¹

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales,
Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CP 02200, CDMX, México.

² Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e
Industrias Extractivas, ESIQIE-IPN, UPALM Ed. /, CP 07638, CDMX, México

E-mail: *a12172000101@azc.uam.mx

RESUMEN

Se llevo a cabo la síntesis electroquímica de partículas metálicas de Ni y Co obtenidos a partir de la lixiviación de baterías de Ni-MH empleando como medio dos DES, el primero a base de cloruro de colina:urea (reline) y el segundo cloruro de colina:etilenglicol (ethaline), en una relación molar 1:2 a 70 °C durante 24 h. La electro-oxidación de urea se llevo a cabo sobre un electrodo de carbón vítreo modificado con los electrodepositos de la aleación Ni-Co, utilizando una solución de hidróxido de potasio (KOH) 1 M con solución de urea 0.33 M. Se encontró mediante la técnica de voltamperometría lineal que hay un aumento en la oxidación de urea aplicando el electrodo modificado con los metales de níquel y cobalto respecto al electrodo de carbón vítreo sin modificar en Reline.

1205

Palabras Clave: Reline, Ethaline, Electro-oxidación, Urea.

1. INTRODUCCIÓN

En la literatura se pueden encontrar diversos estudios a base de níquel, puesto que se consideran materiales de electrodo más activo, de fácil modificación, propiedades estables, reservas baratas y abundantes. Por lo tanto, resulta de sumo interés conocer de forma detallada el rendimiento de aquellas aleaciones obtenidas por técnicas electroquímicas. En particular, las aleaciones de Ni-Co electrodepositadas, han encontrado aplicaciones en el campo electrónico, magnético, eléctrico y médico [1].

La electrodeposición es la ruta más sencilla y económica para fabricar muestras de Ni-Co, es así como se ha determinado en diversas investigaciones que las propiedades de los electrodeósitos de Ni-Co dependen en gran medida del contenido de Co según el autor, este efecto es estudiado usando diferentes métodos, como lo es la espectroscopia de impedancia electroquímica, difracción de rayos X y estudios de microscopía electrónica de transmisión [2].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Elaboración de disolventes eutécticos profundos y sales precursoras

Los disolventes eutécticos profundos (DES) se elaboraron a una relación molar 1:2 de colina:urea y etilenglicol:urea. Las sales precursoras fueron a una concentración de 50 mM de la aleación níquel-cobalto.

2.2. Caracterización de electrodeósitos de Ni-Co

Los electrodeósitos obtenidos de la aleación Ni-Co fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) utilizando un SEM JEOL 7000 equipado con detector EDX (Oxford a 15 mm de distancia de trabajo y 15 kV).

2.3. Evaluación catalítica

Se llevo a cabo la evaluación de la actividad catalítica de los materiales electrodepositados, mediante voltamperometría cíclica y cronoamperometría. Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos. La evaluación de la oxidación de la Urea se estudió en 0.33 M de urea en un electrolito soporte de 1 M de KOH.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra el estudio de voltamperometría cíclica en una celda electroquímica de tres electrodos utilizando como electrodo de trabajo carbón vítreo de los electrolitos con una concentración molar 50mM de NiCl₂, CoCl₂ en una ventana de potencial de -1.25 a -0.8 V a una temperatura de 70°C en el DES Ethaline y en la figura 2 en DES Reline en una ventana de potencial de -1.25 a -0.6 V.

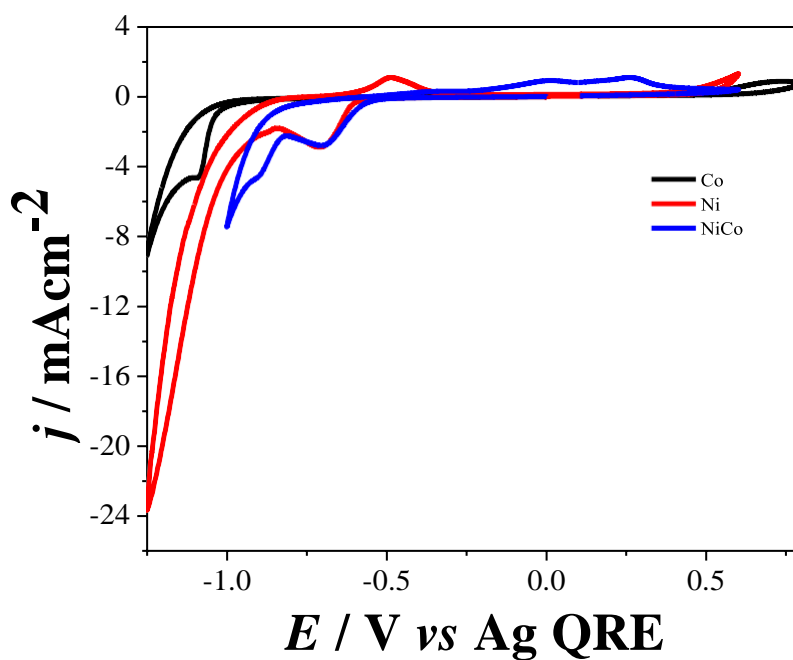


Figura 1. Comparativa del estudio de las curvas obtenidas mediante voltamperometría cíclica de los sistemas GC / Ni, Co y Ni-Co a una velocidad de barrido de 20 mV⁻¹ en Ethaline a 70°C.

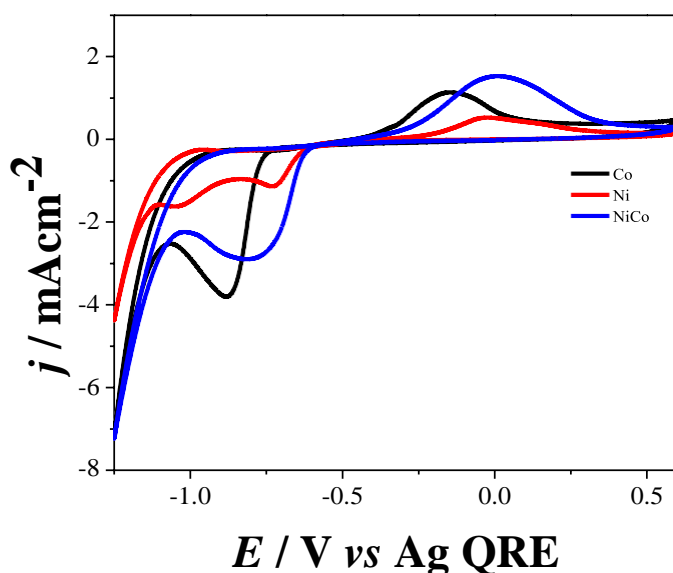


Figura 2. Comparativa del estudio de las curvas obtenidas mediante voltamperometría cíclica de los sistemas GC / Ni, Co y Ni-Co a una velocidad de barrido de 20 mV^{-1} en Reline a 70°C .

Una vez determinada el pico de reducción de cada sistema se seleccionó un potencial dentro de esta región para realizar los electrodepósitos mediante la técnica de cronoamperometría utilizando una celda electroquímica de tres electrodos: barra de grafito como contraelectrodo, un alambre de plata como cuasi referencia y uno de trabajo de carbón vítreo.

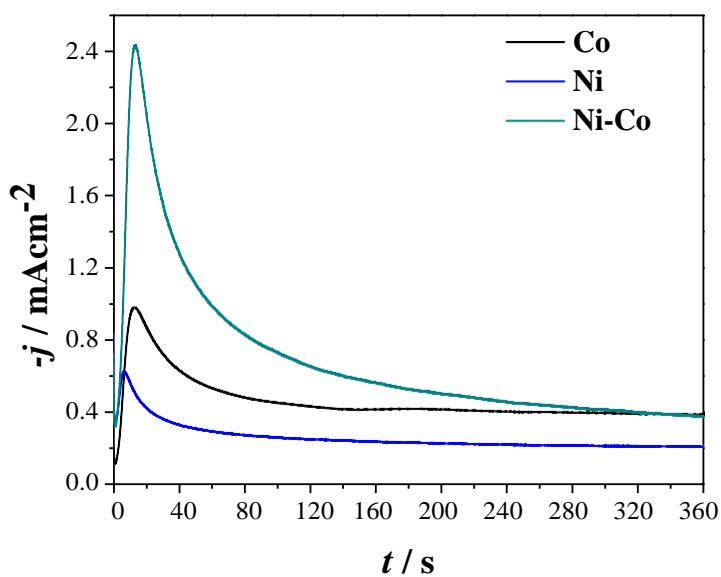


Figura 3. Comparativo de los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente para los sistemas GC / Ni, Co, Ni-Co en el DES a una temperatura de 70°C durante 360 segundos.

Para la electro-oxidación de urea se empleó una solución de hidróxido de potasio 1 M (KOH) y 0.33 M de urea en una celda de tres electrodos; barra de grafito como contraelectrodo, Ag/AgCl como referencia y el electro de carbón vítreo modificado con los metales. Usando el GC modificado con los diferentes metales y el GC sin modificar como se muestra en la figura 4, en una ventana de potencial de 0.3 a 0.8 V. El material que mostró una mayor oxidación de urea fue el GC modificado mediante electrodeposición de Ni-Co.

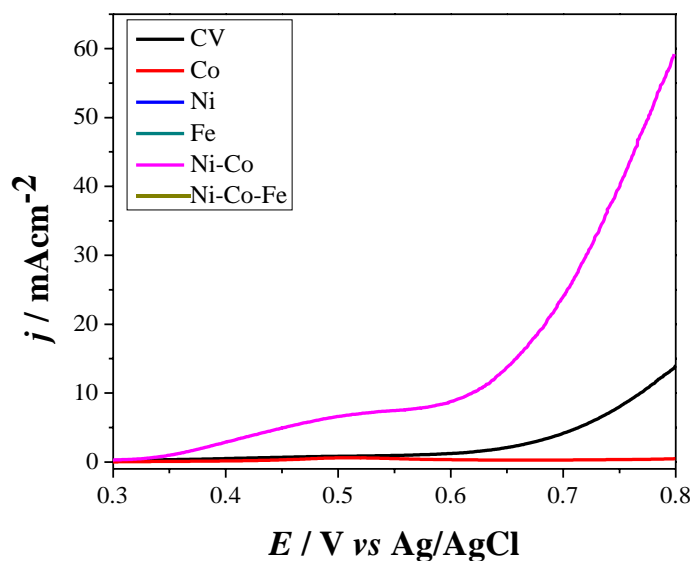


Figura 3. Comparativo del estudio de oxidación de urea mediante la técnica de voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} de los sistemas GC / CV, Co, Ni y Ni-Co en una solución con 1 M de KOH y 0.33 M de urea.

4. CONCLUSIONES

Se logró llevar a cabo la electro-oxidación de urea utilizando la aleación Ni-Co sobre GC y su comparación de mejor rendimiento en cada DES dando como resultado que el Reline es el mejor medio la recuperación de urea mediante la electrooxidación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al laboratorio interdisciplinario de electroquímica e ingeniería de materiales por el acceso a sus instalaciones para el desarrollo de este proyecto de

investigación, así mismo, agradecemos al Dr. Jorge Iván Aldana González y al Ingeniero metalúrgico David Hernández Pérez por su especial atención y transmisión de conocimientos.

6. REFERENCIAS

- [1] Lupi C., Dell'Era A., Pasquali M. (2009), Nickel–cobalt electrodeposited alloys for hydrogen evolution in alkaline media, *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 34, 2101-2106.
- [2] Zamani¹ M., Amadeh¹ A., Lari Baghal S. M. (2016), Effect of Co content on electrodeposition mechanism and mechanical properties of electrodeposited Ni–Co alloy, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 26, 484-491.

SÍNTESIS DE Pt/Ni SOBRE NEGROS DE CARBONO COMO ÁNODOS EN LA ROH EN MEDIO ALCALINO

E. C López Domínguez¹, C. Silva Carrillo¹, E. A Reynoso Soto¹, M. I. Salazar
Gatelum¹, R. M. Felix Navarro^{1*}

¹Centro de Graduados e Investigación, Tecnológico Nacional de México - Instituto Tecnológico
de Tijuana, C. P. 1166, 22000 Tijuana, BC, Mexico.

E-mail: eliacrisol.lod@gmail.com

RESUMEN

Se sintetizaron catalizadores bimetalicos de Pt-Ni soportados en negros de carbono de diferentes áreas superficiales. Los nanoamateriales se caracterizaron por medio de las técnicas: análisis termogravimétrico (TGA), espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP), microscopia electrónica de barrido (SEM) y por técnicas electroquímicas. Se estudiaron sus características electroquímicas y se utilizaron en la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio alcalino utilizando una estación con un electrodo de disco rotatorio en medio alcalino.

1211

Palabras Clave: Platino, Níquel, ROH, catalizadores.

1. INTRODUCCIÓN

La situación actual con respecto a la energía se deriva del incremento de la población mundial y el uso de combustible fósiles, esto ha provocado grandes problemas de contaminación en el medio ambiente lo que creo la necesidad de tener un sistema energético libre de emisiones.

Las celdas de combustible son dispositivos prometedores para la conversión de la energía química a energía eléctrica con una alta eficiencia termodinámica, convierten la energía química en energía eléctrica con una alta eficiencia termodinámica, ya que estas no se encuentran limitadas por el ciclo de Carnot. Las celdas de combustible son dispositivos análogos a las baterías convencionales, ambos poseen un polo positivo, un polo negativo y un electrolito, solo que a diferencia de las baterías que pueden proporcionar potencia por un tiempo antes de tener que ser reemplazadas o recargadas, las celdas de combustible seguirán proporcionando potencia en tanto se les suministre un combustible y un agente oxidante.

Existen diversos tipos de celdas de combustible, entre la que destacan: Celdas de metanol directo (DMFC), Celdas de electrolito de membrana de intercambio protónico (PEMFC) y las Celdas alcalinas (AFC). [1].

Los electrocatalizadores son materiales utilizados en las celdas de combustible, los metales como Pt, Pd, Ir etc. son los más utilizados debido a que presentan una alta actividad catalítica, una buena conductividad eléctrica, resistencia a la corrosión en diversas soluciones electrolíticas y son capaces de adsorber químicamente diversas sustancias de manera reversible. Estas propiedades los hacen muy atractivos para diversas aplicaciones, entre las que se encuentra su utilización en celdas de combustibles. Por otro lado, metales como Ni, Co, Fe y Cu, presentan densidades de corriente de intercambio de dos órdenes de magnitud más bajas, estos metales presentan energías de enlace M-H más bajas, lo cual es aprovechado en catalizadores bimetálicos para ayudar en la desorción de los productos, y por lo tanto, regenerar los sitios activos del catalizador. Los electrocatalizadores compuestos por dos metales a menudo presentan actividades y selectividades catalíticas superiores a la de los sistemas monometálicos. Hoy en día se emplean con éxito catalizadores bimetálicos en distintos procesos catalíticos. La reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio alcalino es más lenta comparada con la misma en medio ácido, pero presenta mayor estabilidad a los catalizadores a base de Pt, lo que permite el desarrollo de investigaciones de materiales catalíticos con excelente desempeño [2].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Una celda electroquímica de tres electrodos se utilizó para las mediciones y la caracterización electroquímica, la cual consistió en un electrodo de referencia de Hg/HgO, un contraelectrodo de platino y un electrodo de trabajo de carbón vítreo modificado. El electrolito utilizado fue una solución de KOH a concentración de 0.1 M o de 1.0 M.

2.1.2. Preparación de Electrodo

La preparación de los electrodos modificados para la evaluación de los materiales obtenidos se llevó a cabo a partir de una tinta base de etanol/ Nafion® al 5% y del material evaluado. La tinta catalítica se dispersó en un baño de ultrasonido por aproximadamente 5 min.

Para realizar los estudios de la reacción de oxidación de hidrogeno (ROH) esta tinta se modificó la superficie de un electrodo de disco rotatorio de carbón vítreo (EDRCV) de 5 mm de diámetro (0.1963 cm^2), previamente pulido con una suspensión de alúmina ($0.05 \mu\text{m}$) y lavados con agua desionizada; la superficie del EDRCV se modificó con 40 μL de la tinta adicionando 10 μL en 4 ocasiones, con tratamiento térmico en cada adición con el fin de obtener una película fina del material en la superficie del EDRCV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización a 16000 rpm de los electrocatalizadores sintetizados PtNi/C, PtNi/CV, PtNi/CB y NP PtNi/CB en medio alcalino. Las áreas superficiales de los soporte son diferentes, siendo el CB el que mostró una mayor área superficial. Es evidente que el material PtNi/CB. muestra una mayor densidad de corriente, además el $E_{1/2}$ está desplazada a valores menores. Cabe señalar que las proporciones de los metales Pt:Ni de los electrocatalizadores son muy similares entre los nanomateriales, aunque los sitios activos de PtNi se ve mejorado cuando se emplea el soporte CB.

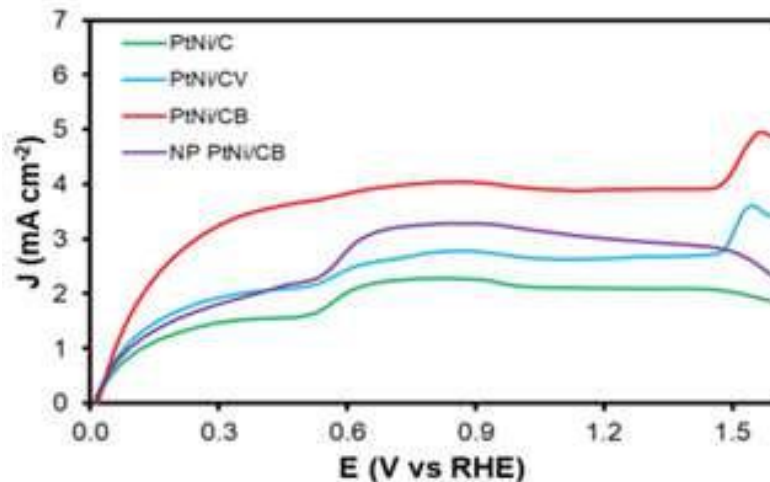


Figura 1. Voltamperogramas de barrido lineal a 1600 rpm para la ROH sobre electrocatalizadores Pt Ni/C, Pt Ni/CV, Pt Ni/CB y NPs Pt Ni/CB. Saturado con H₂ en KOH 0.1 M a 10 mV s⁻¹

Tabla 1. Parámetros electrocatalíticos de los nanomateriales PtNi sobre soportes de carbono para

Electrocatalizadores	J_{1V} (mA cm⁻²)	E_{1/2} (V vs RHE)
PtNi/C	2.13	0.136
PtNi/CV	2.68	0.125
PtNi/CB	3.95	0.121
NPs PtNi/CB	3.20	0.219

En la Figura 2 se muestran los termogramas de los soportes de carbono sin decorar y decorados con nanopartículas monometálicas y bimetálicas, la descomposición de los nanomateriales se llevó a cabo en 3 etapas. Para los materiales bimetálicos la primera etapa se lleva a cabo alrededor de los 160°C y 260°C, esta zona es atribuida a la descomposición de grupos funcionales (CHO, OH, etc.) en la superficie de los soportes de carbono. La segunda etapa de descomposición se encuentra entre los 380 °C y 450 °C atribuida a la descomposición de las especies carbonáceas. La tercera etapa se observa pronunciada entre los 480 °C a 620 °C, atribuida a la descomposición del material de carbono del que está constituido el soporte.

El material monometálico muestra las mismas tres zonas de descomposición del material bimetálico. Los materiales donde se utilizó CV y CB como soportes muestran un desplazamiento en las temperaturas de descomposición menores que el soporte de carbono sin modificar, la tendencia del material al emplearse la plantilla de Ni/CV muestra una tendencia similar. Se

observa que al agregar partículas monometálicas y bimetálicas a los soportes de carbono, las temperaturas iniciales de descomposición cambian significativamente, esto es atribuido a la adsorción de oxígeno activo en la superficie de un metal soportado cuando se realiza la decodificación, donde el metal superficial actúa como difusor de especies activas, acelerando la descomposición de los soportes de carbono.

Un incremento del residuo final es evidente al incorporar las diferentes concentraciones del metal en el decorado de nanopartículas de Ni y PtNi sobre la superficie de los distintos soportes de carbono.

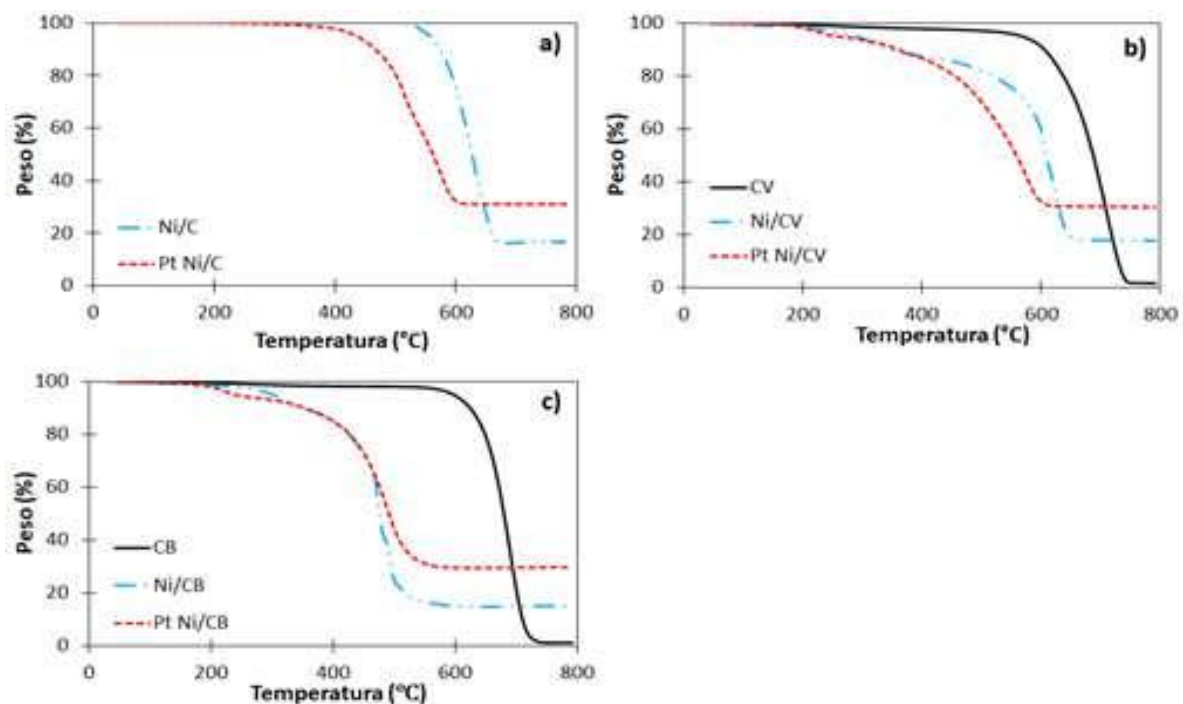


Figura 2. Análisis termogravimétrico de los materiales monometálicas (Ni) y bimetálicos (PtNi) soportados sobre diferentes carbonos Rampa 20 °C/min en atmosfera de aire.

Se realizó un análisis elemental por energía dispersa (EDS) de los nanomateriales bimetálicos para identificar los elementos que integran los nanomateriales. En la Figura 3 se observan las micrografías con el mapeo químico EDS de PtNi/C (a-d), PtNi/CV (e-h) y PtNi/CB (i-l). Los nanomateriales PtNi/CV y PtNi/CB evidencian que los elementos están recubriendo homogéneamente toda la superficie del soporte de carbono, aún y cuando el nanomaterial PtNi/CB tiene una menor proporción de Pt en comparación a PtNi/CV. En el caso de PtNi/C

muestra que Ni se encuentra una zona del material (según región que se tomó) mientras que la distribución de Pt es más homogénea.

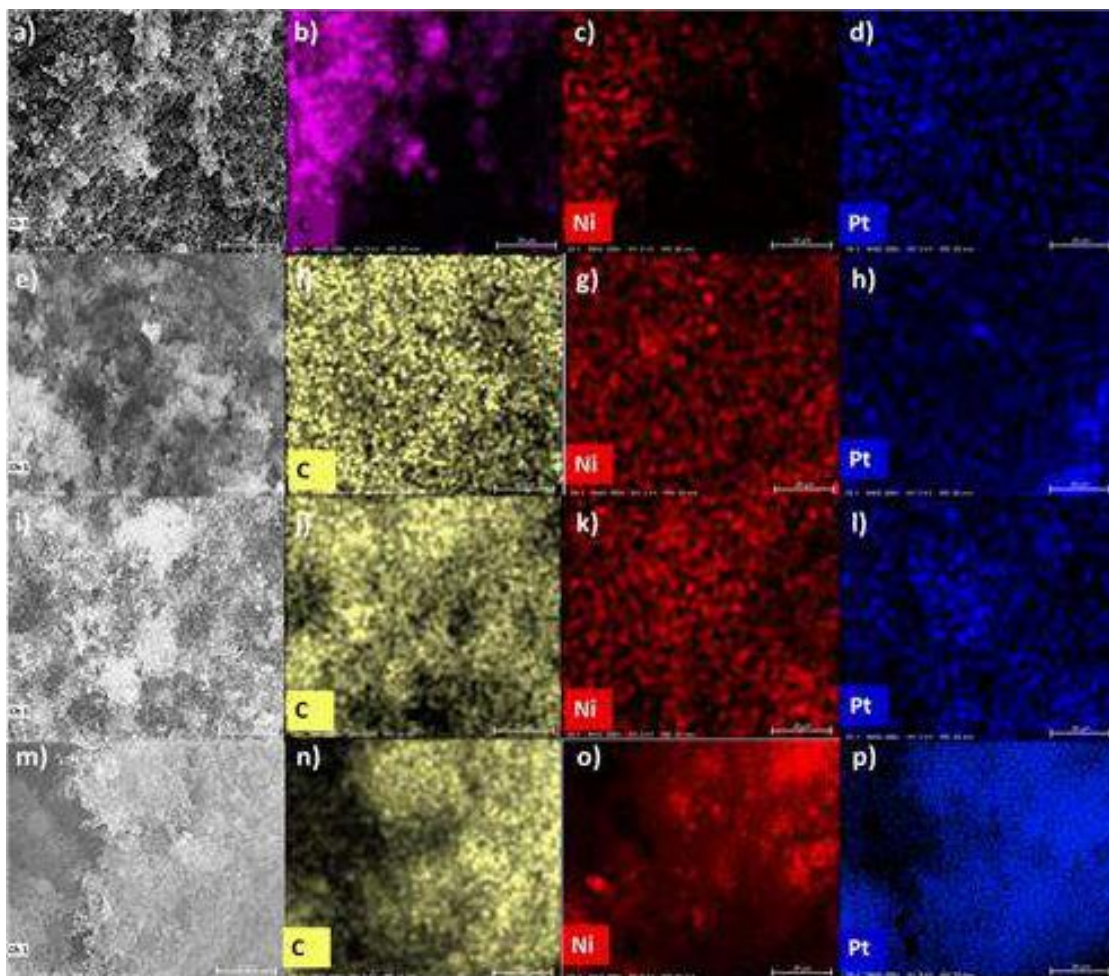


Figura 3. Micrografías SEM con mapeo químico EDS de (a-d) PtNi/C, (e-h) PtNi/CV, (i-l) PtNi/CB y (m-p) NP PtNi.

4. CONCLUSIONES

El electrocatalizador de PtNi/CB mostró parámetros electrocinéticos más favorables que los otros electrocatalizadores bimetalicos, obteniendo altas densidades de corriente y valores de $E_{1/2}$ bajos, por lo tanto para la ROH fue el electrocatalizador que mostró mejores resultados.

5. AGRADECIMIENTOS

Proyecto SENER-CONACYT 292862 por el financiamiento del proyecto.

Instituto Tecnològico de Tijuana por permitir la utilizaciòn de sus instalaciones para la realizaciòn del proyecto.

6. REFERENCIAS

- [1] X. Zheng, C. Shang, J. Yang, J. Wang, L. Wang., *Synthetic Metals*, **247**, 109 (2019).
- [2] W. Sheng, H. A. Gasteiger, Y. Shao-Horn, *Electrochemical Society*, **157**, 11 (2010).

REMOCIÓN DE CONTAMINANTES EMERGENTES (PROTECTORES SOLARES) A TRAVÉS DE ELECTROCOAGULACIÓN EMPLEANDO ELECTRODOS DE ZINC.

S. V. Ayala Bueno¹, P. Balderas Hernández^{1,2}, J. Ibáñez Cornejo³, G. Roa Morales^{1,2}

¹Universidad Autónoma del Estado de México UAEMéx, Toluca, México.

²Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable CCIQS, UAEMéx-UNAM, Carretera Toluca-Atlacomulco.

³Universidad Iberoamericana, Ciudad de México, México.

E-mail: ayalasabrina2901@gmail.com

RESUMEN

Los contaminantes emergentes han llamado la atención en los últimos años, se ha hecho evidente el grado de contaminación que generan como producto de su acumulación. Los protectores solares son contaminantes emergentes que requieren estudiarse con mayor profundidad. La protección solar ha adquirido importancia, además de que diversos productos para el cuidado personal incluyen esta característica, limitando así la elección del consumidor. Se tratan de emulsiones aceite-agua o agua-aceite y existe una amplia variedad de estos productos para adaptarse a las necesidades personales del comprador. La propuesta de métodos electroquímicos para su tratamiento y remoción puede ser una de las mejores alternativas no solo en el caso de los protectores solares sino de otros contaminantes emergentes.

1218

Palabras Clave: Electrocoagulación, Protectores solares, Contaminantes Emergentes, Electroodos de Zinc.

1. INTRODUCCIÓN

Los protectores solares tienen una composición química compleja y contienen hasta un 30 % de sustancias que proporcionan protección solar. [1] Son ampliamente usados por sus propiedades protectoras que podrían prevenir 8 de cada 10 casos de melanoma. [2] Las consecuencias que implica su uso, para la biota marina son diversas; alterando los ciclos biogeoquímicos, aumentando la abundancia viral del bacterio-plancton marino y blanqueamiento de corales, llegando a tener consecuencias similares a las que producen algunos metales. Los estudios que hasta ahora se han llevado a cabo necesitan evaluar las consecuencias en distintos cuerpos de agua e integrar los conocimientos que se adquieran. [3] Los artículos publicados más recientes se han enfocado principalmente en la detección de estos compuestos y en el alcance de contaminación que puedan tener.

La investigación de protectores solares presenta algunas dificultades, muchas técnicas de análisis pueden ser destructivas para la muestra. La espectroscopia infrarroja ha demostrado ser efectiva para la caracterización no destructiva de protectores solares. Los resultados que se han observado permiten que se le considere un modelo fiable. La falta de información de estos compuestos en una base de datos es ahora lo que se interpone para completar estos estudios. [4]

Existen diferentes procesos de oxidación avanzada (POA). Son recursos tecnológicos ampliamente utilizados para el tratamiento de aguas, capaces de generar alteraciones significativas en las estructuras químicas. Cuyo principal atractivo es su capacidad para llevarse a cabo a condiciones de temperatura y presión cercanas a las ambientales, y otra ventaja que no debería pasar desapercibida es la generación del radical hidroxilo en estos métodos de tratamiento. El método de tratamiento utilizado en la presente investigación es la electrocoagulación (EC), llevada a cabo con electrodos de Zinc. La electrocoagulación es un proceso electroquímico en el que se agrupa materia coloidal a partir de la disolución de un ánodo. Como resultado de este proceso se obtienen hidróxidos insolubles que retienen contaminantes.

Una ventaja de este proceso electroquímico comparado con el proceso tradicional de coagulación es el incremento de pH que se genera en el área cercana al cátodo y que favorece la precipitación de iones metálicos. La efectividad del tratamiento de electrocoagulación se puede medir a través de la turbidez al ser una medida indirecta de la concentración de coloides. Al transformarse la materia coloidal en materia particulada la turbidez disminuye, así como la dispersión de luz [5].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en un reactor Batch convencional de vidrio con capacidad de 1000 mL. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando protectores solares de grado comercial, agua corriente y electrolito soporte de grado reactivo analítico. Todos los experimentos fueron realizados a presión y temperatura atmosférica.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de zinc a un centímetro de distancia. La superficie de trabajo de los microelectrodos se pulió mecánicamente utilizando lijas de dos grosores diferentes.

Como soluciones de trabajo se preparó una mezcla de agua corriente, 0.1 g de protector solar y electrolito soporte a 0.01M con 1.733g de fosfato de potasio dibásico.

1220

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se evaluó la eficiencia del proceso a diferentes concentraciones de electrolito soporte, siendo la más efectiva a 0.01M. En un reactor Batch se llevó a cabo la reacción de electrocoagulación durante una hora con agitación para dos protectores solares comerciales con Factor de Protección Solar (FPS) de 50: Banana Boat y Nivea a las mismas condiciones dándole seguimiento a las variaciones de pH y a los valores de corriente eléctrica a lo largo del proceso de EC. Con los valores mostrados en la tabla I y II. Donde se puede observar como poco a poco el pH va aumentando, el cual podría favorecer la reacción. La corriente eléctrica por su parte presenta diferentes fluctuaciones, aunque tiene la tendencia de disminuir su valor.

Tabla I. Valores de pH y conductividad eléctrica durante el proceso de EC

Tiempo de tratamiento (min)	pH		Conductividad eléctrica (mS/cm)	
	Banana Boat	Nivea	Banana Boat	Nivea
0	8.49	8.84	3.41	1.760
15	11	9.07	3.39	1.697
30	11.54	9.32	3.05	1.815
45	11.78	9.38	3.10	2.001
60	11.97	9.46	3.0	2.228

Los valores de pH son indicadores de la eficiencia del proceso y se evalúan en función del tiempo como muestra la Figura 1.

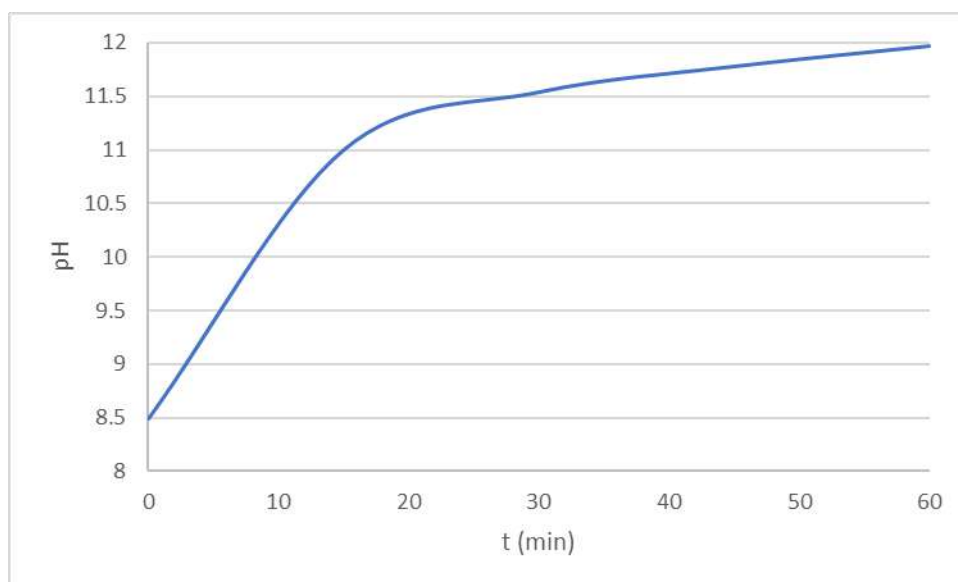


Figura 1. Gráfica de pH vs tiempo de variaciones durante el proceso de EC del protector solar Banana Boat.

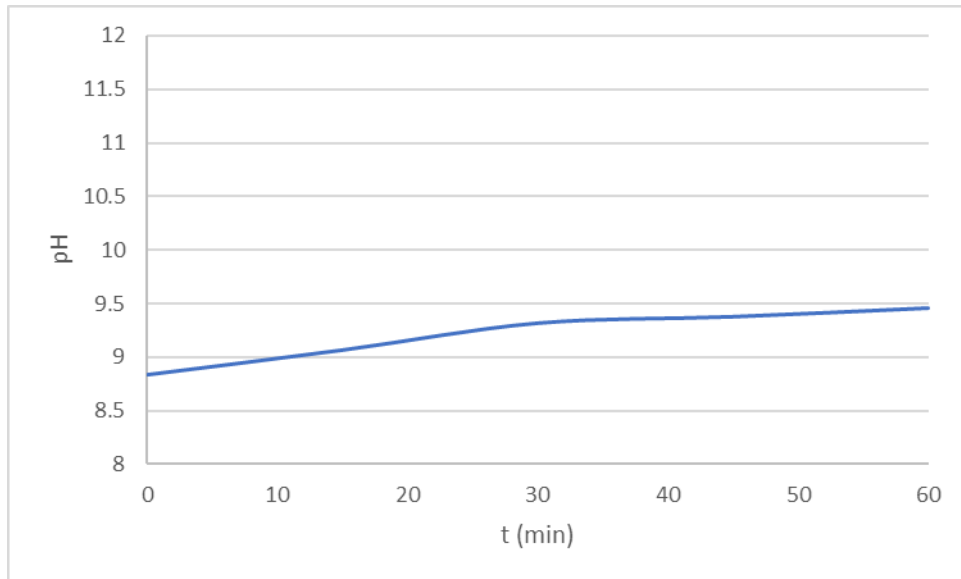


Figura 2. Gráfica de pH vs tiempo de variaciones durante el proceso de EC del protector solar Nivea.

Tabla II. Valores de corriente eléctrica durante el proceso de EC

Tiempo de tratamiento (min)	Corriente eléctrica (A)	
	Banana Boat	Nivea
0	0.89	0.92
15	1.0	0.83
30	0.85	0.74
45	0.78	0.53
60	0.65	0.47

Para poder identificar las especies químicas que resultaban después del proceso de electrocoagulación, se sacó el Espectro de Infrarrojo de los lodos resultantes (el de la superficie y el sedimento) de ambos protectores solares. En la figura 3 se puede observar el Espectro del protector solar Nivea y en la figura 4 el de Banana Boat.

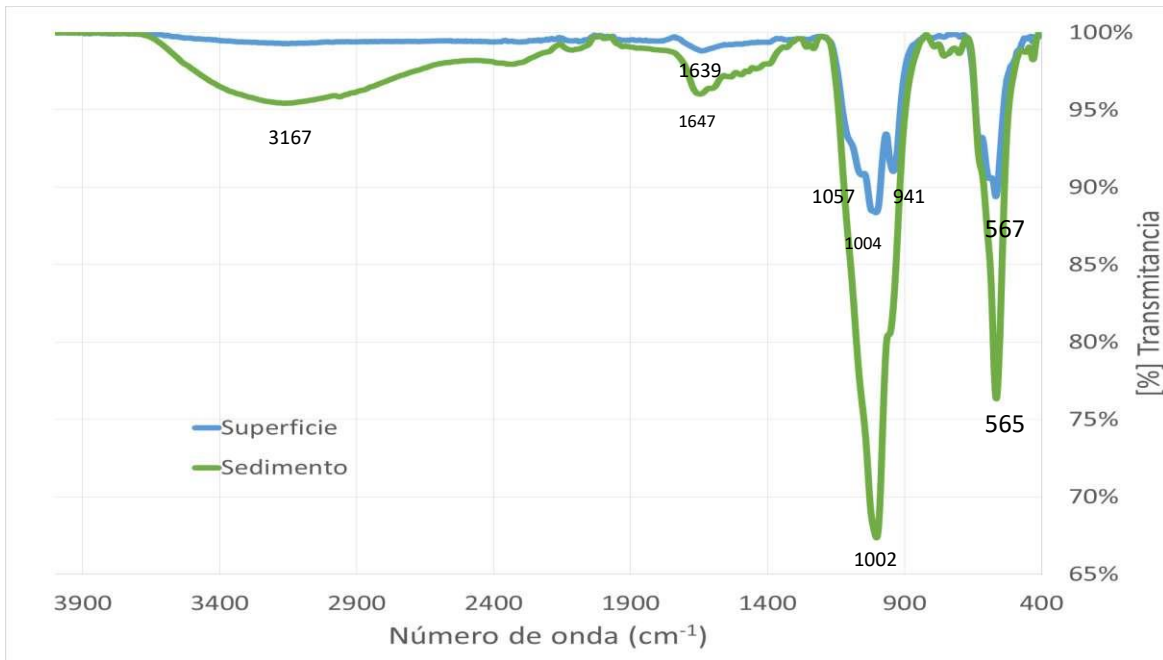


Figura 3. Espectro IR del protector solar Nivea de los lodos residuales resultantes del proceso de EC.

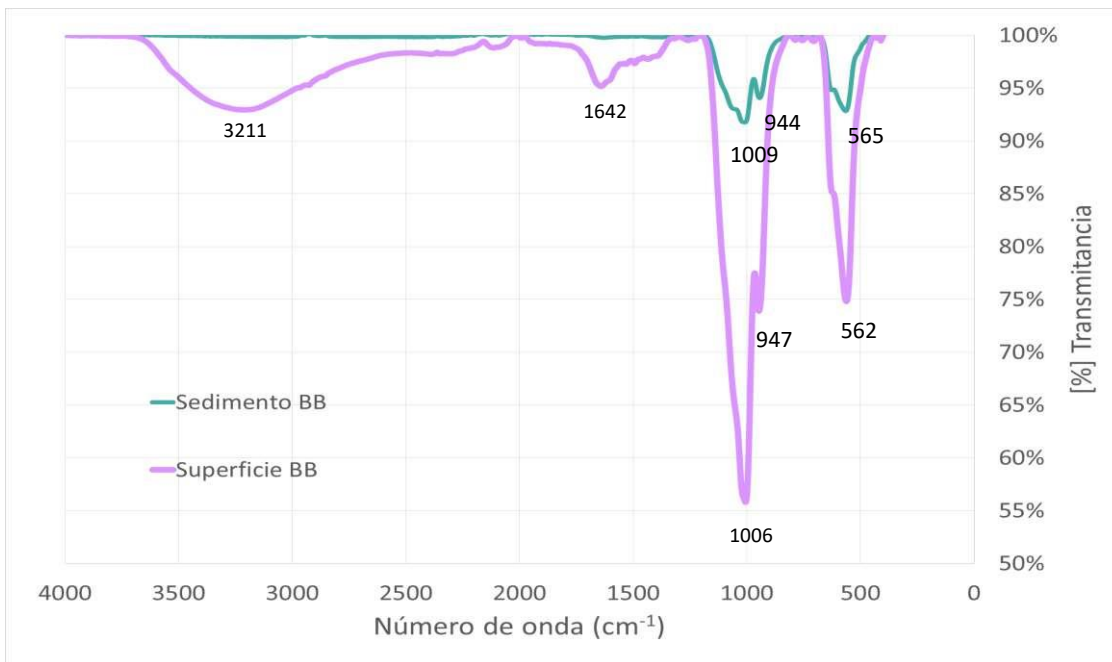


Figura 4. Espectro IR del protector solar Banana Boat de los lodos residuales resultantes del proceso de EC.

En las Figuras 3 y 4 se observa la presencia de distintas especies químicas. En el rango de 3000 a 3500 cm^{-1} se encuentra un grupo hidroxilo cuya presencia puede explicarse debido al contenido de alcohol o a la humedad del protector solar. Alrededor de 1600 cm^{-1} se observa el ciclohexano presente en el compuesto y en la región de 1300 a 1000 cm^{-1} el ácido carboxílico.

Se realizaron las pruebas de Demanda Química de Oxígeno (DQO) para asegurar que la degradación se haya llevado a cabo con éxito, empezando con un valor de 150 ppm y a los 15 minutos ya no era detectable con la sensibilidad del método, lo cual es un indicador del cumplimiento para la disminución de la carga orgánica. La degradación se puede observar también gracias a la lectura de las muestras en el espectro UV-Visible como se puede observar en las Figuras 5 y 6. Donde se puede observar cómo disminuye la absorbancia en función del tiempo.

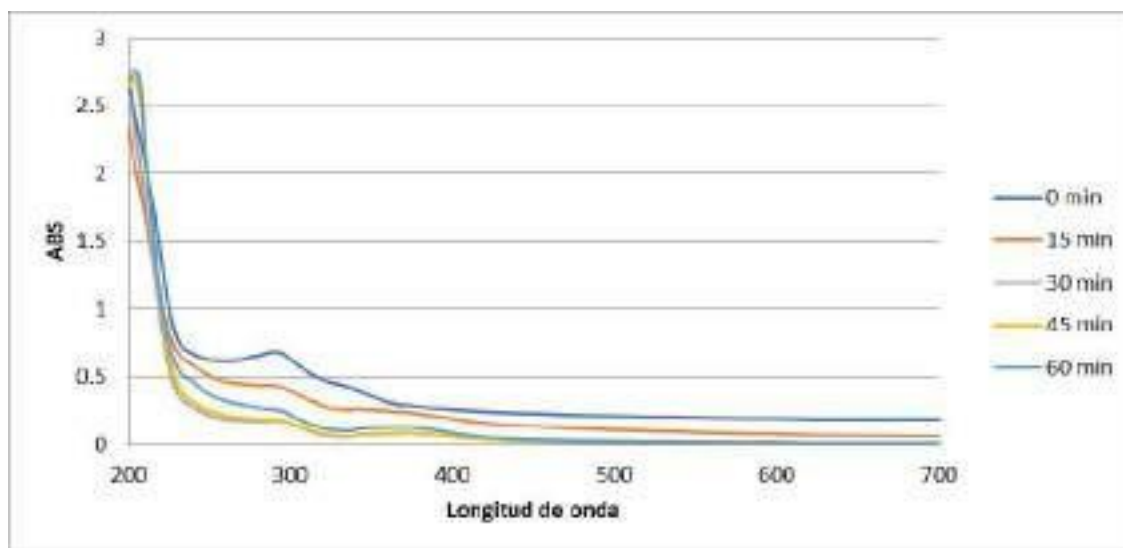


Figura 5. Espectro UV-Vis del protector solar Banana Boat de muestras tomadas durante el proceso de EC.

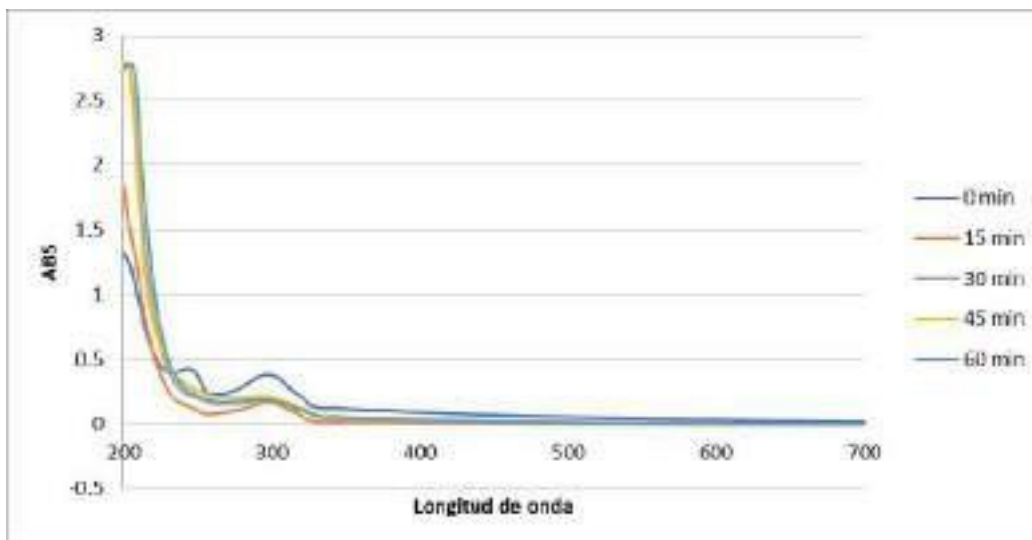


Figura 6. Espectro UV-Vis del protector solar Nivea de muestras tomadas durante el proceso de EC.

4. CONCLUSIONES

La degradación de los contaminantes se ha podido observar de manera satisfactoria gracias al sistema de electrocoagulación, lo cual es evidente incluso en los primeros quince minutos de aplicación del proceso a simple vista. Unos minutos después de haber pasado corriente eléctrica por los electrodos se observa un cambio significativo en la apariencia del agua y esto se ve claramente reflejado en los análisis químicos, como son las pruebas de DQO y la lectura en espectro UV-Vis.

El método de EC puede ser por lo tanto un paso efectivo para acoplar en los trenes de tratamiento que ayudarían a degradar no solo protectores solares sino otros tipos de contaminantes emergentes. El incremento de pH es otro de los factores que intervienen para incrementar la capacidad de degradación del sistema.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado al becario para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 1146927.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Pawlowski, and M. Petersen-Thiery. Sustainable Sunscreens: A Challenge Between Performance, Animal Testing Ban, and Human and Environmental Safety. *The Handbook of Environmental Chemistry*. (2020)
- [2] M. Sukumaran and K. Devayaran Effects of Sunscreen UV Filters on Marine species and in Food Chain, *Scientific India Magazine*. (2020)
- [3] A. Boyd, B. Connor, Stewart, A. Danielle, Philibert, Z. Tong, H. GamalEl-Din, K. Tierney, T. Blewett Common sunscreen ingredients prove dangerous for freshwater ecosystem, University of Alberta, *ScienceDaily*. (2021). [1] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, p. 561, Vol. 2B, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000).
- [4] Angrish, A., Kumar, R., Chauhan, R., and Sharma, V. On the IR spectroscopy and chemometric based rapid and non-destructive method for the investigation of sunscreen stains: *Application in forensic science. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 118708, (2020).
- [5] Rodríguez M. and Barrera C., (2020) Procesos de oxidación avanzada en el tratamiento de agua

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA REMOCIÓN DE ARSÉNICO UTILIZANDO PIMIENTA DE JAMAICA CON INCORPORACIÓN DE PARTÍCULAS DE HIERRO

H. Ortiz González¹, P. Balderas Hernández¹, C. E. Barrera Díaz¹, R. M.
GómezEspinosa¹, G. Roa Morales^{1*}

¹Centro Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM-
Universidad Autónoma del Estado de México. Carretera Toluca – Atlacomulco, Km.
14.5, C.P. 50200, Toluca, Estado de México, México.

E-mail: ortizheri89@hotmail.com; gabyroam@gmail.com

RESUMEN

El agua en algunos estados de la República Mexicana se encuentra con la presencia de forma natural de arsénico (As) por encima de los límites máximos permisibles establecidos en la Norma Oficial Mexicana (NOM-127-SSA1-1994) y organizaciones internacionales tales como la Organización Mundial de la Salud (OMS). En condiciones controladas se puede observar que el hierro reacciona con el arsénico formando un complejo de Fe-O-As. Sin embargo, la modificación química de la pimienta de Jamaica con especies de metálicas de Fe favoreció la remoción del metaloide debido a su amplia afinidad.

1227

Palabras Clave: Arsénico, Pimienta de Jamaica, Especies metálicas, Bioadsorción

1. INTRODUCCIÓN

La contaminación del agua es una problemática ambiental y principalmente el agua con presencia de altas concentraciones de arsénico (As) es de gran interés ya que afectan a los ecosistemas y seres vivos; puesto que en algunos estados de la república mexicana se han encontrado hasta 0.576 mg/L de As en agua para consumo humano, presentando un riesgo inminente ya que sobrepasan los límites máximos permisibles establecidos en por la NOM (0.025mg/L) e internacional (0.01 mg/L)[1].

Los compuestos de arsénico en el medio ambiente y principalmente en los sitios contaminados se pueden presentar como oxioniones en disolución los cuales pueden ser arsenito (As(III)) y arseniato (As(V)). El arsenito se ha encontrado de manera significativa en las aguas subterráneas y es 10 veces más contaminante que el arseniato [2].

Las altas concentraciones de arsénico en el agua se ha convertido un problema a nivel mundial ya que las exposiciones prolongadas a este metaloide pueden causar daños crónicos a la salud y diversos estudios la asocian a la mortalidad por cáncer por cáncer de pulmón, vejiga, riñón y enfermedades cardiovasculares entre otras enfermedades [3].

Zhang et al. (2020) reportaron que nivel mundial hay una estimación que 200 millones de personas ingieren As mediante el agua potable [4].

Sin embargo, recientemente, uno de los métodos alternativos eficientes y sostenibles para la eliminación de diversos contaminantes presentes en agua es la modificación química de los bioadsorbentes con especies metálicas de hierro [5].

Por tal motivo, en este trabajo se presenta la evaluación electroquímica de remoción de As(III) utilizando un bioadsorbente con incorporación de partículas de hierro debido a que tienen un amplia afinidad sobre el metaloide[6].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Acondicionamiento de la pimienta de Jamaica

El acondicionamiento de la pimienta de Jamaica consistió en la realización inicial de un lavado con agua destilada con la finalidad de eliminar las impurezas presentes en el material y finalmente se realizó el secado a una temperatura de 70 °C durante 24 h. Posteriormente, al

material seco se le adicionó una solución de FeCl_2 0.1 M dejándolo en contacto por 24 h, una vez transcurrido el tiempo se separaron las fases

2.1.1. Sistema tipo batch

Se realizaron experimentos con el material obtenido en un sistema tipo batch el cual se pusieron en contacto 100 mg del bioadsorbente con una solución de 25 ppm de (15 mL) de As(III) la cual fue preparada diferentes tiempos de contacto.

2.1.2. Caracterización electroquímica

Para la caracterización de los lixiviados y la biomasa modificada en contacto con As(III) se utilizó voltamperometría cíclica utilizando un sistema de tres electrodos como electrodo de trabajo (pasta de carbono), de referencia (Ag/AgCl) y contraelectrodo (barra de grafito) y usando como electrolito soporte H_2SO_4 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Durante el proceso de la modificación de la pimienta de Jamaica con una sal metálica de Fe se observó un cambio en la coloración de incolora a negro de la solución de los lixiviados.

En la Figura 1 se muestran los voltamperogramas cíclicos del comportamiento típico del electrolito soporte (línea azul) de una solución de H_2SO_4 1M, empleando un electrodo de pasta de carbono. Por otra parte, en la adición de partículas de Fe (línea naranja), se observan tres procesos, el primero corresponden a la oxidación E_{pa} 0.88 V y dos de reducción en un E_{pc}^1 en -0.71 V y E_{pc}^2 -0.092 V, los cuales se asocian a los procesos de oxidación y reducción de las partículas de Fe.

Finalmente, al adicionarle 0.66 ppm de As(III), se observa un voltamperograma cíclico con un pico bien definido (línea verde) el cual corresponde de oxidación en E_{pa} 1.0 V. También se puede apreciar un ligero desplazamiento 0.12 V en relación con la señal Ox_1 , además de que se observa un incremento en la ipa de la señal Ox_2 en el Epa, sin embargo, el proceso de reducción disminuye en corriente al crecer el pico anódico. Estos cambios pueden

ser asociados a una posible reacción química en la superficie del electrodo entre el Fe y el As(III).

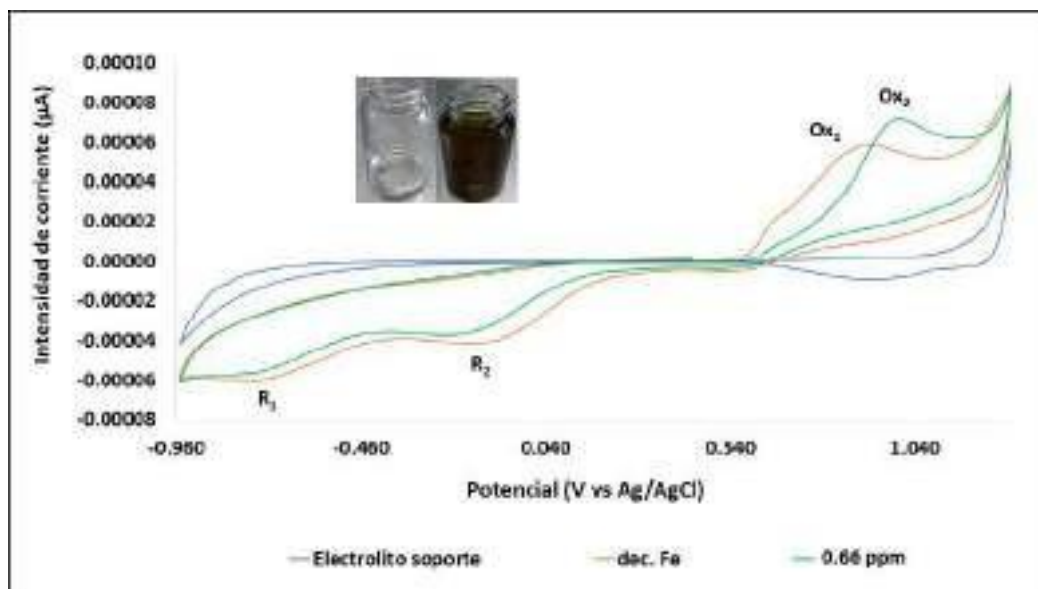


Figura 1. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo de pasta de carbono, para las adiciones de Fe (línea naranja) y As (línea verde), en electrolito soporte de H₂SO₄ 1M (línea azul), barrido en sentido catódico, $v = 100 \text{ mVs}^{-1}$.

En la Figura 2 se muestran los voltamperogramas por diferencial de pulso el cual se observa el comportamiento del contacto de la pimienta de Jamaica con una solución de As a diferentes tiempos de contacto (0, 5, 35, 65 min), empleando un electrodo de pasta de carbono modificado con 15% de pimienta de Jamaica xantada con incorporación de partículas de hierroy utilizando como electrolito soporte H₂SO₄ 1M. Además, se aprecia que a medida que transcurre el tiempo de contacto el pico va disminuyendo, lo cual se asocia a que los iones de As son removidos por bioadsorbente modificado con especies metálicas de Fe, esto debido a la reacción del Fe con el metaloide y las modificaciones del material mejoran las propiedades quelantes y la afinidad por el As.

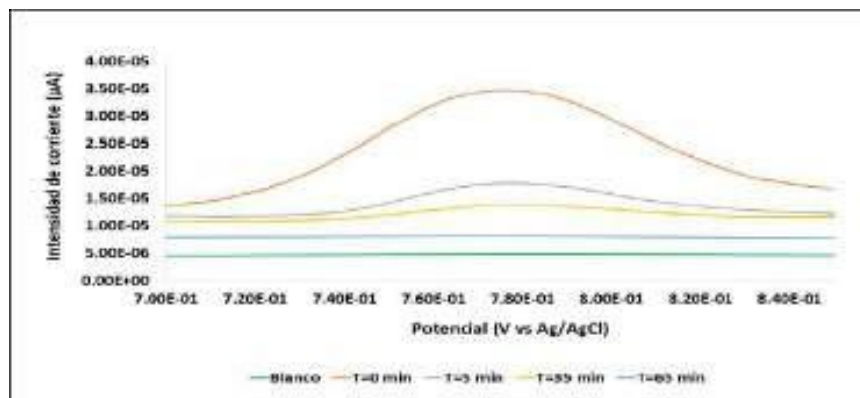


Figura 2. Voltamperometría cíclica utilizando electrodo de pasta de carbono modificado con 15% de pimienta de Jamaica xantada con Fe, empleando como electrolito soporte de H₂SO₄ 1M, barrido en sentido catódico, $v = 10$ mVs⁻¹.

4. CONCLUSIONES

La voltamperometría cíclica es ampliamente utilizada debido a su gran importancia en el campo de la electroquímica ya que permitió la caracterización del As presente en solución acuosa. La modificación de la pimienta de Jamaica con incorporación de partículas Fe es una alternativa viable para la remoción de iones de As. Con los electrodos de pasta de carbono modificados con 15 % de pimienta xantada con incorporación de hierro es posible tener respuesta electroanalítica del arsénico.

1231

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Conjunto de Investigación en Química Sustentable UAEM-UNAM y a las Dras. Gabriela Roa Morales y Patricia Balderas Hernández, por el apoyo brindado durante el desarrollo de la investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Sarkar. and B. Paul, *Chemosphere*, 158, 37, (2016).
- [2] A.V. Ramírez, *Anales de la Facultad de Medicina*, 74(3), 237-47, (2013)
- [3] Q. Zhou. and S. Xi. *Regulatory Toxicology and Pharmacology*, 99, 78-88, (2018)
- [4] Q. Zhang, Y. Hou, D. Wang, Y. Xu, H. Wang, J. Liu, G. Sun, *Environmental Pollution*, 265,114968, (2020).
- [5] E. Domincava, D. Kimmer, M. Kovarova, L. Lovecka, I. Vincent, V. Adamec and J *EnvironHealth Sci Engineer*, 19, 1347, (2021).

ESTUDIO DE LA REDUCCIÓN DE NO_x EN FUNCIÓN DEL TAMAÑO DE PARTÍCULAS DE COBRE SOPORTADAS EN CARBÓN VULCAN

M.R. Rosales-Martínez¹, E. Ramírez-Meneses¹, A. Manzo-Robledo^{2*}, S. Vázquez-Bautista¹, G. Zacahua-Tlacuatl^{3*}.

¹Departamento de Ingeniería Química, Industrial y de Alimentos. Universidad Iberoamericana, Prolongación Paseo de la Reforma 880, Lomas de Santa Fe, Ciudad de México, C.P. 01219, México.

²Instituto Politécnico Nacional ESQIE-IPN, Laboratorio de Electroquímica y Corrosión. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 7738, México.

³Instituto Politécnico Nacional ESQIE-IPN, Laboratorio de Posgrado de Operaciones Unitarias. Unidad Profesional Adolfo López Mateos, Zacatenco, Ciudad de México, C.P. 7738, México.

E-mail: esther.ramirez@ibero.mx

RESUMEN

Los óxidos de nitrógeno (NO_x) de carácter antropogénico pueden ser lixiviados hasta llegar a aguas potables subterráneas generando problemas medioambientales y de salud. Para contrarrestar la contaminación por NO_x, se ha propuesto como método la reducción electroquímica en medio acuoso, utilizando electrocatalizadores base Pd, Pt y Cu. De este modo, en el presente trabajo de investigación, se sintetizaron partículas mono-metálicas de cobre soportadas en carbón Vulcan[®], sin estabilizar y estabilizadas con polivinilpirrolidona (PVP) y oleilamina, con el fin de inducir la reducción electrocatalítica de especies nitradas, en función del tamaño de partícula. La voltametría cíclica (VC) en medio alcalino, utilizando diferentes concentraciones de NaNO₃ y NaNO₂ fue empleada. Las características corriente versus potencial (i-E) mostraron que, a menor tamaño de partícula de cobre, la densidad de corriente para la reducción de nitratos y nitritos se incrementa.

Palabras Clave: Cobre, NO_x, Reducción electroquímica, Tamaño de partícula.

1. INTRODUCCIÓN

Debido a las plantas para la obtención de energía, las industrias químicas, los procesos de combustión donde se requiera de una alta temperatura y la existencia de vehículos motorizados se ha incrementado la concentración atmosférica de óxidos de nitrógeno (NO_x) [1-3]. Más aún, los NO_x que se encuentran en la atmósfera contaminan el aire, aguas potables subterráneas y los ríos al ser lixiviados. Esto último, ha generado un impacto negativo a la salud, el medioambiente y los ecosistemas biológicos [2,4,5]. Recientemente se han realizado esfuerzos para controlar o mitigar la emisión de NO_x , utilizando métodos como la trampa de NO_x o catalizadores [1], la reducción catalítica selectiva (RCS) [1,2] y no selectiva (RCNS) [1].

Sin embargo y a pesar de la existencia de los métodos antes mencionados, recientemente se ha prestado un mayor interés en utilizar la reducción electroquímica de NO_x en medio acuoso [1,5]. Este método presenta ventajas como la configuración del reactor que puede incluso llegar a la automatización, el uso de poco espacio para su implementación industrial, la no producción de lodos, el operar a temperatura y presión moderadas, la oportunidad de tratar efluentes con concentraciones de nitratos elevadas y la posibilidad de la obtención de productos con valor agregado como el amoníaco (NH_3) y el nitrógeno (N_2) [1, 5-7].

Desafortunadamente, la reducción electroquímica de NO_x involucra una transferencia de carga multi-electrónica y una competencia con la reacción de evolución del hidrógeno (REH) [3, 5, 8]. Esto último, ha desencadenado la existencia de diversos estudios utilizando como electrocatalizadores materiales base Pd, Pt, Cu, Pt, Au, y Rh/Grafito [1,8]. Pocos estudios en función del tamaño de partícula han sido reportados. Bajo este contexto, en el presente trabajo de investigación, se propone analizar el efecto del tamaño de partículas de cobre, soportadas en carbón Vulcan[®], durante la reducción electrocatalítica de especies nitradas.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis de materiales

Para la síntesis de los electrocatalizadores de cobre, se utilizó como precursor organometálico acetilacetato de cobre (II) ($\text{Cu}(\text{acac})_2$, 99.99%, SIGMA-ALDRICH), 1 mol de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$, 99.99%, SIGMA-ALDRICH) como agente reductor, 90% en peso de carbón Vulcan[®] XC-72R (área específica de $250 \text{ m}^2/\text{g}$, conductividad eléctrica de 2.77 S/cm) como soporte [9], 0.5 equivalentes de oleilamina ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CH}_2\text{NH}_2$, 70%, SIGMA-ALDRICH) o 5% en peso de polivinilpirrolidona PVP ($(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$, 40000 g/mol, SIGMA-ALDRICH) como estabilizante y 20 mL de heptanol ($\text{C}_7\text{H}_{16}\text{O}$, SIGMA-ALDRICH) como medio de reacción. Todos los catalizadores sintetizados presentan una carga metálica teórica de 10%. La mezcla es sonicada durante 2 h. Posteriormente, el sistema se coloca a reflujo bajo atmósfera inerte y agitación vigorosa a $175 \text{ }^\circ\text{C}$ por 3 h. Transcurrido el tiempo de reacción y para purificar el sólido obtenido, se realizan 3 lavados con una mezcla de hexano/etanol. Finalmente, el producto es secado en vacío por 24 h.

2.2. Microscopia electrónica de barrido

El análisis de espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS), de todas las muestras sintetizadas se realizó utilizando un analizador acoplado a un microscopio electrónico de barrido (MEB) “Hitachi SU3500 (Scanning Electron Microscope, SEM)” con un de aceleración de 15 kV a presión variable (30 Pa).

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Las mediciones electroquímicas de los materiales sintetizados se analizaron utilizando un potenciostato/galvanostato (VersaStat 3) y una celda electroquímica convencional de tres electrodos, utilizando como electrolito soporte 17 mL de una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M. Una barra de grafito sirvió como contra electrodo (CE), un electrodo de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia (ER) y como electrodo de trabajo (ET) se utilizó un electrodo de carbón vítreo (GC).

2.3.2. Preparación de los electrodos

Para la evaluación del electrocatalizador en turno, una suspensión con 5 mg de catalizador, 250 μL de H_2O desionizada, 750 μL de alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) y 70 μL de Nafión ($\text{C}_7\text{HF}_{13}\text{O}_5\text{S}\cdot\text{C}_2\text{F}_4$, 5wt. % Aldrich) fue preparada y se sometió a ultrasonido durante 30 min. Posteriormente, una alícuota de la suspensión (5 μL) obtenida es depositada sobre el sustrato de GC, previamente pulido [10].

2.3.3. Voltametría cíclica

Previo al análisis electroquímico, las soluciones utilizadas se purgaron con argón durante 15 min. Posteriormente, se realizaron las voltametrías cíclicas a una velocidad de barrido de 20 mV/s y temperatura ambiente utilizando como electrolito soporte una solución de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M a diferentes concentraciones de iones nitrito y nitrato (desde 0.001 hasta 0.1 M).

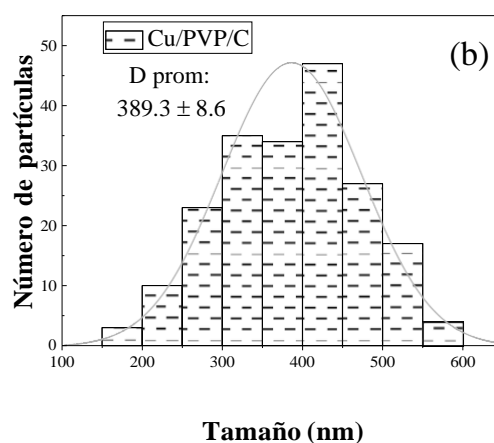
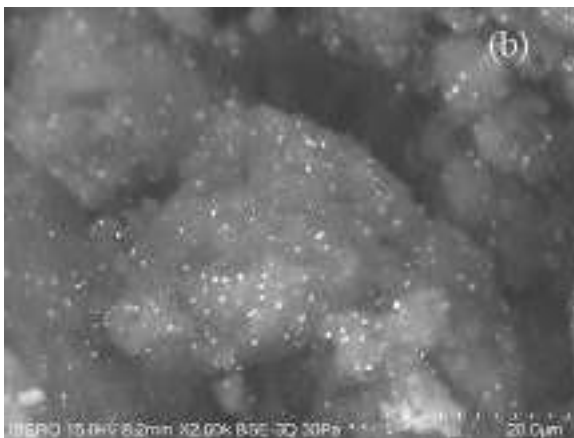
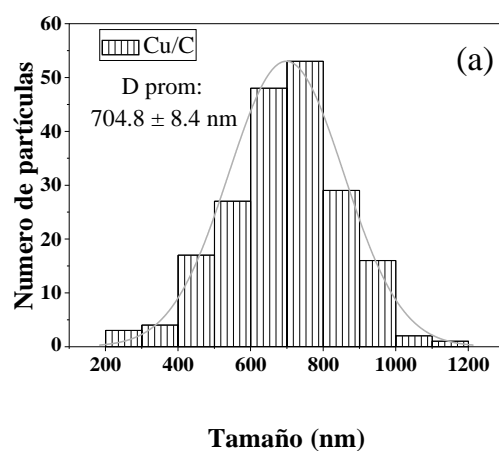
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

El análisis semi-cuantitativo de la composición química elemental promedio de los electrocatalizadores de Cu/C, Cu/PVP/C y Cu/oleilamina/C sintetizados, se realizó utilizando la técnica de espectroscopia de dispersión de rayos-X (EDS) en un microscopio electrónico de barrido, los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resultados del análisis químico elemental, de los electrocatalizadores de Cu/C, Cu/PVP/C y Cu/oleilamina/C utilizando análisis EDS.

Electrocatalizador	C (% peso nominal)	Cu (% peso nominal)
Cu/C	91.57	8.59
Cu/PVP/C	89.27	10.35
Cu/oleilamina/C	88.51	11.49

Las imágenes de la Figuras 1 muestran las micrografías SEM y los histogramas de distribución de tamaño de partícula, obtenidos para los catalizadores de Cu/C, Cu/PVP/C y Cu/oleilamina/C, respectivamente. Se observan las partículas de cobre (Cu) soportadas sobre la superficie del carbón Vulcan[®]. Respecto al catalizador de Cu/C se obtuvo un tamaño de partículas promedio de 704.8 ± 8.4 nm. Para el catalizador de Cu/PVP/C es de 389.3 ± 8.6 nm. Finalmente, para el catalizador de Cu/oleilamina/C es de 336.6 ± 5.4 nm. Estos resultados muestran que las partículas de cobre con menor tamaño (336.6 ± 5.4 nm) son las sintetizadas empleando oleilamina como estabilizante.



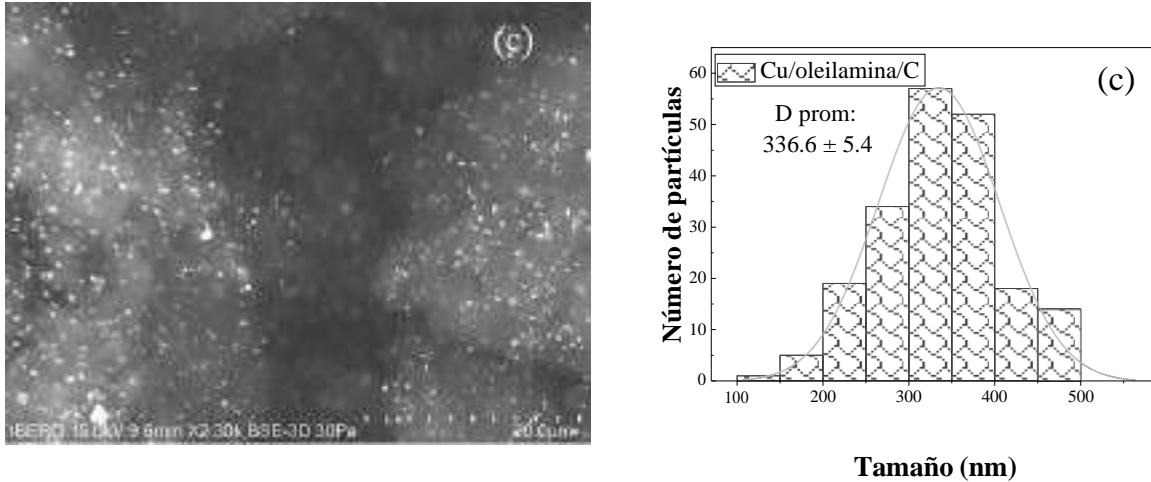


Figura 1. Micrografía SEM obtenidas para las partículas de (a) Cu/C, (b) Cu/PVP/C y (c) Cu/oleilamina/C sintetizadas y sus respectivos histogramas de distribución de tamaño de partícula.

Con el fin de observar los procesos redox y los perfiles característicos de corriente versus potencial (i-E) en medio alcalino de hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M de los electrocatalizadores sintetizados, se realizó la voltametría cíclica (VC) en un intervalo de potencial que va de 0.6 a -1.4 V a una velocidad de barrido de 20 mV/s. Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2.

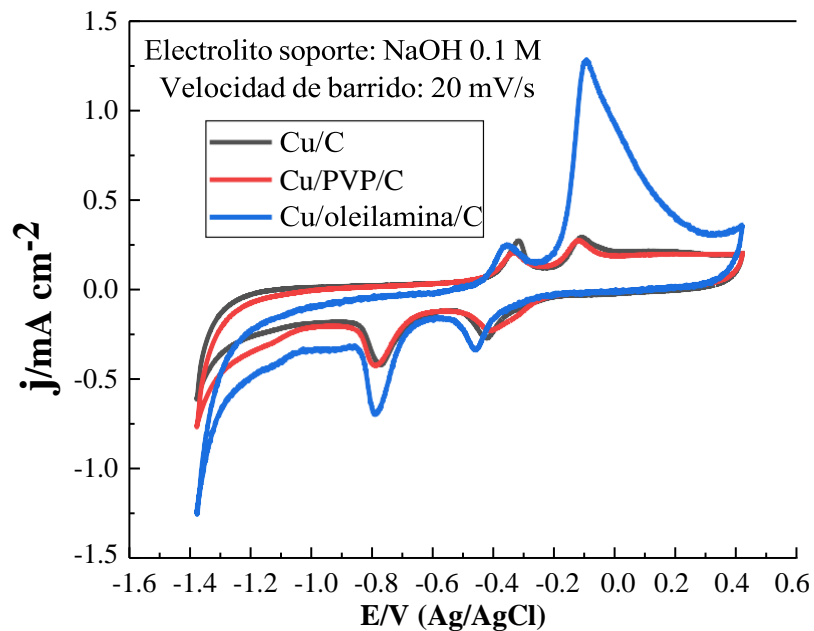


Figura 2. Voltametría cíclica de las partículas de Cu/C, Cu/PVP/C y Cu/oleilamina/C a 20 mV/s en NaOH 0.1 M.

Por otro lado, en la Figura 3 se muestran los perfiles de electro-reducción de especies nitradas a concentraciones de 0.001 hasta 0.1 M en los materiales mono-metálicos de cobre sintetizados, en un intervalo de potencial de 0.6 a -1.4 V/Ag/AgCl, utilizando hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M como electrolito soporte a una velocidad de barrido de 20 mV/s.

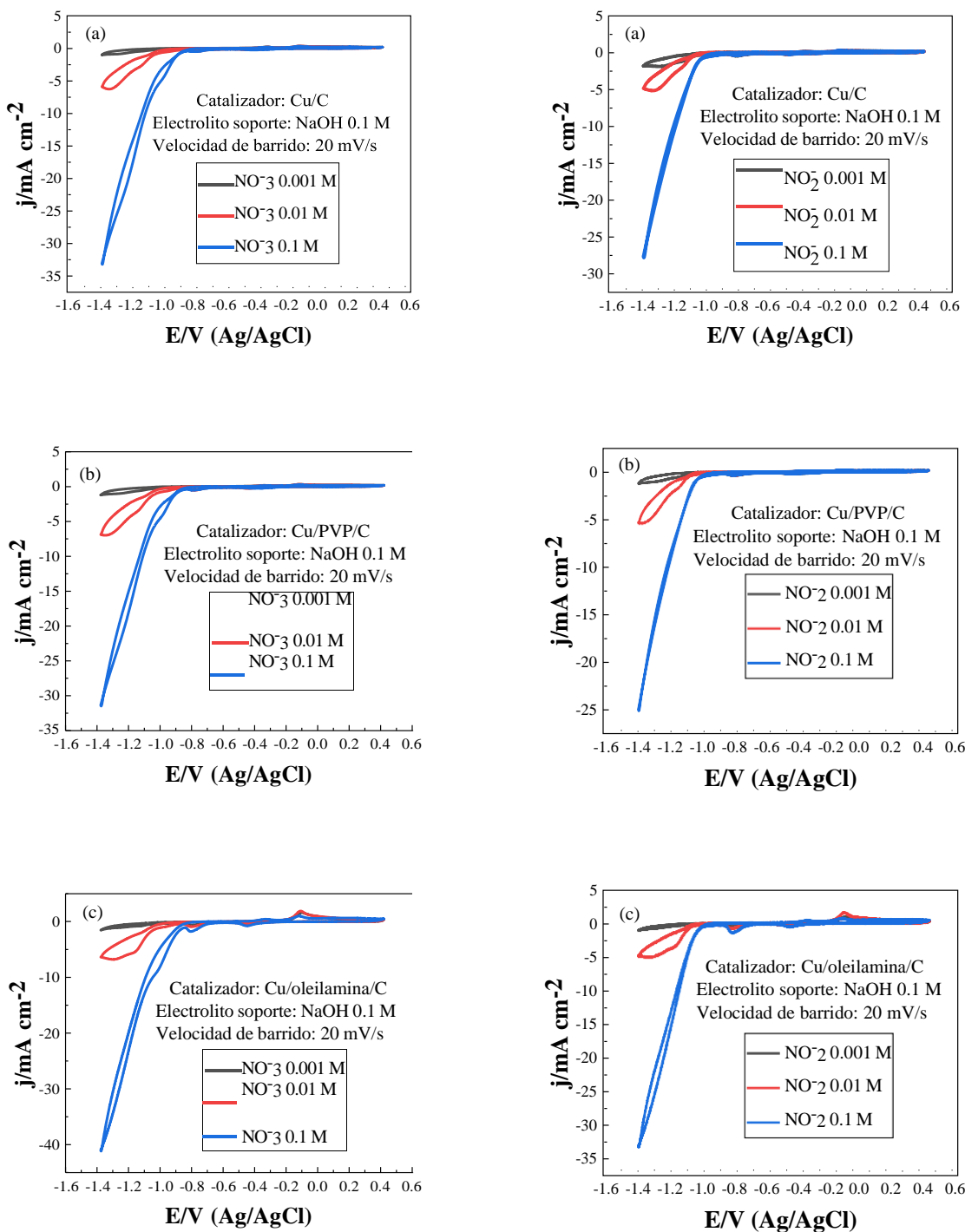


Figura 3. Perfil i-E obtenido en función del tamaño de partícula, para la reducción de especies NO_x en hidróxido de sodio (NaOH) 0.1 M, (a) Cu/C, (b) Cu/PVP/C, (c) Cu/oleilamina/C.

Nótese que, para todos los catalizadores en estudio, la reducción de iones nitrato y nitrito es posible como es demostrado en función de la concentración. El catalizador libre de estabilizante presenta corrientes mayores que su contraparte modificada con PVP. El catalizador estabilizado con oleilamina muestra las mas altas densidades de corriente para ambas reacciones de reducción, debido a un mejor control y distribución de partícula dada por el estabilizante en turno.

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación, se sintetizaron electrocatalizadores mono-metálicos de cobre soportados en carbón Vulcan[®], sin estabilizador y estabilizados con polivinilpirrolidona (PVP) y oleilamina. Los resultados del análisis elemental semi-cuantitativo de los electrocatalizadores de Cu/C, Cu/PVP/C y Cu/oleilamina/C mostraron una composición porcentual para carbón (C) y cobre (Cu), congruente con los estequiométricos teóricos esperados (10 % en peso de carga metálica y 90 % en peso de carbón Vulcan[®]). La técnica de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), confirma una distribución homogénea de partículas de cobre sobre la superficie del soporte. La síntesis en ausencia y en presencia de estabilizantes, favorece la obtención de partículas de cobre con morfología semi-esférica y tamaño de partículas de cobre de c.a. 704.8 ± 8.4 nm para Cu/C, 389.3 ± 8.6 nm para Cu/PVP/C y 336.6 ± 5.4 nm para Cu/oleilamina/C. Por otra parte, la voltametría cíclica permitió obtener los perfiles de corriente versus potencial (i-E) característicos, así como los procesos asociados a la reducción de Cu(0) a Cu(I) y de Cu(I) a Cu(II) en las partículas de cobre sintetizadas. Los perfiles de corriente versus potencial (i-E) obtenidos durante la reducción de especies nitradas en medio alcalino, indican una alta eficiencia para Cu/oleilamina/C en todas las concentraciones con respecto a los electrocatalizadores de Cu/C y Cu/PVP/C.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT-SNI, INIAT y Dirección de Investigación-Universidad Iberoamericana por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SIP-IPN 20221559.

M.R. Rosales-Martínez agradece por el apoyo financiero otorgado por el CONACyT para la realización de los estudios a nivel doctorado (No. de becario 390581).

6. REFERENCIAS

- [1] J. Soto-Hernández, C. R. Santiago-Ramírez, E. Ramírez-Meneses, M. Luna-Trujillo, Jin-An Wang, L. Lartundo-Rojas, A. Manzo-Robledo. *Applied Catalysis B: Environmental*, **259**, 118048 (2019).
- [2] T. Boningari y P. G. Smirniotis. *Current Opinion in Chemical/Engineering*, **13**, 133 (2016).
- [3] L. A. Estudillo-Wong, N. Alonso-Vante, A. Manzo-Robledo. *ECS Trans.*, **15**, 358, (2008).
- [4] D. Galán-Madruga, R. Fernández-Patier. *M+A Revista Electrónica de Medioambiente*. **2**, 90, (2006).
- [5] X. Lu, H. Song, J. Cai y S. Lu. *Electrochemistry Communications*, **129**, 107094, (2021).
- [6] M. Li, C. Feng, Z. Zhang, y N. Sugiura. *Electrochimica Acta*, **54**, 4600, (2009).
- [7] B.P. Dash y S. Chaudhari. *Water Research*, **39**, 4065, (2005).
- [8] L. Estudillo-Wong, G. Santillán-Díaz, E. Arce-Estrada, N. Alonso-Vante y A. Manzo-Robledo. *Electrochimica Acta*, **88**, 358, (2013).
- [9] L. P. A. Guerrero-Ortega, A. Manzo-Robledo, E. Ramírez-Meneses, J. Mateos-Santiago, L. Lartundo-Rojas, V. Garibay-Febles. *International Journal of Hydrogen Energy*, **43**, 6117, (2018).
- [10] M. A. Pérez-Sosa, E. Ramírez-Meneses, A. Manzo-Robledo, J. Mateos-Santiago, M. A. Hernández-Pérez, V. Garibay-Febles, L. Lartundo-Rojas, G. Zacahua-Tlacuatl. *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 21419, (2021).

DIVISIÓN 6.

Corrosión Y Tratamiento De Superficies (CTS)

EVALUACIÓN DEL PROCESO DE CORROSIÓN DE LOS ACEROS X52 Y X80 EXPUESTOS EN EMULSIONES ESTIMULADAS USANDO UNA MUESTRA REAL DE PETRÓLEO

K. García Piña, J. L. Alamilla, A. Contreras, H. B. Liu, L. M. Quej Ake*
Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas, Norte 162, San Bartolo
Atepehuacan, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07730
E-mail: lquej@imp.mx

RESUMEN

Este trabajo contribuye al estudio de la corrosión interna de los aceros de ducto X52 y X80 expuestos a una mezcla real de petróleo, que trae consigo hidrocarburo y agua congénita, las que fueron sometidas a diferentes condiciones hidrodinámicas para la obtención de emulsiones estimuladas. Las emulsiones fueron generadas utilizando 50/50 volumen de mezclas de los líquidos inmiscibles de hidrocarburos y agua congénita. Se aplicaron las técnicas de impedancia y curvas de polarización para evaluar la corrosividad de cada emulsión estimulada, así como la agresividad de la fase hidrocarburo. Los resultados mostraron que el doble sistema hidrodinámico y la fase hidrocarburo fueron el factor más importante que afecta la velocidad de corrosión del acero X80. La velocidad de corrosión para este tipo de acero expuesto a la solución estimulada usando hidrocarburo y agua congénita fue 0.23 mm/año después de 24 h, mientras que la emulsión estimulada utilizando hidrocarburo y agua desionizada presentó un valor de 0.43 mm/año. La corrosividad de la fase hidrocarburo puede atribuirse a los componentes presentes como: compuestos de azufre, ácido sulfhídrico, CO₂, sales, entre otros, los que pudieron ser absorbidos por la fase agua.

1242

Palabras Clave: Corrosión, emulsión, aceros de ducto.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria del petróleo, se utilizan diferentes tipos de aceros de ducto que sirven para la extracción, transporte y almacenamiento de hidrocarburos, en el cual se pueden generar emulsiones estimuladas por el efecto hidrodinámico del sistema de transporte. Además, la existencia de líquidos inmiscibles como hidrocarburo y agua congénita favorecen la emulsión estimulada en el transporte de estos [1,2]. El término emulsión significa mezclas de diferentes tipos de líquidos inmiscibles que contienen diferentes tamaños de partícula o gotas en forma de suspensión o en algunas ocasiones suspendidas en forma homogénea o heterogénea [3,4]. El tamaño y diámetro de las gotas son de alrededor de 10^{-6} m a 10^{-9} m [4]. En campo, estas emulsiones dependen de la composición en % volumen, pues el hidrocarburo (HC) puede estar en la fase agua congénita (AC); por lo que la emulsión puede ser del tipo (HC-en-AC), donde la fase dispersa es el hidrocarburo quien tiene el menor % volumen y la fase continua es la fase agua; sin embargo, la fase agua también puede encontrarse en el hidrocarburo (AC-en-HC), donde la fase dispersa es el agua y la fase continua el hidrocarburo. De esta manera, los diferentes tipos de emulsiones generadas en los ductos de transporte de líquidos inmiscibles podrían favorecer severos problemas de corrosión [1], debido a que no se ha estudiado por técnicas electroquímicas, el efecto de la corrosividad de la fase hidrocarburo debido a que la alta resistividad del mismo prácticamente no permite la obtención de buenas respuestas electroquímicas, sin embargo, existen trabajos en literatura donde se estudian emulsiones. Por ejemplo, Safar y colaboradores [5], estudiaron el proceso de corrosión de dos tipos de aceros expuestos en emulsiones representativas que contienen compuestos de ácido sulfhídrico (H_2S) y dióxido de carbono (CO_2) en un aceite mineral; estos autores reportaron que la adición de CO_2 en el compuesto que utilizaron para la elaboración de la emulsión en la fase agua (tiosulfato de sodio $Na_2S_2O_3$) disminuyó el deterioro de los aceros debido a la presencia de una película de carbonato de hierro más estable y compacta. Además, la velocidad de deterioro disminuyó a medida que se incrementó la concentración del aceite mineral, temperatura y la velocidad de flujo, como lo afirmaron éstos autores. Es de gran importancia mencionar que, la emulsión estudiada por Safar y colaboradores, no representa una muestra real de campo y por ende no se estudia una problemática real, además que en este trabajo tampoco se estudió la fase hidrocarburo como medio corrosivo debido a que eso es aceite comercial. Otros investigadores como Zhang y Cheng

[6], estudiaron emulsiones con un aceite ligero mineral a diferentes velocidades de rotación pero no utilizaron un doble sistema hidrodinámico, además, utilizaron emulsiones con una composición de 30% volumen y partículas de arena de alrededor de 100 micras, concluyendo que la transferencia de masa del oxígeno tiene un papel importante en las reacciones catódicas del acero tanto en la solución corrosiva utilizada como en la solución que contiene el aceite mineral debido a que el efecto de la velocidad de rotación del electrodo acelera la difusión de oxígeno, la presencia de arena impacta de manera importante el daño por corrosión al acero. Por lo que la mayoría de los trabajos reportados en la literatura se enfocan a estudios de pruebas de corrosión de diferentes materiales metálicos, sin embargo, las soluciones que utilizan no son soluciones reales de hidrocarburo, además resulta muy difícil la obtención de resultados electroquímicos en los materiales metálicos expuestos en la fase hidrocarburo. En la literatura, existe poco trabajo sobre emulsiones estimuladas reales de campo, es por eso la importancia de este trabajo radica en el estudio de la corrosión de aceros de ductos expuestos a soluciones estimuladas reales de hidrocarburo y agua congénita, como método para analizar la corrosividad real que existe en los interiores de los ductos que transportan HC.

En este trabajo, se analizó el grado de corrosividad de la fase hidrocarburo de una emulsión utilizando un doble sistema hidrodinámico. Los resultados mostraron que la fase hidrocarburo fue corrosiva debido a que al estudiar el comportamiento electroquímico del acero expuesto en la fase agua, se evidenció que los componentes agresivos de la fase HC fueron solubles en esta fase acuosa, además que el acero X80 resultó ser el más susceptible a la corrosión.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Muestras utilizadas y su caracterización

Se utilizaron 20 litros de una muestra real de hidrocarburo que contiene agua congénita, posteriormente la muestra fue colocada en un embudo de separación el cual se utilizó para separar la fase hidrocarburo y agua. Ya separadas las fases se colocaron en recipientes de tapa con sello hermético, después se utilizaron aproximadamente 100 ml de hidrocarburo y agua para su análisis y composición fisicoquímica de ambas fases. Para la fase hidrocarburo se utilizaron las técnicas: número de ácido total ASTM D664 [7], ASTM D2007 [8], gas asociado ASTM D1495 [9], contenido de sal ASTM D3230 [10], agua por destilación ASTM D4006 [11],

contenido total de azufre ASTM D4294 [12]. En el caso del agua congénita se utilizó: la cuantificación de iones EPA 6010C [13] y ASTM D4327 [14]. Además, la determinación de las propiedades fisicoquímicas del agua congénita: pH, potencial oxidación-reducción (redox), contenido de sal, temperatura y presión de operación, fueron determinados utilizando pHmetro OAKTON, un electrodo de plata-cloruro de plata con una malla de platino, para la determinación del pH y potencial redox; mientras que el contenido de sal fue determinado utilizando ASTM D3230 [10]; la temperatura y presión de operación fueron determinados utilizando un termómetro y el manómetro. Una vez caracterizada el agua y el hidrocarburo, se procedió a identificarlas utilizando los términos que se enlistan en la Tabla I, que incluye las soluciones utilizadas, objetivo y técnicas aplicadas de ambas fases líquidas.

Tabla I. Ejemplo de los términos de las soluciones utilizadas, objetivo y técnicas aplicadas.

Solución usada	Términos	Objetivo	Técnica electroquímica
Agua congénita (muestra real)	AC	Analizar la hidrodinámica y la corrosividad a 1 h y 45°C.	Iones, impedancia, curvas de polarización.
Hidrocarburo (muestra real)	HC	Para estimular emulsiones	Impedancia y curvas de polarización.
Agua desionizada	AD	Para estimular emulsiones y análisis de corrosividad del HC	Impedancia y curvas de polarización.
Emulsión estimulada de líquidos inmiscibles de muestras reales	HC+AC	Análisis de corrosividad a 600rpm con agitador magnético (AM), 45°C, 1 h y 24 h.	Impedancia y curvas de polarización.
Emulsión estimulada de líquidos inmiscibles usando agua desionizada más hidrocarburo	HC+AD	Análisis de corrosividad de la fase HC.	Impedancia y curvas de polarización.

2.1.1. Preparación de las soluciones

Para la preparación de las emulsiones estimuladas (EE), se utilizaron mezclas con volúmenes de 50/50% volumen de ambas fases HC y AC con la finalidad de llevar a cabo la homogenización utilizando un agitador magnético a 50°C durante 1 h y 24 h. Lo anterior es debido a que el hidrocarburo puede ser transportado de tanque a tanque de almacenamiento por

eso es que se sugiere agitar a una hora, la segunda condición de tiempo de homogenización representa los largos sistemas de ducto que transportan el petróleo crudo durante más de 24 h y que llegan desde un punto de recolección hasta las refinerías. De la misma manera, se prepararon mezclas con volúmenes de 50/50% volumen de HC y AD a 50°C a las mismas condiciones de tiempo de agitación, con el objetivo de corroborar si la fase hidrocarburo es corrosiva.

2.1.2. Aceros utilizados

Se utilizaron placas de aceros de ducto el X52 y X80, los que fueron maquinados para obtener electrodos cilíndricos de aproximadamente un 1.5 cm de largo por 0.8 cm de diámetro. Después, éstos electrodos fueron acoplados a un portaelectrodo de teflón para obtener un área expuesta de 0.5cm². Una vez acoplados ambos electrodos a los portaelectrodos se llevó a cabo el desbaste mecánico utilizando las lijas 240 y 600 para alcanzar un acabado superficial homogéneo y plano, para posteriormente limpiarlos con acetona durante un minuto utilizando un baño de ultrasonido.

2.1.3. Pruebas de corrosión

Se utilizó una celda electroquímica con un arreglo de 3 electrodos. La celda estaba acoplada a un baño de recirculación para mantener la temperatura constante de 50°C. Los electrodos utilizados fueron los aceros de ducto como electrodos de trabajo, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia acoplado un capilar Luggin, y una maya de platino como electrodo auxiliar. Se monitoreó el potencial a circuito abierto durante media hora para posteriormente trazar espectros de impedancia utilizando un potencial de perturbación de ± 10 mV y una ventana de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz, como lo recomienda la norma ASTM G106 [15]. Posteriormente, se obtuvieron curvas de polarización utilizando un potencial de perturbación que va de ± 300 mV referido al ECS y una velocidad de barrido de potencial de 0.45 mV/s. En el caso de los espectros de impedancia obtenidos se utilizó un circuito equivalente, como se muestra en la Figura 1. Mientras que en el caso de las curvas de polarización se obtuvieron parámetros electroquímicos utilizando la norma ASTM G102 que incluye la determinación de la velocidad de corrosión [16]. Es importante mencionar que estas pruebas se

llevaron a cabo a diferentes condiciones hidrodinámicas: 0 rpm, 600 rpm utilizando un agitador magnético (AM), 600 rpm utilizando el electrodo de disco rotatorio (EDR) y un doble sistema hidrodinámico de 600 rpm AM + 600 rpm EDR.

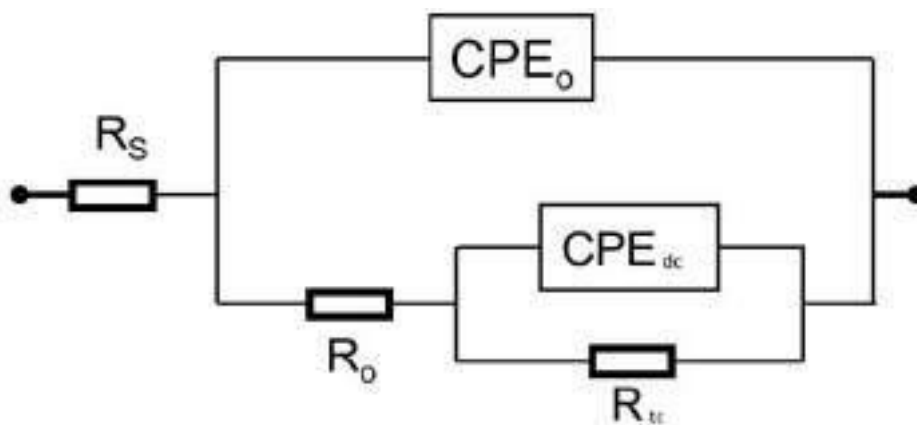


Figura 1. Circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los datos experimentales de impedancia. R_s es la resistencia de la solución, CPE_0 y R_o es el elemento de fase constante y la resistencia atribuida a los óxidos, respectivamente, CPE_{dc} y R_{tc} es el elemento de fase constante y la resistencia a la transferencia de carga de la doble capa eléctrica, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis fisicoquímico

En la Tabla II se observa que el pH obtenido para el agua congénita es neutro, su potencial redox con un valor de 313 mV, el contenido de sal de 20 ppm, una temperatura y presión de operación de 58°C y 49 kg/cm², teniendo una apariencia clara. El valor de potencial de redox indica una presencia de un sistema aireado, lo cual sugiere la existencia de alto efecto de corrosividad, por lo que alguno de los aceros utilizados en este trabajo podría ofrecer tendencias a la oxidación [17-22]. Este tipo de agua congénita contiene una alta concentración de cloruros (4,975 mg/L), indicando que este tipo de agua es una solución salina con altas concentraciones de diferentes tipos de sales y diferentes tipos de metales pesados como se muestra en la Tabla III. Además, en esta tabla puede observarse la presencia de carbonato y bicarbonato posiblemente influenciados por CO₂. La presencia de Na⁺, Ca²⁺ y Mg²⁺ y metales como Ba²⁺, Sr²⁺ y V²⁺ podrían afectar el proceso de corrosión interior en presencia de emulsiones estimuladas, principalmente corrosión por erosión debido a estos tipos de elementos [1]. Es importante

mencionar que, la presencia de Sr^{2+} y Ba^{2+} aumentan la susceptibilidad a la corrosión de los metales que componen las torres de destilación primaria; además, estos elementos actúan como contaminantes en los catalizadores de los lechos fluidizados, es por eso que es de vital importancia retirarlos antes de su entrada a la torre y reactores.

Tabla II. Propiedades fisicoquímicas y condiciones de operación obtenidas en campo del agua congénita.

pH	Potencial redox (mV vs ENH)	Contenido de sal (mg/L) ASTM D-3230	Temperatura de operación (°C)	Presión de operación (kg/cm²)	Apariencia en solución
7.20	313	20.14	58	49	Clara

Tabla III. Composición química del agua congénita

Iones	mg/L
Cl^-	4,975
CO_3^{2-}	105
HCO_3^-	372
SO_4^{2-}	451
Na^+	19,800
Ca^{2+}	3,230
Mg^{2+}	4,150
Mn^{2+}	0.5
Ba^{2+}	32
Sr^{2+}	815
V^{2+}	82
Fe^{2+}	87
F^-	116

3.2. Estudios de corrosión

3.2.1. Impedancia electroquímica

Las Figuras 2a y 2c, muestran las respuestas electroquímicas (diagramas Nyquist) de los aceros de ducto X52 y X80 respectivamente, expuestos en agua congénita a condiciones de 1 h, 50°C y diferentes condiciones hidrodinámicas. Para el acero X52, es posible observar que dependiendo de la condición hidrodinámica aplicada, se obtienen desplazamientos importantes de R_s , modificaciones de las propiedades capacitivas y resistivas de los productos de corrosión, por lo que la interfase es modificada positivamente cuando se aplica el doble sistema hidrodinámico.

Lo anterior se atribuye al incremento de la resistencia a la corrosión. Este incremento se debe a la formación de una capa de óxido que obstruye el proceso de la transferencia de carga [1]. Ésta condición hidrodinámica podría favorecer una capa de óxido más compacta y poco conductora que no permitiría exponer la superficie del acero con la solución corrosiva, por lo que, ésta capa impactaría positivamente en la resistencia a la corrosión [5,6].

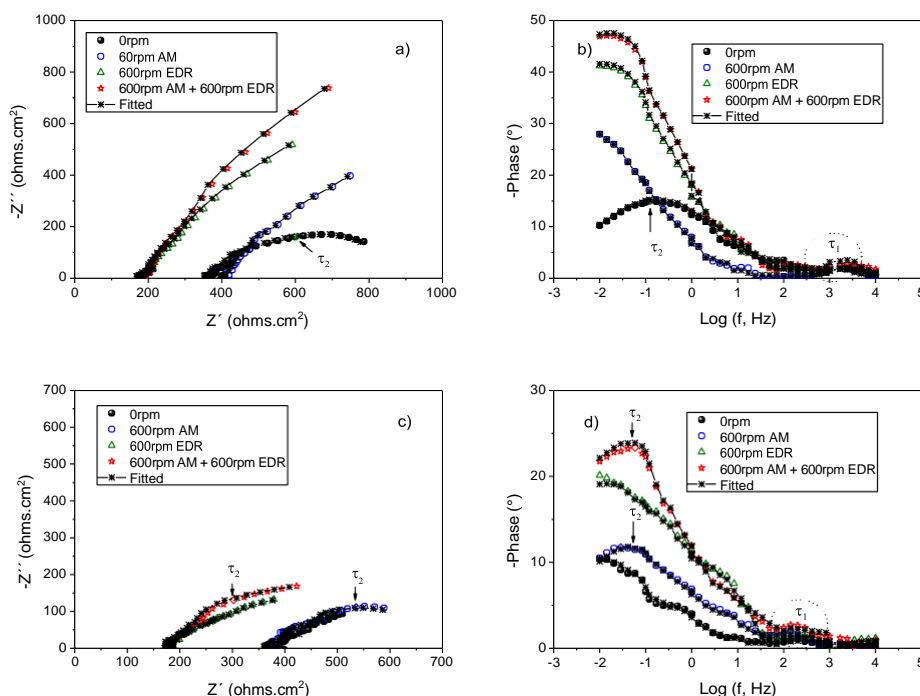


Figura 2. Espectros de impedancia de a) y b) acero X52, c) y d) acero X80 expuestos en agua congénita afectados por diferentes condiciones hidrodinámicas, durante 1 h y 50 °C.

En el caso del acero X80, se aprecia que la respuesta de impedancia real e imaginaria influenciado por una condición en estado estacionario y con la presencia del agitador magnético, ofrece un impacto negativo. De acuerdo con estos valores de impedancia, este tipo de acero expuesto en agua congénita es más susceptible a la corrosión en comparación con el acero X52 cuando es afectado por diferentes condiciones hidrodinámicas, con particular interés en el doble sistema hidrodinámico. Es posible asumir que el doble sistema genera una solución más homogénea y más corrosiva. En las Figuras 2b y 2d, se muestran las respuestas de los diagramas de Bode de los aceros de ducto X52 y X80 respectivamente, expuestos en agua congénita a diferentes condiciones hidrodinámicas, 1 h y 50°C. Para el acero X52 se observa un primer punto de inflexión (constante de tiempo $\tau = RC$), el cual es localizado a altas frecuencias para todas las

condiciones hidrodinámicas utilizadas, lo cual sugiere que este tipo de acero tiene la capacidad de almacenar temporalmente una mayor carga eléctrica debido a que ese punto de inflexión presenta los menores valores de ángulo, en comparación con el segundo punto de inflexión obtenido a baja frecuencia [23]. Al disminuir la frecuencia, se observa que el comportamiento del acero X52 se ve modificado para cada condición hidrodinámica, para el caso del doble sistema hidrodinámico se observan los más altos valores de ángulo de fase y para el estado estacionario los menores, lo cual indica que el doble sistema tiene un efecto dieléctrico capaz de evitar el fenómeno de transferencia de carga en la interfase acero-medio corrosivo y el segundo caso indica que el sistema almacena una mayor carga eléctrica en la interfase, aumentando la susceptibilidad a la corrosión del material. El acero X80 presentó los menores valores de ángulo de fase que incluyen los puntos de inflexión, lo cual significa que este tipo de acero es el más susceptible a la corrosión en comparación con el X52. Este fenómeno sugiere que el doble sistema hidrodinámico impacta negativamente el comportamiento electroquímico del acero X80, lo que sugiere la presencia de un dieléctrico con una mayor capacidad de almacenamiento de carga eléctrica que permitiría una mayor reacción de transferencia de carga y corriente en la interfase metal/medio corrosivo. Con base a los resultados obtenidos se puede determinar que el doble sistema hidrodinámico podría servir como una herramienta para estudios de corrosión interior afectado por soluciones estimuladas. De esta manera, se seleccionó el doble sistema hidrodinámico para continuar con las evaluaciones electroquímicas y estudios de corrosión de los aceros de ducto expuestos en EE usando mezclas de HC+AC y HC+AD.

La Figura 3 presenta los diagramas de impedancia de los aceros X52 y X80 expuestos en EE utilizando mezclas de HC+AC a 50 °C y después de 1 h y 24 h. En la Figura 3a, se puede observar que después de 1 h, el acero X80 presenta los menores valores de impedancia real e imaginaria en comparación con el acero X52. De igual forma en el diagrama de Bode (Figura 3b) presenta los menores valores de ángulo de fase, determinando así que este tipo de acero es más susceptible a la corrosión. Para las Figuras 3 c y d, se observa que el acero X80 presenta los mayores valores de impedancia real e imaginaria y de ángulo de fase respecto a los valores del acero X52, mostrando que el acero X80 es más resistente y el acero X52 más susceptible a la corrosión después de 24 h de EE. La preparación de la emulsión después de 24 h y la presencia del doble sistema hidrodinámico genera un mayor ambiente corrosivo que impacta en la

formación de productos de corrosión de diferente naturaleza en cada tipo de acero de ducto, exponiendo las áreas más susceptibles de los aceros y con particular interés, el acero X52.

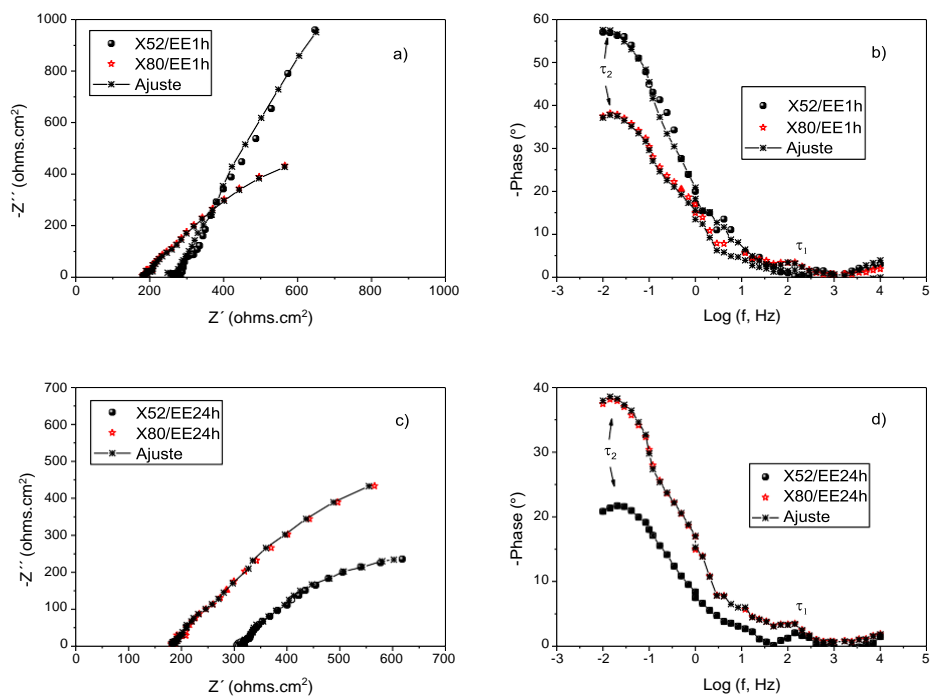


Figura 3. Espectros de impedancia de los aceros X52 y X80 afectados por EE reales, después de 1 h y 24 h a una temperatura de 50°C.

En base al estudio de corrosión del acero X52 y X80 en muestras reales de petróleo, es importante mencionar que es necesario llevar a cabo el retiro del agua congénita que trae consigo el hidrocarburo para evitar problemas de corrosión en los interiores de los ductos de transporte y distribución, así como en los tanques de almacenamiento y en las torres de destilación primaria. Por lo que, a mayores tiempos de transporte de hidrocarburo, se obtendrá una EE más corrosiva. Éstas pueden ser afectadas por el flujo hidrodinámico, temperatura, presión, tipo de material usado en el ducto y su soldadura, el tipo (calidad) de petróleo crudo y agua congénita, los contaminantes e impurezas. Como consecuencia, cada tipo de EE modificará sus propiedades fisicoquímicas y electroquímicas generando soluciones más corrosivas que las soluciones originales.

3.2.2. Curvas de polarización

La curva de polarización del acero X52 en contacto con el agua congénita en condición de estancamiento (sin rotación) mostrado en la Figura 4a, indica que el valor de su potencial de corrosión ofrece una mayor tendencia a la oxidación. En este mismo tipo de acero, se observa que a medida que se modifica la condición hidrodinámica, las respuestas de las densidades de corriente se desplazaron hacia menores valores, sugiriendo que este tipo de acero ofrece un menor flujo de corriente [23]. En la Figura 4b se observa que la respuesta de las curvas de polarización del acero X80 sin rotación son similares a los resultados obtenidos del acero X52. Además, los valores del proceso de oxidación y reducción para todos los sistemas hidrodinámicos presentan resultados aparentemente similares. Además, el acero X80 es afectado por el doble sistema hidrodinámico ofreciendo mayor dren de flujo de corriente y como resultado, una mayor velocidad de corrosión, comparado con el acero X52.

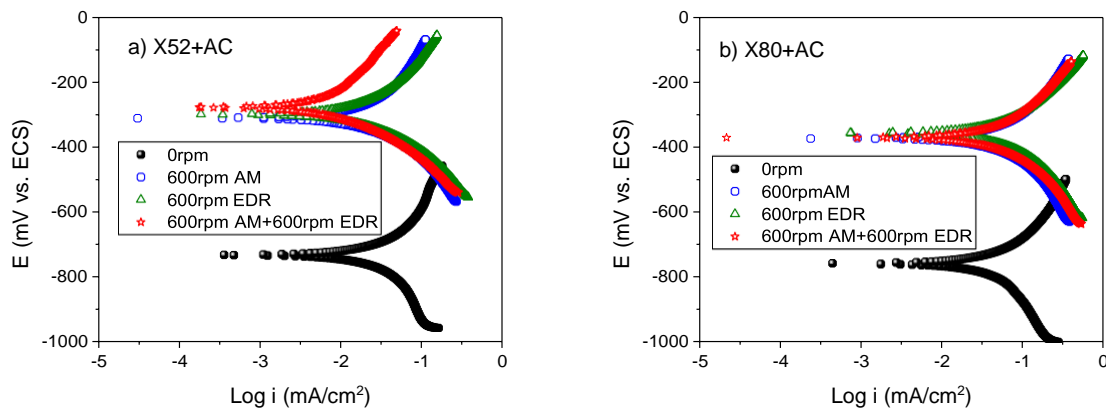


Figura 4. Respuesta de curvas de polarización de los aceros a) X52 y b) X80 expuestos en agua congénita, afectados por diferentes condiciones hidrodinámicas.

Las curvas de polarización de los aceros X52 y X80 expuestos en EE generadas a partir de mezclas reales de petróleo (HC+AC) después de 1 h y 24 h, se presentan en la Figura 5 a y b, respectivamente. Es posible identificar que, el acero X52 expuesto en la EE después de 1 h, presenta al menos tres procesos de oxidación, es decir, a partir del potencial de corrosión se favorece la zona de transferencia de carga entre la interfase metal/EE; posteriormente, se observa que los valores de la densidad de corriente disminuyen hasta un potencial de aproximadamente -100 mV vs. ECS, lo cual indicaría que en la interfase acero/EE se favorece una película de óxido o producto de corrosión que obstruye la transferencia de carga y masa, generando el fenómeno de pasivación. Sin embargo, más allá del potencial de -100 mV vs. ECS, se genera un pico anódico

que indica la ruptura y disolución del producto de corrosión. Para el acero X80, se observa un desplazamiento negativo del potencial de corrosión en comparación con el acero X52, lo que indica que este tipo de acero tiene una mayor tendencia a la oxidación. En la rama anódica, se observan ligeras disminuciones de las densidades de corriente lo cual indica la posible presencia de productos de corrosión que mitigan la transferencia de carga en la interfase acero/EE.

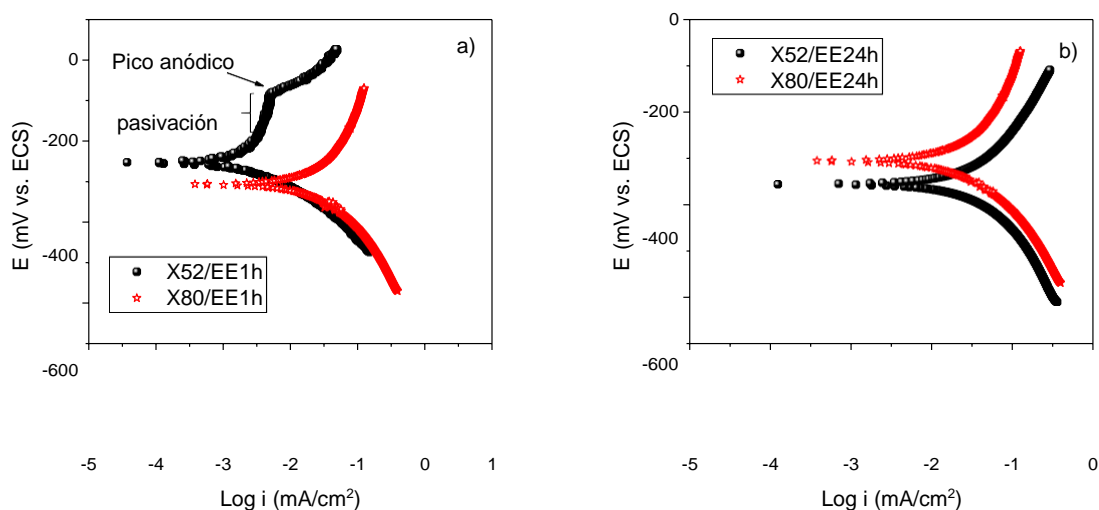


Figura 5. Aceros de ducto expuestos en EE reales con doble sistema hidrodinámico a) 1 h y b) 24 h.

Para la rama de reducción de ambos aceros de ducto (Figura 5a), el comportamiento de densidad de corriente es similar, lo cual indicaría que al saturar y/o sobresaturar de carga eléctrica negativa, la superficie del acero se comporta como un cátodo generando una mayor reducción de especies. Sin embargo, el acero X80 presenta los mayores valores de densidad de corriente en la rama anódica y catódica, lo cual indica que este tipo de acero es afectado por la EE después de 1 hora y la presencia del doble sistema hidrodinámico, alcanzando un material más susceptible a la corrosión. La Figura 5b muestra que el acero X52 es más susceptible a la corrosión que el acero X80, a las condiciones de EE después de 24 h y doble sistema hidrodinámico, debido a que, presenta el desplazamiento de potencial de corrosión más negativo, así como los mayores valores de densidad de corriente anódica. En la Figura 6 se muestran las curvas de polarización de los aceros de ducto X52 y X80 expuestos en EE que contienen HC y AD después de 24 h. Es posible apreciar que el acero X80 en contacto con solamente el agua desionizada (blanco: X80/AD) presenta los mayores valores de la densidad de corriente anódica y catódica, en comparación con el acero X52 a las mismas condiciones. Además, en esta figura puede observarse que todas las curvas experimentales no presentan ningún pico anódico y catódico, debido a que el sistema contiene una mezcla para

generar una emulsión y se está utilizando agua desionizada, la cual es un medio altamente resistivo sin presencia de cargas: sales, o algún tipo de electrolito capaz de generar transferencia de carga. Sin embargo, las evidencias electroquímicas mostradas en la Figura 6 demuestran que, la fase hidrocarburo podría conservar componentes que pueden ser corrosivos a los materiales metálicos, donde el X80 es el acero más susceptible a la corrosión, esto podría deberse a que la fase hidrocarburo contiene aditivos solubles que pasan a la fase agua como compuestos de azufre, sales, compuestos ácidos, compuestos orgánicos, entre otros. De esta manera, el doble sistema hidrodinámico permite la formación de mezclas más homogéneas a partir de líquidos inmiscibles alcanzando soluciones más corrosivas que las originales.

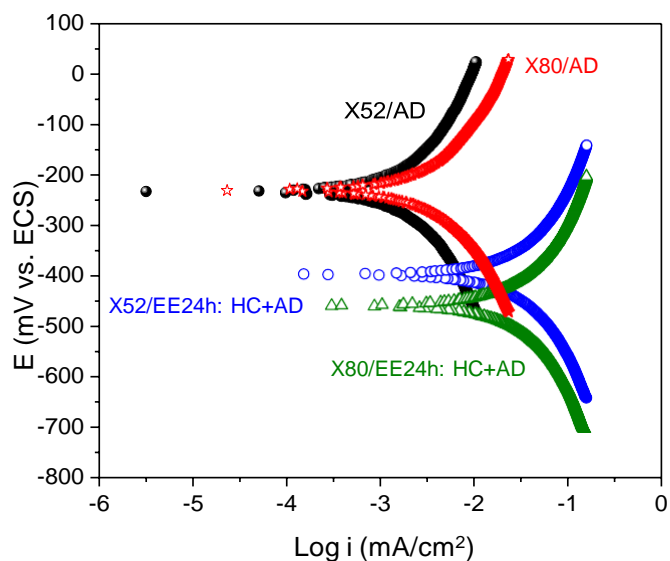


Figura 6. Aceros de ducto expuestos en EE utilizando mezclas reales de hidrocarburo y agua desionizada después de 24 h con doble sistema hidrodinámico.

Es importante notar que la mayor susceptibilidad a la corrosión identificado en el acero X80 se debe a su composición química y metalurgia [17]. Además, el acero X52 al contener menos perlita en su composición química y tener un tamaño de grano mayor en comparación al X80, es posible asumir que el acero X80 es más susceptible a la corrosión bajo las condiciones experimentales utilizadas en este trabajo [17].

3.2.3. Análisis cuantitativo

La Tabla IV presenta los datos de los elementos eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales en el acero X52 y X80 expuestos en agua congénita bajo diferentes condiciones hidrodinámicas y 50°C (efecto de la velocidad de rotación del electrodo). En esta Tabla, se identifica que el valor de la R_s disminuye a medida que se modifica la condición hidrodinámica en ambos aceros. Además, el doble sistema hidrodinámico genera hipotéticamente un sistema electroquímico con mayor conductividad y una solución más homogénea que utilizando solamente AM y EDR. El valor de R_o obtenido en el acero X52 con 600 rpm EDR disminuye significativamente en comparación con el sistema a 0 rpm y 600 rpm AM, mientras que el doble sistema hidrodinámico incrementa el valor hasta alrededor de 450 $\Omega \cdot \text{cm}^2$. El menor valor de R_o sugiere la formación de una película de óxido muy conductor poroso y poco compacto [23].

Tabla IV. Datos de los elementos eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales en los aceros X52 y X80 expuestos en agua congénita. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.

Velocidad de rotación (rpm)	R_s	R_o ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_{tc}		R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	CPE_{dc}		
			$Q \times 10^{-4}$ ($\text{S}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n		$Q \times 10^{-4}$ ($\text{S}/\text{cm}^2 \cdot \text{s}^n$)	n	
Acero X52/AC								
0		370	305	0.86	0.82	571	2.14	0.85
600AM		418	306	1.33	0.78	2,163	4.70	0.77
600EDR		181	106	0.78	0.73	2,332	3.02	0.69
600AM+600EDR		193	454	0.98	0.73	2,560	1.90	0.71
Acero X80/AC								
0		364	95	4.43	0.71	349	4.37	0.78
600AM		390	267	4.17	0.71	371	4.76	0.79
600EDR		174	156	2.25	0.68	682	9.83	0.71
600AM+600EDR		179	247	3.36	0.67	572	6.04	0.69

Para el acero X80, puede notarse que los valores de R_o se ven modificados de acuerdo con la condición hidrodinámica utilizada, lo cual indica la formación y presencia de películas de óxidos de diferentes naturaleza a cada condición hidrodinámica. El valor más bajo de R_o se obtiene en estado estacionario, lo cual sugiere que este tipo de acero es más susceptible a la generación de productos de corrosión más activos cuando se presentan condiciones de estancamientos en ductos, de ahí la importancia de evitar paros en el transporte de hidrocarburo, ya que podría generarse una separación de fases y aumentar la susceptibilidad a la corrosión

principalmente en la fase agua y en este tipo de acero. En el caso de R_{tc} , se aprecia que el acero X52 presenta el valor más alto en comparación con el X80. Además, el acero X80 presenta el menor valor de R_{tc} en condiciones de estancamiento (0 rpm), lo cual sugiere que este tipo de acero es más susceptible a la corrosión, mientras que el doble sistema hidrodinámico presenta valores de R_{ct} intermedios que podrían deberse a una emulsión estimulada más homogénea y esta condición puede ser aplicada para generar emulsiones “bien portadas” de líquidos inmiscibles. Para el caso de la CPE_{dc} se observa que X80 presenta los mayores valores en comparación con el acero X52, en este último se observa que, el doble sistema hidrodinámico presenta los menores valores de CPE_{dc} . El acero X80 con el doble sistema hidrodinámico presenta valores de R_{tc} y CPE_{dc} intermedios que podrían deberse a una solución más homogénea y esta condición puede ser aplicada para generar emulsiones de líquidos inmiscibles que a continuación se describen.

En la Tabla V, se listan los datos de los elementos eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales en el acero X52 y X80 expuestos en EE bajo la condición de doble sistema hidrodinámico y 50°C para estudiar el efecto del tipo de acero y EE usando mezclas reales de HC+AC a 1 h y 24 h. El acero X52 presenta los mayores valores de R_s en ambos tiempos. X80 es el acero que presenta los menores valores de R_o y R_{tc} a 1 h; mientras que a 24 h el acero X52 presenta los menores valores del mismo. Ésto podría deberse a que este tipo de acero genera más óxidos conductores que interfieren en la transferencia de carga, haciendo más activo al metal, esto puede corroborar por la mayor conductividad de la solución lo cual sugiere que se genera una emulsión más corrosiva.

Es bien sabido que, es posible obtener mejores respuestas electroquímicas en los materiales metálicos en contacto con medios acuosos conductores. Al utilizar una velocidad de rotación de 600 rpm mediante AM, la solución solamente es agitada y nulamente podría generar una EE. En este caso, la obtención de datos electroquímicos en la fase hidrocarburo tienen un impacto negativo, debido a que se obtendrían puntos dispersos o ruido. El hecho de que, solo se obtenga ruido en los resultados electroquímicos de los aceros en contacto con sistemas altamente corrosivos como el hidrocarburo, significa la ausencia de un conductor iónico capaz de permitir el paso de cargas iónicas y eléctricas, siendo la interfase y la solución altamente resistivas, la corriente que se mide como respuesta, es muy pequeña, por lo que se ve afectada por las fluctuaciones experimentales normales, lo que provoca la dispersión de puntos. En el caso de la aplicación de 600 rpm utilizando el EDR, es posible que ésta condición hidrodinámica permita

atraer especies a la superficie del electrodo de trabajo pero no generaría una EE. Sin embargo, la respuestas electroquímicas obtenidas en los aceros expuestos en la fase hidrocarburo presentarían espectros inestables y con ruido. En este caso, el hidrocarburo es un sistema altamente resistivo debido a que no contiene iones conductivos, o por las mismas características fisicoquímicas de este tipo de líquido, no permiten la identificación de posibles especies electroactivas que trae consigo el hidrocarburo. De esta manera, la interfase acero/HC, actúa únicamente como un dispositivo almacenador temporal de cargas electricas débiles. Por el contrario, evidencias visuales y electroquímicas permiten suponer que el doble sistema hidrodinámico puede generar una solución estimulada de líquidos inmiscibles mas homogénea que permite observar tendencias a la corrosión. La presencia del doble sistema hidrodinámico permite la generación de mayores productos de corrosión en este tipo de emulsión corrosiva.

Tabla V. Datos de los elementos eléctricos obtenidos del mejor ajuste de los datos experimentales en los aceros X52 y X80 expuestos en EE usando mezclas reales de HC+AC bajo la condición de doble sistema hidrodinámico y 50°.

Rs	Ro	CPE _o			CPE _{dc}		
			R _{tc}				
Acero	(Ω.cm ²)	(Ω.cm ²)	Qx10 ⁻⁴ (S/cm ² *s ⁿ)	n	(Ω.cm ²)	Qx10 ⁻⁴ (S/cm ² *s ⁿ)	n
EE1h							
X52	258	250	0.55	0.68	8,617	9.31	0.66
X80	227	204	0.36	0.69	2,701	1.24	0.72
EE24h							
X52	312	65	1.52	0.67	740	4.54	0.72
X80	198	76	1.11	0.65	965	4.72	0.68

En el caso de los parámetros cinéticos obtenidos mediante las curvas de polarización del acero X52 y X80 en contacto con AC sometido a diferentes condiciones hidrodinámicas y 50°C (Tabla VI), el valor de E_{corr} se observa que el estado estacionario o 0 rpm presenta los valores más negativos en ambos aceros, lo cual indica que a esta condición estos aceros tienen una mayor tendencia a la oxidación que a otras condiciones hidrodinámicas. Lo anterior se puede corroborar con el X52, ya que presenta la mayor velocidad de corrosión. Sin embargo, el acero X80 presenta los más altos valores de velocidad de corrosión siendo 600 rpm usando el AM, la condición más agresiva. Sin embargo, es posible proponer que el doble sistema hidrodinámico genera una solución estimulada más homogénea debido a sus valores de velocidad de corrosión intermedios.

En la Tabla VII se aprecia que el E_{corr} del acero X52 inmerso en EE con mezclas de HC+AC a 24 h, presenta el valor más negativo, lo cual indicaría que este acero es más susceptible a la generación de óxidos, esto es posible corroborar por el alto valor de la velocidad de corrosión obtenida para este tipo de acero a esta condición, mientras que el acero X80 presenta valores cercanos a 0.23 mm/año a 1 h y 24 h.

Tabla VI. Parámetros electroquímicos obtenidos de curvas de polarización de los aceros X52 y X80 expuestos en agua congénita. Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.

Velocidad de rotación (rpm)	E_{corr} (mV vs. ECS)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	CR	
					mm/año	mpa
Acero X52/AC						
0	-732	135	151	0.0164	0.19	7.41
600AM	-312	115	87	0.0085	0.09	3.86
600EDR	-300	163	120	0.0130	0.15	5.85
600AM+600EDR	-277	233	114	0.0058	0.06	2.65
Acero X80/AC						
0	-759	218	311	0.0429	0.49	19.11
600AM	-373	229	239	0.0494	0.57	22.23
600EDR	-358	195	180	0.0486	0.56	21.84
600AM+600EDR	-373	198	167	0.0391	0.45	17.55

Nota. mpa: milésimas de pulgada/año.

1258

Tabla VII. Parámetros electroquímicos obtenidos en los aceros X52 y X80 expuestos en EE utilizando mezclas reales de HC+AC.

Sistema	E_{corr} (mV vs. ECS)	β_a (mV/d ec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	CR	
					mm/año	mpa
Acero X52						
EE1h	-252	369	90	0.0020	0.02	0.78
EE24h	-355.5	216	186	0.0295	0.34	13.34
Acero X80						
EE1h	-304	236	159	0.0212	0.24	9.36
EE24h	-304.8	226	154	0.0203	0.23	9.18

Nota. mpa: milésimas de pulgada/año.

La Tabla VIII presenta los parámetros electroquímicos obtenidos mediante las curvas de polarización de los aceros X52 y X80 en presencia y ausencia de emulsiones estimuladas mediante la mezcla de HC+AD, donde es posible corroborar que, la fase hidrocarburo es corrosiva, ya que se obtuvieron altos valores de velocidad de corrosión debido a que tiene compuestos corrosivos como: 59.6 libras de sal/1000 barriles de crudo [10], azufre total 4% peso

[12], número de ácido total 0.22mg KOH/g [7], ácido sulfhídrico 0.6% vol [9], CO₂ 0.5% vol [9]. Probablemente, éstos compuestos corrosivos se disolvieron en la fase agua lo cual permitió la obtención de evidencias de la corrosividad de las EE utilizando el doble sistema hidrodinámico, por lo que hace versátil el estudio electroquímico de este trabajo.

Tabla VIII. Parámetros electroquímicos obtenidos de curvas de polarización del acero X52 y X80 en contacto con EE de mezclas de HC+AD, para estudiar el efecto de corrosividad de la fase hidrocarburo.

Sistema	E_{corr} (mV vs. ECS)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	CR	
					mm/año	mpa
Tipos de acero/AD						
X52	-232	303	334	0.00195	0.022	0.85
X80	-231	229	218	0.00263	0.030	1.17
Acero X52						
EE24h: HC+AD	-396	333	322	0.03114	0.36	14.04
Acero X80						
EE24h: HC+AD	-457	365	410	0.03752	0.43	16.77

Nota. mpa: milésimas de pulgada/año.

3.2.4. Imágenes ópticas

La Figura 7 presenta las imágenes ópticas de los aceros X52 y X80 expuestos en AC y emulsiones estimuladas utilizando mezclas de HC+AD en condiciones de doble sistema hidrodinámico y después de 24 h. Las imágenes incluyen las superficies de los aceros antes y después de las pruebas electroquímicas.

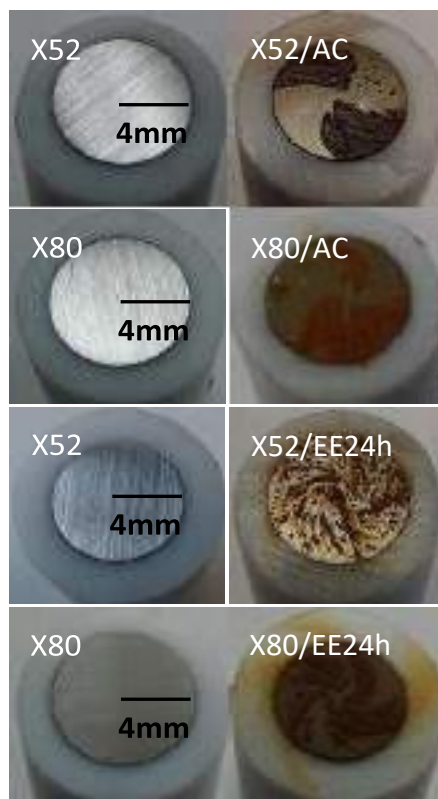


Figura 7. Imágenes ópticas de los aceros de ducto expuestos en agua congénita y emulsiones estimuladas después de 24 h.

En esta figura se observa mayor presencia de productos de corrosión en la superficie del acero X80 en agua congénita y en la emulsión estimulada corroborando con el alto valor de velocidad de corrosión obtenida en este tipo de acero de ducto . Evidencias visuales indican que estos aceros es afectado por daños por corrosión localizada, posiblemente picaduras, corrosión por erosión y corrosión bajo depósito. Estos problemas por corrosión interna se deben a los altos contenidos de sales solubles y metales pesados.

4. CONCLUSIONES

Fue posible estudiar el proceso de corrosión interna de los aceros en contacto con medios líquidos inmiscibles utilizando al menos dos sistemas hidrodinámicos, debido a que la combinación de éstos, puede generar EE más homogéneas, y por lo tanto, se obtienen mejores respuestas electroquímicas.

Las pruebas de corrosión aplicadas los aceros y expuestos en una mezcla heterogénea,lograron identificar que la fase hidrocarburo tiene componentes corrosivos al acero, tales como: compuestos de azufre, ácido sulfhídrico, CO₂, sales. Es por eso que en este trabajo se propone

utilizar este tipo de estudio para conocer la calidad y la corrosividad del petróleo crudo o producto terminado.

Uno de los beneficios de la fase agua en una mezcla heterogénea es la habilidad de retener o absorber electrolitos que trae consigo la fase hidrocarburo y de esta manera es posible llevar a cabo evaluaciones de la corrosividad de muestras de hidrocarburo, y no solo de petróleo crudo sino también de producto terminado; gasolinas, diesel, queroseno, ceras, entre otros.

Este trabajo permitió identificar y seleccionar que el acero X80 fue más susceptible a la corrosión que el X52, principalmente en condición estacionaria.

La mayor susceptibilidad de este tipo de acero se debió a que el doble sistema hidrodinámico propuesto en este trabajo permitió la exposición de mayores sitios anódicos de este tipo de metal con el medio corrosivo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto Mexicano del Petróleo, a la Unidad Operativa de Servicio Social y Practicas Profesionales y al laboratorio de electroquímica y corrosión, por la oportunidad de llevar a cabo actividades de Servicio Social en la modalidad virtual de la alumna Karla García Piña.

1261

6. REFERENCIAS

- [1] L. M. Quej, S. Garcia, H. B. Liu, J. L. Alamilla, C. Ángeles Chávez, *Anticorrosion Methods and Materials*, **69** 131 (2022).
- [2] L. M. Quej, A. Conteras, J. Aburto, *Anticorrosion Methods and Materials*, **65**, 234 (2018) (3).
- [3] M. J. Rosen, *Surfactant and Interfacial Phenomena*, Jonh Wiley and Sons, New York, N.Y. (2004).
- [4] D. J. Shaw, *Introduction to colloid and sulface chemistry*, BUTTERWORTH, HEIMNMANN, Great Britain, U.K. (2000).
- [5] M. N. Zafar, R. Rihan, L. A. L.-Hadhrami, *Corros. Sci.*, **94**, 275 (2015).
- [6] G. A. Zhang, Y. F. Cheng, *Corros. Sci.*, **51**, 901 (2009).
- [7] ASTM D664, *Standard test method for acid number of petroleum products by potentiometric titration*, West Conshohocken, PA, (2009).

- [8] ASTM D2007-19, *Standard Test Method for Characteristic Groups in Rubber Extender and Processing Oils and Other Petroleum-Derived Oils by the Clay-Gel Absorption Chromatographic Method*, West Conshohocken, PA, (2019).
- [9] ASTM D1495, *Method of Test for Color Difference Using the Color Eye*, West Conshohocken, PA, (2000).
- [10] ASTM D3230-19 *Standard Test Method for Salts in Crude Oil (Electrometric Method)*, West Conshohocken, PA, (2019).
- [11] ASTM D4006, *Standard Test Method for Water in Crude Oil by Distillation*, West Conshohocken, PA, (2007).
- [12] ASTM D4294, *Standard Test Method for Sulfur in Petroleum and Petroleum Products by Energy Dispersive X-ray Fluorescence Spectrometry*, West Conshohocken, PA, (2008).
- [13] Method 6010C, Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, (2000).
- [14] ASTM D4327, *Standard Test Method for Anions in Water by Chemically Suppressed Ion Chromatography*, West Conshohocken, PA, (2017).
- [15] ASTM G106, *Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*, West Conshohocken, PA, (2015).
- [16] ASTM G102, *Standard Practice for Calculation of Corrosion Rates and Related Information from Electrochemical Measurements*, West Conshohocken, PA, (2015).
- [17] L. M. Quej, H. B. Lui, J. Alamilla, E. Sosa, A. Contreras, *Surf. Eng. App. Electrochem*, **56**, 365 (2020).
- [18] L. M. Quej, A. Contreras, H. B. Lui, J. Alamilla, E. Sosa, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **66**, 101 (2019).
- [19] L. M. Quej, A. Contreras, H. B. Lui, J. Alamilla, E. Sosa, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **65**, 281 (2018).
- [20] C. R. Lizárraga, T. Pérez, R. Galván-Martinez, L. M. Quej, A. Contreras, *Maters. Techn*, **53**, 81 (2019).
- [21] A. Contreras, L. M. Quej, E. Sosa, H. B. Lui, J. L. Alamilla, *Maters. Res. Soc.*, <https://doi.org/10.1557/s43580-021-00170-6>.
- [22] A. Contreras, L. M. Quej, H. B. Lui, J. L. Alamilla, E. Sosa, *Corrosion*, **76**, 967 (2020).
- [23] A. J. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, INC. (2001).

LA RESISTIVIDAD ELÉCTRICA DEL CONCRETO COMO PARÁMETRO PARA ESTIMAR INDIRECTAMENTE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO

A.A. Torres-Acosta¹

E-mail: atorresa@tec.mx

RESUMEN

En los últimos años se ha intensificado el uso de la resistividad eléctrica (ρ) del concreto como parámetro de calidad del mismo, que va desde su uso como índice de durabilidad en laboratorios de caracterización de materiales base cemento, como también en inspección de estructuras existentes, para diagnosticar los problemas patológicos que presentan, o como índice para aceptar o rechazar una mezcla de concreto durante la construcción de obras de infraestructura. También se ha utilizado a la resistividad eléctrica (ρ) del concreto como una medida indirecta de la velocidad de corrosión (i_{corr}) para determinar, no solo el tiempo de iniciación de la corrosión, sino tiempo el tiempo de propagación de la corrosión del acero de refuerzo o presfuerzo. Esto permite realizar mediciones directas de i_{corr} sobre la superficie del concreto sin la necesidad de descubrir al acero de refuerzo (o presfuerzo para conectar el equipo de medición. De esta manera se presentarán resultados de la literatura que corroboran esta relación directa entre ρ e i_{corr} .

1263

Palabras Clave: concreto; durabilidad; resistividad eléctrica; velocidad de corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

La resistividad eléctrica (ρ) es una propiedad intrínseca que poseen los materiales a resistir el paso de corriente eléctrica en su volumen. Para el caso específico de materiales porosos sería la resistencia que poseen al transporte iónico dentro de su matriz. Para ambos casos, flujo eléctrico o iónico, el inverso de la resistividad de un material se le conoce como la conductancia: $\sigma = \rho^{-1}$.

Existen aplicaciones variadas en el uso de la ρ que van desde el conocer las capas estratigráficas en un suelo (Samouëlian et al., 2005), la búsqueda de mantos acuíferos subterráneos (Samouëlian et al., 2005), diseño de sistemas de protección catódica para tuberías y estructuras metálicas enterradas (Fontana, 1987; NACE Standard RP0169, 2002) y propiedades dieléctricas de los materiales (Dennison et al., 2006).

En los últimos años se ha intensificado el uso de la resistividad eléctrica del concreto como parámetro de calidad del mismo, que va desde su uso como índice de durabilidad en laboratorios de caracterización de materiales base cemento (Martínez-Molina et al., 2017; Torres-Acosta y Díaz-Cruz, 2020) como también en inspección de estructuras existentes para el diagnóstico de los problemas patológicos que presentan (Torres-Acosta et al., 2019). También se ha iniciado su uso como un índice para aceptar o rechazar una mezcla de concreto durante la construcción de obras de infraestructura que se expondrán a ambientes agresivos, definiendo este procedimiento como monitoreo de la salud por durabilidad y también control/aseguramiento de la calidad durante la construcción (Torres-Acosta et al., 2021).

También se ha demostrado que podría usarse ρ como un parámetro para el diseño por durabilidad de estructuras de concreto (Torres-Acosta y Castro-Borges, 2021) e inclusive se está ya usando en algunos países como índice de desempeño para el diseño de mezclas de concreto con criterios de durabilidad (NMX-C-569-ONNCCE, 2020). Es aquí en donde su uso como un parámetro de desempeño del concreto, ha revolucionado la manera de diseñar estructuras de concreto. Este nuevo método de diseño de mezclas de concreto por desempeño de durabilidad, desplaza a la selección de éstas con base exclusivamente a su resistencia mecánica, como se ha venido haciendo desde los primeros reglamentos de diseño de estructuras de concreto a principios del siglo XX.

El diseño de estructuras de concreto con criterios de durabilidad inicia definiendo el tiempo de vida útil (t_{vu}) que la estructura debe cumplir. A este valor de t_{vu} se debe de multiplicar por un factor amplificador, λ , en función de la función de fiabilidad que el diseñador por durabilidad

proponga (RILEM, 1996), calculando así el valor de tiempo de diseño: $t_d = \lambda \cdot t_{vu}$. De acuerdo con los modelos más conocidos de durabilidad de estructuras de concreto, t_d se puede dividir en dos etapas: tiempo de iniciación (t_i) y tiempo de propagación (t_p). La etapa t_i inicia cuando la estructura se pone en servicio hasta que inicia el proceso de corrosión del acero de refuerzo. La etapa t_p inicia cuando al momento de activarse por corrosión del refuerzo, y es en esta etapa de la vida de una estructura cuando aparece alguna manifestación de daño (ej. grietas, manchas de óxido superficiales, etc.).

Las dos etapas t_i y t_p han sido evaluadas a lo largo de varios años, discutiéndose los parámetros más importantes que ayudarían a predecir la extensión de cada una de estas etapas en función de variables que puedan ser fáciles de medir. En algunos casos se han utilizado datos experimentales obtenidos de especímenes de laboratorio. Sin embargo, es necesario en muchos casos que estos parámetros puedan corroborarse con datos obtenidos de mediciones tomadas en estructuras reales en servicio, y que estén en servicio por varios años.

Es por ello que esta investigación hace una recopilación de información recabada en mediciones de especímenes de laboratorio y tomadas en estructuras reales, tanto en ambientes marinos (cloruros, Cl^-) como en ambientes urbano/industriales (dióxido de carbono, CO_2) y mostrar que las aproximaciones hechas en investigaciones anteriores pueden ser válidas para ser aplicadas en estructuras reales (Andrade, 2018). Este trabajo solo presenta el análisis para t_p y en un trabajo posterior se hará el análisis para t_i , el cual aún se está recabando información para mejorar los coeficientes de correlación que hasta ahora se han obtenido.

2. RECOPIACIÓN DE DATOS EXPERIMENTALES

2.1. Datos experimentales obtenidos en ambiente con cloruros

2.1.1. *Torres Acosta et al. (2005)*

La primera serie de datos experimentales obtenidos se tomaron de Torres-Acosta et al. (2005) en donde se evaluaron mezclas de concreto en laboratorio fabricados con adiciones naturales a base de un cactus deshidratado y expuestas a ciclos de humedad y secado con soluciones salinas. El estudio incluyó el monitoreo con técnicas electroquímicas del potencial (E_{corr}) y velocidad de corrosión (i_{corr}) así como la resistividad eléctrica del concreto (ρ) en el momento de que se

realizaban este monitoreo electroquímico del acero de refuerzo. La técnica electroquímica usada para obtener los valores de i_{corr} se conoce como resistencia a la polarización lineal, o simplemente R_p (Torres-Acosta et al., 2005).

Los valores de ρ fueron tomados al mismo momento que se realizaban los ciclos de humedad y secado con solución salina, por lo que los valores obtenidos no fueron únicamente cuando el concreto estaba saturado sino dependiendo de la humedad interna de los poros del concreto (por ello el nombre de ρ y no ρ_s). De esta manera se obtenían para cada fecha de prueba se tuvo el dato de i_{corr} y ρ , los cuales se muestran en la Figura 1. Los resultados de esta referencia, como puede observarse generan una línea de tendencia con ecuación de $i_{\text{corr}}=25 \cdot \rho^{-1.44}$ con un $R^2=0.85$, el cual es un valor alto para valores de este tipo.

2.1.2. *Rodríguez et al. (1994)*

El siguiente grupo de datos fueron obtenidos de estructuras reales expuestas en ambiente marino de una publicación en donde se utilizó la misma técnica de R_p pero utilizando un equipo de campo (Rodríguez et al., 1994). El equipo utilizado para obtener estos valores de i_{corr} y ρ es el que aplica el método del anillo de guarda para así delimitar el área del acero de refuerzo que se polariza para realizar esta prueba en elementos de concreto a escala natural. Estos mismos se muestran en la Figura 1 junto con la ecuación de correlación $i_{\text{corr}}=3 \cdot \rho^{-0.8}$ y con un coeficiente de correlación $R^2=0.50$, el cual es un tanto bajo aunque tomando en cuenta que fueron resultados tomados en diferentes estructuras con ambientes de exposición diferentes estos datos están dentro de los valores esperados.

2.1.3. *Andrade et al. (2018)*

Una tercer serie de datos usados en esta correlación entre i_{corr} y ρ fueron obtenidos de la referencia (Andrade, 2018) y éstos tomados también de mediciones obtenidas en campo utilizando el mismo tipo de equipo que utiliza el anillo de guarda para confinar la señal en una porción reducida del acero de refuerzo. Estos datos se correlacionaron dando una ecuación de $i_{\text{corr}}=208 \cdot \rho^{-1.34}$ y con un coeficiente de correlación $R^2=0.62$. Los resultados obtenidos muestran un coeficiente de correlación más alto que la otra serie de datos obtenidos en campo presentados en la Figura 1. En esta misma Figura 1 se muestra una línea punteada de color rojo que representa la

ecuación propuesta por Andrade (2018) y que es igual a $i_{\text{corr}}=26 \cdot \rho^{-1}$. Más adelante se presentará una discusión entre esta fórmula propuesta por Andrade (2018) y los resultados experimentales correlacionados en ambos ambientes (Cl^- y CO_2).

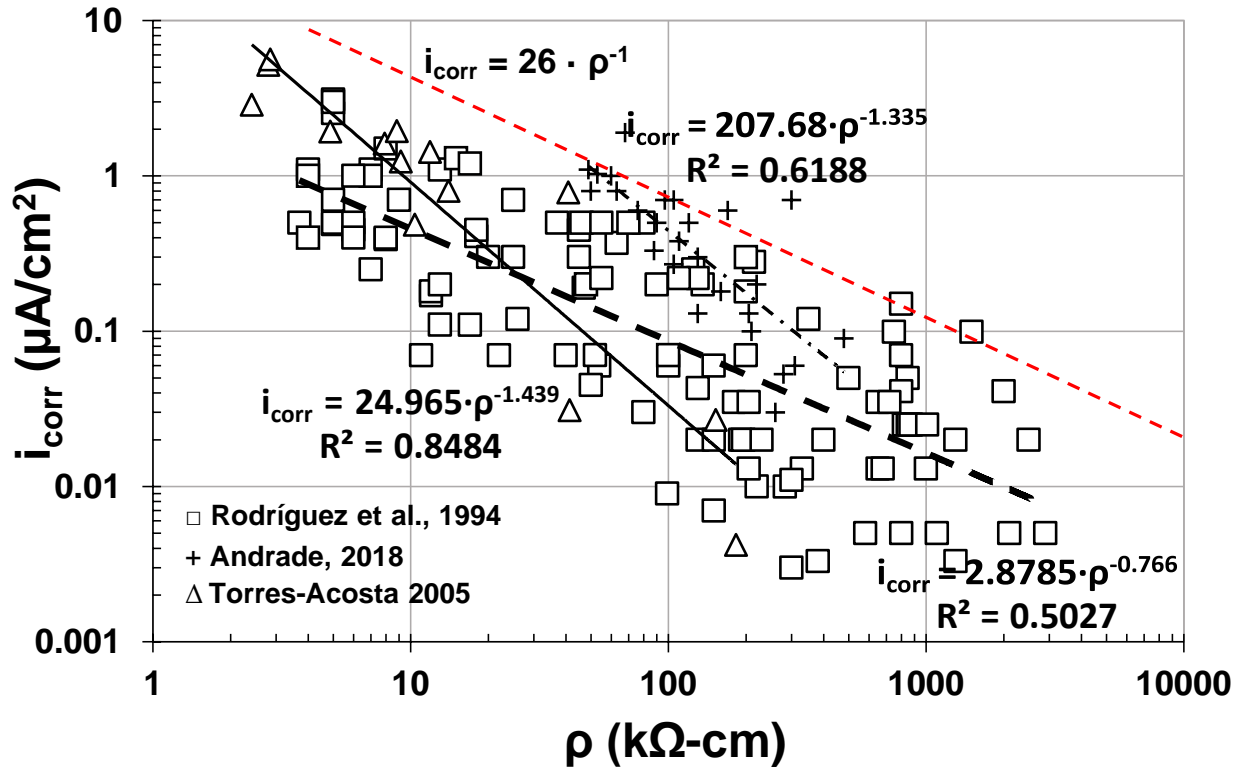


Figura 1. Valores experimentales de ρ vs i_{corr} para los datos obtenidos de la literatura con exposición a ambientes con contaminación por Cl^- (marino).

2.2. Datos experimentales obtenidos en ambiente con CO_2

2.2.1. Geiker et al. (2019)

Ahora se revisará información experimental obtenida en investigaciones previas donde relacionen los índices de i_{corr} y ρ en elementos de mortero y concreto que estuvieron expuestos a un ambiente con CO_2 . El primer trabajo realizado por Geiker et al. (2019), en donde evaluó la técnica de resistividad del concreto como medio para obtener la densidad de corriente (i_{corr}) y la resistividad eléctrica ρ del concreto una vez se encontraba carbonatado en su totalidad. La carbonatación de los especímenes de concreto fue lograda colocando éstos en una cámara de carbonatación acelerada por varios meses.

Los resultados experimentales obtenidos se muestran en la Figura 2 junto con el modelo propuesto por Andrade (2018), $i_{\text{corr}}=26 \cdot \rho^{-1}$, a manera de línea discontinua de color rojo. Como puede observarse la correlación empírica obtenida con los resultados de Geiker et al. (2018) es de la forma $i_{\text{corr}}=26.4 \cdot \rho^{-0.96}$ con un coeficiente de correlación de $R^2=0.92$. Es así que estos resultados experimentales de laboratorio cumplen con el modelo propuesto por Andrade (2018) para concretos carbonatados.

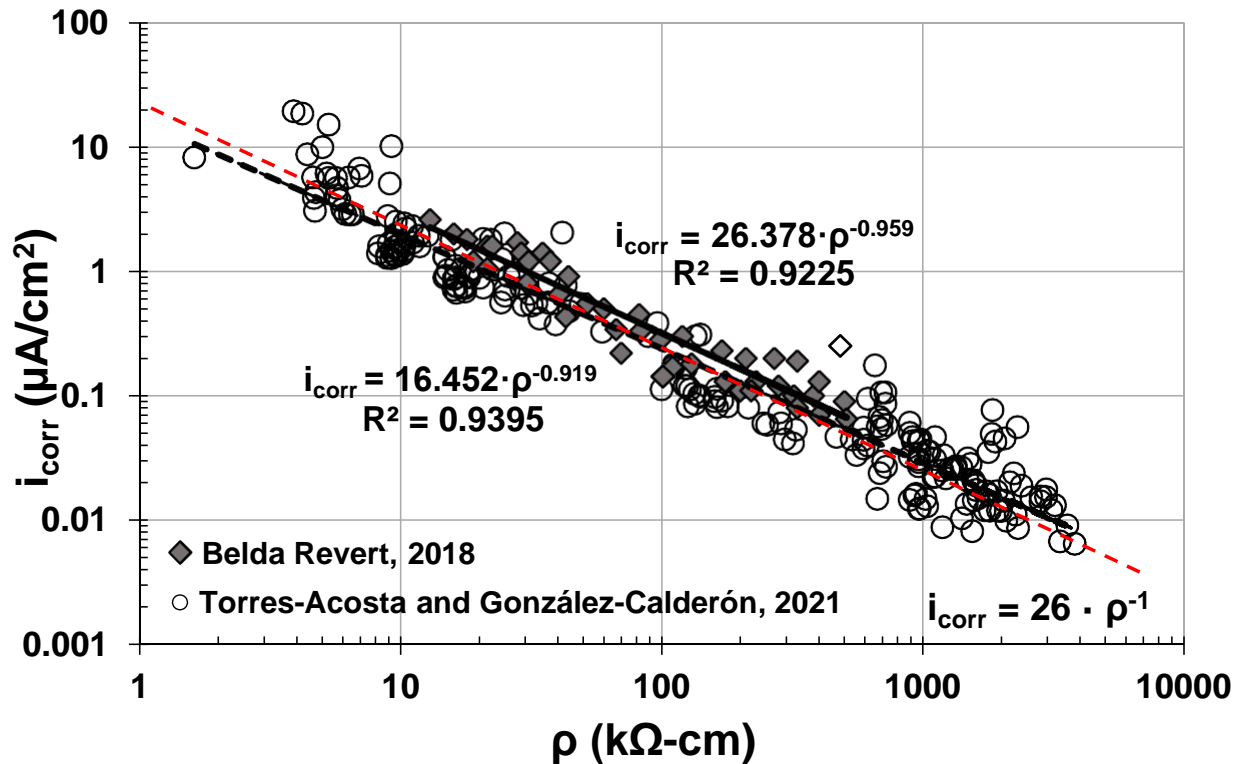


Figura 2. Valores experimentales de ρ vs i_{corr} para los datos obtenidos de la literatura con exposición a ambientes con contaminación por CO_2 (urbano).

2.2.2. Torres-Acosta y González-Calderón (2021)

En la Figura 2 también se presentan también los resultados de i_{corr} y ρ obtenidos por Torres-Acosta y González-Calderón (2021) para especímenes de mortero expuestos a un ambiente urbano por un periodo de casi 14 años. Como se explicó en la sección de t_i en ambiente urbano/industrial, estos especímenes de mortero una vez que se determinó el que se encontraban carbonatados más allá de la profundidad del acero de refuerzo, se realizaron pruebas de R_P durante dos ciclos de humedad y secado con agua potable. También se determinó el factor de forma para convertir los valores de resistencia del electrolito (R_s) que se obtuvieron para estimar el valor real de R_P medida en las barras de refuerzo, a valores de resistividad eléctrica, ρ . Con los valores obtenidos de i_{corr} y ρ de esta referencia (Figura 2) se usaron para determinar la correlación

empírica de $i_{\text{corr}}=16.5 \cdot \rho^{-0.92}$ con un coeficiente de correlación de $R^2=0.94$. Al igual que la referencia anterior, el coeficiente de correlación obtenido en esta segunda es bastante alto, lo que implica que la ecuación posee una muy buena aproximación a los datos obtenidos.

3. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la Figura 3 se graficaron ahora los valores de i_{corr} y ρ para los dos grupos de datos obtenidos de la literatura: exposición a Cl^- y a CO_2 . De igual manera se incluye la línea punteada de color rojo con la ecuación propuesta por Andrade (2018). De esta figura se puede observar como los valores obtenidos en un ambiente pseudo-marino (contaminación por Cl^-) y la correlación general obtenida ($i_{\text{corr}}=3.7 \cdot \rho^{-0.75}$ con $R^2=0.56$) muestran un sesgo importante con la ecuación propuesta por Andrade (2018) y se cree que es debido a que la contaminación de Cl^- en el concreto disminuye los valores de ρ para estos datos. Esto implica que la relación i_{corr} vs. ρ para concreto en ambiente marino se desfasa a valores más bajos de i_{corr} que la relación obtenida en concreto expuesto a un ambiente urbano/industrial (con $i_{\text{corr}}=16.8 \cdot \rho^{-0.92}$ con $R^2=0.93$).

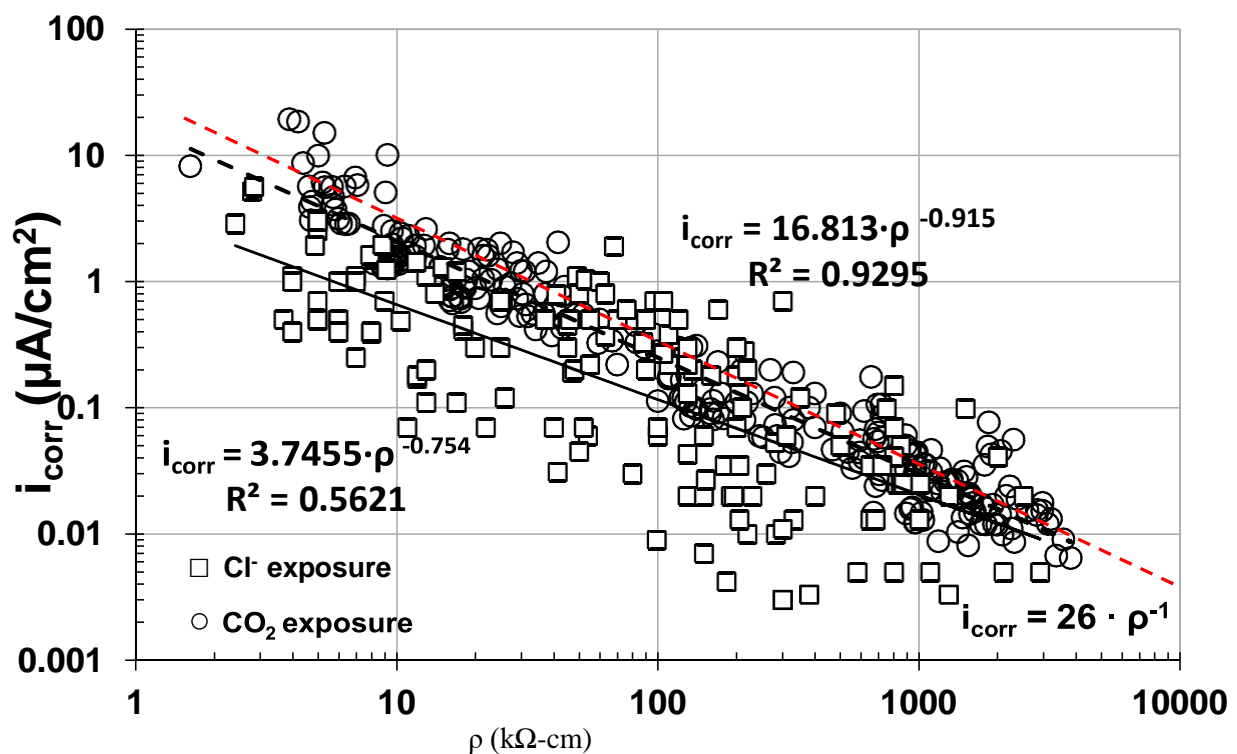


Figura 3. Valores experimentales de ρ vs i_{corr} para los datos obtenidos de la literatura con exposición a ambos ambientes por separado: Cl^- y CO_2 .

Con los resultados de esta relación entre i_{corr} y ρ podría generarse la ecuación de t_p en función de ρ basándose en la ecuación propuesta en la sección anterior de la siguiente manera:

$$t_{p-\text{Cl}} = \frac{2.5}{3.7 \cdot \rho^{-0.75}} \quad (1)$$

$$t_{p-CO_2} = \frac{2.5}{16.8 \cdot \rho^{-0.92}} \quad (2)$$

La Figura 4 muestra ahora todos los datos obtenidos de la literatura como una sola nube, sin importar el tipo de exposición que estuvieron los elementos de concreto reforzado expuestos (Cl⁻ o CO₂). La relación empírica obtenida con todos los datos juntos sería de esta manera igual a i_{corr} vs. ρ para concreto en ambiente marino se desfasa a valores más bajos de i_{corr} que la relación obtenida en concreto expuesto a un ambiente urbano/industrial (con $i_{corr}=9.65 \cdot \rho^{-0.85}$ con $R^2=0.78$).

A pesar de que los datos obtenidos de la experimentación en ambiente expuestos Cl⁻ están muy dispersos, los obtenidos en ambiente expuesto a CO₂ poseen un muy alto valor de regresión, lo que al final genera que la correlación final no sea muy baja. Esto podría ayudar a que las ecuaciones (1) y (2) se transformen en la ecuación de regresión mostrada en la Figura 4.

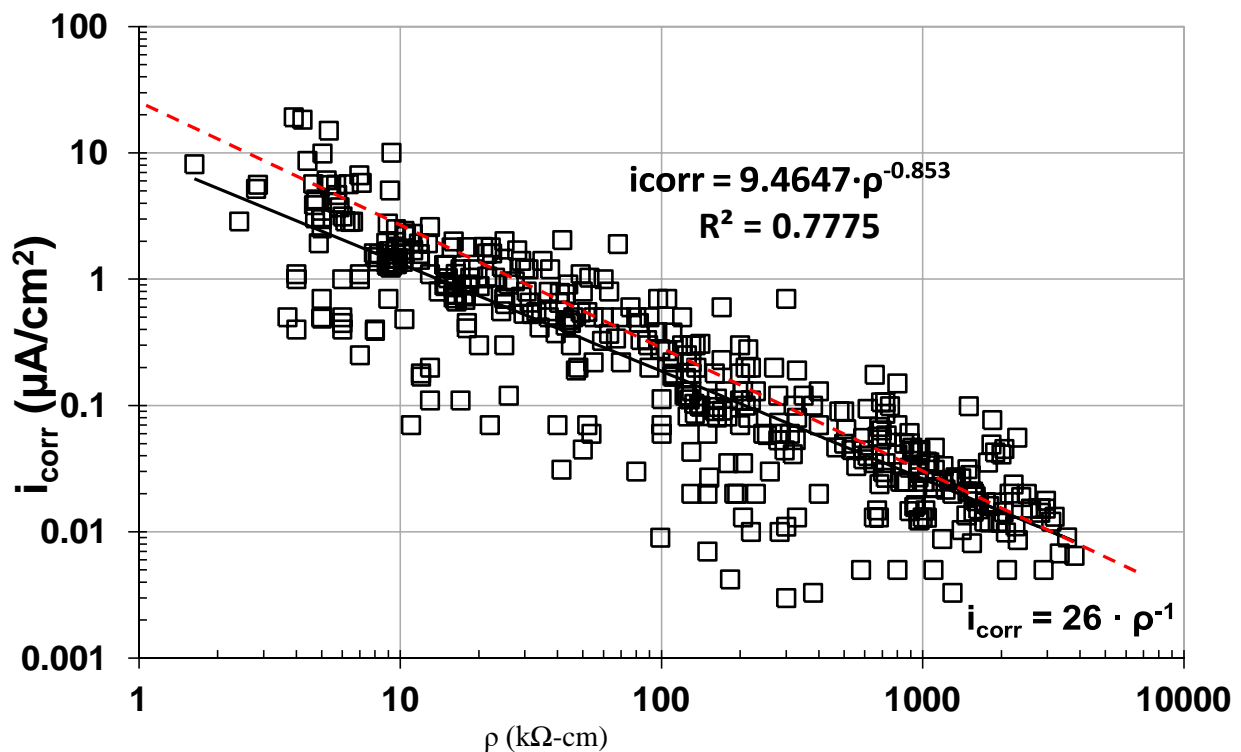


Figura 3. Valores experimentales de ρ vs i_{corr} para los datos obtenidos de la literatura sin importar la exposición ambiental de donde procedieron.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo muestra una investigación bibliográfica para determinar la posible correlación entre la resistividad eléctrica (ρ) medida en el concreto y la velocidad de corrosión (i_{corr}) medida en el acero de refuerzo embebido en el mismo concreto donde la resistividad fue obtenida, para

los dos ambientes más comunes que generan problemas de corrosión en estructuras de concreto reforzado: ambiente marino con exposición a los cloruros (Cl^-) y ambiente urbano con exposición al CO_2 .

Se observa una correlación muy cercana a la unidad ($R^2=0.93$) para estos valores cuando la exposición del concreto reforzado fue en ambiente con exposición al CO_2 . Sin embargo, para exposición a ambiente marino con exposición a iones Cl^- , este coeficiente de correlación bajó a valores de $R^2=0.56$, lo que demuestra que en este tipo de ambientes, la estimación de i_{corr} por medio de la estimación de la ρ del concreto puede generar resultados no muy exactos y se deberán de considerar con cierta cautela.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Tecnológico de Monterrey por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto uOttawa-ITESM Seed Grant Program 2021-2023, denominado “Impact of Climate Change on Carbonation Resistance of Eco - Friendly Concretes.”

6. REFERENCIAS

- [1] C. Andrade. “Diseño y evaluación de la vida útil a través de resistividad eléctrica concreta”, *Revista ALCONPAT*, 8 (3), pp. 264-279, DOI: <http://dx.doi.org/10.21041/ra.v8i3.349>, (2018).
- [2] J.R. Dennison, Jerilyn Brunson, Prasanna Swaminathan, Nelson W. Green, and A. Robb Frederickson (2006). Methods For High Resistivity Measurements Related To Spacecraft Charging, *IEEE Trans. on Plasma Sci.*, 34(5) October 2006, 2191-2203. DOI: 10.1109/TPS.2006.883400.
- [3] Fontana M. G., *Corrosion engineering*, Third edition, McGraw, New York, (1987).
- [4] Geiker, M., Hornbostel, K., and Revert, A.B. “Corrosion rate; experimental observations in carbonated or chloride containing concrete,” *Fib workshop: Mathematical models on reinforcement corrosion and its consequences for structural performance*, Paris, France, October, (2019).
- [5] Martinez-Molina, W., Torres-Acosta, A.A., Martínez-Peña, G.E.I., Alonso Guzmán, E., and Mendoza-Pérez, I. N. “Cement-Based, Materials-Enhanced Durability from *Opuntia Ficus Indica*

Mucilage Additions,” *ACI Materials Journal*, V. 112, No. 1, January/February, pp. 165-172, (2015).

[6] NACE Standard. Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems, *RP0169-2002 Item No. 21001*, Nace International, Texas, (2002).

[7] RILEM Report 14, “Durability design of concrete structures,” Eds. Sarja A. y Vesikari E., London, UK: E & FN SPON, (1996).

[8] Rodriguez, J., Ortega, L.M., García, L.M., Johansson, L., Petterson, K. “On site corrosion rate measurements in concrete structures using a device developed under project EU-401,” on *Concrete Across Borders*, Odense, Denmark, June, (1994)..

[9] A. Samouëlian, I. Cousin, A. Tabbagh, A. Bruand, G. Richard. Electrical resistivity survey in soil science: a review, *Soil & Tillage Research* 83, pp. 173-193, (2005).

[10] Torres-Acosta, A.A., González-Calderón, P.Y. “Opuntia Ficus Indica (OFI) mucilage as corrosion inhibitor of steel in CO₂-contaminated mortar,” *Materials MDPI, Special Issue "New Findings of Portland Cementitious Materials,"* Vol. 14, Issue 5, 1316, <https://doi.org/10.3390/ma14051316>. ISSN 1996-1944, (2021).

[11] Torres-Acosta, A.A., Patrón-Solares, A., Alcantara-Lagunes, P. “Durability health monitoring during construction of concrete structures in marine environment,” *Structur Contr and Health Monit.*, Vol. 28, No. 3, March, e2674. <http://dx.doi.org/10.1002/stc.2674>, (2021).

[12] Torres-Acosta, A.A., Castro-Borges, P. “Durability control through design and health monitoring during construction,” *Structur Contr and Health Monit.*, Vol. 28, No. 2, February, e2670. <https://doi.org/10.1002/stc.2670>. (2021).

[13] Torres-Acosta, A.A., Díaz-Cruz, L.A. “Concrete durability enhancement from nopal (opuntia ficus-indica) additions,” *Construction and Building Materials*, Vol. 243, May, p. 118170 <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2020.118170>. (2020).

[14] Torres-Acosta, A.A., Martínez-Madrid, M., Loveday, D.C., and Silsbee, M.R. “Nopal and Aloe Vera Additions in Concrete: Electrochemical Behavior of the Reinforcing Steel,” Paper # 05269 *NACE CORROSION/2005 Symposium New Developments in the Protection of Steel in Concrete*, April 3 to 7, Houston, Texas; USA. (2005).

ELECTROLESS DEPOSITS OF ZNO/AG NANOPARTICLES ON MG-CA0.3 ALLOY SURFACE

J. L. González Murguía¹, L. Veleva^{1,*}, M. Alpuche Avilés², J. A. Azamar Barrios¹

¹ Applied Physics Department, Center for Advanced Study (CINVESTAV), Mérida 97310, México.

² Department of Chemistry, University of Nevada, Reno, NV 89557, USA.

E-mail: veleva@cinvestav.mx

ABSTRACT

The ZnO/Ag hybrid nanoparticles were electroless deposited on the Mg-Ca0.3 alloy surface, achieved from aqueous solutions 10^{-3} M (at 21°C) of $Zn(NO_3)_2$ and $AgNO_3$. The surfaces characterization of the deposits was carried out by SEM-EDS, XPS and UV-Visible. Nanoparticles (NPs) size distribution analysis revealed that the average of ZnO-NPs was ~ 85 nm. Likewise, the Ag-NPs of electroless deposits, of an average size of 100 nm, nucleated in the vicinity of ZnO-NPs as also on their surface, as Ag^+ ions have been attracted by the negatively charged O^{2-} atoms of the Zn-O dipole. The UV-Visible spectroscopy analysis identified the peak at ~ 320 nm associated with the decrease in the imaginary part (k) of the refractive index of Ag- NPs. On the Mg-Ca0.3 surface, MgO, $Mg(OH)_2$ and $MgCO_3$ compounds are also present, as characteristics of the Mg-matrix. The reported hybrid ZnO/Ag electroless deposits of NPs may be considered as a tool providing antibacterial activity to Mg-Ca0.3 surface, known as a biodegradable material.

1273

Palabras Clave: Mg-Ca alloy; Electroless deposits; ZnO; Ag; Nanoparticles; XPS; SEM-EDS; FTIR; UV-Vis.

1. INTRODUCTION

The magnesium and its alloys have attracted research interest as biodegradable and biocompatible materials, when are used as temporary implants in physiological media, presenting a prevalence over the non-resorbable biomaterials [1-8]. During the biodegradation process magnesium non-toxic ions of Mg^{2+} are released, fundamental for the synthesis of proteins, activation of variety of enzymes, regulation of activities of the central nervous and neuromuscular systems, regulation of blood glucose level, promotion of normal blood pressure, as well as playing an important role in the prevention and treatment of diabetes, cardiovascular diseases [9-11]. Because of the many advantages, Mg and its alloys are potential materials for the design of new temporary orthopedic devices, providing mechanical properties like those of human bone, maintaining mechanical integrity on a scale of 12 to 18 weeks, while the bone tissue heals [5, 12]. Mg-Ca alloys have attracted a lot of attention in the field of material engineering for design of orthopedic implants and tissue, because the Ca element has a high natural abundance in the human body, mainly in bones and teeth. The Ca^{2+} ion and its compounds (phosphate type) can be tolerated (low toxicity) by the human body at relatively high levels of $\sim 4g/day$. The Mg- Ca alloys are also mechanically compatible with bone, biodegradable, exhibit interesting characteristics as a potential material for implants, providing cell adhesion (osteoconductivity) and cell growth stimulation on the implant surface. The increasing fight against bacterial infection during the surgery requires an additional modification of the material surface to achieve antibacterial activity [13-17]. According to reported investigations, the hybrid structures based on the combination of deposited semiconductor oxides (micro- or nanostructured) and noble metal nanoparticles (NPs) on the implantable metallic surfaces is hot research topic in this area, to improve the antibacterial properties [17-20]. In this aspect, ZnO semiconductor oxide and its nano-particles (NPs), known for their good mechanical resistance, have been considered as one of the novel antibacterial biologically active material. The release of Zn^{2+} ions in physiological media results in the activation of antibacterial mechanisms against different bacteria. The antibacterial activity of ZnO-NPs has been suggested to be based on their ability to induce excessive generation (stress) of Reactive Oxygen Species (ROS), such as superoxide anion (O^{2-}), hydroxyl radicals (OH^{\cdot}) and the production of hydrogen peroxide (H_2O_2). Oxidative stress results in the formation of electron vacancies that cause cell death in different bacteria.

Several studies reveal the antibacterial efficiency of Ag-NPs against different bacteria (*Staphylococcus Epidermis*, *Staphylococcus Aureus*, *Pseudomonas Aeruginosa*, *Escherichia Coli*, *Klepsiella Pneumonia*, *Citrobacter Koseri* and *Salmonella Typhii*), although the mechanism of action is not yet fully understood [13,15,18]. However, it has been shown that Ag-NPs, by binding to and infiltrating the cell wall, may cause physical changes and damage of the cell wall, leading to leakage of cell content and subsequent destruction of the bacteria. Reported results have demonstrated that the antibacterial activity of Ag-NPs against the *Escherichia coli* has been associated with perforation of its cell wall of the membrane, where an accumulation of Ag^+ occurs resulting in cell death [15]. Semiconductor oxides, such as ZnO, may provide a large surface area that serves as better structural support for the deposits of noble metals (Ag-NPs). In this aspect, the Ag-NPs deposit on ZnO surface may considerably increase the antibacterial activity against Gram-positive and Gram-negative strains [19,20]. In a previous work we have reported the antibacterial effect of Ag-NPs electroless deposited on the Mg-Ca0.3 surfaces, with a percentage inhibition of diameter growth (PIDG) of up to 64% against *E. coli* and 83% against *S. aureus* [21]. Among the methods developed for the deposition of coating on metals surface, the electroless deposition (ELD) method without external polarization is well known [22-25]. Electroless deposition is usually limited to a few monolayers without the addition of a catalyst [26]. The objective of this work is to obtain and provide multiscale characterization of ZnO/Ag hybrid -NPs electroless deposited on the surface of the Mg-Ca0.3 alloy, obtained from 10^{-3} M (at 21°C) aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ and AgNO_3 . The characterization of the nanoparticles size and surface distribution were carried out by SEM-EDS, XPS and UV-Visible spectroscopy techniques.

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

3.1 Samples and Solution Preparation

The Mg-Ca0.3 alloy (0.3 wt.%) was supplied by Helmholtz-Zentrum Hereon, Institute for Material and Process Design (Geesthacht, Germany); the alloy was manufactured by extrusion in the form of 1 cm diameter cylindrical bars. Table I presents the nominal composition (wt.%) according to the manufacturer. The Mg-Ca0.3 samples (0.78 cm^2) were sanded with 600 to 4000 grit SiC paper with ethanol as lubricant, then sonicated for 5 min and dried at room temperature.

Table I. Nominal composition of the extruded Mg-Ca0.3 alloy.

Element	Mg	Ca	Al	Zn	Fe	Cu	Ni
Composition (wt.%)	Bal.	0.23	0.016	0.006	0.0019	0.0019	0.0014

Electroless deposits of ZnO/Ag hybrids on Mg-Ca0.3 surface were achieved by immersion in 10^{-3} M aqueous suspensions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (for 5 min) and posteriorly in AgNO_3 (for 3 min) at 21°C (Table II) [27-30]. Consequently, the previously ZnO coated samples were immersed in 10^{-3} M AgNO_3 solution for 3 min (Table 2). The aqueous solutions were prepared from analytical grade reagents (Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA), and deionized ultrapure water ($18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$). The measured pH (pH60, Apera Instruments, Columbus, OH, USA) and ion content of the solutions (photometry HI83200, Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA), are presented in Table II (The reported average and standard deviation correspond to three replicates). The measured open open circuit potential (OCP) during the electroless deposition of ZnO on Mg-Ca0.3 was $\approx -1.63 \text{ V}$ (vs. SCE) and $\approx -1.17 \text{ V}$ (vs. SCE) on ZnO/Mg-Ca0.3 surface when the Ag-NPs were deposited; this 0.5 V difference is due to the free energy spent in the deposition of Ag^+ ions.

Table II. pH and Zn^{2+} and Ag^+ ion ions concentrations of the aqueous solutions and their pH, used for electroless deposition.

Solution	Concentration	Zn^{2+} ions	Ag^+ ions	pH
(10^{-3} M)	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})	(mg L^{-1})	
$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$	297.48	66.7 ± 1.21	---	6.45 ± 0.03
AgNO_3	169.87	---	108.8 ± 1.72	6.22 ± 0.02

The coated samples were taken to the oven (Thermolyne 46100 High Temperature Chamber Furnace, Dubuque, IA, USA) and baked at 200°C for 48 h, so that at this temperature strapped water would be removed from their structure.

3.2 Electroless Deposits of Hybrid ZnO/Ag-NPs on Mg-Ca0.3 Surface and their Characterization

The morphology and composition of the deposits on the Mg-Ca0.3 surfaces were characterized by: SEM-EDS (SEM-EDS, XL-30 ESEM-JEOL JSM-7600F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) and XPS (K-Alpha Surface Analyzer, ThermoFisher Scientific, Waltham, MA, USA). The binding energies of all XPS spectra were normalized to the C1s peak at 284.8 eV. The ZnO/Ag deposits were characterized by UV-Vis technique (AVASpec 2048, AVANTES, Eerbeek, Netherlands).

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 Characterization of the hybrid ZnO/Ag electroless deposits on Mg-Ca0.3

3.1.1 SEM-EDS analysis

Figure 1 compares the SEM images (200x and 5000x) of the Mg-Ca0.3 surfaces on which ZnO was electroless deposited from the 10^{-3} M solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ (Fig. 1). The deposits showed the tendency of a cluster formation, nucleated on the substrate surface (Fig.1). The EDS analysis (wt.%) of the zones labeled (Figs. 1), indicated that besides the main component of Mg (the matrix of the alloy), Zn and O are present, and C at relatively lower content.

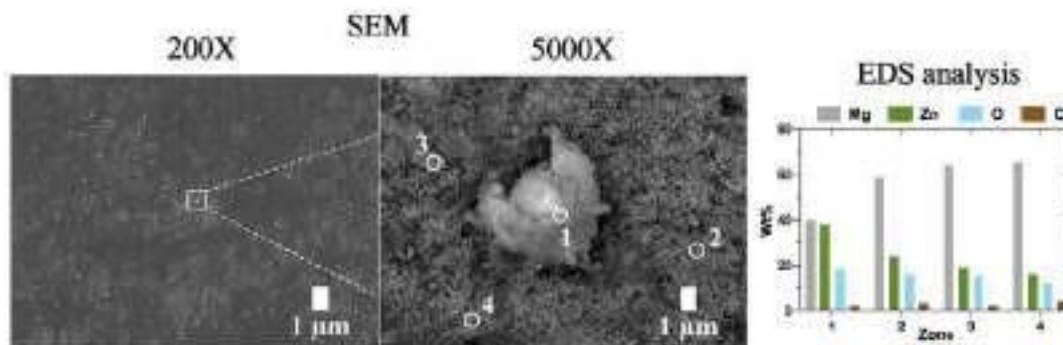


Figure 1. SEM images (200x and 5000x) and EDS analysis of ZnO electroless deposits on the Mg-Ca0.3 surfaces, obtained from 10^{-3} M aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$.

1277

After the deposit of ZnO-NPs, the electroless deposit of Ag-NPs was made. Figure 2 presents the SEM images (200x and 5000x) of the hybrid ZnO/Ag electroless deposits on Mg- Ca0.3 surface.



Figure 2. SEM images (200x and 5000x) and EDS analysis of electroless ZnO/Ag hybrid deposits achieved on ZnO/Mg-Ca0.3 surfaces obtained from aqueous solutions (10^{-3} M, at 21°C): (a-c) ZnO/AgNO_3 and (d-f) $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3$.

The EDS analysis suggested that Ag was electroless nucleated in the vicinity ZnO/Mg- Ca0.3 substrate (Figs. 2), which surface clusters of ZnO electroless were previously collected from the $Zn(NO_3)_2$ solution (Table II).

3.1.2 XPS analysis

The XPS surface analysis was performed to correlate with the EDS analyzes by zones (Figs.2). The high-resolution XPS spectra for ZnO/Ag hybrid electroless deposits on the Mg- Ca0.3 surface is present in Figure 3. According to the binding energy spectra was identified the presence of $Mg(OH)_2$ (at ≈ 49.98 eV) [31-34], MgO (at ≈ 50.54 eV) [31,33,35], $MgCO_3$ (at ≈ 51.32 eV) [31,32,36], ZnO (at ≈ 1045.30 eV) [31,32,36-40] and $ZnCO_3$ (at ≈ 1022.40 eV) [39,40]. Furthermore, the spectrum of Ag displayed two characteristic peaks at ≈ 367.77 eV and ≈ 373.75 eV [31-38,41,42].

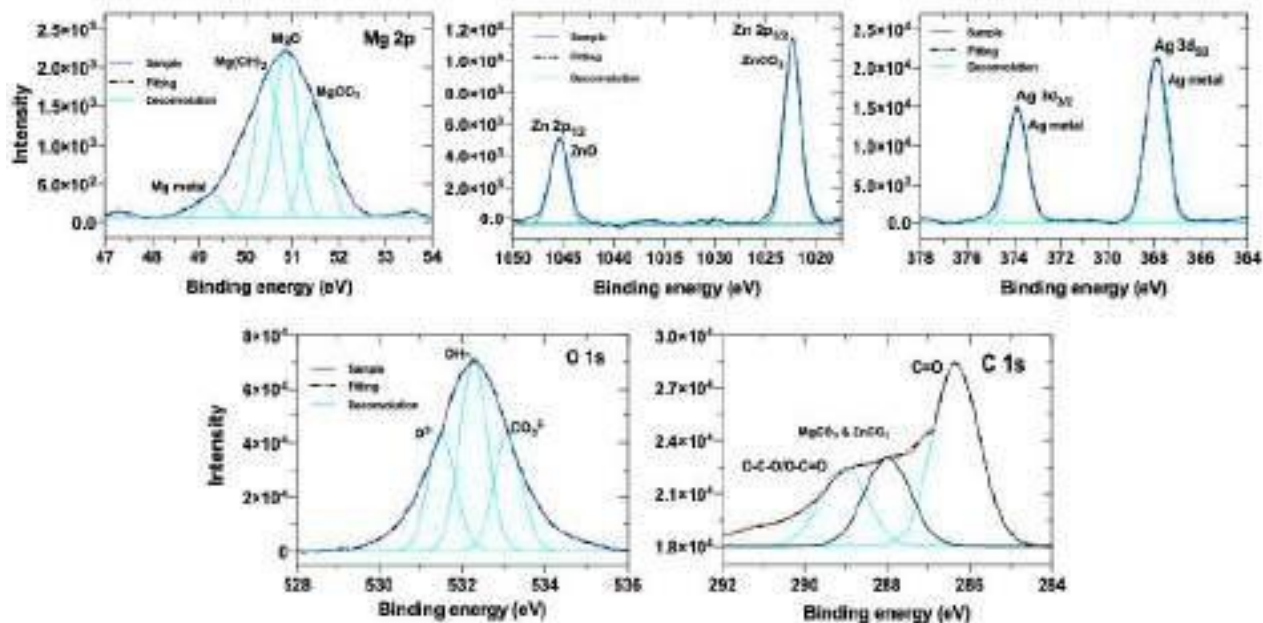


Figure 3. XPS spectra of ZnO/Ag hybrid deposits on Mg-Ca0.3 surface, electroless achieved from 10^{-3} M aqueous solutions $Zn(NO_3)_2$ and $AgNO_3$ (at 21°).

3.1.3 ZnO and Ag nano-particle size distribution

Figure 4 displays the particle size distribution of ZnO (This analysis was carried out with the ImageJ software of the National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA). Note that the average size of individual particle is $\approx 80 \pm 3$ nm.

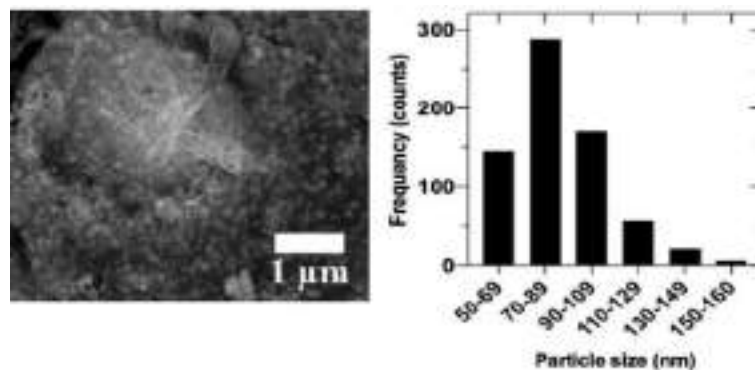


Figure 4. SEM image (20,000x) and particle size distribution of ZnO electroless deposit on Mg-Ca0.3 obtained from 10^{-3} M $Zn(NO_3)_2$ solution.

The size distribution of Ag-NPs as part of ZnO/Ag hybrid deposits (Fig. 5) indicates that Ag-NPs tend to nucleate and grow as islands. As a member of the wurtzite family of structures, the ZnO surface exhibits a normal, non-central dipole moment in symmetry. These unique characteristics of ZnO, as well as the negative electrochemical potential of the Mg-Ca0.3 substrate during the electroless deposition (-1.17 V vs. SCE), may facilitate the attraction of positively charged Ag^+ ions and their deposition without electricity. The sizes of Ag-NPs are $\approx 94.4 \pm 2.7$ nm.

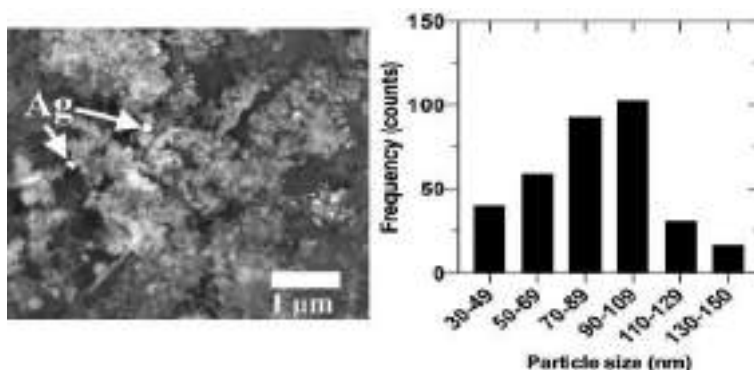


Figure 5. SEM image (20,000x) and particle size distribution of Ag as a part of the hybrid ZnO/Ag deposits on Mg-Ca0.3 surfaces, electroless achieved from 10^{-3} M aqueous solution of $Zn(NO_3)_2/AgNO_3$ (at $21^\circ C$).

The measured open open circuit potential (OCP) during the electroless deposition of ZnO on Mg-Ca0.3 was ≈ -1.63 V (vs. SCE) and ≈ -1.17 V (vs. SCE) on ZnO/Mg-Ca0.3 surface when the Ag-NPs were deposited; this 0.5 V difference is due to the free energy spent in the deposition of Ag^+ ions.

3.1.4 UV-Visible spectroscopy analysis

Figure 6 shows the UV-Visible absorption spectra of the hybrid ZnO/Ag deposits on Mg-Ca0.3 alloy. The maximum peak at ≈ 380 nm is related to the optical behavior of ZnO-nanoparticles (NPs) [43] and the valley at ≈ 320 nm is attributed to the decrease in the imaginary part (k) of the refractive index of Ag-NPs [44].

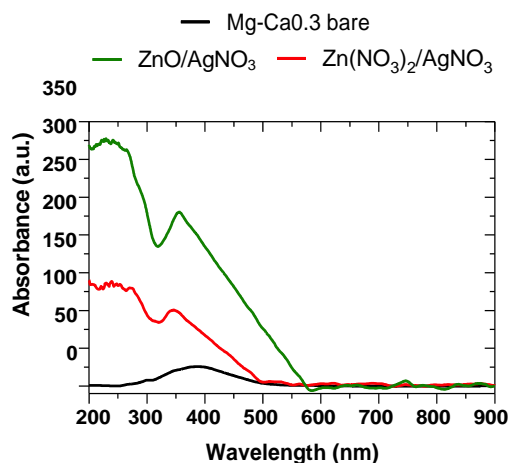


Figure 6. UV-Vis spectra of electroless the hybrid ZnO/Ag-NPs deposits on Mg-Ca0.3 surfaces, electroless achieved from 10^{-3} M aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3$ (at 21°C).

The noise in this area of the spectrum is attributed to the low concentration of Ag-NPs added to the high optical absorbance associated with ZnO [45].

3.1.5 FTIR analysis

The FTIR spectra (Specular Apertured Grazing Angle) of the hybrid electroless ZnO/Ag nano-particles deposits on Mg-Ca0.3 surfaces (Fig.7) revealed the characteristic peaks for the vibration of the Mg-O bond [46], hydroxyl group in $\text{Mg}(\text{OH})_2$, carbonate group in ZnCO_3 , MgCO_3 , and Zn-O bond [47-51]. The presence of Ag-NPs in the deposits did not lead additional peaks in FTIR spectra, suggesting that a chemical bonds between Ag, Mg and ZnO has not been formed on most of the surface deposits [48].

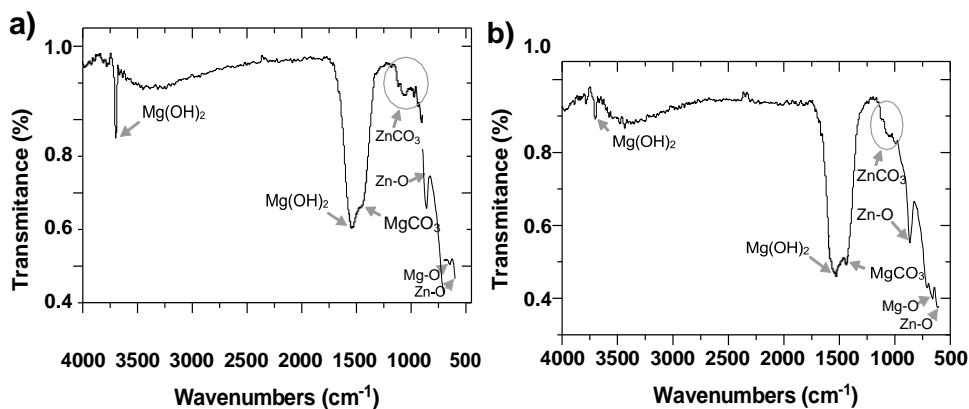


Figure 7. FTIR spectra of the hybrid ZnO/Ag-NPs deposit on Mg-Ca0.3 surfaces, electroless achieved from 10^{-3} M aqueous solutions of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{AgNO}_3$ (at 21°C).

4. CONCLUSIONS

The hybrid of ZnO/Ag nanoparticles in the nanometer size, ca. 80-94 nm, was electroless deposited on Mg-Ca0.3 alloy surface, known as biodegradable and biocompatible material in physiological media. The ZnO NPs were achieved from 10^{-3} M aqueous solution of $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$ on Mg-Ca0.3 substrate and later baked at 200°C for 48 h. Subsequently, the Ag-NPs were electroless deposited from 10^{-3} M aqueous solution of AgNO_3 ; the hybrid ZnO/Ag deposit also was baked.

The ZnO and ZnO/Ag electroless deposits were characterized at different scales by SEM-EDS, FTIR, and by UV-Visible, as sensitive diagnostic tools to nanocrystal structure.

The average surface size of solitary ZnO-NPs was estimated in the order ≈ 85 nm, and once nucleated the NPs tend to agglomerate; their coverage surface area is not uniforme.

Likewise, the average surface size of solitary Ag-NPs electroless deposited on ZnO/Mg-Ca0.3 surface was estimated of ≈ 94 nm, they nucleated in the vicinity of ZnO-NPs. We propose that the Ag^+ ions have been attracted by the negatively charged O^{2-} atoms of the Zn-O dipole, presenting the wurtzite structure.

The UV-Visible spectroscopy analysis identified the peak at ≈ 320 nm associated with the decrease in the imaginary part (k) of the refractive index of Ag-NPs; all consistent with the expectation that the Ag deposits correspond to metallic Ag in the nanoscale.

On the Mg-Ca0.3 surface, besides the NPs of ZnO and Ag, MgO, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (corrosion product) and MgCO_3 (in the presence of CO_2) are also present, as compounds of the Mg-matrix, formed during the process of electroless deposition.

The reported hybrid ZnO/Ag electroless deposits of NPs is of interest for temporary implant devices, providing antibacterial properties to Mg-Ca0.3 surface, used as biodegradable material.

5. ACKNOWLEDGMENTS

J. Luis González-Murguía acknowledges the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT) for the scholarship granted to him for his Ph.D. study. The authors gratefully thank the National Laboratory of Nano- and Biomateriales (LANNBIO-CINVESTAV) for allowing the use of SEM-EDS and XPS facilities, and to Daniel Aguilar, Victor Rejón, José Bante and William Cauch for their support in data acquisition. We acknowledge support from projects: FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822. M.A.A. thanks the National Science Foundation, NSF CHE-2108462.

6. REFERENCES

- [1] Williams, D. New interest in magnesium. *Med. Device Technol.* **2006**, 17, 9–10. PMID: 16736656.
https://scholar.google.com/scholar_lookup?title=New%20interests%20in%20magnesium&publication_year=2006&author=D.%20Williams
- [2] Song, G. L. Corrosion electrochemistry of magnesium (Mg) and its alloys, Corrosion of Magnesium Alloys, 1st ed.; Woodhead Publishing, Cambridge, MA USA., **2011**, pp. 3–65.
<https://doi.org/10.1533/9780857091413.1.3>
- [3] Kirkland, N.T. Magnesium biomaterials: Past, present, and future. *Corros. Eng. Sci. Technol.* **2012**, 47, 322–328. <https://doi.org/10.1179/1743278212Y.0000000034>
- [4] Li, N.; Zheng, Y. Novel Magnesium Alloys Developed for Biomedical Application: A Review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29, 489–502.
<https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.02.005>
- [5] Zheng, Y.; Gu, X.; Witte, F. Biodegradable metals. *Mater. Sci. Eng. R. Rep.* **2014**, 77, 1–34.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.01.001>
- [6] Luthringer, B.J.; Feyerabend, F.; Willumeit-Römer, R. Magnesium-based implants: A mini-review. *Magnes. Res.* **2014**, 27, 142–154. <https://doi.org/10.1684/mrh.2015.0375>

- [7] Riaz, U.; Shabib, I.; Haider, W. The current trends of Mg alloys in biomedical applications—A review. *J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2018**, 107, 1970–1996. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34290>
- [8] Balakrishnan, P.; Sreekala, M.S.; Thomas, S. *Fundamental Biomaterials: Metals*, 1st ed.; Woodhead Publishing, Cambridge, MA USA., **2018**, pp. 23-24.
- [9] Tan, L.; Yu, X.; Wan, P.; Yang, K. Biodegradable materials for bone repairs: a review. *J. Mater. Sci. Technol.* **2013**, 29, 503-513. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2013.03.002>
- [10] Revell, P. A.; Damien, E.; Zhang, X. S.; Evans, P.; Howlett, C. R. The Effect of Magnesium Ions on Bone Bonding to Hydroxyapatite Coating on Titanium Alloy Implants. *Key Eng. Mater.* **2003**, 254–256. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/KEM.254-256.447>
- [11] Witte F. The history of biodegradable magnesium: a review. *Acta Biomater.* **2010**, 6, 5, 1680-1692. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2010.02.028>
- [12] Chen, Q.; Thouas, G.A. Metallic implant biomaterials. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2015**, 87, 1-57. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- [13] Góral, D.; Góral-Kowalczyk, M. Application of Metal Nanoparticles for Production of Self-Sterilizing Coatings. *Coatings* **2022**, 12, 480. <https://doi.org/10.3390/coatings12040480>
- [14] Nistor, C.L.; Mihaescu, C.I.; Bala, D.; Gifu, I.C.; Ninciuleanu, C.M.; Burlacu, S.G.; Petcu, C.; Vladu, M.-G.; Ghebaur, A.; Stroea, L.; Cinteza, L.O. Novel Hydrophobic Nanostructured Antibacterial Coatings for Metallic Surface Protection. *Coatings* **2022**, 12, 253. <https://doi.org/10.3390/coatings12020253>
- [15] Kim, J.S.; Kuk, E.; Yu, K.N.; Kim, J.-H.; Park, S.J.; Lee, H.J.; Kim, S.H.; Park, Y.K.; Park, Y.H.; Hwang, C.-Y.; et al. Antimicrobial effects of silver nanoparticles. *Nanomed. Nanotechnol. Boil. Med.* **2007**, 3, 95–101. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2006.12.001>
- [16] Ohira, T.; Yamamoto, O. Correlation between antibacterial activity and crystallite size on ceramics. *Chem. Eng. Sci.* **2012**, 68, 1, 355–361. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2011.09.043>
- [17] Jiang, J.; Pi, J.; Cai, J. The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications. *Bioinorg. Chem. Appl.* **2018**, 1062562. <https://doi.org/10.1155/2018/1062562>
- [18] Thirumoorthy, G. S.; Balasubramaniam, O.; Kumaresan, P. Tetraselmis indica Mediated Green Synthesis of Zinc Oxide (ZnO) Nanoparticles and Evaluating Its Antibacterial,

- Antioxidant, and Hemolytic Activity. *BioNanoSci.* **2021**, 11, 1–10.
<https://doi.org/10.1007/s12668-020-00817-y>
- [19] Burduşel, A.-C.; Gherasim, O.; Grumezescu, A.; Mogoantă, L.; Ficăi, A.; Andronescu, E. Biomedical Applications of Silver Nanoparticles: An Up-to-Date Overview. *Nanomater.* **2018**, 8, 681. <https://doi.org/10.3390/nano8090681>
- [20] Cuadra, J.G.; Scalschi, L.; Vicedo, B.; Guc, M.; Izquierdo-Roca, V.; Porcar, S.; Fraga, D.; Carda, J.B. ZnO/Ag Nanocomposites with Enhanced Antimicrobial Activity. *Appl. Sci.* **2022**, 12, 5023. <https://doi.org/10.3390/app12105023>
- [21] González-Murguía, J.L.; Veleva, L.; Rodríguez-Gattorno, G.; Figueroa-Torres, M.Z.; Feliu, S., Jr. Mg-Ca_{0.3} Electrochemical Activity Exposed to Hank's Physiological Solution and Properties of Ag-Nano-Particles Deposits. *Metals* **2021**, 11, 1357. <https://doi.org/10.3390/met11091357>
- [22] Baker, B. D. Electroless deposition of metals. *Surf. Technol.* **1981**, 12, 1, 77-88. [https://doi.org/10.1016/0376-4583\(81\)90138-2](https://doi.org/10.1016/0376-4583(81)90138-2)
- [23] Koura, N.; Kubota, A. Electroless plating of silver. *J. Met. Finish. Soc. Japan* **1985**, 36, 5, 182–190. <https://doi.org/10.4139/sfj1950.36.182>
- [24] Kerr, C.; Barker, D.; Walsh, F. C. Electroless Deposition of Metals. *Trans. Inst. Met. Finish.* **2001**, 79, 1, 41-46. <https://doi.org/10.1080/00202967.2001.11871359>
- [25] Staño, M.; Fruchart, O. Chapter 3 - Magnetic Nanowires and Nanotubes. *Handb. Magn. Mater.* **2018**, 27, 155-267. <https://doi.org/10.1016/bs.hmm.2018.08.002>
- [26] Lahiri, A.; Pulletikurthi, G.; Endres, F. A Review on the Electroless Deposition on Functional Materials in Ionic Liquids for Batteries and Catalysis. *Front. Chem.* **2019**, 7, 85, 1-13. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00085>
- [27] Jia, W.; Dang, S.; Liu, H.; Zhang, Z.; Yu, C.; Liu, X.; Xu, B. Evidence of the formation mechanism of ZnO in aqueous solution, *Mater. Lett.* **2012**, 82, 99-101. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2012.05.013>
- [28] Nagaya, S.; Nishikiori, H.; Mizusaki, H.; Wagata, H.; Teshima, K. Formation Process of Eosin Y-Adsorbing ZnO Particles by Electroless Deposition and Their Photoelectric Conversion Properties. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2015**, 7, 21, 11592–11598. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b02570>

- [29] Donia, D.T.; Bauer, E.M.; Missori, M.; Roselli, L.; Cecchetti, D.; Tagliatesta, P.; Gontrani, L.; Carbone, M. Room Temperature Syntheses of ZnO and Their Structures. *Symmetry* **2021**, *13*, 733. <https://doi.org/10.3390/sym13040733>
- [30] Rezende, C.P.; da Silva, J.B.; Mohallem, N.D.S. Influence of drying on the characteristics of zinc oxide nanoparticles. *Braz. J. Phys.* **2009**, *39*, 1a. <https://doi.org/10.1590/S0103-97332009000200022>
- [31] Haycock, D.E.; Kasrai, M.; Nicholls, C.J.; Urch, D.S. The Electronic structure of magnesium hydroxide (brucite) using X-ray emission, X-ray photoelectron, and auger spectroscopy. *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, *12*, 1791–1796. <https://doi.org/10.1039/dt9780001791>
- [32] Moulder, J.F.; Stickle, W.E.; Sobol, P.E.; Bomben, K.D. in: J. Chastian (Ed.), Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, Perkin—Elmer-Corp, Minnesota, **1992**.
- [33] Wagner, C.D.; Naumkin, A.V.; Kraut-Vass, A.; Allison, J.W.; Powell, C.J.; Rumble Jr, J.R. NIST Standard Reference Database 20, Version 3.4 (web version) <http://srdata.nist.gov/xps/>, **2003**.
- [34] Saleh, H.; Weling, T.; Seidel, J.; Schmidtchen, M.; Kawalla, R.; Mertens, F. O. R. L.; Vogt, H. P. An XPS Study of Native Oxide and Isothermal Oxidation Kinetics at 300 °C of AZ31 Twin Roll Cast Magnesium Alloy. *Oxid. Met.* **2014**, *81*, 529–548. <https://doi.org/10.1007/s11085-013-9466-z>
- [35] Fournier, V.; Marcus, P.; Olefjord, I. Oxidation of magnesium. *Surf. Interface Anal.* **2002**, *34*, 494–497. <https://doi.org/10.1002/sia.1346>
- [36] Lindsay, R.; Thornton, G. Structure of atomic and molecular adsorbates on low-Miller-index ZnO surfaces using X-ray absorption spectroscopy, *Top. Catal.* **2022**, 15–19. <https://doi.org/10.1023/A:1013821915062>
- [37] Rössler, N.; Kotsis, K.; Staemmler, V. Ab initio calculations for the Zn 2s and 2p core level binding energies in Zn oxo compounds and ZnO, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2006**, 697–706. <https://doi.org/10.1039/B512379H>
- [38] Ballerini, G.; Ogle, K.; & Barthés-Labrousse, M. G. The acid-base properties of the surface of native zinc oxide layers: An XPS study of adsorption of 1,2-diaminoethane. *Appl. Surf. Sci.* **2007**, *253*, 6860–6867. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2007.01.126>

- [39] Rössler, N.; Staemmler, V. Ab initio calculations for the 2s and 2p core level binding energies of atomic Zn, Zn metal, and Zn containing molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, 3580–3586. <https://doi.org/10.1039/B302801A>
- [40] Dake, L. S.; Baer, D. R.; Zachara, J. M. Auger parameter measurements of zinc compounds relevant to zinc transport in the environment. *Surf. Interface Anal.* **1989**, 14, 71- 75. <https://doi.org/10.1002/sia.740140115>
- [41] Hoogewijs, R.; Fiermans, L.; Vennik, J. Electronic relaxation processes in the KLL' auger spectra of the free magnesium atom, solid magnesium and MgO. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **1977**, 11, 171–183. [https://doi.org/10.1016/0368-2048\(77\)85108-6](https://doi.org/10.1016/0368-2048(77)85108-6)
- [42] Corneille, J.S.; He, J.-W.; Goodman, D.W. XPS characterization of ultra-thin MgO films on a Mo(100) surface. *Surf. Sci.* **1994**, 306, 269–278. [https://doi.org/10.1016/0039-6028\(94\)90071-X](https://doi.org/10.1016/0039-6028(94)90071-X)
- [43] Maddahi, P.; Shahtahmasebi, N.; Kompany, A.; Mashreghi, M.; Safaee, S.; Roozban, F. Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties. *Mater. Sci.-Pol.* **2014**, 32, 2, 130-135. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0181-x>
- [44] Zamiri, R.; Rebelo, A.; Zamiri, G.; Adnani, A.; Kuashal, A.; Scott Belsleyd, M.; Ferreira, J. M. F. Far-infrared optical constants of ZnO and ZnO/Ag nanostructures. *RSC Adv.* **2014**, 4, 20902-20908. <https://doi.org/10.1039/c4ra01563k>
- [45] Saoud, K.; Alsoubaihi, R.; Bensalah, N.; Bora, T.; Bertino, M.; Duttad, J. Synthesis of supported silver nano-spheres on zinc oxide nanorods for visible light photocatalytic applications. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 63, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.001>
- [46] Chowdhury, A. H.; Ghosh, S.; Islam, S. M. Flower-like AgNPs@m-MgO as an excellent catalyst for CO₂ fixation and acylation reactions under ambient condition. *New J. Chem.* **2018**, 42, 14194-14202. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02286K>
- [47] Maddahi, P.; Shahtahmasebi, N.; Kompany, A.; Mashreghi, M.; Safaee, S.; Roozban, F. Effect of doping on structural and optical properties of ZnO nanoparticles: study of antibacterial properties. *Mater. Sci.-Pol.* **2014**, 32, 2, 130-135. <https://doi.org/10.2478/s13536-013-0181-x>

- [48] Zamiri, R.; Rebelo, A.; Zamiri, G.; Adnani, A.; Kuashal, A.; Scott Belsleyd, M.; Ferreira, J. M. F. Far-infrared optical constants of ZnO and ZnO/Ag nanostructures. *RSC Adv.* **2014**, 4, 20902-20908. <https://doi.org/10.1039/c4ra01563k>
- [49] Saoud, K.; Alsoubaihi, R.; Bensalah, N.; Bora, T.; Bertino, M.; Duttad, J. Synthesis of supported silver nano-spheres on zinc oxide nanorods for visible light photocatalytic applications. *Mater. Res. Bull.* **2015**, 63, 134-140. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2014.12.001>
- [50] Hoseinpour, V.; Souri, M.; Ghaemi, N.; Shakeri, A. Optimization of green synthesis of ZnO nanoparticles by *Dittrichia graveolens* (L.) aqueous extract. *HBB.* **2017**, 1, 2, 39-49. <https://doi.org/10.22034/HBB.2017.10>
- [51] Nagaraju, G.; Udayabhanu; Shivaraj; Prashanth, S.A.; Shastri, M.; Yathish, K.V.; Anupama, C.; Rangappa, D. Electrochemical heavy metal detection, photocatalytic, photoluminescence, biodiesel production and antibacterial activities of Ag–ZnO nanomaterial. *Mater. Res. Bull.* **2017**, 94, 54-63. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.05.043>

CORROSION ACTIVITY OF EXTRUDED MAGNESIUM-ALUMINUM ALLOY AM60 EXPOSED TO SIMULATED MARINE ENVIRONMENT

G. J. Sánchez Segovia, L. Chávez, L. Veleva*

Applied Physics Department, Center for Investigation and Advanced Study (CINVESTAV),
Mérida 97310, México

E-mail: veleva@cinvestav.mx

ABSTRACT

In the present study, the first stages of the electrochemical corrosion process of AM60 alloy were characterized when exposed for 30 days to simulated marine environment solution (pH = 7.78). Immersion test, surface characterization (SEM-EDS and XPS) and electrochemical techniques (OCP, PDP) were carried out. The intermetallic Al-Mn particles, as well the $\beta - Mg_{17}Al_{12}$ phase have been considered as cathodic sites, since they remained on the surface of AM60 and in their vicinity the localized corrosion was developed (penetration up to $\approx 168.75 \mu m$). XPS analysis suggested that the main corrosion products are MgO, Mg(OH)₂ and Al(OH)₃. The pH of the marine solution reached more alkaline values ≈ 9.3 , while the concentration of released Mg²⁺ ions increased up to $\approx 333.33 \text{ mg L}^{-1}$ at 30 days, as an effect of the presence of chloride ions (MgCl₂, soluble corrosion product) whose diffusion was supported by the presence of micro-cracks in the formed layer on the surface. The mass loss increased up to $\approx 12.82 \text{ mg cm}^{-2}$ at 30 days, being constant value between 7 and 15 days of immersion ($\approx 6.36 \text{ mg cm}^{-2}$), while the layer of corrosion products inhibited the corrosion process progress. Therefore, the corrosion free potential (OCP) shifted to less negative values (with $\approx 80\text{-}90 \text{ mV}$) at the end of this study. Because of the absence of Tafel regions in the polarization curves, polarization resistance value ($32.19 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$) was estimated from the anodic Ohmic polarization branch and the j_{corr} was calculated ($1.67 \mu\text{A cm}^{-2}$).

1288

Keyword: Mg-Al alloy, AM60, marine solution, corrosion test, SEM-EDS, XPS.

1. INTRODUCTION

In recent years, air pollution has caused severe damage to metal structures, due to the aggressiveness of the environment. Vehicle transport has been considered as one of the important sources of pollution, as a responsible for ¼ of the production of CO₂ and SO₂ gases, and sulfur and carbon particles deposition on metal surfaces; this is the typical contamination of urban and industrial environments, which are very aggressive for metallic structures [1]. Mg alloys are known as light structural alloys, which have attracted an increasing interest in their applications, focused on the automotive, aeronautical and electronic industries [2-6]. Currently, the vast majority of magnesium alloys are based on the Mg-Al system, with small additions of other elements, such as Zn [7], Mn [8], Si [9], with the aim of improving certain properties of magnesium, such as ductility, corrosion resistance, friction resistance, among others [10-12]. The alloy AM60 represents the Mg-Al series of a low density ($\approx 1.74 \text{ g cm}^{-3}$), as an alternative material for the automotive industry, for steel and/or aluminum replacement. Being a light material, vehicles can reduce their weight and thus reduce the fuel consumption, helping with of the reduction of SO₂ and CO₂ emissions into the environment.

However, Mg alloys, as well as other metals, have certain limitations, such as susceptibility to corrosion in the presences of chlorides (part of marine and coastal environments), as well as in aggressive environments whose pH is relatively low (urban and industrial) [13, 14]. México has around $\approx 11\ 000 \text{ km}$ [15] of coastal regions, where different insfrastructure of metals and alloys are present. A previous study has compared the electrochemical corrosion activity of AM60 and AM60-AlN reinforced with aluminum nitride nanoparticles during their exposure to a solution that simulates an acid rain that occurs in industrial-urban environments [16]. Another study has reported that the concentrcion of Cl⁻ ions (0.1-1.0M NaCl) plays an important role in the development of localized corrosion process on the AM60 surface and corrosion model has been proposed [17]. The increase in the concentration of Cl⁻ ions have led to rise of the corrosion rate, changing the strucure of the corrosion product layers that have been formed. However, the mechanism of magnesium alloys is still not well understood and therefore studies in this aspect continue to be of great interest [18].

The goal of this study is to carry out a characterization of the first stages of the electrochemical corrosion process of the AM60 alloy, when exposed to a solution that simulates the marine-coastal environment, for different periods of time (1, 7, 10, 15 and 30 days). Registration of the change in time of the open circuit potential (OCP) and the pH of the solution, mass loss measurement as well as the released concentration of the Mg^{2+} ions, have been carried out. The characterization of the changes that occur on the surface of AM60 and the type of attacks were characterized by SEM-EDS and XPS techniques. Polarization curves are given as an additional information.

2. METHODOLOGY

2.1. Materials and Methods

2.1.1. *Materials and simulated marine-coastal environment solution*

The nominal composition (wt.%) of the extruded AM60, according to the producer (Magontec, Bottrop, Germany) is: 6.0 Al; 0.2-0.4 Mn; and the balance Mg. Samples of AM60 were cut into disc-shape (10 mm of diameter and 1 mm in thickness), later were abraded with silicon carbide (SiC) sandpaper to 2000 grit (using ethanol as a lubricant), then were sonicated in ethanol for 5 min and dried at room temperature. Samples were prepared for electrochemical tests. The simulated marine environment solution contains the following analytical grade reagents ($g L^{-1}$): 5.844 NaCl, 4.090 Na_2SO_4 and 0.201 $NaHCO_3$. The initial pH of the solution was 7.78.

2.1.2. *Immersion test*

The AM60 alloy samples were immersed in triplicate in 20 ml of simulated marine-coastal environment solution (in triplicate) for different times (1, 7, 10, 15 and 30 days), according to ASTM G31-12 [19]. At the end of each exposure period, the pH of the solution was measured, as well the concentration of the released Mg^{2+} ions by photometry (HI83200, Hanna Instruments, Woonsocket, RI, USA). The mass loss was calculated after the chemical removal of the corrosion products with solution of $200 g L^{-1}$ of CrO_3 , $10 g L^{-1}$ of $AgNO_3$ and $20 g L^{-1}$ of $Ba(NO_3)_2$ [20].

The morphology and elemental composition of the AM60 samples (before and after exposure to the simulated marine environment solution) were characterized by scanning electron microscopy (SEM-EDS, XL-30 ESEM-JEOL JSM 7600F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). To corroborate the EDS data, X-ray photoelectron spectroscopy (K-Alpha Surface Analyzer, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) analysis was performed.

2.1.3. *Electrochemical Characterization*

A three-electrode cell, composed of a counter electrode (Pt mesh, Alpha Aesar, Ward Hill, MA, USA), a reference electrode (Calomel Saturated Electrode, SCE, Gamry Instruments, Philadelphia, PA, USA) and a working electrode (AM60), were connected to the potentiostat/galvanostat/ZRA (Interface-1000E, Gamry Instruments, Philadelphia, PA, USA). The cell was placed inside the Faraday cage (to avoid interference). The open circuit potential (OCP) of AM60 samples were measured for 3 hours (with a frequency interval of 0.1 s), after each period of immersion (1, 7, 10, 15 and 30 days). On the other hand, the potentiodynamic polarization (PDP) curves were carried out after 1 hour immersion, starting from -1.0 V to +1.0 V vs OCP, at scan rate of 1 mV s⁻¹.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Microstructure of AM60

Figures 1 a-b show the SEM images (x500) of the AM60 surface (pattern sample), where different areas of interest were observed, whose EDS elemental analysis is summarized in Table I. The white clusters (labeled 1 and 2, Figure 1b), revealed the presence of a high Al-content (≈ 31 wt. %) and Mn (≈ 27 to 33 wt. %), associated with the Al-Mn intermetallic particles, which have been reported in the literature [3, 16, 21]. On the other hand, in the area labeled as 3, a high content of Mg (≈ 77 wt. %) and Al (≈ 22 wt. %) was detected, ascribed to the β -Mg₁₇Al₁₂ phase [3, 16, 22]. The area labeled as 4 corresponds to the α -Mg matrix phase due to the high Mg-content.

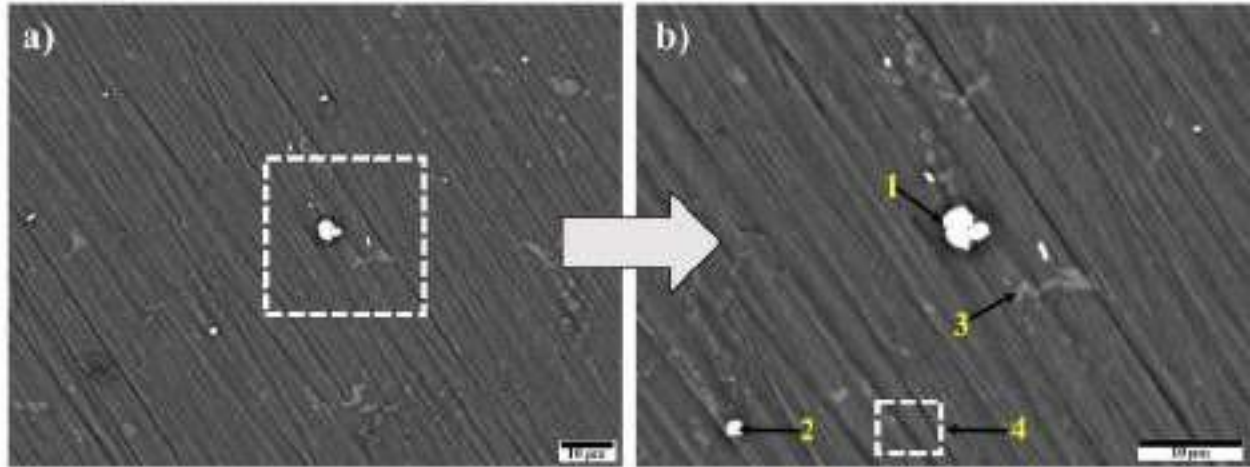


Figure 1. (a) SEM image (x 500) of AM60 alloy surface and (b) zoom approach (x2000) of the area marked in (a).

Table I. EDS elemental analysis (wt. %) of AM60 alloy (reference sample).

Zone	C	O	Mg	Al	Si	Mn
1	1.87	2.13	31.09	31.11	0.60	33.20
2	2.19	2.45	37.77	30.55	0.44	26.59
3	-	1.34	76.95	21.71	-	-
4	1.87	1.83	91.21	5.09	-	-

3.2. Test Solution Monitoring of AM60 Immersed in Simulated Marine-Coastal Environment

Figure 2 presents the change in time of pH-solution during the immersion of AM60 alloy. The initial pH of the solution (7.78) increased towards more alkaline values (pH \approx 9.34 at 15 days), a fact that may be attributed to the evolution of H₂ and an excess of OH⁻ ions (eq.1). However, after that time of exposure the pH decreased to 8.96, because of the formed corrosion product of Mg(OH)₂ (eq.2).



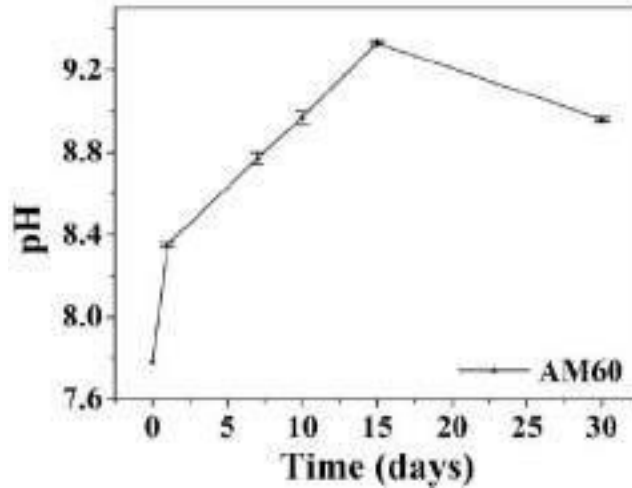


Figure 2. Change in time of pH of the solution of simulated marine-coastal environment during the exposure of AM60 alloy.

During the immersion time of AM60 samples, the mass loss (as a measure of corrosion rate) increased and remained relatively constant ($\approx 6 \text{ mg cm}^{-2}$) between 7 and 15 days (Figure 3). This fact may be attributed to the accumulation of corrosion layer of products on the surface, which acted as a physical barrier, inhibiting the progress of the corrosion process. However, later the mass loss diminished, influenced by the presence of chloride ions, which may penetrate the pores of the insoluble Mg(OH)_2 layer, transforming that to soluble MgCl_2 (eqs. 3-4):

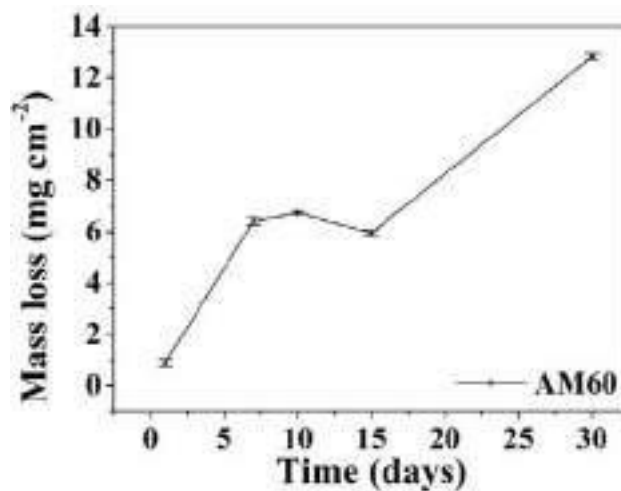


Figure 3. Mass loss of AM60 immersed up to 30 days in the solution of simulated marine-coastal environment.

Figure 4 shows the change in time of the concentration of Mg^{2+} ions that have been released from the surface of AM60 (eq.4) during its exposure to the simulated marine environment. The trend of change is very similar to that of mass loss (Figure 3). After an increase up to 10 days (145.0 mg L^{-1}), the concentration slightly decreased at 15 days (126.67 mg L^{-1}) and at 30 days of exposure the concentration was ≈ 2.6 times higher (333.33 mg L^{-1}). These changes are a result of the transformation of the insoluble film of $Mg(OH)_2$ corrosion layer to the highly soluble of $MgCl_2$ (eqs.3-4).

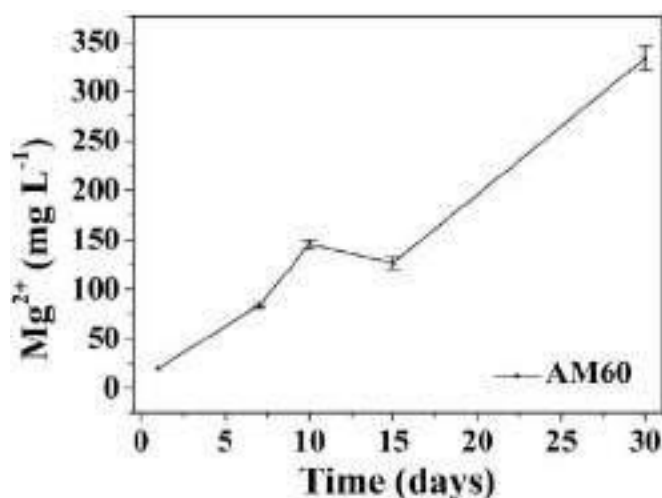


Figure 4. Change in time of the concentration Mg^{2+} ions released during the immersion of AM60 in the simulated marine-coastal solution.

3.3. SEM-EDS Analysis

After exposure to simulated marine solution for up to 30 days, SEM images revealed that the corrosion layers presented microcracks (Figures 5a), which can act as channels for the transport of the Cl^- ions towards the Mg matrix, accelerating the transformation process of the insoluble product of $Mg(OH)_2$ to the soluble product of $MgCl_2$ (with a greater release of Mg^{2+} ions, Figure 4). The high magnesium and oxygen content (Figure 5b, zones 2 and 3 in Figure 5a) suggested the formation of MgO and $Mg(OH)_2$, as the main corrosion products, as well as at a lower content of $Al(OH)_3$ corrosion product (eq.5), in the presence of the Al-Mn intermetallic particles (Figure 5b, zone 1).



Figure 5c presents the surface of AM60 after removal of formed corrosion layer after 7 days of exposure to the marine solution. EDS analysis (Figure 5d) revealed that the Al-Mn intermetallic particles remained on the AM60 surface (Figure 5c, zones 1, 2 and 3). Therefore, these particles may be considered as local cathodes [23-26], around which the Mg matrix suffered more localized corrosion (oxidation).

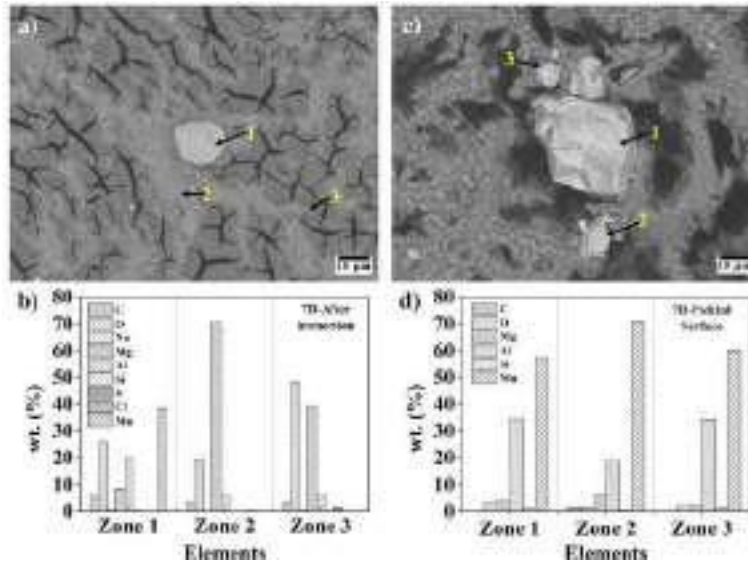


Figure 5. SEM images (x1000) and EDS elemental analysis of AM60 alloy: **a)** after 7 days of exposure; **b)** EDS of (a); **c)** after removal of corrosion products; **d)** EDS of (c).

Similar morphology and composition changes of the formed corrosion layers were observed on the AM60 surfaces after immersion for 15 (Figure 6) and 30 days (Figure 7) in the simulated marine-coastal environment. The intermetallic particles of Al-Mn were maintained on the surface, even after the removal of the corrosion layers (Figures 6c and 7c).

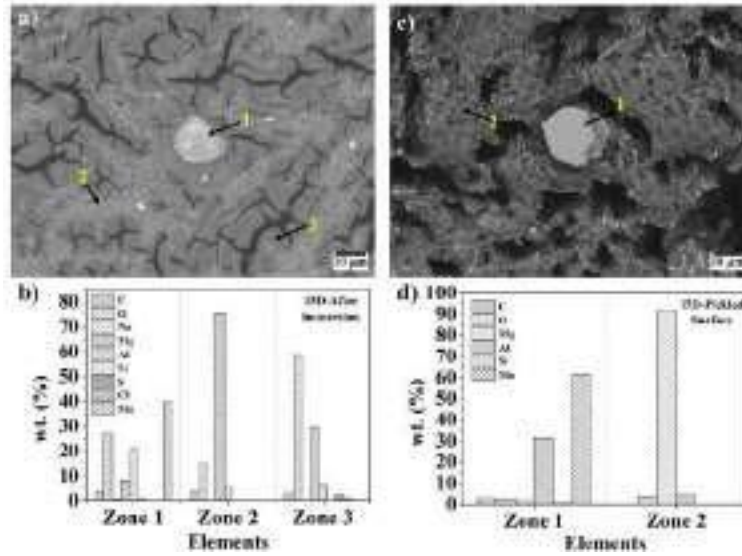


Figure 6. SEM images (x1000) and EDS elemental analysis of AM60 alloy: **a)** after 15 days of exposure; **b)** EDS of (a); **c)** after removal of corrosion products; **d)** EDS of (c).

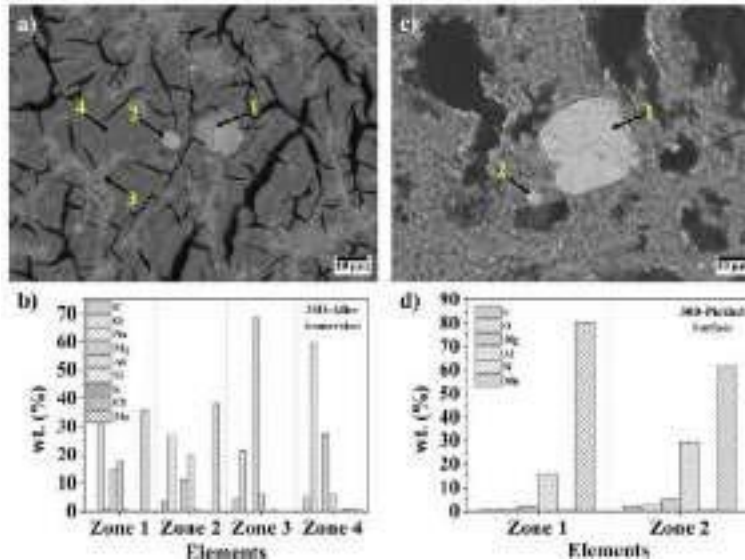


Figure 7. SEM images (x1000) and EDS elemental analysis of AM60 alloy: **a)** after 30 days of exposure; **b)** EDS of (a); **c)** removal of corrosion products; **d)** EDS of (c).

Figure 8 compares the cross sections of the AM60 surfaces after the exposure to simulated marine-coastal environment, which indicated that localized attacks were reached at a depth of $\approx 125.60 \mu\text{m}$ after 15 days (Figure 8a), compared to that depth of $\approx 168.75 \mu\text{m}$ (Figure 8b) at 30 days, respectively.

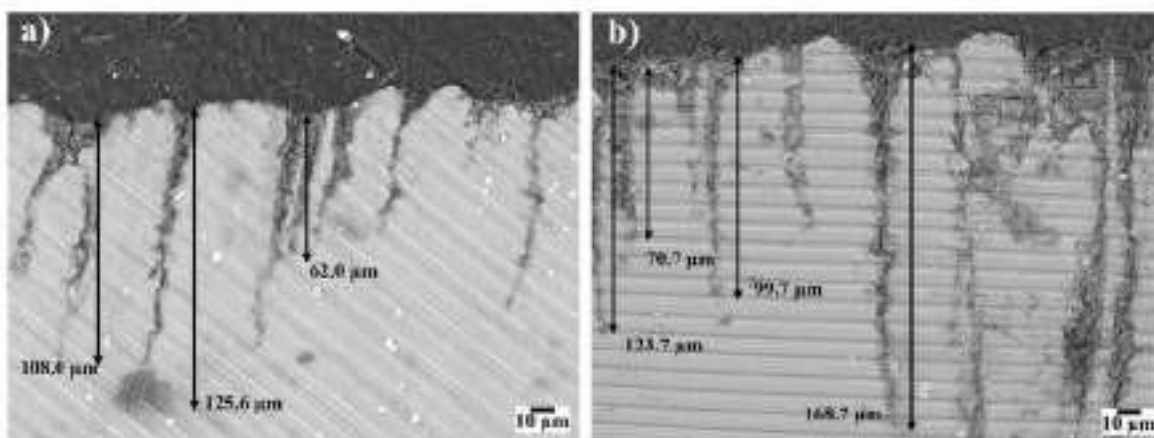


Figure 8. SEM images (x500) of cross-section of the AM60 surface after different periods of exposure to simulated marine-coastal environment: **a)** 15 days and **b)** 30 days.

3.4. XPS Analysis

In addition to EDS analysis of the AM60 corrosion films, the XPS spectra were performed to obtain more information for the compounds that have been formed after 30 days of exposure to the simulated marine-coastal environment (Figure 9). The binding energies of O1s, Mg2p and Al2p were identified: the O1s peak consists of two signals, the lower peak at 529.9 eV was attributed to MgO and the higher peak at 531.6 eV was associated with (OH⁻) present in Mg(OH)₂, both compounds as corrosion products of Mg [27-29]; the signal of Al2p contains the contribution of Al(OH)₃ corrosion product [30].

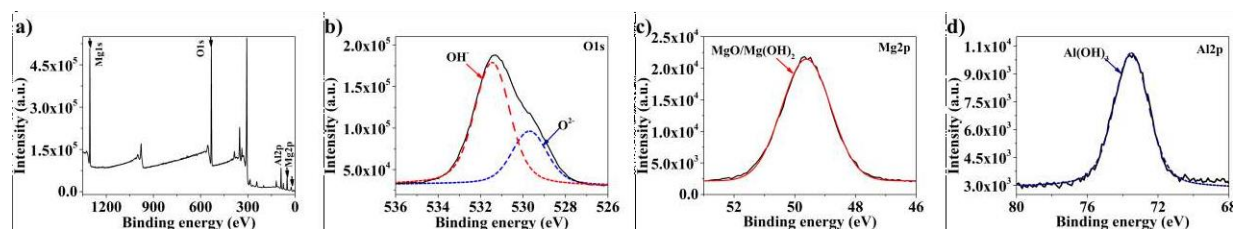


Figure 9. XPS spectrum of corrosion products formed on the AM60 surface after 30 days of exposure to simulated marine-coastal environment: **a)** survey; **b)** O1s signal, **c)** Mg2p signal, **d)** Al2p signal.

3.5. Electrochemical Tests

3.5.1. Open Circuit Potential

Table II shows the change in time of the open circuit potential value (OCP), considered a as free corrosion potential, since it has been measured without the application of an external

polarization, e.g., in natural conditions during the exposure of a metal to a given environment. The changes in OCP help to understand the development of the corrosion process.

Tabla II. Change in time of open circuit potential (OCP) value of AM60 during exposure to the simulated marine-coastal solution.

Días	OCP (V vs SCE)					
	Initial	1	7	10	15	30
AM60	-1.61±0.07	1.58±0.02	1.54±0.01	1.53±0.01	1.52±0.02	1.52±0.01

The change in OCP indicated that over time there was a trend towards less negative (more positive) values: with ≈ 30 mV at the first 24 h (1 day) and mainly constant with ≈ 80 -90 mV less negative values until the end of the immersion test (30 days). These changes were assigned to the formation of the corrosion layer that may act as a physical barrier between metal surface and the surrounding environment. It seems that this layer is maintained, although it can be partially dissolved due to the formation of the soluble corrosion product of $MgCl_2$.

3.5.2. Polarization Curves

Figure 10 presents the potentiodynamic polarization (PDP) curves of the AM60 alloy immersed in the simulated marine environment solution. During the cathodic process (polarization towards more negative values) a linear part is not observed (Tafel region), neither in the anodic part (polarization towards less negative values).

On the other hand, in the anodic curve (metal oxidation) a region of potentials (red square) was observed, where there was a tendency to lower current density (corrosion rate). The fact indicates the change in the corrosion product composition and thickness of the layer, which may keep the corrosion rate at a lower level (current density). This region (red square) was followed by a new sharply increase in the current density.

Because of the absence of Tafel regions it was not possible to obtain the value of the corrosion current (j_{corr}) and corrosion potential (E_{corr}). Therefore, the R_p value was estimated

from the anodic polarization branch (+10 mV) and an apparent Tafel constant B' was obtained. According to the ASTM G102-89 [31], the j_{corr} value was calculated using the equation 6. The corrosion current density value (j_{corr}) was used to know the MR - mass lose rate (eq. 7). The corrosion parameter values are summarized in Table III.

$$j_{\text{corr}} = B' \times R_p^{-1} \quad (6)$$

$$MR = K \times j_{\text{corr}} \times EW \quad (7)$$

where K is a constant ($8.954 \times 10^{-3} \text{ g cm}^2 \mu\text{A}^{-1}\text{m}^{-2}\text{d}^{-1}$), j_{corr} is the corrosion current density and

EW is the equivalent weight of Mg.

Table III. Corrosion parameter values obtained form anodic PDP of AM60 alloy immersed in simulated marine-coastal solution.

Parameter	j_{corr} ($\mu\text{A cm}^{-2}$)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^{-2}$)	B' (mV)	MR ($\text{gm}^{-2} \text{d}^{-1}$)
AM60	1.67	32.19	53.90	0.17

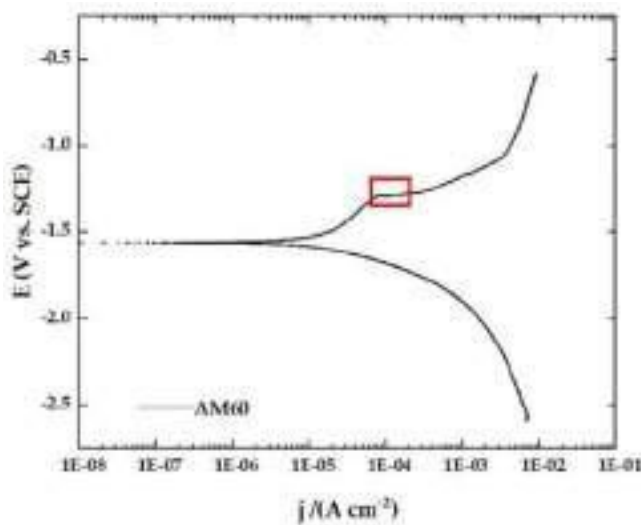


Figure 10. Potentiodynamic polarization curves of AM60 immersed in a simulated marine-coastal solution.

4. CONCLUSIONS

The initial stages of electrochemical corrosion activity of AM60 were studied when exposed for 30 days to a solution that simulates a marine-coastal environment (at 25 °C):

1. SEM-EDS analysis revealed the presence of Al-Mn intermetallic particles, as well as the β -Mg₁₇Al₁₂ phase. The Al-Mn particles have been considered as local cathodic sites, since after removing the corrosion product layers they appeared on the alloy surface.
2. At 30 days (the end of this study), the corrosion product layer formed on the surface of AM60 alloys showed micro-cracks than facilitated the transport (diffusion) of Cl⁻ ions towards the Mg matrix.
3. The development of localized corrosion on the surface of AM60 has occurred in the vicinity of the cathodic sites of Al-Mn in contact with the main phase of α -Mg, presenting anodic activity (oxidation). Cross-sectional images revealed localized attacks at 30 days with a depth of $\approx 168.75 \mu\text{m}$.
4. XPS analysis suggest that the main corrosion products are MgO, Mg(OH)₂ and Al(OH)₃.
5. The initial pH value (7.78) of the marine solutions tended over time to more alkaline values ≈ 9.3 , due to increases in OH⁻ ions during the AM60 corrosion process.
6. The concentration of the released Mg²⁺ ions increased over time, reaching value of $\approx 333.3 \text{ mg L}^{-1}$ at 30 days, as a result of the transformation of the insoluble film of Mg(OH)₂ corrosion product into the soluble MgCl₂.
7. The mass loss remained relatively constant ($\approx 6 \text{ mg cm}^{-2}$) between 7 and 15 days of immersion, attributed to the corrosion product layer that acts as physical barrier, inhibiting the progress of the corrosion process.
8. The value of the open circuit potential (OCP) tended towards negative values with $\approx 80\text{-}90 \text{ mV}$ at 30 days, related to the formation of the corrosion product layers, which inhibits progress in the process.

9. Because of the absence of Tafel regions in the polarization curves, polarization resistance value ($32.19 \text{ k}\Omega \text{ cm}^{-2}$) was estimated from the anodic Ohmic polarization branch and the j_{corr} was calculated ($1.67 \mu\text{A cm}^{-2}$).
10. The obtained results indicate the influence of Cl-ions, which presence involves the changes in the corrosion layer and localized corrosion on AM60.
11. The preliminary results obtained in this study indicate that the surface of AM60 needs a type of modification, to inhibit the development of localized corrosion (pitting type) in the depth of the matrix.

5. ACKNOWLEDGMENTS

Gerardo José Sánchez Segovia and Luis Chávez acknowledge the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT) for the scholarship granted to them for their M.Sci. and PhD study. The authors gratefully thank the National Laboratory of Nano and Biomaterials (LANNBIO-CINVESTAV) for allowing the use of SEM-EDS and XPS facilities, and also to Victor Rejón Moo and Willian Cauich for their support in data acquisition.

6. REFERENCES

- [1] K.B. Tokarska, N.P. Gillett, A.J. Weaver, V.K. Arora and M. Eby, *Nat. Clim. Change*, **6**, 851 (2016).
- [2] L. Kang, Y. Gao, H. Luo, J. Wang, B. Zhu, Z. Zhang, J. Du, M. Kanehira and Y. Zhang, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **95**, 3189 (2011).
- [3] G.L. Song and A. Atrens, *Adv. Eng. Mater.*, **1**, 11 (1999).
- [4] J. Gray and B. Luan, *J. Alloys Comp.*, **336**, 88 (2002).
- [5] R.-G. Hu, S. Zhang, J.-F. Bu, C.-J. Lin and G.-L. Song, *Prog. Org. Coatings*, **73**, 129 (2012).
- [6] S.S. Prasad, S. Prasad, K. Verma, R.K. Mishra, V. Kumar and S. Singh, *J. Magnes. Alloys*, **10**, 1 (2022).
- [7] A. Vimalanandan, A. Bashir and M. Rohwerder, *Mater. Corros.*, **65**, 392 (2014).

- [8] Y.-L. Cheng, T.-W. Qin, H.-M. Wang and Z. Zhang, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **19**, 517 (2009).
- [9] K.M. Asl, A. Tari and F. Khomamizadeh, *Mater. Sci. Eng. A*, **523**, 1 (2009).
- [10] M. Wang, D. Xiao and W. Liu, *Vacuum*, **141**, 144 (2017).
- [11] G. Ben-Hamu, D. Eliezer and K. Shin, *Mater. Sci. Eng. A*, **447**, 35 (2007).
- [12] Y. Guangyin, L. Manping, D. Wenjiang and A. Inoue, *Mater. Sci. Eng. A*, **357**, 314 (2003).
- [13] M.-C. Zhao, M. Liu, G.-L. Song, *A. Corros. Sci.*, **50**, 3168 (2008).
- [14] E.C. Krug and C.R. Frink, *Science*, **221**, 520 (1983).
- [15] L.S. Padilla, *Investig. Geogr.*, **41**, 81 (2000).
- [16] L. Chávez, L. Veleza, S. Feliu Jr, D. Giannopoulou and H. Dieringa, *Metals*, **11**, 990 (2021).
- [17] W. Liu, F. Cao, A. Chen, L. Chang, J. Zhang and C. Cao, *Corrosion*, **68**, 045001-1 (2012).
- [18] R.-C. Zeng, J. Zhang, W.-J. Huang, W. Dietzel, K. Kainer, C. Blawert and K. Wei, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, **16**, s763 (2006).
- [19] ASTM-NACE/ASTM G31-12a. *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, (2021).
- [20] ASTM G1-03. *Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens*; ASTM International: West Conshohocken, PA; USA (2017).
- [21] S. Barbagallo, H. Laukli, O. Lohne and E. Cerri, *J. Alloys Comp.*, **378**, 226 (2004).
- [22] ASM International. Binary alloys diagrams. In ASM Handbook: Alloys Phase Diagrams, p.48, Vol. 3, 10 th, Ed., ASM International: Materials Park, OH, USA (1992).
- [23] O. Lunder, J. Nordien and K. Nisancioglu, *Corros. Rev.*, **15**, 439 (1997).
- [24] A. Davoodi, J. Pan, C. Leygraf and S. Norgren, *J. Electrochem. Soc.*, **155**, C211 (2008).
- [25] S. Pawar, X. Zhou, G. Thompson, G. Scamans and Z. Fan, *J. Electrochem. Soc.*, **162**, C442 (2015).
- [26] R. Asmussen, W. Binns, R. Partovi-Nia, P. Jakupi and D. Shoesmith, *Mater. Corros.*, **67**, 39 (2016).
- [27] M. Santamaria, F. Di Quarto, S. Zanna and P. Marcus, *Electrochim. Acta*, **53**, 1314 (2007).
- [28] V. Fourier, P. Marcus and P. Olefjord, *Surf. Inter. Anal.*, **34**, 494 (2002).
- [29] J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, and K.D. Bomben. Handbook of X-Ray Photoelectron Spectroscopy, p. 53, Ed., J. Chastain, Physical Electronics Inc.: MN, USA (1992).

[30] J. Liao and M. Hotta. *Corros. Sci.*, **112**, 276 (2016).

[31] ASTM G102-89. *Standard practice for calculation of corrosion rates and related information from electrochemical measurements*, ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, (2015).

CORROSIÓN LOCALIZADA DE ACEROS INOXIDABLES ENDURECIBLES POR PRECIPITACIÓN INMERSOS EN NaCl

B. S. Martínez Aparicio¹, C. Gaona Tiburcio¹, M. Lara Banda¹, D. Martínez Bastidas²,
O. Samaniego Gámez¹, F. Almeraya Calderon¹.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME- Centro de Investigación e Innovación en
Ingeniería Aeronáutica CIIIA.

²The University of Akron

E-mail: martinezbrisa11992@gmail.com

RESUMEN

La exigencia de la industria aeronáutica en la selección de materiales para la manufactura de una aeronave se debe a que los materiales están presentes durante el ciclo de vida de la aeronave. Particularmente, el acero inoxidable endurecible por precipitación es utilizado en componentes que requieran la combinación de excelentes propiedades mecánicas, así como resistencia a la corrosión. En este estudio se evaluó el comportamiento de la corrosión de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación 15-5 PH y 17-4 PH. Para la evaluación electroquímica se utilizó la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica (ASTM 61-86) en un electrolito de NaCl al 3.5% wt y a través de Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) se determinó la morfología de las superficies de los aceros evaluados y con la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS) se pudieron obtener los elementos presentes en la zonas de evaluación.

1304

Palabras Clave: aceros inoxidables, picaduras, corrosión, CPP.

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo moderno el acero juega un papel vital, ya que es barato, resistente e increíblemente versátil. Conocido principalmente, por ser uno de los materiales más importantes para la construcción. Asimismo, la versatilidad del acero crea oportunidades para otras industrias, por ejemplo, la automotriz, marítima, ferroviaria y la industria aeronáutica. En los inicios del uso de metales en la industria aeronáutica fue el acero la opción viable para la transición de las aeronaves de madera a metal [1-2].

Al considerar el uso del acero en una aeronave se ve limitado, ya que no todos los grados de acero pueden utilizarse, de los cuales solo un pequeño grupo tiene alta resistencia y tenacidad requerida en las estructuras de aeronaves. Unos de los grupos más significativos con aplicación aeronáutica son los aceros inoxidables endurecibles por precipitación, esto se debe gracias a una combinación única de propiedades mecánicas y resistencia a la corrosión. Este tipo de aleación se utiliza de forma masiva en diversas partes y componentes tanto de la estructura como del motor de la aeronave [3].

Una de las clasificaciones de los aceros inoxidables es en base a su microestructura y composición, estos son: austeníticos, martensíticos, ferríticos y dúplex. Siendo los aceros inoxidables endurecibles por precipitación el grupo basado en el tipo de tratamiento térmico más que en la microestructura [4]. Son aleaciones de cromo-níquel, que contienen elementos de aleación como aluminio, cobre o titanio, los cuales permiten endurecerse mediante una solución y tratamiento térmico de envejecido. Este tipo de aceros tienen una subclasificación en martensíticos, semi-austeníticos y austeníticos. En cuanto a los aceros inoxidables endurecibles por precipitación presentes en una aeronave, serán aquellos con una microestructura martensítica templada, de alta resistencia y con una capa superficial de óxido de cromo protectora ante la corrosión [2].

Los grados martensíticos, tienen mayor contenido de carbono (C) en comparación con otros grados para mejorar la resistencia y templabilidad, en algunas ocasiones se agrega nitrógeno (N) para mejor aún más la resistencia. Otros elementos presentes en la composición química son pequeñas cantidades de níquel (Ni) y en ocasiones molibdeno (Mo). Para mejorar la maquinabilidad, a veces se agrega azufre (S). Agregando algo de Ni y reduciendo el contenido de C, se puede mejorar la soldabilidad del grado martensítico de acero inoxidable, ya que no es una

propiedad muy buena en este tipo de acero. El grado martensítico, tiene la característica de ser magnético y endurecible. La propiedad de ser endurecible permite la obtención de los grados de acero inoxidable endurecible por precipitación, lo cual se logra mediante un mecanismo especial que implica la formación de precipitados dentro de la microestructura [5].

Uno de los más conocidos en el sector aeronáutico es el 17-4 PH, el cual contiene poco carbono (0.07% máx) pero una gran cantidad de cromo (15-17.5%), además de níquel (3-5%) y otros elementos de aleación [6]. De igual manera se encuentra el acero inoxidable 15-5 PH también con aplicación aeronáutica, el cual fue diseñado para tener una mayor tenacidad que el acero inoxidable 17-4 PH. En la Tabla I se muestra la composición química aproximada de los dos tipos de aceros inoxidables endurecibles por precipitación más utilizados en la industria aeronáutica.

Tabla I. Composición química aceros inoxidables 17-4 PH y 15-5 PH.

Porcentaje en peso (%)							
Elementos	C	Cr	Ni	Cu	Mn	Si	Nb
15-5 PH	0.07	15	4.5	3.5	1	1	0.3
17-4 PH	0.07	16	4	4	1	1	0.3

La característica distintiva de los aceros inoxidables sin duda es la resistencia a la corrosión. Sin embargo, no están exentos de presentar alguno de los tipos de corrosión existentes, ya sea por no contar con un tratamiento preventivo adecuado, el entorno, la aplicación, en otros factores que originan la corrosión. Para la industria aeronáutica la corrosión representa un problema de importancia donde existen tres razones principales que motivan el estudio de la corrosión: seguridad, economía y preservación de las aeronaves.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Material

2.1.1. Composición química y microestructura

En este trabajo se utilizaron los aceros inoxidable UNS S15500 (15-5 PH) y UNS S17400 (17-4 PH) en estado comercial. La obtención de la composición química para estos aceros fue mediante Espectrometría de Absorción Atómica, mostrados en la Tabla II.

Tabla II. Composición química de las muestras de acero inoxidable.

Acero Inoxidable	Elementos (% en peso)												
	C	Mn	Si	Cr	Ni	S	Fe	Cu	Nb	Mo	Co	V	W
15-5 PH	0.07	0.88	0.54	13.8	4.37	0.03	76.3	3.13	0.30	0.34	0.23	0.054	0.04
17-4 PH	0.07	0.76	0.49	14.8	4.36	0.03	75.9	3.10	0.32	0.21		0.065	

A través de microscopía óptica se obtuvieron las microestructuras de las aleaciones 15-5 PH y 17-4 PH, mostradas en la Figura 1. Se puede observar en la Figura 1 las microestructuras con matriz en su mayoría martensítica templada laminar, así como se pueden apreciar en los límites de grano la presencia de islas alargadas de austenita.

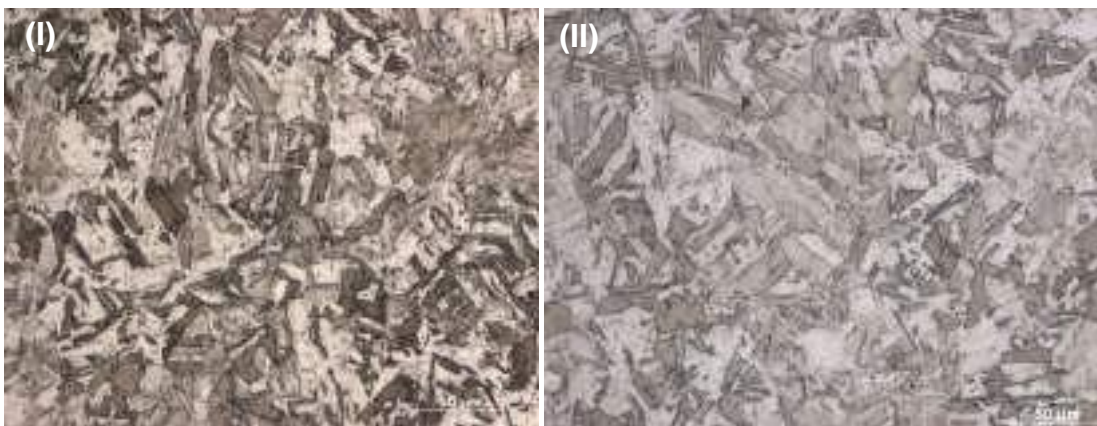


Figura 1. Microestructuras de las muestras de acero inoxidable (I) 15-5 PH – (II) 17.4 PH.

2.1.2. Preparación de las muestras

Se llevo a cabo una preparación metalográfica, utilizando papel abrasivo de granulometrías 400, 500, 600 y 800. Una vez obtenida la superficie como resultado de la metalografía, las muestras fueron sometidas a limpieza en base a la norma **ASTM A380-17** [7], donde fueron limpiadas por ultrasonido durante 10 minutos utilizando ethanol y agua desionizada.

2.2. Pruebas Electroquímicas

2.2.1. Celda Electroquímica

En la Figura 2, se muestra la celda electroquímica utilizada en este estudio. La celda esta compuesta por tres electrodos: Electrodo de trabajo (**WE**), que es la muestra de acero inoxidable (15-5 PH o 17-4 PH), un Electrodo de referencia (**RE**) de Calomel Saturado y como Electrodo Auxiliar (**AE**) se usó Platino.

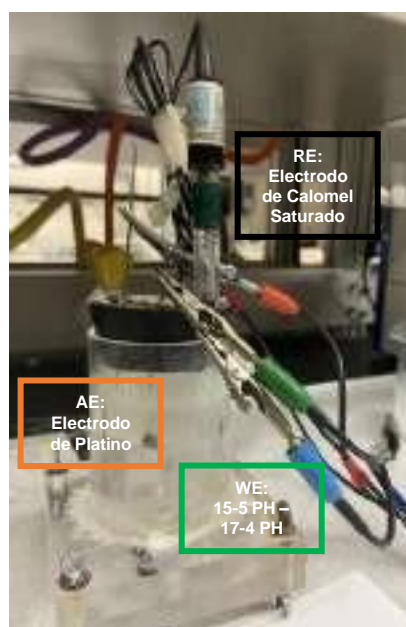


Figura 2. Celda electroquímica.

2.2.2. *Parámetros Electroquímicos*

2.2.2.1. *Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica (CPP)*

La evaluación electroquímica consistió en el uso de la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica (CPP), basado en la norma ASTM 61-86 [8]. Con la finalidad de obtener información relacionada a las diferentes regiones de una curva de polarización. Los parámetros electroquímicos utilizados para la obtención de las Curvas de Polarización Potenciodinámicas cumpliendo un ciclo completo, fueron una Polarización de -1V a + 1.2 V, con una velocidad de polarización de 1mV/s.

2.2.2.2. *Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)*

Para caracterizar los aceros inoxidable 15-5 PH y 17-4 PH, una vez realizadas las pruebas electroquímicas, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido (Hitachi TM3030). La utilización del MEB contribuyó al estudio puntual de productos de corrosión asimismo con un detector de Espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), fue posible identificar elementos de interés en las muestras.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. *Caracterización Electroquímica*

Utilizando la técnica de CPP se realizaron mediciones para la determinación del inicio y propagación de la corrosión localizada (picaduras) en aceros inoxidable endurecibles por precipitación. De igual manera fue posible la identificación de la zona de pasivación, rompimiento de la capa pasiva y medición de densidades de corriente donde, al procesar los valores obtenidos se puede a través de la información recabada conocer la velocidad de corrosión [9-10].

La evaluación electroquímica que se muestra en la Figura 3, permite observar el comportamiento de la muestra de acero inoxidable 15-5 PH, en un electrolito de cloruro de sodio al 3.5 % en peso.

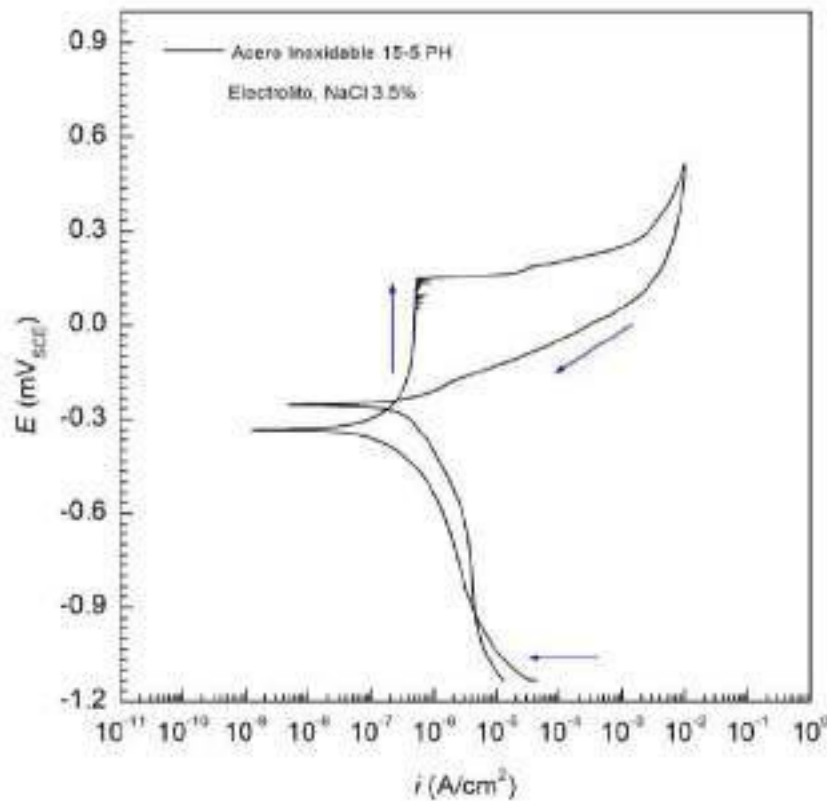


Figura 3. Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica para las muestras de acero inoxidable 15-5 PH, evaluadas en NaCl.

En la CPP de la muestra de acero inoxidable 15-5 PH se observa el inicio del proceso de activación, posteriormente se presenta el rango de pasivación que abarca de -0.20 V a 0.14 V. De igual manera se pueden observar fluctuaciones generadas por pequeños incrementos de corriente lo cual propicia el rompimiento de la capa pasiva, que repercute en la generación de picaduras. En cuanto a densidades de corrosión se presentan valores en el orden de $10^{-4} \text{ mA}/\text{cm}^2$ [9-11].

La Figura 4 corresponde al comportamiento del acero inoxidable 17-4 PH evaluado en Cloruro de Sodio al 3.5%wt. Inicialmente se puede apreciar una histéresis positiva atribuible a picaduras. Las densidades de corrosión presentan valores en el orden de $10^{-6} \text{ mA}/\text{cm}^2$ [12].

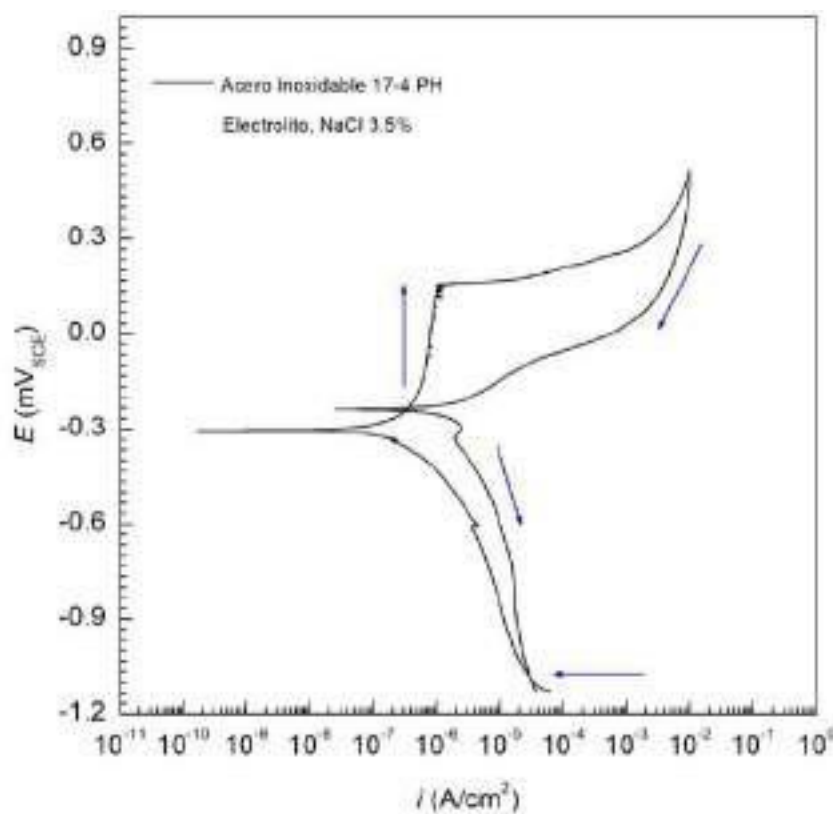


Figura 4. Curvas de Polarización Potenciodinámica Cíclica para las muestras de acero inoxidable 17-4 PH, evaluadas en NaCl.

En la Tabla III, se presentan los parametros electroquímicos obtenidos de la CPP para los aceros inoxidables 15-5 PH y 17-4 PH evaluados en NaCl.

Tabla III. Parámetros electroquímicos.

Acero Inoxidable	E_{corr} (mV)	E_{pitt} (mV)	I_{corr} (mA/cm ²)	Velocidad de corrosión (mm/año)
15-5 PH	-333	149.3	7.4 E-04	8.59 E-03
17-4 PH	-305	149.8	1.35 E-06	1.58 E-02

3.2. Microscopia Electrónica de Barrido

Por la técnica de Microscopia Electroquímica de Barrido (MEB) y usando el sensor de electrones retrodispersados (BEI), se determinó la morfología de la superficie de los aceros inoxidable evaluados en presencia del electrolito de NaCl y con la técnica de energía dispersiva de rayos X (EDS) se obtuvo la composición química semicuantitativa (elementos presentes en las zonas de análisis).

En la Figura 5 se observa la morfología de la superficie por MEB-BEI del acero 15-5 PH donde se observan a dos magnificaciones 30 y 80 X respectivamente. El material presenta una densidad de picaduras considerable con tamaños de 1 mm en algunos casos.

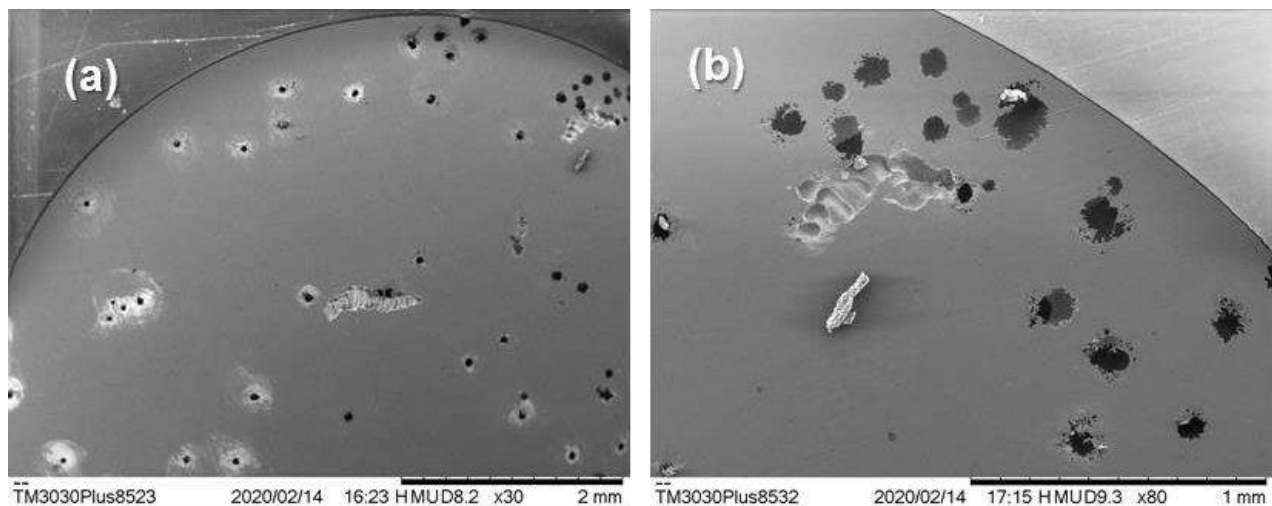


Figura 5. MEB-BEI morfologías superficiales de la muestra de acero inoxidable 15-5 PH.

(a) Magnificación 30X (b) Magnificación 80X.

En la Figura 6a se observa la morfología de unas picaduras provocadas por la solución de cloruro de sodio, las picaduras tienen un tamaño de 50 a 100 μm , en el espectro de energía dispersiva de rayos X, EDS (Figura 6b), se observan los elementos encontrados como Hierro, Cromo, Manganeso, los cuales son parte de la aleación y desde luego la presencia de Sodio y Cloro. La Figura 7, presenta el mapeado de elementos por MEB, donde se observa como Sodio y Cloro

están en toda la periferia de las picaduras y los demás elementos se encuentran distribuidos en toda la aleación.

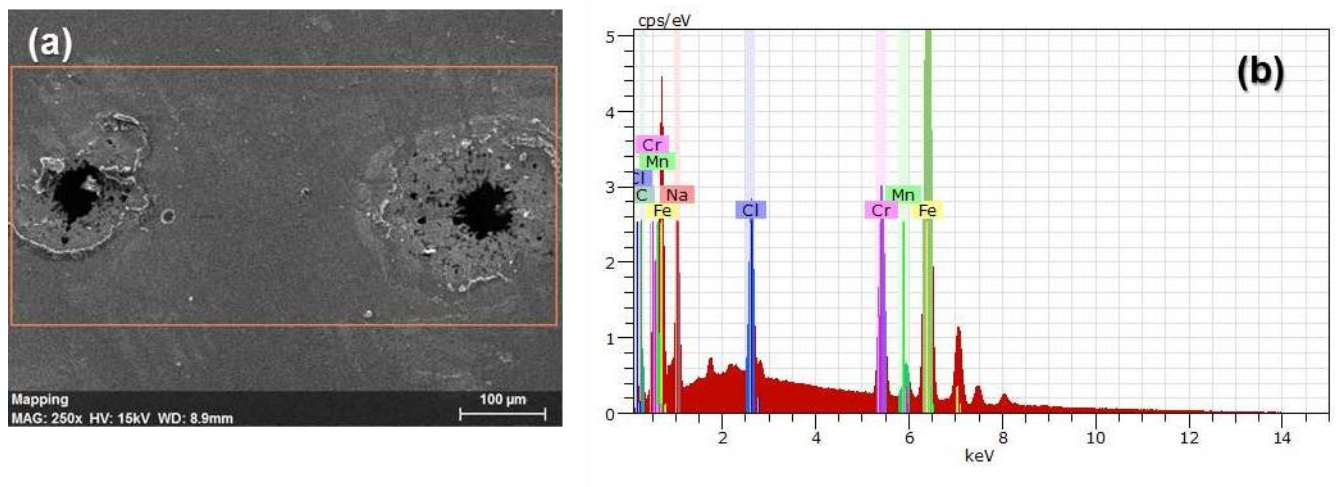


Figura 6. MEB-BEI morfología superficial (a) de la muestra de acero inoxidable 15-5 PH. Y espectro EDS (b)

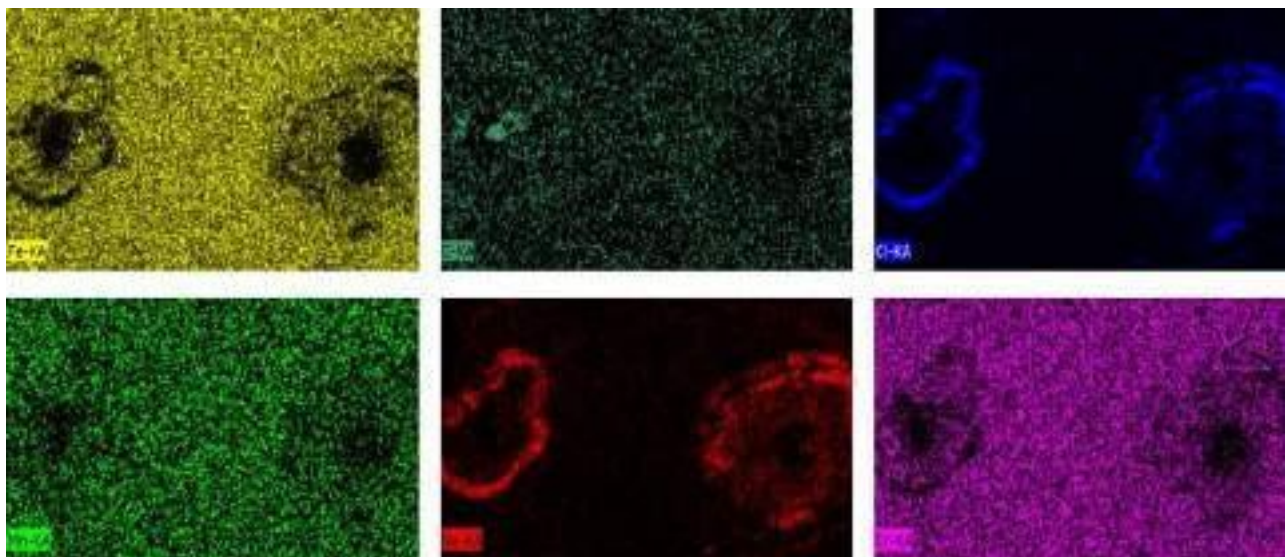


Figura 7. MEB, Mapeo de elementos por presentes en la zona de interés de la Figura 6.

En la Figura 8 se observa la morfología de la superficie por MEB-BEI del acero 17-4 PH donde se observan a dos magnificaciones 30 y 180 X respectivamente. El material presenta una

densidad de picaduras mayor que el acero 15-5PH con picaduras profundas y se observa como las picaduras se van nucleando en la superficie de la muestra.

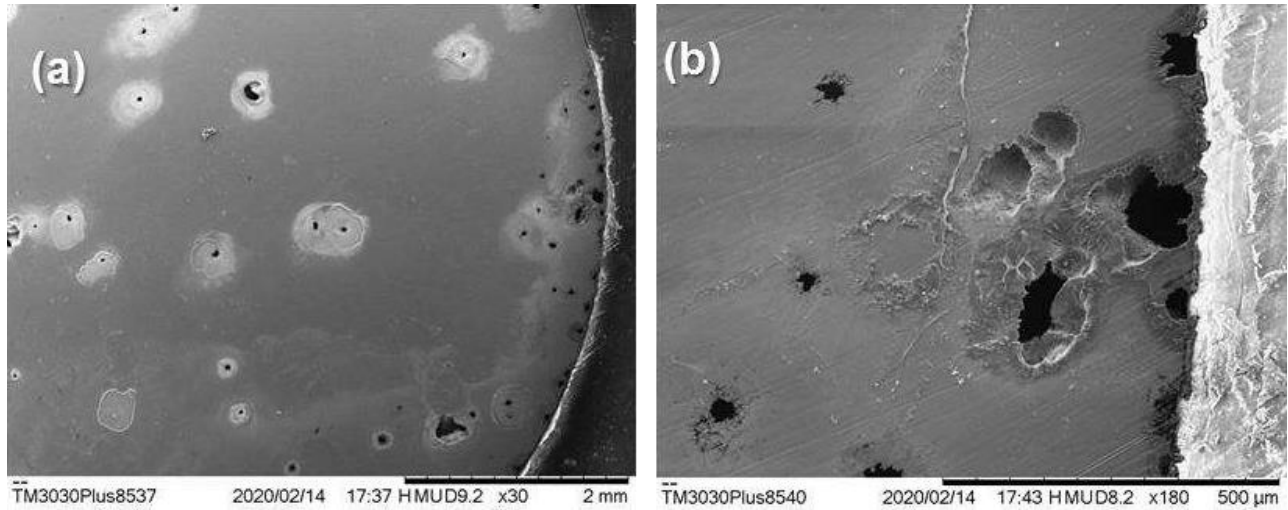


Figura 8. MEB-BEI morfologías superficiales de la muestra de acero inoxidable 17-4 PH.

(a) Magnificación 30X (b) Magnificación 180X.

En la Figura 9a se observa la morfología de picaduras que tienen un tamaño de 20 μm , además se puede observar como la solución de cloruro de sodio genera una periferia que hace que se vayan nucleando las picaduras en la superficie del acero. En el espectro de energía dispersiva de rayos X (Figura 9b), EDS, se observan los elementos característicos de la aleación como son Hierro y Cromo, así como también la presencia de Sodio y Cloro, algunas trazas de Oxígeno respectivamente. La Figura 9c, se presenta el mapeo de elementos por MEB, donde se observa como Sodio y Cloro están en todo el contorno de las picaduras y los demás elementos se encuentran distribuidos en toda la aleación.

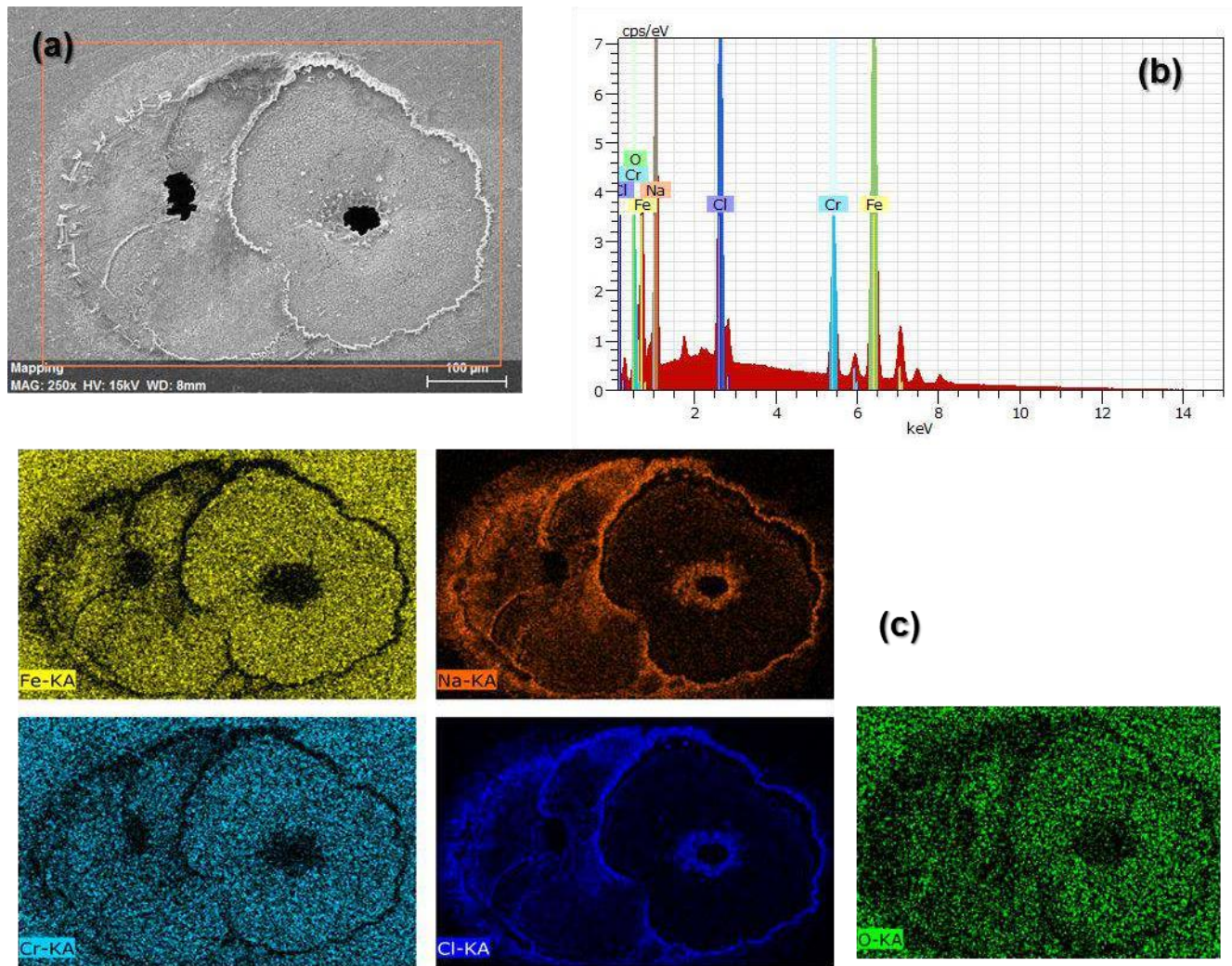


Figura 9. MEB-BSE morfologías superficiales de la muestra de acero inoxidable 17-4 PH evaluada en NaCl(a), Espectro EDS (b) y Mapeo de elementos de la zona de interés (c).

4. CONCLUSIONES

1. Los resultados de la evaluación electroquímica permitieron observar en la CPP de los aceros inoxidables 15-5 PH y 17-4 PH una histéresis positiva indicativo de corrosión localizada al ser ensayadas en NaCl.

2. Se observaron en las muestras (15-5PH y 17-4PH) fluctuaciones generadas por pequeños incrementos de corriente lo cual propicia el rompimiento de la capa pasiva, lo cual repercute en la generación de picaduras.
3. Por MEB se puede observar y corroborar la corrosión localizada (picaduras), donde para el acero inoxidable 15-5 PH las picaduras presentan un tamaño de 50 a 100 μm y para el acero 17-4 PH son de 20 μm .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores a la Universidad Autónoma de Nuevo León y a la Universidad de Akron por las facilidades otorgadas para llevar a cabo esta investigación, así como al proyecto de Ciencia Básica del Conacyt No. A1-S-8882.

6. REFERENCIAS

- [1] P. A. Mouritz, *Introduction to aerospace materials*, 1st Ed., Woodhead Publishing Limited, Cambridge, United Kingdom, (2012).
- [2] S. Gialanella, A. Malandrucolo, *Aerospace Alloys*, 1st Ed., Springer Nature, Switzerland, (2020).
- [3] R. W. N. Eswara Prasad, *Aerospace Materials and Technologies - Vol 1 Aerospace Materials*, Springer Science + Business Media, Singapore, (2009).
- [4] ASM International, *Chapter 1 : Introduction to Stainless Steels*, ASM International, (2000).
- [5] Outokumpu, *High performance stainless steel*, Handbook of Stainless Steel, Suecia, (2013).
- [6] B.S. Martínez A. et al. ECS Transactions, 106 (1) 223-228 (2022). 10.1149/10601.0223ecst.
- [7] ASTM, *A380-17 Standard Practice for Cleaning Descaling and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment and Systems*, ASTM International, USA, (2017).
- [8] ASTM, *G61-86 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-Nickel, or Cobalt- Based Alloys*, ASTM International, USA, (1998).

- [9] Samaniego-Gómez, O.; Almeraya-Calderón, F.; Chacón-Nava, J.; Maldonado-Bandala, E.; Nieves-Mendoza, D.; Flores-De los Rios, J.P.; Jáquez-Muñoz, J.M.; Delgado, A.D.; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion Behavior of Passivated CUSTOM450 and AM350 Stainless Steels For Aeronautical Applications. *Metals* 2022, 12, 666. <https://doi.org/10.3390/met12040666>
- [10] María Lara-Banda, Citlalli Gaona-Tiburcio, Patricia Zambrano-Robledo, Marisol Delgado-E 1, José A. Cabral-M, Demetrio Nieves-M, Erick Maldonado-B, Francisco Estupiñan-L, José G. Chacón-Nava and Facundo Almeraya-Calderón. Alternative to Nitric Acid Passivation of 15-5 and 17-4PH Stainless Steel Using Electrochemical Techniques. *Materials* 2020, 13, 2836; doi.org/10.3390/ma13122836
- [11] Almeraya-Calderón, F.; Samaniego-Gómez, O.; Maldonado-Bandala, E.; Nieves-Mendoza, D.; Olguín-Coca, J.; Jáquez-Muñoz, J.M.; Cabral-Miramontes, J.; Flores-De los Rios, J.P.; Bautista-Margulis, R.G.; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion Behavior of Passivated Martensitic and Semi-Austenitic Precipitation Hardening Stainless Steel. *Metals* 2022, 12, 1033. <https://doi.org/10.3390/met12061033>
- [12] B.S. Martinez Aparicio, C. Gaona Tiburcioa, D.Martinez Bastidasb, M. Lara. Bandaa, O. Samaniego Gómez a. and F. Almeraya Calderon Electrochemical Evaluation of 15-5PH Stainless Steel Passivated in Citric Acid. *ECS Transactions*, 106 (1) 223-228 (2022) [10.1149/10601.0223ecst](https://doi.org/10.1149/10601.0223ecst)

CORROSION ACTIVITY OF CARBON STEEL B450C AND STAINLESS STEEL SS430 EXPOSED TO EXTRACT SOLUTION OF SUPERSULFATED CEMENT

D. Bonfil¹, L. Veleva^{1*}, J. I. Escalante García²

¹Applied Physics Department, Center for Investigation and Advanced Study (CINVESTAV-IPN), Mérida, 97310, México

² Ceramic Engineering Department, Center for Investigation and Advanced Study (CINVESTAV-IPN), Saltillo, 25900, México

*E-mail: veleva@cinvestav.mx

ABSTRACT

Carbon steel B450C and low chromium stainless steel SS430 were exposed for 30 days to supersulfated “SS1” cement extract solution, considered as a “green” alternative that may replace the portland cement clinker. The cement “SS1” is based on pumice (51.72%), activated by alkalis (6.89% CPC30 and 6.89% CaO) and sulfates (34.48% CaSO₄·1/2H₂O). The initial pH of 12.38 dropped since the first day to 7.84, accompanied by a displacement to more negative values of OCP (≈ -480.74 mV), indicating the higher corrosion activity of the carbon steel, giving the formation of γ -FeOOH, α -FeOOH and Fe₂O₃ corrosion products, suggested by XRD and XPS. Meantime, the OCP for stainless steel SS430 tended to more positive values (+82.50 mV) even with pH (≈ 7.80), indicating the passive state, and XPS analysis suggested the presence of Cr(OH)₃ and FeO, as corrosion products, as well the crystals of CaCO₃, NaCl and KCl. On both surfaces the localized corrosion attack was observed, probably because of the presence of Cl⁻ in the “SS1” extract solution in the vicinity of local cathodes (Cu, Mn-carbides, Cr-nitrides, among others). The present results allow us to conclude that the supersulfated cement (“SS1”) may be used as an alternative “green” cement.

Palabras Clave: carbon steel, stainless steel, pumice, supersulfated cement, cement extract, corrosion potential, pH, SEM-EDS, XRD, XPS.

1. INTRODUCTION

Reinforced concrete structures are commonly used in the construction industry and during the curing time with water the Portland cement hydration results in the formation of a large amount ($\approx 30\%$) of portlandite ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), which attributes for concrete alkalinity ($\text{pH} \approx 13$) [1]. The alkaline, $\text{Ca}(\text{OH})_2$ containing solution remains in the pores of the hydrated concrete during the curing process and it has a large buffer capacity, acting as a diffusion barrier upon the arrival of metal corrosive species [2-5]. At that alkaline environment, on the embedded steel surface a thin film of oxide/hydroxide corrosion products is formed, known as passive layer, which prevents the development of the corrosion process. The composition of the passive layer and its structure (crystalline or amorphous) remains controversial, despite the use of in situ and exsitu techniques [6].

The existing concern related to the environmental impact of cement industry requires to replace a portion of the Portland cement (PC) clinker with supplementary cementitious materials (SCMS) [7], because about 7-8% of the global emission of CO_2 is produced during the manufacture of the PC clinker [8]. In the presence of CO_2 the atmospheric environment becomes very aggressive for metal structures and as a consequence, their corrosion occurs. In this aspect, the supersulfated cements (SSC) have been proposed as an alternative “green” cement and generally, their formulation consists of 80-85% granulated blast furnace slag (GBFS) as precursor and 10-15% sulphatic and alkaline activators [9]. The pumice (PM, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), a type of volcanic material [10], available in many regions, of a low cost of extraction and the grinding, has been proposed as a precursor for SSC because it is prone to chemical activation by alcalis and sulfates [11]. The use of PM has been studied in many applications, such as blended cements (with up to 50% of PC) [12,13], aggregates for lightweight concretes production [14,15] and alkali activated cements [16]; as filler of self-compacting concrete; as partial replacement of cement in pastes, mortars and concretes; in the synthesis of hydraulic cements; in the manufacture of geopolymeric cements and binary mixtures. The common activators in supersulfates cements are gypsum ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), anhydrite (CaSO_4), hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$), Portland cement, CaO , and $\text{Ca}(\text{OH})_2$ [17-19]. This type of cements develop strength due to the formation of calcium silicate hydrates (C-S-H) and ettringite (sulfoaluminate, $\text{Ca}_4(\text{AlO}_2)_6\text{SO}_4$) as the main hydration products [20], a good durability in chemically aggressive

environments and a good mechanical performance at low temperatures. For example, compared to Portland cement SSC shows an increased resistance to sulphate attack and a lower heat of hydration [21]. However, the lack of PC in alternative green cements and the consumption of portlandite by pozzolanic materials during its hydration process, with the subsequent formation of C-S-H [22] could reduce the pH of concrete pore solution, which may be detrimental to the passivity of reinforcing steels, embedded to the concrete, and the corrosion state will be activated [23].

The study of corrosion behavior of steel embedded in concrete presents difficulties in experimental measurements, including the electrode and cell designs, the position of reference and auxiliary electrode, the large potential drop IR in concrete and its compensation, the restriction of oxygen diffusion, the development of macro-corrosion cells, etc. To avoid many of the above difficulties, the metals (electrodes) have been immersed in model solutions that simulate the concrete pore solution environment, including saturated aqueous $\text{Ca}(\text{OH})_2$ solution (pH 12-13) [24,25], aqueous KOH and NaOH [26-29], and Cement Extract (CE) solution, because of the variety of ions present (Ca^{2+} , Na^+ , K^+ , OH^- , SO_4^{2-}) [30-34]. Thus, the model solutions allow one to obtain comparative results and to control some parameters, which are difficult to accomplish in reinforced concrete samples.

In this study, the water extract solution of the supersulfated cement "SS1" [11], based on 52% pumice ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$), 34% hemihydrate ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) as a sulfatic activator, and 7% of Portland cement (PC) and CaO as alkaline activators, has been used to simulate the environment at the steel-concrete-pore interface, to characterize the electrochemical behavior of carbon steel B450C and low chromium ferritic stainless steel SS430, exposed for 30 days. The change in time of open circuit potential (OCP) and pH of the solution, and surface characterization (SEM-EDS and XRD) were performed. The obtained preliminary results were compared with those during the exposure to Portland cement extract [34]. To our knowledge, no other research on this topic has been previously undertaken.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1. Samples and Solution Preparation

2.1.1. Steel samples

Flat samples of carbon steel B450C construction material (Pittini Group, Gemona del Friuli, Italy) and commercial low chromium ferritic stainless steel SS430 (Outokumpu Espoo, Finland) were cut (0.8 cm²), abraded with set SiC paper to 4000 grit (with ethanol as a lubricant), then sonicated for 10 min (Branson 1510, Branson Ultrasonics Co., Danbury, CT, USA), and dried at room temperature (21°C). The nominal composition (wt.%) according to the manufacturers is present in Table I.

Table I. Composition (wt.%) of SS 430 low chromium ferritic steel and B450C carbon steel, according manufacturers.

Element (wt.%)	C	Cr	N	Cu	P	S	Fe
SS 430	0.25	16.2	-----	-----	-----	-----	Balance
B450C	0.22	-	0.12	0.8	0.5	0.5	Balance

The surfaces of the control samples were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS, XL-30 ESEM-JEOL JSM-7600F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan). Figure 1 shows the SEM images of SS 430 (Figure 1a) and carbon steel B450C (Figure 1b) surfaces of control samples, as well as the EDS elemental analysis (Table II).

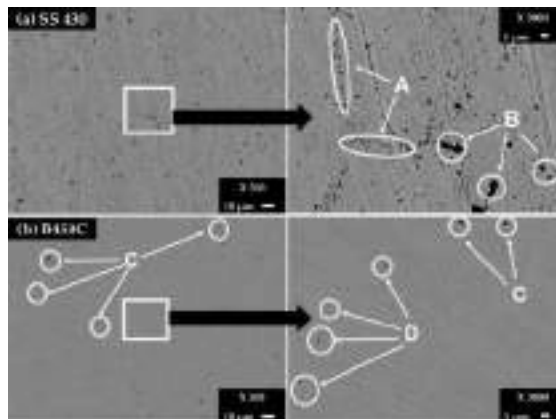


Figure 1. SEM images ($\times 500$) of surface steel control samples and zoom ($\times 3000$) of areas of interest: (a) SS 430 and (b) carbon steel B450C [34].

Table II. EDS surface analysis (wt.%) of SS430 (Figure 1a) and carbon steel B450C (Figure 1b) control samples [34].

Steel	Element	C	Cr	Mn	Si	O	V	Cu	N	S	Fe
SS 430	General	1.83	16.32	0.65	0.6	0.34	0.28	-	-	-	79.97
	A	3.04	24.03	-	0.25	0.62	0.7	-	3.27	-	68.09
	B	17.19	9.21	-	28.86	1.35	-	-	-	-	43.39
B450C	General	2.36	-	0.81	-	0.47	-	-	-	-	96.36
	C	5.02	-	1.31	0.41	1.44	-	0.83	-	0.38	90.36
	D	8.49	-	0.73	6.46	0.46	-	-	-	-	83.85

Two zones were observed in the ferritic stainless steel SS430 surface: zone A of a higher content of Cr (24.03%) in the presence of C (3.04%) and N (3.27%), ascribed to chromium nitride and carbide phases and the phase $(Cr, Fe)_7C_3$, and Cr-nitride [35,36]; zone B with the aggregates of high content of C (17.19%) and Si (28.86%), attributed to silicon carbide (SiC); V (0.7%) replacing the Cr sites in Cr-C-N crystal structure and forming precipitates of V_6C_5 and VN-nitride phases, blocking and preventing the grain growing, as well increasing the ductility, hardness and strength of the ferritic steel [37]. Carbon steel B450C presented black dots, named as C and D (Figure 1b): zones C (Table II) contain Carbon (5.02%), Mn (1.31%) and a lower content of S (0.38%), considered as a part of the phases of MnS and Mn_3C [38,39]; Cu was attributed to the quality of the scrap [39]; zone D - Si (6.46%) and the presence of Carbon (8.49%) ascribed to the SiC phase (Figure 1b, Table II); Mn and Si are always present in carbon steel, though not explicitly reported by the supplier.

2.1.2. Supersulfated cement

According to the reported study [22] the supersulfated cement (labeled as SS1) is considered as a green alternative cement (49% lower CO_2 emission during the production) and could be used as a replacement of Portland cement (65-80%), reaching good mechanical properties: a similar 20-day compressive strength or better 180-day compressive strength (≈ 44 MPa), compared to that of the Portland cement concrete. Table III presents the composition of "SS1" according to the supplier [11]. The precursor for "SS1" is the pumice (51.72 %), prone to chemical activation by alcalis and sulfates, was produced in the region of Perote in Mexico. The hemihydrated $CaSO_4 \cdot 1/2H_2O$ (34.48 %) acts as sulfatic activator, while the alkaline activators are the Portland

cement CPC30 (6.89 %) and CaO (6.89 %) [11]. More detailed composition (wt.%) of the oxides that are part of the “SS1” is shown in Table IV.

Table III. Composition (wt.%) of supersulfated cement “SS1” based on pumice, hemihydrated Ca-sulfate (Hh), cement CPC30 and CaO [11].

SS1	CPC30	CaO	Hh (CS) (CaSO ₄ .1/2H ₂ O)	Pumice (SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Total
wt. %	6.89	6.89	34.48	51.72	100

Table IV. Oxide composition (wt.%) of supersulfated cement “SS1”

SS1	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	TiO ₂	Cl	Others
wt. %	38.22	7.82	1.63	26.07	0.49	19.46	2.98	2.00	0.24	0.06	1.03

Others: MnO, P₂O₅, SrO, ZrO₂. The chlorides (Cl) are part of pumice [40].

According to reports [34, 41] in Portland cement type I the highest content (wt.%) corresponds to CaO (66.84–58.4%, 2.5 times higher than in “SS1”, Table IV), followed by SiO₂ (21.35–22.30%), Al₂O₃ (≈ 4.7%), Fe₂O₃ (2.89%), SO₃ (2.42%), MgO (1.16%) and, at low contents, K₂O (0.39–0.35%) and Na₂O (0.08–0.28%). It may be noted that “SS1” contains SiO₂ (38.22%) and SO₃ (19.46%), which may act as sulfatic activator for “SS1”, and Al₂O₃, K₂O and Na₂O are needed for the alkalinity of the cement.

To simulate the non-carbonated concrete pores, a model solution was prepared from 1:1 wt./wt. mixture of supersulfated cement “SS1” and ultrapure deionized water (18.2 MΩ.cm). The mixture was agitated and left for 24h to hydrate in closed container. Then, the supernatant was filtered (2.5 μm pore size filter paper, Whatman, Kent, UK) to remove particles and kept in closed container. The chemical composition of “SS1” cement extract solution obtained by absorption spectrometry and atomic emission by plasma is present in Table V. The ion selective technique was used to determine the Cl⁻ content.

Table V. Ion chemical composition (mg/L) of “SS1” extract solution reported by Laboratory of Chemical Analysis (CINVESTAV-Salttillo, Mexico) and Ion selective electrode (Cl⁻ ion).

Element (mg/L)	Li ⁺	K ⁺	Na ⁺	Al ³⁺	Ca ²⁺	Si	SO ₄ ²⁻	Sr	Cl ⁻
SS1	0.184	496.8	310.2	0.185	396.6	5.4	563.5	9.02	45.4

2.1.3. Immersion test

Triplicate steel samples (0.8 cm²) of working area were immersed in 10 ml of “SS1” cement extract solution for a period of 720 h (30 days) [42]. After 168 h (7 days) and 720 h, the samples were withdrawn, rinsed with deionized water and dried in air at room temperature (21°C). After the removal of the corrosion layers [43], the surfaces were characterized by Scanning Electron Microscopy (SEM-EDS, XL-30 ESEM-JEOL JSM-7600F, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) and XRD (Siemens, D-500, Munich, Germany), Bragg-Brentano geometry, 20° to 80° 2θ angle, radiation CuKα and 40 kV/30 mA. XPS (K-Alpha, Thermo Scientific, Waltham, MA, USA) spectra were calibrated by setting the main line for the O1s signal of oxygen in oxides at 530.2 eV, according to the procedures suggested by Yamashita and Hayes for transition metal oxides [44]. The XPS spectra were obtained after sputtering the specimens’ surface with a scanning argon-ion gun for 15 s. The change in time of pH of the cement extract solution was measured (Premium Line PH60 pH tester, Apera Instruments, HU, China).

2.1.4. Open circuit potential measurement

A typical three-electrode cell configuration (inside a Faraday cage), connected to potentiostat (Interface-1000E potentiostat/galvanostat/ZRA, Gamry Instruments, Philadelphia, PA, USA), was used for electrochemical experiments (at 21°C): steel plates as the working electrodes, while the saturated calomel electrode (SCE) was used as the reference electrode.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Change in Time of pH of “SS1” Cement Extract Solution

Table VI presents the pH changes in time of “SS1” cement extract solution during the exposure up to 30 days (720 h) of SS430 and carbon steel B450C. The initial pH of “SS1” cement extract solution was 12.38, while that of PC extract was 13.10. Since the first 24, the pH of “SS1” extract tended to reach less alkaline values and at the end of the experiment (30 days) pH maintained a value of ≈ 7.82 (Table VI). This fact indicated that the carbon steel may loose its passive state, when the pH is below of ≈ 13 . The drop of the pH is mainly attributed to the

consumption of OH⁻ ions for the formation of iron hydroxides/oxyhydroxides corrosion products. Meanwhile, the pH of PC extract solution (Table VI) shifted to less alkaline values after 14 days and at the end of 30 days pH was ≈ 8.85.

Table VI. Change in time of pH of “SS1” cement extract solution, during immersion of SS430 and carbon steel B450C for 30 days, compared to pH of Portland cement (PC) extract [34].

pH vs. time (days)	Initial	1	7	14	21	30
B450C (“SS1”)	12.38	9.56	7.90	7.66	7.64	7.84
SS430 (“SS1”)	12.38	8.60	7.72	7.97	7.63	7.80
B450C (PC)	13.10	13.00	12.90	9.08	8.98	8.72
SS430 (PC)	13.10	13.04	12.95	9.10	9.00	8.92

3.2. Change in Time of the Open Circuit Potential (OCP)

The monitoring of the OCP, considered as free corrosion potential, is present in Table VII.

Table VII. Change in time of the free corrosion potential values (OCP), during immersion of SS 430 and carbon steel B450C in “SS1” cement extract solution for 30 days, compared to those of Portland cement (PC) extract [34].

OCP (SHE) vs. time (days)	Initial	1	7	14	21	30
B450C (“SS1”)	-206.54	-466.34	-481.17	-476.10	-477.44	-480.74
SS430 (“SS1”)	-20.28	104.17	171.51	173.56	178.92	182.50
B450C (PC)	-150.20	17.48	113.36	-465.10	-452.80	-456.40
SS430 (PC)	-192.00	-85.13	139.71	197.70	205.55	217.10

It can be seen that the initial value of the carbon steel B450C (-206.54 mV) was more negative in ≈ 185 mV than that of SS430 (-20.28 mV). Since the first 24 h the OCP of B450C shifted to more negative value (≈ -480 mV), almost constant to the end (30 days), and this fact suggests that the formed corrosion layer may provide the same resistant barrier during the progress of the corrosion process. At the same period of times, the SS430 tended since the first 24 h and until the end of the experiment to very positive values, reaching ≈ 180 mV. In this way, the SS430 preserved its passive state, whereas the B450C was in a constant active state of corrosion. It is considered that if the OCP value is lower than -109 mV (vs. SHE), there is a 90% probability of corrosion [45]. When comparing the behaviour of OCP with that during the exposure of the steels to Portland cement (PC) extract solution (Table VII), the OCP of B450C shifted to positive values up to 7 days (in a passive state), though at 30 days returned to negative

values of an active corrosion state (≈ -460 mV). On the other hand, the SS430 exposed to PC extract showed a tendency to very positive OCP values, similar to those in “SS1” extract solution.

3.3. Carbon Steel B450C Surface Characterization after Exposure to “SS1” Extract Solution

Figure 2 shows SEM images of carbon steel B450C surface after the exposure for 7 and 30 days to “SS1” cement extract solution, and Table VIII reports the EDS analysis of several zones of interest. After 7 days, the formed corrosion layer presented several morphologies (Figure 2a), for which EDS analysis revealed that the Fe and O contents are different. In the zone C significant contents of Ca and C are observed, suggesting the formation of the CaCO_3 . At 30 days (Figure 2 b-c) the morphology of the corrosion layer is changing: it is cracked and it looks more dense. The EDS analysis (Table VIII) indicated the presence of Na (as NaCl). The chemistry of the Fe-corrosion products is very complex and widely depends on the ions composition of the electrolyte, to which the metal surface is exposed, and is also influenced by the metal surface conditions. Some compounds, such as sulfates and NaCl could promote the secondary reactions and intermediary corrosion products: for example, iron sulphate and chloride, with a short lifetime [46]. The morphology of iron corrosion products changes in the time, attributed to different phases: sandy crystals, crystalline globules or fine plates have been reported for γ -FeOOH (lepidocrocite). The α -FeOOH goethite grows in globular structure (known as cotton balls) [47–53]. Lepidocrocite and goethite are reported as the main phases independently of the environment [54, 55].

Table VIII. EDS surface analysis (wt.%) of carbon steel B450C after exposure to “SS1” cement extract solution for 7 and 30 days.

Days		Fe	O	Mn	Zn	Ca	C	Na
7	A	85.02	9.27	0.89	-	-	4.81	-
	B	58.52	32.27	1.58	1.30	1.16	5.17	-
	C	26.18	44.43	0.82	-	14.24	14.14	-
30	D	48.85	47.55	0.48	-	-	1.81	0.96

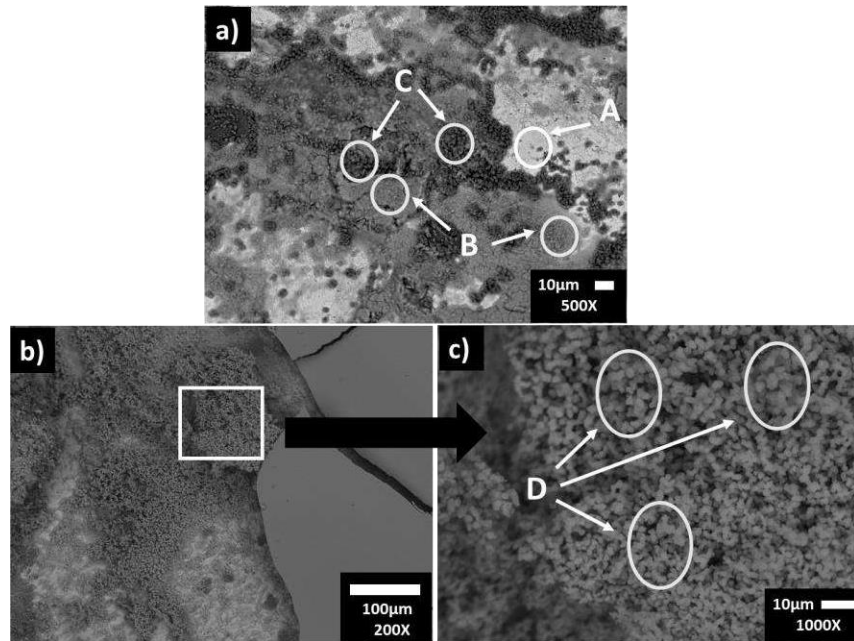


Figure 2. SEM images of carbon steel B450C exposed to “SS1” cement extract solution (a) after 7 days and (b-c) after 30 days.

X-ray diffraction was used to corroborate the information reported by SEM-EDS analysis. The XRD spectra of carbon steel B450C at 30 days (Figure 3) shows the characteristic peaks of γ -FeOOH (lepidocrocite), α -FeOOH (goethite) and Fe_2O_3 (hematite). The lepidocrocite is considered as a final corrosion product on the steel surface in the reinforced concrete, while the goethite is a transition phase (corrosion product). In aggressive environments, with the presence of Cl⁻ ions, the lepidocrocite (γ -FeOOH) dehydrates and gradually transforms into different products, such as goethite and hematite [52]; the restriction in the diffusion of oxygen to the iron surface, due to the thicker layer of oxide/hydroxide, leads to the reduction of such corrosion products [56].

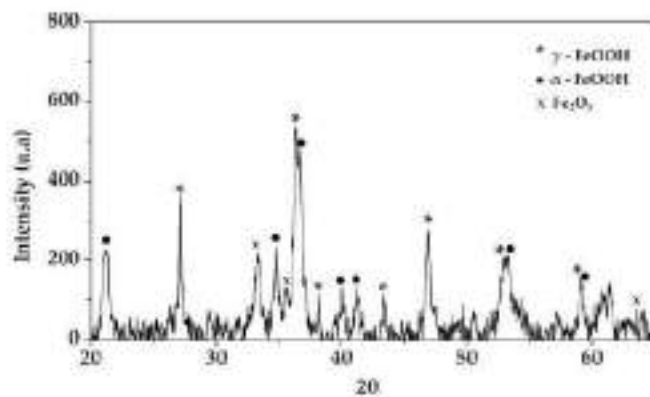


Figure 3. XRD spectra of carbon steel B450C exposed to “SS1” cement extract solution for 30 days.

3.4. Stainless Steel SS430 Surface Characterization after Exposure to “SS1” Extract Solution

Figure 4 shows the SEM images of stainless steel SS430 after the exposure for 7 and 30 days to “SS1” cement extract solution, and table IX presents the EDS elemental analysis of several zones of interests. As it was indicated by the positive values of OCP, after 7 days of exposure the SS430 was in a passive state and thus, it is not observed a dense layer of corrosion products (Figure 4a), however, the initiation of corrosion attacks occurred in the presence of Cl (zones A and B, Table IX). At 30 days of exposure, EDS analysis suggests the presence of CaCO₃ crystals (zones 1 and 2) and those of NaCl and KCl (zones 3 and 4).

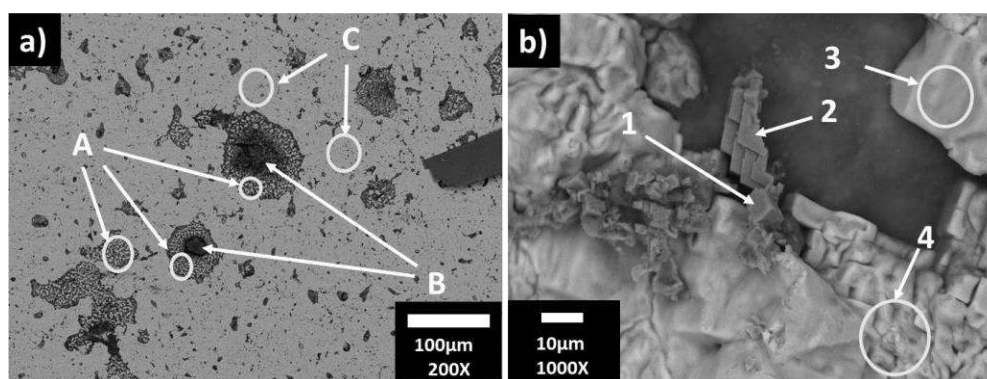


Figure 4. SEM images of stainless steel SS430 exposed to “SS1” cement extract solution (a) after 7 days of exposure; (b) after 30 days.

Table IX. EDS surface analysis (wt.%) of SS 430 exposed to “SS1” cement extract solution for 7 and 30 days.

Days	Fe	O	Cr	C	S	Na	Cl	K	Si	Ca	Mn	
7	A	58.67	5.90	12.86	15.04	0.52	2.67	0.50	0.28	0.78	-	-
	B	8.46	40.20	2.31	4.98	14.81	14.60	0.67	13.02	0.65	-	-
	C	77.84	1.26	16.59	2.61	-	-	-	-	0.73	-	0.98
30	1	1.80	38.66	0.53	26.90	0.21	1.99	7.52	5.91	0.53	15.69	-
	2	0.94	49.69	0.39	17.35	0.17	1.42	2.04	1.27	-	26.71	-
	3	1.23	3.95	0.46	-	-	0.58	44.98	48.78	-	-	-
	4	0.93	11.98	-	28.89	-	0.68	29.51	28.01	-	-	-

3.5. X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) Spectra

XPS was performed to collaborate the elemental quantification of EDS analysis (Tables VIII and IX). Figure 5 compares the high-resolution spectra of several signals, deconvoluted into chemical states, and the most likely oxidized and non-oxidized components, which conform to the

layers formed on SS430 and B450C surfaces, after being exposed to “SS1” cement extract for 30 days.

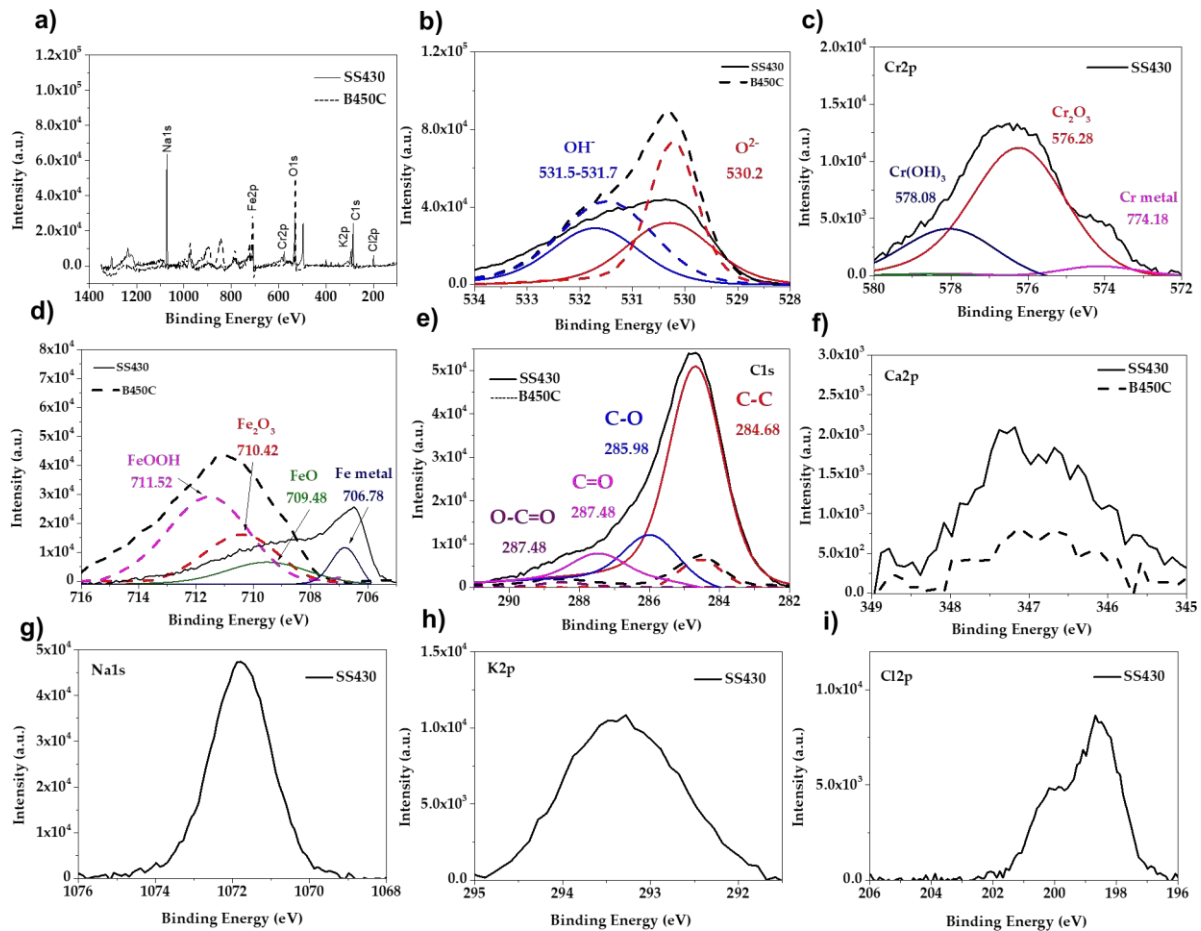


Figure 5. Overview of X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) spectra acquired from SS 430 and carbon steel B450C exposed to “SS1” extract for 30 days: (a) full spectrum; spectrum for (b) O1s; (c) Cr2p; (d) Fe2p; (e) C1s (f) Ca2p ; (g) Na1s; (h) K2p; (i) Cl2p.

On both steel surfaces, the peak O1s (Figure 5b) showed the contribution of two oxidation states: oxides (at 530.2 eV), and OH⁻ (at 531.5 eV). The main peaks detected for B450C were Fe2p and O1s, while for stainless steel the main were Cr2p, Fe2p, O1s, C1s, Ca2p and at a lower intensity those of Na1s, K2p, Cl2p, Ca2p. According to the binding energies for SS430 (Figure 5c), the peaks of Cr2p were attributed to Cr(OH)₃ (at 578.08 eV), Cr₂O₃ (at 576.28 eV) and Cr metal (at 774.18 eV) [57]. For carbon steel B450C, the peaks of Fe2p (Figure 5d) suggested the presence of Fe₂O₃ oxide (at 710.42 eV) and FeOOH (at 711.52 eV). On the SS430 stainless steel surface FeO (at 709.48 eV) was suggested (Figure 5d) [58] and the peaks of K2p, Cl2p, Ca2p (Figures 5f-i) were attributed to the formation of crystals of NaCl and KCl [59], originated from the

pumice, as well the CaCO_3 ; these compounds were suggested also by SEM-EDS analysis (Figure 4, Table IX).

3.6. Steel Surface Characterization after the Removal of Corrosion Layers

Figure 6 compares the corrosion attacks on the SS430 and B450C surfaces after the removal of corrosion layers, formed during 30 days of exposure to PC extract solution (Figures 6 a,d) and to “SS1” extract solution (Figures 6 b,c,f,g). On both steel surfaces (Figures b-c and f-g) the localized attacks are observed. The EDS analysis (Table X) suggests that the localized attacks on SS430 surface occurred in the vicinity of Cu, Mn (MnS), N and C (Figure 6c), considered as local cathodes (Table X), as well influenced by the presence of Cl⁻ ions (NaCl and KCl, originated from the pumice – Table V), as suggested by the EDS analysis (Table IX, Figure 4).

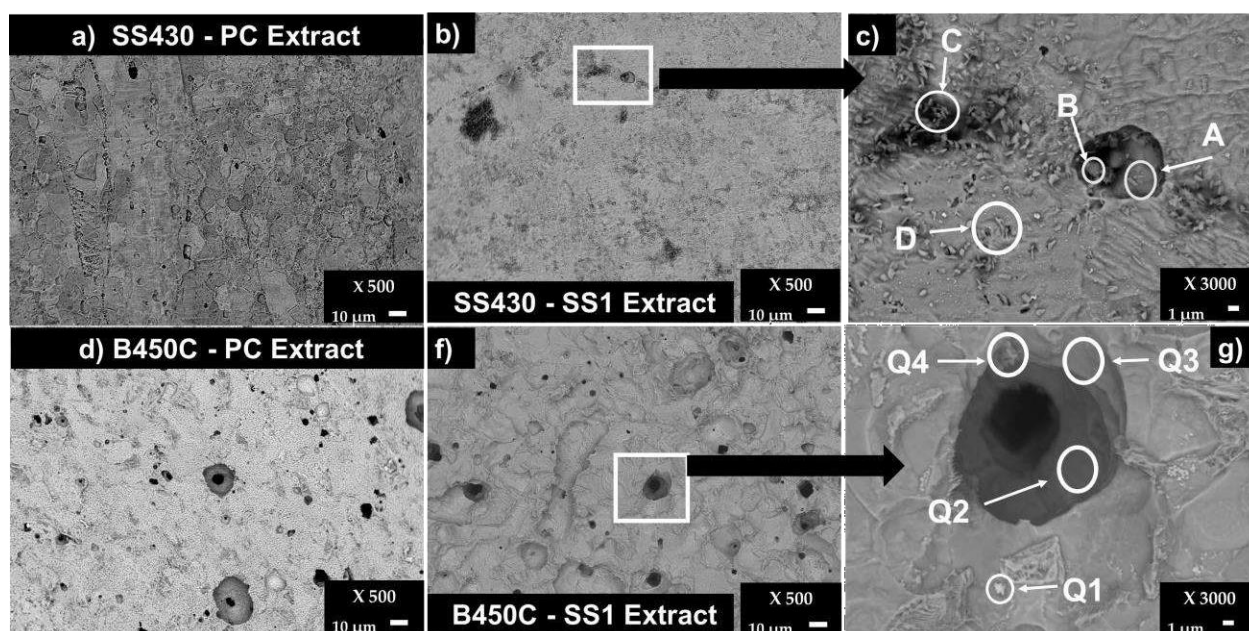


Figure 6. SEM images of stainless steel SS430 and carbon steel B450C surface after the removal of corrosion layers formed during 30 days of exposure to: PC extract solution (a,d) [34]; “SS1” extract solution (b,f) and the amplification in the highlighted zones (c,g).

On the other hand, it looks that the corrosion attacks on B450C surface are similar, after the exposure to PC (Figure 6d) and “SS1” (Figure 6f) extract solutions. EDS analysis (Table X) revealed that the attacks occurred around the local cathodes of Cu and Mn.

Table X. EDS surface analysis (wt. %) of SS430 and B450C after the removal of corrosion layers formed during the exposure to “SS1” cement extract solution.

		C	Cr	Mn	O	V	Cu	N	S	Fe
SS 430	A	2.35	16.92	0.77	0.83	-----				78.83
	B	16.37	27.69	9.78	23.01	1.13	3.07	0.37	0.21	15.54
	C	28.57	24.17	-	8.86	1.24	-	16.11	0.28	20.07
	D	4.18	16.77	-	1.26	-	3.45	1.27	-	72.21
B450C	Q1	2.72	-	-	1.66	-	64.08	-----		31.54
	Q2	0.84	-	0.54	-----					98.62
	Q3	1.89	-	0.77	0.77	-----				96.58
	Q4	15.97	-	-	6.78	-----				76.64

3.7. Corrosion Layers and Charge Transfer Resistance (Rct)

Table XI compares the evolution in time of charge transfer resistance (Rct), corresponding to the stainless steel SS430 and carbon steel B450C, during their exposure to supersulfated (“SS1”) and Portland cement (PC) [34] extract solutions. The values of Rct, characteristic of the layer of corrosion products, were provided by EIS Nyquist plots, as a parameter of the adjusted equivalent circuits (not present here). The data suggested that the formed corrosion layer on B450C surface at the initial time of 1 day presents $\approx 5.10^2$ higher value of Rct in PC extract solution (4,766 k Ω cm²) than that in “SS1” extract (9.57 k Ω cm²). However at 14 days in PC solution Rct diminishes abruptly to 6.53 k Ω cm², being ≈ 15 times lower than that in “SS1” extract (Table XI); at 30 days the Rct value in “SS1” was ≈ 1.6 times higher than that in PC extract. These facts indicated that probably the formed corrosion layer on B450C immersed in “SS1” extract protected better the surface, than that in PC-extract, even the pH of the “SS1” extract was lower (7.84), compared to the pH of PC-extract (8.72) (Table VI).

Table XI: Charge transfer resistance (Rct, k Ω cm²) of low chromium ferritic stainless steel SS430 and carbon steel B450C exposed to supersulfated (“SS1”) and Portland cement extract solutions.

Days	1	7	14	21	30
SS430 (“SS1”)	3,356	7,217	8,839	7,622	7,806
B450C (“SS1”)	9.57	14.94	97.68	145.70	93.81
SS430 (PC)	10,766	172,630	375,630	1,570,000	8,997
B450C (PC)	4,766.3	6,331.3	6.53	8.15	55.90

On the other hand, the Rct value of SS430 is initially ≈ 3 times higher in PC-extract, than that in “SS1”-extract; in the time, with the change in pH values, Rct in PC-extract increases and

reached $8,997 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ at 30 days, while in “SS1” extract there was a tendency to increase and at 30 days R_{ct} was $7,806 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ ($1,000 \text{ k}\Omega \text{ cm}^2$ lower than in PC-extract). Based on the SEM images (Figure 6) it seems that the corrosion localized attacks are very similar, after the exposure of SS430 to both extract solutions.

4. CONCLUSIONS

The corrosion activity of commercial low chromium ferritic SS430 and carbon steel B450C was studied during their exposure up to 30 days to “SS1” supersulfated cement extract solution.

Initially the pH of the “SS1” extract solution (12.38) is less than that of PC extract solution (≈ 13), mainly due to the minor quantity of CaO (26.07 wt.%) in “SS1” cement composition than that in PC (≈ 62 wt.%). At the end of 30 days pH of the cement extracts shifted to less alkaline values, being 7.82 in “SS1” and 8.8 in PC. Meantime, the corrosion potential (OCP) of B450C reached more negative values (-480 mV) and that of SS430 was more positive ($+182 \text{ mV}$). These facts indicated that the B450C was in corrosion state, while the SS430 maintained its passive state.

At the end of the immersion test (30 days), on the B450C the SEM-EDS and XRD analysis suggested the presence of $\gamma\text{-FeOOH}$ (lepidocrocite), $\alpha\text{-FeOOH}$ (goethite) and Fe_2O_3 (hematite), as corrosion products, as well as the crystals of CaCO_3 . The formed layer was dense and cracked. On the SS430 surface SEM-EDS and XPS analysis revealed the presence of Cr_2O_3 , $\text{Cr}(\text{OH})_3$ and FeO as corrosion products, in the presence of well formed crystals of NaCl and KCl (originated from the pumice) and at lower content the CaCO_3 crystals.

On both steel surfaces localized corrosion attacks were observed, influenced by the presence of Cl-ions (NaCl and KCl , originated from the pumice). The EDS analysis suggested that corrosion on SS430 surface occurred in the vicinity of Cu, Mn (MnS), N and C, considered as local cathodes, while on the surface of B450C occurred mainly in the vicinity of Cu and Mn-carbides.

The results presented allow us to conclude that the supersulfated cement (“SS1”) may be used as an alternative “green” cement that may replace the Portland cement clinker, controlling the content of chlorides in the pumice as a precursor.

5. ACKNOWLEDGMENTS

David Moises Bonfil acknowledges the Mexican National Council for Science and Technology (CONACYT) for the scholarship granted to him for his Ph.D. study. The authors gratefully thank the National Laboratory of Nano- and Biomateriales (LANNBIO-CINVESTAV) for allowing the use of SEM-EDS and XPS facilities, and to Daniel Aguilar, Victor Rejón and William Cauich, for their support in data acquisition. We acknowledge support from projects: FOMIX-Yucatán 2008-108160, CONACYT LAB-2009-01-123913, 292692, 294643, 188345 y 204822.

6. REFERENCES

- [1] M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, p. 561, 2nd ed.; NACE: Houston, TX (1974)
- [2] B.G. Callaghan, *Corros. Sci.*, **35**, 1535 (1993).
- [3] M. Nagayama and M. Cohen, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 670 (1963).
- [4] J. Kruger and J.P. Calvert, *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 1266 (1967).
- [5] P. Castro, L. Veleza and M. Balancan, *Constr. Build. Mater.*, **11**, 43 (1997).
- [6] M.P. Ryan, M.F. Toney, A.J. Davenport and L.J. Oblonsky, *MRS Bull.*, **24**, 29 (1999).
- [7] M. Juenger, R. Snellings, S. Bernal, *Cem. Concr. Res.*, **122**, 257 (2019).
- [8] R.M. Andrew, *Earth Syst. Sci. Data.*, **10**, 2213 (2018).
- [9] H.F.W. Taylor, *Cement Chemistry*, 2nd edition, Thomas Telford Publishing, L.D.N. (1997).
- [10] Z. Aygun and M. Aygun, *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, 166, 73-78 (2016).
- [11] K. Cabrera-Luna, E. E. Maldonado-Bandala, D. Nieves-Mendoza, P. Castro-Borges, and J. I. Escalante García, *Cem. Concr. Compos.*, **124**, 104236 (2021).
- [12] K.M.A. Hossain, *Cem. Concr. Res.*, **33**, 1601 (2003).
- [13] A. Allahverdi and S. Abolhasani, *Cem. Wapno Bet.*, **16**, 139 (2011).
- [14] E. Yasar, C.D. Atis, A. Kilic, H. Gulsen, *Mater. Lett.*, **57**, 2267 (2003).
- [15] D. Sari and A.G. Pasamehmetoglu, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 936 (2005).
- [16] A. Allahverdi, K. Mehrpour, E. Najafi Kani, *Ceram. Silikat.*, **52**, 16 (2008).
- [17] T. Matschei, E. Bellmann, J. Stirk, *Adv. Cem. Res.*, **17(4)**, 167 (2005).
- [18] V.P. Mehrotra, A.S.R. Sai, P.C. Kapur, *Cement Concr. Res.*, **12**, 463 (1982).

- [19] L.E. Menchaca-Ballinas and J.I. Escalante-Garcia, *J. Clean. Prod.*, **239**, 117992 (2019).
- [20] H.G. Midgley, K. Pettifer, *Cement Concr. Res.*, **1**, 101 (1971).
- [21] Z. Grounds, D.V. Nowell, F.W. Wilburn, *J. Therm. Anal. Calorim.*, **72**, 181 (2003).
- [22] K. Cabrera-Luna, E. E. Maldonado-Bandala, D. Nieves-Mendoza, P. Castro-Borges, and J. I. Escalante García. *J. Clean. Prod.*, **272**, 122520 (2020).
- [23] C.L. Page and K. W. J. Treadaway, *Nature*, **297**, 109 (1982).
- [24] A. Poursaee, *Concr. Res. Lett.*, **1**, 90 (2010).
- [25] Li, L. Li and A.A. Sagüés, *Corros.*, **57**, 19 (2001).
- [26] H. Oranowska, Z. Szklarska-Smialowska, *Corros. Sci.*, **21**, 735 (1981).
- [27] F. Zhang, P. Jinshan, L. Changjian, *Corros. Sci.*, **51**, 2130, (2009).
- [28] C. Ftikos, G. Parissakis, *Cem. Concr. Res.* **15**, 593 (1985).
- [29] R.R. Hussain, A. Alhozaimy, A. Al-Negheimish, D.D.N. Singh, *Constr. Build. Mater.*, **73**, 283 (2014).
- [30] M.F. Montemor, A.M. Simoes, *Electrochim. Acta.*, **13**, 453 (1995).
- [31] M.F. Montemor, A.M. Simoes, M.G. Ferreira, *Corros.*, **54**, 347–353 (1998).
- [32] L. Veleva; M.A. Alpuche-Aviles, M.K. Graves-Brook, D.O. Wipf, *J. Electroanal. Chem.*, **537**, 85 (2002).
- [33] L. Veleva; M.A. Alpuche-Aviles, M.K. Graves-Brook, D.O. Wipf, *J. Electroanal. Chem.*, **578**, 45 (2005).
- [34] Á. Bacelis, L. Veleva, S Feliu Jr., M. Cabrini, S. Lorenzi, *Buildings*, **11**, 22 (2021).
- [35] J. C. Lippold, D.J. Kotecki, *Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels*, p. 19-55, 1st Ed.; John Wiley & Sons, Inc., N.J. (2005).
- [36] T. Jia; R. Ni, H. Wang, J. Shen, Z. Wang, *Metals.*, **9**, 1045 (2019).
- [37] S.Y. Heo, J.H. Shin, D.-I. Kim, J.Y. Oh, S.H Zhang, K.H. Kim, *Surf. Eng.*, **31**, 513 (2015).
- [38] C. Apostolopoulos, A. Drakakaki, A. Apostolopoulos, K. Koulouris, *Frat. Integrità Strutt.*, **50**, 548 (2019).
- [39] C. Apostolopoulos, A. Drakakaki, A. Apostolopoulos, T. Matikas, A.I. Rudskoi, G. Kodzhaspirov, *Mater. Phys. Mech.*, **30**, 1 (2017).
- [40] K. Cabrera-Luna, E.E. Maldonado-Bandala, D. Nieves-Mendoza, J.I. Escalante García, *Constr. Build. Mater.*, **176**, 145 (2018).
- [41] L. Wang, S. Zhan, X. Tang, Q. Xiu, K. Qian, *Appl. Sci.*, **9**, 1092 (2019).

- [42] ASTM G31-12a; *Standard Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA (2012).
- [43] ASTM G1-03; *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA (2017).
- [44] T. Yamashita and P. Hayes, *Appl. Surf. Sci.*, **254**, 2441(2008).
- [45] ASTM-C876 *Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2012.
- [46] L. Veleza, *Memorias en extenso del congreso Corrosion 2003*, P. 03602 (2003)
- [47] S. Oh, D.C. Cook; H.E. Townsend. *Hyperfine Interact.*, **112**, 59 (1998).
- [48] A. Ouglova, Y. Berthaud, M. François, F. Foct, *Corros. Sci.*, **48**, 3988 (2006).
- [49] M. Gotić and S. Musić, *J. Mol. Struct.*, **834–836**, 445 (2007).
- [50] Mataferia, I.A. Characterization of Steel Corrosion Products in Reinforced Concrete. Master's Thesis, University of Ottawa, Ottawa, CA, Canada, 14 May 2021.
- [51] J. Weissenrieder and C. Leygrad, *J. Elchem. Soc.*, **151**, B165 (2004).
- [52] R. Antunes, I. Costa, D. Araujo, *Mater. Res.*, **6**, 403 (2003).
- [53] R. Vera, I. Costa, M. Villarroel, A.M. Carvajal, E. Vera, C. Ortiz, *Mater. Chem. Phys.*, **114**, 467(2009).
- [54] S. Syed, *Mater. Corros.*, **61 (3)** , pp. 238– 244, 2010.
- [55] K. V. S. Ramana, S. Kaliappan, N. Ramanathan, V. Kavitha, *Mater. Corros.*, **58 (11)**, 873(2007).
- [56] M. Alhawat, O. Hammed, A. Araba, *Mater. Sci. Eng.*, **1090**, 012050 (2021).
- [57] H. Luo, H. Su, C. Dong, K. Xiao , X. Li, *Constr. Build. Mater.*, **96**, 502 (2015).
- [58] J. Zuquan, X. Zhao, Y. Du, S. Yang, D. Wang, T. Zhao, Y. Bai, *Const. Build. Mat.*, **319**, 126142 (2022)
- [59] J.F Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, *Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy: A Reference Book of Standard Spectra for Identification and Interpretation of XPS Data*; p. 81, Physical Electronics: Chanhassen, M.N. (1995)

CORROSIÓN INTERNA EN LAS PLANTAS DE DESTILACIÓN PRIMARIA. CAUSAS Y SU CONTROL

L.M. Quej Ake*, J.L. Alamilla, A. Contreras, H.B. Liu, E. Sosa
Instituto Mexicano del Petróleo, Eje Central Lázaro Cárdenas Norte 152, San Bartolo
Atepehuacan, Gustavo A. Madero, Ciudad de México, C.P. 07730.
E-mail: lquej@imp.mx

RESUMEN

El proceso de corrosión en ambientes de refinería es uno de los mayores problemas a los que se enfrenta la industria de hidrocarburos. Ésta situación se incrementa con la alta presencia de contaminantes en el petróleo crudo, donde se identifican al menos 5 tipos de corrosión en los interiores de las unidades de destilación primaria. La mejor manera de entender la corrosión es conocer los componentes que la afectan y aplicar estrategias de protección (mitigación) debido al deterioro de metales. Una estrategia para mitigar el proceso de corrosión, es eliminar, alterar, o dispersar los contaminantes que traen consigo el hidrocarburo para que el procesamiento del mismo, se lleve a cabo con las menores cantidades de impurezas. Otra es, la determinación de las velocidades de deterioro de los materiales metálicos de los equipos y accesorios de las unidades de destilación, para una mejor selección de materiales y tratamiento químico.

1336

Palabras Clave: Corrosión en ambientes de refinería, corrosión por erosión, plantas de destilación primaria.

1. INTRODUCCIÓN

Los condensados como ceras, lubricantes, diesel, queroseno, turbosina y gasolina son algunos de los productos que se obtienen de un proceso de destilación primaria en una refinería. Sin embargo, durante la destilación del hidrocarburo, también son procesados componentes corrosivos, que trae consigo el hidrocarburo [1-5]. Antes de ser procesado, el crudo es extraído de pozos marítimos o terrestres, trayendo consigo impurezas o contaminantes que tendrán que ser retirados antes de su procesamiento en refinería. Los distintos tipos de contaminantes o impurezas que contiene el petróleo, dependerán de la calidad de crudo que se esté extrayendo, así como también, de su tipo: crudo ligero, pesado, extra-pesado o mezclas.

Los operadores que laboran en las refinerías, deberán tener conocimientos sobre la calidad y tipo de crudo que se procesa, por lo que es de vital importancia conocer el tipo de impurezas y sus cantidades en el crudo, mediante el control de calidad. Muchos de los contaminantes del petróleo crudo, generan graves problemas operacionales durante la obtención de los productos deseados, uno de los mayores problemas en las refinerías de México es: la corrosión, que trae como consecuencia elevados costos de inversión y mantenimiento. Es importante mencionar que, los problemas causados por corrosión en las torres de destilación primaria pueden ser identificadas, evaluadas y estudiadas mediante pruebas de corrosión de naturaleza visual, microscópico-espectroscópico, electroquímico y gravimétrico. Las pruebas de corrosión tienen como objetivo la obtención de velocidades de corrosión en los materiales metálicos [6-12].

En este trabajo, se describen los principales factores que afectan el proceso de corrosión, y al menos, 5 tipos de corrosión que pueden generarse en los interiores de las torres de destilación primaria. En base a un estudio de experiencias de campo mediante visitas a las unidades de destilación, y temas de tesis reportado anteriormente [5], se explican posibles estrategias que se pueden considerar para la disminución del riesgo por corrosión interna en las torres de destilación primaria. Por lo que, es importante conocer la problemática por corrosión que presentan este tipo de torres, los contaminantes e impurezas que contiene el petróleo crudo, y cómo es que éstos componentes afectan la corrosión interna, así como también, exponer los tipos de corrosión presentes y algunas alternativas de solución para mitigar este problema. Uno de los mayores problemas de corrosión que se manifiesta en las plantas de destilación primaria, de la refinación del petróleo del Sistema Nacional de Refinerías (SNR), lo ocasiona la presencia de diferentes

concentraciones de medios ácidos-amargos que contienen ácido clorhídrico y ácido sulfhídrico ($\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$), debido a los contaminantes que trae consigo el petróleo crudo a procesar [4,5]. Sin embargo, en este trabajo se presenta un estudio complementario para entender el proceso de corrosión en las plantas de destilación primaria, sus causas y control.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Inspección visual en campo

Se llevó a cabo una visita a una unidad de destilación primaria del SNR, obteniéndose imágenes ópticas durante una inspección visual de las superficies internas de la unidad, para el análisis de las evidencias de diferentes tipos de daños afectados por corrosión interna. Además, se obtuvo una muestra de petróleo crudo y agua congénita para llevar a cabo evaluaciones de desalado, así como información de experiencias de campo para el estudio complementario del proceso de corrosión, sus causas y mitigación.

2.2. Obtención del material

Durante la inspección en campo, se obtuvo una muestra de acero AISI 1018 para llevar a cabo el maquinado de cilindros de 2.0 cm de longitud y 0.8 cm de diámetro, y con el objetivo de utilizarlos para la caracterización electroquímica antes y después del proceso de desalado utilizando emulsiones estimuladas como se ha recomendado recientemente [13]. La Tabla I presenta su composición química de este tipo de acero.

Tabla I. Composición química del acero AISI 1018 (% peso).

C	Mn	Si	P	S	Fe
0.18	0.83	0.14	0.04	0.05	Bal.

2.2.1. Preparación superficial del acero

Todos los electrodos de trabajo se prepararon previamente por medio del desbaste mecánico con lijas de carburo de silicio grados: 240 y 600.

2.3. Obtención y preparación de las soluciones de prueba

Se obtuvo una muestra de 20 litros que contenía petróleo crudo y agua congénita antes de entrar como carga de alimentación a una torre de destilación primaria. La muestra fue sometida a diferentes procesos de desalado para la determinación del contenido de sal que trae consigo el petróleo como lo recomiendan las normas ASTM [14-17]. Posteriormente, se llevaron a cabo evaluaciones electroquímicas de curvas de polarización en el acero 1018 expuestos a emulsiones estimuladas antes y después del proceso de desalado. El desarrollo experimental aplicado para la preparación de las emulsiones estimuladas ha sido reportado por los autores [13].

2.4. Montaje de la celda electroquímica

Se utilizó una celda convencional con un arreglo de tres electrodos. Como electrodo de trabajo, se utilizó un disco de acero al AISI 1018 con un área expuesta de 0.5 cm^2 , acoplado a un cilindro de teflón. Como contraelectrodo se utilizó una barra de grafito de aproximadamente 0.6 mm de diámetro y como electrodo de referencia, un electrodo de calomel saturado (SCE).

2.5. Caracterización electroquímica

Se utilizó un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB modelo PGSTAT 30 acoplado a una computadora para el control y obtención de curvas de polarización. Las condiciones experimentales en que se llevaron a cabo las pruebas de polarización fueron: $\pm 300 \text{ mV}$ de perturbación; una velocidad de barrido de potencial de 0.166 mV/s ; una combinación de velocidades de rotación de 600 rpm usando el electrodo de disco rotatorio + 600 rpm utilizando un agitador magnético, y 1 h de tiempo de inmersión [13].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Origen de los contaminantes

Después de una inspección visual en una unidad de destilación primaria, se asume que, el hidrocarburo contiene diferentes calidades, y cada tipo de hidrocarburo trae consigo ciertas

cantidades de contaminantes e impurezas. Algunas de las impurezas que trae consigo el petróleo pueden ser de naturaleza miscible en aceite, como: sulfuros orgánicos, compuestos organometálicos, ácidos nafténicos, compuestos nitrogenados, asfaltenos, parafinas, compuestos oxigenados, resinas y cresoles [3]. También puede contener impurezas del tipo inmiscibles en aceite, como: salmuera (agua congénita), sales orgánicas, sedimentos y sólidos suspendidos. El efecto de estas impurezas en el procesamiento del crudo es variado, y como resultado, existen algunas zonas afectadas por corrosión (áreas más susceptibles) en la torre de destilación primaria, algunas de ellas son: la cantidad de carga que entra como alimentación en los equipos, ataque corrosivo de mayor o menor severidad debido al medio ácido-amargo, ensuciamiento, erosión de equipos y accesorios, problemas de afluentes, productos fuera de requerimientos, entre otros.

La Figura 1 muestra las imágenes de las secciones de una planta de destilación primaria afectado por diferentes tipos de corrosión. Las imágenes fueron obtenidas durante una inspección en campo en una refinería de México. En esta figura, se muestran a manera de ejemplo, imágenes de un plato superior, plato y sistema hidráulico, soportes, esparregados, balastros y sección de distribuidor, con diferentes tipos de ataques por corrosión. La inspección visual de la superficie del plato expuesto a los medios con amina, mostró un producto oscuro. Este producto, fue similar al obtenido en acero al carbono en medio HCl 0.05 M + 500 ppm de H₂S en condiciones experimentales de laboratorio [4,5]. Además se observó, debajo de los productos de corrosión, la evidencia de la disolución del metal, la cual se encuentra presente en toda la superficie de manera aleatoria. De esta manera, es necesario conocer cuántos y cuáles contaminantes e impurezas trae consigo el petróleo. También, es importante considerar las condiciones óptimas de operación de los equipos utilizados para retirar la mayor cantidad posible de esas impurezas, y evitar que los efectos de corrosión se manifiesten de forma severa en los accesorios y equipos de las torres de destilación primaria como: soportes, espárragos, platos, balastras, tinas y distribuidores, por mencionar algunos, donde entran en contacto una corriente ascendente de vapor con una corriente descendente de líquido, entre otros.

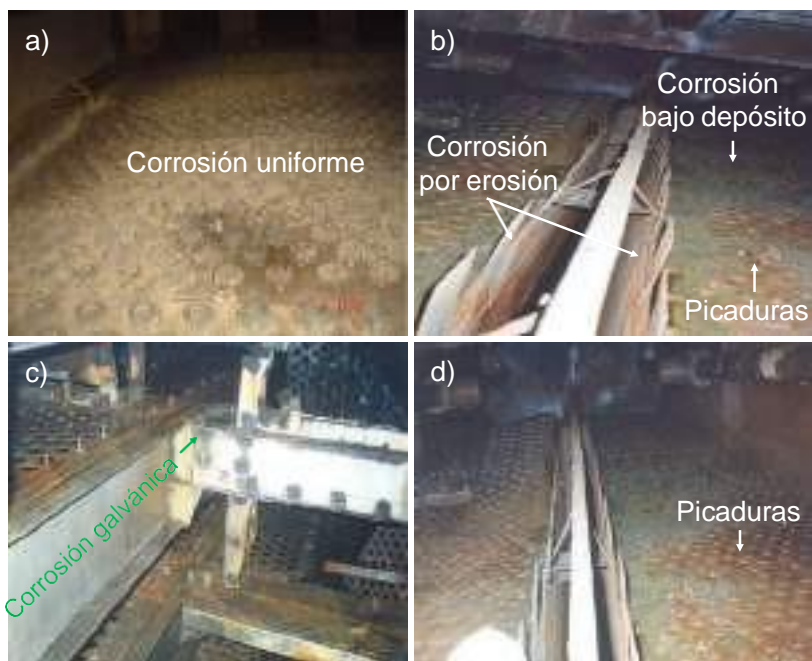


Figura 1. Tipos de corrosión formados en una unidad de destilación primaria. a) plato, b) plato y sistema hidráulico, c) soportes, espárragos y balastos, y d) sección de distribuidor.

Es por eso que, es de vital importancia conocer las características del crudo (especialmente los contaminantes que contiene como el contenido de sal) y en base a ello, utilizar de forma racional y sistemática: químicos (inhibidores de corrosión y aminas) los que son inyectados de forma estratégica para evitar el problema de la corrosión y, por consiguiente, problemas operacionales.

3.2. Problemas operacionales

Existen algunos factores que influyen en mayor o menor medida a la generación de la corrosión en las torres de destilación, y éstos son los causantes de problemas operacionales en cada una de las secciones de la torre, algunos de los factores que pueden afectar a la corrosión se describen a continuación.

3.2.1. Tipo de material metálico

Algunos de los materiales metálicos más utilizados, y que componen los platos de las torres de destilación primaria son monel, admiralty, acero inoxidable, titanio, y principalmente acero al carbono AISI 1018 [18]. Es importante mencionar que, al utilizar diferentes materiales en las

torres de destilación primaria, que incluyen la unidad de destilación y accesorios, podría favorecer el desarrollo de corrosión galvánica que es un tipo de corrosión que se da por el contacto directo entre dos superficies metálicas de diferente material, con el mismo medio agresivo. En este tipo de corrosión, un metal actúa como ánodo perdiendo masa y electrones, y el otro actúa como cátodo ganando o recibiendo electrones, y por ende uno se oxida, dándose así el fenómeno de corrosión galvánica. La corrosión se podría incrementar por la exposición de los metales en un ambiente altamente corrosivo. Por lo que, éste tipo de corrosión no ha sido estudiado a detalle en este tipo de plantas.

3.2.2. *Composición del medio corrosivo*

Es la concentración y tipos de contaminantes naturales que trae consigo el petróleo crudo, y que entran como carga de alimentación en una torre de destilación primaria [4,5]. De acuerdo con las características del medio, se favorecerá en mayor o menor medida la formación de corrosión bajo depósito, picaduras, corrosión por erosión, agrietamiento por corrosión bajo esfuerzo, corrosión homogénea o localizada como se observa en la Figura 1.

3.2.3. *Temperatura de operación de la torre de destilación en cada una de sus secciones*

Los problemas por corrosión sometidos a las temperaturas de operación serán alterados debido a la calidad del crudo: ligero, pesado, extra-pesado, así como sus mezclas; presencia de lodos, partículas metálicas, contaminantes e impurezas.

3.2.4. *Flujo*

Es importante considerar la corriente ascendente de vapor y la corriente descendente de líquido debido a que, éste efecto depende mucho de la temperatura de operación generando diferentes flujos, lo cual puede generar corrosión por erosión. La corrosión por erosión es una aceleración en la velocidad de ataque en un material metálico debido al movimiento de un fluido corrosivo. De esta manera, la corrosión es de naturaleza electroquímica, mientras que la erosión es el deterioro físico de la superficie metálica debido a la pérdida de masa.

Existen otras condiciones donde se puede generar corrosión por erosión, por ejemplo: la erosión por fluidos no corrosivos que pasan a través del vapor y que impactan a la superficie metálica; erosión por partículas sólidas que trae consigo un fluido no corrosivo; erosión por un medio corrosivo en la ausencia de sólidos, la presencia de compuestos como H_2S , CO_2 , oxígeno, por mencionar algunos. Lo cual sería de gran relevancia tomar en cuenta este tipo de problema.

3.2.5. *Tratamiento químico*

La inyección de una alta concentración de inhibidor puede generar una mayor tendencia a la corrosión. De la misma manera, una baja concentración del mismo no podría inhibir el proceso de corrosión [5].

En el caso de las aminas, debido a las altas temperaturas y al medio, éstas reaccionan formando depósitos de sales de amonio (corrosión bajo depósito). Es por eso la importancia de la inyección de inhibidor y amina de manera óptima y continua en las torres de destilación. Por lo tanto, es de gran relevancia la evaluación periódica a nivel laboratorio de estos compuestos o formulaciones para una mejora continua del tratamiento químico.

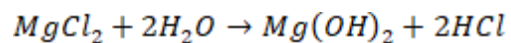
3.2.6. *Tiempo de residencia*

El tiempo de exposición de los materiales metálicos utilizados en las torres de destilación primaria (platos y accesorios) expuestos al medio corrosivo es muy importante debido a que a mayor tiempo de exposición mayor será el proceso de corrosión que sufren estos materiales.

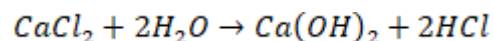
3.3. Problemas por la presencia de sales

A pesar de llevarse a cabo procesos de desalado, el petróleo trae consigo trazas de sales como: cloruro de calcio ($CaCl_2$), cloruro de magnesio ($MgCl_2$) y cloruro de sodio ($NaCl$) [4,5]. Éstas sales se hidrolizan debido a la alta temperatura de operación en una torre de destilación primaria como se muestra a continuación [4]:

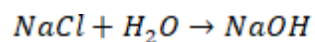
Temperatura de hidrólisis



150 – 345°C



175 – 400°C

 $T < 535^\circ\text{C}$

La Figura 2 presenta las tendencias de la descomposición (hidrólisis) de MgCl_2 y CaCl_2 a diferentes temperaturas para alcanzar la formación del medio altamente corrosivo conocido como HCl.

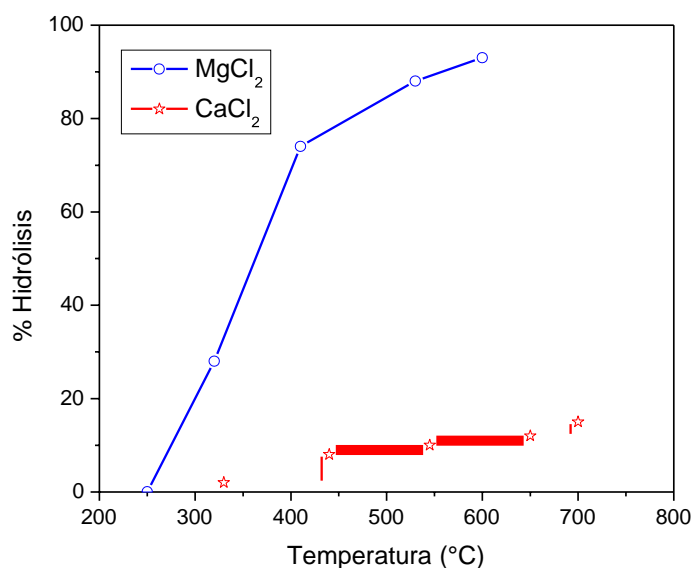


Figura 2. Hidrólisis del contenido de sal que trae consigo el petróleo crudo a diferentes temperaturas.

Estas sales hidrolizadas ascienden en forma de vapor simultáneamente con los vapores de agua y se condensan en las zonas más frías (domo de la torre) generando un medio altamente corrosivo [4,5]. Es importante hacer notar que de acuerdo con la temperatura de hidrólisis del cloruro de sodio es posible que este tipo de sal no reaccione, debido a que la máxima temperatura que existe en la torre de destilación es de alrededor de 450 a 500°C. Posiblemente este tipo de sal permanezca en el residuo de vacío.

3.4. Problemas por la presencia de H₂S

Es bien sabido que la corriente de crudo que entra como carga de alimentación a la torre de destilación primaria, contiene impurezas y contaminantes, y que dentro de ellos se encuentran compuestos de azufre como el H₂S [5].

Los crudos que procesan las torres de destilación primaria son: al menos crudo pesado al 100% y mezclas de crudo ligero y crudo pesado o extra-pesado. Por lo tanto, el problema de la corrosión en las torres de destilación primaria puede deberse a la mezcla de diferentes calidades de petróleo crudo que contienen diferentes concentraciones de contaminantes.

Es importante mencionar que por su misma naturaleza, el petróleo crudo trae intrínsecamente impurezas como: aromáticos, oxígeno, nitrógeno y principalmente compuestos de azufre, que generalmente son difíciles de retirar durante su procesamiento en la torre de destilación primaria así que, dependiendo de la temperatura de cada uno de los cortes de la torre, los contaminantes serán fraccionados [19]. Sin embargo, los compuestos de azufre se evaporan y mediante una corriente ascendente de vapor, pasan a través de los platos hasta alcanzar el domo, y al entrar en contacto con una corriente descendente de líquido, se condensan formando soluciones de H₂S y que, combinado con la presencia del HCl se forma una solución altamente corrosiva llamada medio ácido-amargo [20].

Dependiendo de la calidad, el petróleo crudo de México trae consigo grandes cantidades de contaminantes que generan problemas de corrosión en las torres de destilación, este problema podría modificarse alterando, desestabilizando, dispersando o eliminando, las diferentes concentraciones de contaminantes que trae consigo el petróleo, debido a las mezclas que se llevan a cabo.

3.5. Problemas por la presencia de otros contaminantes

Otros tipos de contaminantes que también contiene el petróleo crudo y que contribuyen a la corrosión interna en las torres de destilación primaria son: la presencia de ácidos nafténicos, los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular, como: el ácido fórmico, acético, propiónico, y butanoico [21]. Además, la presencia de ácido sulfúrico y sulfuroso, formado ya sea por la oxidación del H₂S, o por la condensación directa del SO₂ y SO₃. Además de los procesos de

deshidratado del hidrocarburo aún continúan existiendo trazas de oxígeno, arenas, agua, el dióxido de carbono (CO₂), que también favorecen a la generación de corrosión.

3.6. Estrategias para el control de la corrosión en plantas de destilación primaria desde sus orígenes

A continuación se describen algunas estrategias utilizadas para el control de la corrosión en plantas de destilación primaria.

3.6.1. *Técnicas para limpieza interna*

Durante la recolección, transporte y distribución de hidrocarburos, fundamentalmente se utilizan diablos de limpieza para ductos, este dispositivo tiene la función de eliminar los sedimentos, óxidos, parafinas y bacterias que son depositados en la parte inferior de los oleoductos o poliductos durante el transporte del hidrocarburo. De esta manera, estos dispositivos son introducidos y extraídos a la línea de transporte mediante una trampa de envío y recibo, donde a través de ésta trampa, se pueden obtener muestras de agua y sedimentos para ser estudiados. Se recomienda un proceso de limpieza interna utilizando estos dispositivos mediante un programa periódico dependiendo de los contaminantes y sedimento que podrían afectar la condición hidrodinámica, temperatura y presión del sistema [22].

3.6.2. *Técnicas para inspección de corrosión interna*

Se refiere a los diablos instrumentados, éstos dispositivos especializados sirven para conocer el estado de superficie del ducto tanto interno como externo, como el espesor de pared, áreas donde existe corrosión, fallas, presencia de óxidos, rugosidad y acabado.

Es un dispositivo importante y se recomienda utilizarlo mediante un programa especial para la detección de defectos/debilidad en los ductos y cuando existan modificaciones en la presión y condición hidrodinámica del fluido.

3.6.3. *Procesos previos a la torre de destilación primaria*

El petróleo crudo que llega a refinería es almacenado en tanques. Antes de entrar como carga de alimentación a una desaladora, esta materia prima (petróleo) es transportada a través de sistemas de tubería y puntos de inyección estratégicos para la adición de productos químicos con el propósito de romper emulsiones, controlar espumas, desestabilizar o dispersar depósitos que se generan, y de esta manera, evitar otros tipos de problemas en los equipos. Además, se lleva a cabo un proceso de inyección de agua de lavado, que tiene como finalidad recolectar y eliminar las sales solubles que trae consigo el petróleo crudo, cuando pasan a través de un proceso de desalado.

3.6.4. *Desalado*

Las desaladoras son equipos especializados donde se eliminan sales solubles, agua (congénita y de lavado), gas asociado y principalmente el petróleo crudo como materia prima. Los principios básicos del desalado son: permitir un tiempo de asentamiento para mejorar la separación entre al menos 4 fases (sedimento-gas-hidrocarburo-agua congénita), aplicar calor y corriente eléctrica, adicionar un diluyente para reducir la viscosidad (mejorar la fluidez) del petróleo. La eficiencia del equipo será cada vez más baja conforme los electrodos del equipo se cubran de depósitos o incrustaciones. Por lo tanto, es un tema de investigación científica y tecnológica muy importante a considerar. Además, en un desalador es importante conocer los químicos inyectados, los puntos de aplicación de los mismos, la temperatura, el tiempo de residencia, por mencionar algunos.

A manera de ejemplo, la Figura 3 muestra los resultados del contenido de sal determinado antes y después de un proceso de lavado utilizando la norma ASTM-D-3230, ASTM-D-6470 y UOP-22-58 [14-16]. Los métodos de lavado son de gran interés tecnológico debido a que, es necesario conocer el tipo de impureza desde la salida de pozo, durante la recolección, transporte, almacenamiento y procesamiento del petróleo (proceso de destilación del petróleo en las unidades atmosféricas) [17,23].

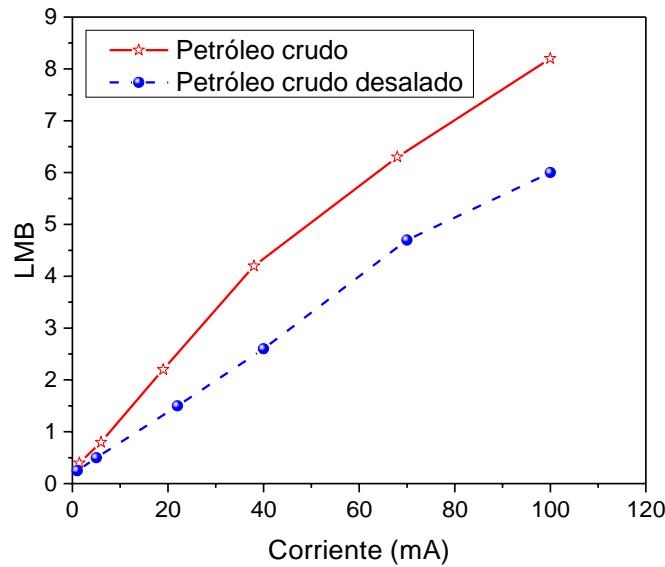


Figura 3. Contenido de sal en el petróleo antes y después del proceso de desalado. LMB: libras de sal por cada mil barriles de crudo.

3.6.5. *Estudiar las velocidades de deterioro de materiales metálicos que conforman las torres de destilación primaria, ductos y equipo*

La pérdida de peso y las técnicas electroquímicas son fundamentalmente aplicadas para la determinación de los valores de velocidad de corrosión en los materiales metálicos expuestos en ambientes corrosivos, con la finalidad de estimar el tiempo que deben durar los mismos. Lo anterior, es aplicable para el diseño y selección de materiales para las unidades de destilación en general. Es importante hacer notar que, los estudios de deterioro de los materiales metálicos involucran parámetros o factores de gran relevancia tecnológica, debido a que, si controlamos en la medida de lo posible estas variables, podríamos evitar la corrosión interna. Una de las formas de corrosión identificada es la galvánica. Esta forma, no se ha considerado y entendido a detalle usando ambas técnicas para el estudio de la corrosión. Para ello, se recomienda utilizar el medio corrosivo al que se ven expuestos los materiales presentes en un ambiente de refinería, con el objetivo de obtener resultados lo más cercano posible a los de operación real.

Por otra parte, la Figura 4 presenta las curvas de polarización del acero AISI 1018 expuesto en emulsiones estimuladas antes y después del proceso de desalado descrito en la Figura 3. Como se aprecia en la Figura 4, se obtuvieron los menores valores de densidades de corriente

catódicas y anódicas cuando el acero fue expuesto en la emulsión después del proceso de desalado, lo cual corrobora la importancia de llevar a cabo la eliminación de las sales solubles que trae consigo el petróleo crudo.

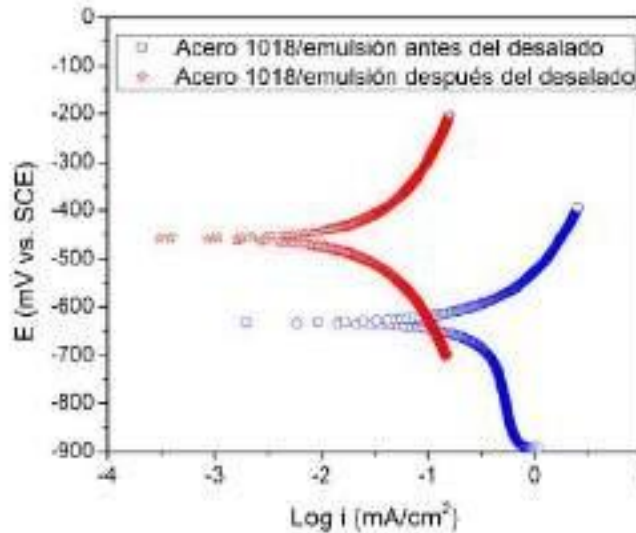


Figura 4. Curvas de polarización del acero 1018 expuesto en emulsiones estimuladas después de 1 h, antes y después del proceso de desalado.

La Tabla II muestra los parámetros electroquímicos obtenidos mediante las curvas de polarización. En este caso, el valor de la velocidad de corrosión fue obtenido mediante el procedimiento recomendado por la norma ASTM G102 [11]. En ésta tabla se observa que, el valor del E_{corr} obtenido en el acero expuesto en la emulsión estimulada antes del desalado es el más negativo, sugiriendo que a ésta condición, el acero ofrece una mayor tendencia a la oxidación, así como el mayor valor de velocidad de corrosión (deterioro) en comparación con el mismo tipo de acero expuesto en la emulsión estimulada después del desalado.

Tabla II. Parámetros electroquímicos obtenidos de curvas de polarización del acero 1018 en contacto con emulsiones estimuladas antes y después del proceso de desalado.

SISTEMA	E_{corr} (mV vs. SCE)	β_a (mV/dec)	$-\beta_c$ (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	VC (mm/año)
Antes del desalado	-630	240	325	0.3615	4.19
Después del desalado	-460	380	398	0.0390	0.45

La Figura 5 presenta las imágenes ópticas del acero 1018 expuesto en emulsiones estimuladas antes y después del proceso de desalado. En esta figura se observa mayor presencia de daños por corrosión por erosión en la superficie del acero expuesto en la emulsión estimulada antes del proceso de desalado, corroborando con el alto valor de velocidad de corrosión obtenida en este tipo de acero.



Figura 5. Imágenes ópticas del acero 1018 expuesto en emulsiones estimuladas después de 1 h, antes y después del proceso de desalado.

3.6.6. Aplicación de tratamientos químicos en las torres de destilación primaria

Es importante la inyección continua de aminas para neutralizar la mezcla de $\text{HCl} + \text{H}_2\text{S}$, así como la dosificación de inhibidores de corrosión o surfactantes [4,5]. A nivel laboratorio, se recomienda llevar a cabo estudios periódicos sobre corrosión de los materiales metálicos que conforman las torres de destilación primaria, los que son expuestos al medio ácido-amargo en ausencia y en presencia de los tratamientos químicos [20,24,25]. Por lo tanto, las pruebas de corrosión es de vital importancia, como una mejora continua para el entendimiento a detalle de la problemática de la corrosión en las unidades de destilación primaria, sus causas y mitigación. Debido a que los materiales metálicos de los equipos y accesorios de las unidades de destilación, por su diseño, deben durar un determinado periodo de tiempo, tomando en cuenta que la corrosión será inevitable. Durante el transcurso de este tiempo, es necesario la aplicación de tratamientos químicos para mitigar el problema de corrosión. De esta manera, por diseño, el proceso de mitigación es aplicable en la vida útil de los equipos y accesorios de las torres de destilación primaria, o reforzando la protección en las zonas más susceptibles en un segundo tiempo de vida de los mismos.

4. CONCLUSIONES

Este trabajo ofrece un análisis de corrosión complementario después de una inspección visual en una unidad de destilación primaria, para el entendimiento del proceso de corrosión y su mitigación; desde la evaluación de materiales resistentes a la corrosión, la selección del mejor tratamiento químico con productos existentes, aún en un segundo tiempo de vida de las unidades de destilación primaria.

Es de vital importancia conocer y determinar las impurezas que trae consigo el petróleo crudo desde su recolección, transporte y procesamiento, con la finalidad de desestabilizarlo, dispersarlo, o eliminarlo de la mejor manera.

El tipo de tratamiento químico que se inyecta en las torres de destilación primaria constantemente se debe ajustar. Ésta estrategia es de gran interés tecnológico para una mejora continua de la mitigación del proceso de corrosión en ambientes ácidos-amargos (seleccionar el mejor tratamiento químico continuamente, tanto de amina neutralizante como inhibidor de corrosión) presentes en ambientes de refinería.

El proceso de corrosión de los metales usados en las torres de destilación primaria, se ve afectado por diferentes factores como: contacto directo entre materiales metálicos de distinto material (tipo de material metálico), calidad del hidrocarburo, concentración del medio corrosivo, temperatura, flujo, tiempo de residencia, presión, tratamiento químico, entre otros. Por lo que, pequeñas modificaciones de estos parámetros podrían provocar modificaciones importantes en el desarrollo del proceso de corrosión en los metales expuestos en medios corrosivos, siendo la causa de la complejidad de los problemas de corrosión.

Los tipos de corrosión que se presentaron en las unidades de destilación primaria fueron: corrosión galvánica, corrosión bajo depósito, picaduras, erosión, y corrosión uniforme.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Instituto Mexicano del Petróleo por el apoyo del laboratorio otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del laboratorio de producción de hidrocarburos y control de la corrosión.

6. REFERENCIAS

- [1] F. H. Garner and A.R. Hale, *Corrosion Technology*, **May**, 143 (1955).
- [2] F. H. Garner and A.R. Hale, *Corrosion Technology*, **July**, 218 (1955).
- [3] D. Vazquez and G.A. Mansoori, *J. Petrol. Sci. And Engineering*, **26**, 49 (2000).
- [4] L. M. Quej Aké, Elsa Miriam Arce Estrada, Jesús Marín Cruz, *Corrosión en medios ácidos presentes en la refinación del petróleo*, 1a edición. Publicia, Alemania, ISBN 978-3-639-55491-5, (2014).
- [5] L. M. Quej Ake, *Estudio y caracterización electroquímica del proceso de corrosión del acero al carbono en medios ácidos amargos presentes en la refinación del petróleo*, Tesis Doctoral, ESIQIE, IPN, Ciudad de México (2009).
- [6] ASTM G5-14(2021). *Práctica estándar para realizar mediciones de polarización anódica potenciodinámica*. ASTM, West Conshohocken PA, (2021).
- [7] ASTM G59. *Práctica estándar para para realizar mediciones de resistencia a la polarización*. ASTM, West Conshohocken PA, (2014).
- [8] ASTM G106. *Práctica estándar para mediciones de impedancia electroquímica*. ASTM, West Conshohocken PA, (2015).
- [9] ASTM G184. *Práctica estándar para evaluar y calificar inhibidores de corrosión en refinerías y campos petroleros usando la jaula giratoria*. ASTM, West Conshohocken PA, (2020).
- [10] ASTM G185. *Práctica estándar para evaluar y calificar inhibidores de corrosión en refinerías y campos petroleros usando el electrodo de cilindro rotatorio*. ASTM, West Conshohocken PA, (2012).
- [11] ASTM G102-89. *Práctica estándar para el cálculo de tasas de corrosión e información relacionada a partir de mediciones electroquímicas*. ASTM, West Conshohocken PA, (2004).
- [12] NACE Standard SP0775. *Preparación, instalación, análisis e interpretación de cupones de corrosión en operaciones de yacimientos petrolíferos*. NACE International, Houston, TX, (2018).
- [13] L. M. Quej-Ake, S. García, Hongbo Liu, J.L. Alamilla, C. Ángeles, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **69**, 131 (2022).
- [14] ASTM-D-3230. *Método de prueba estándar para la sal en aceite crudo (método electroquímico)*. ASTM, West Conshohocken, PA, (2019).

- [15] ASTM-D-6470. *Método de la prueba estándar para determinación de sal en aceite crudo (método potenciométrico)*. ASTM, West Conshohocken, PA, (2020).
- [16] UOP-22-58. *Método por titulación volumétrica*.
- [17] ASTM D4327. *Método de prueba estándar para aniones en agua mediante cromatografía de iones químicamente suprimidos*. ASTM, West Conshohocken, PA, (2017).
- [18] K. Garcia Piña, J.L. Alamilla, A. Contreras, H.B. Liu, M.A. Dominguez Aguilar, L.M. Quej Ake, *Revista del Instituto Mexicano de Ingenieros Químicos, A.C.*, 1, 37 (2021).
- [19] A. Nomura, Y. Morita, Y. Kogure, *Bulletin of the Chemical Soc. Of Japan*, **52**, 817 (1979).
- [20] L. M. Quej-Aké, R. Cabrera-Sierra, E. Arce-Estrada, J. Marín-Cruz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **3**, 56 (2008).
- [21] J. Yu, L. Jiang, F. Gan, *AntiCorrosion Methods and Materials*, **55**, 257 (2008).
- [22] L. M. Quej-Ake, A. Contreras, Hongbo Liu, J.L. Alamilla, E. Sosa, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, **66**, 101 (2019).
- [23] EPA 6010C. *Espectrometría de emisión atómica de plasma acoplada inductivamente*, ICP-AES, (2000).
- [24] L. M. Quej-Aké, R. Cabrera-Sierra, E. M. Arce-Estrada, J. Marín-Cruz, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 924 (2013).
- [25] L. M. Quej-Aké, R. Cabrera-Sierra, E. Arce-Estrada, J. Marín-Cruz, *ECS Transactions*, **15**, 203 (2008).

EFFECTO DEL INDIO SOBRE LAS PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS DE ÁNODOS DE ALUMINIO PARA LA PROTECCIÓN DE ACERO AL CARBONO.

I. García García¹, A.R. Carrillo Ávila¹, M.O. Concha Guzmán¹, L. Lemus Cárdenas¹

¹Universidad de Guadalajara, Centro Universitario del Norte.

E-mail: i.garcia@academicos.udg.mx

RESUMEN

Los ánodos de sacrificio son fabricados de aleaciones que son más electroquímicamente activas que los materiales que van a proteger [1]. Para la protección de acero al carbono se emplean aleaciones de aluminio (Al), magnesio (Mg) y zinc (Zn). Las aleaciones de aluminio han ganado terreno debido a que le brindan protección en distintos tipos de agua (dulce, salobre y de mar) y a su baja masa. En la industria offshore y en la protección de instalaciones portuarias los ánodos de aluminio aleación ISO-15589-Parte 2 “*Petroleum petrochemical and natural gas industries - Cathodic protection of pipeline transportation systems- Part 2: Offshore pipelines*”, han ganado terreno ante otros tipos de aleaciones. En la protección catódica de tanques de calentadores de agua domésticos ya se han empezado a usar este tipo de aleaciones. En este trabajo exploramos el efecto que tiene el indio como aleante del aluminio [2] sobre sus propiedades electroquímicas de acuerdo con el método de prueba NACE-TM0190-2017 “*Impressed Current Laboratory Testing for Aluminium and Zinc Alloy Anodes*”.

1354

Palabras Clave: Ánodos de sacrificio, Protección catódica, Propiedades Electroquímicas, Aleaciones Al-Zn-In.

1. INTRODUCCIÓN

Desde finales de la década de los 70's la comunidad científica internacional y fabricantes de ánodos de sacrificio se vieron en la necesidad de establecer un método de prueba para determinar las propiedades electroquímicas de estos. El grupo de trabajo T-7L-2 de NACE (National Association of Corrosion Engineers) y el G01-09-02 T1 de ASTM (American Society for Testing and Materials) se encargaron de esta encomienda, y para 1977-1978 establecieron el método de prueba [3].

En 1989 Lucas et. al. [4] llevaron a cabo pruebas con ánodos basados en la aleación aluminio-zinc-indio (Al-Zn-In) en aguas de los Cayos de La Florida, algunos de ellos aún contenían mercurio (Hg), el cual actualmente se encuentra prohibido por sus efectos nocivos en la flora y fauna marina. En sus conclusiones resaltan que las aleaciones que contienen Hg tienen una alta capacidad de corriente (>2900 AH/kg), mientras que las aleaciones con indio provocaron fallas prematuras en los ánodos.

En 1993 Britton [5] presentó en la Conferencia Anual de NACE un estudio sobre los resultados de la determinación de propiedades electroquímicas mediante el método de prueba NACE-TM0190-90 "*Impressed Current Laboratory Testing for Aluminium and Zinc Alloy Anodes*". Concluye que la única fuente de error que se puede atribuir al método es que el electrodo de referencia no se encuentre calibrado.

La importancia de los aleantes del aluminio en el desempeño de un ánodo de sacrificio es crucial, dado que en primer lugar no podemos usar aluminio puro por su facilidad de pasivación. El zinc y el indio han venido ganando terreno como los aleantes por excelencia para los ánodos de aluminio, ya que le proveen una buena activación. En segundo lugar la composición química y las propiedades electroquímicas son cruciales para un buen desempeño del ánodo.

Zoazua et. al. (2008), estudiaron el comportamiento de las aleaciones Al-Zn-In para la protección de acero al carbono en agua de mar, concluyendo que el indio es el elemento base para activar el aluminio y evitar su pasivación [6].

En agua potable los estudios del comportamiento de la aleación Al-Zn-In son pocos. En 1989 Sheets y colaboradores llevaron a cabo pruebas en agua potable con conductividades entre 50 y 1500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Los resultados no fueron favorables para esta aleación [7].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Química

2.1.1. Preparación de la aleaciones

Las aleaciones se prepararon en un horno a gas natural y crisol de 50 L de capacidad, fundiendo el aluminio hasta 750 °C y posteriormente agregar las cantidades necesarias de zinc e indio para obtener la composición deseada.

2.1.2. Preparación de las muestras

Las muestras se prepararon de acuerdo con lo establecido en el método de prueba NACE-TM0190-2017, el que establece que deberán ser cúbicas con una longitud por lado de 1 in (2.54 cm), esto es, con un volumen de 1 in³ (16.39 cm³). Las caras de cada muestra se maquinaron por medio de una fresadora de banco.

2.1.3. Determinación de la composición química

La composición química de cada muestra se obtuvo por medio de un espectrómetro de emisión de chispa Bruker modelo Q4 Tasman, de acuerdo con el método de prueba ASTM E- 1251 “*Analysis of Aluminum and Aluminum Alloys by Spark Atomic Emission Spectrometry*”.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. Preparación del equipo de prueba NACE-TM0190

El equipo de prueba (figura 1) se preparó de acuerdo con el método de prueba NACE-TM0190-2017. Se empleó una fuente de poder marca BK Precision, modelo 5491B y un multímetro marca Keithley modelo 6220. La corriente aplicada fue de 24 mA durante 14 días, para ofrecer una densidad de corriente de 6 mA/in^2 (6.2 A/m^2). La carga que circuló a través del circuito se corroboró por medio de un coulombímetro constituido de un par ánodos formado dos placas de cobre de alta pureza ($>99,9\%$), un alambre de cobre calibre 12 de 127 mm de largo como cátodo, todo inmerso en una solución saturada de sulfato de cobre II (CuSO_4). La masa del alambre de cobre fue determinada previamente.

La celda de prueba consistió en un recipiente cilíndrico de policarbonato con capacidad de 1 L. Perforado un círculo de 13 mm en el fondo para insertar una varilla de titanio que funcionó como soporte del ánodo y conexión eléctrica. El cátodo se construyó a partir de una malla de alambre de acero al carbono sin galvanizar. Como electrolito se empleó agua de mar sintética de acuerdo con el método ASTM D1141-(98)2021 "*Standard Practice for Preparation of Substitute Ocean Water*". Las conexiones se pueden observar en la figura 2.

Previo al arranque de cada prueba se determinó la masa de cada muestra de ánodo y cada alambre de cobre para coulombímetro. La corriente directa de 24 mA se mantuvo durante los 14 días de prueba. El potencial de cada ánodo se obtuvo por medio de un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata saturado (Ag/AgCl) con una tubo extensión de Lugging, a las 3, 24, 48, 72 y 336 horas de operación.



Figura 1. Equipo empleado para determinar propiedades electroquímicas de acuerdo

al método de prueba NACE-TM0190-2017.

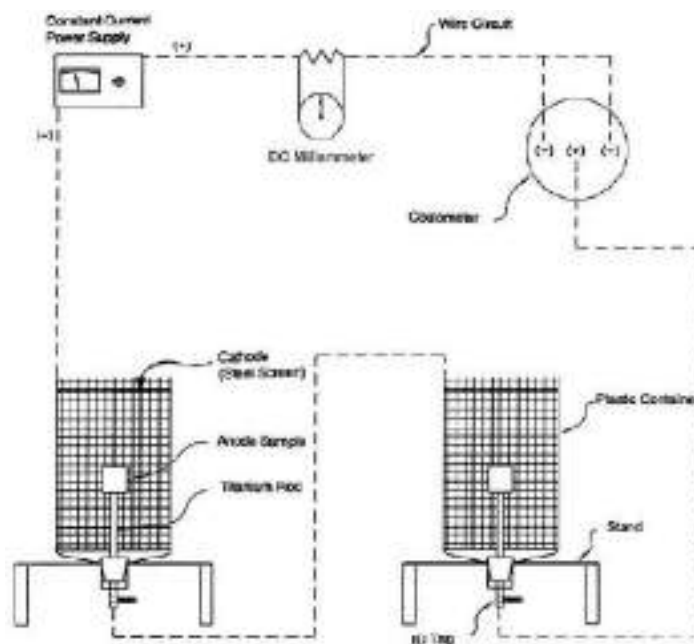


Figura 2. Diagrama de conexiones del equipo para determinaciones electroquímicas

Fuente: NACE-TM0190.2017

2.2.2. Cálculo de las propiedades electroquímicas

Para calcular la capacidad de corriente se empleó la masa del ánodo (pierde masa) y la masa del alambre de cobre del coulombímetro (ganó masa) al final de los 14 días de prueba.

$$\text{Capacidad de corriente (Ampere*hora/kilogramo)} = \frac{C}{W} \times 1000 \quad (1)$$

Donde C es la corriente total a través del sistema en los 14 días (336 horas) y se calcula a partir de la ganancia de masa del alambre de cobre en el coulombímetro (WCu) de la siguiente manera.

$$C=0.8433W_{Cu} \quad (2)$$

La eficiencia del ánodo se calculó a partir de la generación de gas hidrógeno sobre la superficie de la muestra de acuerdo a la siguiente ecuación.

$$\text{Eficiencia del ánodo (\%)} = \frac{I \times 100}{I + \frac{132 V}{t}} \quad (3)$$

Donde I es la corriente aplicada (24 mA), V es el volumen de hidrógeno en mililitros (mL) obtenido en la buereta, y t es el tiempo en minutos que tarda la recolección del gas.

2.3. Protección catódica

Para determinar la protección que cada aleación provee al acero al carbono en diferentes medios electrolíticos, se empleó un calentador de agua doméstico a gas de 40 L de un proveedor nacional, probando agua potable sintética con conductividad de 100 y 500 $\mu\text{S/cm}$, el tipo de ánodo empleado fue lápiz de 6" de largo x $\frac{3}{4}$ " de diámetro. Las muestras empleadas fueron las 4, 5 y 6. Mientras que para las muestras 1, 2 y 3 se empleo agua de mar sintética (50,000 $\mu\text{S/cm}$) para a protección de un tanque cilíndrico de acero al carbono de 20 L (15 cm x 20 cm x 67 cm) de capacidad, el tipo de ánodo fue barra de 3 kg (56 cm x 20 cm). Para determinar el nivel de polarización catódica de la estructura se determinó su potencial contra electrodo de plata /cloruro de plata saturado (Ag/AgCl) y el resultado se comparó contra lo establecido en la practica estándar NACE-SP0169-2013 "*Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems*".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla I se presenta las aleaciones seleccionadas para este estudio, se escogieron de un total de 158 muestras, buacando fuean representativas de seis aleaciones base.

Tabla I. Composición química de las aleaciones Al-Zn-In obtenidas por medio de espectrometría de emisión de chispa.

Muestra/#	Aluminio/%	Zinc/%	Indio/%
1	97.47	2.50	0.016
2	97.45	2.48	0.020
3	97.44	2.51	0.025
4	97.38	2.50	0.030
5	97.38	2.49	0.035
6	97.36	2.50	0.040

Los resultados de la determinación de propiedades electroquímicas mediante el método de prueba NACE-TM0190 se presentan en la tabla II.

Tabla II. Propiedades electroquímicas de las aleaciones Al-Zn-In obtenidas por medio del método NACE.TM0190.

Muestra/#	Capacidad de corriente/AH/kg	Eficiencia/%	Potencial/V vs Ag/AgCl
1	2550	91	-1.030
2	2510	85	-1.051
3	2439	79	-1.055
4	2312	76	-1.070
5	2198	73	-1.085
6	2115	69	-1.100

En la tabla III se puede observar el potencial de protección del calentador de agua a gas domestico de 40 L y el tanque de acero al carbono de 20L.

Tabla III. Potencial de protección de las muestras de ánodo Al-Zn-In a 25°C.

Muestra/#	Conductividad/ $\mu\text{S/cm}$	Potencial/V vs Ag/AgCl
1	100	-0.760
1	500	-0.810
1	50000	-0.925
2	100	-0.755
2	500	-0.815
2	50000	-0.910
3	100	-0.760
3	500	-0.822
3	50000	-0.890
4	100	-0.810
4	500	-0.880
4	50000	-1.150
5	100	-0.875
5	500	-0.900
5	50000	-1.198
6	100	-0.880
6	500	-0.910
6	50000	-1.230

4. CONCLUSIONES

Para la protección en agua de dulce el ánodo de Al-Zn-In con una concentración de indio desde 0.030 hasta 0.040% funciona adecuadamente, las muestras 4, 5 y 6 polarizan adecuadamente la estructura del termotanque de calentador de agua potable con conductibilidades entre 100 y 500 $\mu\text{S/cm}$, generando potenciales menores a -0.800 V vs Ag/AgCl. En agua de mar los ánodos 1, 2 y 3 protegen adecuadamente polarizando la estructura del tanque en valores más negativos que -0.800 V vs Ag/AgCl. Por lo tanto, el ánodo de aluminio aleado con 2.5% de zinc

y con diferentes concentraciones de indio se puede emplear para la protección de acero al carbono en agua potable y agua de mar, lo cual lo hace útil para proteger desde el casco de un barco, instalación portuaria, costa fuera, hasta un calentador de agua doméstico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a APC Procesadora Anáhuac, S.A de C.V. por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto “*Diseño de Aleaciones de Aluminio para Protección Catódica*”.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Singh, *Corrosion Control of Offshore Structures*, p.47, Gulf Professional Publishing, USA, (2014).
- [2] W.V. Baekmann, W. Schwenk, W. Prinz, *Handbook of Cathodic Protection*, p.188, Gulf Professional Publishing, USA, (1997).
- [3] J.F. Brown Jr., *Quality Control Testing of Aluminium Anodes: T-7L-2 Task Group Progress Report*, Corrosion/84, Paper No. 346, USA, (1984).
- [4] K.E. Lucas, M.H. Peterson, R.J. Guanti, *Long Term Performance of aluminium Anodes in Seawater*, Corrosion/89, Paper No. 277, USA, (1989).
- [5] J. Britton, *Quality Assurance of Aluminium Sacrificial Anodes for Offshore Applications- A Practical Approach*, Corrosion/93, Paper No. 521, USA, (1993).
- [6] A. Zazoua, N. Azzouz, *An Investigation on the Use of Indium to Increase Dissolution of AlZn Anodes in Sea Water*, Materials and Design, 29 (2008), p. 806, USA, (2008).
- [7] D.C Sheets, J.F. Brown Jr., *Investigation into Cathodic Protection Design for Water Heaters*, Corrosion/89, Paper No. 287, USA (1989).

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UNA PELÍCULA HIDROFÓBICA DE γ - Al_2O_3 /HDTMS SOBRE ACERO DE BAJO CARBONO

L. J. Torres Martínez¹, D. E. Arceo Gómez², R. Galván Martínez¹, R. Orozco Cruz^{1*}

¹UV-CA-245. Ingeniería de Corrosión y Protección. Instituto de Ingeniería, UV.

²Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

E-mail: luis_torres_24@outlook.com

RESUMEN

El fenómeno de corrosión afecta varias estructuras de acero de bajo carbono propiciando excesivos gastos en recubrimientos y otras alternativas. Sin embargo, los recubrimientos que se utilizan por lo general contienen compuestos que contaminan el ambiente. Por ello, se han estado desarrollando recubrimientos o películas ecológicas, económicas y con propiedades transparentes. El método sol-gel es una vía confiable para el desarrollo de películas anticorrosivas, como es el caso de la alúmina o películas de sílice. En este trabajo, se estudió la capacidad protectora de una película de alúmina/HDTMS. La película de alúmina fue sinterizada a 350, 450 y 550 °C y después se depositó la película de HDTMS al 1%. La capacidad protectora de la película γ - Al_2O_3 /HDTMS fue evaluada por las técnicas electroquímicas de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización (CP). Los resultados electroquímicos arrojaron que la película de Al_2O_3 /HDTMS proporcionó una mayor protección, en comparación al sustrato metálico. El ángulo de contacto medido determinó que las películas de alúmina sinterizada/HDTMS mostraron propiedades hidrofóbicas y superhidrofóbicas.

Palabras Clave: Alúmina, HDTMS, técnicas electroquímicas, ángulo de contacto.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema que afecta a la mayor parte de la población en muchos ámbitos, uno muy en específico es el sector industrial, ya que es un problema que se toma en serio para poder mitigarlo lo mayor posible. Con mucha frecuencia se utiliza al acero AISI 1018, ya que contiene bajo carbono, buena soldabilidad y además presenta excelente forjabilidad, así como buena formabilidad en frío. Con estas características que presenta, es muy viable su desempeño en la industria automotriz, en la industria constructora, para la fabricación de maquinaria, herramientas y también en fabricación de buques pequeños [7]. Todas estas industrias están en lucha constante por evitar el deterioro y pérdida del material, por tanto, se buscan alternativas para controlar y mitigar el problema de la corrosión lo antes posible.

Por tanto, una alternativa es la nanotecnología ya que se están desarrollando mejores películas con propiedades transparentes, económicas, ecológicas, protectoras e hidrofóbicas [8]. El objetivo de este trabajo fue evaluar la capacidad protectora del sistema de películas alúmina sinterizada/HDTMS sobre un acero AISI 1018. Este sistema consiste en una película de alúmina ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) sinterizada a diferentes temperaturas (350, 450 y 550 °C) y posteriormente es funcionalizada con una película hidrofóbica de hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) para depositarse por inmersión sobre un acero de bajo carbono. La caracterización electroquímica se realizó con las técnicas de Curvas de Polarización Potenciodinámica (CP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Mediante la medición del ángulo de contacto se determinó el grado de hidrofobicidad de la película $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ /HDTMS.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de Sustrato Metálico AISI 1018

Se prepararon piezas rectangulares de 4 x 4 cm de un acero AISI 1018 mediante decapado químico que se utiliza para eliminar las impurezas sobre el metal. El reactivo empleado es una solución de ácido clorhídrico y hexametilentetramina 0.1 M [3]. Posteriormente, al decapado químico, se realizó un desbaste manual con lijas de SiC de tamaños de grano de 220, 360, 400 y 600. Finalmente, se limpiaron con acetona en un baño ultrasónico BRANSONIC modelo 3510R-MT durante 15 minutos.

2.2. Síntesis de las Películas

2.2.1. Síntesis de γ - Al_2O_3

La síntesis se llevó a cabo mediante la hidrólisis del trisecebutoxido de aluminio (TSEC) 0.1 y 0.5 M en tres etapas. La primera etapa de síntesis 0.1 M de TSEC, consistió en mezclar 30 ml de alcohol isopropílico con 0.73 g de trisecebutoxido de aluminio y se agitó durante 1 h, posteriormente se añadieron 2 ml de acetato de etilo y se agitó durante 1 h; la segunda etapa, fue mezclar en otro recipiente 1 ml de agua y 5 ml de alcohol isopropílico. La etapa final, consistió en mezclar las etapas 1 y 2, y se agitó durante 2 h [1]. La deposición de la película sobre el sustrato metálico fue por inmersión durante 24 horas. Por otra parte, para la síntesis empleando 0.5 M del TSEC se siguió el procedimiento anterior.

Una vez cumplido el tiempo de inmersión del sustrato en el sol obtenido, se procedió a retirar el sustrato de manera cuidadosa, sin desprender la película ya depositada sobre la superficie y se introdujo en una mufla y se sinterizaron las películas de γ - Al_2O_3 sobre el acero a 350, 450 y 550 °C durante 15 minutos [1]. Posteriormente, se retiraron las placas dejándolas secar a temperatura ambiente.

2.2.2. Síntesis de HDTMS

La síntesis del hexadeciltrimetoxisilano (HDTMS) al 1% se realizó mezclando 27 ml de etanol absoluto (C_2H_5OH), 0.3 ml de hexadeciltrimetoxisilano, 3 ml de agua y se agregó ácido acético (CH_3COOH) hasta reducir el pH a 5. La mezcla de todos los reactivos se mantuvo en agitación durante 2 h. Finalmente, la película se depositó por inmersión sobre el sustrato metálico.

Cuando se cumple el tiempo de inmersión, la placa se retira con cuidado de la solución y se introduce en la mufla con la temperatura requerida del tratamiento térmico (120 °C) durante un lapso de 1 hora. Posteriormente, se retiran las placas y se dejan enfriar a temperatura ambiente.

2.3. Medición de Ángulo de Contacto

Las mediciones de ángulo de contacto estático (AC) se realizaron por el método de gota sésil empleando un Microscopio Digital. Para llevar a cabo las mediciones se administraron gotas

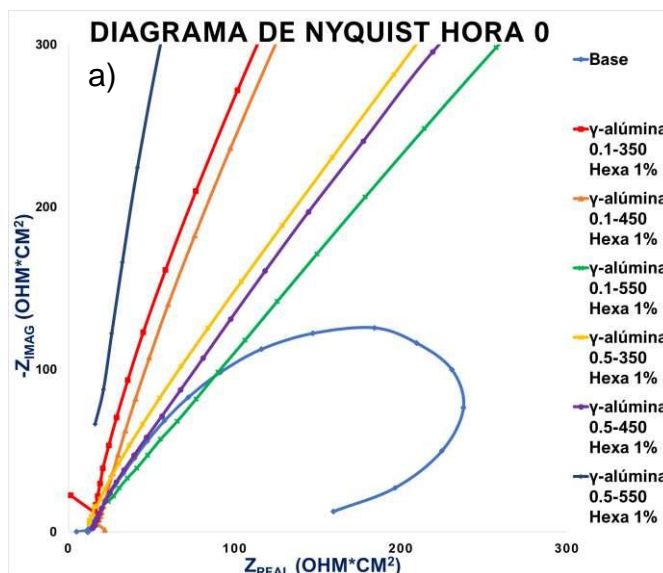
de 5 μL en cada muestra en tres zonas distintas. Los AC fueron calculados a partir del software Drop Analysis-LB-ADSA.

2.4. Caracterización Electroquímica

Para la caracterización electroquímica de las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ se utilizó una celda convencional de tres electrodos. Los ensayos duraron 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso. Los ensayos electroquímicos se realizaron en un potenciostato/galvanostato Squidstat Plus 1165. El análisis inicio con la medición de la estabilidad del potencial de corrosión (E_{corr}), durante 300 segundos, seguido de la técnica de EIE aplicando un intervalo de frecuencia de 100 kHz - 1mHz, una amplitud sinusoidal de 30 mV y siete puntos por década [5]. Después, siguió la técnica de CP donde se aplicó un sobrepotencial de ± 300 mV vs E_{corr} , y una velocidad de barrido de 0.166 mV/s [4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los diagramas de Nyquist del acero 1018 con y sin película de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ sinterizada/HDTMS se presentan en las Figuras 1 y 3 y los diagramas de Bode en las Figuras 2 y 4. El metal base presentó inicialmente un comportamiento inductivo, debido a la absorción de productos de corrosión sobre la superficie metálica [8].



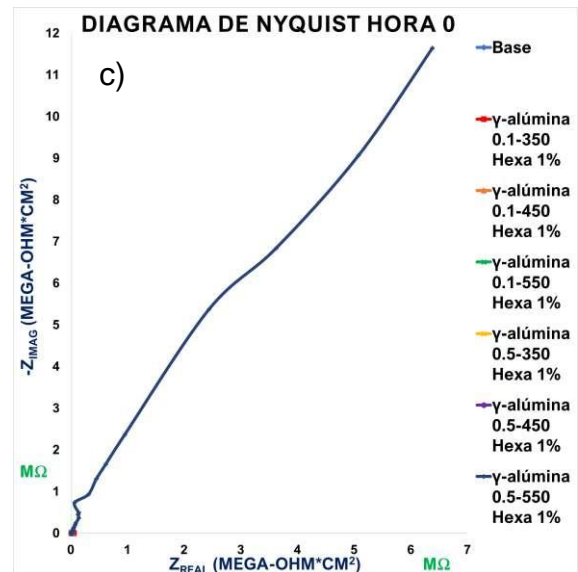
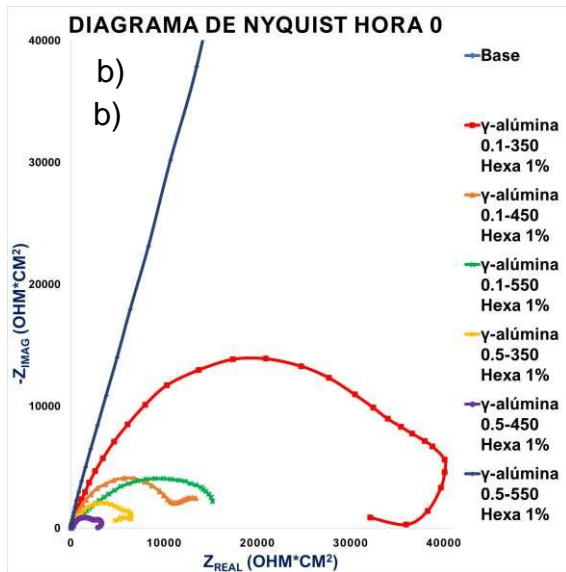


Figura 1. Diagrama de Nyquist de metal base de las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ en la hora 0 a), b) y c).

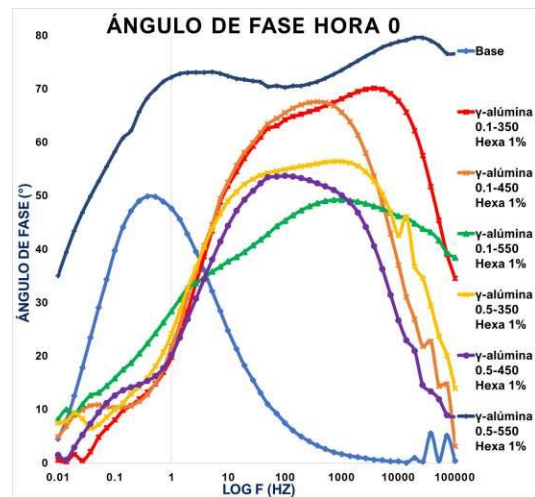
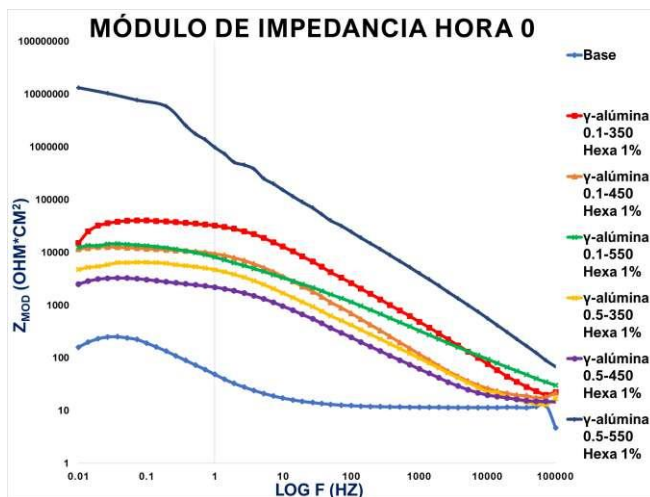


Figura 2. Diagrama de Bode de metal base de las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ en la hora 0.

Mientras que, con las películas sinterizadas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$, se observó un comportamiento capacitivo, produciendo que exista un aumento en los valores de impedancia en comparación al sustrato de acero 1018 [2].

La película $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.5-550/HDTMS mostró altos valores de impedancia en el tiempo inicial en la solución de NaCl 3.5% en peso, siendo mayor a los 6 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}^2$, y en el diagrama Nyquist se observó un comportamiento de difusión infinita, debido a que en bajas frecuencias se presentan una pendiente de 45° aproximadamente, esto se puede atribuir a la lenta difusión de las

especies electroactivas del electrolito (Cl^- , O^{2-} , H^+) a través de los poros o imperfecciones de la película densa de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ hasta llegar a la superficie metálica. Otras películas que presentaron altos valores de impedancia fueron $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.1-350/HDTMS y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.1-550/HDTMS, con valores de aproximadamente 32000 y $15000 \Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente. Esto último se puede observar en el diagrama de Bode del módulo de la impedancia vs log de la frecuencia. Por otro lado, en el diagrama de Bode del ángulo de fase vs log de la frecuencia, se observaron dos constantes de tiempo. La primera constante de tiempo en altas frecuencias se atribuye a la presencia de la película; mientras que la segunda, a bajas frecuencias se debe a la contribución del sustrato metálico. El ángulo de fase fue mayor en la película de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 0.5-550/HDTMS con un valor aproximado a los 80° , siendo la del metal base sin película la que presentó un menor ángulo (50°). Los valores del ángulo de las demás películas en el diagrama de Bode fueron mayores a los 45° en altas frecuencias, siendo su presencia evidente en altas frecuencias.

Después de 72 h de inmersión, los valores impedancia disminuyen en la película $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -0.5-550/HDTMS, a pesar de ello, sigue siendo la película que posee la mayor capacidad protectora, llegando a valores cercanos a los $9000 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Las otras películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ tuvieron valores entre los 400 a $1000 \Omega\cdot\text{cm}^2$ después de 72 h de exposición (Figura 3). En el ángulo de fase (Figura 4, derecha), se observa un decremento en el ángulo de todas las películas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ después de 72 h de inmersión, siendo evidente una sola constante de tiempo a bajas frecuencias característico de la ruptura de la película.

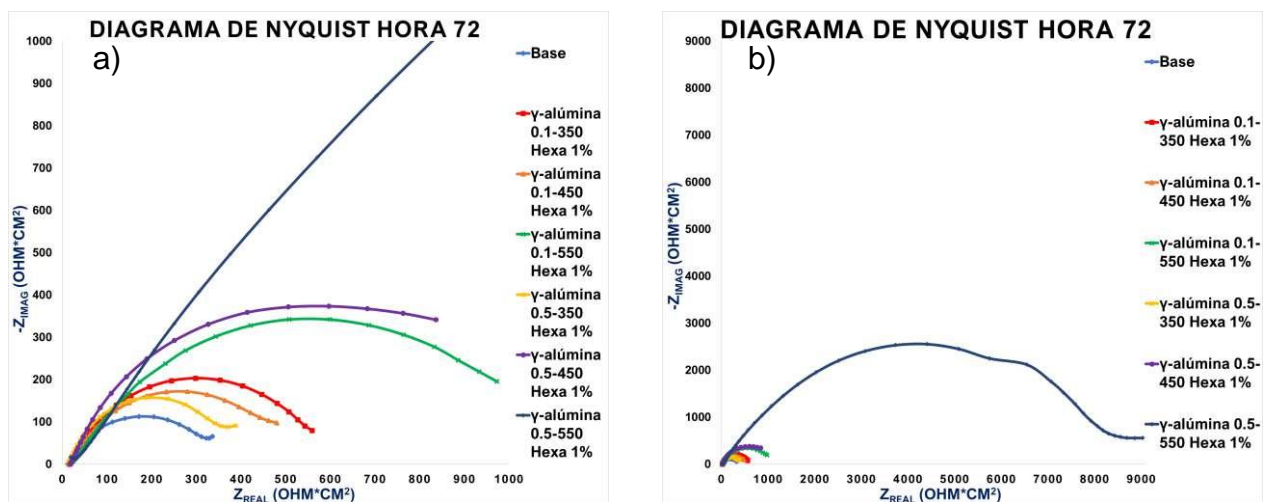


Figura 3. Diagrama de Nyquist de metal base de las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ después de 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso a) y b).

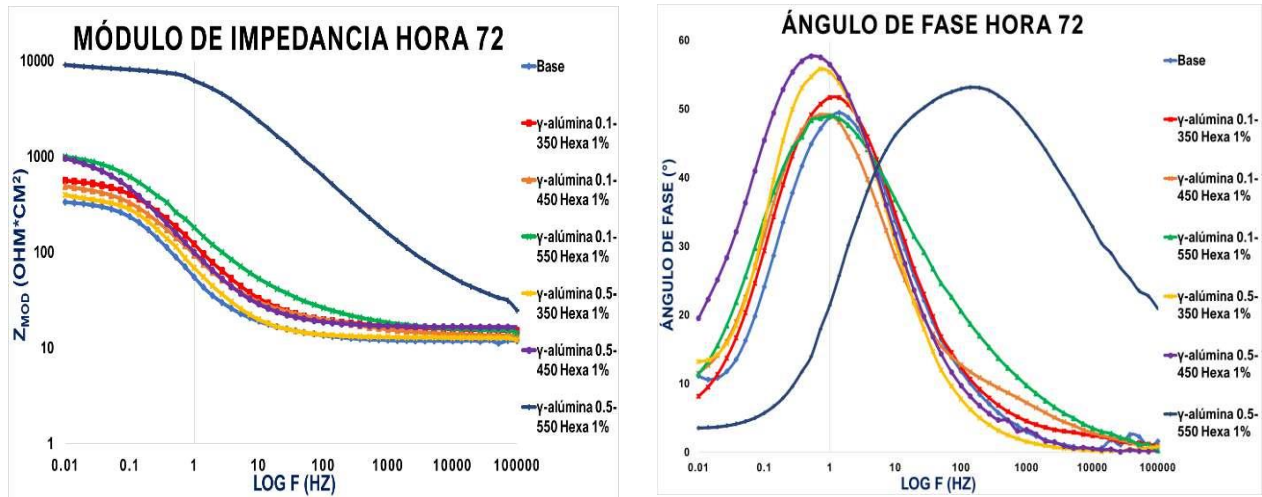


Figura 4. Diagrama de Bode de metal base de las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ en la hora 72.

Los resultados de Curvas de Polarización del acero 1018 con/sin las películas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ se presentan en la Figura 5. La deposición por inmersión de las películas $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ aumentaron la capacidad protectora del sustrato metálico, siendo observado por la disminución en la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), por consecuencia, hubo una disminución de la velocidad de corrosión (V_{corr}) como se presenta en la Tabla I. En las curvas de polarización fue evidente un desplazamiento a menores valores de corriente en presencia de las películas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$. Las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{-}550/\text{HDTMS}$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{-}550/\text{HDTMS}$ mostraron los menores valores I_{corr} de 1.6×10^{-8} y 1.2×10^{-8} A/cm², respectivamente. Cabe destacar, que se presentó una disminución de tres órdenes de magnitud respecto al valor del acero sin película (3.03×10^{-5} A/cm²) [2].

Por otra parte, las películas de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{-}550/\text{HDTMS}$ y $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{-}550/\text{HDTMS}$ tuvieron un desplazamiento a potenciales anódicos respecto al acero desnudo, ya que sus potenciales de corrosión (E_{corr}) obtuvieron valores positivos de -0.1531 y -0.2067 V respectivamente en comparación del sustrato desnudo con valor E_{corr} de -0.4643 V. Por otra parte, la película de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.1\text{-}550/\text{HDTMS}$ en su parte anódica se observa un fenómeno de transpasivación, ya que hay un proceso de ruptura y re-pasivación de la película $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3/\text{HDTMS}$ en la intercara metal-electrolito [12]. La película de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}0.5\text{-}550/\text{HDTMS}$ se observa que en la rama anódica hay menor salida de corriente, esto se puede deber a la excelente adherencia y alta compactación de la película sobre la superficie metálica. Esto puede deberse a una

disminución de defectos superficiales y microporos de la película y, por ende, una mejor capacidad protectora [8].

Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos por el método de extrapolación de Tafel.

Muestra	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	β_a (V)	β_c (V)	V_{corr} (mm/año)
Blanco	-0.4643	3.033x10 ⁻⁵	0.1089	0.5036	0.3519
γ -alúmina 0.1-350/Hexa 1%	-0.5265	2.414x10 ⁻⁵	0.1068	0.2956	0.2801
γ -alúmina 0.1-450/Hexa 1%	-0.3570	9.766x10 ⁻⁶	0.2013	0.2499	0.1133
γ -alúmina 0.1-550/Hexa 1%	-0.1531	1.6x10 ⁻⁸	0.5343	0.1594	0.183x10 ⁻³
γ -alúmina 0.5-350/Hexa 1%	-0.4232	1.431x10 ⁻⁵	0.945	0.4163	0.1660
γ -alúmina 0.5-450/Hexa 1%	-0.3611	2.63x10 ⁻⁶	0.633	0.2169	0.0305
γ -alúmina 0.5-550/Hexa 1%	-0.2067	1.2x10 ⁻⁸	0.5992	0.846	0.139x10 ⁻³

La humectabilidad de la superficie resultante se caracterizó en detalle mediante mediciones estáticas del ángulo de contacto (AC) del agua para los sustratos metálicos con la película γ -Al₂O₃/HDTMS con sus diferentes denominaciones [10]. En la Figura 6, se observan los sustratos con la película de γ -Al₂O₃/HDTMS a 0.1M de TSEC y en la Figura 7 se observan los sustratos con la película de γ -Al₂O₃/HDTMS a 0.5M de TSEC con sus respectivas temperaturas de sinterización. La película de γ -Al₂O₃-0.1-450/HDTMS fue la que presentó el mayor ángulo de contacto estático con un valor de 149°, siendo este valor muy cercano a una película superhidrofóbica. Las demás películas tuvieron valores entre los 90-150° considerándose como películas hidrofóbicas (AC > 90°). Un aumento de AC disminuye la humectabilidad del medio sobre la superficie metálica, y esto hace que el fenómeno de la corrosión se lleve a cabo con

mayor dificultad, y la velocidad de corrosión (V_{corr}) tenga un decremento considerable para el acero 1018.

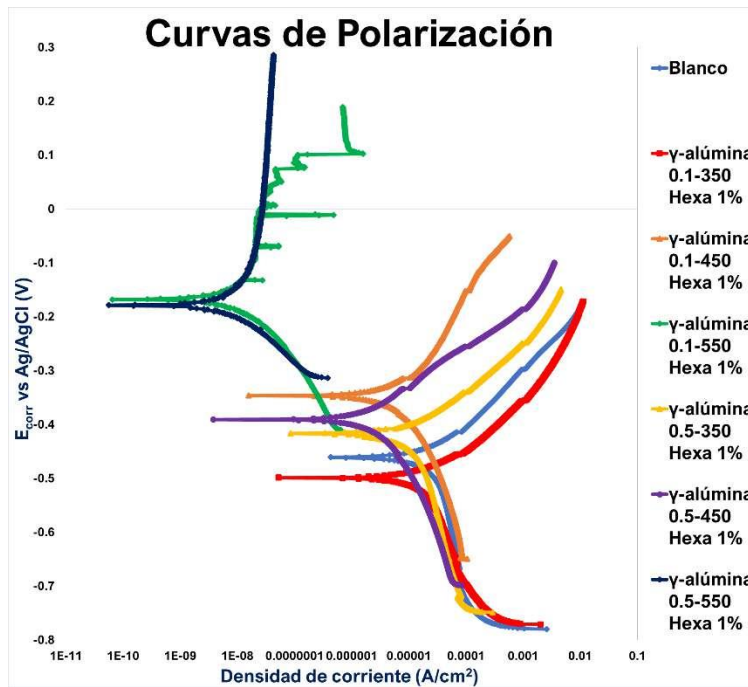


Figura 5. Curvas de polarización para el metal base y los sustratos metálicos con las películas de γ -Al₂O₃/HDTMS en NaCl al 3.5%.

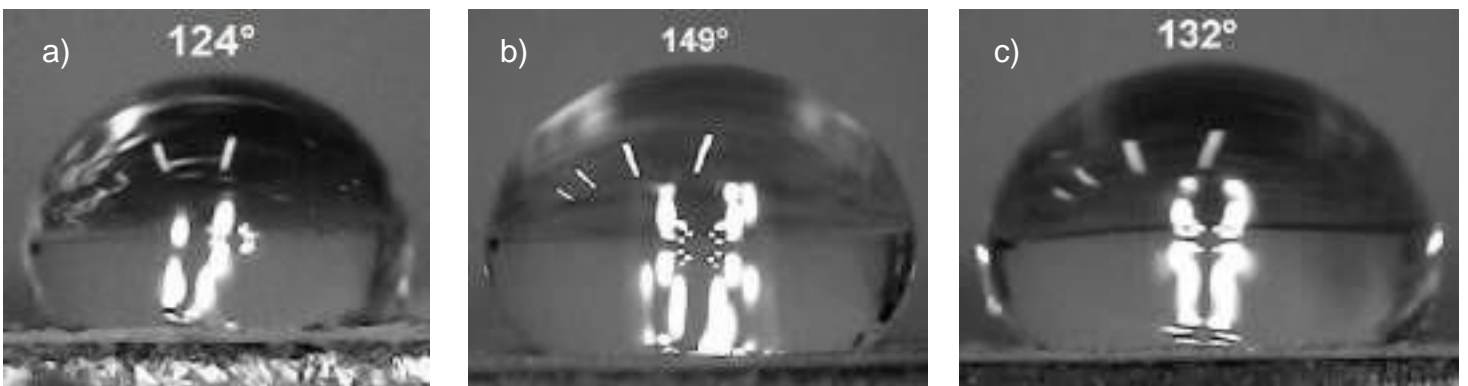


Figura 6. Medición del ángulo de contacto para los sustratos metálicos a) γ -alúmina 0.1-350/Hexa 1%, b) γ -alúmina 0.1-450/Hexa 1% y c) γ -alúmina 0.1-550/Hexa 1%.

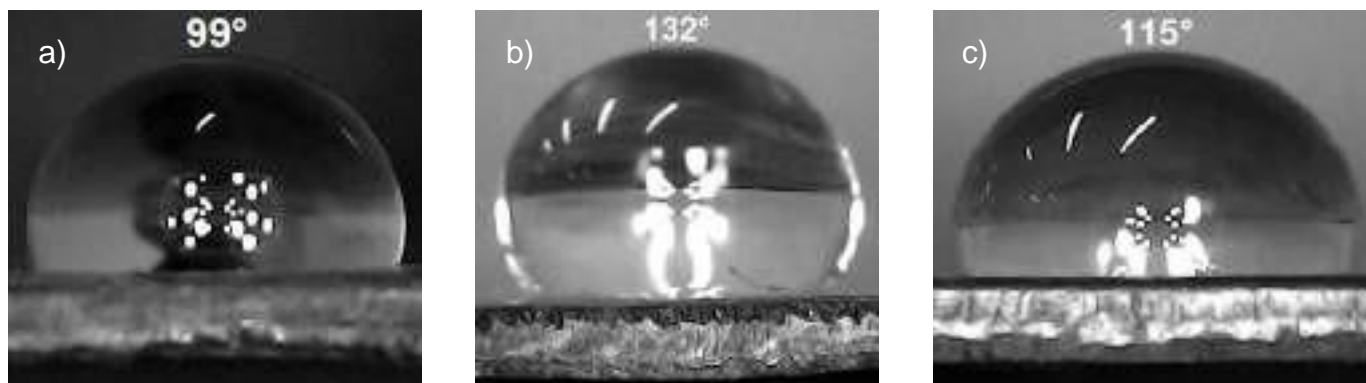


Figura 7. Medición del ángulo de contacto para los sustratos metálicos a) γ -alúmina 0.5-350/Hexa 1%, b) γ -alúmina 0.5-450/Hexa 1% y c) γ -alúmina 0.5-550/Hexa 1%.

4. CONCLUSIONES

El análisis por EIE, demostró que la muestra “ γ -alúmina 0.5-550/Hexa 1%” obtuvo la mayor capacidad protectora durante las 72 h de exposición, los datos obtenidos por CP concuerdan con la anterior afirmación, por lo que hay coherencia en estas dos técnicas electroquímicas. En cuanto para las demás muestras, también otorgan buena capacidad protectora. Por tanto, la película de γ - Al_2O_3 /HDTMS resulta ser una opción viable para proteger aceros de bajo carbono. Estos resultados son alentadores para seguir con su estudio y aplicación en un futuro como película anticorrosiva.

1372

5. AGRADECIMIENTOS

Esta investigación fue financiada por el Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana como parte del desarrollo de tesis de maestría. Se agradece el apoyo del Instituto de Ingeniería.

6. REFERENCIAS

[1] G. González. *Síntesis y Caracterización de Películas Nanoestructuradas de Boehmita con Propiedades Superhidrofóbicas*, p. 41, Tesis de Maestría, Instituto Politécnico Nacional, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada, México, (2010).

- [2] G. Ruhi, O. P. Modi, A. S. K. Sinha, and I. B. Singh. *Corr. Sci.*, **50** (3), 639 (2008).
- [3] ASTM International. *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test*. Significance, p. 5, <https://doi.org/10.1520/G0001-03R11.2>, (1999) (Reapproved 2011).
- [4] ASTM G 59-91, *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*.
- [5] ASTM G 106-89, *Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements*.
- [6] Y. Meas, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión*. Querétaro: UNAM, (2002).
- [7] J. Ávila and J. Genescá, *Más Allá de la Herrumbre*, p. 19, México: Fondo de Cultura Económica, S. A. de C. V. (1987).
- [8] P. Bandi, V. Muralidhar, S. Kausley and B. Rai, *Development of Superhydrophobic and Corrosion Resistant Coatings on Mild Steel—A Greener Approach*, P. 101625, *Mater. Today Commun.*, **25**, 10125 (2020).
- [9] T. Liang, H. Yuan, C. Li, S. Dong, C. Zhang, G. Cao, Y. Fan, X. Zhao, and X. Cao. *Surf. Coat. Technol.*, **406**, 126673 (2021).
- [10] L. Liu, F. Xu, Z. Yu, and P. Dong. *Appl. Surf. Sci.*, **258** (22), 8928 (2012).
- [11] W. Zhao, R. Zhu, J. Jiang, and Z. Wang. *Appl. Surf. Sci.*, **484**, 307 (2019).
- [12] T. Li, J. Wu and G. S. Frankel. *Corr. Sci.*, **182**, 109277 (2021).

ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE ACEROS INOXIDABLES ENDURECIBLES POR PRECIPITACIÓN PASIVADOS EN MEDIOS ÁCIDOS

J. M. Villegas Tovar¹, Responsable: F. Almeraya Calderón*¹, et al.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*E-mail Responsable de la investigación: falmeraya.uanl.ciiia@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudia el comportamiento de los aceros inoxidables endurecibles por precipitación 15-5PH, 17-4PH, AM 350 y Custom 450 en NaCl al 5%. Los cuales fueron pasivados en ácido cítrico y ácido nítrico, a temperaturas de 25 y 49°C, con tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos. La técnica Electroquímica empleada fue Polarización potenciodinámica. Las demandas de corriente en solución de NaCl son de 10-4 mA/cm², mientras que las de H₂SO₄ están alrededor de 10-2 y 10-3 mA/cm². También se realizó la determinación de la microestructura de los materiales establecidos, a través de la microscopía óptica. Se comprobó que el que ácido cítrico funciona como solución pasivante y en algunos casos la resistencia a la corrosión es equiparable con la del ácido nítrico.

1374

Palabras Clave: Endurecibles por precipitación, Ácido Cítrico, Ácido Nítrico, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los materiales más importantes y utilizados en todas las industrias son los aceros inoxidable, estos son esencialmente aceros de bajo carbono con un contenido aproximadamente de 10%-20% de Cromo y de 8%-10% de Níquel. El alto contenido de cromo reacciona con el oxígeno, generando una película de óxido de cromo que protege al material evitando el deterioro del mismo y es auto reparable en presencia de oxígeno [1,2].

Estos aceros se clasifican en cinco diferentes familias; martensíticos, ferríticos, austeníticos, dúplex y endurecibles por precipitación o PH (precipitation hardening). Cada una de estas familias tiene diferentes propiedades, pero este trabajo está centrado en los aceros inoxidable endurecibles por precipitación; ya que son aleaciones hierro-cromo-níquel, se usan principalmente por sus elevadas características mecánicas, su buena maquinabilidad y resistencia a la corrosión [3]. Por su composición estos aceros inoxidable tienden a presentar precipitados que provocan efectos de endurecimiento dependiendo del tratamiento térmico que se use, la mayoría de estos precipitados forman fases intermetálicas ricas en níquel (Ni_3M), en niobio como $Fe_2(Mo, Nb)$ e incluso nitruros tipo Cr_2N . Debido a sus características las aplicaciones típicas incluyen pernos, pistones, válvulas, tuberías de combustible, pasadores, abrazaderas, conductos de purga de aire, alabes [4-7].

El proceso de pasivado es un tratamiento por conversión química generado para reducir la reactividad en la superficie del material. Los trabajos de pasivación forman una capa o película pasiva exterior que reduce el impacto perjudicial ambiental de factores tales como el aire o agua [8-10].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Proceso de Pasivación

Para el tratamiento de pasivación se acudió a la norma ASTM G967, tomando como variables de control la solución pasivante, la temperatura de pasivado y el tiempo de pasivado [11]. Las soluciones pasivantes utilizadas fueron ácido cítrico y ácido nítrico, una concentración de 15 y 20% en volumen respectivamente. Teniendo en cuenta la literatura y las investigaciones

reportadas se optó por emplear tiempos de inmersión de 60 y 90 minutos, así como también temperaturas de pasivación de 25 y 49°C [10, 12-15].

2.2. Caracterización Microscópica

Con la finalidad de obtener la microestructura de los aceros inoxidable en estudio, se prepararon por la técnica de metalografía realizando el desbaste, pulido y ataque químico para revelar la microestructura por microscopia óptica (MO) [16, 17].

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos los electrodos de trabajo utilizados fueron los aceros previamente pasivados, se utilizó un electrodo de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizó calomel saturado (SCE), todas las pruebas se realizaron a temperatura de 25°C. Los electrolitos de trabajo fueron NaCl al 5% en peso, los cuales fueron preparados utilizando productos químicos grado reactivo analítico.

Se utilizó la técnica electroquímica de Polarización potenciodinámica, con un intervalo de polarización de -1000 a 1200 mV vs SCE a una velocidad de barrido de 60 mV/min. El equipo utilizado fue un potencióstato/galvanostato/ZRA "Gill AC".

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Microscópica Optica (MO)

En la figura 1a, 1b y 1d se observa la microestructura del acero inoxidable mertensíticos, 15-5PH, 17-4PH y Custom 450 respectivamente; en las cuales se observa una matriz martensítica (las partes de color negro) en forma de laminas, también presentan austenita que no se transformo después del tratamiento termico (las partes de color blanco). La figura 1c muestra la microestructura del acero inoxidable Semi-Austenitico AM 350, donde se puede ver una matriz martensítica en forma de laminas un poco mas irregulares y también presenta austenita retenida.

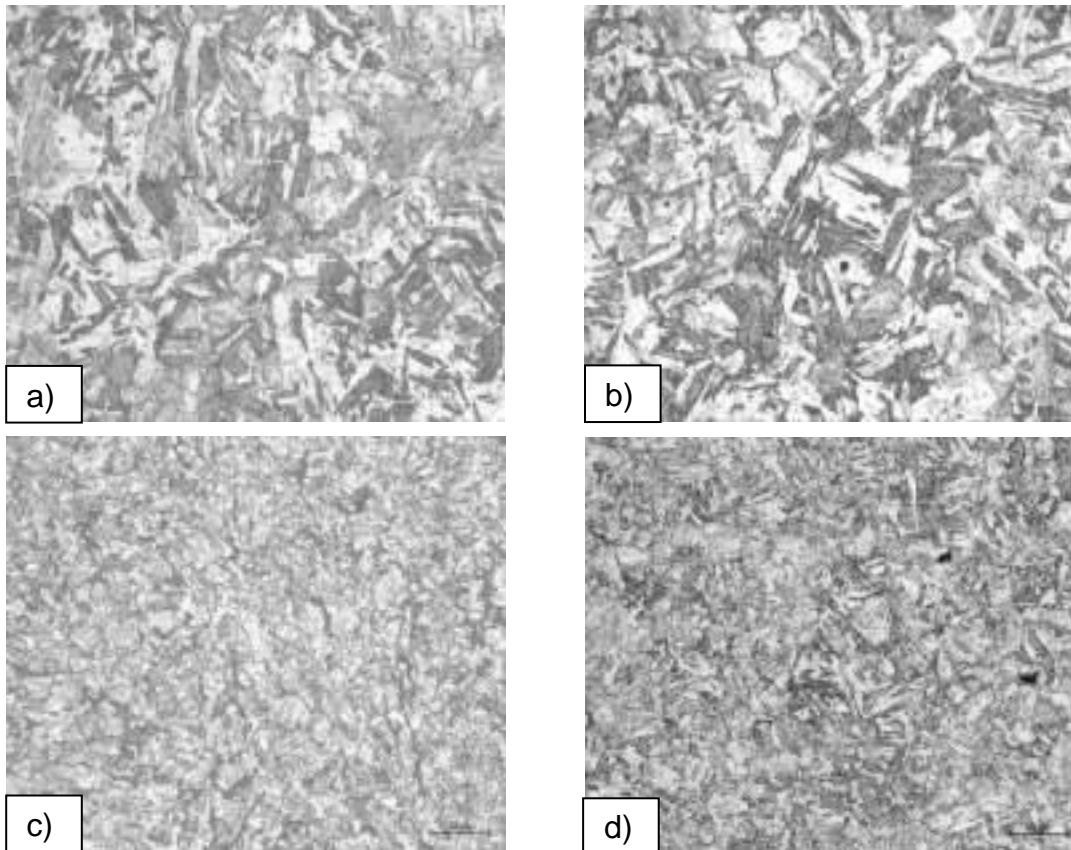


Figura 1. Microestructura de los aceros inoxidables a) 15-5PH, b) 17-4PH, c) AM 350 y d) Custom 450 todos a una magnificación de 200X.

3.2. Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CPP)

Esta técnica electroquímica permite determinar la presencia de la región de pasivación en los aceros. A continuación, se presenta el análisis de los resultados obtenidos para los aceros inoxidables 15-5PH, 17-4PH, AM 350 y Custom 450, pasivados en ácido cítrico y nítrico; expuestos en NaCl al 5% en peso.

En la figura 2 se presentan los comportamientos electroquímicos de los aceros 15-5PH, 17-4PH, AM 350 y Custom 450, pasivados en ácido cítrico (A y B) y nítrico (C y D) a una temperatura de 25°C. En todas las curvas se observa activación en la rama catódica; en la rama anódica también se presenta activación, seguido de una región de pseudo-pasivación, aunque en algunos casos se presenta una región de pasivación más definida. En casi todos los casos se

presentan potenciales muy similares con excepción del Custom 450 pasivado en ácido cítrico 60 minutos, el cual presenta un potencial mas bajo.

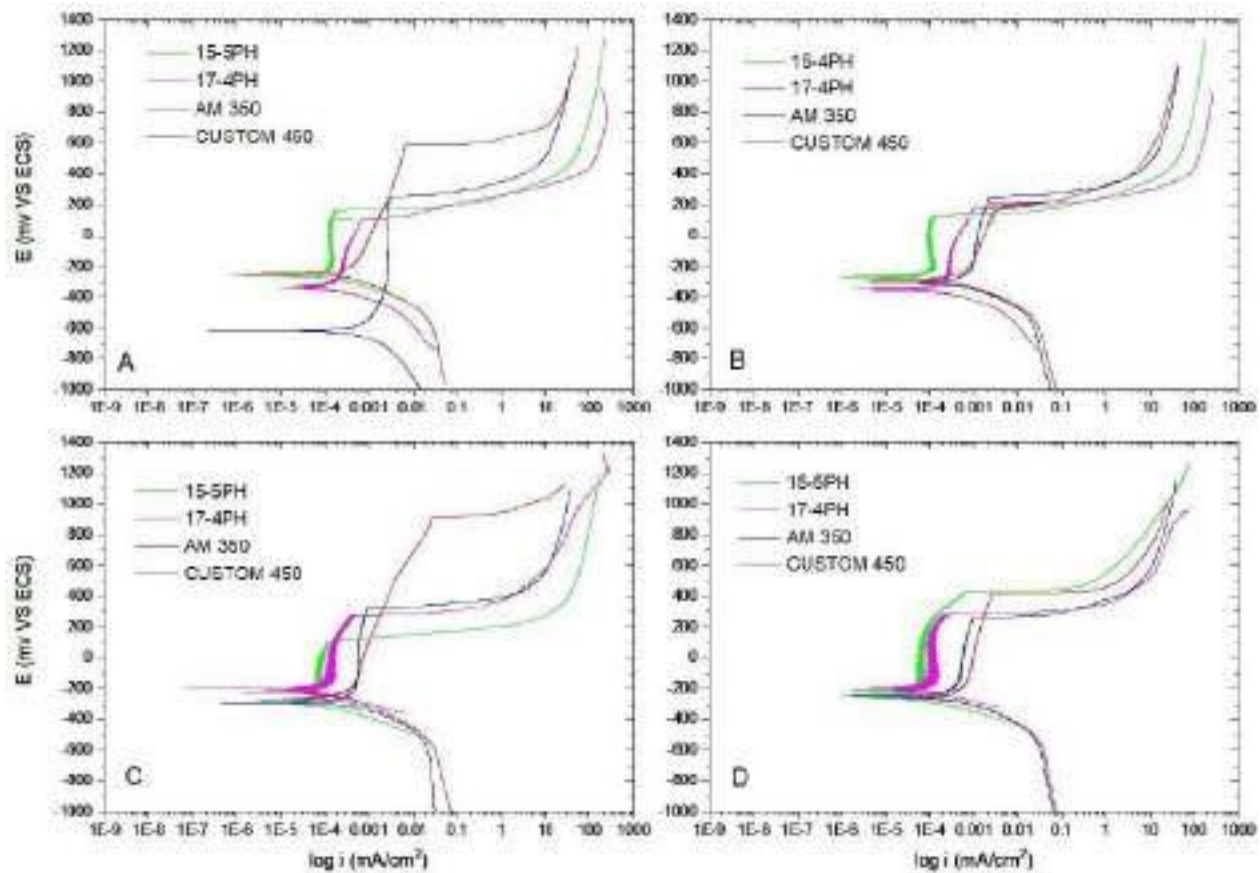


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámicas con pasivado en ácido cítrico A) 60 minutos, B) 90 minutos; ácido nítrico C) 60 minutos, D) 90 minutos.

Las Tablas I, II, III y IV presentan los parámetros electroquímicos para los aceros inoxidables 15-5PH, 17-4PH, AM 350 y Custom 450 respectivamente, pasivados en ácido cítrico y nítrico, expuestos en NaCl. Donde se puede apreciar que casi todas las muestras poseen una densidad de corrosión del mismo orden de magnitud 10^{-4} , sin embargo, el 15-5PH pasivado tanto en ácido cítrico como en nítrico a 90 minutos presenta una densidad de corrosión de 10^{-5} ; lo mismo le ocurre al el 17-4PH pasivado en ácido nítrico 60 minutos.

Tabla I. Parametros electroquimicos obtenidos de los aceros inoxidables endurecibles por precipitacion pasivados en acido citrico 60 minutos.

E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)
-262	1.19E-04	160	102
-340	1.62E-04	104	236
-249	2.96E-04	586	337
-619	8.29E-04	251	368

Tabla II. Parametros electroquimicos obtenidos de los aceros inoxidables endurecibles por precipitacion pasivados en acido citrico 90 minutos

E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)
-268	9.65E-05	124	144
-344	2.11E-04	177	167
-288	4.87E-04	153	135
-307	5.93E-04	249	58

Tabla III. Parametros electroquimicos obtenidos de los aceros inoxidables endurecibles por precipitacion pasivados en acido nitrico 60 minutos

E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)
-285	1.24E-04	113	172
-199	5.34E-05	273	74
-258	3.13E-04	906	648
-285	3.02E-04	315	30

Tabla IV. Parametros electroquimicos obtenidos de los aceros inoxidables endurecibles por precipitacion pasivados en acido nitrico 90 minutos

E_{CORR} (mV)	i_{CORR} (mA/cm²)	E_{PIT} (mV)	R_{PIT} (mV)
-238	5.14E-05	425	187
-206	1.05E-04	281	75
-257	3.38E-04	417	160
-247	2.27E-04	260	13

4. CONCLUSIONES

- El ácido cítrico funciona como solución pasivante para los aceros inoxidable Am 350 y Custom 450, ya que los resultados muestran una buena resistencia a la corrosión e incluso en algunos casos equiparable con el ácido nítrico.
- Las muestras pasivadas en ácido nítrico presentan potenciales de picado mucho más altos que las muestras pasivadas en ácido cítrico.
- A pesar de usar cuatro aceros inoxidable con parámetros de tiempo diferentes, casi todas las muestras evaluadas en NaCl presentan densidades de corrosión del orden de 10^{-4} , por lo cual se recomienda variar los parámetros electroquímicos de tiempo y temperatura.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

A la Universidad Autónoma de Nuevo León y la Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME).

Al Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA).

A todo el Cuerpo Académico UANL-CA-316, Dr. Facundo Alemeraya, Dr. José Ángel Cabral, Dra. Citlalli Gaona, Dr. Francisco Estupiñan y Dra. Maria Lara

6. REFERENCIAS

- [1] Andersen, Phillip J. (2020). Biomaterials Science || Stainless Steels., United States, 249–255.
- [2] Mouritz. A.P. (2012). Introduction to aerospace materials, Woodhead Publishing, Reino Unido.
- [3] Centro Nacional para el Desarrollo del Acero Inoxidable CENDI. (2002). Manual 1. Clasificación y Características Acero Inoxidable. México.
- [4] A, Padilha., R, Lesley., P, Rios., (2007). Stainless steels heat treatment (Chapter 12). Steel Heat Treatment Handbook. Second Edition. 695-739.

- [5] Chen. C.Y; Yen. H.W; Kao. F.H; Li. W.C; Huang. C.Y; Yang. J.R; Wang. S.H. (2009). Precipitation hardening of high-strength low-alloy steels by nanometer-sized carbides., 499(1-2), 162–166
- [6] Wang. J; Zuo. R.L; Sun. Z.P; Li. C; Liu. H.H; Yang. H.S; Shen. B.L; Huang. S.J. (2005). Influence of secondary carbides precipitation and transformation on hardening behavior of a 15 Cr–1 Mo–1.5., 55(3), 234–240.
- [7] R.J.H, Wanhill. (2011). Stress Corrosion Cracking || Stress corrosion cracking (SCC) in aerospace vehicles., 608-650
- [8] MD Helicopters Inc. (2009). Technical Bulletin.10-15
- [9] Crookers, R. (2004). Pickling and Passivating Stainless Steel. Materials and Applications Series, 4, 2
- [10] Lewis, P. L., Kolody, M., & Curran, J. (2013). Alternative to Nitric Acid for Passivation of Stainless Steel Alloys. NASA Technical Reports
- [11] ASTM A967. (2000). Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. ASTM International
- [12] SAE AMS 2700F. (2018). Passivation of Corrosion Resistant Steels. Aerospace Material Specification. SAE International
- [13] Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. Plating and surface finishing, 90(3), 20-25
- [14] Lara-Banda, M., Gaona-Tiburcio, C., Zambrano-Robledo, P., Delgado-E, M., Cabral-Miramontes, J. A., Nieves-Mendoza, D., Maldonado-Bandala, E., Estupiñan-López, F., G Chacón-Nava, J., & Almeraya-Calderón, F. (2020). Alternative to Nitric Acid Passivation of 15-5 and 17-4PH Stainless Steel Using Electrochemical Techniques. Materials (Basel, Switzerland), 13(12), 2836. <https://doi.org/10.3390/ma13122836>
- [15] Lara Banda, M. (2018). Caracterización electroquímica de la pasivación de aceros inoxidables empleados en la fabricación de fuselajes de helicópteros [Tesis de Doctorado, Universidad Autónoma de Nuevo León]
- [16] ASTM A380/A380M. (2014). Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems. ASTM International
- [17] ASTM-E3. (2001). Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens, ASTM International.

POLI (LÍQUIDOS IÓNICOS) BASADOS EN VINILCAPROLACTAMA COMO INHIBIDORES DE CORROSIÓN PARA EL ACERO API 5L X60 EN ÁCIDO SULFÚRICO

G. Gómez Sánchez^{1*}, P. Arellanes Lozada¹, O. Olivares Xometl¹, N. Victorovna Likhanova², V.

Díaz Jiménez¹, J. Arriola Morales¹, I. Victorovna Lijanova³

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química, Av. San Claudio y 18 Sur, Ciudad Universitaria, Col. San Manuel, C. P. 72570, Puebla, Puebla, México.

² Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Materiales y Desarrollo de Productos Químicos, Eje Central Lázaro Cárdenas No. 152, Col. San Bartolo Atepehuacan, C. P. 07730, Ciudad de México, México.

³ Instituto Politécnico Nacional, CIITEC, Cerrada Cecati S/N, Col. Santa Catarina, Azcapotzalco, C. P. 02250, Ciudad de México, México.

E-mail: giselle.gomezs@alumno.buap.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se evaluaron tres poli (líquidos iónicos) con vinilcaproactama y viniletilimidazolio como inhibidores de corrosión para el acero API 5L X60 en H₂SO₄ 1 M. Los análisis electroquímicos de resistencia a la polarización lineal, polarización potenciodinámica y espectroscopia de impedancia electroquímica sugirieron sus propiedades inhibidoras con comportamiento tipo mixto, donde en presencia de éstos se disminuyó el ataque del medio de H₂SO₄ a la superficie metálica, siendo CAP – 3 el más eficiente obteniendo 68 % a 100 ppm.

Palabras Clave: Ácido sulfúrico; Inhibidores de corrosión; Poli (líquidos iónicos).

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión ácida se presenta con mayor frecuencia en el sector industrial, propiciada por medios corrosivos ácidos como ácido clorhídrico y sulfúrico, que por su naturaleza agresiva promueven el deterioro de sistemas metálicos de almacenamiento y tuberías [1]. La inhibición de la corrosión se logra mediante la adición de un compuesto químico que inhibe la oxidación del material metálico [2].

La acción de un inhibidor de corrosión (IC) se basa en la adsorción física y/o química de moléculas o iones sobre ciertas áreas o sitios electroquímicamente activos de la superficie del metal, creando una interfase metal–inhibidor–solución, lo que retarda las reacciones anódicas y/o catódicas y conlleva a la disminución de la velocidad de corrosión proporcionalmente a la cantidad de sitios activos bloqueados por las especies adsorbidas [3].

Los Poli Líquidos Iónicos (PLIs) han ganado auge como una alternativa potencial para el control de la corrosión ácida y consisten en un grupo de polielectrolitos que están constituidos por diferentes bloques que incluyen sustituyentes derivados de polímeros con la presencia de monómeros de especies iónicas, donde los centros catiónicos o aniónicos están limitados a las unidades que se repiten en la cadena del polímero [4,5]. Sin embargo, su aplicación en este campo no ha sido muy estudiada, por lo que el presente trabajo tuvo como objetivo evaluar su efecto para inhibir la corrosión del acero al carbono en H₂SO₄ 1 M a partir de técnicas electroquímicas.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de muestras metálicas y medio ácido – inhibidor.

Para la evaluación de los PLIs como CIs en medio ácido, se prepararon los electrodos de trabajo utilizando muestras de acero API 5L X60. Antes de cada experimento, se acondicionó la muestra desbastando la superficie con hojas de SiC 600 – 1200 . El sistema evaluado fue H₂SO₄ 1 M en ausencia y presencia de 25 a 100 ppm de PLIs a 25 °C. Los PLIs evaluados fueron: CAP–1, Poli (N-vinilcaprolactama-co-bromuro 1-vinil-3-etilimidazolío-co-acrilamida), CAP–2 , Poli (N-vinilcaprolactama-co-bromuro 1-vinil-3-etilimidazolío-co-acrilato de sodio) y, CAP–3, Poli (N-vinilcaprolactama-co-bromuro 1-vinil-3-etilimidazolío-co - 2-hidroxietil metacrilato).

2.2. Técnicas electroquímicas

Para las pruebas electroquímicas se utilizó una celda con tres electrodos: electrodo de trabajo (acero API 5L X60), contraelectrodo de platino de alta pureza y electrodo de referencia de Ag/AgCl. Los análisis electroquímicos se llevaron a cabo mediante un potenciostato/galvanostato. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron Resistencia a la Polarización Lineal (LPR) en un intervalo de ± 25 mV y Polarización potenciodinámica (PDP) en un intervalo de ± 250 mV con respecto al valor de potencial de circuito abierto (E_{OCP}) a una velocidad de barrido de 1 mV/s. La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se lleva a cabo en un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 10 mHz [6–8]. Las eficiencias de inhibición (EI) se calcularon a partir de las ecuaciones 1 y 2 [9].

$$\%EI_{LPR,EIS} = \left[\frac{Rp^{IC} - Rp^0}{Rp^{IC}} \right] * 100 \quad (1)$$

$$\%EI_{PDP} = \left[\frac{j_{corr}^0 - j_{corr}^{IC}}{j_{corr}^0} \right] * 100 \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se muestran los resultados del acero API 5L X60 en ausencia y presencia de los PLIs, donde obtuvieron valores mayores de Rp y menores de j_{corr} en presencia de los ICs, esto sugiere el bloqueo de los sitios activos del acero API 5L X60 a través de una película de moléculas adsorbidas de PLI, lo que limita su interacción con los iones corrosivos, tales como hidronio (H_3O^+), sulfato (SO_4^{2-}) y/o moléculas de agua (H_2O), contribuyendo en la disminución de la velocidad de corrosión (v_{corr}) sobre la superficie metálica [10].

La adición de los PLIs al medio de H_2SO_4 1 M además produjo el desplazamiento del potencial de corrosión (E_{corr}) del acero. Los ΔE_{corr} obtenidos fueron de 5 a 13 mV, que correspondieron a un IC tipo mixto [11].

La EI puede ser atribuida a la presencia de los diferentes grupos funcionales que posee cada PLI. Las fracciones protegidas de la superficie se atribuyen principalmente a la influencia de las especies de LI bromuro 1-vinil-3-etilimidazolio presentes [12].

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de LPR y PDP del acero API 5L X60 en H_2SO_4 1.0 M a 25 °C y 100 ppm de ICs.

<i>ICs</i>	<i>R_p</i> $\Omega \text{ cm}^2$	<i>j_{corr}</i> $\mu\text{A cm}^{-2}$	<i>v_{corr}</i> $\text{mm a}\tilde{\text{n}}\text{o}^{-1}$	<i>EI_{RP}</i> %	<i>EI_{PDP}</i> %
Blanco	48	548	6.36	-	-
CAP - 1	88	234	2.72	46	57
CAP - 2	109	173	2.01	56	68
CAP - 3	124	176	2.04	61	68

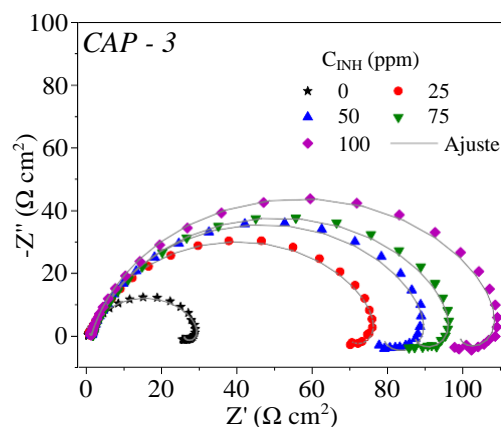


Fig. 1 Diagrama de Nyquist obtenido de EIS del acero API X60 en presencia de CAP-3 a 25°C.

La adición de los ICs en el medio ácido modificó la impedancia del acero por el incremento de impedancia en Z' a bajas frecuencias con el aumento de la concentración de IC. (Fig. 1). Este efecto se asocia a una mayor resistencia de transferencia de carga en la interfase metal-solución, por la adsorción de las moléculas de los ICs, que reducen el transporte de los iones hidronio y sulfato a través de la interfaz metálica [13,14].

4. CONCLUSIONES

La adición de los PLIs al medio de H_2SO_4 1 M disminuye la v_{corr} del acero API X60 a 25 °C, evidenciando su efecto como ICs. Los análisis EIS sugieren que la interfaz metálica-solución presentó una mayor resistencia a la transferencia de carga por acción de especies adsorbidas de PLI en la superficie del acero. La tendencia de EI obtenida: CAPVIM-3 \approx CAPVIM-2 > CAPVIM-1, se atribuye al efecto de los bloques poliméricos presentes en los PLIs.

5. AGRADECIMIENTOS

G. Gómez-Sánchez y V. Díaz-Jiménez agradecen a CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado. Los autores agradecen a CONACYT – México por la beca otorgada y el apoyo financiero brindado por BUAP – VIEP.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Arellanes-Lozada, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, J.R. Vargas-García, I. V. Lijanova, Adsorption and performance of ammonium-based ionic liquids as corrosion inhibitors of steel, *J. Mol. Liq.* **265** (2018) 151–163.
- [2] V.S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors Theory and Practice*, 1st ed., Wiley, New Jersey, 2011.
- [3] M. Gobara, A. Saleh, I. Naeem, Synthesis, characterization and application of acrylate-based poly ionic liquid for corrosion protection of C1020 steel in hydrochloric acid solution, *Mater. Res. Express.* **7** (2019) 1–18.
- [4] J. Yuan, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: Polymers expanding classical property profiles, *Polymer.* **52** (2011) 1469–1482.
- [5] J. Yuan, D. Mecerreyes, M. Antonietti, Poly(ionic liquid)s: An update, *Prog. Polym. Sci.* **38** (2013) 1009–1036.
- [6] ASTM G5-94, Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements, (2011) 1–12.
- [7] ASTM G59-97, Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, (2014) 1–4.
- [8] ASTM G106-89, Standard Practice for Verification of Algorithm and Equipment for Electrochemical Impedance Measurements, (1999) 1–11.
- [9] P. Arellanes-Lozada, V. Díaz-Jiménez, H. Hernández-Cocoletzi, N. Nava, O. Olivares-Xometl, N. V. Likhanova, Corrosion inhibition properties of iodide ionic liquids for API 5L X52 steel in acid medium, *Corros. Sci.* **175** (2020) 108888.
- [10] E. Kamali, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Colloids Surf. A.* **586** (2020) 124195.
- [11] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion

- inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corros. Sci.* **53** (2011) 113–121.
- [12] P. Rugmini Ammal, M. Prajila, A. Joseph, Effect of substitution and temperature on the corrosion inhibition properties of benzimidazole bearing 1, 3, 4-oxadiazoles for mild steel in sulphuric acid: Physicochemical and theoretical studies, *J. Environ. Chem. Eng.* **6** (2018) 1072–1085.
- [13] M.A. Amin, K.F. Khaled, S.A. Fadel-Allah, Testing validity of the Tafel extrapolation method for monitoring corrosion of cold rolled steel in HCl solutions - Experimental and theoretical studies, *Corros. Sci.* **52** (2010) 140–151.
- [14] N. Dkhireche, M. Galai, M. Ouakki, M. Rbaa, E. Ech-chihbi, B. Lakhrissi, M. EbnTouhami, Electrochemical and theoretical study of newly quinoline derivatives as a corrosion inhibitors adsorption on mild steel in phosphoric acid media, *Inorg. Chem. Commun.* **121** (2020) 1–15.

INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN A BASE DE YODURO DE SULFONIO PARA EL ACERO API 5L X52 EN MEDIOS ÁCIDOS

V. Díaz Jiménez¹, O. Olivares Xometl¹, P. Arellanes Lozada¹, N. V. Likhanova², G.
Gómez Sánchez¹, J. Arriola Morales¹, J. C. Mendoza Hernández¹

¹ Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, Facultad de Ingeniería Química.

² Instituto Mexicano del Petróleo, Gerencia de Ingeniería de Recuperación Adicional.

E-mail: victor.diazj@alumno.buap.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan las eficiencias de inhibición obtenidas mediante resistencia a la polarización (R_p) y polarización potenciodinámica (PDP) del [Sulf⁺I] como inhibidor de la corrosión (IC) del acero API 5L X52 en HCl 1 M y H₂SO₄ 1 M. Adicionalmente, se realizó la optimización estructural, potencial electrostático molecular y orbitales moleculares del [Sulf⁺I] para sugerir los sitios reactivos de la molécula donde se lleva a cabo la interacción con los sitios activos de la superficie metálica durante el proceso de inhibición.

1388

Palabras Clave: Inhibidor de corrosión, Sulfonio, Yoduro, Ácido sulfurico.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un grave problema en la industria, considerado como un factor dominante que causa fallas y fugas en líneas de tubería, daños a equipos e instalaciones [1, 2]. En la industria petrolera y química, la corrosión se presenta en forma de daños en todos los procesos, reduciendo la vida útil de las aleaciones empleadas en líneas de transporte, almacenamiento y refinación, ocasionando fallas desde las más leves hasta catastróficas debido al deterioro de materiales metálicos [3]. Existen tres razones principales para el estudio de la corrosión: seguridad, economía y ambiente [4-6].

Por esta razón, a lo largo de las últimas décadas se ha realizado investigación de diversos métodos para el control de la corrosión a nivel industrial, dando lugar a la aplicación de inhibidores de la corrosión. Estos compuestos químicos al añadirse en pequeñas concentraciones en un medio corrosivo disminuye la velocidad de corrosión de los materiales metálicos, contribuyendo de manera significativa a la conservación de las superficies metálicas [6, 7]. No obstante, representan un peligro potencial debido aumento de estrictas regulaciones y preocupaciones medio ambientales [8].

Durante los últimos años los Líquidos Iónicos (LIs) han sido considerados como potenciales compuestos que pueden cumplir las regulaciones más estrictas. Estos compuestos son un grupo de sales compuestas por cationes orgánicos y aniones, que presentan un punto de fusión generalmente menor a los 100°C [9] y que poseen un carácter iónico único en función de su arreglo y distribución química.

En el presente trabajo se evaluaron las propiedades inhibitoras del LI yoduro de decildimetilsulfonio [Sulf⁺I⁻] en acero API 5L X52 expuesto a HCl 1.0 M y H₂SO₄ 1.0 M mediante técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización (Rp) y polarización potenciodinámica (PDP)

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de muestras metálicas

El material empleado para las pruebas electroquímicas fue acero API 5L X52. Antes de cada prueba, el sustrato metálico fue desbastado con lija de SiC del número 320, 600 y 1200.

Posteriormente se enjuagó con agua destilada y etanol, y finalmente secado con aire a temperatura ambiente. El medio corrosivo fue solución de HCl 1 M y H₂SO₄ 1 M preparada con ácido grado reactivo y agua destilada [10]. La adición del LI en la solución ácida fue de 25, 50, 75 y 100 ppm del IC.

2.2. Pruebas electroquímicas

Previo cada experimento, el electrodo de trabajo fue inmerso en la solución electrolítica hasta alcanzar el Potencial de Circuito Abierto (E_{OCP}). Posteriormente, las mediciones de Resistencia a la Polarización (Rp) se realizaron en un rango de potencial respecto al E_{OCP} de ±25 mV [11], mientras que para la Polarización Potenciodinámica (PDP) el rango fue de ±250 mV [12] aplicando la velocidad de barrido de 0.1666 mV/seg y 1 mV/seg, respectivamente.

Para el cálculo de las Eficiencias de Inhibición (EIs) de cada técnica se utilizaron las siguientes ecuaciones [6, 13]:

$$EI_{RP} = \left(\frac{Rp^{inh} - Rp^0}{Rp^{inh}} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

$$EI = \left(\frac{i^0 - i^{inh}}{i^0} \right) \cdot 100 \quad (2)$$

$$PDP = \left| \frac{i_{corr}^{inh} - i_{corr}^0}{i_{corr}^0} \right|$$

donde, Rp es la resistencia a la polarización en Ω cm², i_{corr} es la densidad de corriente en μA/cm², superíndices Inh y 0 en presencia y ausencia de IC, respectivamente.

2.3. Análisis computacional

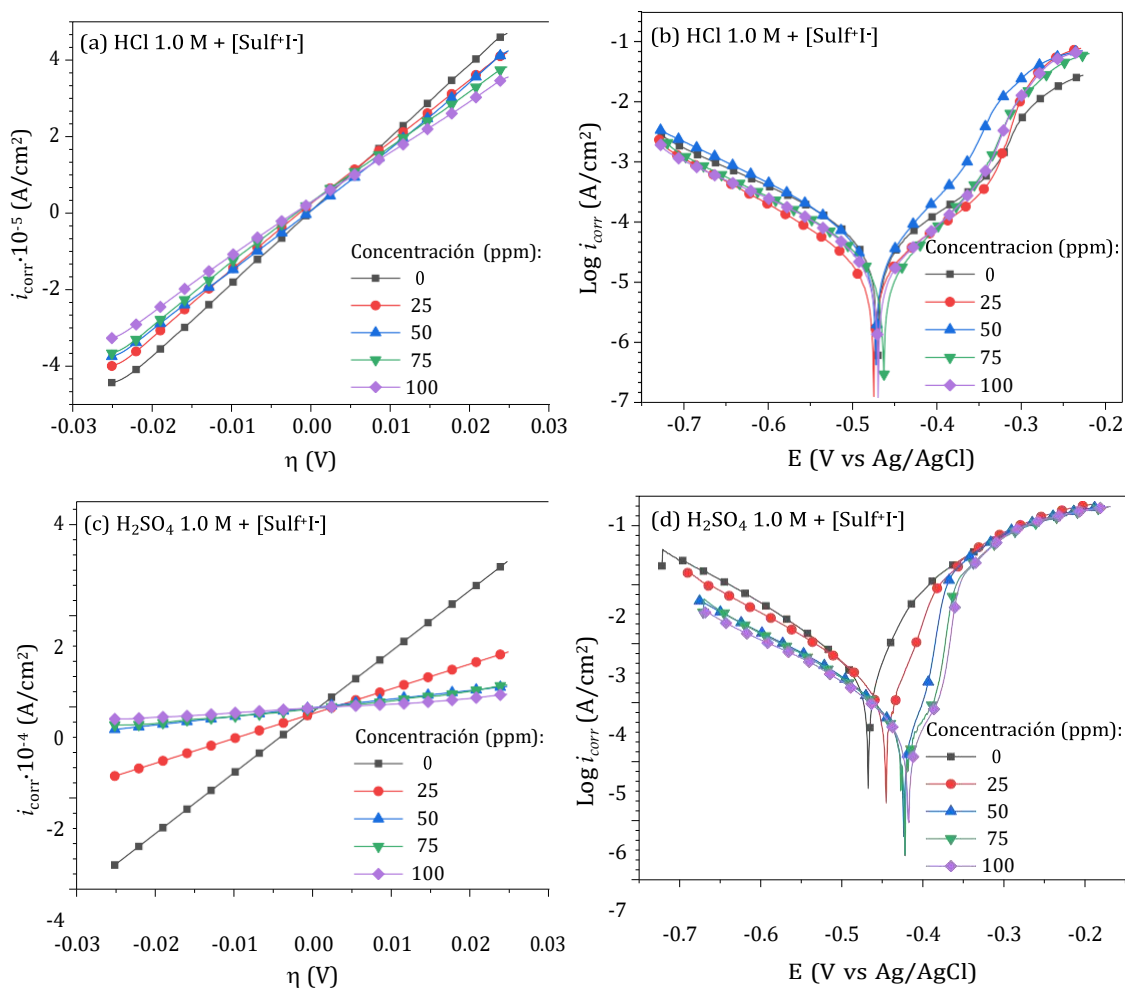
Las propiedades inhibitorias de corrosión de los LI's fueron analizadas utilizando cálculos de energía de primeros principios. Previo los cálculos, se optimizaron estructuralmente para obtener el Potencial Electrostático Molecular (MEP) y los Orbitales Moleculares (MOs) del [Sulf⁺I]. Todos los cálculos se desarrollaron con la Teoría Funcional de la Densidad (DFT) implementado en el paquete Gaussian 09W [95] mediante el conjunto de base funcional hibridode B3LYP/STO-3G, donde las entradas fueron generadas mediante el software Gauss View v6.0

3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4. Pruebas electroquímicas

De acuerdo a los resultados obtenidos en Rp y PDP, el LI fue adsorbido en la superficie metálica, formando una película inhibidora que disminuye la transferencia de electrones, y por lo tanto, menor daño superficial (Fig. 1 a-d). En ambos medios, el [Sulf⁺I] presentó un comportamiento de IC del tipo mixto, es decir, retarda tanto las reacciones anódicas como catódicas del proceso de corrosión [13, 14] al bloquear los sitios activos de la superficie, en particular, con una predominancia anódica debido al desplazamiento hacia potenciales positivos en las curvas de PDP [15].

Figura 1. EI para las técnicas de resistencia a la polarización (Rp) y polarización potenciodinámica (PDP) del acero API 5L X52 en medios corrosivos y diferentes concentraciones de [Sulf⁺I].



En la Figura 2, se comparan las EIs de cada técnica electroquímica aplicada al acero API 5L X52 en ausencia y presencia de IC, presentando más daño en H₂SO₄ 1.0 M que en HCl 1.0 M. Se encontraron mayores EIs en H₂SO₄ en comparación con HCl para todas las concentraciones evaluadas.

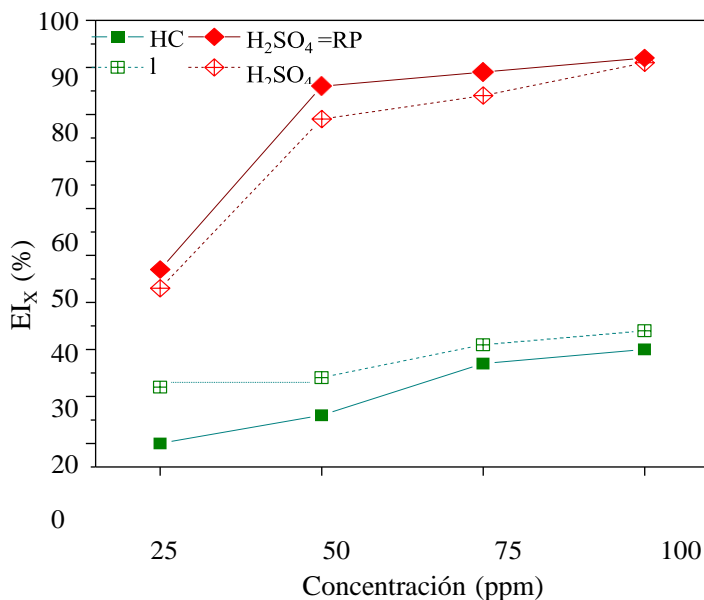


Figura 2. EI para las técnicas de resistencia a la polarización (Rp) y polarización potenciodinámica (PDP) del acero API 5L X52 en medios corrosivos y diferentes concentraciones de [Sulf⁺I].

Este comportamiento se encuentra relacionado con el tipo de iones disueltos en el medio: en soluciones de H₂SO₄ se presenta una mayor cantidad de hidronio (H₃O⁺) que disuelven la película de óxidos formada en la interface metálica, y por lo tanto, la disponibilidad del oxígeno en la superficie del metal incrementa, favoreciendo la despolarización del oxígeno y consecuentemente, se genera una mayor disolución del metal por la penetración de especies agresivas en el sustrato metálico [16, 17]. También es asociado a la mayor solubilidad de los productos de corrosión formados a partir de Cl respecto a los SO₄, tales como FeCl₂ y FeCl₃ [18, 19], que pueden desorberse con mayor facilidad y generar nuevos sitios activos para la adsorción de iones disueltos.

3.2. DFT

En la Figura 3 se observa la estructura óptima del [Sulf⁺I] después de interactuar al catión [Sulf⁺] con el anión [I] en diferentes posiciones sin ninguna restricción de simetría para encontrar la configuración de más baja energía. La carga neutra (Q = 0) y la multiplicidad 1 (estado de espín electrónico singlete) lograron llevar a la molécula al estado fundamental, es decir, estado de energía más bajo posible. Por otro lado, en la Figura 3 b), el mapeo del MEP permite conocer los sitios reactivos de la molécula y muestra simultáneamente el tamaño y forma

de la molécula, así como las regiones positiva, negativa y neutra del potencial electrostático en escala de color [20]. Rojo, es la parte de la molécula que cede electrones, y se encuentra localizada en el yoduro. Azul, que acepta electrones de otras especies, localizado en el $[S^+]$. Se encuentra del lado contrario al $[I^-]$. Verde, zona de la molécula que se encuentra completos en su configuración. Todos los calculos fueron obtenidos al nivel de teoría B3LYP/STO-3G.

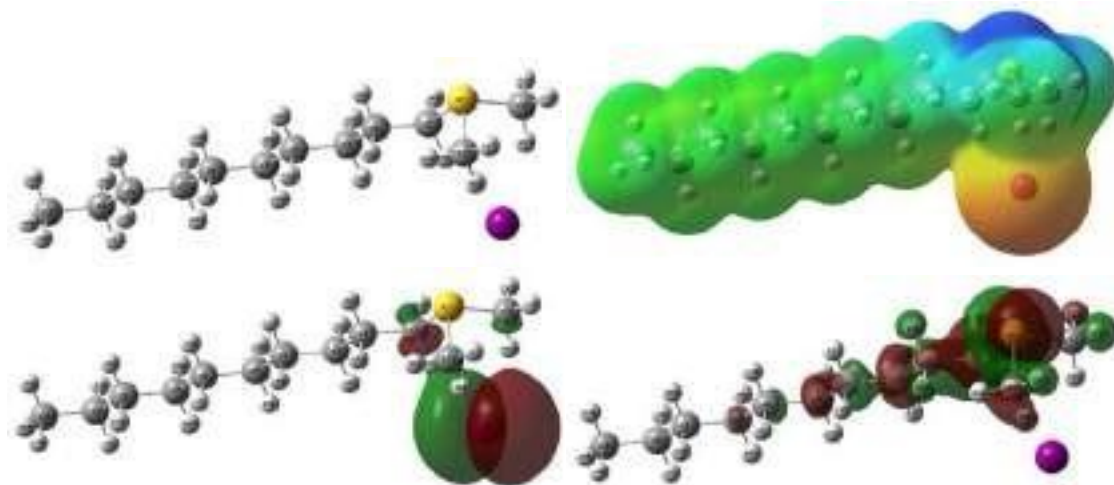


Figura 2. a) Optimización geométrica, b) MEP y los orbitales moleculares c) HOMO y d) LUMO del $[Sulf^+I^-]$ en agua a nivel de teoría B3LYP/STO-3G.

Mientras que de acuerdo a la teoría DFT, el orbital molecular ocupado más alto (HOMO) funcionan como donantes de e^- debido a que es el orbital externo ocupado, y se encuentra localizado en $[I^-]$. Mientras que el orbital molecular desocupado más bajo (LUMO) funciona como aceptante de e^- al ser el orbital interno vacío, localizado en el catión, específicamente, donde se encuentra el $[S^+]$ y grupos metil como se observa en la Figura 3 c) y d) [21].

Como se observó, el $[Sulf^+I^-]$ presenta dos sitios reactivos con los que interactua fuertemente con la superficie metálica que se encuentran localizados en el anión y en el azufre del catión, respaldando las EI obtenidas mediante pruebas electroquímicas.

3.CONCLUSIONES

Los cálculos teóricos respaldaron las altas EI del $[Sulf^+I^-]$ obtenidas mediante las pruebas electroquímicas. Apartir de la distribución de carga y los orbitales moleculares, se sugiere que la carga negativa y la capacidad de donar electrones (LUMO) se ubicaron en el anión $[I^-]$, mientras

que la carga positiva y la capacidad de aceptar electrones (HOMO) estaba ubicado en el $[S^+]$ del grupo de sulfonio.

4. AGRADECIMIENTOS

Víctor Díaz-Jiménez y Giselle Gómez-Sánchez agradecen a CONACYT por la beca otorgada para realizar estudios de posgrado. Paulina Arellanes-Lozada y Octavio Olivares- Xometl agradecen a CONACYT-México y BUAP-VIEP (CA 256).

5. REFERENCIAS

- [1] CAPP, Best Management Practices Mitigation of Internal Corrosion in Oil Effluent Pipeline, in, Canadian Association of Petroleum Producers, Canada, 2013.
- [2] C.I. Ossai, Advances in Asset Management Techniques: An Overview of Corrosion Mechanisms and Mitigation Strategies for Oil and Gas Pipelines, ISRN Corrosion, 2012 (2012) 1-10.
- [3] B.N. Popov, Corrosion Engineering: Principles and Solved Problems, 1 ed., Elsevier Ltd, USA, 2015.
- [4] R. Heidersbach, Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production, 1 ed., John Wiley & Sons, Inc, USA, 2011.
- [5] P. Schweitzer, Fundamentals of Corrosion - Mechanism, Causes and Preventive Methods, 1 ed., Taylor & Francis Group, USA, 2010.
- [6] V.S. Sastri, E. Ghali, M. Elboujdaini, Corrosion Prevention and Protection Practical Solutions, 1 ed., John Wiley & Sons Ltd., UK, 2007.
- [7] G.C. Dariva, F.A. Galio, Corrosion Inhibitors – Principles, Mechanisms and Applications, in: Dev. Corros. Prot., 2014.
- [8] E. Kowsari, M. Payami, R. Amini, B. Ramezanzadeh, M. Javanbakht, Task-specific ionic liquid as a new green inhibitor of mild steel corrosion, Appl. Surf. Sci., 289 (2014) 478-486.
- [9] B. Kirchner, Ionic Liquids, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, Germany, 2001.
- [10] ASTM G1-03-(2011), Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2011.

- [11] ASTM G59-97-(2002), Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2002.
- [12] ASTM G3-89-(1999), Conventions Applicable to Electrochemical Measurements in Corrosion Testing, in, ASTM International, West Conshohocken, PA, 1999.
- [13] K. Zhang, W. Yang, B. Xu, Y. Liu, X. Yin, Y. Chen, Corrosion inhibition of mild steel by bromide-substituted imidazoline in hydrochloric acid, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*, 57 (2015) 167-174.
- [14] E. Kamali-Ardakani, E. Kowsari, A. Ehsani, Imidazolium-derived polymeric ionic liquid as a green inhibitor for corrosion inhibition of mild steel in 1.0 M HCl: Experimental and computational study, *Colloids Surf., A*, 586 (2020).
- [15] X. Wang, H. Yang, F. Wang, An investigation of benzimidazole derivative as corrosion inhibitor for mild steel in different concentration HCl solutions, *Corros. Sci.*, 53 (2011) 113-121.
- [16] J.R. Davis, *Corrosion: Understanding the basics*, 1 ed., ASM International, 2000.
- [17] R.W. Revie, H.H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control - An introduction to Corrosion Science and Engineering*, 4 ed., John Wiley & Sons, Inc., USA, 2008.
- [18] C.K. Gupta, T.K. Mukherjee, *Hydrometallurgy in Extraction Processes*, Routledge, New York, USA, 2019.
- [19] J. Daintith, *The Facts on File Dictionary of Chemistry*, Aylesbury, United Kingdom, 2005.
- [20] M. Znini, A. Ansari, J. Costa, O. Senhaji, J. Paolini, L. Majidi, Experimental, Quantum Chemical and Molecular Dynamic Simulations Studies on the Corrosion Inhibition of C38 Steel in 1M HCl by Anethum graveolens Essential Oil, *Anal. Bioanal. Electrochem.*, 11 (2019) 1426-1451.
- [21] J. Haque, V. Srivastava, C. Verma, H. Lgaz, R. Salghi, M.A. Quraishi, N-Methyl-N,N,N-trioctylammonium chloride as a novel and green corrosion inhibitor for mild steel in an acid chloride medium: electrochemical, DFT and MD studies, *New Journal of Chemistry*, 41 (2017) 13647-13662.

CORROSIÓN LOCALIZADA DE ACEROS INOXIDABLES MARTENSÍTICOS Y SEMIAUSTENÍTICOS

O. Samaniego Gámez, J. Escobedo Martínez, C. Gaona Tiburcio, M. Lara Banda, J. Jaquez M., J. Cabral M., F. Estupiñán L., F. Almeraya Calderón*

¹Univesidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

E-mail: falmeraya.uanl.ciia@gmail.com

RESUMEN

Los materiales aeronáuticos como el acero inoxidable se utilizan en varios componentes y comúnmente están expuestos a diferentes atmósferas, como la industrial y la marina. Según la fase principal, los aceros inoxidables PH se agrupan en tres clases principales: austenítico (γ), semiaustenítico (γ y δ) y martensítico (α'). La composición química es la principal razón para la obtención de excelentes propiedades y la microestructura final del PHSS. En este trabajo se pasivaron los aceros inoxidables endurecibles por precipitación grado martensítico y semi-austenítico (CUSTOM450 y AM350) en baños de ácido cítrico y nítrico a 49 y 70 °C por 50 y 75 min, sumergidos en soluciones de NaCl al 5% y H₂SO₄ al 1%, aplicando polarización potenciodinámica (PP) y Ruido Electroquímico (RE). El análisis microestructural se realizó mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y microscopía óptica (OM).

Palabras Clave: CUSTOM450, AM350, Pasivado, Polarización Potenciodinámica, Ruido Electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

El deterioro por corrosión de los materiales en la industria aeronáutica es un problema importante que afecta a aspectos económicos, de seguridad y logísticos. Los métodos de protección contra la corrosión buscan ser amigables con el medio ambiente debido a las exigencias del sector aeronáutico. El tratamiento de pasivación es un método de protección comúnmente utilizado en aceros inoxidable (SS) para aumentar su resistencia a la corrosión. El acero inoxidable se presenta en diferentes grados y acabados de superficie, dependiendo del uso que se le dé. Las aleaciones de acero inoxidable tienen una larga historia de uso en la industria aeroespacial, marina, laboratorios, la producción y la industria de maquinaria. Los aceros inoxidables tienen alta resistencia y dureza. Pueden usarse en temperaturas extremas y pueden ser mecanizados en cualquier forma. Estas características proporcionan una versatilidad excepcional en las aplicaciones más exigentes [1]. Las altas resistencias a la corrosión y a la temperatura que se encuentran en el acero inoxidable lo hacen adecuado para una amplia gama de piezas aeroespaciales, incluyendo actuadores, sujetadores, componentes de trenes de aterrizaje, válvulas, ejes, fijaciones equipamientos y engranes. El pasivado es un tratamiento superficial que se realiza con productos químicos a los aceros inoxidables para renovar la capa pasiva que es la que protege al acero de la corrosión. Esta capa es diferente en cada grado de acero inoxidable, hay grados con capa pasiva más resistente que la de otros y por lo tanto la resistencia a la corrosión en general del acero inoxidable depende de la integridad de la capa pasiva [2].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Materiales

Los materiales utilizados en este trabajo fueron los aceros CUSTOM 450 y AM350 con la composición química descrita en Tabla I. Las muestras utilizadas de acero inoxidable fueron preparadas con base en la norma ASTM E3-11 (2017) [3]. Las diversas aleaciones se prepararon con papel de lija de SiC de grado 400, 600 y 800, seguido de una limpieza ultrasónica en etanol (C_2H_5OH) y agua desionizada durante 10 minutos para cada muestra.

Tabla I. Composición química de los aceros inoxidable CUSTOM450 y AM350

<i>Elementos</i>	<i>Aceros Inoxidables</i>	
	CUSTOM450	AM350
<i>Cr</i>	14.0–16.0	16.0–17.0
<i>Ni</i>	5.0–7.0	4.0–5.0
<i>Mo</i>	0.50–1.0	2.50–3.25
<i>Mn</i>	1	0.50–1.25
<i>Cu</i>	1.25–1.75	-
<i>Ti</i>	0.90–1.40	-
<i>Nb</i>	0.5–0.75	-
<i>N</i>	≤0.1	0.07–0.13
<i>Si</i>	1	≤0.50
<i>S</i>	0.03	0.03
<i>C</i>	≤0.05	0.07–0.11
<i>Fe</i>	Balance	Balance

2.1.1. *Proceso de Pasivación*

El proceso de pasivación se llevó a cabo bajo la norma ASTM A967-17 [4]. Gaydós et al. [5] informaron que los tratamientos prolongados de pasivación dieron una mejor protección contra la corrosión para una serie de aceros inoxidables. El tratamiento de pasivación constó de las siguientes etapas:

1. Pretratamiento: desengrasado y decapado en una solución de HCl al 50% en peso (grado analítico reactivos (J.T. Baker, Nuevo León, México) durante 5 s a 25 °C y enjuagados en agua destilada [6]).
2. Las diferentes combinaciones de baños de ácido cítrico y nítrico disponibles para la prueba eran muchos, por lo que se realizó un diseño de 3 factores y 2 niveles del experimento 5 (DoE) para determinar la concentración óptima de ácido cítrico y nítrico. La temperatura de la solución y el tiempo de pasivación.
3. Tratamiento de pasivación: dos baños de pasivación de ácido nítrico (20%v) y ácido cítrico (55%v) se utilizaron soluciones. Se mantuvo una temperatura constante de 49 y 70

°C a través del proceso de pasivación. Las muestras se sumergieron en las soluciones de 50 y 75 min.

4. Tratamiento final: Aclarado en agua destilada.

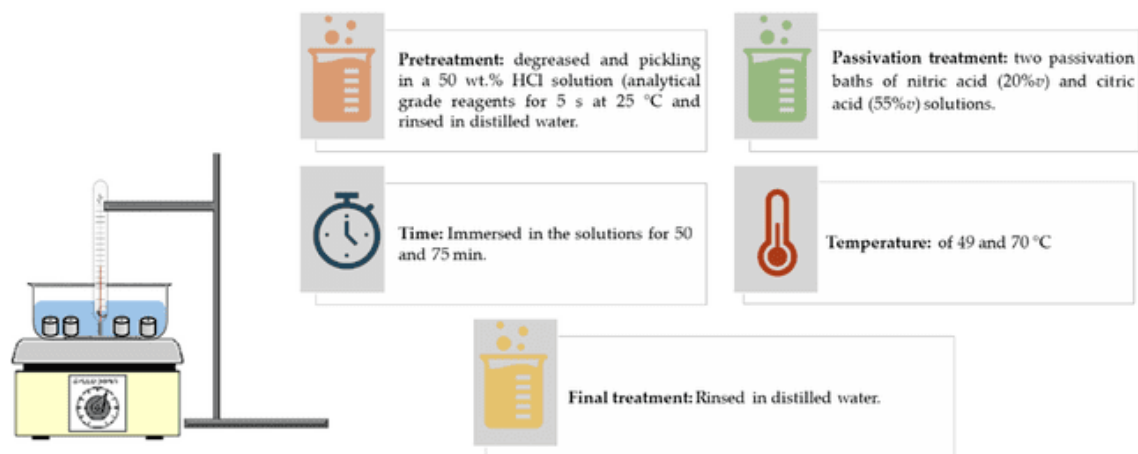


Figura 1. Diagrama de proceso de pasivación.

2.1.2. Análisis microestructural

Se utilizó microscopía óptica (OM, Olympus, Hamburgo, Alemania) para determinar la microestructura de PHSS; mientras que las micrografías fueron tomadas por microscopía electrónica de barrido (SEM, JEOL-JSM-5610LV, Tokio, Japón) utilizando un detector de electrones secundarios (SE) a 500×, operando a 20 kV, WD = 14 mm.

2.1.3. Pruebas electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se realizaron a temperatura ambiente utilizando una interfaz electroquímica mod. 1287A y Analizador de Impedancia mod. 1260 Solartron (Bognor Regis, Reino Unido) Electrolitos de 5 % NaCl y 1% de H₂SO₄ en peso. Se utilizaron soluciones de % H₂SO₄ con el último reactivo utilizado para simular condiciones de lluvia ácida aplicando polarización potenciodinámica (PP) y Ruido Electroquímico (RE).

3. RESULTADOS

3.1. Análisis microestructural

Las técnicas OM y SEM para estudiar las microestructuras de las muestras se realizaron en condiciones iniciales.

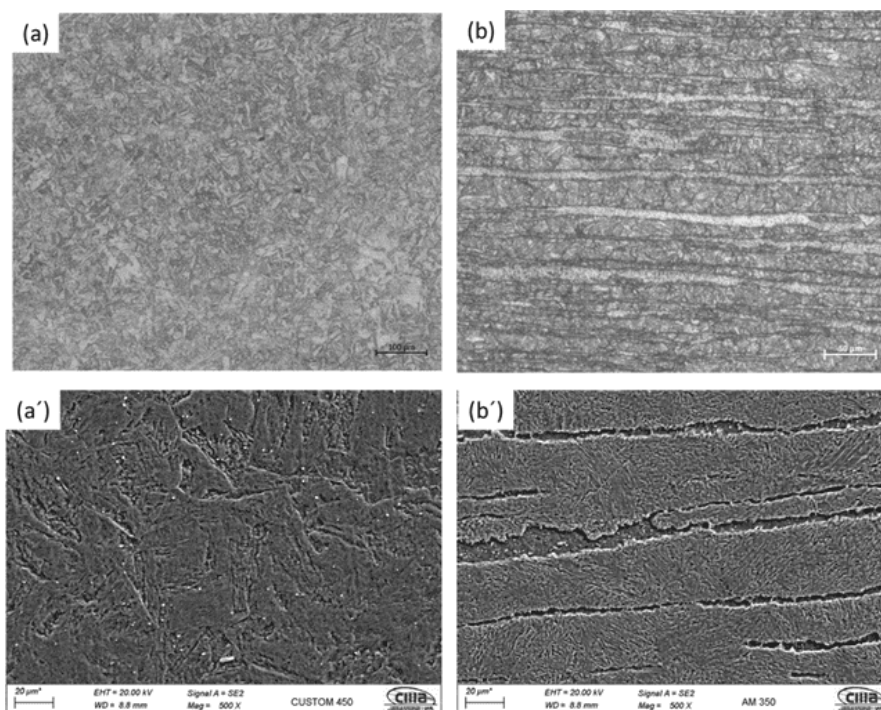


Figura 2. Microestructura de aceros inoxidable martensíticos y semi-austeníticos (condiciones iniciales) (a,b) OM; (a',b') SEM-SE

El análisis SEM corrobora la presencia de austenita (γ) en los aceros semiausteníticos es una fase termodinámicamente estable, donde un tratamiento de envejecimiento puede transformar esta fase. Asimismo, se encontraron elementos de aleación que indican la presencia de la fase delta ferrita (δ). Los aceros inoxidable martensíticos muestran un mayor contenido de carbono que la mayoría de los semiausteníticos. Esto reduce la resistencia a la corrosión, pero aumenta las propiedades mecánicas como la tenacidad y aumenta la susceptibilidad a la precipitación de carburo de cromo en los límites de grano [7].

3.2. Análisis Electroquímico

3.2.1. Polarización Potenciodinámica

Para el empleo de este tipo de caracterización electroquímica se empleó la extrapolación de Tafel [8] de la PP para determinar la densidad de corriente de corrosión, la i_{corr} ($\mu\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$), la corrosión potencial, la E_{corr} (V) y la tasa de corrosión. Se determinó que un rango de ± 300 mV en E_{corr} estaba en la sección lineal de al menos una década de corriente. En la Figura N se muestra la PP obtenido para el PHSS martensítico y semiaustenítico pasivado en baños de ácido a 49 y 70 °C durante 50 y 75 min e inmersos en NaCl al 5% y en la Figura 3 se muestra la PP de las muestras inmersas en el medio de H_2SO_4 al 1%.

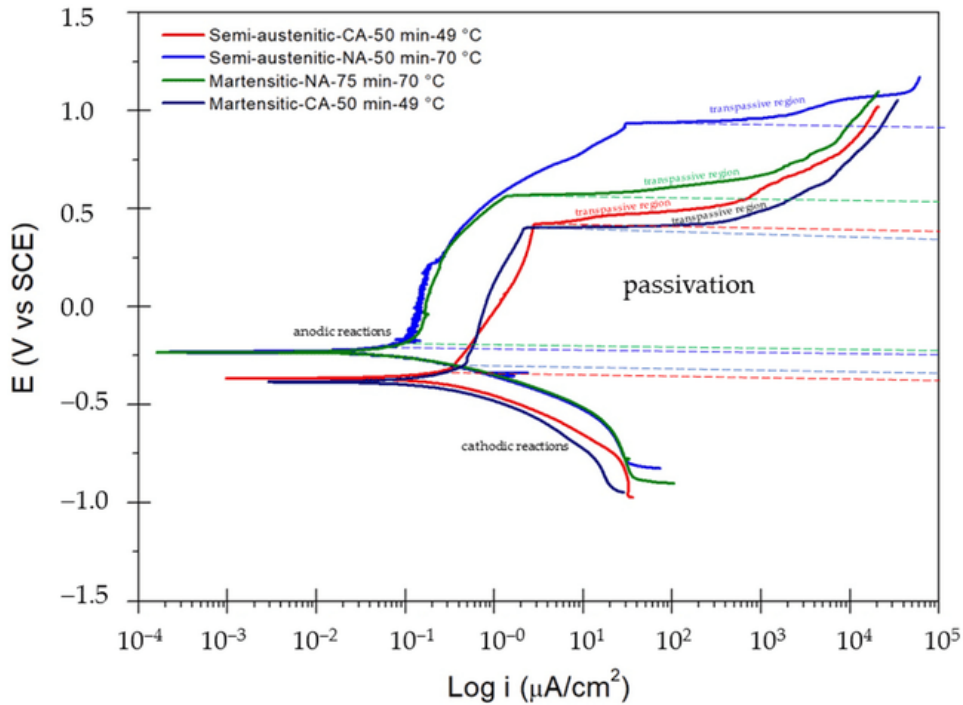


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica de los aceros inoxidable CUSTOM450 y AM350 pasivados, sumergidos en NaCl al 5%

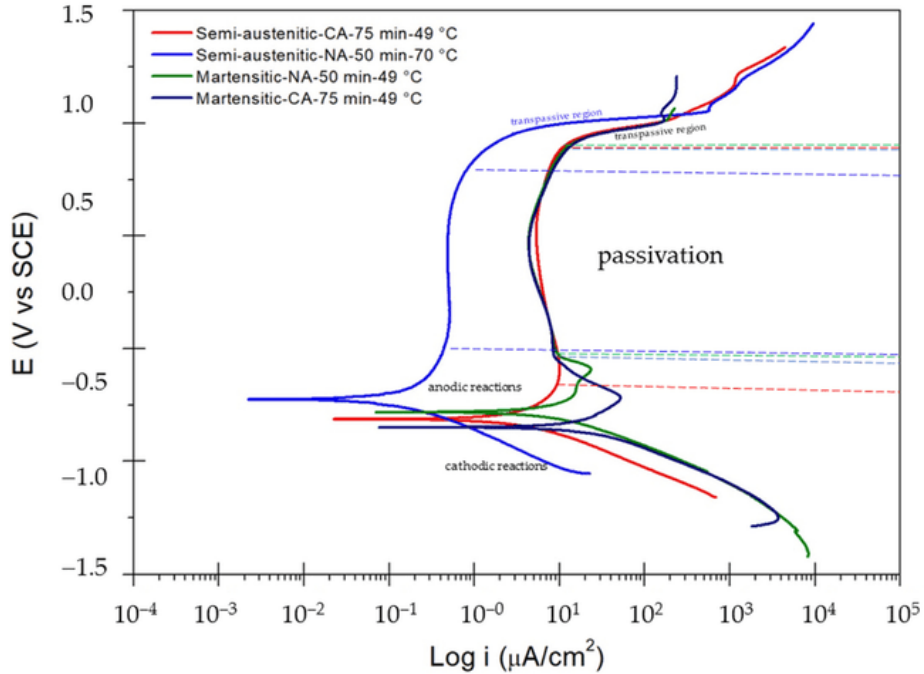


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámica de los aceros inoxidable CUSTOM450 y AM350 pasivados, sumergidos en H₂SO₄ al 1%

Los resultados para PHSS sumergido en solución de NaCl muestran que el valor de E_{corr} activo (-0.384 V) se registró para el Martensítico-CA-50 min-49 °C, mientras que el Semi-austenítico-NA-50 min-70 °C y el Martensítico -NA-75 min-70 °C las muestras tienen la E_{corr} más alta (ambas $-0,234$ V). Los potenciales de picadura (E_{pitt}) tienen valores desde 0.401 hasta 0.934 V. El semiaustenítico-NA-50 min-70 °C mostró el mejor comportamiento del tratamiento de pasivación con ácido nítrico, lo que fue corroborado por la menor velocidad de corrosión (2.55×10^{-4} mm/año) obtenido. La pasivación (rango de $0,638$ a $1,119$ V) mostró solo una tendencia en los aceros PHSS ya que no estaba completamente definida.

Tabla II. Parámetros obtenidos por polarización potenciodinámica de los aceros inoxidable CUSTOM450 y AM350 pasivados, sumergidos en NaCl al 5t%

Muestras	E_{corr}	E_{pitt}	i_{corr}	i_{pass}	Range	CR
	(Volts)	(Volts)	($\mu A \cdot cm^{-2}$)	($\mu A \cdot cm^{-2}$)	Passive (Volts)	(mm/yr)
Semi-austenitic-CA-50 min-49 °C	-0.365	0.422	7.82×10^{-1}	0.352	0.736	1.26×10^{-3}
Semi-austenitic-NA-50 min-70 °C	-0.234	0.934	1.58×10^{-1}	0.082	1.119	2.55×10^{-4}
Martensitic-NA-75 min-70 °C	-0.234	0.565	1.37×10^{-1}	0.119	0.74	2.25×10^{-4}
Martensitic-CA-50 min-49 °C	-0.384	0.401	3.44×10^{-1}	0.48	0.688	5.65×10^{-3}

Tabla III. Curvas de polarización potenciodinámica de los aceros inoxidable CUSTOM450 y AM350 pasivados, sumergidos en H₂SO₄ al 1 %

Muestras	E_{corr}	E_{pitt}	i_{corr}	i_{pass}	Range	CR (mm/yr)
	(Volts)	(Volts)	($\mu A \cdot cm^{-2}$)	($\mu A \cdot cm^{-2}$)	passive (Volts)	
Semi-austenitic-CA-75 min-49 °C	-0.314	0.875	0.7×10^{-1}	9.837	1.055	1.13×10^{-2}
Semi-austenitic-NA-50 min-70 °C	-0.226	0.766	2.24×10^{-1}	0.506	0.692	3.62×10^{-4}
Martensitic-NA-50 min-49 °C	-0.282	0.898	2.25×10^{-1}	8.529	0.899	3.69×10^{-2}
Martensitic-CA-75 min-49 °C	-0.349	0.857	5.37×10^{-1}	8.193	0.88	8.82×10^{-2}

3.2.2 Análisis de ruido electroquímico

En las pruebas de ruido electroquímico se puede apreciar el comportamiento de CUSTOM450-CA-50 min-49 °C, que en estas condiciones muestra las mayores fluctuaciones de amplitud. Este comportamiento puede estar relacionado con la mayor cinética de corrosión de la capa pasiva en esta condición y el valor máximo es $2,5 \times 10^{-5} A/cm^2$. En cambio, las muestras del

acero inoxidable AM350-CA-50min-49 °C y AM350-NA-50min-70 °C presentaron el valor de amplitud más bajo de aproximadamente $\times 10^{-7}$ A/cm². Este resultado puede estar relacionado con su resistencia a la corrosión en NaCl. El acero pasivado AM350 es más resistente a la corrosión que el acero pasivado CUSTOM 450 cuando estos aceros están expuestos en NaCl.

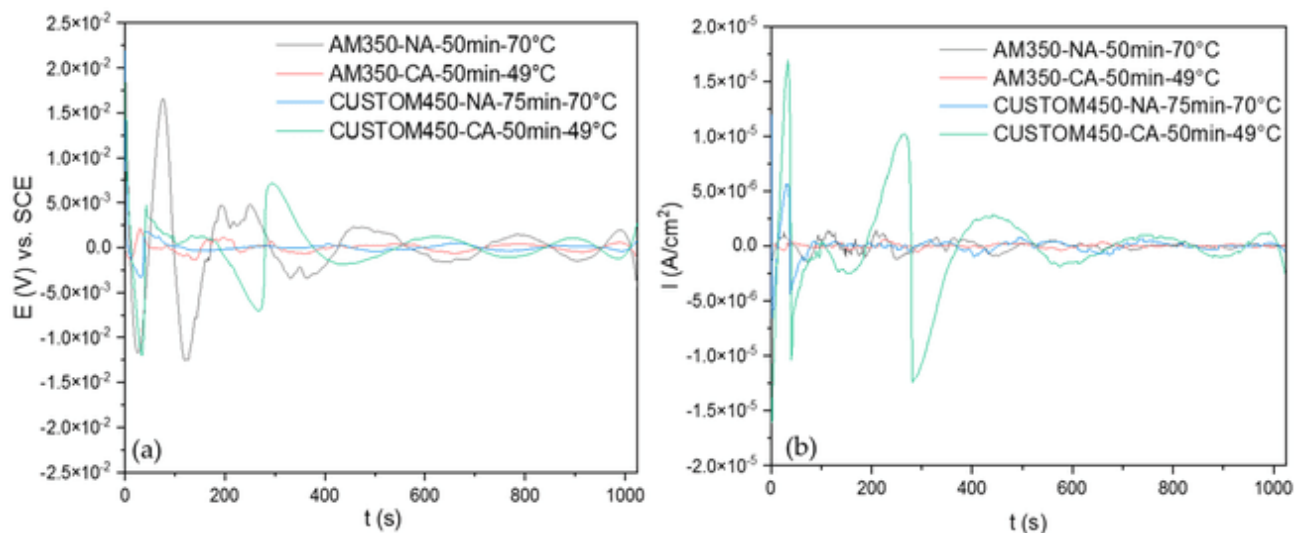


Figura 5. Series de tiempo de ruido electroquímico de los aceros inoxidables sumergidos en el NaCl al 5 % (a) con respecto al potencial (b) con respecto a la corriente

1404

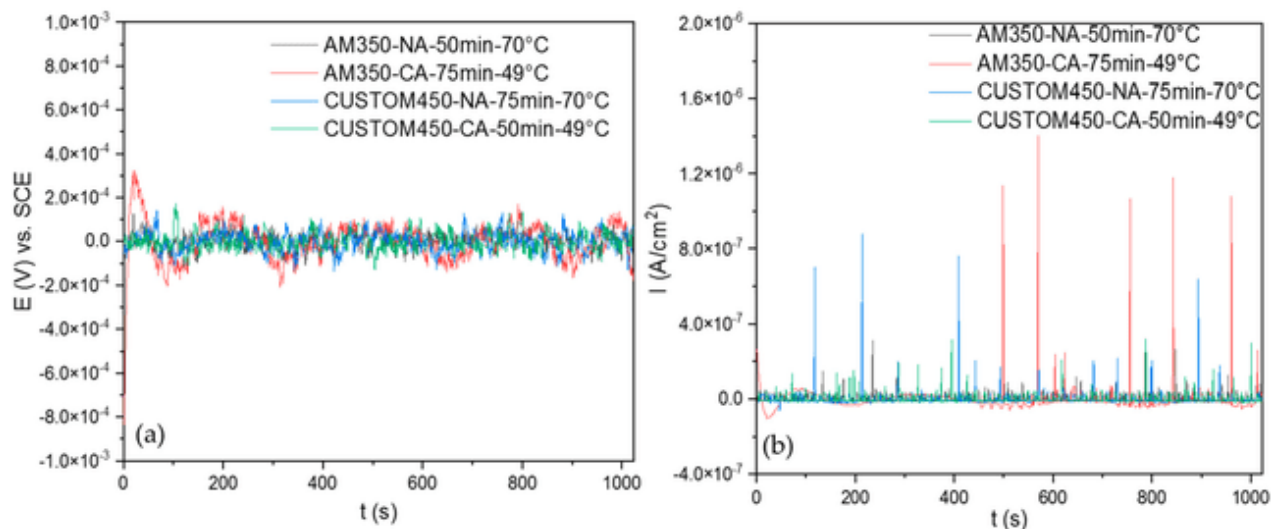


Figura 6. Series de tiempo de ruido electroquímico de los aceros inoxidables sumergidos en H₂SO₄ al 1% (a) con respecto al potencial (b) con respecto a la corriente

La figura anterior muestra la serie de tiempo de EPN cuando los aceros pasivados están expuestos a H₂SO₄. El intercambio iónico es de bajo orden ($\times 10^{-5}$ V). La amplitud de fluctuación baja está relacionada con una generación de capas pasivas creadas por el electrolito H₂SO₄. Como se puede observar, todas las muestras presentaron el mismo comportamiento. La Figura 6b muestra la serie de tiempo de EPN donde la muestra anodizada en ácido cítrico AM350-CA-75min-49 °C presenta los transitorios de corriente más altos de 1.5×10^{-6} A/cm². Por su parte, CUSTOM450-NA-75min-70 °C presentó transitorios de 8×10^{-7} A/cm², relacionados con procesos localizados, pero se dan por ruptura y regeneración de la capa pasiva. Los resultados muestran que AM350-CA-75min-49 °C pasivado y CUSTOM450-CA-50min-49 °C pasivado son más susceptibles a la corrosión por picaduras.

3.2.3 Análisis estadístico

En la ecuación 1 se presenta la resistencia del ruido que se realizó mediante la razón de la desviación estándar del ruido en potencial (σ_v) sobre la desviación estándar en corriente (σ_i).

$$Rn = \frac{\sigma_v}{\sigma_i} \quad (1)$$

1405

La velocidad corriente (i_{corr}) se puede determinar desde los datos de R_n , con la ecuación de Stern-Geary (ecuación 2), sin embargo, este dato se obtuvo desde el potencióstato GillAC de ACM Instruments.

$$i_{corr} = \frac{B}{Rn} \quad (2)$$

El índice de localización, el cual es un parámetro que evalúa el tipo de corrosión que se presenta, se calculó a través de la razón de la desviación estándar en corriente (σ_i) y la raíz media cuadrática de la corriente (I_{rms}).

$$IL = \frac{\sigma_i}{I_{rms}}$$

3)

Para determinar el tipo de corrosión, se utilizó el intervalo de valores de IL mostrado en la Tabla IV [9].

Tabla IV. Intervalo de valores de IL

IL	Tipo de corrosión
0.1-1	Localizada
0.01-0.1	Mixta
0.001-0.01	Generalizada

Tabla V. Parámetros estadísticos por índice de localización y Sesgo

Soluciones	Muestras	Rn (ohm)	LI	Tipo de Corrosión	Sesgo	Tipo de Corrosión
NaCl	AM350-NA-50min-70 °C	8737	0.009	Uniforme	-0.23	Uniforme
	AM350-CA-50min-49 °C	3047	0.003	Uniforme	0.14	Uniforme
H ₂ SO ₄	CUSTOM450-NA-75min-70 °C	689	0.028	Mixta	0.21	Uniforme
	CUSTOM 450-CA-50min-49 °C	884	0.005	Uniforme	2	Localizada
	AM350-NA-50min-70 °C	1571	0.2	Localizada	1.7	Localizada
	AM350-CA-75min-49 °C	1055	0.04	Mixta	2.4	Localizada
	CUSTOM 450-CA-75min-49 °C	849	0.07	Mixta	1.78	Localizada
	CUSTOM 450-NA-50min-49 °C	1478	0.16	Localizada	2.7	Localizada

1406

El análisis estadístico mostró que la corrosión mixta es predominante en ambos electrolitos. Solo los sistemas AM350-NA-50min-70 °C y CUSTOM450-NA-50min-49 °C mostraron corrosión localizada cuando se expusieron al ácido sulfúrico, lo que puede estar relacionado con una capa no uniforme. Sin embargo, cuando los aceros en condiciones de pasivación se exponen a NaCl, solo CUSTOM450-NA-75min-70 °C mostró corrosión mixta, corrosión, y las otras muestras presentaron corrosión uniforme. Los valores del Sesgo muestran que los procesos localizados son predominantes en los sistemas de corrosión debido a la generación de capas pasivas [10-13].

4. CONCLUSIONES

- La caracterización OM-SEM indicó que el PHSS martensítico presentaba una microestructura con una fase martensítica (α') y un PHSS semiaustenítico que contenía una microestructura de fases austenita (γ) y delta (δ) ferrita, respectivamente. Con base en los valores obtenidos de PREN, el PHSS semiaustenítico (25.37) presentó una mayor resistencia a la corrosión que el PHSS martensítico (17.26).
- Los resultados de la polarización potenciodinámica indicaron que los aceros martensíticos y semiausteníticos pasivados en ácido nítrico mostraron valores más bajos de resistencia a la corrosión (del orden de $\times 10^{-4}$ mm/año).
- La pasivación con ácido nítrico hizo que la superficie fuera susceptible a la corrosión localizada. Las curvas de polarización potenciodinámica para PHSS sumergido en solución de NaCl al 5% en peso indicaron que la pasivación mostró una tendencia ya que no está completamente definida.
- Después de la evaluación por Ruido Electroquímico, independientemente del método utilizado, es decir, el dominio del tiempo (análisis estadístico) y el dominio de la frecuencia (densidad espectral de potencia, PSD), las muestras de PHSS pasivadas en ácido cítrico mostraron una menor resistencia a la corrosión.
- Las muestras pasivadas a 70 °C son las que presentaron mejores resultados independientemente del acero, la solución pasivante y el tiempo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores Agradecen a la Universidad Autonoma de Nuevo león, por las facilidades otorgadas para llevar a cabo esta investigación, así como al proyecto de Ciencia Básica del Conacyt No. A1-S-8882 y el cuerpo académico UANL-CA-31615TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

6. REFERENCIAS

[1] R. Ferrer, «Evolución de los materiales aeronáuticos,» 22 Abril 2019. [En línea]. Available:

<https://aertecsolutions.com/2019/04/22/evolucion-de-los-materiales-aeronauticos/>.

[2] C. S. Fernández, «Corrosión galvánica,» 2015. [En línea]. Available: <https://www.patologiasconstruccion.net/2016/03/corrosion-galvanica/>.

[3] ASTM E3-95; Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1995

[4] ASTM A967-17; Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1999.

[5] Gaydos, S.P. Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. *Plat. Surf. Finish.* 2003, 90, 20–25.

[6] ASTM A380-17; Standard Practice for Cleaning, Descaling and Passivation of Stainless-Steel Parts, Equipment, and Systems. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1999.

[7] Fakić, B.; Čubela, D. Review of the Development of Research in the Design of Semi Austenitic Stainless Steel 17-7PH. In *Proceedings of the 17th International Research/Expert Conference "Trends in the Development of Machinery and Associated Technology" TMT 2013, Istanbul, Turkey, 10–11 September 2013*; pp. 113–116.

[8] Tafel, J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Z. Phys. Chem.* 1905, 50, 641–712. [9] R. R. Boyer, R. D. Briggs, "J. Mater. Eng. Perform", 14, 799, (2017).

[9] C. R.A Cottis, M.A.A Al-Awadhi, H Al-Mazeedi, S Turgoose, Measures for the detection of localized corrosion with electrochemical noise, *Electrochimica Acta*, Volume 46, Issues 24–25, 2001, Pages 3665-3674,ISSN 0013-4686,

[10] Monticelli, C. Evaluation of corrosion inhibitors by electrochemical noise analysis. *J. Electrochem. Soc.*

[11] Samaniego-Gómez, O.; Almeraya-Calderón, F.; Chacón-Nava, J.; Maldonado-Bandala, E.; Nieves-Mendoza, D.; Flores-De los Rios, J.P.; Jáquez-Muñoz, J.M.; Delgado, A.D.; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion Behavior of Passivated CUSTOM450 and AM350 Stainless Steels For Aeronautical Applications. *Metals* 2022, 12, 666. <https://doi.org/10.3390/met12040666>

- [12] Almeraya-Calderón, F.; Samaniego-Gómez, O.; Maldonado-Bandala, E.; Nieves-Mendoza, D.; Olguín-Coca, J.; Jáquez-Muñoz, J.M.; Cabral-Miramontes, J.; Flores-De los Rios, J.P.; Bautista-Margulis, R.G.; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion Behavior of Passivated Martensitic and Semi-Austenitic Precipitation Hardening Stainless Steel. *Metals* 2022, 12, 1033. <https://doi.org/10.3390/met12061033>
- [13] B.S. Martinez Aparicio, C. Gaona Tiburcioa, D.Martinez Bastidasb, M. Lara. Bandaa, O. Samaniego Gómez a. and F. Almeraya Calderon Electrochemical Evaluation of 15-5PH Stainless Steel Passivated in Citric Acid. *ECS Transactions*, 106 (1) 223-228 (2022) 10.1149/10601.0223ecst

EFECTO DE LA PRESIÓN HIDROSTÁTICA EN LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN UN MEDIO MARINO SIMULADO DE AGUAS PROFUNDAS

E. López-Baltazar, R. González Parra, A. Covelo Villar, A. Barba Pingarrón, M. A. Hernández Gallegos

CENISA, Depto. de Ingeniería de Diseño y Manufactura, DIMEI. Facultad de Ingeniería, UNAM.
Av. Universidad 3000, Delegación Coyoacán, C.P. 04510, Ciudad de México.

E-mail: enriquelopezb.z1959@comunidad.unam.mx

RESUMEN

El fenómeno de corrosión en metales y aleaciones en el medio marino se ha estudiado durante los últimos cien años en diversas partes del mundo, encontrándose resultados que en algunos casos son coincidentes y en otros no, debido principalmente a las diferencias entre las condiciones experimentales en que se llevan a cabo y a los efectos locales del sitio de estudio. Por otro lado, resulta muy costoso efectuar estas investigaciones *in situ* y aún hacerlas en condiciones de laboratorio por las dificultades técnicas del equipo de alta presión y de los arreglos de electrodos en la celda electroquímica, lo cual explica lo escaso de la literatura existente sobre este tema. Las variables más importantes que influyen en la velocidad de corrosión del acero en aguas profundas son la presión hidrostática, la temperatura y la concentración de oxígeno disuelto.

En esta investigación se estudia el comportamiento electroquímico del acero API 5L X52 en un equipo experimental de alta presión en un intervalo de presiones de 0.10 MPa hasta 20.68 MPa y de temperaturas entre 26.41 °C y 3.97 °C, que son las condiciones del agua de mar en el Golfo de México desde el nivel superficial hasta una profundidad de 2108 m. Para ello se utilizan las técnicas de gravimetría, ruido y espectroscopía de impedancia electroquímica en una celda de tres electrodos. Se observó que la velocidad de corrosión del acero API 5L X52 es más alta a presión atmosférica y disminuye conforme aumenta la presión hidrostática con la profundidad, ya que la densidad de corriente disminuye a medida que se incrementa la presión de operación.

Palabras Clave: Presión hidrostática, corrosión, acero API X52, mar profundo.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos cien años, se han hecho en el mundo diversos estudios sobre el efecto que tiene el agua de mar en la corrosión de los metales a diferentes profundidades. La complejidad del agua de mar en conjunto con diversos factores como la presión hidrostática, composición química, velocidad del agua, temperatura, contenido de oxígeno disuelto, salinidad y vida microbológica, han dificultado la obtención de resultados concluyentes hasta ahora y ello también explica la escasa literatura sobre estas investigaciones que por su naturaleza demandan gran cantidad de recursos tecnológicos. Aunado a lo anterior, las condiciones de alta presión dificultan el estudio de los fenómenos de corrosión [1] *in situ*.

Algunos estudios como el reportado por R. Venkatesan et al., [2], han concluido que la velocidad de corrosión de los aceros al carbono en pruebas de 68 días en el Océano Índico es hasta cuatro veces mayor en aguas superficiales comparado con el obtenido en aguas del mar profundo], lo cual coincide con los resultados obtenidos por W. L. Wheatfall [3] quien reportó que el acero al carbono fue corroído más uniformemente en el mar profundo que en aguas superficiales, mientras que otros autores como Sawant [4] estudió la corrosión en aceros al carbono en el mar de Arabia y Bahía de Bengala a profundidades de entre 1000 m a 2900 m por un año y reportó que la velocidad de corrosión a 2900 m de profundidad es menor que a 1000 m; por lo anterior, concluyó que la corrosión del acero al carbono en aguas someras es más rápida que en aguas profundas. Varios estudios efectuados en la corrosión de metales y aleaciones en el medio ambiente del mar profundo son confidenciales por ser efectuados en los círculos de defensa de algunos países, por lo cual la literatura disponible de este tópico es escasa y es difícil la comparación de los resultados porque son influenciados por las condiciones experimentales y efectos locales [5].

No obstante que varios estudios de investigadores anteriores han evaluado la influencia de la presión hidrostática en el comportamiento de la corrosión de diversos materiales metálicos como aceros al carbono, aceros inoxidables, cobre, aluminio, entre otros, así como de tuberías de acero que se utilizan en la red de ductos submarinos en operación que transportan hidrocarburos, tales como el acero X65, X70 y X80, casi no existe literatura publicada que se enfoque al estudio del comportamiento del acero X52, el cual tiene amplias aplicaciones en el mar profundo. Además,

estudios previos se han visto limitados a una presión hidrostática relativamente baja, que corresponde a profundidades del mar menores de 2000 m [6].

Por ello, el objetivo de esta investigación es conocer el efecto de la presión hidrostática y de la temperatura en las propiedades mecánicas y electroquímicas del acero API 5L X-52 en un ambiente marino simulado de aguas profundas de hasta 2108 m, para caracterizar el deterioro mecánico en condiciones extremas de degradación metálica.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y preparación de muestras.

En esta investigación, se utilizó acero API 5L X52 obtenido a partir de un tramo de tubería de este material, cuya composición química se muestra en la tabla 1.

Tabla 1. Composición química del acero API 5L X52

C	Mn	Si	P	S	Nb	Ti	Cu	Al	Ni	Mo	Cr
0.055	0.710	0.160	0.015	0.003	0.032	0.004	0.260	0.042	0.017	0.034	0.020

Para la caracterización electroquímica del acero API 5L X52, se determinaron siete condiciones experimentales con base en los datos reportados de presión y temperatura del agua de mar, correspondientes al Golfo de México, mismas que se muestran en la tabla 2.

Tabla 2. Condiciones experimentales.

Condición	Profundidad (m)	Presión (MPa)	Temperatura (°C)
1	0	0.10	26.41
2	351	3.45	11.68
3	703	6.89	6.69
4	1054	10.34	5.32
5	1405	13.78	4.23
6	1757	17.23	3.99
7	2108	20.68	3.97

En la determinación de la velocidad de corrosión por pérdida de peso se utilizaron cupones de acero X52 de 23.8 mm x 18.0 mm x 7.5 mm, cuya superficie se pulió con papel comercial de carburo de silicio grados 120, 240, 320, 400, 500, 600 y 800; al término de esta preparación se lavaron con agua destilada y etanol para posteriormente ser secados con aire caliente. Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos circulares de acero API 5L X52 de 24.5 mm de diámetro, cuya superficie fue tratada con el mismo procedimiento que los cupones de acero X52.

2.2 Celda electroquímica para evaluar velocidad de corrosión

Para evaluar la velocidad de corrosión del acero API 5L X52, se utilizó un equipo experimental consistente de un recipiente cilíndrico de acero inoxidable 316 L de 16 l de capacidad, 180 mm de diámetro interior y 630 mm de longitud, una bomba, agua de mar sintética como electrolito, preparada de acuerdo a la norma ASTM D1141 con un pH de 8.2, electrodos de trabajo de acero API 5L X52, un electrodo auxiliar de platino y un electrodo de referencia de Ag/AgCl, a diferentes presiones y temperaturas. La presión y la temperatura variaron simultáneamente desde 0.10 MPa hasta 20.68 MPa y desde 26.41 °C hasta 3.97 °C respectivamente. La temperatura se ajustó por medio de un baño térmico equipado con termostato y recirculación del líquido refrigerante.

2.3 Gravimetría

Se evaluó la velocidad de corrosión por gravimetría utilizando cupones de acero X52 inmersos en agua de mar sintética como electrolito por un periodo de 20 días para cada condición definida de presión y temperatura. Al término de la exposición se retiraron los cupones, se lavaron con agua destilada para retirar los productos sueltos de corrosión, se introdujeron en una solución preparada de HCl con 3.5 g de hexametilentetramina como inhibidor por 10 minutos para remover los productos de corrosión, posteriormente se lavaron con agua destilada, alcohol etílico y se secaron con aire, de acuerdo a la norma ASTM G1. Con los pesos inicial y final se calculó la velocidad de corrosión en mm/año.

2.4 Espectrometría de impedancia electroquímica

Se estudió la respuesta electroquímica del acero X52 con Espectroscopía de impedancia, utilizando un potenciostato marca Autolab, aplicando una señal de amplitud sinusoidal de 10 mV, con un barrido de frecuencias de 100 kHz a 0.01 Hz con diez puntos por década a potencial de circuito abierto, para cada condición de presión y temperatura por un periodo de 20 días para cada condición.

2.5 Ruido electroquímico

Para este estudio se utilizó un potenciostato Gill AC-ACM, y se efectuaron mediciones de series de tiempo en corriente y potencial, con 4096 puntos a 0.5 s de frecuencia de muestreo en condiciones de potencial de circuito abierto.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la velocidad de corrosión del acero X52 en mm/año por gravimetría, ruido electroquímico y resistencia de polarización. La disolución de trabajo fue agua de mar sintética a diferentes presiones y temperaturas, con variaciones de presión, entre 0.10 MPa hasta 20.68 MPa con una variación de la temperatura entre 26.41 °C hasta 3.97 °C.

Como se muestra en la Fig. 1, la mayor velocidad de corrosión del acero X52 ocurre a presión atmosférica y disminuye conforme aumenta la presión hidrostática, lo cual coincide con lo reportado por R. Venkatesan, W. L. Wheatfall y S. Sawant [2], [3], [4], ya que la densidad de corriente disminuye a medida que se incrementa la presión hidrostática, posiblemente debido a las bajas temperaturas cercanas a 4°C que se registran alrededor de los 2000 m de profundidad, ya que la influencia de la temperatura sobre la velocidad de corrosión del acero hace que cuando la temperatura disminuye, lo hace también la transferencia de carga, de acuerdo a lo reportado por Q. Li [7]. Los datos obtenidos de la velocidad de corrosión por las tres técnicas presentan la misma tendencia con valores similares, por lo que los datos experimentales muestran un alto grado de correlación.

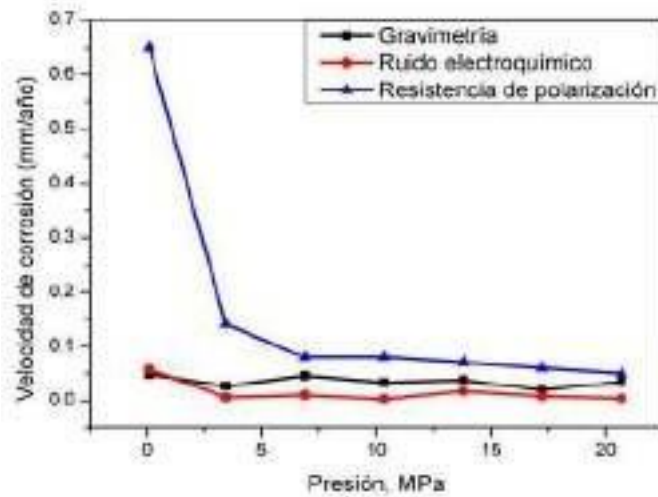


Figura 1. Velocidad de corrosión del acero API 5L X52 por gravimetría, ruido electroquímico y resistencia de polarización en un medio ambiente marino simulado de aguas profundas, a diferentes presiones y temperaturas.

La Figura 2 muestra que el módulo de impedancia aumentó al incrementarse el valor de la presión hidrostática, indicando que la velocidad de corrosión disminuye a medida que aumenta el valor de la presión, tanto a 24 h de inmersión como al final de todo el periodo de inmersión.

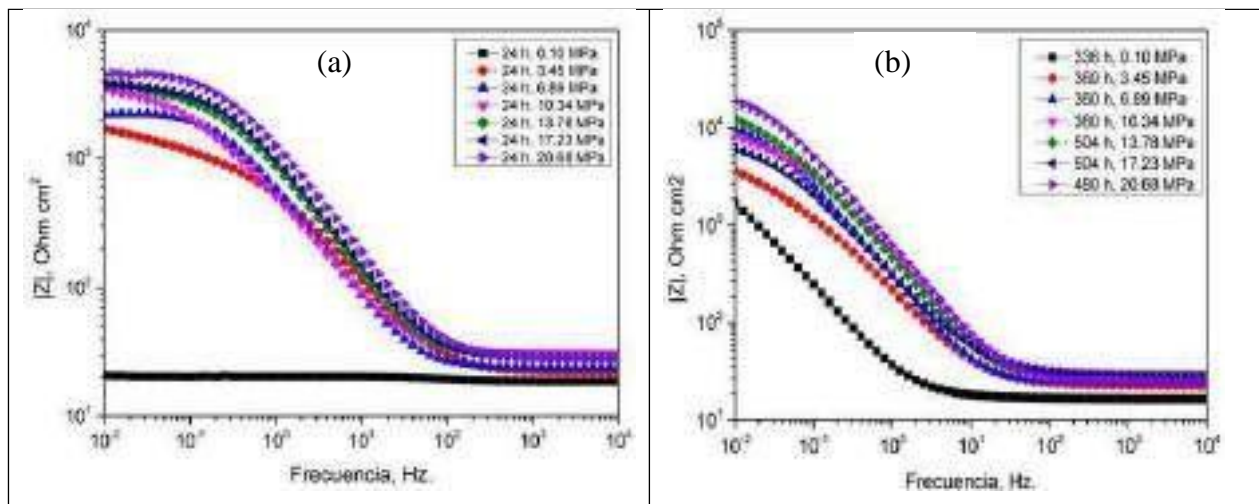


Figura 2. Diagrama de Bode -Módulo de impedancia del acero X52 a 24 h de inmersión (a) y al término del tiempo de inmersión (b), a diferentes valores de presión hidrostática.

En la Figura 3 se presentan los resultados del ángulo de fase del acero X52 en agua de mar sintética a diferentes valores de presión hidrostática. Se observa que todos los sistemas, sin importar la presión utilizada, presenta una constante de tiempo general en todo el intervalo de frecuencias; sin embargo, a muy alta frecuencia ($\approx 10^4$ - 10^2 Hz) se presentó una incipiente constante de tiempo que varió en función de la presión de trabajo. Esta primera constante de tiempo fue más notoria cuando se presentó una mayor corrosión en el acero, que fue a menores presiones de trabajo.

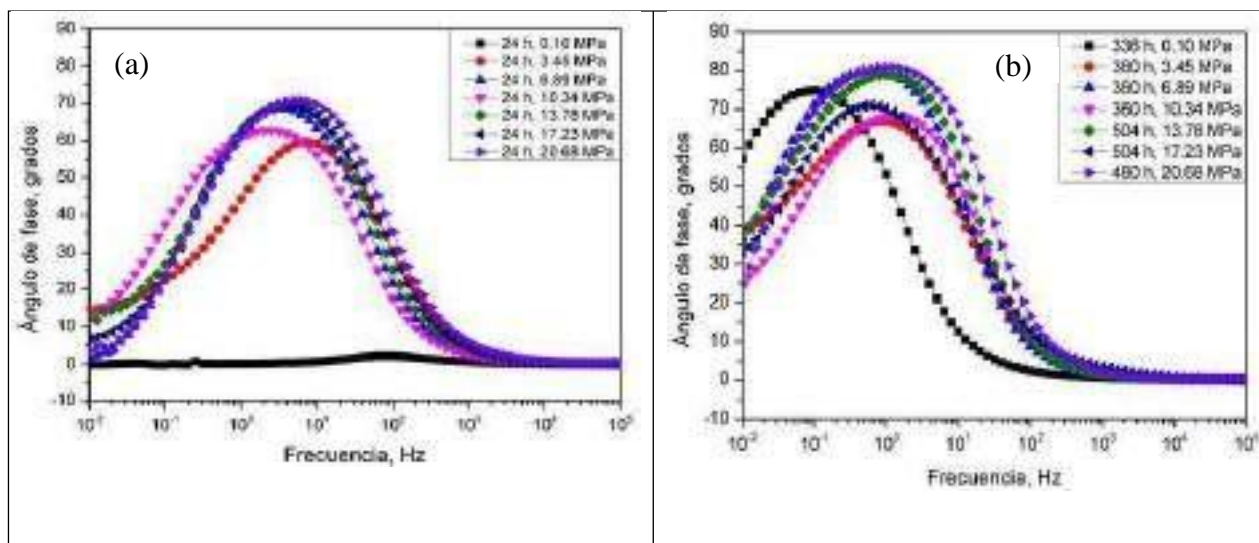


Figura 3. Diagrama de Bode -ángulo de fase del acero X52 a 24 h de inmersión (a) y al térmico del tiempo de inmersión (b), a diferentes valores de presión hidrostática.

Las Figuras 4 y 5 presentan los resultados del diagrama de Nyquist a 24 horas y a 360 horas de ensayo. Se observa la formación de un amplio semicírculo resistivo que aumenta su diámetro a mayores presiones de trabajo. A presión atmosférica se registra la formación de dos procesos claramente diferenciados. Por otro lado, a 360 horas de trabajo los semicírculos obtenidos presentan características resistivas-capacitivas dado que no llegó a completarse el semicírculo a bajas frecuencias, lo que indica una mayor resistencia de la transferencia de carga a tiempos largos de medición.

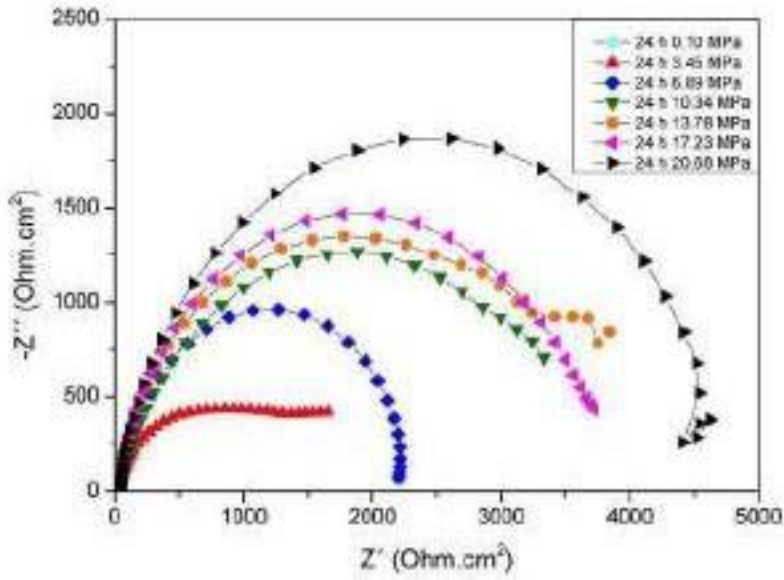


Figura 4. Gráfica de Nyquist del acero X52 a 24 h de inmersión a diferentes presiones.

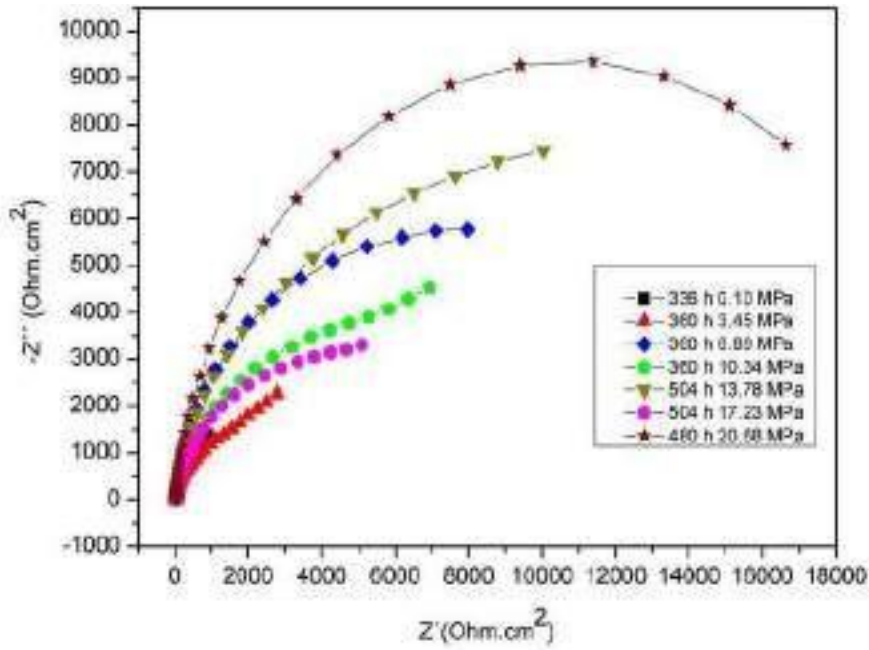


Figura 5. Gráfica de Nyquist del acero X52 al término del tiempo de exposición a diferentes presiones.

Para obtener los parámetros dieléctricos de todos los resultados anteriores, se procedió a ajustar los datos utilizando un modelo de circuito eléctrico equivalente que se presenta en la Figura 6. Este modelo coincide con el utilizado por C. Xu et al., [6] Q. Li et al. [7] y Z. Yang et al. [8].

Los resultados ajustados se corresponden bien con los datos mostrados en la Figura 3. En el circuito equivalente, R_s es la resistencia de la solución, R_{ox} es la resistencia de los óxidos formados, C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y R_t es la resistencia total del sistema. Los resultados del ajuste se muestran en las Figuras 7 y 8.

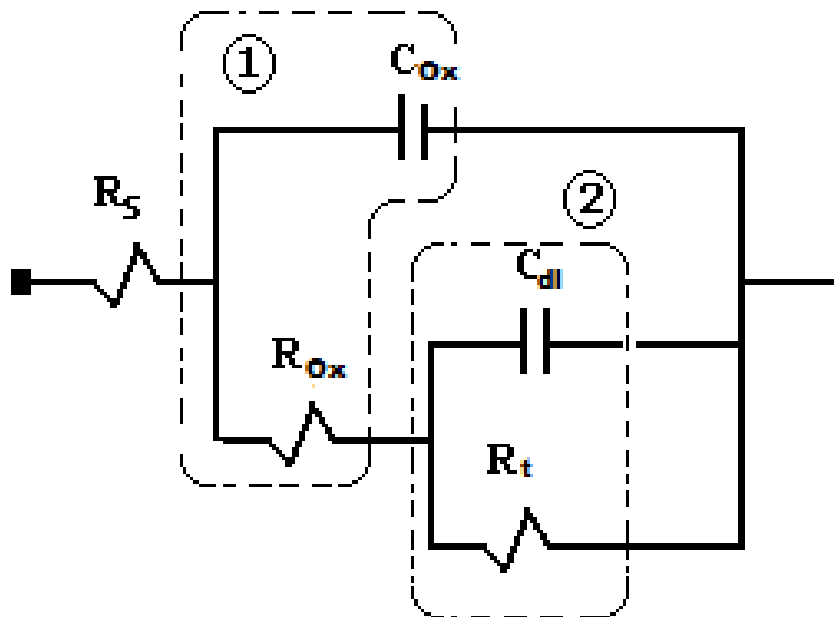


Figura 6. Modelo de circuito equivalente de una constante de tiempo utilizado para el ajuste de datos de EIS.

En la Figura 7 se muestra que la resistencia de los óxidos formados a las presiones hidrostáticas más elevadas (17.3 y 20.68 MPa) son los valores más bajos observados, lo que indica que durante el tiempo de inmersión del acero X52 se formó muy poco óxido en la capa superficial del acero, en concordancia con la baja velocidad de corrosión a alta presión hidrostática.

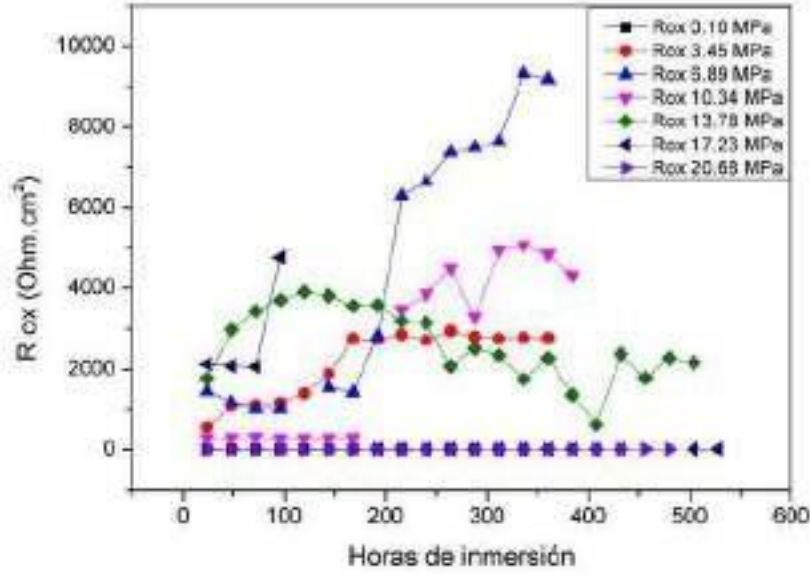


Figura 7. Resistencia de los óxidos formados a diferentes presiones hidrostáticas.

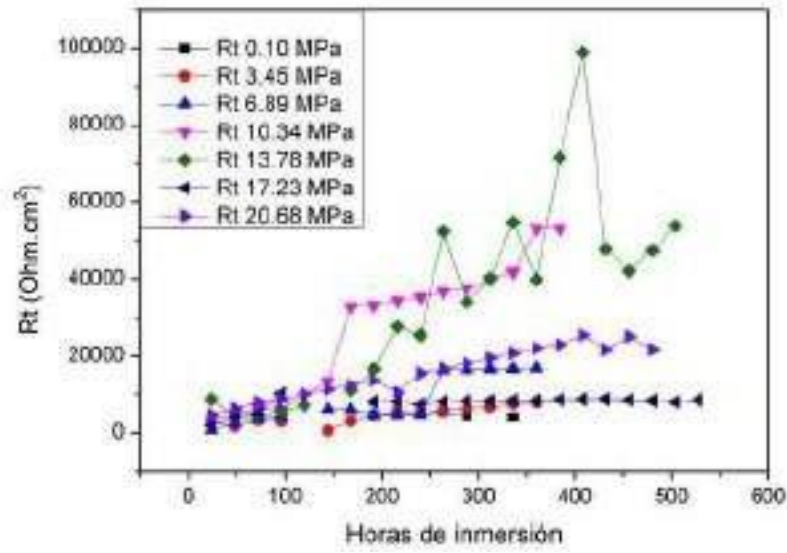


Figura 8. Resistencia total del sistema a diferentes valores de presión hidrostática.

Con las mediciones de ruido electroquímico como respuesta del acero X52 en agua de mar sintética, se determinaron la resistencia de ruido, el índice de localización y la velocidad de corrosión, encontrándose que los valores de índice de localización muestran claramente una tendencia hacia la corrosión localizada a medida que aumenta la presión de trabajo como se observa en la Figura 9.

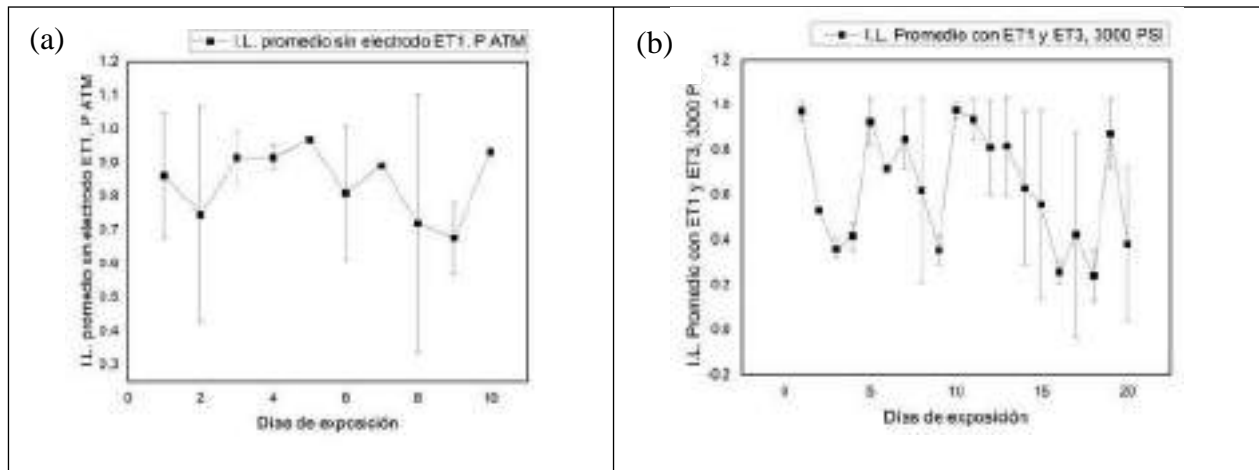


Figura 9. Índices de localización del acero X52 a presión atmosférica (a) y 20.68 MPa (3000 Psi) (b).

4. CONCLUSIONES

Se observó que la velocidad de corrosión del acero API 5L X52 es más alta a presión atmosférica y disminuye conforme aumenta la presión hidrostática con la profundidad, ya que la densidad de corriente disminuye a medida que se incrementa la presión de operación; sin embargo, a medida que aumenta la presión hidrostática, el mecanismo de corrosión induce la formación de picaduras.

Con el aumento de la presión, los valores de la transferencia de carga se incrementan por lo el factor de riesgo en aguas profundas, no es la tasa de la velocidad de corrosión, sino el tipo de ataque localizado que provoca riesgo de falla en la estructura metálica.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo otorgado con la beca para realizar los estudios de Doctorado en la Facultad de Ingeniería, UNAM.

6. REFERENCIAS

- [1] D. Giovanelli, N. S. Lawrence and R. G. Compton, *Electroanalysis*, p. 189, Vol. 16, (2004).
- [2] R. Venkatesan, M.A. Venkatasamy, T.A. Bhaskaran, E.S. Dwarakadasa and M. Ravindran, *British Corrosion Journal*, pp. 259-260, Vol. 37 (2002).
- [3] W. L. Wheatfall, U. S. Navy marine Engineering Laboratory, Assignment 86, 116 MEL R&D Phase Report 429/66, p. 6 (1967).
- [4] S.S. Sawant, K. Vencat and A.B. Wagh, *Indian Journal of Technology*, Vol. 31, pp. 863-864, (1993).
- [5] P. Traverso and E. Canepa, *Ocean Engineering*, p.11, Vol. 87 (2014).
- [6] C. Xu, Y. Zhu, W. Liu, F. Bao, E. Liu, F. Huang, L. Wen, Y. Jin and D. Sun, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, p. 384, Vol. 56, (2021).
- [7] Q. Li, B. Guo, B. Sun, J. Wang, X. Liu, *International Journal of Electrochemical Science*, p. 4, Vol. 16, (2021).
- [8] Z. Yang., B. Kan, J. Li, Y. Su, L. Qiao, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 822, p.129 , (2018).

ESTUDIO DE BIOACTIVIDAD DEL RECUBRIMIENTO BIOVIDRIO S53P4-HIDROXIAPATITA Y SU EFECTO SOBRE LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AZ31 EN UN FLUIDO FISIOLÓGICO SIMULADO

I. Aké Turriza, I. Pech Pech, L. Dzib Pérez, J. González Sánchez, O. Bilyy
Centro de Investigación en Corrosión, Universidad Autónoma de Campeche, Col. Buenavista,
Campeche, Camp, México, C.P. 24039.
E-mail: al046807@uacam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo, se evaluó la aleación de Mg AZ31 recubierta con un material compuesto de biovidrio S53P4 e hidroxiapatita depositado mediante la técnica de combustión de oxígeno de alta velocidad en un Fluido Fisiológico Simulado (SBF). La actividad electroquímica del sistema fue evaluada utilizando la técnica de Microscopia Electroquímica. La bioactividad fue analizada mediante Microscopia Electrónica de Barrido, Energía Dispersiva de Rayos X y Espectroscopia Raman observando ausencia de calcio y alto porcentaje de magnesio formando una capa de $Mg(OH)_2$ como producto de corrosión.

1422

Palabras Clave: bioactividad, Mg AZ31, vidrio bioactivo, hidroxiapatita

1. INTRODUCCIÓN

El magnesio y sus aleaciones constituyen un grupo de materiales muy interesante desde el punto de vista de la ingeniería, debido a su ligereza, resistencia a la fatiga y estabilidad dimensional. Otro de los aspectos que hace interesante a este grupo de materiales es su disponibilidad; las reservas mundiales de magnesita (MgCO_3) se estiman en unas 3400 millones de toneladas. El grupo de aleaciones de magnesio, han sido ampliamente estudiadas en la selección de materiales para implantes biodegradables, debido a que sus propiedades mecánicas son muy similares a las del hueso, aunado a que este tipo de materiales presentan una excelente biocompatibilidad. La aleación AZ31 tiene un contenido de magnesio; este elemento exhibe una densidad similar al hueso ($1.74\text{-}2\text{g/cm}^3$ vs $1.8\text{-}2.1\text{g/cm}^3$). Además la tenacidad a la fractura del magnesio es mayor en comparación con los biomateriales cerámicos, tales como hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$), mientras que el módulo de elasticidad y resistencia a la deformación son más próximas a las del hueso natural que otros implantes metálicos utilizados.

Sin embargo, el magnesio y sus aleaciones son un grupo de materiales que pueden experimentar corrosión por diferentes procesos (corrosión galvánica, corrosión por picaduras, filiforme, corrosión bajo tensiones, corrosión fatiga, etc) y su conformabilidad también presenta problemas (Segarra José, 2018). En ese sentido, la modificación superficial con el objetivo de mejorar la resistencia a la corrosión de este material es un tema de interés mundial (Dorado Bustamante, 2018). En este trabajo se presenta la evaluación del comportamiento electroquímico y la bioactividad, en una solución fisiológica simulada (SBF), del sistema compuesto de hidroxiapatita y biovidrio S53P4 depositado sobre la aleación AZ31.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación y calibración de ultramicroelectrodos

Para la obtención de los ultramicroelectrodos (UMEs) se utilizó un alambre de platino de $25\ \mu\text{m}$ de diámetro y 1 cm de longitud, el cual fue introducido en un capilar de vidrio, de 1 mm de diámetro interno y de 2 mm de diámetro externo, con un extremo sellado. Se utilizó una fuente de poder para aplicar una corriente de 8 amperes, con una velocidad de desplazamiento a través

de la resistencia de 1 mm cada 38 segundos para fundir el vidrio del capilar. El contacto eléctrico entre el alambre de cobre al alambre de platino se utilizó un adhesivo epóxico de plata conductor curado en una placa de calentamiento a 100°C durante 1 hora. Posteriormente, se procedió a un lijado mecánico con lijas de SiC de 1000 a 2400 hasta obtener una punta con geometría en forma de disco. Finalmente, la superficie de Pt fue pulida hasta obtener una superficie libre de defectos e imperfecciones [1].

La correcta fabricación del UME fue evaluada mediante un voltograma cíclico en estado estacionario. Para lo cual se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos. El UME de Pt actuando como electrodo de trabajo, un alambre de platino como contraelectrodo y como electrodo de referencia se usó un electrodo de referencia de Ag/AgCl sat. de KCl; como electrolito se usó una solución 1 mM de FeMeOH (ferrocenometanol).

2.1.2. Evaluación electroquímica y bioactividad del sistema aleación AZ31-biovidrio S53P4 e hidroxiapatita

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo empleando una celda electroquímica convencional de tres electrodos: un ultramicroelectrodo (UME) de Pt, un alambre de Pt como electrodo auxiliar y un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia.

Las curvas de aproximación-Z se realizaron en un fluido fisiológico simulado (SBF) a una distancia de 300 μm entre el UME y el -substrato durante 4 hrs, a una velocidad de barrido de 5 $\mu\text{m s}^{-1}$ y 1 $\mu\text{m s}^{-1}$ para la aleación y recubrimiento, respectivamente [3].

Para evaluar la bioactividad, los recubrimientos, se sumergieron durante 15 días en una solución SBF, a una temperatura de 37°C y un pH de 7.4 propuestos por Kokubo [6]. Posteriormente, los cambios fisicoquímicos en la superficie de los recubrimientos se analizaron mediante Microscopía Electrónica, utilizando un microscopio marca FlexSEM-SU1000 de Hitachi acoplado a un detector de EDS modelo Quantax 75/80 de Bruker, y mediante Espectroscopia Raman, utilizando un espectrómetro marca i-Raman de BWTek con una longitud de onda de 785 nm [4.5].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se fabricaron UME's con alambre de Pt de 25 μ m de diámetro con una punta de forma cónica que permitió definir correctamente el RG de la punta. La figura 1 presenta los UME's de Pt fabricados con la metodología de Bard y la punta cónica resultante después de ser lijada y pulida [1].

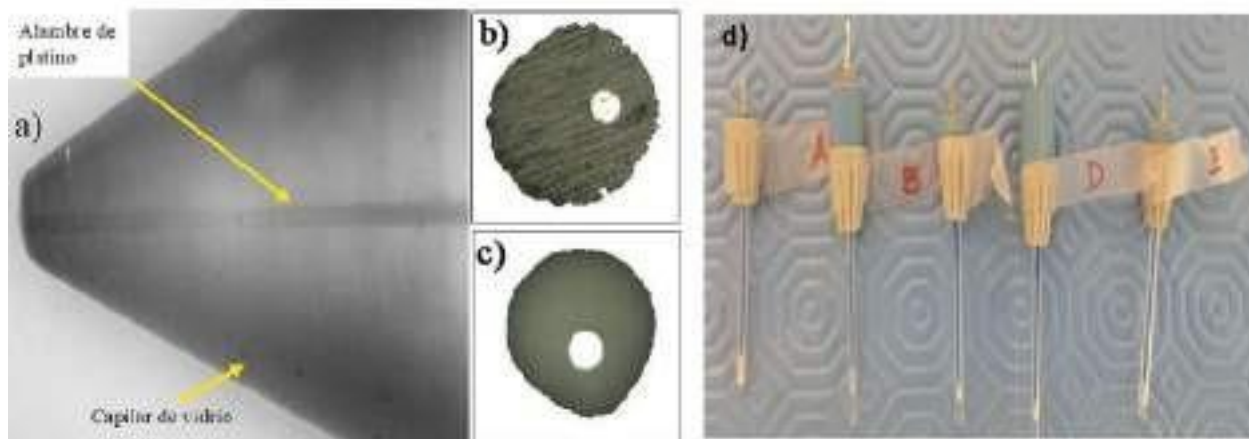


Figura 1. a) Punta cónica de UME, b y c) superficie de platino a 10X y 50X de magnificación, respectivamente, d) UME's fabricados.

Posteriormente, se realizó la calibración de los UME's utilizando la técnica de voltametría cíclica en estado estacionario con el objetivo de comprobar que el sello entre el capilar de vidrio y alambre de platino haya sido el correcto. Se evaluaron utilizando una solución de Ferrocenometanol 1mM a un E_0 :0.5 V y una velocidad de barrido de 0.02 V/s [1,2].

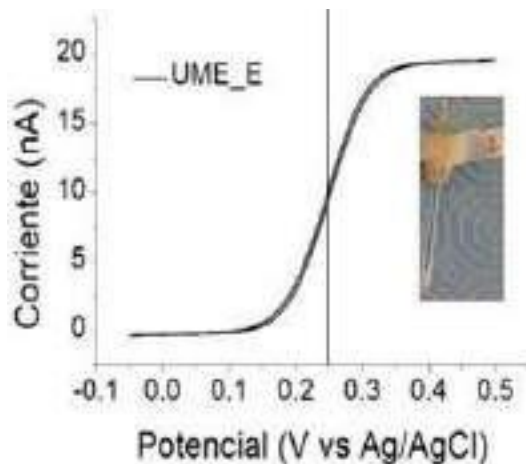


Figura 2. Voltagrama en estado estacionario de UME de platino.

En la figura 2 se presenta un voltograma típico obtenido para UME de platino fabricado. Durante el barrido directo, se lleva a cabo un proceso faradaico de oxidación; el potencial se incrementa en el sentido positivo con un aumento en la corriente, hasta llegar a un punto en que la difusión de la especie electroactiva al electrodo llega a un máximo, entonces ésta decrece por lo que cuando el barrido de potencial se invierte, se produce el proceso faradaico de reducción. El potencial formal, E_o , para la oxidación del ferrocenometanol (FcMeOH) es $\approx 0.25 V$ vs alambre de plata, el cual actúa como un electrodo de cuasi-referencia de plata. El potencial formal de oxidación para el par reversible ferrocenometanol/ion ferrocinio, es estimado como el punto medio entre la meseta del potencial de oxidación y la meseta del potencial de reducción.

De acuerdo a la imagen 1 presentada se puede observar que existe un sello correcto entre el alambre de platino, de $25 \mu\text{m}$ de diámetro, y el vidrio que lo rodea: no se observan imperfecciones (vacíos y/o impurezas) en la interfase metal/vidrio. Lo anterior es corroborado con el voltograma obtenido para el UME fabricado [1,2].

Posteriormente, se llevaron a cabo curvas de aproximación sobre la superficie de la aleación AZ31 (M1) y sistema recubrimiento de vidrio bioactivo-aleación AZ31 (M1-R) [3].

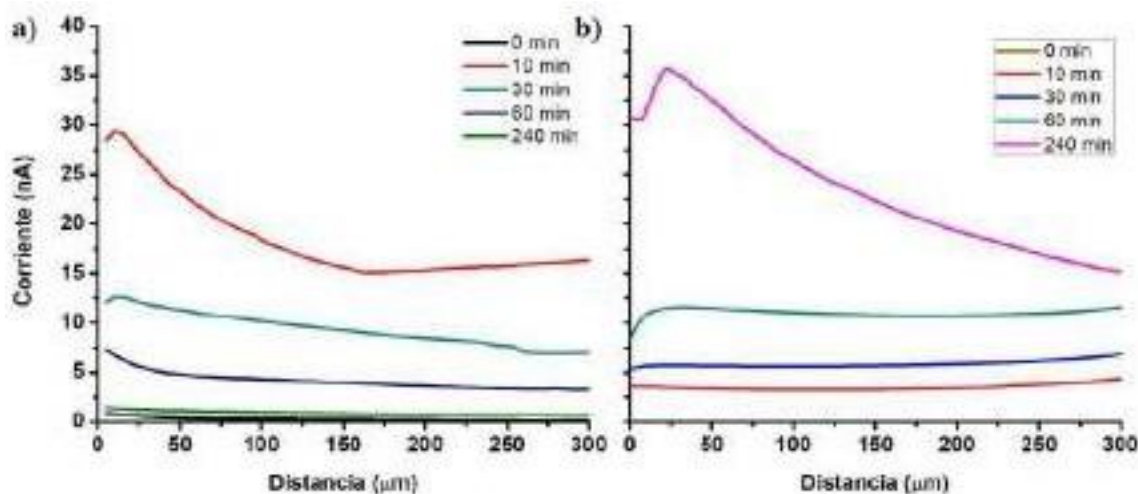


Figura 3. Curvas de aproximación de a) aleación Mg AZ31, b) recubrimiento bioactivo S53P4-hidroxiapatita.

En la figura 3a se presentan las curvas de aproximación de la aleación a diferentes tiempos de inmersión, en la cual se puede observar que la aleación AZ31 sin recubrimiento (M1) presenta un incremento en la corriente en el rango de tiempo 0-10 min, para posteriormente decrecer al

aumentar el tiempo de inmersión. Por lo contrario, la corriente fue creciendo gradualmente para la muestra con recubrimiento (Fig. 3b), presentando a 240 min una corriente máxima de 35 nA aproximadamente.

Posterior a los experimentos electroquímicos, las muestras fueron evaluadas utilizando Microscopia Electrónica de Barrido con Dispersión de Rayos X. La figura 4 presenta a) micrografía SEM y b) espectroscopia Raman de muestra a 15 días de inmersión.

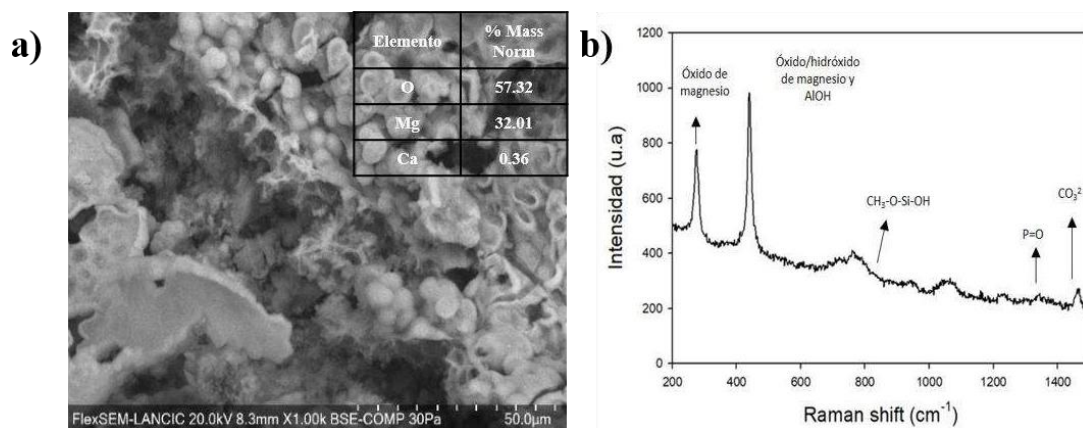


Figura 4. Caracterización de recubrimiento después de 15 días de inmersión en SBF: a) micrografía SEM, b) espectroscopia Raman.

Después de 15 días de inmersión de la muestra de aleación con recubrimiento (M1-R) en la SBF, el análisis de EDS reveló la ausencia superficial de calcio y un alto porcentaje de magnesio en la película formada sobre su superficie. Mediante espectroscopia Raman se pudo observar principalmente la presencia de bandas correspondientes a la presencia de hidróxido de magnesio [4.5].

4. CONCLUSIONES

La formación y crecimiento de una película de hidróxido de magnesio como producto de corrosión ha demostrado limitar el proceso de formación de hidroxiapatita, y consecuentemente limitar la bioactividad de este tipo de recubrimiento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Mtra. Isabel Silva León y a la Dra. Mayra Manrique Ortega, así como a los proyectos LN315853 y LN 314846 del LANCIC-CICORR, por los análisis de MEB y espectroscopia Raman que fueron realizados en este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1]. Bard Allen, M. (2001). *Scanning Electrochemical Microscopy*. Estados Unidos de América. : Marcel Dekker, Inc. .
- [2]. Aké Turriza, I. (2020). *Caracterización electroquímica de películas de óxidos semiconductores mediante Scanning Electrochemical Microscopy*. San Francisco de Campeche.
- [3]. De Oliveira, L. A. (2019). Scanning Electrochemical Microscopy (SECM) Study of the Electrochemical Behavior Anodized AZ31B Magnesium Alloy in Simulated Body Fluid. *Materials Research*, 1-7.
- [4]. S. Awwad Nasser, e. a. (2017). A novel method to improve the anticancer activity of natural-based hydroxyapatite against the liver cancer cell line HepG2 using mesoporous magnesia as a micro-carrier. *Molecules*, 1-11.
- [5]. Shelia A. Omar, e. (2017). Magnesium alloys implants coated with 58S sol-gel bioactive glass to retard first stage corrosion. *Biocorrosion: in vitro study*, 1448-1460.
- [6]. Kokubo Tadashi, T. H. (2006). How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Elsevier, biomaterials*, 2907-2915.
- [7]. A . Briceno, H. e. (s.f). Aleaciones de magnesio: una alternativa potencial en la fabricación de implantes biomédicos. *Revista Colombiana de Materiales N. 5*, 256 – 261.

EFECTO DEL pH EN LA FORMACIÓN DE FOSFATOS PARA CONTROLAR LA DEGRADACIÓN DE MAGNESIO PURO

S. E. Martínez Solís¹, G. Galicia Aguilar¹, O. Viveros Cansino¹, J. L. Ramírez Reyes¹, E. Gallardo Castán², G. Lugo Islas²

¹Instituto de ingeniería Universidad Veracruzana Campus Boca del Río

²Facultad de Ciencias Químicas Campus Poza Rica

E-mail: eliadam75s@gmail.com

RESUMEN

La ciencia de los biomateriales ha buscado la implementación de nuevos materiales metálicos con características similares a las del cuerpo humano como módulo de Young, densidad, elongación, y en el caso de materiales metálicos, alta resistencia a la corrosión. El resultado de estas investigaciones ha motivado el estudio de magnesio debido principalmente a su biocompatibilidad con el organismo. Por otra parte, una de las grandes problemáticas de Mg al ser evaluado como candidato para aplicaciones biomédicas es su acelerada degradación por corrosión y como consecuencia de esta reacción electroquímica la evolución considerablemente alta del ion hidrógeno. Por ello, En este trabajo de investigación se presentan los estudios realizados para la evaluación de la corrosión de Magnesio (Mg) inmerso en una solución fisiológica simulada *Kokubo* (SBF) a través de técnicas electroquímicas, modificando su superficie con sustancias fosfatadas variando el pH para aplicaciones médicas. La solución fosfatante se realizó por inmersión en una solución de NaOH 1M-H₃PO₄ a diferentes pH's (10, 11 Y 12). El tratamiento químico se realizó por inmersión de 24 horas, 5 días y 1 mes, durante ese tiempo se mantuvo cubierto el vaso de precipitado a temperatura 25°C ± 5°C. El análisis de resultados presenta en un lapso de 5 días a Mg con tratamiento químico superficial de fosfatos un desprendimiento de la capa superficial dando lugar distintas porosidades y acelerando el proceso oxido-reducción.

1429

Palabras Clave: Magnesio, Fosfatos, Corrosión, Técnicas electroquímicas, SBF *Kokubo*.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales metálicos dentro del cuerpo humano es una práctica que se ha realizado desde hace mucho tiempo con la finalidad de ayudar al sistema locomotor. Sin embargo, estudios han revelado que la degradación por corrosión en estos metales convencionales tiene efectos secundarios particularmente en órganos como los riñones [1].

Diversos grupos de investigación han apostado al uso de magnesio y sus aleaciones ya que es biocompatible con el cuerpo humano, además de ser el cuarto catión presente en nuestro organismo [2]. Aproximadamente la tercera parte de magnesio aportado con la dieta es excretado por la orina y es el riñón el órgano fundamental en la homeóstasis definitiva de magnesio [3]. Aproximadamente el 50% de magnesio consumido en la dieta se absorbe por los mecanismos de transporte pasivo y activo. Los riñones son los responsables de la regulación de los niveles de magnesio en la sangre [4]. Además, magnesio cuenta con características como baja densidad, módulo elástico similar al del cuerpo humano y buena biocompatibilidad [5][6]. No obstante, el interés que debe afrontar el investigador por magnesio es un reto que hasta la fecha limita el uso de dicho material en el área biomédica. El reto ha sido y sigue siendo controlar la velocidad de degradación por corrosión en un medio fisiológico simulado. Ante este panorama, se han buscado diversos recubrimientos observando diversas propiedades como son: adherencia, biocompatibilidad e insolubilidad principalmente. En este sentido, este trabajo de investigación ha propuesto añadir un tratamiento químico superficial de sustancias fosfatadas que formen una barrera temporal inmersas en la solución *Kokubo* (SBF) y ralenticen así la velocidad de degradación por corrosión de Mg con el propósito de vislumbrar su uso para implantes temporales durante la recuperación y formación de los osteoblastos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Se utilizó una celda con arreglo de 3 electrodos, Ag/AgCl (ER), grafito (CE) y el sustrato metálico Mg/ Mg-TQ (EW), como se observa en la Figura 1 y 2 .

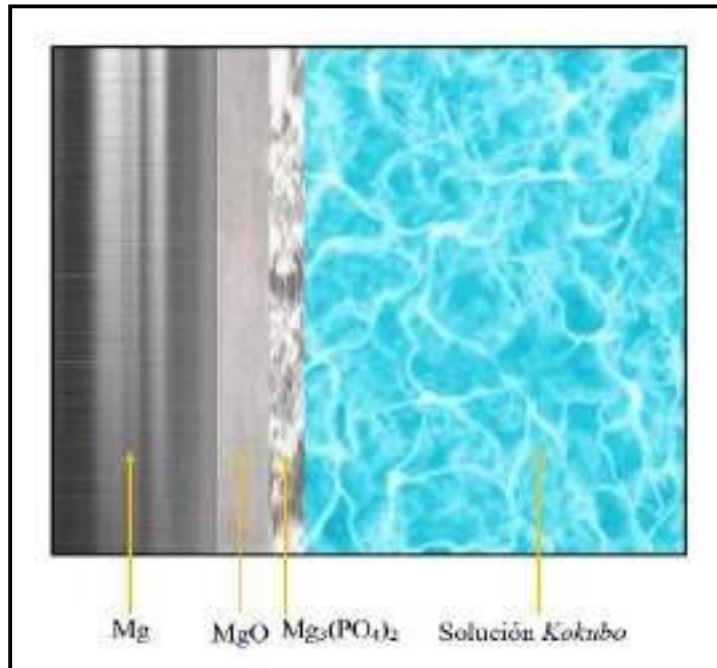


Figura 1. Arreglo de probetas con película $Mg_3(PO_4)_2$

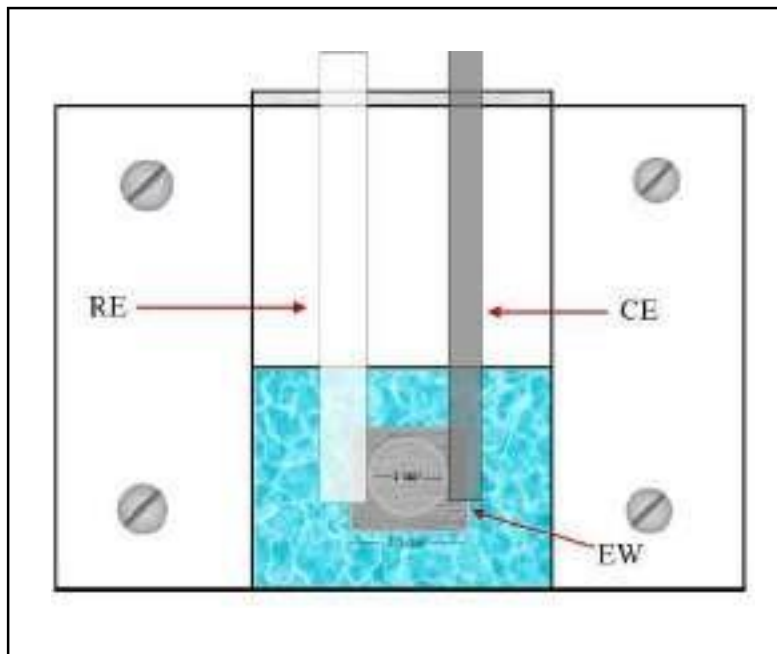


Figura 2. Arreglo del sistema electroquímico para Mg puro y Mg-TQ.

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo durante 0, 1, 5 y 30 días de exposición en un volumen de 400 mL de solución *Kokubo* (SBF) a temperatura ± 25 °C, mediante técnicas electroquímicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), en un rango de 100 KHz

a 10 mHz con una señal de perturbación de 10 mV, Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) de ± 15 mV respecto al E_{corr} , con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s. Estas pruebas se realizaron en un potenciostato Bio Logic modelo SP-150.

2.1.2. Preparación de Electrodo

Se utilizaron probetas de área de exposición de 1 cm^2 , estas fueron desbastadas con papel SiC No. 360, 400 y 600, se enjuagaron con agua destilada y se secaron con aire comprimido. El proceso de adición de los fosfatos sobre la superficie de magnesio se realizó por inmersión en una solución de NaOH 1M- H_3PO_4 a diferentes pH's (10,11 y 12). El tratamiento químico se realizó por inmersión de 1, 5 y 30 días, durante este tiempo se mantuvo cubierto el vaso de precipitado a temperatura $25^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$.

1.1.3 Caracterización Morfológica

Se realizó la caracterización de probetas de magnesio desnudo y con tratamiento químico superficial de fosfatos mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDS) en un microscopio de emisión de campo JED-2300.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El estudio del comportamiento de la interfase de magnesio con estabilización de 1, 5 y 30 días de inmersión en solución *Kokubo* (SBF), se realizó mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) a E_{corr} . Para la interfase de 1 día, el diagrama de Nyquist (Figura 3), se caracteriza por presentar un semicírculo capacitivo en el intervalo de altas frecuencias y en el intervalo de medianas a bajas frecuencias, se observa un segundo semicírculo correspondiente a la transferencia de carga y al transporte de materia respectivamente. Así mismo, un tercer semicírculo de tipo inductor se presenta a muy bajas frecuencias atribuido a la adsorción de Mg^+ [7].

Los resultados obtenidos de la técnicas electroquímica Resistencia a la Polarización Lineal (RPL) tabla I, muestran una velocidad de corrosión de 0.6949 mm/año durante los primeros 60 minutos atribuida a los óxidos poco protectores y altamente solubles al estar en contacto el

solución *Kokubo* (SBF), así también se observa una disminución en la velocidad de corrosión en el minuto 240 (0.1875 mm/año) en comparación al minuto 60 atribuida al proceso difusional desde el seno de la solución en dirección a la superficie metálica.

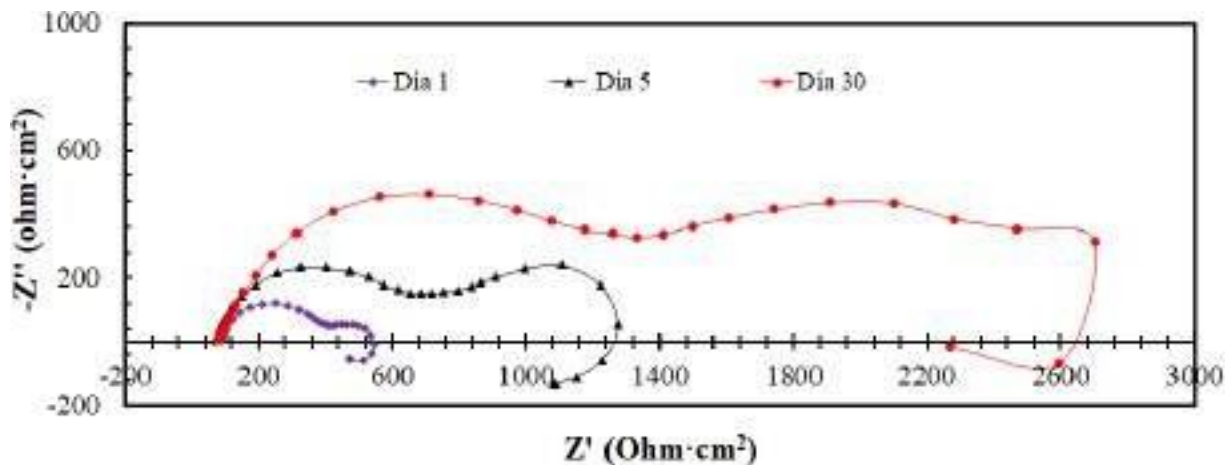


Figura 3. Diagrama de Nyquist de magnesio desnudo a 1, 5 y 30 días de exposición en solución fisiológica simulada *Kokubo*.

En la Figura 4 se muestra la degradación de la interfase de Mg puro en solución *Kokubo* (SBF) posterior al tiempo de estabilización y evaluación electroquímica. Es evidente que a menor tiempo de estabilización (60 min) la muestra (b) presenta menor degradación comparada con la muestra (c) y (d), de 24 horas de estabilización.

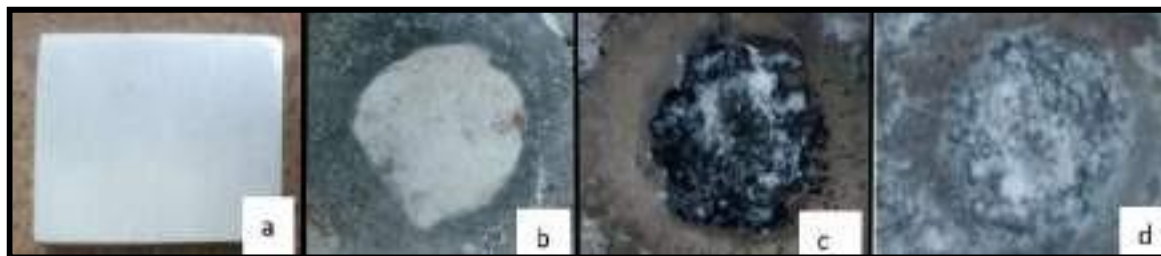


Figura 4. Superficie de Mg puro evaluadas electroquímicamente “a” previa inmersión, “b” una hora de estabilización, “c” y “d” muestra con 24 horas de estabilización en solución *Kokubo* SBF, antes y después de enjuagar con agua destilada.

Tabla I. Velocidades y potenciales de corrosión de Mg puro en solución *Kokubo* durante varios minutos de exposición. Datos obtenidos de la técnica electroquímica RPL.

Tiempo (min)	E _{CORR} (mV)	RPL ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	I _{corr} (mA)	V _{corr} (mm/año)
60	-1742.80	372.367	0.03045	0.6949
90	-1726.464	459.121	0.023097	0.5271
120	-1707.122	702.42	0.01093	0.2494
150	-1685.00	593.633	0.016862	0.38486
180	-1649.901	887.540	0.012637	0.28842
210	-1625.729	1043.562	0.01060	0.241936
240	-1622.462	1223.193	0.008218	0.187571

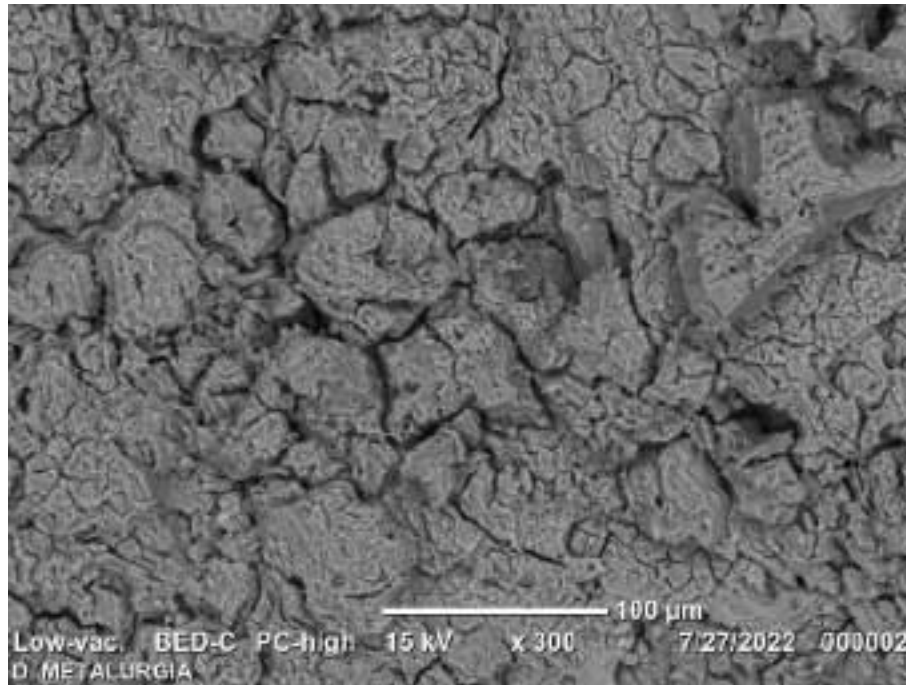


Figura 5. Micrografía SEM-EDS Mg puro en SBF *Kokubo*.

Por otra parte, se observó en el análisis de caracterización SEM-EDS de Mg (Figura 5), sobre la superficie de Mg puro con formación de MgO correspondiente a la Figura 4b, se infiere que la formación de surcos durante el desbaste dan inicio a corrosión por aereación diferencial y filiforme. Además, la formación de una capa con morfología rugosa y heterogénea, da lugar a distintas porosidades y facilitando por tal, el proceso de corrosión sobre la superficie metálica como se menciona en la literatura [8].

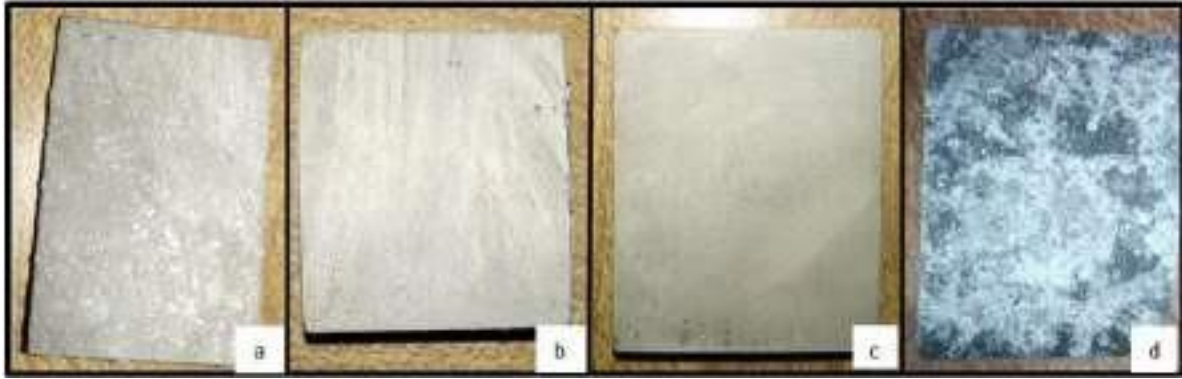


Figura 6. Magnesio fosfatado durante 5 días a pH 10 posterior a enjuague “a”, “b” Mg posterior al fosfatado durante 5 días pH 11, “c” Mg fosfatado durante 5 días pH 12 y “d” Mg fosfatado después de 1 mes de inmersión a pH 10.

La Figura 6 muestra la superficie de magnesio posterior a estar sumergida durante 5 y 30 días a diferentes pH's. en la muestra “a” se puede observar la formación de pequeños cristales no uniformes causados por la solución fosfatante, en la muestra “b” y “c” pH 11 y 12 respectivamente se observa una ligera capa que, en contacto con la solución fisiológica simulada, presentó ser poco protectora. La muestra “d” Mg que fue sumergida previamente en solución fosfatante durante 30 días, presentó una morfología no conductora, de rugosidad y porosidad, que retardó la velocidad de corrosión en un periodo corto frente a un medio como el SBF *Kokubo*.

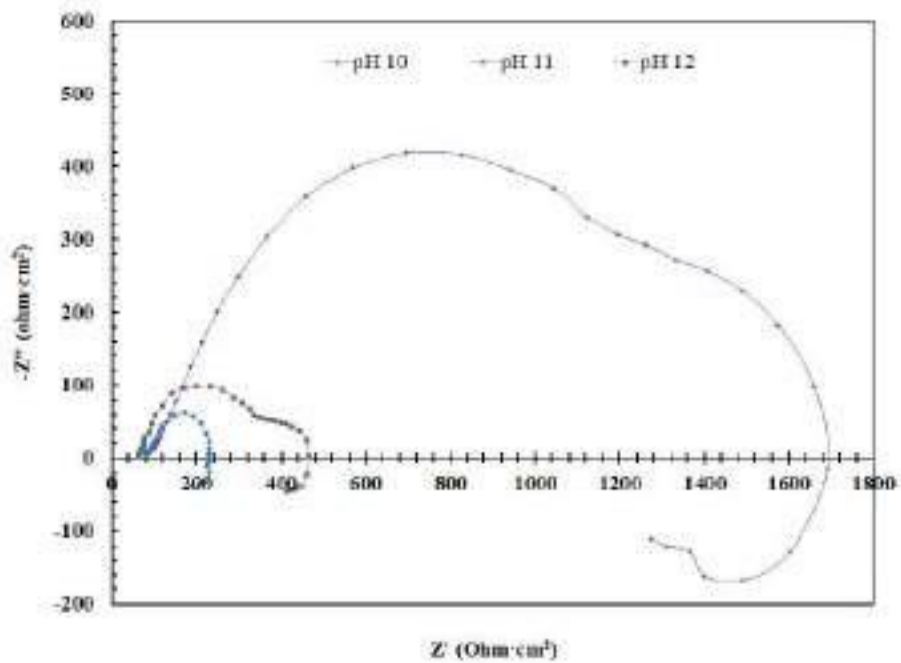


Figura 7. Diagrama de Nyquist de magnesio fosfatado a diferentes pH's en solución *Kokubo* (SBF).

En la Figura 7 se muestra el diagrama de Nyquist para magnesio que previamente fue sumergido en una solución fosfatante durante 5 días a diferentes pH's. Los valores de impedancia real e imaginaria para pH 10 son de 1574.68 y 1276.61 Ohm.cm² respectivamente, para pH 11 231.436 y 189.093 Ohm.cm² y para pH 12 443.71 y 410.967 Ohm.cm².

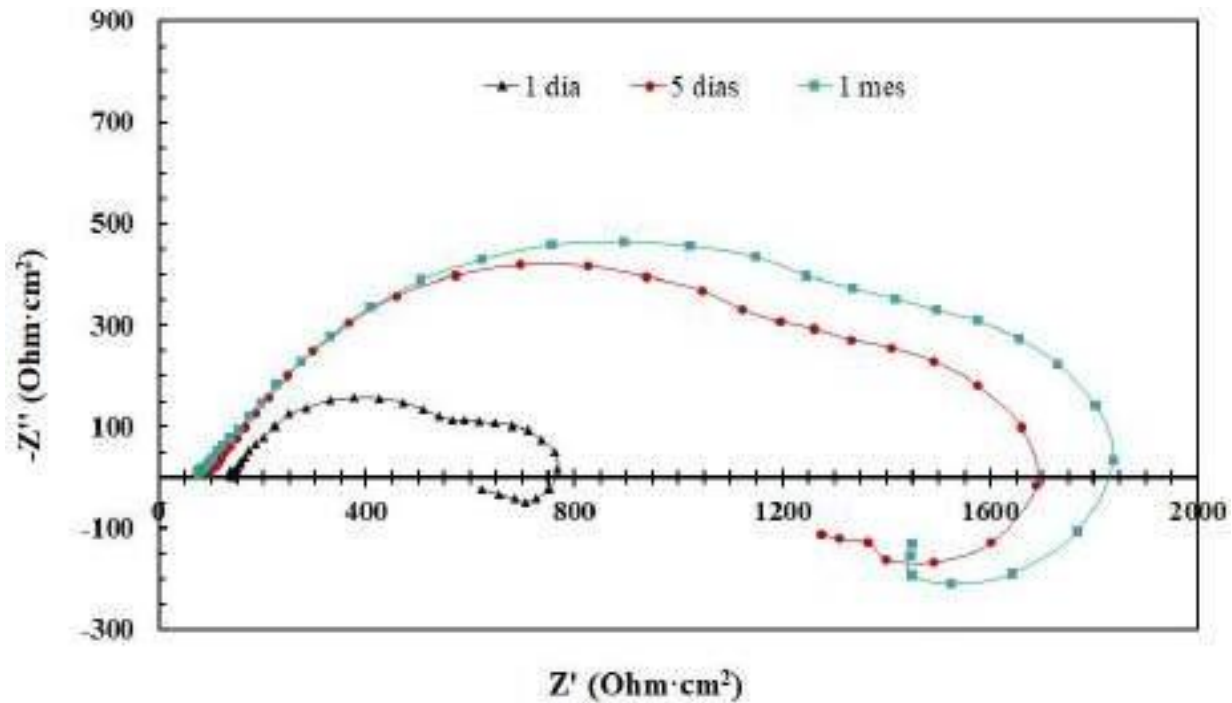


Figura 8. Diagrama de Nyquist de magnesio fosfatado (pH 10) a diferentes días de exposición en solución fisiológica simulada (SBF) Kokubo.

En el caso de las altas frecuencias (alrededor de 800 Hz), Figura 8, el semicírculo corresponde al proceso de transferencia de carga debido a que la morfología del fosfatado presenta áreas libres consecuencia de la aleatoriedad de formación. En medianas frecuencias (alrededor de 100-1 Hz), los semicírculos capacitivos corresponden a la difusión, donde el transporte de Mg⁺ y O₂ se da a través de la capa de MgO-Mg(OH)₂ y del fosfato respectivamente. Para valores de muy bajas frecuencias (≈ 0.01 Hz) se observa la presencia de un semicírculo inductivo que describen la adsorción de especies intermedias Mg⁺ y H⁺ en la superficie metálica [7].

4. CONCLUSIONES

El tratamiento químico fosfatado permitió conocer el comportamiento entre los pHs 10, 11 y 12. El análisis de fosfatado muestra una dispersión cristalina no uniforme en cada uno de los casos de evaluados. El fosfatado presentó características no conductoras, de rugosidad y porosidad mayormente para el pH 12. La inmersión de magnesio en la solución fosfatante se realizó a 1, 5 y 30 días. Los resultados electroquímicos de la prueba a 1 día de los diferentes pH mostraron la formación de una capa cristalina poco protectora mayormente en el pH 12 donde la velocidad de corrosión se observó más avanzada como si el Mg estuviese desnudo. Los resultados electroquímicos de la prueba a 5 días de los diferentes pH mostraron una eficiencia en el pH 10 y 11 donde se observó la formación de una capa cristalina no uniforme que protegió temporalmente a magnesio, reduciendo así su velocidad de corrosión de un periodo de inmersión de 4 a 5 días. Los resultados de la técnica electroquímica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica del pH 10 a 1 día, 5 días y mes demostró un resultado favorable en su evaluación mayormente en la evaluación posteriormente a 1 mes de inmersión en solución fosfatante, en la que se observó un retardo a la velocidad de corrosión posterior a 5 días. Los diagramas de Nyquist presentaron inicialmente la formación de un semicírculo capacitivo en el intervalo de altas a bajas frecuencias (100 kHz a 10 mHz). En función del tiempo de exposición en la solución fisiológica, el semicírculo correspondiente a la transferencia de carga disminuye debido al desprendimiento de fosfatado presentándose un segundo semicírculo correspondiente al transporte de materia similar al de Mg puro de 24 horas de exposición, que justifica el incremento de la V_{corr} .

5. AGRADECIMIENTOS

Agradezco al CONACyT por el apoyo otorgado, a la facultad de ciencias químicas Poza Rica UV por recibirme en estancia de investigación y al Instituto de Ingeniería UV por brindarme el apoyo en equipos y áreas de trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] NCBI. (2017, 08 30). *National Library of Medicine* . Retrieved from LiverTox: clinical and research information on Drug-Induced Liver Injury: <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/books/NBK548090/>
- [2] Song, G., & Atrens , A. (2007). Recent Insigghts into the mechanism of magnesium corrosion and research suggestion. *Advanced engineering meterials*, 177-183.
- [3] Baca-Ibañez, Sandra Y., Patricia E. Rios-Paico, and Julio C. Rojas-Nacca. 2015. "Importance of magnesium in the human diet." *Agroindustrial Science* 177-189.
- [4] Thompson, Janice L, Melinda M Manore, and Linda A Vaughan. 2008 . *Nutrición*. Pearson Addison Wesley .
- [5] Bakhsheshi-Rad, H. R., Hazmah E., A. F. Ismail, Kasiri-Asgarani M., M. Daroonparvar, S. Parham, N. Iqbal , and N. Medraj. 2016. "Bi-layered nanostructured SiO₂/AgFHap coating on biodegradable magnesium alloy form biomedical applications." *Ceramics International* 1-30.
- [6] Ying-Long, Z, Li Yuncang, Luo Dong-Mei, Ding Yunfei, and Peter Hodgson. 2014. "Microstructures, mechanical and corrosion properties and biocompatibility of as extruded Mg–Mn–Zn–Nd alloys for biomedical applications." *Materials science and engineering* 93-99.
- [7] Camacho, Harlem Quintana. 2016. *Evaluación de la corrosión del magnesio para aplicaciones médicas: Estudio de la interfase de superficies modificadas con fosfatos y películas biopoliméricas* . Veracruz. México: Universidad Veracruzana.
- [8] Ramírez Herrera , José Manuel . 2013. "Tesis ." *Estudio del mecanismo de corrosión de un biomaterial base magnesio* . CDMX,, CDMX: Universidad Autónoma de México .

EFECTO DEL FLUJO TURBULENTO EN EL DESEMPEÑO DE NPS DE CeO_2 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN UN ACERO X100

C. Campechano Lira^{1,2*}, A. Bedolla Jacuinde³, R. Orozco Cruz², A. Carmona Hernández², A. Espinosa Vazquez², M. A. Martínez Cosío², R. Galván Martínez²

¹ Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana, Veracruz, México

² Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

³ Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales, Universidad Michoacana, Michoacán, México

clari.cmpl@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analizó la influencia que tienen las nanopartículas (NPs) de CeO_2 obtenidas por coprecipitación más imidazolina (IM) como inhibidor de corrosión para el acero API X100, para ello se añadieron diferentes concentraciones de NPs (50, 100 y 200 ppm) al medio electrolítico empleado como solución prueba. Se emplearon condiciones hidrodinámicas (1000 rpm) simuladas con un Electrodo cilíndrico rotatorio (ECR). El análisis electroquímico fue por medio Ruido Electroquímico (RE), se realizó un análisis estadístico para obtener parámetros de Índice de Localización (IL) y Resistencia del Ruido (Rn) a diferentes tiempos de exposición (0, 6, 12 y 24 h), al término de la experimentación se analizó la superficie con perfilometría óptica. Se obtuvo que el sistema H50-50 exhibió un mejor comportamiento en donde se observaron transientes de menor amplitud y frecuencia, así mismo el tipo de corrosión fue mixta y localizada, esto fue corroborado con perfilometría óptica en donde se observó una topografía de la superficie rugosa y con cavidades que corroboran los resultados de IL.

Palabras Clave: Nanopartículas CeO_2 , Flujo turbulento, Transientes, IL.

1. INTRODUCCIÓN

La adsorción de los inhibidores orgánicos utilizados para minimizar los fenómenos de la corrosión depende principalmente de algunas propiedades fisicoquímicas de la molécula, relacionadas con sus grupos funcionales, efectos estéricos y la densidad electrónica de los átomos del donante. [1, 2]

Sin embargo, cuando se emplean sustancias generalmente de un solo compuesto, existe una desventaja. Esto es, que para que tengan eficiencia significativa de inhibición sobre el sustrato se necesita una concentración elevada, dado eso se recomienda la combinación de dos o más compuestos que muestren un comportamiento sinérgico entre ambos y a su vez con el metal, la principal ventaja de ello es reducir la cantidad de inhibidor y conseguir mayor protección contra la corrosión. [3-6]

Los polvos de CeO_2 se han considerado un importante nanomaterial para aplicaciones en catalizadores, pilas de combustible, sensores de oxígeno dispositivos ópticos entre otros. Esto se debe a la capacidad de cambiar entre el estado reducido y el oxidado como resultado del cambio en la concentración de oxígeno, el CeO_2 actúa proporcionando oxígeno en condiciones de escasez y eliminándolo cuando es abundante, esto debido a su propiedad conocida como capacidad de almacenamiento de oxígeno. [7]

Es por ello que diversos proyectos de investigación [8-11] emplean al CeO_2 como barrera contra la corrosión ya que en la mayoría de los procesos de corrosión la reacción dominante es la reducción del oxígeno y en consecuencia grupos OH^- como productos secundarios que facilitan la formación de $\text{Ce}(\text{OH})_3/\text{CeO}_2$ en la zonas catódicas, creando una barrera para las especies corrosivas hacia la superficie del metal. Así mismo los óxidos formados son insolubles, este efecto está asociado al proceso de oxidación del Ce^{4+} , debido al oxígeno disuelto en el medio. Estos precipitados crean una barrera para suministrar oxígeno y/o para disminuir la actividad catódica y dificultar la transferencia de electrones desde los sitios anódicos a los catódicos. [12] Es por ello por lo que, el presente trabajo de investigación tiene como objetivo analizar con técnicas electroquímicas y de caracterización superficial el efecto de las nanopartículas (NPs) de CeO_2 combinadas con imidazolina (IM) para formar un híbrido que inhiba la corrosión del acero API X100 esto bajo condiciones de flujo turbulento en función del tiempo de exposición.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Técnicas Electroquímicas

2.1.1. *Arreglo experimental*

Para la evaluación electroquímica se utilizó Ruido electroquímico con una frecuencia de muestreo de 1 dato /s (1 Hz), con un total de 1200. Las pruebas se realizaron en una celda electroquímica de tres electrodos; dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos (acero X100) y un Electrodo de Calomel Saturado (ECS) como electrodo de referencia. Las mediciones se realizaron durante 24 h bajo condiciones de flujo turbulento (1000 rpm) simuladas mediante un Electrodo Cilíndrico Rotatorio (ECR) a temperatura ambiente y presión atmosférica.

2.1.2. *Medio Electrolítico*

Como electrolito se utilizó salmuera NACE 1D-182, se prepararon soluciones madre individuales de IM y Nps de CeO_2 con una concentración de 5000 ppm de cada reactivo, se dispersaron por separado en metanol absoluto, manteniendo agitación constante y vigorosa durante aproximadamente 1 h para asegurar la homogeneidad en la solución final. Una vez obtenidas las soluciones madre se tomaron alícuotas con diferentes concentraciones y se añadieron al medio electrolítico a evaluar. La IM se empleó una concentración fija de 50 ppm, mientras que para las NPs de CeO_2 fueron 3 concentraciones: 50 (50-50), 100 (50-100) y 200 (50-200) ppm. Es importante mencionar que durante toda la experimentación se midió la concentración de Oxígeno Disuelto (OD) en la solución.

2.2. Preparación de probetas y caracterización superficial.

Para obtener la topografía del proceso de corrosión, se analizaron los ET después de 24 h de exposición en el electrolito de prueba, estos ET fueron preparados bajo la normativa ASTM G1, se utilizó el procedimiento C 3.5, posteriormente las superficies limpias fueron analizadas con perfilometría óptica en donde se empleó un equipo NANOVEA de no contacto, se realizó un barrido en X de 3 μm y en Y de 4 μm , con un barrido de 0.6 s.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Transientes de potencial y corriente en función del tiempo.

En la Figura 1 se presentan los transientes de potencial (E) y corriente (I) de los diferentes sistemas (IM- NPs CeO₂) del acero X100 bajo condiciones de flujo turbulento, es posible observar en la Figura 1 a y b los resultados obtenidos del sistema H50-50 a tiempos de exposición inicial (T0) y final (T24) respectivamente. En estas figuras se muestra que el potencial se desplaza hacia valores electronegativos con una variación aproximadamente de 0.80 V en función del tiempo de exposición, por su parte en T0 ambos transientes (E y I) muestran baja amplitud y frecuencia, lo cual está asociado a procesos de transferencia de carga pura, mientras que en T24 la frecuencia y amplitud de las transientes en I es mayor, indicando la presencia de procesos de corrosión localizada. Así mismo se observa disminución en la corriente, lo cual se asocia a la presencia de una película que limita el proceso de transferencia de carga observado inicialmente.

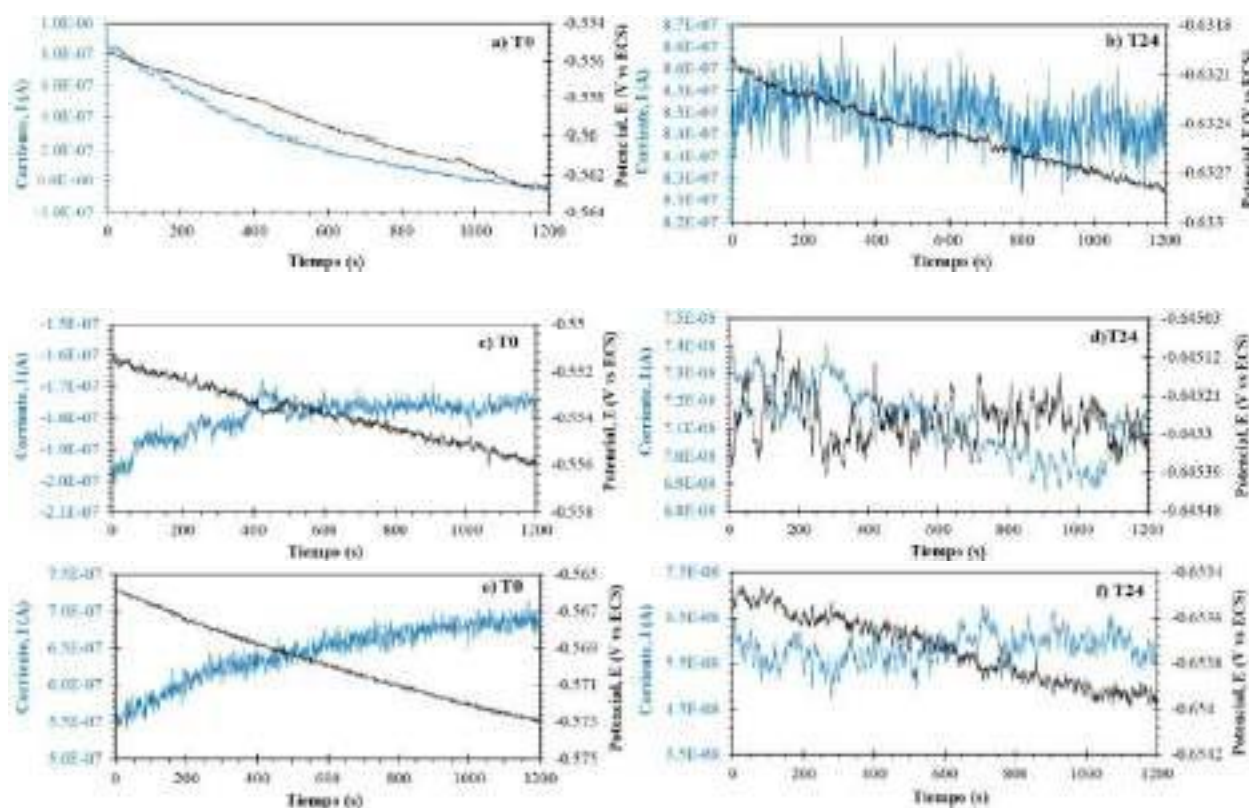


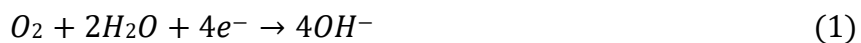
Figura 1. Transientes de tiempo del acero X100 inmerso en salmuera NACE con un sistema inhibidor híbrido constituido por 50 ppm de imidazolina y diferentes concentraciones de CeO₂, bajo condiciones de flujo turbulento y diferentes tiempos de exposición, donde a,b) 50-50, c, d) 50-100 y e, f).50-200.

Por su parte, cuando se incrementa la concentración de NPs de CeO₂ a 100 ppm (Figura 1c y b) en T0 el comportamiento de las transientes tanto en E y I es similar, es decir exhiben mayor frecuencia y amplitud que el sistema H50-50, en tanto a T24 se muestran transientes de mayor frecuencia y amplitud, pero con disminución en corriente en un orden de magnitud de E-07 a E-08, mientras que el potencial se desplaza de -0.555 a -0.645 V [13]. A medida que incrementa la concentración de NPs de CeO₂ en el medio, la respuesta de los transientes tanto al inicio de la exposición como al final es más frecuente y su amplitud es más grande, tal como se observa en el sistema H50-200 de la figura 1 e y f. En el caso de la corriente a T0, esta se encuentra en el mismo orden de magnitud, mientras que en T24 tal y como el sistema anterior ambos se modifican, la corriente disminuye y el potencial aumenta. Es importante mencionar que a pesar del incremento en la concentración de CeO₂ el desplazamiento del valor del potencial en los tres sistemas de T0 a T24, es de aproximadamente 0.80 V.

3.2. Índice de Localización (IL) y Oxígeno Disuelto (OD)

A partir del análisis estadístico se obtuvo el parámetro de Índice de Localización (IL) el cual se muestra en la Figura 2, este parámetro se relaciona con la morfología originada en el proceso de corrosión. El sistema H50-50 exhibe valores iniciales que corresponden a corrosión localizada, sin embargo, a partir de las 2 h de exposición mostró una tendencia hacia valores de corrosión mixta, mientras que en los sistemas H50-100 y H50-200 se obtuvieron valores que indican un tipo de corrosión fue mixta. Es importante indicar que los sistemas H50-50 y H50-100 en 10 y 14 h respectivamente exhiben valores de corrosión localizada, mientras que el sistema H50-200 en el rango entre 8 y 12 h alcanza valores mínimos de 0.010 pero que siguen indicando un proceso mixto.

Por otra parte, durante la experimentación se midió el parámetro fisicoquímico de Oxígeno Disuelto (OD) el cual interviene en la reacción de reducción en el proceso de corrosión, representado en la ecuación 1, los resultados obtenidos se observan en la figura 3 b.



Como referencia en condiciones dinámicas y experimentales la salmuera NACE 1D-182 tiene en promedio 10 ppm de OD. Sin embargo, este varía cuando se modifica el medio con la IM y las NPs de CeO₂ en diferentes concentraciones, inicialmente en T0 a mayor concentración de NPs menor cantidad de OD en el medio. Las concentraciones obtenidas en los diferentes sistemas fueron: 8.5 ppm en H50-50, 7.9 ppm en H50-100 y 5.9 ppm en H50-200, este decremento indica que el O₂ como especie reductora es limitado para participar en el proceso de corrosión.

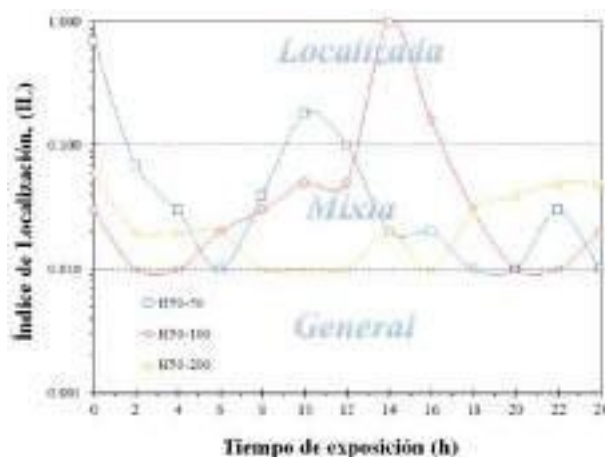


Figura 2. IL de los sistemas híbridos para el acero X100 bajo condiciones de flujo turbulento en diferentes tiempos de exposición.

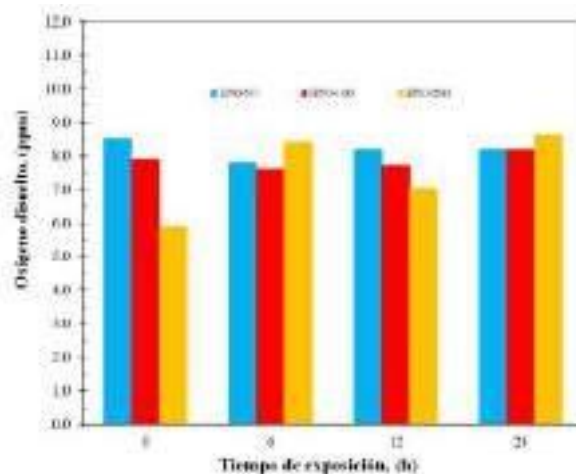
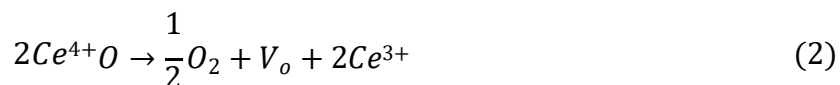
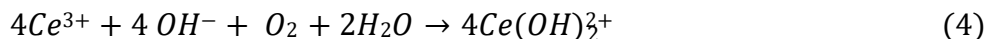


Figura 3. Valores de oxígeno disuelto (OD) en los sistemas híbridos en función del tiempo de exposición.

En tanto, en T6 H50-50 disminuye a 7.8 y H50-100 a 7.6, mientras que en H50-200 aumenta a 8.4, esta disminución se atribuye a la generación de cationes Ce³⁺ (ecuación 2) los cuales evolucionan y consumen OH⁻ y O₂ (ecuación 3 y 4) [14-16], mientras que el aumento en H50-200 puede estar relacionado al efecto del flujo turbulento y el movimiento caótico propio del sistema que promueve la precipitación de las NPs y limita la difusión del O₂ en la red del CeO₂ evitando su integración en las reacciones químicas que generan hidroxidos protectores en la superficie metálica.





Por su parte H50-50 en T12 y T24 mantuvo una concentración de 8.2 ppm, siendo el sistema más estable al igual que H50-100 en T12, mientras que H50-200 exhibió un comportamiento inestable, con disminución y aumento de los valores de OD.

3.3. Velocidad de Corrosión V_{corr} por R_n

En cuanto al análisis cuantitativo mediante velocidades de corrosión (V_{corr}), estas se obtuvieron mediante Resistencia del Ruido, a partir de la desviación estándar de potencial y la corriente (ecuación 6).

$$R_n = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (6)$$

En la tabla 1 se observan los valores obtenidos en los diferentes sistemas, de manera general los sistemas híbridos muestran menor V_{corr} que el sistema referencia o blanco que es el acero sin inhibidor a 1000 rpm.

Tabla I. Valores de la V_{corr} obtenida por resistencia del ruido (R_n) de los sistemas inhibidores híbridos en diferentes tiempos de exposición.

Tiempo de exposición (h)	Sistemas V_{corr} (mm/año)			
	Blanco	H50-50	H50-1000	H50-200
0	0.832	0.370	0.145	0.056
6	0.445	0.094	0.121	0.137
12	0.733	0.165	0.191	0.077
24	0.751	0.083	0.067	0.066

En tanto, para los sistemas híbridos inicialmente (T0) H50-200 presentó un valor mínimo de 0.056 mm/año, mientras que el máximo fue para el sistema H50-50 con 0.370 mm/año esto coincide con los valores de OD, en H50-50 se obtuvo mayor cantidad de OD dando oportunidad a

la reducción de O_2 y con ello un aumento en la V_{corr} . Por su parte en T6 H50-50 presentó la menor V_{corr} con 0.094 mm/año mientras que en H50-200 incrementó a 0.137 mm/año los resultados tuvieron correlación con la concentración de OD y las reacciones 3 y 4 siguen llevándose a cabo para proteger al metal. [17-19]

Sin embargo, a periodos más prolongados de exposición en T24 se observa el decremento significativo para los tres sistemas, si bien el OD mostró tener mayor concentración en este tiempo de exposición, es posible justificar que se necesita la reducción de O_2 para que se generen OH^- y se pueden llevar a cabo las reacciones químicas de protección 3, 4 y 5 a través de la precipitación de $CeOH_x$ y con ello la disminución en las V_{corr} .

3.4. Perfilometría Óptica

Mediante perfilometría óptica se obtuvieron valores de rugosidad de la superficie, dicho parámetro se puede correlacionar con la morfología del proceso de corrosión [20], cuanto mayor sea la rugosidad mayor será el ataque corrosivo. En este contexto, tanto R_t como R_a muestra valores más altos en el sistema H50-200, se obtuvo una R_t de 40.85 y una R_a de 3.09, mientras que en H50-50 se encontraron valores inferiores, en R_t de 20.54 μm y en R_a de 1.92 μm , estos resultados están estrechamente correlacionados con el parámetro de IL en donde el sistema H50-50 mostró valores en el límite de corrosión mixta y general.

Tabla II. Valores de rugosidad de las superficies corroídas de los diferentes sistemas.

Sistema	Rugosidad total R_t (μm)	Rugosidad Media R_a (μm)
H50-50	20.54	1.92
H50-100	27.14	3.53
H50-200	40.85	3.09

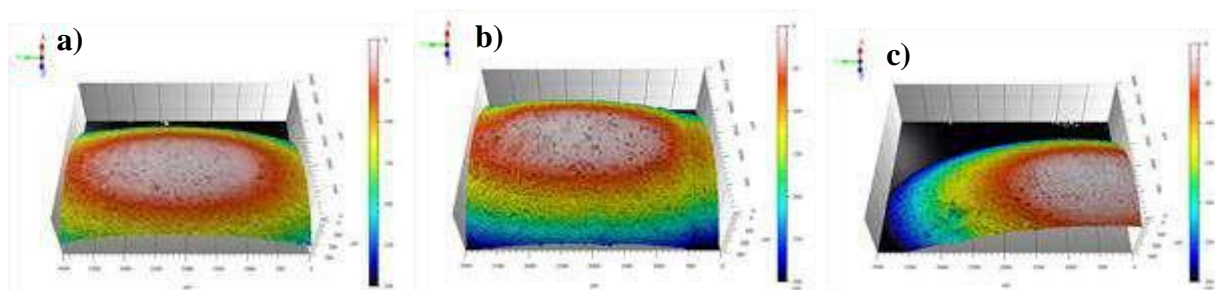


Figura 4. Topografía de las superficies corroídas de los diferentes sistemas. a) H50-50, b) H50-100 y c) H50-200.

Por su parte en la figura 4 se observa la topografía de las superficies de los sistemas híbridos, en los tres sistemas se observan superficies no uniformes que presentan cavidades, las cuales son atribuidas a corrosión localizada, sin embargo, es posible observar que en H50-100 y H50-200 la profundidad de las cavidades es mayor y más localizada, esto puede explicarse a través de la eliminación parcial de películas formadas por el esfuerzo de corte inherentes a las condiciones hidrodinámicas. [21]

4. CONCLUSIONES

A partir del análisis electroquímico se pudo encontrar que el sistema H50-50 presentó transientes de menor amplitud y frecuencia, mientras que en los sistemas H50-100 y H50-200 fue mayor, así mismo la corriente en estos sistemas disminuyó en un orden de magnitud en tiempos de exposición más prolongados, por otro lado, en IL se obtuvo que los tres sistemas presentan un tipo de morfología mixta. La V_{corr} en T0 mostró un comportamiento inversamente proporcional a la concentración de NPs de CeO_2 , es decir, a mayor concentración de NPs, menor V_{corr} . Así mismo, la concentración de OD disminuyó indicando que el O_2 como especie reductora es limitada para participar en el proceso de corrosión.

En tiempos de exposición prolongado en T12 y 24 la eliminación de las películas generadas y formadas por CeOH y FeOH se atribuye principalmente al esfuerzo de corte, originando mayor ataque localizado en la superficie en los sistemas H50-100 y H50-200 esto fue corroborado con los resultados obtenidos con perfilometría óptica

1447

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su agradecimiento a el CONACyT, a la unidad anticorrosión del Instituto de Ingeniería de la UV, al Centro MICRONA y al Laboratorio de Fundición del Instituto de Investigación en Metalurgia y Materiales por el apoyo otorgado a la estudiante C. Campechano-Lira para la realización del presente trabajo de investigación.

6. REFERENCIAS

[1] I. A. Aiad, A. A. Hafiz, M. Y. El-Awady & A. O. Habib, *J. Surfactants Deterg*, **13**(3), 247-254 (2010).

- [2] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, S. A. Umoren, *Corros. Sci.*, **159**, 108140, (2019).
- [3] S.A. Umoren & A. Madhankumar, *J. Mol. Liq.*, **224**, 72-82, (2016).
- [4] J. G Delgado-Linares, J. Bullón, J. Louis Salager, *Nanoparticulas: fundamentos y aplicaciones*, p. 155-182, Vol. 1, 1st Ed., Ed. Universidad de los Andes, Mérida, Venezuela (2009).
- [5] H. M. A. El-Lateef, *Res. Chem. Intermed.*, **42**(2), 3219-3240, (2016).
- [6] U. Eduok, E. Jossou & J. Szpunar, *J. Mol. Liq.*, **241**, 684-693, (2017).
- [7] M. Panahi-Kalamuei, M. Alizadeh, S. Mousavi-Kamazani & M. Salavati-Niasari, *J. Ind. Eng Chem*, **21**, 1301-1305, (2015).
- [8] M. Nawaz, R.A. Kahraman & M. F. Montemor, *Mater. Des*, **198**, 109361, (2021).
- [9] Z. Shi, Z. Zhou, P. Shum, L. K. Y. Li, *Appl. Surf. Sci.*, **477**, 166-171, (2019).
- [10] K. Shetty, K. Raj & N. Mohan, *Mater. Today: Proc*, **27**, 2158-2163, (2020).
- [11] R. Z. Zand, K. Verbeken, V. Flexer & A. Adriaens, *Mater. Chem Phys*, **145**(3), 450-460, (2014).
- [12] D. Guergova, E. Stoyanova, D. Stoychev, I. Avramova & P. Stefanov, *J. Rare Earths*, **33**(11), 1212-1227, (2015).
- [13] X. Li, S. Deng, H. Fu & G. Mu, *Corros. Sci.*, **50**(12), 3599-3609, (2008).
- [14] J. R. Xavier, *Anti-Corros. Methods and Mater.*, **65**, 38-45, (2018).
- [15] Y. Sasikumar, A. M. Kumar, Z. M. Gasem & E. E. Ebenso, *App. Surf. Sci.*, **330**, 207-215, (2015)
- [16] L.S. Živković, B. Jegdić, V. Andrić, K. Y. Rhee, J. B. Bajat & V. B. Mišković-Stanković, *Prog. Org. Coat.*, **136**, 105219, (2019).
- [17] Z. Fandi, N. Ameer, F. T. Brahim, S. Bedrane & R. Bachir., *J. Environ. Chem. Eng.*, **8**(5), 104346, (2020).
- [18] S. A. Hayes, P. Yu, T. J. O'Keefe, M. J. O'Keefe & J. O. Stoffer, *J. Electrochem. Soc.*, **149**(12), C623, (2002).
- [19] R. Sharmila, N. Selvakumar & K. Jeyasubramanian, *Mater. Lett.*, **91**, 78-80, (2013).
- [20] A. B. Radwan, M. H. Sliem, P. C. Okonkwo, M. F. Shibl & A. M. Abdullah, *J. Mol. Liq.*, **236**, 220-231, (2017).
- [21] G. Schmitt, C. Wernet & M. Bakalli, *Proceedings of Conference, EUROCORR*, Nice, France, (2004).

EFICIENCIA DEL EXTRACTO DE *Ruta graveolens* COMO INHIBIDOR VERDE DE LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN HCl

S. K. Luna Arellanes, R. E. Núñez Jaquez*, C. P. Barrios Durstewitz, F. Llanes Leyva, C. G. Gámez Valdez

Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Pról. Ángel Flores S/N, C. U., C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, México.

*E-mail: ronunez@uas.edu.mx.

RESUMEN

El acero al carbono es utilizado ampliamente en la fabricación de tuberías. Los procesos de limpieza permiten la aplicación de ácidos que pueden provocar grandes problemas de corrosión, en estos casos, el uso de inhibidores es el método más efectivo para su protección. Los inhibidores extraídos de plantas se consideran no tóxicos y amigables con el medio ambiente. En la presente investigación se realizó un análisis electroquímico de la hoja de *Ruta graveolens* como inhibidor verde de la corrosión de acero 1018. Se utilizaron electrodos de trabajo con una superficie expuesta de 0.75cm^2 , fueron analizados en un medio de HCl 1M con concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* y tiempos de exposición variables. Los tres métodos electroquímicos utilizados fueron consistentes entre sí presentando una mejor eficiencia utilizando una concentración de inhibidor de 1g/L a 72 horas de exposición, obteniendo una eficiencia del 97.60 % en Ruido Electroquímico (RE), 97.65% en Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y 97.34 % en Curvas de Polarización (CP). Las gráficas de RE muestran una disminución considerable de las fluctuaciones en ruido de potencial y ruido de corriente al agregar extracto de *Ruta graveolens* como inhibidor. Los diagramas Nyquist obtenidos por EIE presentan un incremento en los diámetros de los semicírculos conforme se aumenta la concentración de extracto, aumentando la eficiencia de inhibición. Por medio del análisis de CP se identificó el comportamiento del inhibidor como tipo mixto.

1449

Palabras Clave: Inhibidor verde de la corrosión, acero 1018, *Ruta graveolens*.

1. INTRODUCCIÓN

El acero al carbono es utilizado ampliamente en la fabricación de tuberías [1]. Los procesos de limpieza permiten la aplicación de ácidos que pueden provocar grandes problemas de corrosión, en estos casos, el uso de inhibidores es el método más efectivo para su protección [2]. Los inhibidores de corrosión son sustancias químicas que se utilizan para proteger al metal contra el ataque electroquímico de soluciones agresivas [3], cuando se agregan en pequeñas concentraciones a un electrolito, tienen la capacidad de disminuir la velocidad de corrosión de manera considerable [4]. Estos inhibidores, resultan ser muy costosos y tóxicos para los seres vivos y el medio ambiente, por dicha razón, se optó por el uso de extractos de plantas, los cuales, se consideran una fuente renovable y amigable con el medio ambiente [5]. Algunos compuestos orgánicos con heteroátomos inhiben la corrosión al formar una capa protectora [6].

Existen diferentes métodos para realizar el análisis de la eficiencia de los inhibidores, entre ellos se encuentran: Ruido Electroquímico (RE); fluctuaciones de corriente o potencial que se observan debido a la suma de las señales de los sitios de corrosión localizada, puede ser observado en condiciones de circuito abierto, por lo que es considerado como el único método electroquímico no invasivo [7]. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE); se basa en el análisis de la respuesta del sistema electroquímico a una perturbación provocada por una función conocida de voltaje, corriente o carga en corriente continua, es muy utilizada en estudios de degradación de recubrimientos orgánicos, en corrosión metálica y caracterización electroquímica de materiales [8]. Curvas de polarización (CP); describen el comportamiento de un metal como un ánodo o cátodo de una celda de corrosión, son la base para determinar las velocidades de corrosión mediante el método electroquímico, definiendo la eficiencia y el mecanismo de los inhibidores de corrosión [9].

En la literatura ya se han reportado algunos estudios de inhibidores verdes de la corrosión obtenidos de plantas aplicados para la protección del acero en medios de HCl como, por ejemplo: *Paullinia Cupana* [10], *Ixora coccinea* [11], *Persea pyrifolia* [6], *Fucus spiralis* [12], *Ruta graveolens* [13], *Thevetia peruviana* [14], *Salvia officinalis* [15] y *Ruta chalepensis* [2], obteniendo eficiencias máximas de inhibición de 89.03, 93.67, 82.5, 87, 97, 90.3, 87, 93.52% respectivamente. Los trabajos mencionados abordaron diferentes concentraciones de inhibidor en un medio de HCl presentando tendencia a incrementar su eficiencia con el aumento de la

concentración. Esta investigación, además de trabajar con diferentes concentraciones, analiza tiempos de exposición al medio ácido variables e incluye estudios de RE para el análisis de la eficiencia de inhibición, el cual, no se ha encontrado en la literatura para el caso de la *Ruta graveolens*.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación del extracto

El extracto de *Ruta graveolens* fue obtenido por medio de maceración dinámica. La hoja seca fue triturada y tamizada para obtener un polvo con un tamaño de partícula menor a 1mm. La maceración dinámica se llevó a cabo utilizando 20g de polvo de hoja de *Ruta graveolens* en 300 ml de etanol al 70% como solvente, fue colocado en agitación durante 90 min a temperatura ambiente. Fue filtrado con papel filtro Whatman No. 2. Posteriormente, fue purificado utilizando Oxido de grafeno. Se evaporó hasta sequedad a 70 °C y se guardó en refrigeración hasta su uso.

2.2. Preparación de electrodos.

Los electrodos de trabajo fueron elaborados con acero con composición química de 0.18% C, 0.229% Si, 0.59% Mn, 0.008% S, 0.055% Cr, 0.001% Ti, 0.096% Ni, 0.007% Co, 0.137% Cu, 0.007% Al, 0.022% Mo, 0.02% Zn y 98.648% Fe. Los electrodos fueron embebidos en resina epóxica dejando un área expuesta de 0.75 cm². Posteriormente, se pulieron con lijas de carburo de silicio de grano 220, 400, 600 y 1000 para obtener una superficie lisa y uniforme.

2.3. Condiciones de exposición de los electrodos al medio ácido.

Los electrodos de trabajo fueron expuestos en 100 mL de solución de HCl 1M con concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* de 0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g/L y periodos de exposición de 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas. Los especímenes fueron colocados en la campana de extracción durante el periodo de exposición.

2.4. Caracterización electroquímica

Las pruebas electroquímicas fueron llevadas a cabo utilizando un potencióstato galvanostato Field Machine ACM instruments serial 1525. Primeramente, se realizó ruido electroquímico debido a que no altera de ninguna manera la muestra analizada, posteriormente, espectroscopia de impedancia electroquímica que es considerada como una prueba no destructiva debido al bajo potencial utilizado, y finalmente, curvas de polarización ya que es una prueba destructiva.

2.4.1. Ruido Electroquímico (RE)

Las pruebas de RE fueron llevadas a cabo utilizando un arreglo experimental de dos electrodos de trabajo idénticos de acero 1018 y un electrodo de referencia de Calomel. Los parámetros utilizados fueron 2048 datos a una velocidad de muestreo de 1 dato por segundo obteniendo una gráfica de series de tiempo de ruido en potencial y en corriente.

2.4.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Las pruebas de EIE fueron llevadas a cabo utilizando un arreglo experimental de tres electrodos; un espécimen de acero al carbono como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de calomel y una barra de grafito como electrodo auxiliar. Los parámetros utilizados fueron frecuencias de 10-1 a 104 Hz y una amplitud de 20 mV.

2.4.3. Curvas de Polarización (CP)

Las pruebas de CP fueron llevadas a cabo utilizando el mismo arreglo experimental utilizado para EIE. Los parámetros utilizados fueron un barrido de potencial de -250 a 250mV y una velocidad de 60 mV/min.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Ruido Electroquímico (RE)

Los cálculos del porcentaje de eficiencia de inhibición por medio de las pruebas de RE fueron realizados utilizando la ecuación 1.

$$EI (\%) = \frac{Rn_{inh} - Rn}{Rn_{inh}} \times 100 \quad (1)$$

Donde EI (%) es la eficiencia del inhibidor en porcentaje, Rn y Rn_{inh} indican los valores de la resistencia al ruido electroquímico en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente [16].

Los valores de la resistencia al ruido Rn se pueden obtener por medio de la ecuación 2.

$$Rn = \frac{\sigma_E}{\sigma_I} \quad (2)$$

Donde Rn corresponde a la resistencia al ruido, es la desviación estándar del ruido de potencial y es la desviación estándar del ruido de corriente [16].

En la Tabla I se dan a conocer los valores de Rn correspondientes a las pruebas de RE de las diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* y los diferentes tiempos de exposición en un medio de HCl 1M. Los resultados obtenidos de presentan una tendencia a aumentar en función al aumento de la concentración del inhibidor. Dicho aumento, provoca un incremento en la eficiencia de inhibición.

En la Figura 1 y 2 se muestran el ruido en potencial y el ruido en corriente correspondiente al blanco (concentración de 0 g/L) y a la concentración de 1 g/L respectivamente en un tiempo de exposición de 72 horas en un medio de HCl. Se observa una considerable disminución en las fluctuaciones al agregar extracto de *Ruta graveolens* como inhibidor verde de la corrosión. La intensidad de las fluctuaciones de corriente a lo largo del tiempo está directamente relacionada con la velocidad de corrosión. Una disminución en dicha intensidad representa una disminución en la velocidad de corrosión [17]. Las fluctuaciones predominantes son atribuidas a la formación de picaduras que liberan cierta cantidad de carga [18], las cuales, se encuentran mayormente

presentes en el blanco apareciendo a lo largo del tiempo, en el caso donde fue utilizado el inhibidor a una concentración de 1 g/L se observa una fluctuación predominante alrededor de los 2000 segundos, por lo que hubo una disminución considerable en la aparición de picaduras.

Tabla I. Valores de Rn obtenidos mediante RE

Tiempo (h)	Concentración (g/L)	Rn ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Tiempo (h)	Concentración (g/L)	Rn ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	0	48.942	48	0	22.011
	0.1	61.130		0.1	154.217
	0.25	104.144		0.25	229.613
	0.5	313.129		0.5	402.765
	0.75	488.690		0.75	520.729
	1	570.051		1	386.170
12	0	40.239	60	0	28.485
	0.1	309.220		0.1	121.086
	0.25	329.140		0.25	186.440
	0.5	415.546		0.5	273.268
	0.75	512.071		0.75	161.321
	1	403.803		1	330.296
24	0	14.714	72	0	13.606
	0.1	158.214		0.1	93.535
	0.25	479.014		0.25	248.381
	0.5	414.072		0.5	341.030
	0.75	574.667		0.75	284.949
	1	433.763		1	567.765
36	0	66.640			
	0.1	228.869			
	0.25	321.391			
	0.5	411.031			
	0.75	394.770			
	1	648.712			

*Mejor eficiencia de inhibición obtenida en las pruebas de RE en un medio de HCl 1M.

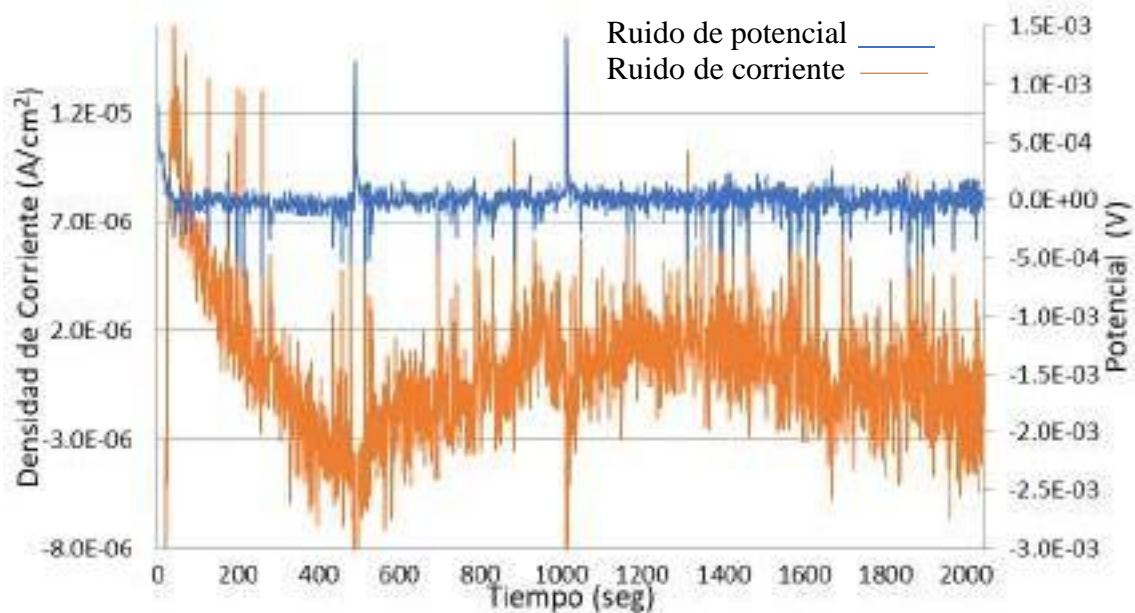


Figura 1. Ruido electroquímico para acero al carbono en HCl 1M sin inhibidor.

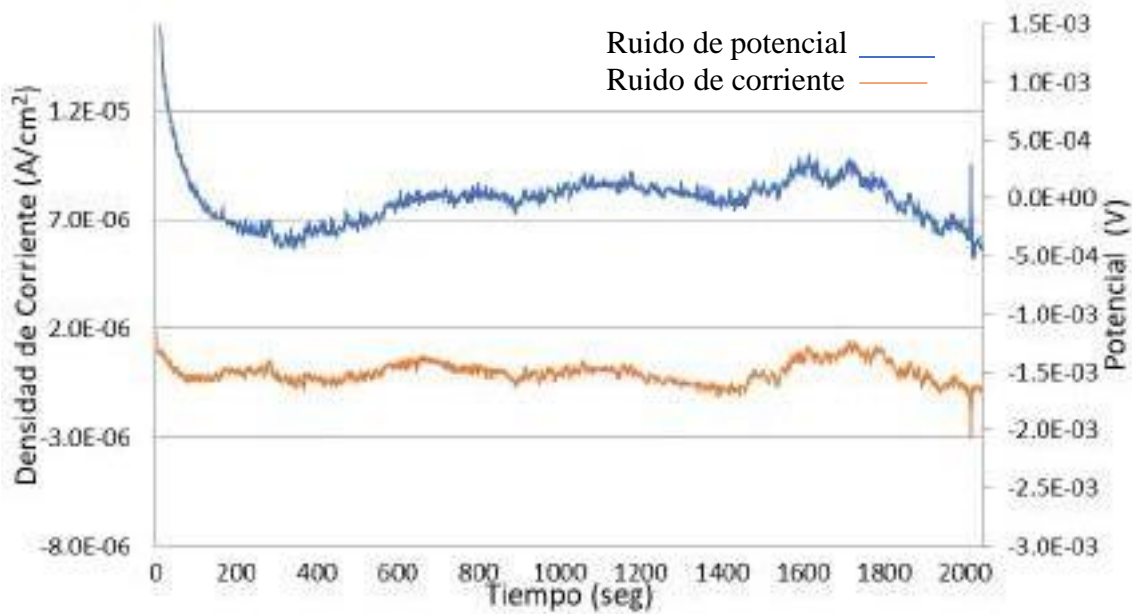


Figura 2. Ruido electroquímico para acero al carbono en HCl 1M 1M con concentración de inhibidor de 1 g/L.

Tomando en cuenta todos los resultados obtenidos de Rn a 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas de exposición de electrodos de acero 1018 en HCl 1M, para las diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* utilizadas (0, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g/L), las EI (%) obtenidas fueron representadas en la Figura 3, en la cual, se colocó en el eje de las abscisas las diferentes concentraciones y en el eje de las ordenadas los valores de EI (%). Se aprecia notablemente el aumento de la EI (%) a medida que aumenta la concentración del inhibidor. Se observa que el punto más alto corresponde a una concentración de 1 g/L en un periodo de 72 horas de exposición, en donde se obtiene la mayor EI (%) del 97.60%.

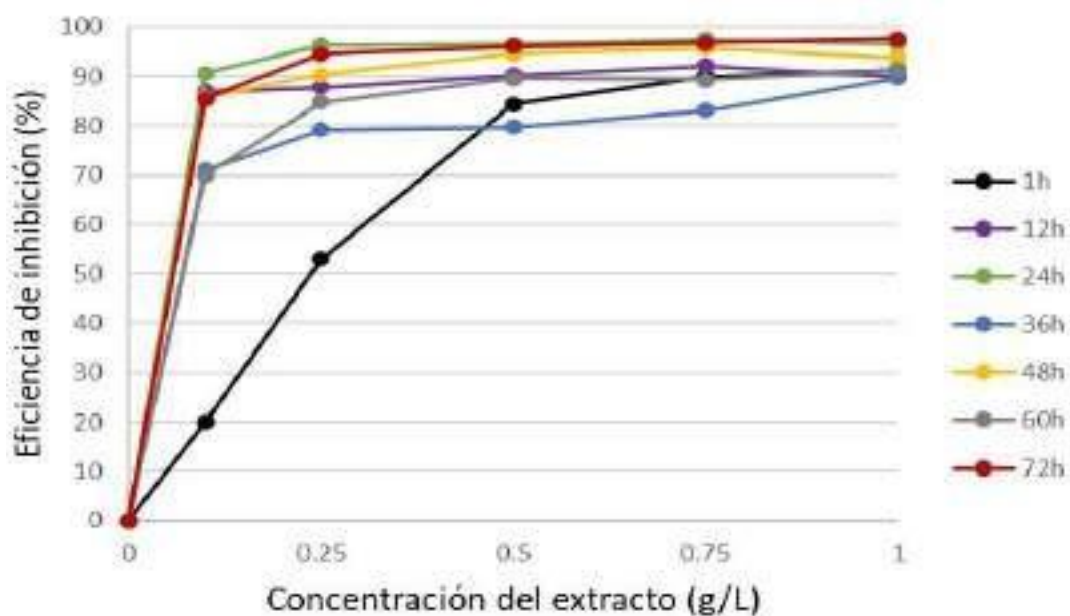


Figura 3. Eficiencias de inhibición obtenidas mediante RE en HCl 1M.

3.1.1. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE)

Se obtuvieron diagramas de Nyquist por medio de pruebas de EIE realizadas a diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens*, 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g/L y tiempos de exposición a un medio de HCl de 1, 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas. Dichos diagramas fueron ajustados mediante dos circuitos eléctricos equivalentes mostrados en la figura 1.

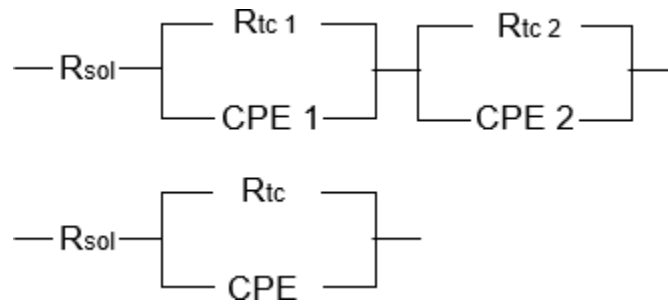


Figura 1. Circuitos eléctricos equivalentes.

La eficiencia de inhibición fue obtenida utilizando los valores de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) mediante la ecuación 3.

$$EI (\%) = \frac{R_{tc_{inh}} - R_{tc}}{R_{tc_{inh}}} \times 100 \quad (3)$$

Donde $EI (\%)$ es la eficiencia del inhibidor en porcentaje, R_{tc} y $R_{tc_{inh}}$ indican los valores de la resistencia a la transferencia de carga en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente [16].

Los valores de la capacitancia de la doble capa (C_{dl}) y R_{tc} correspondientes a las pruebas de EIE en un medio de HCl a diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* y tiempos de exposición variables se dan a conocer en la Tabla II. En donde los valores de R_{tc} y C_{dl} son obtenidos del ajuste de los diagramas de Nyquist mediante un circuito eléctrico equivalente correspondiente. Los resultados obtenidos de C_{dl} presentan una tendencia a disminuir en función al aumento del valor de R_{tc} , este comportamiento, sugiere que las moléculas inhibidoras de la corrosión actúan mediante un fenómeno de adsorción en la interfaz metal/solución, reemplazando a las moléculas de agua y formando una capa protectora [19], dicha capa, disminuye la transferencia de electrones entre el metal y el medio corrosivo. La mayor eficiencia obtenida se obtuvo para una concentración de 1 g/L en un periodo de tiempo de 72 horas de exposición del electrodo de acero 1018 en medio de HCl.

La Figura 4 muestra el comportamiento de los diagramas de Nyquist para todas las concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* en un tiempo de exposición de 72 horas. La finalidad es visualizar el comportamiento en la interfaz entre el acero 1018 y el medio ácido con y sin presencia de extracto de *Ruta graveolens*. Los diagramas de Nyquist presentan un bucle

(semicírculo) capacitivo, el cual, está relacionado con el proceso de transferencia de carga de la corrosión del metal y el comportamiento de la doble capa. El diámetro de los semicírculos corresponde al valor de R_{tc} . A medida que incrementa la concentración de extracto de *Ruta graveolens*, se observa un aumento del diámetro del semicírculo, y, por ende, la R_{tc} , este comportamiento se debe al aumento de moléculas adsorbidas en la superficie metálica creando una capa protectora. Como la EI (%) se obtiene a partir de la R_{tc} de acuerdo con la ecuación 3, al incrementar el semicírculo en los diagramas de Nyquist aumenta también la EI (%) con respecto al blanco (concentración 0 g/L).

Tabla II. Valores de Cdl y R_{tc} obtenidos mediante EIE

Tiempo (h)	Concentración (g/L)	Cdl (F)	R_{tc} ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
1	0	0.000372	34.060
	0.1	0.000237	141.900
	0.25	0.000159	275.900
	0.5	0.000197	301.200
	0.75	0.000088	471.200
	1	0.000062	609.900
12	0	0.001397	32.430
	0.1	0.000233	193.200
	0.25	0.000186	213.800
	0.5	0.000104	299.000
	0.75	0.000090	416.800
	1	0.000080	449.600
24	0	0.002973	13.620
	0.1	0.000183	168.800
	0.25	0.000113	244.500
	0.5	0.000104	398.000
	0.75	0.000134	364.300
	1	0.000070	381.000
36	0	0.003156	18.770
	0.1	0.000687	82.140
	0.25	0.000197	178.500
	0.5	0.000187	145.800

	0.75	0.000184	259.200
	1	0.000156	324.700
48	0	0.007803	8.014000
	0.1	0.000702	69.950000
	0.25	0.000550	101.900
	0.5	0.000657	120.500
	0.75	0.000205	148.600
	1	0.000090	168.400
	60	0	0.014790
0.1		0.000242	20.500
0.25		0.000862	80.730
0.5		0.000500	94.330
0.75		0.000200	91.590
1		0.000462	107.300
72		0	0.018180
	0.1	0.004189	32.460
	0.25	0.001557	62.680
	0.5	0.000725	70.460
	0.75	0.000547	81.590
	1	0.000500	172.030

*Mejor eficiencia de inhibición obtenida en las pruebas de EIE en un medio de HCl 1M.

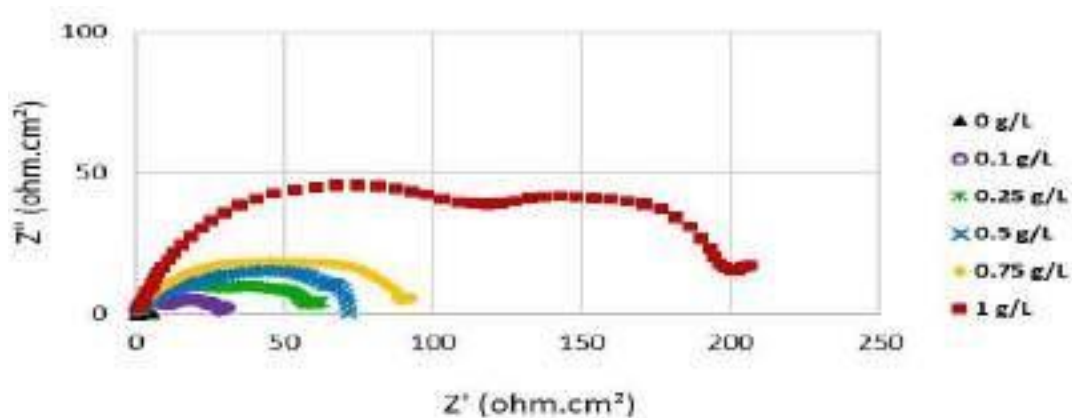


Figura 4. Diagrama de Nyquist para acero al carbono en HCl 1M con 72 horas de exposición.

La grafica 5 muestra las eficiencias de inhibición obtenidas por medio de EIE. Se aprecia un aumento significativo de la EI (%) a medida que aumenta la concentración de extracto de *Ruta graveolens*. La mayor eficiencia obtenida fue del 97.15% y corresponde a una concentración de 1 g/L en un periodo de 72 horas de exposición.

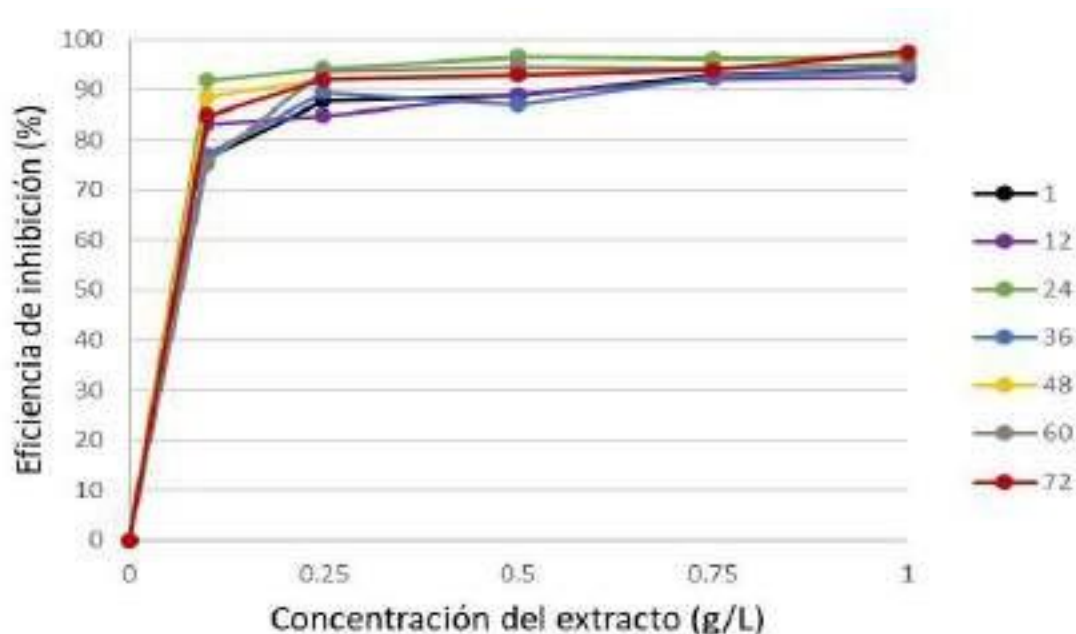


Figura 5. Eficiencias de inhibición obtenidas mediante EIE en HCl 1M.

3.1.2. Curvas de Polarización (CP)

Para el cálculo de la eficiencia de inhibición, por medio de pruebas de CP, se utilizó la ecuación 4, obteniendo la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) realizando la extrapolación de las pendientes de Tafel.

$$EI (\%) = \frac{i_{corr} - i_{corr}^{inh}}{i_{corr}} \times 100 \quad (4)$$

EI (%) corresponde a la eficiencia del inhibidor, i_{corr} e i_{corr}^{inh} indican los valores de la densidad de corriente de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor respectivamente [16].

En la Tabla III se muestran los valores de i_{corr} y E_{corr} correspondientes a las pruebas de CP de las diferentes concentraciones de extracto de *Ruta graveolens* y los diferentes tiempos de

exposición en un medio de HCl 1M. Los resultados obtenidos de i_{corr} presentan una tendencia a disminuir en función al aumento de la concentración del inhibidor. Dicha disminución, provoca el aumento en la eficiencia de inhibición.

En la Figura 6 se muestran las curvas obtenidas para acero al carbono expuesto en un medio de HCl 1M durante un tiempo de exposición de 72 horas a las diferentes concentraciones de inhibidor analizadas. Tomando como referencia el blanco (concentración 0 g/L), representado por la gráfica de color negro, se puede observar cómo las curvas correspondientes a las concentraciones de 0.1, 0.25, 0.5, 0.75 y 1 g/L van presentando un desplazamiento hacia la izquierda conforme va aumentando la concentración, lo cual, nos indica una disminución de los valores de i_{corr} . Dicha disminución, se atribuye a que las moléculas inhibitoras son adsorbidas en la superficie metálica creando una capa protectora. Al agregar el inhibidor se aprecia un cambio tanto en la pendiente de la zona anódica (curva superior) como en la zona catódica (curvainferior) con respecto al blanco (concentración 0.1 g/L). Sin embargo, el cambio en la pendiente es más pronunciado en la zona catódica. La diferencia de los valores de E_{corr} de las diferentes concentraciones con respecto al del blanco no sobrepasa de ± 85 mV, por lo que, de acuerdo con la literatura [16], su comportamiento corresponde al de un inhibidor de tipo mixto mayormente catódico.

Tabla III. Valores de E_{corr} , i_{corr} obtenidos mediante CP

Tiempo (h)	Concentración (g/L)	E_{corr} (mV)	β_a (mV)	β_c (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)
1	0	138.43	117.60	-532.65	3.066
	0.1	116.20	79.71	-536.34	2.841
	0.25	152.12	107.43	-537.42	1.870
	0.5	157.29	99.44	-540.18	1.585
	0.75	142.26	94.23	-525.84	0.188
	1	190.99	115.60	-557.13	0.147
12	0	181.86	108.39	-528.82	2.718
	0.1	349.26	200.17	-567.19	0.468
	0.25	278.63	171.34	-565.57	0.386

15TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

	0.5	270.61	149.33	-558.60	0.295
	0.75	268.48	133.48	-557.81	0.230
	1	277.41	139.30	-561.18	0.203
24	0	152.82	96.96	-521.15	4.850
	0.1	261.29	123.57	-569.34	1.605
	0.25	274.41	151.28	-563.36	0.354
	0.5	250.41	122.10	-560.04	0.244
	0.75	225.59	151.61	-563.10	0.203
	1	267.00	146.08	-550.15	0.198
36	0	230.71	142.60	-525.80	3.907
	0.1	343.84	249.77	-563.10	0.860
	0.25	257.00	180.99	-567.13	0.324
	0.5	271.92	247.47	-569.23	0.434
	0.75	263.50	201.34	-569.80	0.265
	1	274.22	176.71	-559.64	0.244
48	0	193.92	118.85	-522.24	8.188
	0.1	283.79	390.34	-560.92	2.728
	0.25	315.50	308.52	-566.64	0.814
	0.5	297.06	413.56	-547.85	0.662
	0.75	249.10	255.19	-564.70	0.350
	1	301.26	181.01	-573.10	0.367
60	0	256.27	141.12	-513.33	10.329
	0.1	372.63	745.53	-561.19	2.898
	0.25	292.59	354.86	-583.79	0.973
	0.5	250.95	304.23	-570.98	0.575
	0.75	329.28	330.27	-581.92	0.716
	1	307.81	254.14	-571.81	0.584
72	0	228.47	128.90	-520.44	11.316
	0.1	420.93	1116.70	-568.82	4.523
	0.25	315.61	383.04	-577.25	1.443

0.5	360.62	899.12	-548.22	1.363
0.75	372.85	426.61	-558.43	1.003
1	223.42	236.21	-573.54	0.301

*Mejor eficiencia de inhibición obtenida en las pruebas de CP en un medio de HCl 1M.

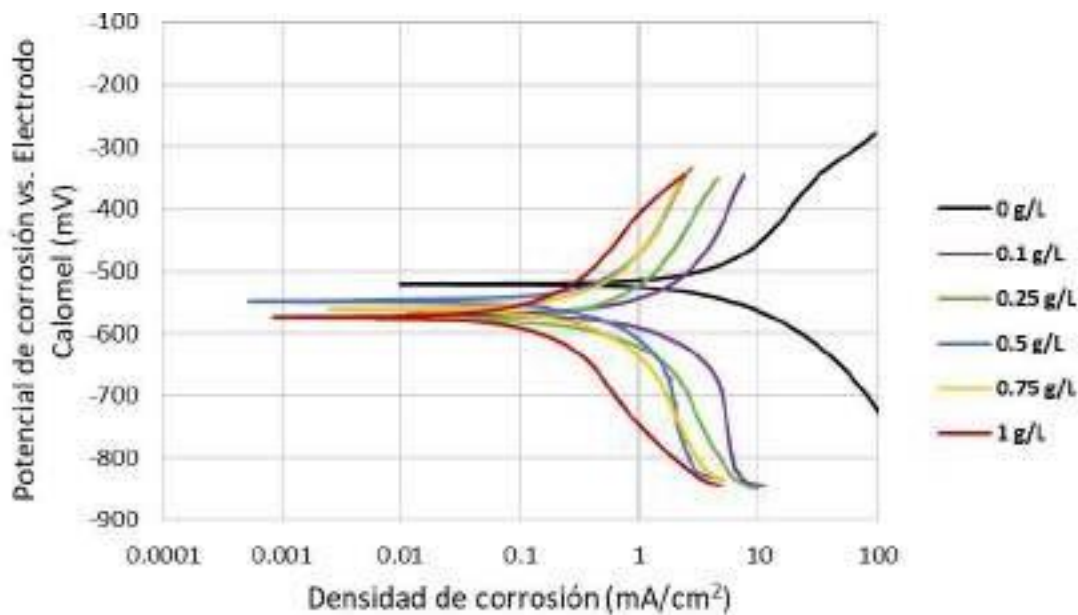


Figura 6. Curvas de Polarización para acero al carbono en HCl 1M con 72 horas de exposición.

La Figura 7 muestra las eficiencias de inhibición obtenidas por medio de CP. Se aprecia un incremento significativo en la EI (%) a medida que aumenta la concentración de extracto de *Ruta graveolens*. La eficiencia máxima obtenida fue del 97.34% y corresponde a una concentración de 1 g/L en un tiempo de exposición de 72 horas.

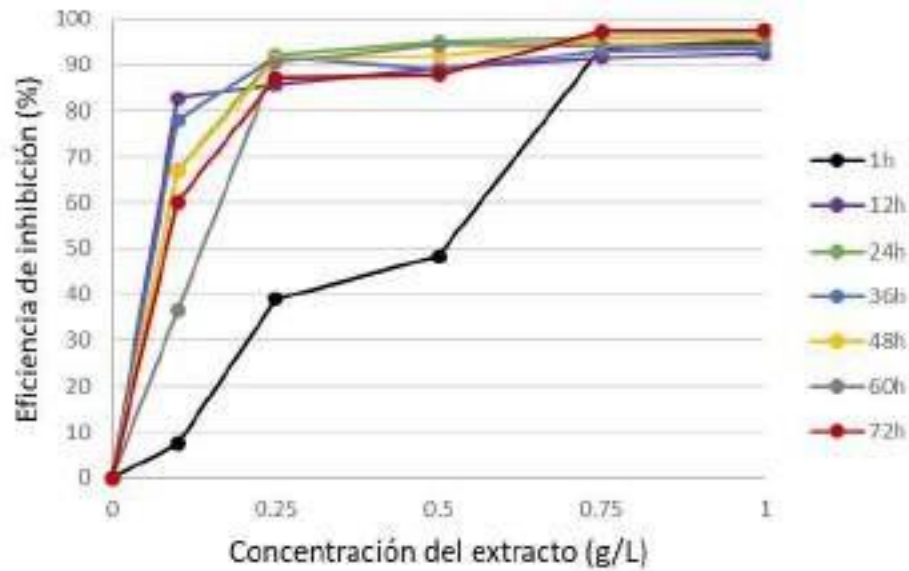


Figura 7. Eficiencias de inhibición obtenidas mediante CP en HCl 1M.

4. CONCLUSIONES

Los valores de R_{tc} y R_n aumentan al incrementar la concentración de extracto de *Ruta graveolens*, mientras de los valores de i_{corr} disminuyen, por lo que, en cada uno de los casos la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración.

Al aumentar la concentración, aumenta la R_{tc} y disminuye la C_{dl} sugiriendo la formación de una capa protectora por la adsorción de las moléculas inhibidoras en la superficie metálica.

El extracto de *Ruta graveolens* presenta una eficiencia máxima de inhibición del 97.60% para RE, 97.15% para EIE y 97.34% para CP a una concentración de 1g/L y un tiempo de exposición de 72 horas por lo que son consistentes entre sí.

Por medio del análisis de curvas de polarización se identificó el comportamiento del inhibidor como tipo mixto, ya que la diferencia de los valores de E_{corr} de las diferentes concentraciones con respecto al del blanco no sobrepasa de ± 85 mV y se produce un cambio tanto en pendiente anódica (curva superior) como en la pendiente catódica (curva inferior) en las curvas de polarización.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero número 713489 otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Bourazmi, M. Tabyaoui and L. El Hattabi, *Journal of Material Environment Science*, 9 (3), 928-938 (2018).
- [2] M. A. Benghalia, et al., *Moroccan Journal of Chemistry*, 6 (1), 51-61 (2018).
- [3] J. Ávila, J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*. Fondo de Cultura Económica, S.A de C.V., México, D.F. (1987).
- [4] M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, Singapore (1987).
- [5] P. B. Raja, y M. G. Sethuraman, *Materials letters*, 62, 113-116 (2008).
- [6] C. Vieira, et al. *Orbital-The Electronic Journal of Chemistry*, 13 (2), 115-119 (2021).
- [7] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*. Marcel Dekker, Inc. New York. (2003).
- [8] A. J. Vázquez y J. J. de Damborenea. *Ciencia e Ingeniería de la superficie de los materiales metálicos*. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. 1^{ra} Ed. Madrid, España. 635. (2000).
- [9] A. Groysman. *Corrosion for everybody*. Springer. 2nd Ed. New York. 377. (2010).
- [10] A. de Faria Neto, A. de Souza, R. Passos, M. Pereira, L. Pocrifka, R. Brambilla de Souza and E. da C Rios. *Mater. Res. Express* 6. (2019).
- [11] T. K. Vidhya, T. K. Joby, P. R. Vinod, K. Ragi and J. Reeja. *Current Chemistry Letters*. 10: 139–150. (2021).
- [12] M. Afrokh, S. Baroud, Y. Kerroum, A. Hatimi, S. Tahrouch, I. Sadki, I. Warad, A. Guenbour, A. Bellaouchou, M. Tabyaoui. *Biointerface Research in Applied Chemistry*, 12 (5), 7075 – 7091. (2022).
- [13] K. K. Anupama, K. M. Shainy, A. Joseph, *J Bio Tribo Corros*. 2 (2): 1-10. (2016).
- [14] A. S. Fouda, N. M. Elbahrawi, H. E. Megahed and N. Fouad. *J Bio Tribo Corros*. 2:16. (2016).
- [15] H. Bourazmi, M. Tabyaoui and L. El Hattabi, *J. Mater. Environ. Sci*, 9 (3). 928-938. (2018).

- [16] M. A. Quraishi, D. S. Chauhan, V. S. Saji, *Heterocyclic Organic Corrosion Inhibitors Principles and Applications*. Elsevier Inc. 1^{ra} Ed. Amsterdam, United States. 2-263. (2020).
- [17] A. de Faria Neto, A. de Souza, R. Passos, M. Pereira, L. Pocrifka, R. Brambilla de Souza and E. da C Rios. *Mater. Res. Express*, 6, (2019).
- [18] I. B. Obot, I. B. Onyeachu, A. Zeino and S. A. Umoren. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 33 (13), 1453-1496. (2019).
- [19] A. S. Fouda, N. M. Elbahrawi, H. E. Megahed and N. Fouad. *J Bio Tribo Corros.* 2:16. (2016).

RESISTENCIA A LA CORROSION DE ALEACIONES DE TITANIO ANODIZADAS EN SOLUCIONES ALCALINAS

J. M. Jáquez Muñoz, C. Gaona Tiburcio, C. Martínez R., F. H. Estupiñán López, J. A. Cabral Miramontes, M. R. Lara Banda, F. Almeraya Calderon*.
Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica.
E-mail: manueljaquez.22@gmail.com

RESUMEN

Las aleaciones de titanio presentan propiedades electroquímicas superiores a las de otras aleaciones por la formación del TiO_2 . La habilidad de generar la capa protectora de óxido depende en gran parte de la aleación que se anodiza. El propósito de este trabajo es caracterizar electroquímicamente el comportamiento contra la corrosión de las aleaciones Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo y Ti-6Al-4V anodizadas en NaOH y KOH a una concentración del 1 M con una densidad de corriente de 0.025 A/cm^2 . Las pruebas electroquímicas se realizaron con una celda convencional de tres electrodos expuesto los electrolitos de NaCl y H_2SO_4 al 3.5%. Las técnicas empleados fueron curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas (CPP) y ruido electroquímico (RE), basados en la ASTM-G61 y G199. En los resultados se obtuvo que el Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo anodizado en NaOH presentó un mayor rango de pasividad cuando se anodiza en NaOH que en KOH. También se presenta un potencial de ruptura de la capa pasiva más alto para el Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. En RE se encontró que

1467

Palabras Clave: Anodizados de titanio, Ruido Electroquímico, Polarización potenciodinámica.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria aeronáutica la tolerancia al daño es muy baja, por lo que los materiales tienen que poseer propiedades contra la corrosión muy buenas debido a que los materiales aeronáuticos tienen un rol importante en la eficiencia que presentará la aeronave. Dentro de los grupos de materiales más utilizados en la aeronáutica se encuentran las aleaciones de aluminio, compuestos y titanios, siendo este último uno de los materiales que empieza a reemplazar a los aceros, algunas superaleaciones (en materiales a altas temperaturas) y debido a sus propiedades de resistencia a la fatiga y de corrosión también ha ido incrementando el uso en las últimas generaciones de aeronaves de un 2.6% a un 8.3% [1-3].

Las aleaciones de titanio presentan excelentes propiedades mecánicas, la formación de productos de corrosión resulta en una pérdida de sección transversal, limitando así la carga que pueden soportar estas aleaciones, la vida y temperatura en la que un componente puede ser operativo [4].

Para incrementar la resistencia de las aleaciones de titanio existen tres diferentes maneras de hacerlo: con la adición de elementos aleantes, pre-oxidación o con recubrimientos. La generación de una capa de óxido en la superficie del material consiste en generar una capa protectora de Al_2O_3 o de TiO_2 según el equilibrio termodinámico. Después de este proceso, la resistencia a la corrosión en medios atmosféricos normales es mejor que la de una aleación de titanio sin tratamiento. La modificación superficial crea la posibilidad de desarrollar e implementar nuevos dispositivos [5-7].

Cómo el titanio es un metal muy reactivo, la cinética de oxidación ocurre rápidamente, y la capa de óxido generada es muy estable (TiO_2), convirtiéndolo en un gran protector contra la corrosión. Las condiciones de la superficie determinan las propiedades químicas y físicas del material, ya que los óxidos pueden causar diferentes reacciones superficiales [7-8].

Uno de los métodos electroquímicos para generar una capa de óxido es el anodizado, que atrae atención ya que es un proceso rápido. Para esto se requiere el ánodo (titanio), cátodo (material inerte, grafito o platino) inmerso en una solución conductora. El flujo de corriente generará una capa de óxido en la superficie del titanio a partir de una difusión de iones. Diversas investigaciones han demostrado que los anodizados generados en el titanio dependen directamente de las condiciones del proceso en el que se hace. Estas condiciones van desde el

tipo de electrolito (orgánico o inorgánico), el voltaje que se aplica o corriente. Con estos factores se controla el tamaño de los nanotubos de TiO_2 [9-10].

El objetivo de esta investigación fue caracterizar diferentes aleaciones de titanio (Ti CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V y Ti Beta-C) anodizadas en NaOH y KOH mediante las técnicas electroquímicas de Polarización Potenciodinámica Cíclica (PPC) y Ruido Electroquímico (RE).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de materiales

2.1.1. *Materiales*

Los materiales utilizados fueron las siguientes aleaciones de titanio: Ti CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, Ti-6Al-4V y Ti Beta-C.

2.1.2. *Preparación de Electroodos*

Para la preparación de los electrodos en las pruebas electroquímicas fue utilizando la técnica de metalografía basandose en la norma ASTM E3 [11], que consiste en: corte de material (disco de carburo de silicio), Desbaste en diferentes grados de lijas, hasta el grado 600 fue para las muestras que se utilizaron en los ensayos de corrosión.

2.2. Composición Química

La composición de las aleaciones se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X, con equipo Olympus Delta X.

2.3. Proceso de Anodizado

El anodizado se realizado con los electrolitos de NaOH y KOH una concentración de 1M, a una temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 1$. El pH de los electrolitos fue de 13 y 13.5 respectivamente. La densidad de corriente empleada para el anodizado fue de $0.025 \text{ A}\cdot\text{cm}^{-2}$ por un tiempo de 600 segundos. La fuente utilizada para el anodizado fue una XLN30025-GL.

2.4. Caracterización electroquímica

Los ensayos electroquímicos de los anodizados fueron en una celda de tres electrodos y las técnicas empleadas fueron: la polarización potenciodinámica cíclica (PPC) y ruido electroquímico (RE) basados en las normas ASTM G61 y ASTM G199 [12-13]. La prueba de PPC fue con un rango de potencia de -1.2 a 1.2 V vs OCP a una velocidad de 1 mV/s. La caracterización de RE fue a 4096 datos a una velocidad de 1 dato por segundo. El medio de exposición fue NaCl al 3.5%.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química

Las aleaciones en estudio mostraron la composición química que se muestra en la tabla I, se observa que la composición química de las aleaciones está dentro de las especificaciones del fabricante. La composición química de las aleaciones en estudio se presenta en la tabla I.

Tabla I. Composición química de las aleaciones de Titanio

Aleación	Elementos (% en peso)						
	Ti	Al	V	Zr	Mo	Cr	Sn
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	84.9	6.0	--	4.5	2.1	--	2.3
Ti-6Al-4V	89.0	5.9	4.2	--	--	--	--

1470

3.2. Caracterización Electroquímica.

3.2.1. Polarización Potenciodinámica Cíclica.

La figura 1 muestra los resultados de PPC cuando se anodiza en los dos medios, expuesto en NaCl al 3.5%. La aleación de Ti-6Al-4V anodizada en KOH presentó una menor demanda de corriente (1.06×10^{-7} A/cm²). Este comportamiento se relaciona con una cinética de corrosión. Por otra parte la misma aleación, pero anodizada en NaOH presentó una la mayor demanda de corriente en el sistema (3.20×10^{-6}). Esto se relaciona con una menor resistencia del material

anodizado en NaCl. Por otra parte, la aleación Ti-6Al-4V-2Sn-4Zr-2Mo presentó un mayor rango de pasividad en sus anodizados tanto en NaOH y KOH (1.27 y 1.25 V), queriendo decir que las reacciones generadas en la superficie están gobernadas por procesos de difusivos. La aleación de Ti-6-4 presentó una mayor demanda de corriente de pasivación en comparación del resto de los anodizados en NaCl, siendo del orden de $\times 10^{-5}$, mientras que las demás están en un orden de $\times 10^{-6}$, significando que el anodizado se disolverá más rápido.

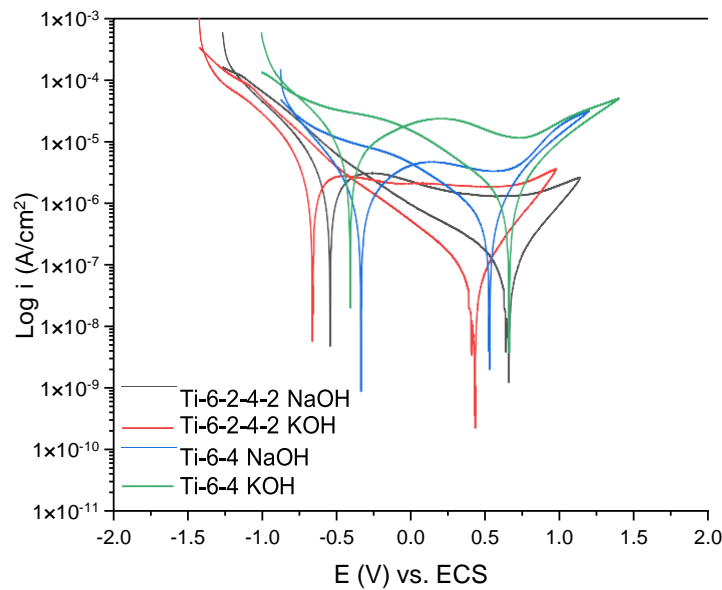


Figura 1. Polarización potenciodinámica cíclica de anodizados expuesto en NaCl.

La figura 2 muestra los resultados de PPC cuando se anodiza en los dos medios, expuesto en H_2SO_4 al 3.5%. En este medio la las aleaciones de Ti-6-2-4-2 y Ti-6-4 anodizadas en KOH y NaOH, respectivamente, muestran densidades de corriente similares, siendo las que mayor corriente demandan ($\times 10^{-6}$). Sin embargo, el comportamiento cinetico es muy similar todos los anodizados. De igual manera en la zona de pasivación tienen un comportamiento similar con la un segmento de transpasivación, relacionado con reacciones de iones OH⁻. El rango de pasivación es mayor en la aleación de Ti-6-2-4-2 anodizado en NaOH (0.82 V), de igual manera la I_{pass} es menor que las demás, significando el comportamiento anodico del anodizado es más estable en este medio.

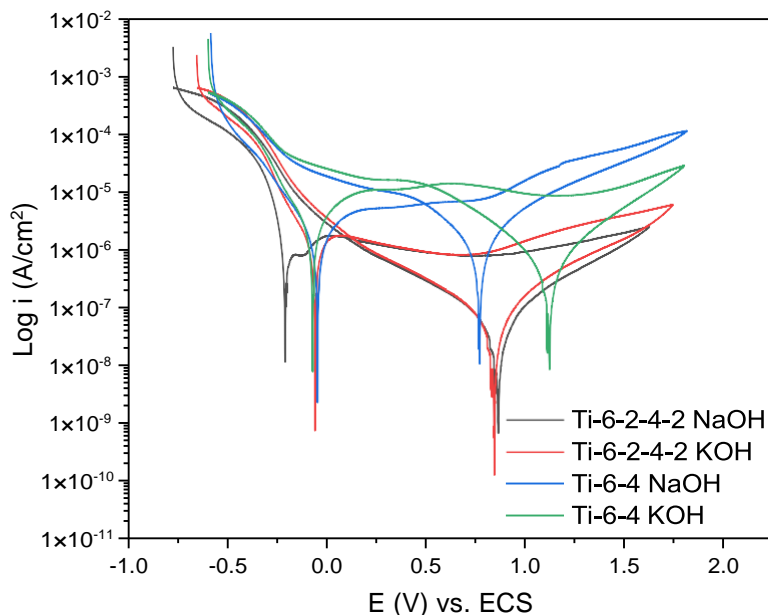


Figura 2. Polarización potenciodinámica cíclica de anodizados expuesto en H_2SO_4 .

La tabla II muestra los parámetros obtenidos mediante la gráfica de PPC. Los anodizados de la aleación Ti-6-4 presentan propiedades más propensas a la disolución. También, la aleación de Ti-6-4 anodizada en KOH tiene menor resistencia a la corrosión, así como una superficie más heterogénea, debido a que el rango de pasivado es menor puesto que ocurren más reacciones anódicas en la superficie.

Tabla II. Parámetros obtenidos mediante PPC.

Aleación	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm ²)	E_{pit} (V)	R_{pass} (V)	I_{pass} (A/cm ²)
NaCl					
Ti-6-2-4-2 NaOH	-0.52	6.98E-07	0.83	1.27	3.03E-06
Ti-6-2-4-2 KOH	-0.64	5.55E-07	0.73	1.25	2.58E-06
Ti-6-4 NaOH	-0.32	1.06E-07	0.61	0.55	4.33E-06
Ti-6-4 KOH	-0.40	3.20E-06	0.77	0.59	2.28E-05
H_2SO_4					
Ti-6-2-4-2 NaOH	-0.19	5.51E-07	1.01	0.82	1.67E-07
Ti-6-2-4-2 KOH	-0.05	7.53E-07	0.72	0.69	1.75E-06
Ti-6-4 NaOH	-0.05	1.05E-06	0.83	0.63	4.66E-06
Ti-6-4 KOH	-0.05	2.26E-06	0.63	0.44	9.65E-06

3.3. Ruido Electroquímico

3.3.1 Densidades espectrales (PSD) e impedancia a el ruido (Z_n)

La figura 3 muestra las densidades espectrales en corriente de los anodizados expuestos en NaCl y H₂SO₄. Las muestras inmersas en NaCl (a) presentan un comportamiento muy similar, las pendientes (ver tabla II) presentan valores de -7 a -9, relacionado con reacciones localizadas o en zonas preferenciales, este comportamiento se puede deber a una distribución no uniforme de las porosidades en la superficie así como a cambios en la rugosidad. Por su parte en H₂SO₄ la aleación de Ti-6-4 anodizada en KOH fue la única que presenta procesos localizados, mientras que las demás muestran procesos uniformes [14-15].

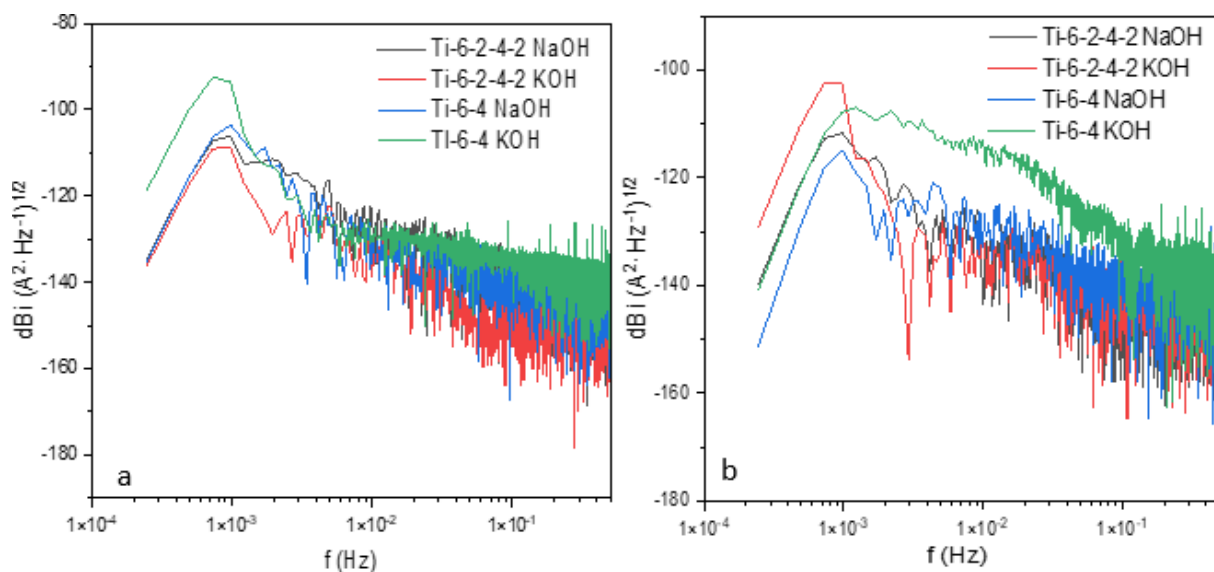


Figura 3. PSD en corriente de anodizados expuesto en (a) NaCl y (b) H₂SO₄.

Por su parte, la figura 4 muestra la impedancia al ruido de los anodizados expuestos en NaCl y H₂SO₄. El comportamiento de las pendientes es muy similar en la figura 4 (a), donde la resistencia a el ruido aumenta conforme la frecuencia aumenta, esto se debe a una incidencia en procesos de localización. Por su parte la impedancia al ruido a una frecuencia cercana a cero arroja que la muestra Ti-6-2-4-2 NaOH presenta una mayor resistencia, asociándolo con mayor resistencia a la corrosión. Por su parte las muestras anodizadas en KOH de las dos aleaciones presentaron una menor impedancia, relacionándolo con menor resistencia a la corrosión. En la

figura 4 (b) el comportamiento es muy similar, donde la mayor impedancia la presentan las muestras anodizadas en NaOH. La muestra anodizada en KOH presenta un cambio de pendiente, así como un una disminución a la resistencia en frecuencias medias, esto relacionado con procesos de disolución de material.

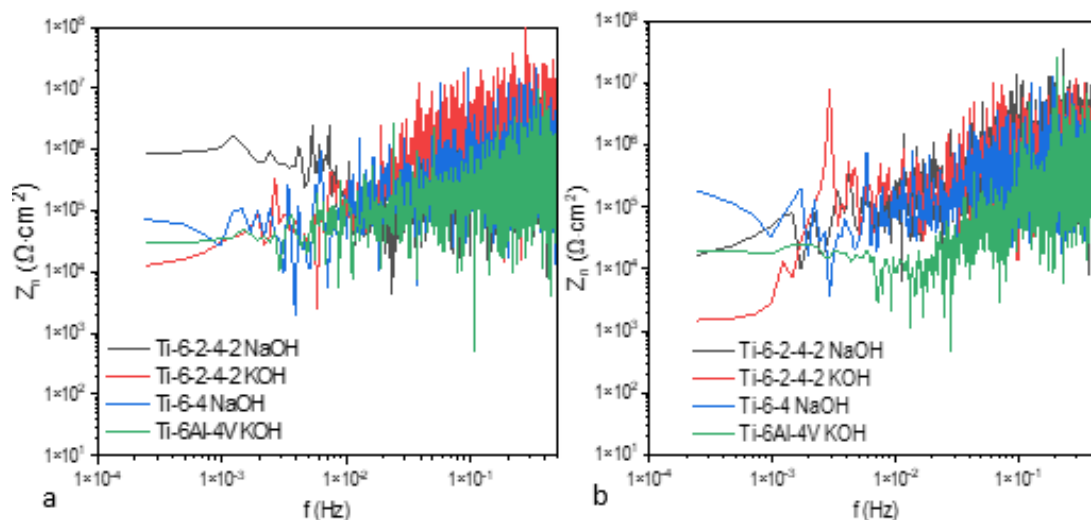


Figura 4. Impedancia al ruido (Z_n) de anodizados expuesto en (a) NaCl y (b) H_2SO_4 .

	Ψ^0 (dBi)	B (dB [A])	Z_{n0} ($\Omega \cdot cm^2$)
NaCl			
Ti-6-2-4-2 NaOH	-134	-9.9	87.80×10^4
Ti-6-2-4-2 KOH	-136	-7.3	12.46×10^3
Ti-6-4 NaOH	-135	-7.2	72.53×10^3
Ti-6-4 KOH	-118	-7.9	29.57×10^3
H_2SO_4			
Ti-6-2-4-2 NaOH	-139	-6.3	16.75×10^3
Ti-6-2-4-2 KOH	-129	-5.3	1.48×10^3
Ti-6-4 NaOH	-151	-4.5	18.66×10^4
Ti-6-4 KOH	-140	-12.7	19.75×10^3

3.3.2 Wavelets

La figura 5 presenta las gráficas de distribución de energía de Wavelets de los anodizados expuestos en NaCl y H_2SO_4 . En la grafica 5 (a), la muestra Ti-6-4 KOH presenta acumulación de energía en los cristales iniciales y medios, este comportamiento se debe a que la superficie es más propensa a procesos localizados. Esto ocurre cuando la superficie es heterogénea, ya sea por cambios de grosor, porosidades o rugosidad, por mencionar algunos. Por su parte las demás

muestras en ambos medios mostraron comportamientos donde un sistema uniforme-difusión predomina [16-17].

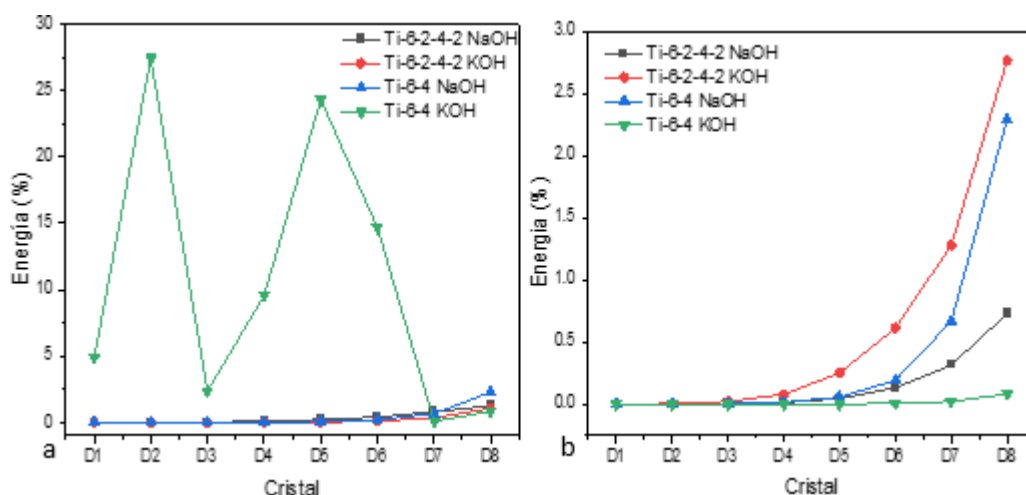


Figura 5. Gráficos de dispersión de energía para los anodizados expuestos en (a) NaCl y (b) H₂SO₄.

4. CONCLUSIONES

- Los anodizados en NaOH generan un mejor comportamiento electroquímico ya que la caracterización por ambas técnicas mostró un comportamiento más estable.
- Las muestras anodizadas en NaOH presentaron mayor rango de pasividad, así como menor corriente de pasivación.
- La aleación Ti-6-2-4-2 obtuvo las mejores propiedades contra la corrosión.
- Por el análisis de densidades espectrales se obtiene que en un sistema de cloruros, estos tenderán a depositarse en la superficie de los anodizados provocando procesos localizados.
- La muestra Ti-6-4 presenta la superficie más heterogénea según ambas técnicas. En PPC se presentó un menor rango de pasividad. En PSD y Z_n se tiene un cambio de pendiente abrupto y en Wavelet observa una predominancia de procesos de corta duración relacionados con heterogeneidad en la superficie.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan el agradecimiento por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto A1-S-8882 y al cuerpo académico UANL-CA-316.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Gialanella, A. Malandrucolo, *Aerospace Alloys*, Springer, Suiza (2020).
- [2] A.P. Mouritz, *Introduction to aerospace materials*, Woodhead Publishing, UK. (2012).
- [3] N.C. Leyens, M. Peters, *Titanium and Titanium Alloys Fundamentals and Applications*, Wiley-VCH, Alemania (2003).
- [4] C. Veiga, J.P. Davim, A.J.R. Loureiro, *Reviews on Advanced materials Science*, **32**, 133 (2012).
- [5] E. Blasco-Tamarit, A. Igual-Muñoz, J. García Antón, D. García-García, *Corrosion Science*, 47, pp. 1000 (2007).
- [6] L. Hai, X. Guo-Qiang, Z. Pan, Z. Hua-Sen, M. Y. Khan, *Pure and Applied Geophysics*, 173 (2016).
- [7] Z.B. Wang, H.X. Hu, Y.G. Zheng, *Corrosion Science*, 130, pp. 203-217 (2018).
- [8] B. Manmadha Rao, A Torabi, O.K. Varghese, *MRS Communications*, 1 (2016).
- [9] Y. Sul, C.B. Johanson, S. Petronis, A. Krozer, Y. Jeong, A. Wennerberg, T. Albrektsson, *Biomaterials*, 23, 491, (2002).
- [10] O. S. Takemoto, M. Hattori, M. Yoshinari, E. Kawada, Y. Oda, *Biomaterials*, 26, 829 (2005).
- [11] ASTM E3, *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, Estados Unidos (1995).
- [12] ASTM G61, *Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptible of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys*, ASTM International, Estados Unidos (1998).
- [13] ASTM G199, *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*, ASTM International, Estados Unidos (2009).
- [14] S.A.Reid, D.A.Eden, *US9264824B1*, Reino Unido (2001).
- [15] A. Legat, E. Goverar, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM International, Estados Unidos (1996).
- [16] J.M. Jáquez-Muñoz, C. Gaona-Tiburcio, J. Cabral-Miramontes, D. Nieves-Mendoza, E. Maldonado-Bandala, E. Maldonado-Bandala, J.O. Olguín-Coca, L.D. López-León, J.P. Flores-De los Rios, F. Almeraya-Calderón. *Metals*, 11 (2021) 105.
- [17] J.M. Jáquez-Muñoz, C. Gaona-Tiburcio, J. Cabral-Miramontes, J. Chacón-Nava, E. Maldonado-Bandala, E. Maldonado-Bandala, A.D. Delgado, L.D. López-León, J.P. Flores-De los Rios, P. Bocchetta, F. Almeraya-Calderón. *Coatings*, 12 (2022) 325.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO EMBEBIDO EN CONCRETOS TERNARIOS TRATADOS SUPERFICIALMENTE CON NANOPARTÍCULAS EXPUESTOS A CLORUROS

A. E. Landa Gómez^{1*}, G. Fajardo San Miguel², R. Orozco Cruz³, F. A. Carpio Santamaría³,
R. Galván Martínez³

¹Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana,
Veracruz, México.

²Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza,
Nuevo León, México.

³Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.
E-mail: aldlanda@uv.mx

RESUMEN

La presente investigación muestra que los materiales cementantes suplementarios (MCS) y las nanopartículas base silicio (NS) aplicadas superficialmente en concretos en estado endurecido, contribuyen al desarrollo de una microestructura más compacta, lo que provoca el mejoramiento de la pasividad inicial de los sistemas acero-concreto mejorando el comportamiento electroquímico. La resistencia de la película (R_{pel}) y la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dc}) fueron algunos de los indicadores para valorar la contribución de los MCS y las NS. Se elaboraron sistemas acero-concretos, constituidos por acero AISI 1018 galvanizado embebidos en concretos ternarios con sustituciones al cemento portland ordinario (CPO) por ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y ceniza volante (CV). Los resultados indicaron que el sistema AG-30SFNS presentó un mejoramiento electroquímico al aumentar la R_{pel} en 140%, lo que provocó la disminución de oxígeno en la superficie metálica sustentado con el aumento de σ_w en 329% y a su vez confirmado con el decremento de C_{dc} en 29%, lo anterior con respecto a AG-REF.

Palabras Clave: Corrosión, Técnicas Electroquímicas, Concretos Ternarios.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión de las barras de acero de refuerzo afecta la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado (ECR) [1]. Sohail et al., reportan que este fenómeno es la principal causa del deterioro de la infraestructura civil en todo el mundo y que los costos de reparación son del 3% del producto interno bruto (PIB) de cada país desarrollado [2]. Inicialmente el acero de refuerzo embebido en concreto hidráulico está protegido por una película pasiva que se genera por una reacción espontánea en la superficie del acero [3] debido a la alta alcalinidad de la solución de poro. Sin embargo, este estado pasivo puede ser alterado por el ingreso de iones agresivos como los Cl^- . La alta permeabilidad y la baja calidad del concreto pueden contribuir al rápido deterioro de las ECR, ya que depende directamente de la porosidad presente en el concreto [4].

De acuerdo con lo anterior, la comunidad científica estudia el fenómeno de corrosión con la aplicación de diferentes técnicas electroquímicas, estas proporcionan parámetros necesarios para predecir la vida útil de las ECR. Por ejemplo, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) que se obtiene de la técnica de resistencia a la polarización (R_p), de acuerdo con Castro Borges et al. brinda información sobre la pasividad y el proceso de corrosión del acero [2]. Sin embargo, existen técnicas electroquímicas como espectroscopía impedancia electroquímica (EIE) y ruido electroquímico que permiten realizar un análisis más detallado. Hu et al., reportan que con la técnica de EIE es posible caracterizar la microestructura del concreto, las propiedades interfaciales de los materiales base cemento, así como los parámetros de corrosión [3].

Por otra parte, para prevenir el deterioro de las ECR se utilizan métodos de prevención directa al acero de refuerzo, la utilización de barras de acero de refuerzo galvanizado en caliente está cobrando mayor importancia en las últimas décadas [4]. Este reportado que el acero galvanizado se utilizó por primera vez en un medio tropical [5], debido a que posee tres mecanismos de protección: la barrera de la capa de zinc, la barrera secundaria de productos de corrosión del zinc y la protección catódica originada por el par galvánico del zinc y el sustrato de acero lo que provoca el aumento de la durabilidad de las ECR [6]. Además se implementan métodos de prevención indirectos es decir, métodos que actúan sobre el concreto tales como: materiales cementantes suplementarios (MCS) porque ofrecen una solución satisfactoria al aumentar la durabilidad [7].

Agregando a lo anterior, contribuyen a reducir problemas medioambientales como los relacionados con la generación y disposición final de los materiales industriales o agroindustriales [8], disminuyen la alta demanda energética y las emisiones de dióxido de carbono (CO_2) que se producen durante el proceso de fabricación del cemento [9]. Recientemente se estudia la ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y ceniza volante (CV) como concretos compuestos, es decir, concretos elaborados por cemento portland y dos MCS, obteniendo así, concretos ternarios. Franco Lujan et al., evaluó la corrosión de concretos ternarios reforzados que contenían FA y UtSCBA con el seguimiento de potenciales de corrosión (E_{corr}) y resistencia a la polarización (R_p). Los resultados indican que la combinación de FA + UtSCBA es una opción adecuada contra la corrosión del acero inducida por el cloruro [7].

Finalmente, otra alternativa es la utilización de nanomateriales [10]. Se ha estudiado ampliamente el uso de las nanopartículas de sílice (nano- SiO_2), sin embargo, Khaloo et al., reportan la disminución de las propiedades mecánicas y de durabilidad, atribuido a las aglomeraciones de nano- SiO_2 en sustituciones de 1.5% con respecto al peso del cemento [11].

De acuerdo con las limitaciones mencionadas, los tratamientos superficiales con bloqueo de poro ha implementado el uso de nano- SiO_2 demostrando que los poros capilares se bloquean en la superficie del concreto lo que produce efectos en sus propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad [12]. De igual manera, se ha efectuado el uso de NS, que son producidas por el método de sol-gel y que su secado implica únicamente la evaporación del solvente y del agua contenida a una temperatura no mayor a 110°C , lo que provoca una morfología típica de este material [13]. En investigaciones recientes se han aplicado las NS mediante campos eléctricos [13] y por el transporte de humedad durante proceso de curado, los cuales demuestran que este tipo de tratamientos superficial disminuye la penetración de los iones cloruro y de la permeabilidad [14].

De acuerdo con lo anterior, esta investigación muestra la contribución de los MCS (CBCA-CV) y del tratamiento superficial con NS en la densificación de la microestructura de los concretos ternarios lo que contribuye al mejoramiento de la pasividad inicial del acero AISI 1018 galvanizado que se sustenten con los resultados de las técnicas electroquímicas de R_p , EIE y RE en un periodo de evaluación de 360 días.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

2.1.1. Nanopartículas

Las NS amorfas se obtuvieron mediante el proceso de síntesis sol-gel a 70°C de acuerdo con los parámetros establecidos en previas investigaciones [13,14]. Se utilizaron los siguientes reactivos: como precursor de silicio: ortosilicato de tetraetilo [Si (OC₂H₅)₄, Sigma-Aldrich, 99%], como catalizador: hidróxido de amonio (NH₄OH), el dispersante se utilizó alcohol etílico (C₂H₅OH) y agua desionizada (H₂O). Las relaciones molares fueron: H₂O/C₂H₆O = 0.7816, NH₄OH/C₂H₆O = 0.0301, Si (OC₂H₅)₄/C₂H₆O = 0.1051.

2.1.2. Concretos ternarios

Los concretos ternarios se diseñaron con una relación agua-cemento de 0.45. Se empleó CPO con clase resistente 40, similar al cemento tipo I. El cemento cumplió con las especificaciones de la norma NMX-C-414-ONNCCEE y ASTM C150. Se utilizaron agregados pétreos de caliza triturados, el tamaño máximo nominal del agregado grueso y fino fue de 12 mm y 4.75 mm, respectivamente, los cuales cumplieron las especificaciones de la norma ASTM C33/C33M. Se llevó a cabo la sustitución parcial del CPO en 10, 20 y 30% de MCS, estos porcentajes corresponden al 50% de CBCA y 50% de CV. Así mismo, se utilizó agua potable como agua de mezclado y un aditivo líquido reductor de agua de alto rango, los cuales cumplieron con las normas ASTM C1602/C1602M y C494/C494M, respectivamente. Posteriormente, se llevó a cabo la fabricación de los concretos ternarios, así mismo se efectuó la caracterización y evaluación de acuerdo con las especificaciones de la designación ASTM C94/C94M. Finalmente se elaboraron los especímenes prismáticos con dimensiones de 150 x 70 x 150 mm de acuerdo con los procedimientos de la designación ASTM C192/192M.

2.1.3. Sistema acero-concreto

Los sistemas acero-concretos ternarios estuvieron constituidos por un electrodo de trabajo (ET) embebido en concreto ternario. Los ET evaluados fueron barras de acero de refuerzo corrugadas grado 60 de acero AISI 1018 galvanizado (AG). El AG fue recubierto de zinc por inmersión en caliente, de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM A123/123M, el espesor promedio de la capa de zinc fue de 100 µm. Por otra parte, los ET se embebieron a 100

mm de profundidad. Se realizó un recubrimiento libre de refuerzo de 30 mm, de acuerdo con ACI 318.

2.1.4. *Aplicación del tratamiento superficial*

La aplicación del tratamiento se llevó a cabo en los CNS después de las 24 h de la elaboración, los especímenes fueron inmersos totalmente en una dispersión de 0.1% de NS con respecto al volumen de agua por 48 h.

2.1.5. *Tiempo y medio de exposición*

Los sistemas acero-concreto ternario fueron sometidos a ciclos de humectación y secado, la humectación consistió en la inmersión parcial en agua de mar sintética por 96 h y el secado a una temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ por 72 h, esto de acuerdo con lo especificado en diversas investigaciones [15–17]. El sustituto de agua oceánica se elaboró de acuerdo con la especificación de la norma ASTM D1141.

2.1.6. *Técnicas electroquímicas*

Las técnicas electroquímicas se realizaron en un potenciostato-galvanostato ACM Instruments modelo Gill AC. Para aplicar las técnicas de R_p y EIE, se utilizó un arreglo de tres electrodos: el ET (barra de acero), electrodo de referencia (ER-electrodo de calomel saturado) y un electrodo auxiliar (EA-barra de grafito sinterizado). La técnica de R_p fue ejecutada de acuerdo con el método de prueba de la norma ASTM G59, el ET fue polarizado a $\pm 0.02\text{ V}$ con respecto a E_{corr} y la velocidad de barrido fue de 0.6 V/h . Los resultados obtenidos se analizaron en el software ACM Analysis V4. Así mismo, se calculó la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) empleando la ecuación propuesta por Stern y Geary [18]. Los valores para la constante B en los AG fueron los siguientes: estado activo de 0.020 V y para el estado pasivo de 0.039 V [16]. Así mismo, la compensación de caída óhmica (IR) fue considerada, con la resistencia del concreto obtenida por EIE. Las mediciones de EIE fueron de acuerdo con el procedimiento de la designación ASTM G106. Se aplicó un voltaje con una amplitud de 0.020 V , en un rango de frecuencia de 0.01 Hz a 100 kHz tomando 10 puntos por década. Los espectros de EIE se analizaron cuantitativamente mediante el ajuste de circuitos eléctricos equivalentes (CEE), realizados en el software ZSimp Win Versión 3.22. En dicho ajuste se utilizaron elementos de fase constante (CPE, por sus siglas en inglés) [19]. La C_{dc} real se obtuvo con la ecuación de G.J. Brug et al. [19]. El coeficiente de impedancia de Warburg (σ_w) se determinó con la ecuación propuesta por Vedalakshmi et al., el cual se utilizó como indicador para cuantificar la resistencia

de la difusión [20]. Finalmente se aplicó la técnica RE, se utilizó un arreglo de tres electrodos, dos ET nominalmente idénticos (ET_1 y ET_2) y un ER. El seguimiento del potencial y corriente se llevó a cabo durante 1200 s con un intervalo de muestreo de datos de 1 s (1 Hz). Se calculó el IL para el análisis de RE en el dominio del tiempo [21], este método se utilizó para conocer la morfología del proceso de corrosión.

2.1.7. Identificación de los sistemas acero-concretos ternarios

En la tabla 1, se presenta la identificación de los sistemas acero-concreto ternario y a su vez una descripción de su composición.

Tabla I. Identificación de los concretos.

ID Sistema acero-concretos ternarios	Descripción
AG-REFNS	Concretos referencia (100% CPO)
AG-10SFNS	(90% CPO-05% CBCA-05% CV)
AG-20SFNS	(80% CPO-10% CBCA-10% CV)
AG-30SFNS	(70% CPO-15% CBCA-15% CV)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los resultados de E_{corr} en función del tiempo de los sistemas AG-concretos con tratamiento superficial. Para la interpretación de los resultados de E_{corr} de los sistemas AG-concreto se delimitó con una línea horizontal continua las regiones de baja y alta probabilidad de corrosión (-600 mV vs ECS) de acuerdo con lo reportado por Tittarelli & Bellezze [5].

Los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial presentaron valores de E_{corr} estables en una zona de baja probabilidad de corrosión después de los 360 días cuando fueron expuestos a los ciclos de humectación y secado. Se observó que el sistemas AG-10SFNS presentó la disminución más significativa de E_{corr} , de acuerdo con los valores de E_{corr} del resto de los sistemas. Se observó que las interfaces de acero-concreto ternario de los sistemas presentaron un comportamiento similar, donde se identificó la contribución benéfica de los MCS y el tratamiento superficial que permitieron la pasivación del AG durante la exposición de cloruros. Así mismo se observó que los E_{corr} de ambos sistemas presentaron una tendencia a una zona más electropositiva. Zhen et al., atribuyeron a este comportamiento a la reducción de la concentración en la matriz cementante del ion de Ca^{2+} [22]. Tan & Hansson así mismo atribuyeron a este

comportamiento al proceso de pasivación del zinc en un medio alcalino en presencia de hidróxido de calcio [23]. De igual manera Rivera Corral et al., lo asocia este comportamiento a la disminución de la concentración de oxígeno en la interfaz acero-concreto [16]. El decremento de oxígeno se atribuyó al grado de saturación de los poros y a la disminución de estos, cuando la saturación de concreto disminuyó la disolución de oxígeno fue menor, por lo que se asoció con el mejoramiento de la microestructura.

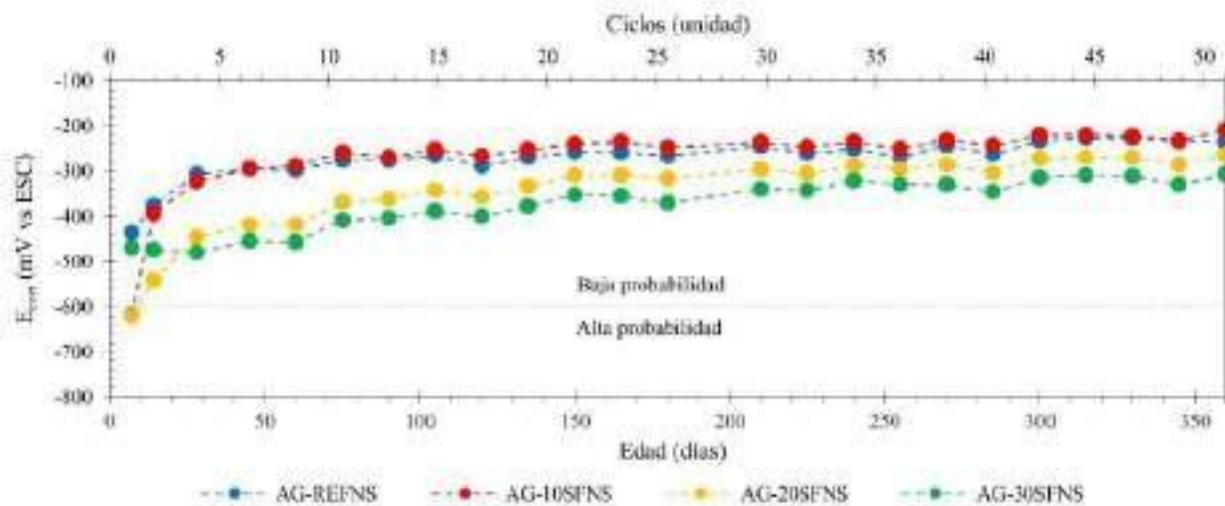


Figura 1. E_{corr} en función del tiempo de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial.

En la Figura 2 se presentan los resultados de i_{corr} en función del tiempo de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial. Para la interpretación de los resultados de i_{corr} , se delimitaron con líneas horizontales discontinuas cuatro zonas que corresponde a la clasificación de los valores de i_{corr} en términos de vida útil de acuerdo con los siguientes umbrales: despreciable ($< 0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), bajo ($0.1 - 0.5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$), moderado ($0.5 - 1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) y alto ($> 1.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) [24].

El comportamiento electroquímico de los sistemas AG-concretos ternarios, en los primeros 21 días desarrollaron valores de i_{corr} mayores por arriba de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indicó un bajo y moderado nivel de corrosión. Este comportamiento del AG es atribuido a lo reportado por Tittarelli & Bellezze, donde la disolución del zinc se lleva a cabo en un medio alcalino generando un ion cincato $\text{Zn}(\text{OH})_4^{2-}$, así mismo, la disolución continua hasta que estos iones sobresaturan la solución hasta precipitar como óxido de zinc (ZnO) o hidróxido de zinc ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) [5]. Después de los 130 días los sistemas presentaron un comportamiento con tendencia definida hasta la edad de 360 días, que se mantuvo en una zona de bajo nivel de corrosión, Porkorný et al., atribuyeron

a este comportamiento al proceso de pasivación del zinc en un medio alcalino en presencia de hidróxido de calcio [4]. Así mismo se observó que los sistemas AG-30SFNS disminuyó un 33% la i_{corr} con respecto a la presentada por el sistemas AG-REFNS, este comportamiento se atribuye al grado de saturación de los poros presentes en los concretos ternarios referencia, y al aumento de la resistividad eléctrica, por lo que el proceso de corrosión disminuye significativamente, sustentado con la disminución de la i_{corr} , lo que provocó una capa pasiva estable en los AG.

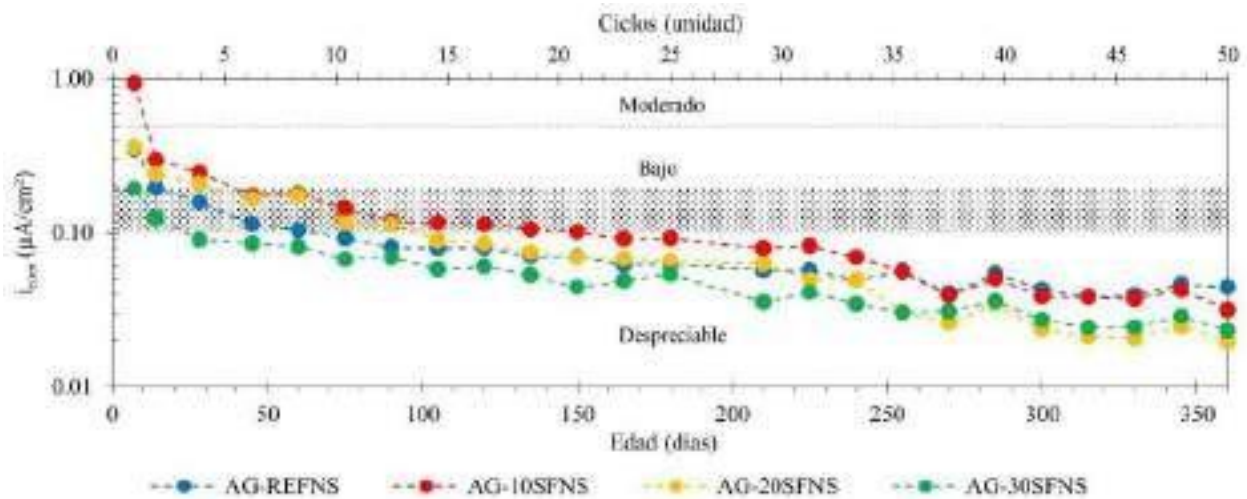


Figura 2. i_{corr} en función del tiempo de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial.

En las figura 3a, se muestran los resultados de EIE presentados en diagramas de Nyquist de los sistemas AG-concretos ternarios a la edad de 360 días, mientras en la figura 3b se realiza un acercamiento a la figura 3a. Así mismo, se presentan la figura que muestra el diagrama Bode (ángulo de fase vs frecuencia) de los sistemas en mención. En ambos diagramas se presentan los espectros de impedancia experimentales presentados con marcadores de forma de figuras geométricas y el espectros obtenidos mediante el ajuste de CEE con marcadores de forma circular en color negro. Se observó que los espectros de EIE de los sistemas AG- concretos ternarios presentaron tres semicírculos bien definidos en los diagramas de Nyquist (Figuras 3a y 3b), Vedalakshmi & Palaniswamy, atribuyeron la formación de estos al número de constantes de tiempo que intervienen en la cinética del proceso de corrosión, es decir, que cada constante de tiempo que se produce en la interfaz-acero concreto ternario está indicada por una curva en dicho diagrama [25].

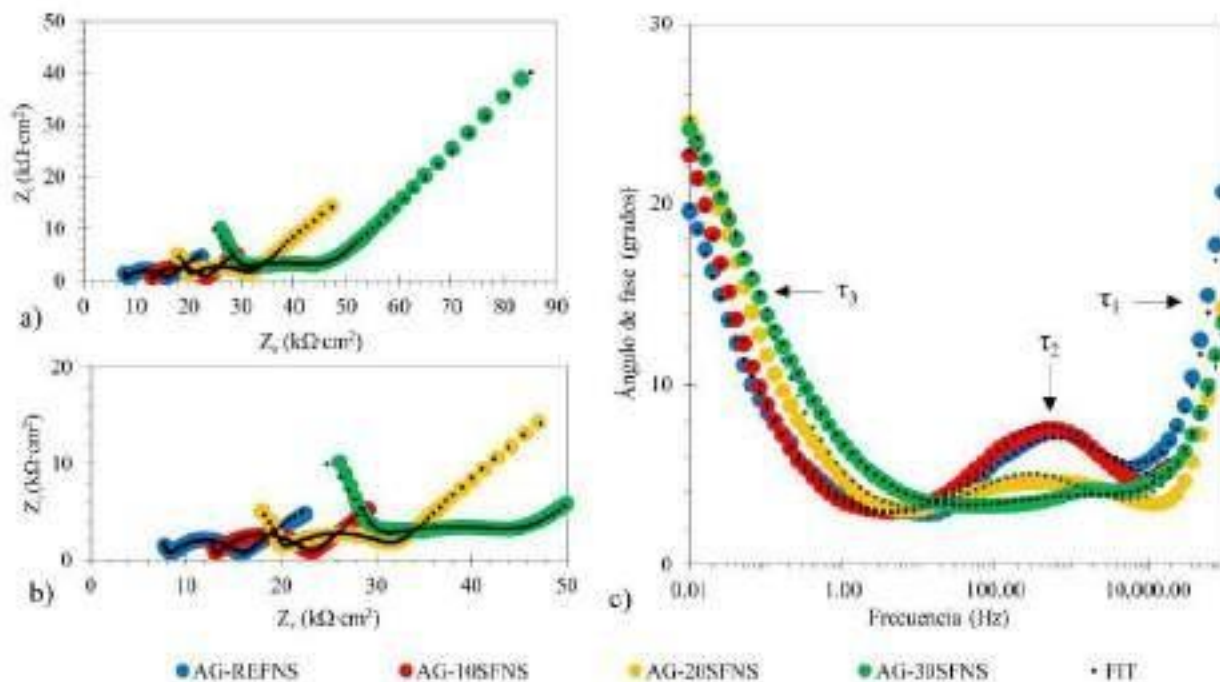


Figura 3. Espectros de impedancia de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial, a) Diagrama de Nyquist a la edad de 360 días, b) Acercamiento del diagrama de Nyquist y c) Diagrama de Bode (Φ vs f).

Lo anterior se sustentó con la identificación de las tres constantes de tiempo (τ) en el diagrama de Bode (Figura 3c). Los valores de la impedancia Z en altas frecuencias en 10 kHz a 1 MHz, se relacionaron con la constante de tiempo (τ_1), Ribeiro & Abrantes asociaron a esta constante de tiempo a las características de la microestructura del concreto, es decir, a las propiedades dieléctricas del concreto [26]. Los valores a frecuencia intermedias en 10 Hz a 10kHz fueron representados por la segunda constante de tiempo (τ_2), Sohail et al., lo asociaron con la microestructura del concreto y a la interfaz acero-concreto, además, de atribuirse a las capas de productos de corrosión con la precipitación de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en la superficie metálica [27]. Finalmente, los valores de Z en bajas frecuencias de 0.1 Hz a 1 Hz se relacionaron con la tercer constante de tiempo (τ_3) asociada con el fenómeno de corrosión [26]. En frecuencias adicionales 0.001 Hz a 0.1 Hz, Sohail et al., observó la impedancia de Warburg atribuida a los fenómenos de difusión de las especies electroactivas presentes en el sistema [22,27]. De acuerdo con los espectros EIE presentados en los espectros de Nyquist de los sistemas se observó un proceso de corrosión controlado por transferencia de masa (difusión), donde se identificó la combinación del semicírculo que corresponde a la segunda constante de tiempo y una línea recta a 45° a bajas frecuencias, con un comportamiento típico de Warburg. Oliveira & Cascudo atribuyeron a este

comportamiento a la difusión semi-infinita de especies como oxígeno que controla el proceso electroquímico, y otras como los iones cloruros a través de la película pasiva, además, que se asocia con el tipo de proceso de corrosión inducida por la aplicación de los ciclos de humectación y secado en soluciones que contienen cloruros [17].

Por otra parte, los espectros de EIE de los sistemas en mención se analizaron cuantitativamente mediante el ajuste de CEE. En la figura 4 se muestra el CEE propuesto a partir de las constantes de tiempo identificadas previamente, este modelo es similar a lo reportado en previas investigaciones [27].



Figura 4. Esquema del CEE propuesto para el ajuste de los espectros de EIE de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial.

El CEE está constituido por la resistencia a la solución (R_s), posteriormente por los elementos eléctricos de la τ_1 que están representadas por el CPE_c que simuló la capacitancia del concreto (C_c) en paralelo con la resistencia (R_c), luego la τ_2 , que está integrada por un CPE_{pel} que representó de la misma manera la capacitancia de la interface acero-concreto (C_{pel}), en paralelo con la resistencia de la misma interface (R_{pel}) y finalmente la τ_3 , constituida por un CPE_{dc} el cual simuló a la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dc}) en paralelo con la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y un elemento Warburg (W). Las constantes de tiempo τ_2 y τ_3 están en serie y estas dos constantes a su vez están en paralelo con la τ_1 .

En la figura 5 se exhiben los resultados de los parámetros electroquímicos obtenidos de los ajustes de los espectros de EIE mediante el uso de los CEE a la edad de 360 días.

En la figura 5a se presentan los resultados de la R_c donde se observó que los concretos 10SFNS, 20SFNS y 30SFNS a la edad de 36 días presentaron un incremento de esta magnitud 74, 136 y 183%, respectivamente, con respecto a la R_c del concreto REFNS. Ríos Parada *et al.*, atribuyeron a este comportamiento a las reacciones puzolánica entre las moléculas de SiO_2 de los MCS y $Ca(OH)_2$, lo que generó la producción gel de silicato de calcio hidratado terciario $(C-S-H)_T$, y al mismo tiempo, relleno los poros existentes en la zona ITZ en el interior de la matriz cementante, lo que contribuyó directamente a la densificación de la microestructura interna de los concretos

[28]. Así mismo, Ji *et al.*, atribuyeron a este incremento a la reacción puzolánica que inició cuando las moléculas de SiO_2 absorbieron el cristal $\text{Ca}(\text{OH})_2$ presente en la superficie del concreto y generó un gel de silicato de calcio hidratado secundario (C-S-H)s. El C-S-Hs es el responsable de la nucleación de poros existentes en la microestructura superficial del concreto [29].

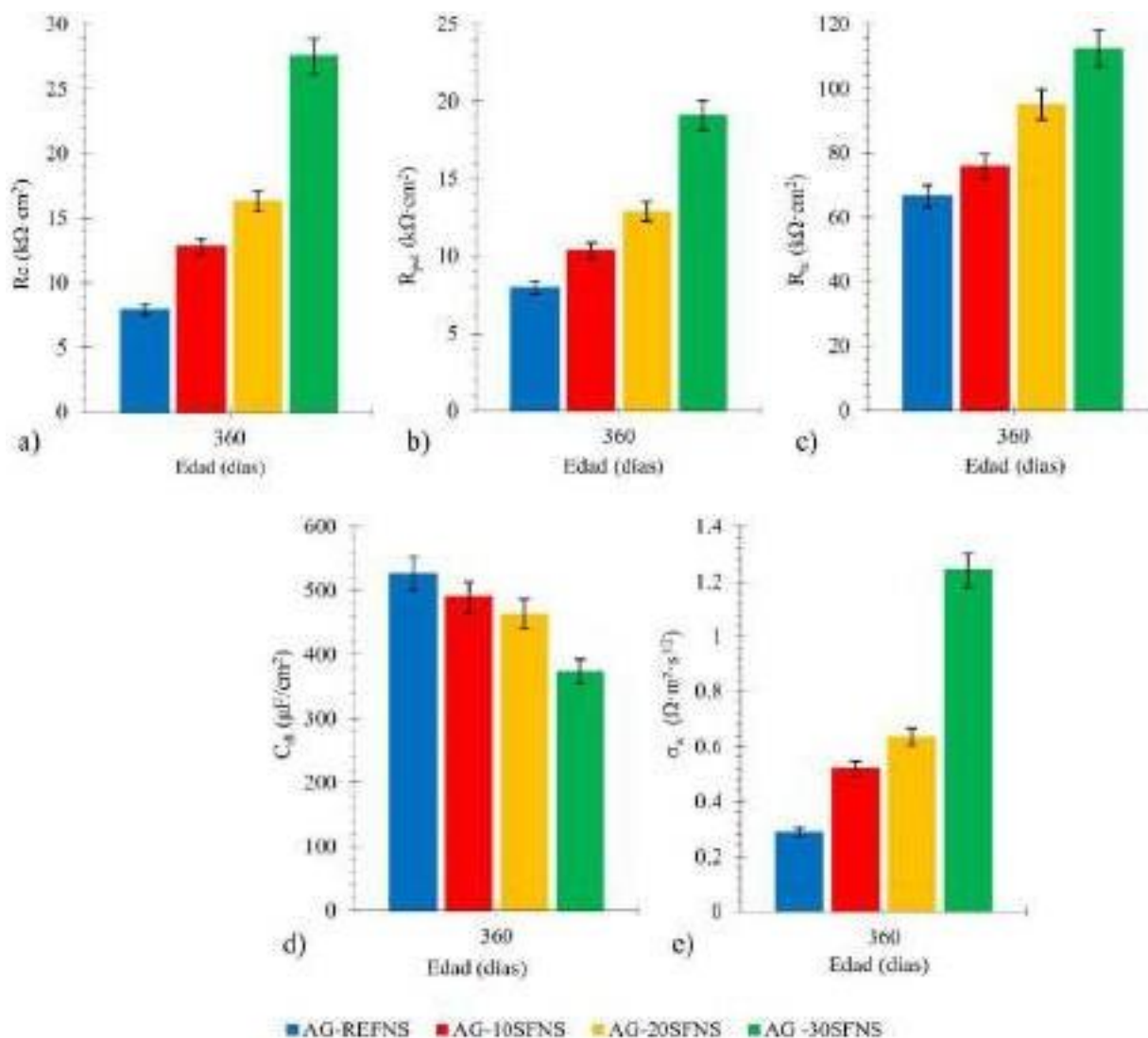


Figura 5. Parámetros obtenidos de los espectros de EIE de los sistemas AG-concreto ternarios de la Figura 3 ajustados con el CEE propuesto en la Figura 4, a) R_c , b) R_{pel} , c) R_{tc} , d) C_{dc} y e) σ_w .

Como se mencionó previamente estos sistemas se encuentran en una etapa de pasivación, de acuerdo con los resultados de E_{corr} e i_{corr} discutidos anteriormente, por lo que la R_{pel} es la resistencia eléctrica que generó la película pasiva. Por otra parte, se observó que la R_c de los sistemas contribuyó directamente al comportamiento de la R_{pel} . Durante la exposición de los

sistemas a los ciclos de humectación y secado, la R_{pel} desarrolló una tendencia estable, a la edad de 360 días esta resistencia aumento en un 30, 62 y 140% para los sistemas AG-10SFNS, AG- 20SFNS y AG-30SFNS, respectivamente, con respecto con el sistemas AG-REFNS. Zhen et al., atribuyeron este aumento a la presencia de $Ca(OH)_2$ en la superficie metálica lo que generó la reacción del ion cincato con el $Ca(OH)_2$ para producir hidroxincinato de calcio (CHZ) lo que contribuye a la pasivación del zinc [22]. Así mismo, Zheng et al., reportaron que el valor de la R_{pel} en ausencia de iones cloruro desarrolla valores de mayor magnitud, lo que se asocia con al contenido de cloruros en la superficie metálica del sistema AG-30SFNS, lo indicó que se formó una película más protectora y más gruesa en la superficie del zinc [30]. La R_{tc} (Figura 5c) aumentó de magnitud atribuido al mejoramiento de la R_{pel} y de la R_c , por lo que la R_{tc} de los sistemas AG-10SFNS, AG-20SFNS y AG-30SFNS en un 14, 42 y 69%, respectivamente, de acuerdo con la R_{tc} del sistemas AG-REFNS. Oliveira & Cascudo atribuyeron el aumento de la R_{tc} a las propiedades físicas de la microestructura del concreto, así como también a las propiedades químicas de la solución de poro [17]. Con el aumento de la R_{tc} se contribuyó a que la C_{dc} de los AG (Figura 5d) de los sistemas AG-10SFNS, AG-20SFNS y AG-30SFNS disminuyeran en un 7, 12 y 29%, respectivamente, de acuerdo con la C_{dc} del sistemas AG-REFNS, esto indicó la disminución de energía en el capacitor. Vedalakshmi & Palaniswamy consideraron que la capacitancia depende de la adsorción de especies como cloruro, el oxígeno y los hidróxidos en la superficie metálica. De acuerdo con lo anterior los sistemas ternarios presentaron la menor acumulación de carga en el capacitor, asociado a la doble capa electroquímica, por lo que se atribuye la ausencia de oxígeno en la superficie metálica por lo que no se puede llevar a cabo la reacción de oxidación, en consecuencia, la acumulación de carga en el capacitor disminuye. Se observó que el σ_w (Figura 5e), los sistemas presentaron un incremento del 80, 119 y 329%, respectivamente, comparado con el sistema AG-REFN. Este incremento se asoció con los resultados obtenidos de R_{pel} , R_c , R_{ct} y la C_{dc} , lo que reveló la resistencia que opone los sistemas para la difusión de las especies electroactivas, principalmente oxígeno disuelto y cloruros.

En la figura 6 se presentan el índice de localización en función del tiempo de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial. Para la interpretación de resultados de índice de localización se delimitaron con líneas horizontales discontinuas tres zonas que corresponde al tipo de corrosión de acuerdo con los siguientes umbrales: corrosión localizada (1 – 0.1), corrosión mixta (0.1 – 0.01) y corrosión generalizada (0.01 – 0.001) [31].

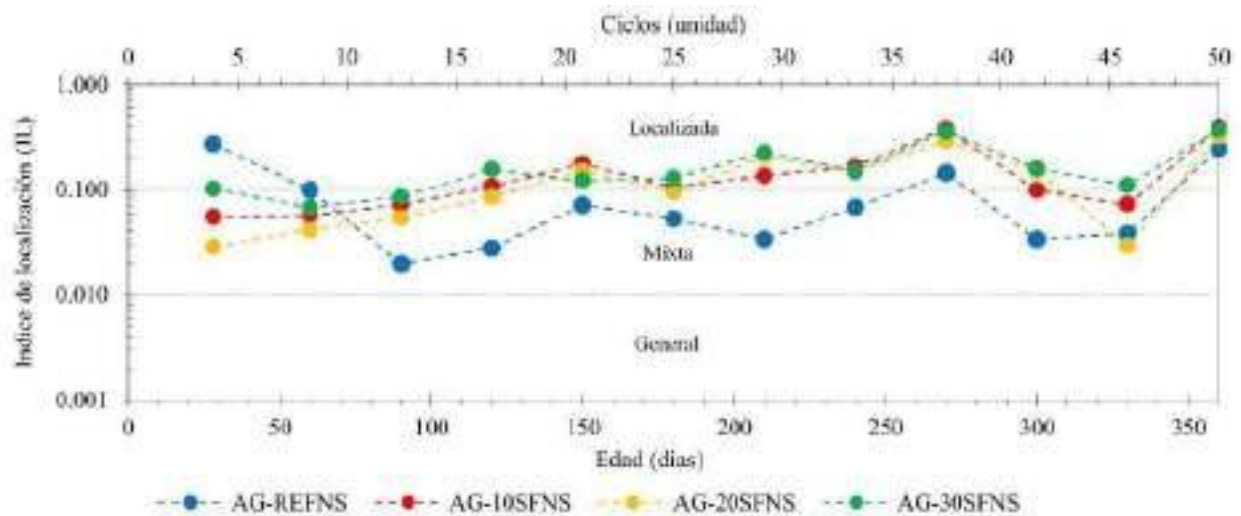


Figura 6. Índice de localización en función del tiempo de los sistemas AG-concretos ternarios con tratamiento superficial.

Por otra parte, los resultados de índice de localización de los sistemas AG - concretos ternarios sustentaron que el tipo de corrosión fue mixta y localizada. El tipo de corrosión mixta que se asocia con la exposición de los sistemas en la humectación, inicialmente se atribuye la activación del zinc, pero posteriormente se atribuye a la transición de la formación de la película pasiva. Sin embargo, cuando fueron expuestos al secado inmediatamente presentaron tendencia a un tipo de corrosión localizada después de los 120 días. Este comportamiento se atribuye principalmente al grado de saturación de los poros presentes en los concretos ternarios referencia, y al aumento de la resistividad eléctrica, por lo que el proceso de corrosión disminuye significativamente, sustentado con la disminución de la i_{corr} . Además de sustentar la formación de la película pasiva en la superficie metálica del zinc que se relaciona con el comportamiento de la E_{corr} al obtener valores que corresponden a potenciales más electropositivos. Por lo que se sustenta que el proceso de corrosión está controlado por un tipo de corrosión localizada, debido a la formación de la película pasiva de los aceros.

De acuerdo con los resultados obtenidos en las diferentes técnicas electroquímicas empleadas en este estudio, se identificó mediante EIE que los sistemas AG – concretos ternarios están controlados por un proceso de transferencia de masa, por lo que se presenta la figura 7, que muestran los esquemas de los elementos que se encuentran presentes en los sistemas para ilustrar la explicación física correspondiente. En esta figura se aprecia de derecha a izquierda la solución, la cual contiene las especies electroactivas a reducir como el oxígeno, debido a que la

reacción catódica es aireada en medio básico (característico de la solución de poro del concreto), además de la concentración de cloruros presentes. Posteriormente la microestructura de los concretos, que dependió del método indirecto utilizado, el concreto REFNS estuvo constituido por C-S-H_P, C-S-H_S y Ca(OH)₂ y los concretos CTNS por C-S-H_P, C-S-H_S, C-S-H_T y Ca(OH)₂ de acuerdo con lo previamente discutido.

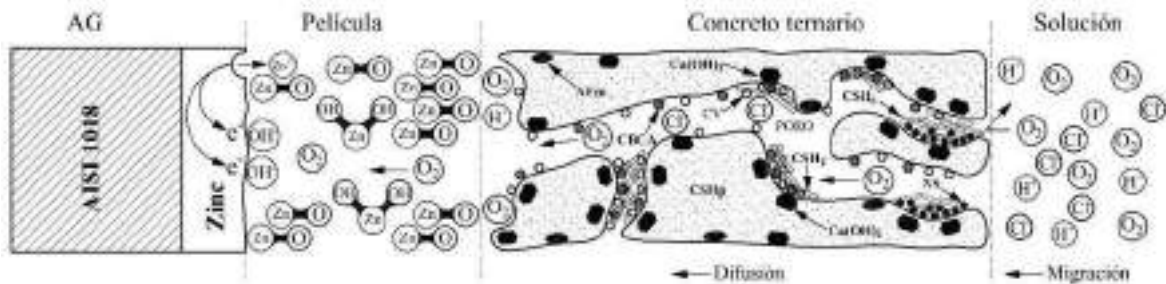


Figura 7. Esquema de la explicación física del proceso de transferencia de masa (difusión) para AG-concretos ternarios con tratamiento superficial.

Posteriormente la película de productos de corrosión y su formación es atribuida a lo reportado por Tittarelli & Bellezze, donde la disolución del zinc se lleva a cabo en un medio alcalino generando un ion cincato $Zn(OH)_4^{2-}$. Así mismo, la disolución continua hasta que estos iones sobresaturan la solución hasta precipitar como óxido de zinc (ZnO) o hidróxido de zinc ($Zn(OH)_2$) [5]. Este comportamiento de disolución-precipitación fue reportado por Padilla & Alfantazi [32], así mismo fue confirmado por Pokorny et al., que este proceso se lleva a cabo en un rango de pH de 11.5 a 12.2 [4]. Cabe mencionar que este comportamiento cinético del AG es cuando el zinc se encuentra en un proceso de activación. Por otra parte, Andrade & Alonso, reportaron que ion cincato $Zn(OH)_4^{2-}$ en presencia de $Ca(OH)_2$ en un rango de pH de 12.5 ± 1 a

13.3 ± 1 , produce hidroxincinato de calcio (CHZ), $Ca(Zn(OH)_3)_2$ que origina la pasividad del acero galvanizado [33].

La explicación física de este proceso de corrosión es que el transporte de masa se atribuyó a la difusión del oxígeno a través de los poros de la microestructura del concreto hasta alcanzar la interfaz acero-concreto donde encuentra una película de ZnO y $Zn(OH)_2$ lo que permitió su reducción rápidamente y continuar con la disolución-precipitación. Por lo que la corriente del sistema aumenta considerablemente. Sin embargo, al alcanzar el pH adecuado inicia la producción de CHZ lo que originó la pasividad del zinc, por lo que la difusión del oxígeno y de

cloruros a treves de la película pasiva se ve limitada y la corriente del sistema disminuye considerablemente.

4. CONCLUSIONES

La sustitución de CPO por CBCA-CV y la aplicación del tratamiento superficial con nanopartículas base silicio modificó la matriz cementante de los concretos ternarios debido a los siguientes factores: el primero: se infiere la generación de gel CSH_5 en la superficie de la matriz cementante a edades tempranas mediante la reacción puzolánica entre las moléculas de SiO_2 de las NS con el $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Segundo: se deduce la generación de gel CSH_7 al interior de la matriz cementante a la edad de 90 días, producto de la reacción puzolánica entre las moléculas de SiO_2 amorfa de la CBCA-CV con $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Estos dos factores provocaron que la microestructura de la matriz cementante de los concretos ternarios fuera más compacta, por lo tanto, se identificó que el concreto ternario 30SFNS, presentara cambios significativos atribuidos a la nucleación de poros presentes en la interior y en la superficie de la matriz cementante. Con el mejoramiento de la microestructura de la matriz cementante se promovió la pasividad del sistema esto se atribuyó a la formación de una película pasiva estable, sustentado con el aumento de la R_{pel} en un 140%. Los resultados obtenidos de R_c y R_{film} promovieron la disminución de la difusión de oxígeno a la superficie metálica, que se observó con el aumento de la σ_w en 329%.

Así mismo, los valores de R_{ct} también se asociaron con la formación de la película pasiva, que se sustentó con la disminución de la C_{dl} en un 29%, lo que confirmó el mejoramiento de la pasividad inicial del sistema. El decremento de oxígeno permitió que el sistema estuviera controlado por la reacción de catódica lo que provocó que la corriente del sistema disminuyera, lo que se relacionó con el desplazamiento de los valores de i_{corr} a zona de pasivación.

Finalmente, es posible decir que los métodos de prevención propuestos en este trabajo de investigación promovieron el mejoramiento de la microestructura y la pasividad inicial del acero galvanizado, por lo que se puede considerar como una alternativa para aumentar la vida útil de las ECR cuando son expuestas a medios marinos.

5. AGRADECIMIENTOS

A. E. Landa-Gómez expresa su agradecimiento al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), al Laboratorio de Investigación e Innovación en Materiales de Construcción de la Facultad de Ingeniería Civil de la Universidad Autónoma de Nuevo León y al Programa de Doctorado en Materiales y Nanociencia del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana por el apoyo financiero y técnico para la realización de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Hu, P. Deng, X. Li, J. Zhang, G. Wang, *Constr. Build. Mater.*, **183**, 180 (2018).
- [2] P. Castro-Borges, M. Balancán-Zapata, A. Zozaya-Ortiz, *Adv. Mater. Sci. Eng.*, (2017).
- [3] X. Hu, C. Shi, X. Liu, J. Zhang, G. de Schutter, *Cem. Concr. Compos.*, **100**, 1 (2019).
- [4] P. Pokorný, P. Tej, M. Kouřil, *Constr. Build. Mater.*, **132**, 271 (2017).
- [5] F. Tittarelli, T. Bellezze, *Corros. Sci.*, **52**, 978 (2010).
- [6] V. Padilla, A. Alfantazi, *Constr. Build. Mater.*, **66**, 447 (2014).
- [7] V.A. Franco-Luján, M.A., P. Montes-García, *Constr. Build. Mater.*, **198**, 608 (2019).
- [8] A. Sales, S.A. Lima, *Waste Manag.*, **30**, 1114 (2010).
- [9] K.L. Scrivener, V.M. John, E.M. Gartner, *Cem. Concr. Res.*, **114**, 2 (2018).
- [10] M.S.M. Norhasri, M.S. Hamidah, A.M. Fadzil, *Constr. Build. Mater.*, **133**, 91 (2017).
- [11] A. Khaloo, M.H. Mobini, P. Hosseini, *Constr. Build. Mater.*, **113**, 188 (2016).
- [12] X. Pan, Z. Shi, C. Shi, T.C. Ling, N. Li, *Constr. Build. Mater.*, **132**, 578 (2017).
- [13] G. Fajardo, A. Cruz-López, G. Torres, *Constr. Build. Mater.*, **76**, 158 (2015).
- [14] D. Cruz-Moreno, G. Fajardo, C. Ramos-Rivera, *Appl. Surf. Sci.*, **531**, 147355 (2020).
- [15] A. Legat, C. Zevnik, *Corrosion*, **35**, 1661 (1993).
- [16] J.O. Rivera-Corral, G. Fajardo, P. Valdez, *Constr. Build. Mater.*, **147**, 815 (2017).
- [17] A.M. de Oliveira, O. Cascudo, *Constr. Build. Mater.*, **192**, 467 (2018).
- [18] M. Stern, A.L. Geary, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 56 (1957).
- [19] G.J. Brug, A.L.G., J.H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 275 (1984).
- [20] R. Vedalakshmi, Song, N. Palaniswamy, *Corros. Sci.*, **51**, 1299 (2009).
- [21] R.A. Cottis, M.A.A., S. Turgoose, *Electrochim. Acta.*, **46**, 3665 (2001).
- [22] H. Zheng, J.G. Dai, C.S. Poon, W. Li, *Cem. Concr. Res.*, **108**, 46 (2018).

- [23] Z.Q. Tan, C.M. Hansson, *Corros. Sci.*, **50**, 2512 (2008).
- [24] C. Andrade, C. Alonso, *Constr. Build. Mater.*, **10**, 315 (1996).
- [25] R. Vedalakshmi, N. Palaniswamy, *Concr. Res.*, **62**, 177 (2010).
- [26] D. V. Ribeiro, J.C.C. Abrantes, *Constr. Build. Mater.*, **111**, 98 (2016).
- [27] M.G. Sohail, B. Gencturk, A. Belarbi, *Constr. Build. Mater.*, **232**, 117205 (2020).
- [28] V. Ríos-Parada, P. Montes-García, *Constr. Build. Mater.*, **157**, 83 (2017).
- [29] T. Ji, *Cem. Concr. Res.*, **35**, 1943 (2005).
- [30] H. Zheng, J.G. Dai, W. Li, C.S. Poon, *Constr. Build. Mater.*, **166**, 572 (2018).
- [31] R. Galván-Martínez, R. Orozco-Cruz, J. Mendoza-Flores, J. Genesca-Llongueras, A. Contreras-Cuevas, *Adv. Mater. Res.*, **793**, 67 (2014).
- [32] V. Padilla, A. Alfantazi, *Constr. Build. Mater.*, **66**, 447 (2014).
- [33] C. Andrade, C. Alonso, *Reinf. Concr.*, 111 (2004).

EVALUACIÓN DEL EXTRACTO DE LA PULPA Y SEMILLA DEL CRUCETILLO (*RANDIA MONANTHA BENTH*) COMO INHIBIDOR VERDE DE LA CORROSIÓN

C. Hernández Vázquez¹, R. Orozco Cruz¹, E. A. Flores Frias², A. Espinoza Vazquez¹,
R. Galván Martínez¹, A. Carmona Hernandez^{1*}

¹ Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

² Instituto de Ciencias Físicas, UNAM, Cuernavaca, Morelos, México.

E-mail: andcarmona@uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evaluó el extracto etanólico/acuoso de la pulpa y semilla del crucetillo (*Randia Monantha B.*) como inhibidor verde de la corrosión del acero dulce en una solución 1M de HCl. Los resultados de las pruebas de pérdida de peso, así como las mediciones electroquímicas de Curvas de Polarización (CP) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) revelaron que la eficiencia de inhibición aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor. La caracterización química del inhibidor mediante espectroscopía infrarroja (FTIR) indicó la presencia de compuestos fenólicos, los cuales pudieron adsorberse en la superficie metálica formando una capa que limitó el proceso de corrosión del acero. La adsorción de los compuestos activos contenidos en el extracto obedeció a las isothermas de Langmuir, Temkimy Freundlich.

1494

Palabras Clave: *Randia Monantha B*, Inhibidor verde, extracto, adsorción.

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los métodos más eficaces para controlar la corrosión es el uso de inhibidores de corrosión, los cuales se definen como compuestos químicos que se añaden en pequeñas concentraciones al sistema metal-solución, para reducir significativamente la velocidad de corrosión del metal en cuestión [1]. Estos compuestos se utilizan principalmente en la industria en sistemas cerrados para reducir la corrosión interna en tuberías y en sistemas de refrigeración industrial, así como en procesos de limpieza de superficies metálicas como el decapado donde se emplean soluciones ácidas agresivas que normalmente van acompañados de una disolución considerable del metal [2]. Actualmente, muchos de los inhibidores orgánicos sintéticos utilizados comercialmente son caros, no biodegradables y tóxicos para el ser humano y el medio ambiente [3]. Por tal motivo, la tendencia actual está enfocada en la búsqueda de nuevos inhibidores de corrosión verdes o amigables con el medio ambiente y se ha volteado hacia la química de los productos naturales para poder obtenerlos a partir de la naturaleza mediante la evaluación de extractos de hojas, cáscaras, semillas, frutas y raíces [4, 5]. Estos extractos contienen una variedad de productos naturales tales como aceites esenciales, taninos, pigmentos, esteroides, terpenos, flavonas y flavonoides, entre otras sustancias activas que pueden participar de manera sinérgica en el proceso de inhibición de la corrosión. Raja y Sethuraman [6] llevaron a cabo una extensa revisión sobre los productos naturales que han sido aplicados como inhibidores de corrosión, los autores concluyeron que los productos naturales pueden llegar a ser los inhibidores del futuro debido a sus destacadas ventajas como su disponibilidad (proviene de fuentes renovables), biodegradabilidad y no toxicidad. *Randia monantha* Benth es un árbol perteneciente a la familia Rubiaceae, especie abundante en el estado de Veracruz, México. El fruto de este árbol, comúnmente conocido como “cruetillo”, es un fruto no comestible tradicionalmente utilizado para preparar un extracto alcohólico para contrarrestar los efectos de las mordeduras de serpientes y otros animales venenosos, así como para el tratamiento de enfermedades como la diabetes, cáncer, hipertensión, entre otros [7, 8]. En el presente trabajo de investigación se busca explorar nuevas alternativas de inhibidores provenientes de fuentes naturales a partir de la evaluación del extracto etanólico/acuosos de la pulpa y semilla del cruetillo (PSRM) como inhibidor verde de la corrosión en un acero dulce en una solución ácida.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Material y solución de prueba.

El acero bajo estudio fue el acero dulce A36 y la solución de prueba HCl 1M preparada con productos químicos grado reactivo analítico.

2.2 Obtención y caracterización química del extracto.

Se recolectaron 2 kilos del fruto maduro de *R. Monantha* de una localidad de Cotaxtla, Veracruz, los cuales se lavaron y desinfectaron para posteriormente someterlos a un proceso de secado en un horno durante 24h a 75°C. Una vez secadas las muestras, se separó la cascara del fruto de la pulpa y semilla previamente molidas. La extracción se llevó a cabo mediante maceración exhaustiva disolviendo 166 gr de semilla y pulpa en 1 L de una mezcla etanol-agua (relación 70/30) durante 21 días. Después de haber transcurrido dicho periodo, se filtró materia sólida de la fase líquida del extracto con papel filtro. Posteriormente, se dejó en evaporación en una estufa a 50 °C para la remoción del solvente. Finalmente, la materia sólida tuvo un aspecto negruzco y el rendimiento obtenido fue del 12.6%.

La caracterización química del extracto se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) en el intervalo de número de onda de 500-4000 cm^{-1} con un espectrómetro Bruker Alpha, con el fin de identificar los grupos funcionales presentes en los extractos. Por último, se realizaron mediciones de UV-vis con el objetivo de evidenciar la adsorción de los compuestos presentes en el extracto.

2.3 Mediciones electroquímicas

Las mediciones electroquímicas se llevaron a cabo a presión atmosférica y temperatura ambiente y se realizaron en una configuración convencional de tres electrodos usando un potenciostato/galvanostato. Los electrodos de trabajo fueron los cupones A36 con un área de exposición de 5.067 cm^2 , el electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl y como electrodo auxiliar se utilizó platino. Antes de cada prueba, se midió el valor del potencial de corrosión (E_{corr})

durante 20 minutos, para asegurar condiciones estables. Las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron a una velocidad de barrido de 1 mV/s desde la dirección catódica a la anódica en el rango de potencial de -250 a +250 mV vs E_{corr} . Las mediciones de EIS se realizaron aplicando una señal de ± 10 mV en el intervalo de frecuencia de 0,01 a 10 000 Hz.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía Infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR)

El espectro FT-IR del extracto de RMPS se muestra en la Figura 1. El pico ancho de 3350-3250 cm^{-1} se atribuye a las vibraciones de estiramiento de los grupos -OH (alcoholes, fenoles). Los picos ubicados en 2930 y 2853 cm^{-1} pueden asignarse a la vibración de estiramiento de los enlaces C-H alifáticos y aromáticos, respectivamente. Aunque la intensidad del pico fue débil, el pico en 1718 cm^{-1} se puede asociar al estiramiento C=O. El intervalo de 1500-1600 cm^{-1} corresponde al dominio de los compuestos aromáticos, por lo tanto, el pico en 1596 cm^{-1} se puede atribuir al estiramiento de los enlaces C=C en los anillos aromáticos. La banda de absorción a 1406 cm^{-1} está asociada al estiramiento del grupo -COOH [9]. El pico encontrado a 1250 cm^{-1} se puede relacionar con la vibración de los anillos aromáticos. El pico agudo en 1042 cm^{-1} se puede asociar con la vibración de estiramiento C-O [10]. Finalmente, las bandas de absorción por debajo de 1000 cm^{-1} corresponden a vibraciones de flexión C-H aromáticas y alifáticas, en las que el número, la forma y la intensidad relativa de los picos dependen de los hidrógenos libres. El extracto de PSRM contiene varios compuestos fenólicos como flavonoides, cumarinas y ácidos fenólicos, como el ácido clorogénico, el ácido cafeico, el ácido vanílico y la escopoletina, los cuales fueron identificados mediante cromatografía líquida de alta resolución (HPLC) [8]. Los grupos funcionales encontrados en el espectro FTIR prueban la presencia de estos compuestos fitoquímicos en el extracto.

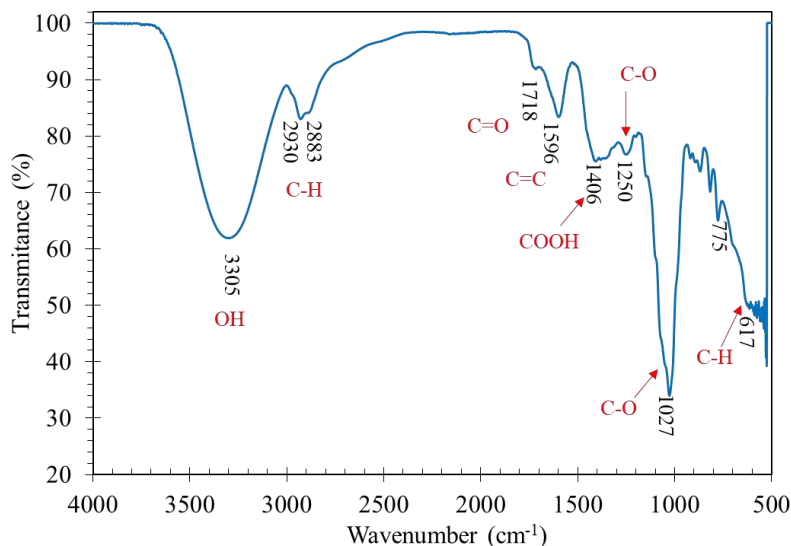


Figura 1. Espectro FTIR del extracto PSRM

3.2 Espectroscopía ultravioleta-visible (UV-Vis)

Para un examen más detallado de la adsorción de los compuestos presentes en el extracto, se realizaron mediciones de Uv-Vis (Figura 2). Antes de la inmersión del acero, el espectro de absorción mostró un pico amplio entre 290-211 nm, el cual puede abarcar las longitudes de onda de absorción relacionadas con la transición de electrones $\pi-\pi^*$ en los enlaces C=C de los anillos aromáticos y la transición de electrones $n-\pi^*$ en los enlaces C=O [11]. Una vez que el acero estuvo expuesto en la solución, la intensidad del pico de absorción disminuyó significativamente y los picos de absorción asociados a la transición de electrones en C=C (211 nm) y C=O (350-280 nm) estuvieron bien definidos. La disminución de la absorbancia después de la inmersión del acero es una clara evidencia de la adsorción de los compuestos fitoquímicos en la superficie del metal, lo que provoca la disminución su concentración en la solución ácida. Además, el cambio en la forma del pico de absorción puede ser señal de formación de complejos entre los compuestos del extracto y los cationes de hierro provenientes de la disolución anódica del acero [12].

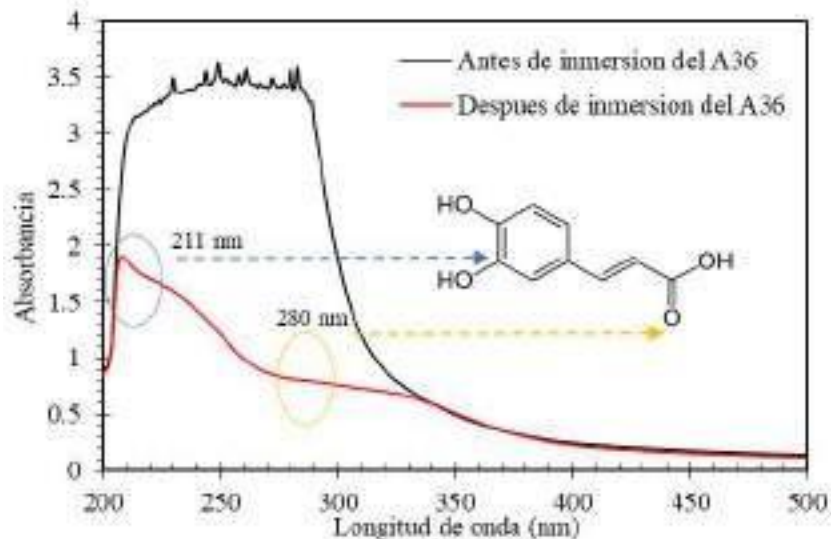


Figura 2. Espectro UV–Vis antes y después de 4 h de inmersión del acero A36 en solución 1 M HCl con 1000 ppm del extracto PSRM.

3.3 Curvas de polarización (CP)

En la Figura 3 se muestran las CPs del acero A36 en la solución ácida a diferentes concentraciones del extracto. En primera instancia, el E_{corr} se desplazó unos cuantos mV en sentido anódico y catódico con respecto al blanco, asimismo, la adición del inhibidor produjo una disminución en los valores de densidad de corriente anódica y catódica, sugiriendo que el extracto actuó como un inhibidor tipo mixto. En la tabla I se muestran los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPs, el valor de las pendientes anódicas (b_a) y catódicas (b_c) en ausencia y presencia del inhibidor estuvieron alrededor de 120 mV, indicativo de que las reacciones anódicas y catódicas fueron controladas por la transferencia de carga. La adición del inhibidor no tuvo un efecto significativo en el valor de las pendientes b_a y b_c , lo cual sugiere que el inhibidor se adsorbió sobre la superficie metálica protegiéndola por cobertura sin modificar significativamente el mecanismo de las reacciones electroquímicas [13]. Los valores de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) estimadas mediante el método de extrapolación de Tafel disminuyeron conforme se incrementó la concentración del inhibidor, por consecuencia, la eficiencia del inhibidor obtenida a partir de los valores de i_{corr} mejoró conforme mayor concentración del extracto se añadió.

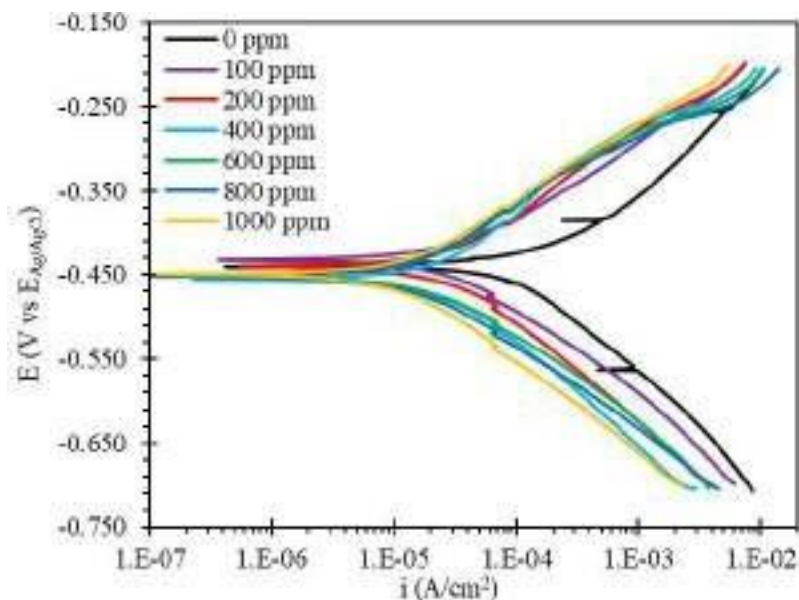


Figura 3. CPs del acero A36 en la solución 1M de HCl a diferentes concentraciones del extracto PSRM

Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPs del acero A36 a diferentes concentraciones del extracto PSRM

C_{inh} (ppm)	E_{corr} (mV)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	η
0	-441	113.93	-124.8	0.1177	
100	-433	94.5	-102.4	0.0342	70.90
200	-440	102.4	-116.8	0.0262	77.72
400	-455	128.6	-121.5	0.0212	82.00
600	-450	102.4	-102.5	0.0164	86.03
800	-463	91.6	-97.5	0.0139	88.20
1000	-450	94.1	-105	0.0103	91.23

3.4 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

En los diagramas de Nyquist (figura 4a) se observó como el diámetro del semicírculo aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor, indicativo de la adsorción de algunos de los compuestos fitoquímicos presentes en el extracto se adsorbieron sobre la superficie metálica formando una película protectora. Los diagramas de Bode del ángulo de fase (figura 4b),

revelaron dos constantes de tiempo (τ) en presencia del inhibidor. La primer τ asociada a la presencia de la capa del inhibidor, y la segunda τ al proceso de transferencia de carga.

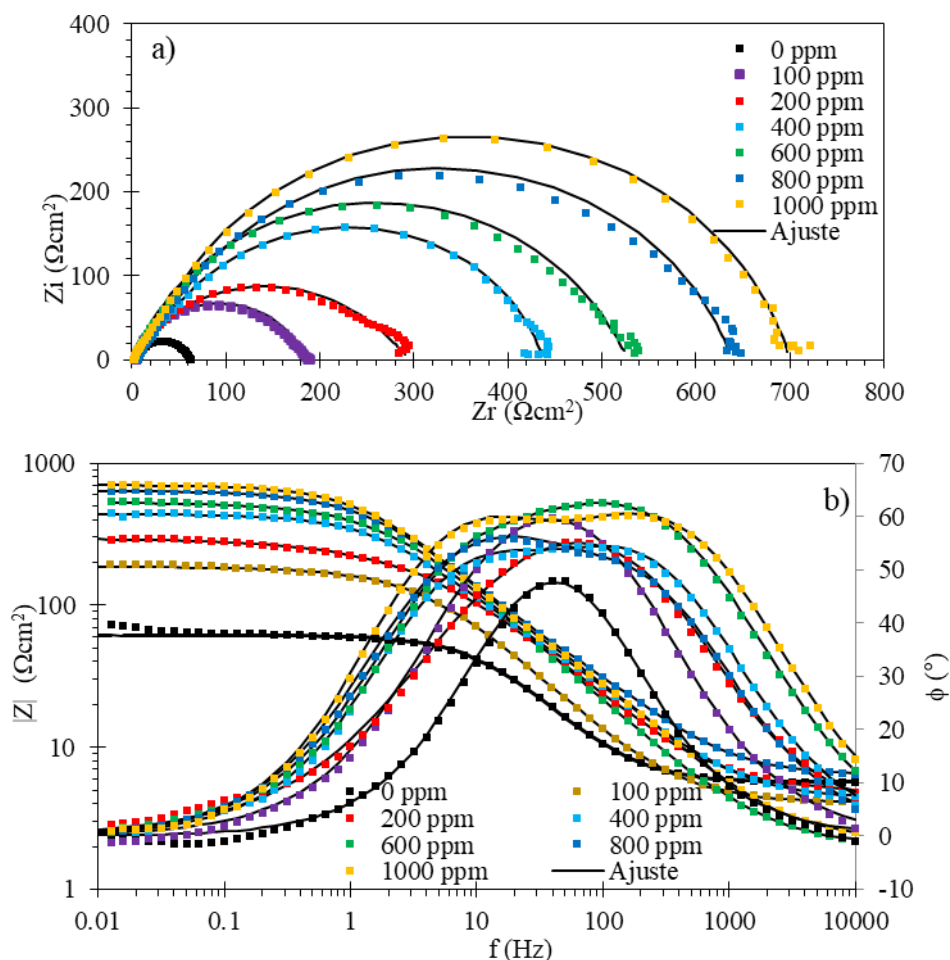


Figura 4. Espectros de EIS del acero A36 en la solución 1M de HCl a diferentes concentraciones del extracto PSRM: a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode del módulo $|Z|$ y ángulo de fase (ϕ)

Con la finalidad de describir la interfase metal-solución y obtener los parámetros electroquímicos a partir de los datos de EIS, se realizó el ajuste con los circuitos mostrados en las figuras 5a y 5b. Donde R_s es la resistencia de la solución, R_{tc} la resistencia a la transferencia de carga y CPE_{dc} , la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica, la cual es representada por un elemento de fase constante (CPE), debido a que, en los sistemas reales, el comportamiento capacitivo del electrodo no es ideal, atribuido a la dispersión de la constante de tiempo por la heterogeneidad de la superficie metálica. La capacitancia real se calculó mediante la ecuación de Brug et al [14]:

$$C_{dc} = Y_0^n (R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{\frac{n-1}{n}} \quad (1)$$

Donde n y Y_0 son parámetros del CPE. Finalmente, R_f y CPE_f son la resistencia y capacitancia no ideal asociada a la capa del inhibidor. La figura 5 se muestra un buen ajuste de los CEE con los espectros de EIS. Los valores de los parámetros obtenidos a partir del ajuste (tabla II) mostraron que la R_{tc} aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor, mientras que la capacitancia disminuyó en presencia del inhibidor, atribuido al desplazamiento de las moléculas de agua por la adsorción de las moléculas inhibitoras. Al igual que en las mediciones de CP, la eficiencia aumentó conforme se incrementó la concentración del inhibidor.

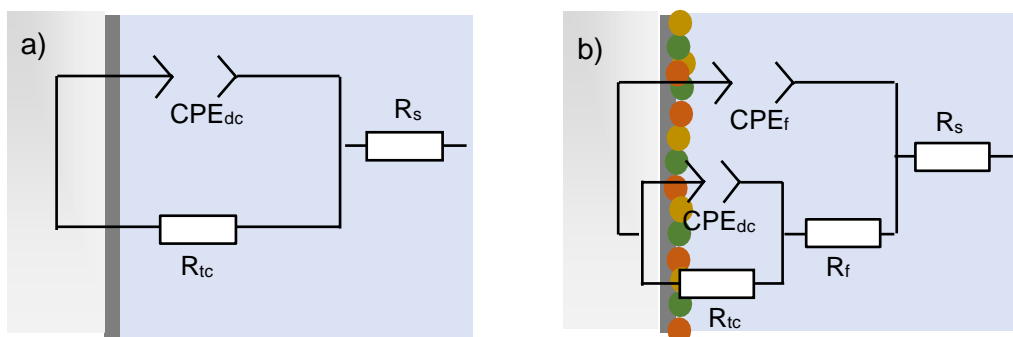


Figura 5. CEE para el ajuste de los datos de EIS del acero A36 en la solución 1M de HCl a) en ausencia del inhibidor y b) en presencia del inhibidor.

Tabla II. Parámetros electroquímicos derivados del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 5 del acero A36 a diferentes concentraciones del extracto PSRM.

C_{inh} (ppm)	R_s (Ωcm^2)	R_f (Ωcm^2)	CPE_f-Y_0 ($S^n/\Omega cm^2$)	CPE_f-n	R_{tc} (Ωcm^2)	$CPE_{dl}-Y_0$ ($S^n/\Omega cm^2$)	$CPE_{dl}-n$	C_{dl} ($\mu F/cm^2$)	IE (%)
0	5.64		0.00E+00		55.91	4.50E-04	0.88	194.44	
100	3.85	0.30	1.88E-04	0.54	183.25	3.03E-04	0.86	102.79	69.49
200	3.76	1.91	3.57E-04	0.6	286.24	1.19E-04	0.85	30.48	80.47
400	4.33	99.17	1.78E-04	0.82	334.94	1.75E-04	0.83	40.47	83.31
600	2.21	118.21	1.56E-04	0.87	405.36	1.98E-04	0.75	14.99	86.21
800	6.35	80.61	1.39E-04	0.83	551.85	1.43E-04	0.78	19.61	89.87
1000	2.26	126.37	1.67E-04	0.82	572.06	8.58E-05	0.89	30.44	90.23

3.5 Isotermas de adsorción (EIS)

La relación entre la cantidad de inhibidor adsorbido por unidad de área de la superficie del metal y la concentración de las moléculas del inhibidor en la solución a una temperatura específica está dada por la isoterma de adsorción [15]. Se realizó el ajuste lineal de varias isotermas de adsorción con los datos de η obtenidos a partir de las CP y EIS, como son las isotermas de Langmuir, Temkin y Freundlich, tal como se muestra en la Figura 6. Las ecuaciones que describen cada una de las isotermas mencionadas se muestran en las ecuaciones (2), (3) y (4), respectivamente:

$$\text{Langmuir} \quad \frac{C_{inh}}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C_{inh} \quad (2)$$

$$\text{Temkin} \quad e^{f\theta} = K_{ads} C_{inh} \quad (3)$$

$$\text{Freundlich} \quad \theta = K_{ads} C_{inh}^{1/n} \quad (4)$$

Donde θ es la cobertura de la superficie, la cual se relaciona directamente con la eficiencia de inhibición ($\theta = \eta/100$), K_{ads} es la constante de equilibrio del proceso de adsorción. En la isoterma de Temkin, f es un parámetro relacionado con interacciones laterales entre las moléculas adsorbidas y en la isoterma de Freundlich, n es un parámetro que se relaciona con la intensidad de la adsorción de las moléculas. A partir de la Figura 7, se consideró que la adsorción de los compuestos fitoquímicos obedeció a la isoterma de Langmuir, debido a que en esta se presentaron los mayores valores de R^2 con ambas técnicas electroquímicas. Los postulados de la isoterma de Langmuir establecen la formación de una monocapa de moléculas adsorbidas, donde todos los sitios de la superficie tienen la misma probabilidad de ser ocupados y no hay interacción entre las moléculas [16].

Debido a que el extracto etanólico/acuoso del PSRM es una mezcla de varios compuestos, resultaría difícil obtener los parámetros termodinámicos relacionados al proceso de adsorción. Sin embargo, algunos autores [10, 17] emplean un valor de la concentración del agua (CH_2O) de 1000

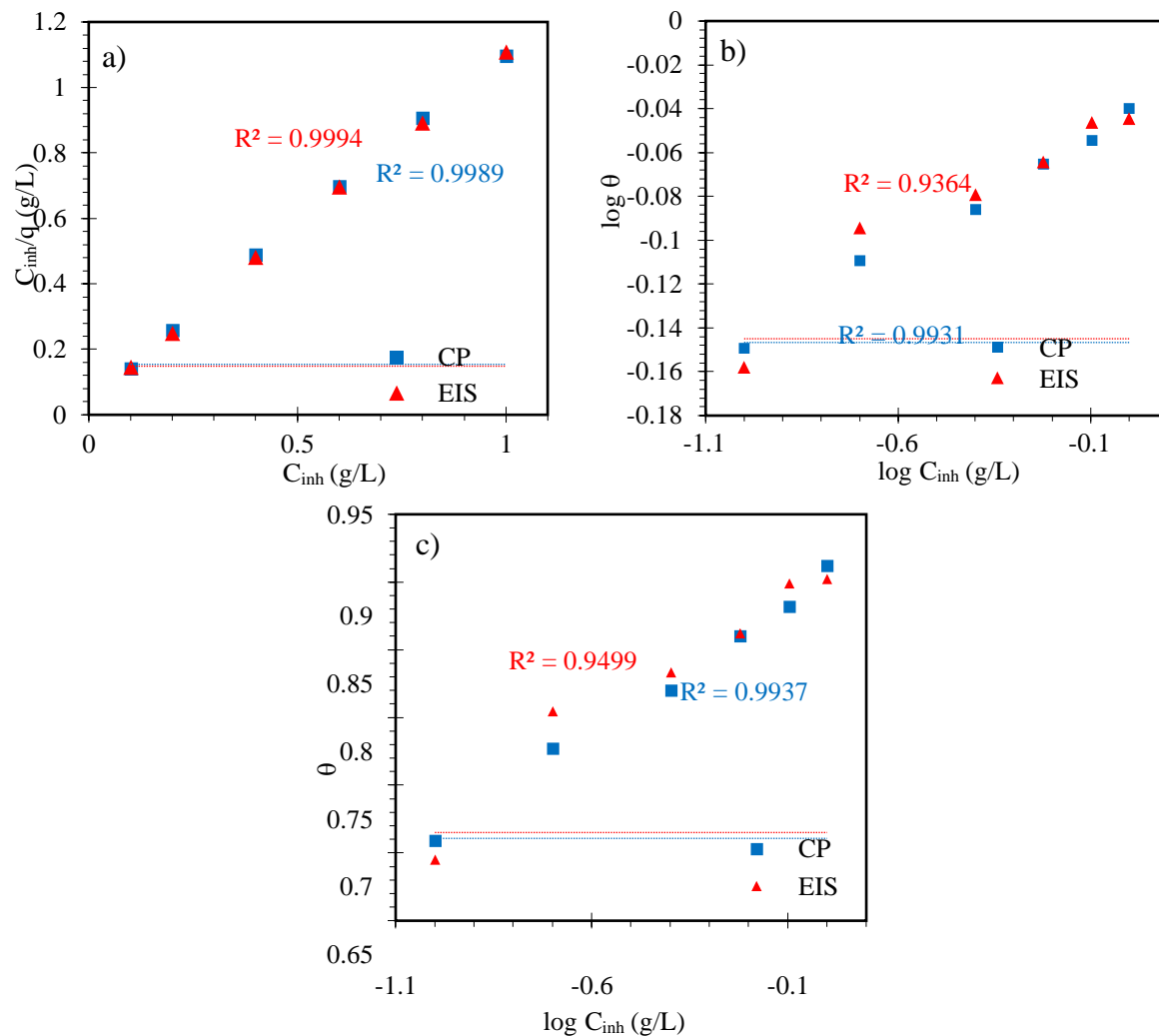


Figura 6. Isotermas de adsorción: a) Langmuir, b) Temkin y c) Freundlich

g/L en la ecuación (5) para determinar la energía libre a adsorción (ΔG_{ads}) a partir del valor de K_{ads} , tal como se muestra a continuación:

$$K_{ads} = \frac{1}{C_{H2O}} \exp\left(-\frac{\Delta G_{ads}}{RT}\right) \quad (5)$$

Donde R es la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta. Los parámetros termodinámicos del proceso de adsorción derivados del ajuste con la isoterma de Langmuir se resumen en la Tabla III. De acuerdo con la literatura [16], valores de ΔG_{ads} del orden de -20 kJ/mol

indican una interacción electrostática de las moléculas inhibitoras sobre la superficie del metal (fisorción); mientras que valores del orden de -40 kJ mol implican la transferencia de carga de las moléculas inhibitoras a la superficie del metal para formar enlaces covalentes coordinados (quimisorción). El valor ΔG_{ads} del extracto de RMPS indicó que los compuestos fitoquímicos se absorbieron en la superficie principalmente por fisorción.

Tabla III. Parámetros termodinámicos de adsorción obtenidos a partir de la isoterma de Langmuir.

Test	Pendiente	K_{ads} (L/g)	ΔG_{ads} (KJ/mol)
CP	1.0648	20.96	-24.65
EIS	1.0705	24.15	-25

4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación, se evaluó el extracto de la pulpa y semilla del crucetillo como inhibidor verde de corrosión del acero dulce en medio ácido, obteniéndose las siguientes conclusiones:

- La caracterización química del extracto mediante FTIR y UV-Vis confirmó la presencia de compuestos fenólicos y su adsorción sobre la superficie metálica antes y después de su inmersión en la solución
- Los resultados de las técnicas electroquímicas indicaron que el inhibidor alcanzó una eficiencia de inhibición mayor al 90% con una concentración de 1000 ppm.
- Las CPs mostraron que el inhibidor actuó como un inhibidor tipo mixto.
- El proceso de adsorción de las moléculas del extracto obedeció a la isoterma de Langmuir y el principal mecanismo de adsorción fue fisorción.

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por el uso de las instalaciones para la realización de la presente investigación, así como al Centro de Investigaciones Químicas (CIQ) de la Universidad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM).

6 REFERENCIAS

- [1] T. Ibrahim and M. AbouZour, *Int. J. Electrochem. Sci*, **6**, 6442 (2011).
- [2] M. A Chidiebere, C. E Oguke, K. L. Oguzie, C. N Eneh, & E.E Oguzie, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **51**, 668 (2012).
- [3] A. A. Olajire. *J. Mol. Liq.*, **248**, 775, (2017).
- [4] A. Thomas, M. Prajila, K. M. Shainy y A. Joseph, *J. Mol. Liq.*, **312**, 113369 (2020).
- [5] I. Ghazi, M. Zefzoufi, M. Siniti, R. Fdil y H. Elattari, *J Bio Tribocorros*, **8**, 1 (2022).
- [6] P. B. Raja y M. G. Sethuraman, *Materials Letters*, **62**, 113 (2008).
- [7] N. Juárez-Trujillo, J.L. Monribot-Villanueva, M. Alvarado-Olivarez, G. Luna-Solano, J.A. Guerrero-Analco, M. Jiménez-Fernández. *Ind Crops Prod*. **124**, 53 (2018)
- [8] C.A. Gallardo-Casas, G. Guevara-Balcázar, E. Morales-Ramos, Y. Tadeo-Jiménez, O. Gutiérrez-Flores, N. Jiménez-Sánchez, M.T. Valadez-Omaña, Valenzuela-Vargas M.T., M.C. Castillo-Hernández. *J. Venom. Anim. Toxins Incl. Trop. Dis*. **18**, 287 (2012).
- [9] A. Salmasifar, M. Edraki, E. Alibakhshi, B. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh. *J. Mol. Liq.* **327** (2021).
- [10] Y. Qiang, S. Zhang, B. Tan, S. Chen. *Corros. Sci.* **133**, 6, (2018).
- [11] M.H. Shahini, M. Ramezanzadeh, G. Bahlakeh, B. Ramezanzadeh, *J. Mol. Liq.* 332 (2021).
- [12] J. Lazrak, E. Ech-chihbi, B. el Ibrahim, F. el Hajjaji, Z. Rais, M. Tachihante, M. Taleb, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.* 632 (2022).
- [13] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh y S. Y. Arman, *J. Ind. Eng. Chem* **21**, 318 (2015).
- [14] G. J. Brug, V. Dealgm. Sluyters-Rehbach y J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem.*, **176**, 275, (1984).
- [15] C. Verma, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, I. B. Obot y A. El Assyry, *J. Mol. Liq.*, **219**, 647, (2016).
- [16] L. T. Popoola, *Corros. Rev.*, 37, 71 (2019).
- [17] M.M. Fares, A.K. Maayta, M.M. Al-Qudah. *Corros. Sci.* **60**, 112 (2012).

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ALEACIÓN Ti BETA-CANODIZADA

C. Martínez Ramos, C. Gaona-Tiburcio, J. M. Jáquez Muñoz., F. H. Estupiñán López, J. A. Cabral Miramontes, M. R. Lara Banda, F. Almeraya Calderón*
Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica
*E-mail Responsable de la investigación: falmeraya.uanl.ciiaa@gmail.com

RESUMEN

El objetivo de este trabajo fue caracterizar el comportamiento electroquímico frente a la corrosión del titanio Ti-CP2 y las aleaciones Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo y Ti Beta-C. Las muestras se anodizaron en soluciones de H₂SO₄ y H₃PO₄ 1 M con una densidad de corriente de 0,025 A/cm². Las pruebas electroquímicas en aleaciones anodizadas se llevaron a cabo utilizando una celda de tres electrodos y se expusieron en dos electrolitos, es decir, 3,5 % en peso. NaCl y 3,5% en peso. Soluciones de H₂SO₄ a temperatura ambiente. La técnica electroquímica utilizada fue Polarización Potenciostática (PP), basadas en las normas ASTM-G5 y G61. Para aleaciones no anodizadas, los resultados de PP indican valores de i_{corr} de $\times 10^{-6}$ A/cm². Sin embargo, bajo condiciones de anodización, los valores de i_{corr} varían de $\times 10^{-7}$ a $\times 10^{-9}$ A/cm².

1507

Palabras Clave: Titanio, picaduras, corrosión, PP.

1. INTRODUCCIÓN

Las aleaciones de titanio presentan excelentes propiedades mecánicas, la formación de productos de corrosión resulta en una pérdida de sección transversal, limitando así la carga que pueden soportar estas aleaciones, la vida y temperatura en la que un componente puede ser operativo. Como el titanio es un metal muy reactivo, la cinética de oxidación ocurre rápidamente, y la capa de óxido generada es muy estable (TiO_2), convirtiéndolo en un gran protector contra la corrosión, al cual podemos atribuir a la película de óxidos protectora y estable la cual esta adherida firmemente, formándose instantáneamente cuando la superficie está descubierta o expuesta al aire o humedad. Condiciones anhidridas deben de ser evitadas cuando trabajando con este material o sus aleaciones puesto que, al tener la ausencia de una fuente de oxígeno, la película no podrá regenerarse [1-3].

Los estudios de las películas de óxido sobre aleaciones de titanio se ha incrementado recientemente debido a sus buenas propiedades biológicas, eléctricas y químicas. Las aleaciones de titanio son ampliamente utilizadas en diferentes industrias debido a sus excelentes propiedades anticorrosivas. Las aleaciones de titanio se pueden dividir en cuatro categorías (α , casi- α , $\alpha + \beta$ y β). Por ejemplo, las aleaciones de titanio α y titanio casi α , como Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, respectivamente, se utilizan en secciones de discos de compresores, álabes, pisos, clips, soportes y en estructuras. zonas, mientras que las aleaciones $\alpha+\beta$ (Ti-6Al-4V) se utilizan en el tren de aterrizaje, las secciones de las alas y la estructura de soporte del piso. Además, las aleaciones β (Ti Beta-C) se utilizan en marcos, costillas, tren de aterrizaje delantero y actuadores [4-8].

Las condiciones de la superficie determinan las propiedades químicas y físicas del material, ya que los óxidos pueden causar diferentes reacciones superficiales. El objetivo de este trabajo es caracterizar las aleaciones de Titanio anodizados y obtener el comportamiento electroquímico de la capa pasiva mediante polarización potencioestática en presencia de NaCl al 3.5%.

2. MATERIALES Y METODOLOGÍA

2.1. Materiales

En la presente se utilizaron TiCP2 y sus aleaciones: Ti Beta-C 3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo empleados acorde a las condiciones recibidas. La composición química de las aleaciones se presenta en la Tabla I.

Tabla I. Composición química de las aleaciones de Titanio (% en peso)

Elementos	Ti CP2	Aleaciones	
		Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	Ti Beta-C
Fe	0.038 ± 0.005	–	0.08 ± 0.01
Al	–	6.75 ± 0.20	4.2 ± 0.13
V	–	–	8.1 ± 0.07
Zr	–	4.18 ± 0.01	4.3 ± 0.01
Cr	–	–	3.3 ± 0.07
Mo	–	1.99 ± 0.008	3.9 ± 0.01
Sn	–	2.08 ± 0.01	–
Ti	99.94 ± 0.005	84.65 ± 0.19	75.2 ± 0.14

2.2. Caracterización microestructural

Las aleaciones fueron caracterizadas mediante el método de metalografía acorde a lo estipulado en la norma ASTM E3-95 [9]. El proceso de anodizado fue llevado a cabo en las soluciones de H₂SO₄ y H₃PO₄ al 1M para todas las aleaciones bajo una densidad de corriente de 0.025 A/cm² [10-11].

2.3. Proceso de Anodizado

El pretratamiento consistió en limpieza ultrasónica en etanol (C₂H₅OH) y agua desionizada.

Cada una de las 9 muestras se conectó a un circuito controlado por un equipo en soluciones KOH y NaOH a 1M por litro de agua destilada donde se sumerge totalmente la muestra con burbujeo bajo una corriente de entrada 0,025 y 0,010 A/cm² con una duración de 300 y 600 s. La temperatura de las soluciones se controló por medio de agua circundando el contenedor de anodizado para mantener el sistema frío.

2.4. Celda de corrosión

Se utilizó una configuración convencional de tres electrodos, con las aleaciones actuando como electrodo de trabajo (W_E), un electrodo de referencia de calomel saturado (W_R), y una malla de platino como contraelectrodo (W_C) para las mediciones de corriente. La celda de corrosión se mantuvo a $25 \pm 1^\circ\text{C}$ por medio de baños de temperatura controlada. El electrolito consistió en una solución acuosa de 3.5% NaCl por masa, con un volumen de la solución de 250 ml.

2.5. Prueba electroquímica

La caracterización electroquímica se realizó con la técnica de polarización potencioestática acorde a la norma ASTM G5 y G61 [12,13]. El electrodo de trabajo fue introducido en la celda con un área expuesta de 1.0 cm² donde posteriormente se vertió el electrolito y se dejó estabilizar por 10 minutos; tras el tiempo de estabilización se introdujo el electrodo de referencia y se conectó al potencioestado. En la prueba potencioestática se estableció un tiempo de monitoreo de 4096 segundos a los potenciales establecidos en la Tabla II. con una tasa de adquisición de datos de 1 dato por segundo y se llevó a cabo un total de 27 pruebas. Para las mediciones de corrosión se utilizó un potencioestado/galvanostato *VersaSTAT 4* de PAR.

Tabla II. Potenciales fijos

Material	Anodizado	Potencial 1 (V)	Potencial 2 (V)	Potencial 3 (V)
Ti CP2	S/A	-0.5	0	0.75
	H ₂ SO ₄	-0.25	0.25	1.25
	H ₃ PO ₄	-1.15	-0.6	0.25
Ti Beta-C	S/A	-0.5	-0.25	0.25
	H ₂ SO ₄	0.25	0.5	1.25
	H ₃ PO ₄	-0.175	0.425	0.75
Ti-6Al-2Sn-4Zr- 2Mo	S/A	-0.45	0.3	0.5
	H ₂ SO ₄	-0.47	0.6	1.2
	H ₃ PO ₄	-0.32	0.3	1.4

3. RESULTADOS

3.1. Caracterización Microestructural

La morfología superficial de las muestras de titanio anodizado y aleación de titanio se analizó mediante Microscopia electronica de barrido (SEM). La Figura 1a muestra una micrografía de superficie SEM utilizando un detector de electrones retrodispersados (BSE) para Ti CP2, donde se observa una matriz de microestructura de fase α con gran tamaño de grano. La figura 1b muestra la microestructura superficial de Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo; la aleación tiene granos de fase α , con una deformación apreciable y formas angulares situadas en puntos triples y correspondientes a la fase β . La Figura 1c muestra una matriz de microestructura de fase β para la aleación Ti Beta-C. Para las aleaciones Ti CP2 y Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, se observó porosidad del proceso de fabricación

(alrededor de 1 a 2 μm de diámetro).

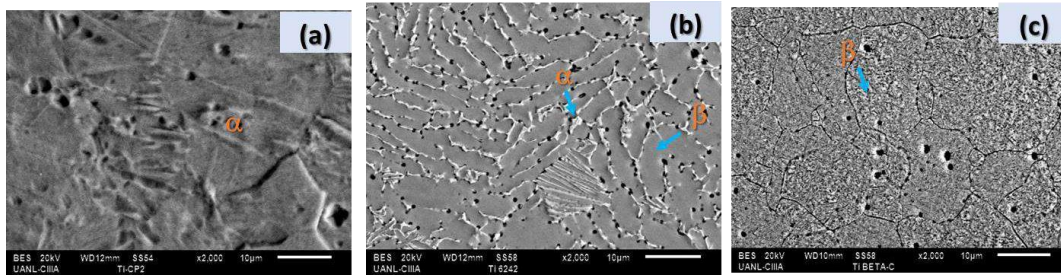


Figura 1. SEM–BSE micrografía superficial de las aleaciones de titanio (condición inicial): (a) CP2 (b) Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo y (c) Ti Beta-C.

3.2. Polarización potencioestática

Las aleaciones de titanio fueron evaluados mediante las pruebas potencioestáticas a diferentes potenciales donde se seleccionaron tres regiones, zona de disolución, pasivación y transpasivaciones para las tres aleaciones donde se puede observar el comportamiento de la cinética de corrosión.

En la Figura 2, se puede observar el comportamiento de las aleaciones de titanio en la zona de disolución, las muestras sin anodizar demandan corriente al inicio de la prueba con valores de 10^{-6} A/cm² pero después de 1500 segundos la corriente se empieza a estabilizar siguiendo en el mismo orden de magnitud. Y las aleaciones anodizadas en H₂SO₄ tienen un comportamiento casi mililar excepto la muestra de Titanio Beta-C que desde un inicio se estabiliza la corriente y en anodizado de H₃PO₄, la muestra de titanio CP2 es la única aleación que presenta inicialmente una demanda de corriente que intenta estabilizarse y después vuelve a caer la corriente teniendo valores de 10^{-6} A/cm².

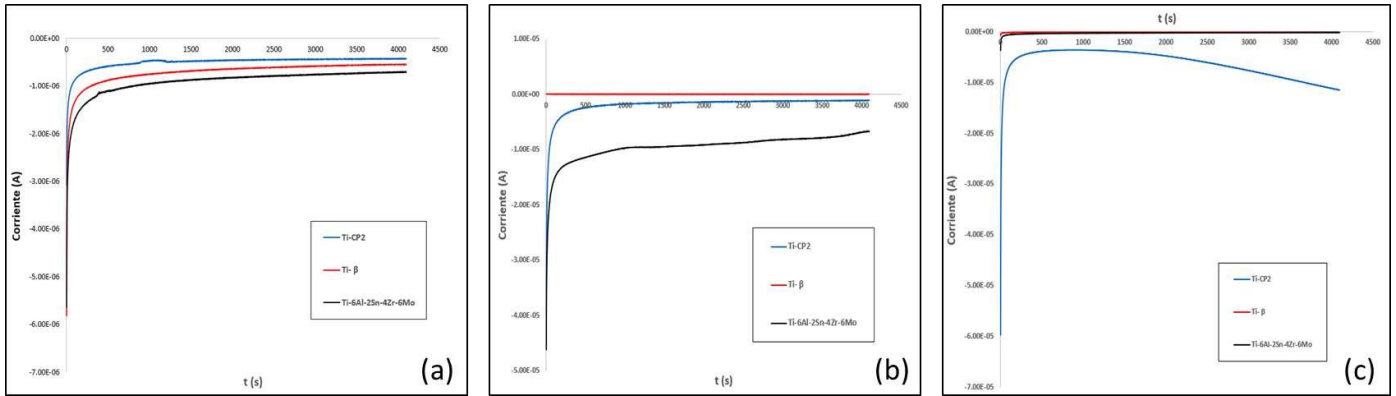


Figura 2. Polarización potenciostatica de aleaciones de titanio evaluados en 3,5% de solución de NaCl [Zona de disolución]: (a) sin anodizar, (b) anodizado H₂SO₄ y (c) anodizado en H₃PO₄.

En la Figura 3, se puede observar el comportamiento de las aleaciones de titanio en la zona de Pasivación, todas las muestras sin anodizar estabilizan la demanda de corriente practicamente desde que incia la prueba potenciostatica, la aleacion de titanio muestra transitorios de corriente durante los primeros 1000 segundos. Las aleaciones anodizadas en H₂SO₄ tienen un comportamiento similar que las muestras sin anodizar. Titanio Beta-C desde un inicio estabiliza la coriente. Y las aleaciones anodizadas en H₃PO₄, tienen una estabilizacion inmediata las muestrasde Titatio Beta-C y la muestra de titanio Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo. La muestra de Ti Cp2 tiene un comportamiento donde incialmente demanda corriente con valores de 10^{-7} A/cm² pero despues se estabiliza con el paso del tiempo.

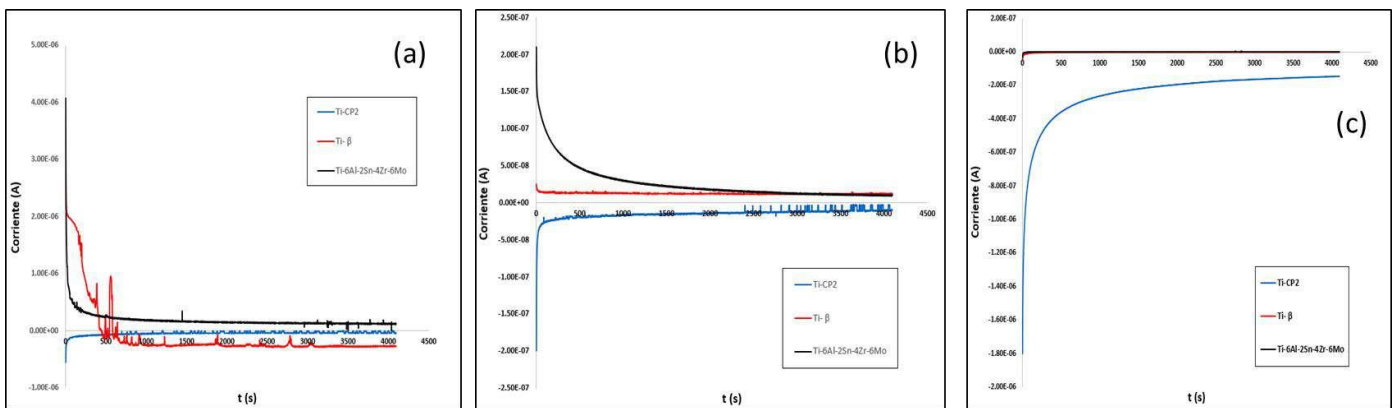


Figura 3. Polarización potenciostatica de aleaciones de titanio evaluados en 3,5% de solución de NaCl [Zona de Pasivación]: (a) sin anodizar, (b) anodizado H₂SO₄ y (c) anodizado en H₃PO₄.

En la Figura 4, se puede observar el comportamiento de las aleaciones de titanio en la zona de Transpasivación, Todas las muestras sin anodizar y con baños de H_2SO_4 y H_3PO_4 , muestran una zona de poca demanda de corriente desde el inicio de la prueba potenciostatica, con valores del orden de 10^{-7} A/cm².

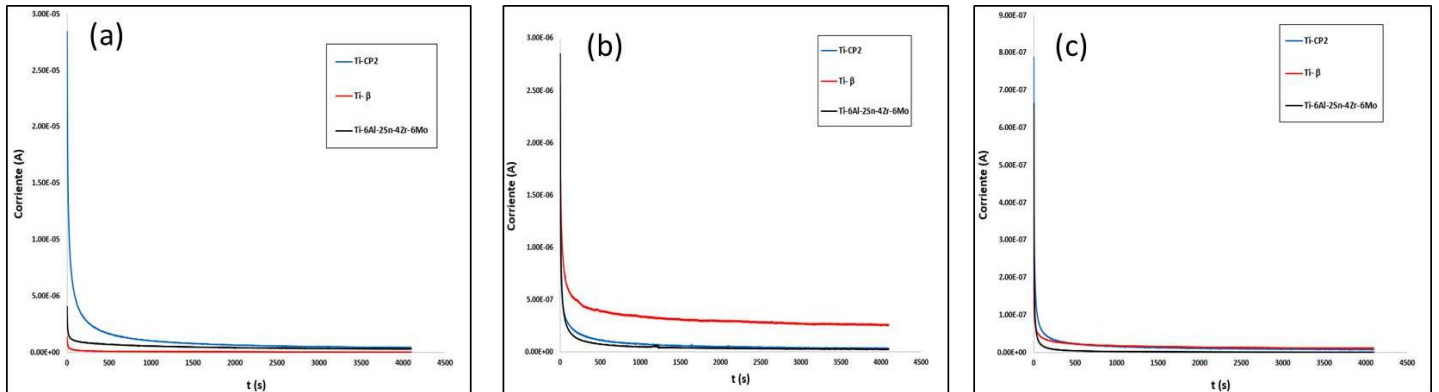


Figura 4. Polarización potenciostatica de aleaciones de titanio evaluados en 3,5% de solución de NaCl [Zona de Trans-Pasivación]: (a) sin anodizar, (b) anodizado H_2SO_4 y (c) anodizado en H_3PO_4 .

4. CONCLUSIÓN

- Las micrograficas obtenidas por SEM permiten identificar las fases presentes en las aleaciones en estudio.
- Los resultados de la Cinetica de corrosión indican que la aleacion de titanio Beta-C presenta una disminuci3n en su densidad de corriente, así como un aumento de E_{corr} , lo que significa un aumento en sus propiedades contra la corrosi3n cuando es anodizado en H_2SO_4 y H_3PO_4 .
- Las curvas de polarizaci3n potenciostaticas permiten hacer estudios que complementan e identifican la estabiliadda de la demanda de corriente en las aleaciones en estudio para encontrar las zonas de pasivacion o activaci3n bajo ciertos potenciales.

5. REFERENCIAS

- [1] Gialanella, S., Malandrucolo, A. *Aerospace Alloys*, Springer, Switzerland, 1st ed.; 2020, 129-189. Mouritz, P.A. *Introduction to aerospace materials*, Woodhead Publishing, First published, United Kingdom, 2012. 202-223.
- [2] Wang, Z.B; Hu, H.X.; Zheng, Y.G.; Synergistic effects of fluoride and chloride on general corrosion behavior of AISI 316 stainless steel and pure titanium in H₂SO₄ solutions. *Corros Sci* 2018, 130, 203-217. doi.org/10.1016/j.corsci.2017.10.028.
- [3] Jaquez-Muñoz, J.; Gaona-Tiburcio, C.; Lira-Martinez, A.; Zambrano-Robledo, P.; Maldonado-Bandala, E.; Samaniego-Gamez, O.; Nieves-Mendoza, D.; Olguin-Coca, J.; Estupiñan-Lopez, F.; Almeraya-Calderon, F. Susceptibility to pitting corrosion of Ti-CP2, Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo, and Ti-6Al-4V alloys for aeronautical applications. *Metals* 2021, 11, 1002. <https://doi.org/10.3390/met11071002>.
- [4] Izmir, M.; Ercan, B. Anodization of titanium alloys for orthopedic applications. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2019, 13, 28. <https://doi.org/10.1007/s11705-018-1759-y>.
- [5] Gloria, A.; Montanari, R.; Richetta, M.; Varone, A. Alloys for aeronautic applications: state of the art and perspectives. *Metals* 2019, 9, 662. <https://doi.org/10.3390/met9060662>.
- [6] Peters, M.; Kumpfert, J.; Ward, C.H.; Lleyends, C. Titanium alloys for aerospace applications. *Adv. Eng. Mater.* 2003, 5, 419. <https://doi.org/10.1002/adem.200310095>.
- [7] Veiga, C.; Davim, J.P.; Loureiro, A.J.R. Properties and applications of titanium alloys: A brief review. *Rev. Adv. Mater. Sci.* 2012, 32, 133.
- [8] Bocchetta, P.; Chen, L.-Y.; Tardelli, J.D.C.; Reis, A.C.D.; Almeraya-Calderón, F.; Leo, P. Passive layers and corrosion re-sistance of biomedical Ti-6Al-4V and β -Ti alloys. *Coatings* 2021, 11, 487. <https://doi.org/10.3390/coatings11050487>
- [9] ASTM E3-95. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1995.
- [10] ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2011.
- [11] AMS2487. Anodic Treatment of Titanium and Titanium Alloys Solution pH 12.4 maximum; SAE International: Warrendaly, PA, USA, 2018.

[12] ASTM G5-13. Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2011.

[13] ASTM G61-86. Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron, Nickel or Cobalt-Based Alloys; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1998.

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDROTALCITA Mg/Al IMPREGNADA CON ÁCIDO LINOLEICO EN LA PROTECCIÓN DE UNA ALEACIÓN AZ31

G. Espinosa Casillas¹, A. Espinoza Vazquez^{2*}, F. J. Rodríguez Gómez¹, R. Orozco Cruz²

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.

E-mail: araespinoza@uv.mx

RESUMEN

El compuesto orgánico del ácido linoleico fue investigado en la inhibición de la corrosión utilizando una aleación de magnesio AZ31 inmerso en una solución de Hank's. Por otro lado, se sintetizó la hidrotalcita Mg/Al por el método de coprecipitación y caracterizada por Difracción de Rayos X (DRX). Una vez obtenida, el ácido linoleico fue impregnado con la hidrotalcita Mg/Al para ser evaluado como recubrimiento en la protección de la aleación AZ31 mediante técnicas electroquímicas como la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Se observó que la HT Mg/Al con 10 ppm del inhibidor mejoró la protección contra la corrosión de la aleación del magnesio obteniendo un 98% de eficiencia de inhibición.

1517

Palabras Clave: ácido linoleico, magnesio AZ31, hank's.

1. INTRODUCCIÓN

El magnesio y sus aleaciones tienen características y propiedades de gran interés para su investigación en el área de las funciones biológicas del cuerpo humano, ya que, principalmente, se ha encontrado que no tiene problemas de toxicidad y es biocompatible [1]. Su baja densidad del magnesio, 1.7 g/cm^3 , que es prácticamente $2/3$ del aluminio y $1/4$ del acero, convierte a las aleaciones de magnesio en los materiales estructurales metálicos con mejoras en relación de resistencia mecánica/masa [2]. Algunas de las características de mayor interés en el magnesio y sus aleaciones es su elevada conductividad térmica, capacidad de amortiguamiento; convirtiéndolo esencial en muchas de las funciones biológicas del cuerpo humano y presenta un módulo elástico (44 GPa) próximo al del hueso (19 GPa) que permite reducir el fenómeno de stress shielding, es decir, evita que el hueso en contacto con el implante pierda su densidad ósea y pueda regenerarse. Es por ello que se investiga su uso en aplicaciones biomédicas como es el caso de los implantes ortopédicos biodegradables[3]. La aleación AZ31 se propuso como uso ortopédico para placas, tornillos y juntas artificiales (osteosíntesis), debido a la combinación de alta resistencia, dureza, resistencia a la fatiga y capacidad de carga.

La corrosión de las aleaciones de magnesio viene determinada por factores metalúrgicos como la concentración de impurezas, elementos de aleación, segundas fases o microestructura. Uno de los principales estudios sobre el magnesio y sus aleaciones es el comportamiento que se tiene con ambientes corrosivos, y encontrar métodos que puedan mejorar la resistencia a la corrosión, siendo una de las maneras es modificando y protegiendo superficialmente el metal con recubrimientos. El uso de recubrimientos se presenta como una de las soluciones más eficaces en contra del desgaste, la corrosión y degradación; así como otros fenómenos superficiales [4].

Recientemente, se ha reportado que los hidróxidos dobles laminares son un método anticorrosivo muy exitoso[5]. Cabe mencionar que son arcillas aniónicas con estructura de brucita. La hidrotalcita, con fórmula química $[\text{M}^{2+}_{1-x}\text{M}^{3+}_x(\text{OH})_2][\text{An}^-]_x/n\text{H}_2\text{O}$, es de gran interés como recubrimiento ya que está formada de una doble capa de hidróxidos bivalentes $[\text{M}^{2+}]$ y trivalentes $[\text{M}^{3+}]$, aniones entre la capa de los cationes $[\text{An}^-]$ y permite el intercambio de aniones. La acción de protección está basada en la reacción de cambio de aniones y su capacidad para atrapar aniones agresivos de cloruro liberando especies inhibitoras [6].

En la búsqueda de aumentar la protección contra la corrosión se investigan inhibidores de corrosión de origen natural por su bajo impacto en el medio ambiente. La búsqueda de un inhibidor orgánico que contenga pares de electrones libres y así como átomos de oxígeno, se encontró el ácido linoleico [7] y a sus derivados que se les conoce como ácidos grasos omega 6 que se encuentran en diversos aceites vegetales, tales como el de girasol o el de soya, en los huevos y en las aves de corral.

Por lo que el objetivo de este trabajo es demostrar las propiedades de inhibición de la corrosión del ácido linoleico impregnado con la hidrotalcita MgAl en la aleación de magnesio AZ31.

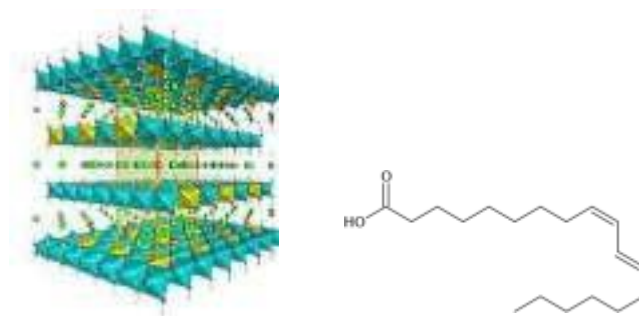


Figura 1. Hidrotalcita MgAl y estructura del Linoleico.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Síntesis de la hidrotalcita Mg/Al

El procedimiento para sintetizar la hidrotalcita MgAl, se utilizó 45 mL de agua desionizada se disolvieron 25.64 g de $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ Y 18.75 g de $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ (solución 1). Por otro lado se disolvieron 14 g de NaOH y 9.54 g de Na_2CO_3 en 70 mL de agua desionizada (solución 2). Se agregó gota a gota la solución 1 en la solución 2 (el tiempo de adición es aproximadamente 3 horas), observándose la formación de un gel blanco dejándolo en agitación por 24 horas a temperatura ambiente. El sólido obtenido se recupera por filtración y se lava con agua desionizada hasta obtener un pH de 9. Una vez obtenido el gel se caracterizó con Difracción de Rayos X, para corroborar la estructura cristalina del material mesoporoso.

2.2 Impregnación del ácido linoleico con la HT Mg/Al

Para poder llevar a cabo la impregnación de la HT con el inhibidor, se tomó 5 ml del gel obtenido se agregó las diferentes ppm del inhibidor (10, 20, 50, 100 y 200 ppm) y se puso en agitación por 24 horas.

2.3 Preparación del medio corrosivo y el inhibidor

El inhibidor de ácido linoleico fue disuelto en alcohol etílico a una concentración de 0.01 M, para luego preparar disoluciones de 10 hasta 200 ppm y luego se mezclará con el gel, para agitarse durante 24 horas. Por otro lado, se utilizó la solución de hank's como medio corrosivo. Posteriormente, se llevará a cabo la aplicación del recubrimiento de HT + inhibidor por inmersión de la aleación AZ31 por 10 min, repitiendo el procedimiento 3 veces. Se dejó secar a 70°C por 5 horas para que después se lleve a cabo la evaluación electroquímica.

2.4 Evaluación electroquímica

La celda electroquímica consta de tres electrodos: la aleación de Magnesio AZ31 se usó como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de plata cloruro de plata saturado y un contraelectrodo de grafito. La secuencia de las pruebas se realizó con un equipo Gamry. Para los experimentos se utilizó Potencial vs tiempo [duración de 1800 segundos con una lectura por segundo]; Impedancia Electroquímica [amplitud de ± 10 mV e intervalos de frecuencia de 10^4 a 10^2 Hz].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 2 se presentan los diagramas de Nyquist a las diferentes concentraciones del ácido linoleico en la aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank's. Por otro lado, el metal desnudo (Figura 2a) muestra que el semicírculo está alargado proponiendo dos constantes de tiempo acopladas una relacionada a la transferencia de carga y otra relacionada la película formada por productos de corrosión [8]. Mientras que, cuando se agregan las diferentes concentraciones del inhibidor se observa un aumento continuo en el valor de Z_{real} alcanzando un valor máximo de $2423.8 \Omega \text{ cm}^2$ a 200 ppm, lo que indica que el inhibidor se adsorbe a la superficie metálica.

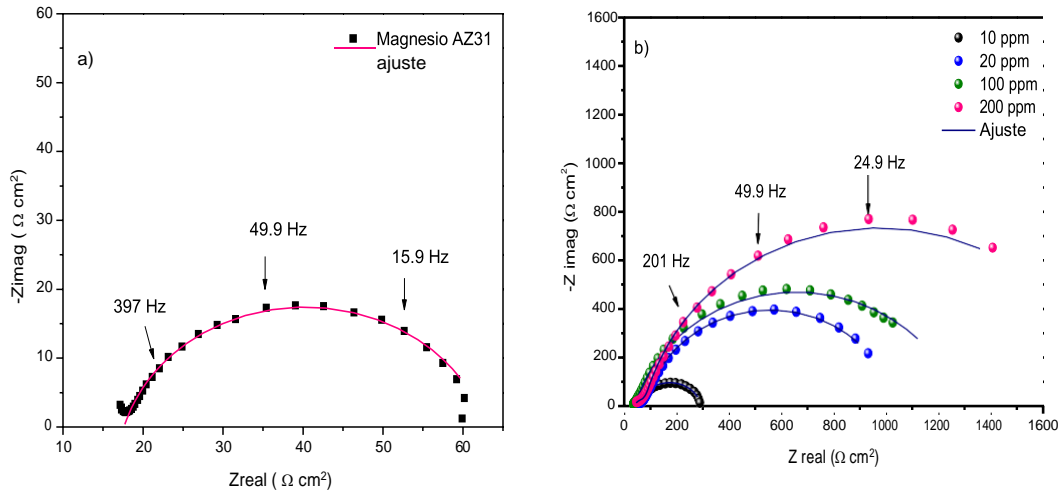


Figura 2. Diagrama de Nyquist del recubrimiento de a) sin inhibidor y b) diferentes concentraciones de ácido linoleico en la aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank´s.

Posteriormente, cuando fue evaluado el recubrimiento de HT Mg/Al con y las diferentes concentraciones de ácido linoleico, los diagramas de Nyquist se muestran en la Figura 3. Se observó que los diagramas presentan dos constantes tiempo atribuidas a la presencia del recubrimiento de HT e inhibidor [9]. El sistema que contiene hidrotalcita sin inhibidor mostró un aumento en el valor de Zreal comparado con el sistema que no contenía recubrimiento, lo que demostró que la HT protege de la corrosión al magnesio evaluado en el medio fisiológico de Hank´s. Mientras que, cuando es impregnado el inhibidor con la hidrotalcita aumentó notablemente el valor de Zreal hasta una concentración de 100 ppm, ya que, a 200 ppm la Zreal disminuyó como resultado que el inhibidor se desorbe con mayor facilidad [10].

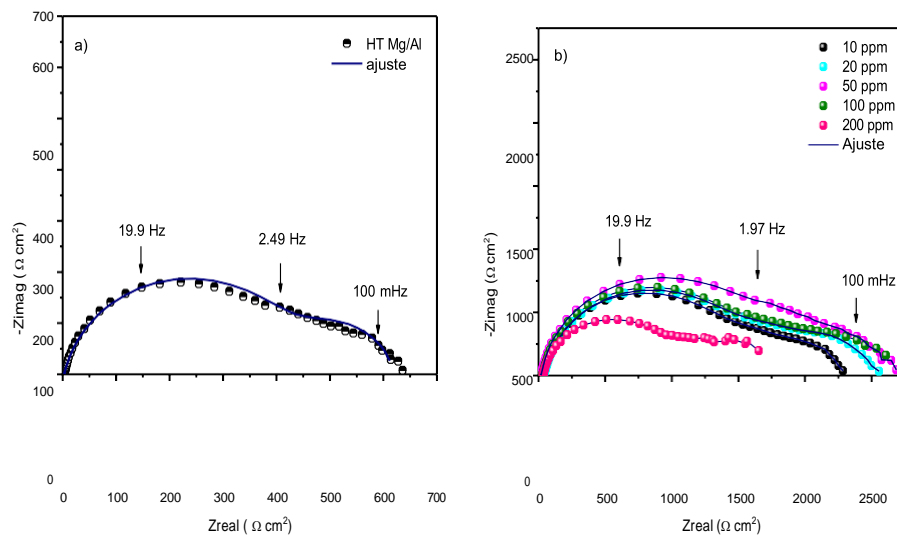


Figura 3. Diagrama de Nyquist del recubrimiento de a) HT Mg/Al y b) HT+ácido linoleico en la aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank´s.

La eficiencia de inhibición (η) es calculada con la ecuación 1 [11]:

$$\eta (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}} - \left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{inhibidor}}}{\left(\frac{1}{R_{tc}}\right)_{\text{blanco}}} \times 100 \quad (1)$$

R_{tc} blanco = Resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor

R_{tc} inhibidor = Resistencia a la transferencia de carga con inhibidor

La ecuación correcta para convertir Y_0 en C_{dl} está dada por:

$$C_{dl} = Y_0(\omega')^{-1} \quad (2)$$

Donde C_{dl} es la capacitancia de la doble capa electroquímica y ω' es la frecuencia angular en donde Z' es el máximo.

Basado en los diagramas de impedancia de la Figura 2 y 3 se propuso un circuito eléctrico equivalente para el ajuste de los datos obtenidos.

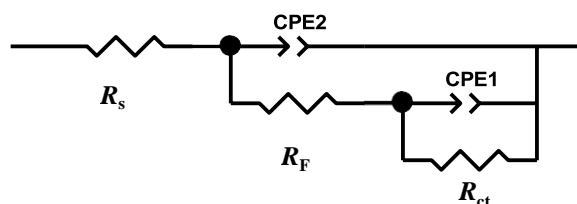


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente sin o con recubrimiento

En el circuito equivalente, la resistencia del fluido fisiológico simulado, R_s , está en serie con los elementos de fase y resistencias, correspondientes al recubrimiento en contacto con la solución, R_F es la resistencia de las moléculas adsorbidas o del recubrimiento que está en paralelo con Q como elemento de fase, R_{tc} representa la transferencia de carga de la interfase metal/solución o metal/recubrimiento.

Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}). Esta disminución de los valores de C_{dl} es provocada por la presencia del recubrimiento indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye. Finalmente, la eficiencia de inhibición del

recubrimiento alcanzó un 91% cuando la HT es impregnada con la minociclina tanto comercial y ligeramente mayor cuando la hidrotalcita fue calcinada en ambas presentaciones con un 92%.

Tabla I. Parámetros electroquímicos de la aleación AZ31 en presencia del ácido linoleico ó recubrimiento de hidrotalcita Mg/Al inmerso en una solución de Hank's

<i>Sistema</i>	<i>C</i> <i>inhibidor (ppm)</i>	<i>Rs</i> <i>(Ωcm^2)</i>	<i>n</i>	<i>Cdl</i> <i>($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)</i>	<i>Rtc</i> <i>(Ωcm^2)</i>	<i>R_F</i> <i>(Ωcm^2)</i>	<i>Rtotal</i> <i>(Ωcm^2)</i>	<i>EI</i> <i>(%)</i>
<i>Sin HT</i>	0	16.0	0.9	105.5	40.3	19.3	59.6	-
	10	44.2	0.9	50.4	211.2	43.3	254.5	84.2
	20	54.4	0.9	30.1	931.0	49.7	980.6	95.9
	100	32.5	1.0	16.7	1127.0	128.4	1255.4	96.8
	200	40.2	0.9	28.4	1756.4	667.4	2423.8	98.3
<i>Con HT</i>	0	74.9	0.8	30.3	459.1	157.3	616.4	93.5
	10	29.5	0.8	22.7	1356.8	1039.0	2395.8	98.3
	20	32.3	0.8	29.5	1707.4	595.5	2303.0	98.3
	50	37.2	0.8	38.2	1765.9	650.9	2416.8	98.3
	100	32.8	0.8	34.1	1058.1	692.6	1750.7	97.7
	200	24.0	0.9	34.1	1772.2	785.5	2557.6	98.4

4. CONCLUSIONES

1523

El ácido linoleico muestra protección contra la corrosión de la aleación AZ31 siendo la mejor con 200 ppm del inhibidor con un 98.3 %. También se demuestra que el recubrimiento de hidrotalcita impregnado con ácido linoleico protege la superficie del AZ31 desde bajas concentraciones alcanzando un ~ 93% y aumentando hasta un 98.4% hasta 200 ppm del inhibidor impregnado en la hidrotalcita.

5. AGRADECIMIENTOS

GEC agradece a CONACyT por la beca de maestría proporcionada. AEV, FJRG expresan su agradecimiento a la Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica y al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana. Finalmente, AEV, FJRG y ROC agradece al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Arrabal, E. Matykina, A. Pardo, M.C. Merino, K. Paucar, M. Mohedano, P. Casajús, , *Corros. Sci.* **55**, 351 (2012).
- [2] P. Tong, Y. Sheng, R. Hou, M. Iqbal, L. Chen, J. Li, *Smart Mater. Med.* **3**, 104 (2022).
- [3] A. Osipenko, D.S. Kharytonau, A.A. Kasach, J. Ryl, J. Adamiec, I.I. Kurilo, *Electrochimica Acta.* **414**, 140175 (2022).
- [4] Y. Qiu, X. Tu, X. Lu, J. Yang, *Corros. Sci.* **199**, 110177 (2022).
- [5] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Qian, X. Guo, L. Wang, J. Zhang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **115**, 35 (2020).
- [6] D.T. Nguyen, H.T.X. To, J. Gervasi, Y. Paint, M. Gonon, M.-G. Olivier, *Prog. Org. Coat.* **124**, 256 (2018).
- [7] I. A. Hermoso-Diaz, A. E. Foroozan, J. P. Flores-De los Rios, L. L. Landeros, J. Porcayo-Calderon, J. G. Gonzalez-Rodriguez, *J. Mol. Struct.*, 1197, 535 (2019).
- [8] A. Espinoza Vázquez, L. A. López Reséndiz, I. A. Figueroa, F.J. Rodríguez Gómez, M. Figueroa, D. Ángeles Beltrán, M. Castro & A. Miralrio, *J. Adhes. Sci. Techn.*, **35:8**, 873 (2021).
- [9] S. Erami, M. Amirasr, S. Meghdadi, M. Talebian, H. Farrokhpour, K. Raeissi, *Corros, Sci.*, **151**, 190 (2019).
- [10] C.M. Fernandes, T. da S. Ferreira Fagundes, N. Escarpini dos Santos, T. Shewry de M. Rocha, R. Garrett, R.M. Borges, G. Muricy, A.L. Valverde, E.A. Ponzio, *Electrochim. Acta.*, **312**,137 (2019).
- [11] E. Kamali, E. Kowsari, A. Ehsan, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **586**, 124195 (2020).

ESTUDIO COMPARATIVO DE ALEACIONES NÍQUEL-BORO-COBALTO POR ELECTRODEPÓSITO OBTENIDAS POR DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO (DES) Y SOLUCIONES ACUOSAS

C. Echánove Rodríguez, P. Roncagliolo Barrera, F. J. Rodríguez Gómez
Departamento Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional
Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.

E-mail: echanove.iqm@gmail.com

RESUMEN

La deposición electrolítica de Ni se ha realizado con éxito a través de solvente eutéctico profundo (DES), en esta investigación se realizó una comparación directa entre depósito de una super aleación e identificar los beneficios en el uso de disolventes eutécticos profundos (etilenglicol-cloruro de colina 2:1) en contraste con el agua en condiciones idénticas. Se logró determinar condiciones de depósito de la aleación mediante un análisis cinético a través de polarización potenciodinámica en condiciones dinámicas en un sistema de celda típica de tres electrodos, se logró obtener parámetros de una celda electrolítica para depósito de recubrimientos de aleación níquel-boro-cobalto. La electrodeposición de aleaciones de Ni-Co-B a partir de electrolitos DES a temperatura elevada (60°C) y alta concentración son brillantes y presentan una eficiencia de corriente de 80% en comparación con depósitos obtenidos de electrolitos acuosos con composición de aleación similares en tiempos de depósitos similares al compararlos a través de MEB (Microscopía Electrónica De Barrido) y EDRx (Emisión de Rayos X).

1525

Palabras Clave: Depósito De Aleaciones Metálicas, Níquel-Boro-Cobalto, Disolventes Eutécticos Profundos.

1. INTRODUCCIÓN

La electrodeposición de aleaciones es una etapa terminal en la producción de algunos componentes, cuya finalidad es modificar propiedades superficiales de un material y así proveer de numerosas cualidades imprescindibles para la pieza que se desee fabricar.

Dentro del mundo de los depósitos de aleación existen ciertas variables a considerar para permitir óptimas condiciones para que ocurra con el mejor costo-beneficio. La concentración del baño electrolítico, corriente alimentada, voltaje de celda, preparación del medio(aditivos), agitación y aunado a esto surgen problemas o parámetros que deben considerarse con lo cual nace el interés por implementar alternativas.

Dentro del presente se evaluaron los problemas ocurridos en el medio acuoso el cual es el medio típico ya que es el solvente polar más común, pero aparecen ciertos percances como la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno, formando burbujas en el cátodo, el límite de temperatura por punto de ebullición y otros como la facilidad con la que alcanza turbulencia.

Por esto se evaluó un medio por disolventes eutécticos profundos seleccionando la mezcla etilenglicol-cloruro de colina el cual entre sus virtudes permite un aumento en los parámetros antes mencionados, tiene un mayor punto de ebullición, al ser más viscoso puede permitir mayor agitación sin desencadenar turbulencia, además el mecanismo de transporte iónico ocurre de una distinta, mientras que en el agua ocurre por la interacción de campos eléctricos entre disociación del agua, los aniones y cationes metálicos en el medio, en DES ocurre por quelación presumiendo de un mecanismo energéticamente más estable por la formación de complejos y una demanda energética esperada menor.

Para poder calcular la corriente requerida para realizar el depósito se implementó la Ley de Faraday la cual permite calcular la cantidad de metal que se ha depositado sobre otro a un determinado tiempo.

$$W = (I) * (t) * (M) * (n)^{-1} * (F)^{-1} \quad (\text{ecuación 1})$$

Donde: W= masa depositada [g]

t= tiempo[s]

M= masa atómica del material depositado [g/mol]

n= Número de equivalentes

F= número de Faraday [96500 A*s*mol⁻¹]

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Se determinaron las relaciones de cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol (1:2) como disolvente eutéctico profundo (DES) para ajustar la composición de sales de níquel, cobalto y ácido bórico del electrolito. La composición de los baños de depósito utilizados son las siguientes:

Tabla 1. Condiciones de los baños electroquímicos. (Reactivos analíticos marca J. T. Parker).

Baño y parámetros de operación	NiSO ₄ ·6H ₂ O	NiCl ₂	H ₃ BO ₃	CoSO ₄
WATT	1.14 mol/L	0.347 mol/L	0.614 mol/L	---
DOX	3.36mol/L	0.709mol/L	1.132mol/L	0.4645mol/L
COBALTO	---	---	---	0.0967mol/L
ChCl : EG ratio	1:2			
Temperatura del baño	60°C			
Agitación	0, 25, 50 rpm			

Para determinar los parámetros electroquímicos para generar el depósito de Ni-B-Co en solución Watt, sulfato de cobalto y DOX en un sistema típico de tres electrodos: electrodos de referencia de plata-cloruro de plata (marca Cole Palmer), contra electrodo de grafito en barra, y como electrodo de trabajo un disco de acero inoxidable 304 aislado con teflón.

Se realizaron polarizaciones potenciodinámicas catódicas en diferentes condiciones hidrodinámicas con velocidad de barrido de 0, 25 y 50 rpm, con ayuda de un electrodo de disco rotatorio (ECR) (Marca PINE) y un potenciostato/galvanostato Gil A.C. Instruments, hasta un sobrepotencial de 1 V partir del potencial de reposo con una velocidad de barrido de 100mV/min, la solución se mantuvo a una temperatura de 60°C con ayuda de una parrilla de calentamiento constante (marca Themo Fischer).

Después se realizó el análisis cinético y se obtuvieron parámetros de densidad de corriente de depósito, corriente límite para determinar el tiempo y se realizaron depósitos en una celda tipo Haring-Hull con electrodos de acero bajo carbono 1018 y placa de Níquel-Cobalto de alta pureza, ambos con una preparación superficial con base en la norma ASTM B192.

2.1.2. Caracterización de depósitos por MEB y DRx

Posterior a la obtención de los depósitos de aleación, las piezas recubiertas fueron cortadas por cizalla y limpiadas con acetona en una tina ultrasónica durante 15 minutos para poder ser analizadas adecuadamente por el MEB (JEOL-JCM-6000PLUS).

Se realizaron capturas en busca de caracterizar morfológicamente el depósito en ambos medios, se realizó microanálisis químico EDS obteniendo los porcentajes de níquel y cobalto presentes, además se realizaron mapeos para confirmar una distribución homogénea en la aleación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar los parámetros de operación se analizaron los datos obtenidos de la polarización potenciodinámica destacando el cruce en solución Watt y la curva de la solución de cobalto en DES y agua observada a continuación en la figura 1. Se identifica un cruce en la gráfica **A** lo que se significa una igualdad de velocidad iónica entre las especies de interés (cobalto y níquel), sin embargo, solo presenta esta característica en el agua a 0 rpm, por otro lado al analizar las gráficas **C & D** tanto en agua como en DES se presenta el cruce, por lo que se eligió como condición óptima a 25 rpm, a partir de esto se recabó la información de densidad de corriente de depósito.

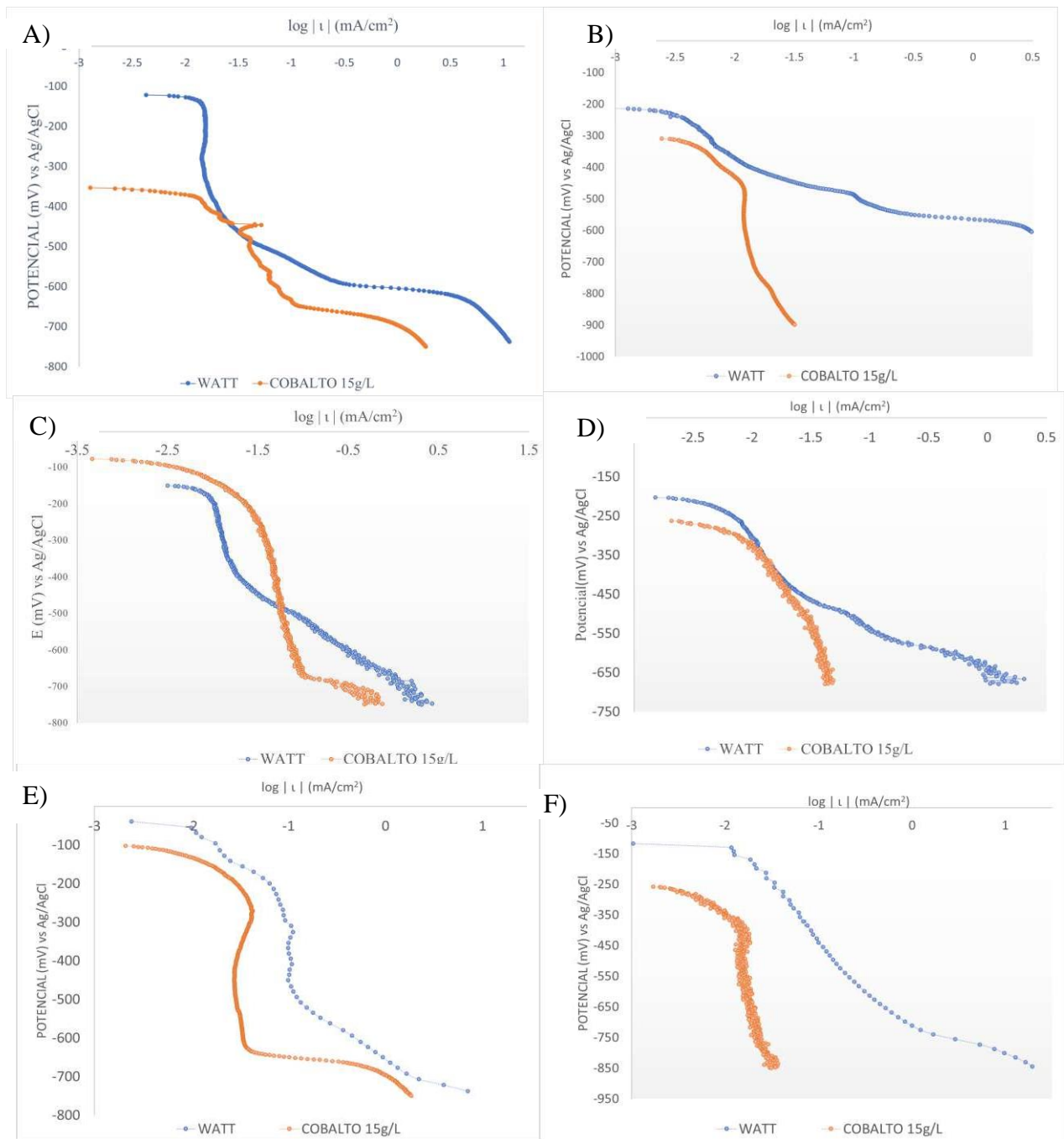


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámicas ($\log |\iota|$ (mA/cm²) contra potencial (mV) vs Ag/AgCl) en acero al carbón empalmadas Watt/cobalto (15g/L) en medio acuoso (izquierda) y DES (derecha). A & B) 0 rpm C & D) 25 rpm E y F) 50 rpm.

A continuación, se presentan en la figura 2 las curvas potenciodinámicas en medio acuoso y en DES a 25 rpm con baño electrolítico DOX con lo cual se obtiene la densidad de corriente, el corriente límite y se calcula el tiempo óptimo para obtener el depósito.

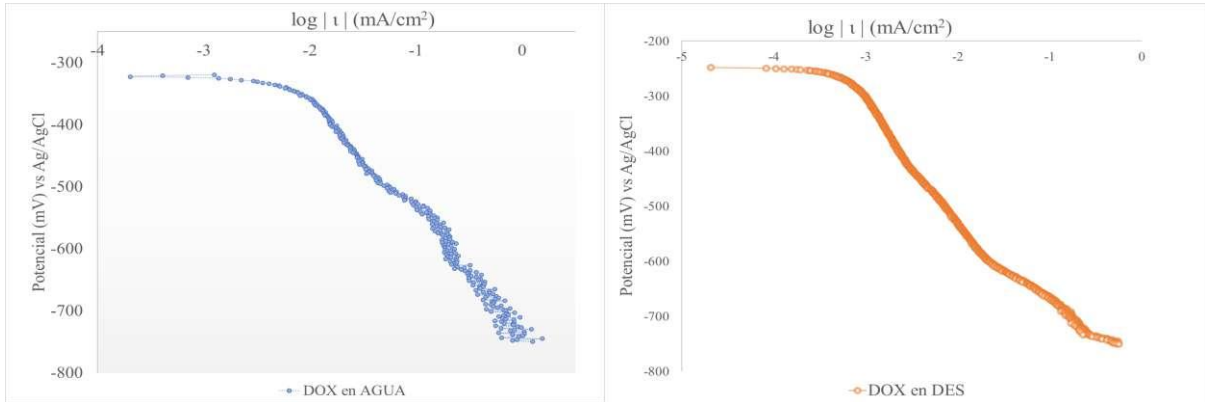
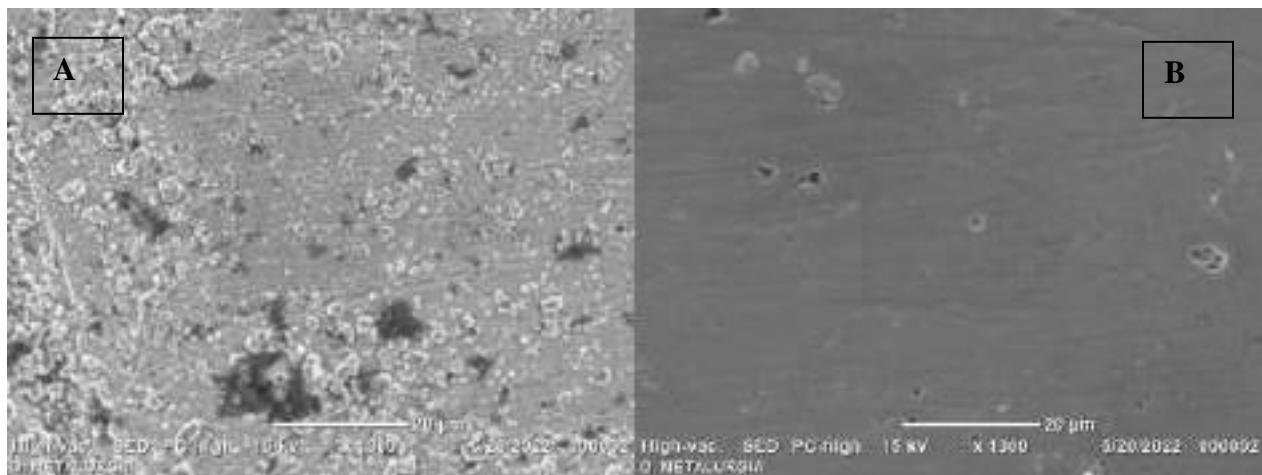


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámicas acero al carbono en baño electrolítico DOX en medio DES(izq.) y acuoso(der.) a 25rpm. Log densidad de corriente (mA/cm²) vs Potencial (mV)

Tabla 2. Parámetros óptimos electroquímicos.

MEDIO	i [mA/cm ²]	i límite [mA]	tiempo por micra(min)
Agua	0.0600369	0.6	12
DES	0.01120821	0.6	12

Se caracterizó la morfología de los recubrimientos obtenidos mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición a través de emisión RX por ángulo rasante.



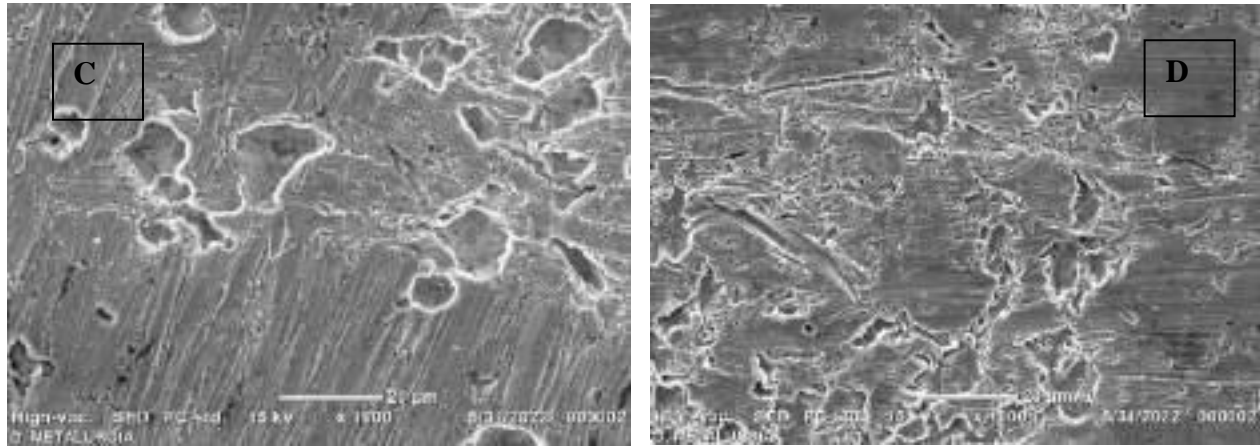
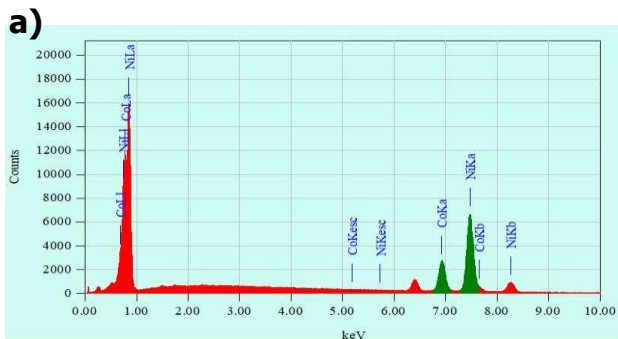
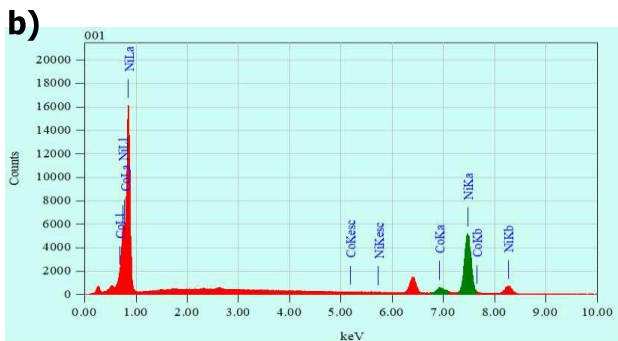


Figura 3. Imágenes capturadas con MEB de los depósitos de aleación Ni-Co-B. DES(izq.) AGUA (der.)

Se puede observar una gran similitud entre las imágenes C y D, denotando una distribución y morfología similar, por otro lado, entre las imágenes A y B no hay gran similitud, pero destacan esas formaciones esferoidales las cuales presentan dimensiones similares, aunque la cantidad observada en DES es mucho mayor.



Elemento	keV	% masa	% Atom	K
Co K	6.924	23.4	23.33	22.7595
Ni K	7.471	76.6	76.67	77.2405
Total		100	100	



Elemento	keV	% masa	% Atom	K
Co K	6.924	4.88	4.86	4.713
Ni K	7.471	95.12	95.14	95.287
Total		100	100	

Figura 4. Microanálisis químico a) Agua, b)DES. ZAF Method Standarless Quantitative Analysis.

Al realizar el microanálisis resalta la gran diferencia en la presencia de cobalto en los depósitos, esto (considerando la morfología) sugiere que en DES hay un transporte y depósito iónico más ordenado que en el agua, aunado a esto la posibilidad de evitar en gran medida la electrólisis del agua promueve la correcta formación del depósito.

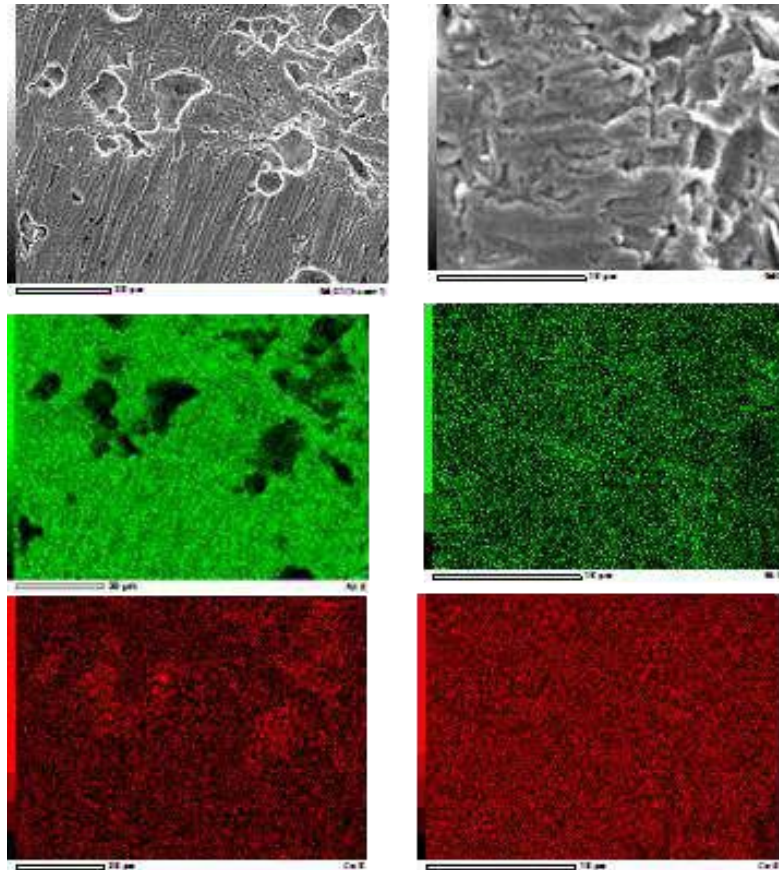


Figura 5. Imágenes por MEB (DES derecha, AGUA izquierda) comprobando presencia de Ni-Co (verde Ni, rojo Co)

El mapeo indica que las estructuras esferoidales y los cúmulos encontrados en las imágenes anteriores corresponden a cobalto, en una formación deseada para esta aleación, además esto demuestra que tanto el níquel y el cobalto se depositaron en tiempos similares y no en capas separadas lo que permite reconocer que se obtuvo una aleación Ni-Co-B.

La distribución es homogénea en ambos casos, sin embargo, se percibe mayormente en el depósito obtenido por DES.

4. CONCLUSIONES

A partir del análisis cinético y la caracterización de los depósitos obtenidos a través de microscopía electrónica de barrido se determinó que las aleaciones obtenidas por ambos medios electrolíticos tienen una distribución homogénea de níquel y cobalto en composiciones dentro del rango de la aleación.

El baño electrolítico por medio DES aumenta la eficiencia energética 81.33% para la obtención por depósito de aleación de Ni-B-Co en comparación con el baño electrolítico de agua.

5. AGRADECIMIENTOS

Externo mi gratitud por la participación y desarrollo para este estudio a la Dra. Guillermina Gonzalez Manecera por el apoyo brindado con el MEB y al proyecto con el **PAIP 5000-9091** del Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Zaimi¹, M. A. Din, K.T. Lau, I.S. Othman¹ and T.D. Widodo, *Nickel-Cobalt alloy deposition on iron substrate using electroless deposition in deep eutectic solvent*, eISSN: 2289- 8107 Special Issue AMET 2017, Indonesia (2018).
- [2] Y.H. You, C.D. Gu, X.L. Wang, J.P. Tu, *Electrodeposition of Ni–Co alloys from a deep eutectic solvent*, Y.H. You et al. / *Surface & Coatings Technology* 206 (2012) 3632–3638, China(2012).
- [3] A. Karimzadeh, M. Aliofkhazraei, F. C. Walsh, *A review of electrodeposited Ni-Co alloy and composite coating Microstructure, properties and applications*, A. Karimzadeh, et al. *Surface & Coatings Technology* 372 (2019) 463-498, Iran(2019).
- [4] K. I. Popov, N. V. Krstajic, S. R. Popov, *Fundamental Aspects of plating technology I: the determination of the optimum deposition current density*, *Surface Technology* 20 (1983) 199-202, Yugoslavia(1983).

ESTUDIO EN LA RESISTENCIA A LA CORROSIÓN DEL ACERO REFORZADO EN EL CONCRETO, UTILIZANDO MATERIALES DE ZONA COSTERA

A. Flores Nicolás, M. Flores Nicolás, J. Uruchurtu Chavarín *

Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, CIICAP, Universidad Autónoma del
Estado de Morelos, Av. Universidad 1001, 62209, Cuernavaca, Morelos.

E-mail: alejandro.floresnic@uaem.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo de investigación, se presenta el comportamiento electroquímico del acero de refuerzo, analizando dos casos de estudio, primeramente, incorporado en la matriz cementante materiales (grava y arena) utilizados en zona costera, y posteriormente se estudió materiales utilizados a 400 km de la zona costera. Los especímenes estuvieron expuestos durante 168 días en ambiente agresivo a cloruros al 3% de NaCl, simulando un ambiente marino. Para evaluar los parámetros de corrosión se utilizaron técnicas electroquímicas de potencial de media celda, ruido electroquímico (EN) y resistencia a la polarización lineal (RPL). Los resultados muestran que los concretos elaborados con materiales de zona costera adquirieron valores muy negativos de potencial de corrosión (E_{corr}), y bajos valores de resistencia al ruido electroquímico (R_n) y resistencia a la polarización lineal (R_p), demostrando un aumento en la tasa de corrosión en las barras de acero en los primeros días de exposición.

1534

Palabras Clave: Corrosión, concreto, zona costera, cloruros, técnicas electroquímicas.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto es una roca artificial de construcción en obras civiles compuesto principalmente de arena, grava o piedra triturada, agua y cemento, que se diseña a través de rigurosas normas, que complementan la calidad del material. Para los fines y aplicaciones que se requieren en un proyecto determinado y con las características de economía, facilidad de colocación y consolidación, velocidad del fraguado y apariencia adecuada según su aplicación [1].

El endurecimiento de la pasta de cemento tiene excelentes propiedades mecánicas específicamente a esfuerzos de compresión, pero es muy débil a los esfuerzos de tensión, por consecuencia tiende a ser frágil, para resistir estos esfuerzos se incluye acero en forma de barras.

Por otra parte, existen muchos factores que disminuye su periodo de vida o durabilidad de este material, por ejemplo, la corrosión en el acero de refuerzo, lo que hace vulnerables al servicio en las estructuras. La durabilidad del concreto Portland hidráulico se define como su resistencia a la acción del clima (meteorización), a los ataques químicos, a la abrasión o a cualquier otro proceso de deterioro. De tal manera que el concreto durable debe mantener su forma original, su calidad y sus propiedades de servicio al estar expuesto a su medio ambiente[2].

En un ambiente agresivo los agentes químicos como los cloruros (Cl^-) o el dióxido de carbono (CO_2) se acumulan en la superficie del concreto y lentamente se transportan a través del recubrimiento de concreto por la red de poros interconectados agentes químicos penetran en el concreto y que la capa pasiva es destruida, el acero embebido en el concreto se corroe y se forman productos de corrosión [3].

Inicialmente, el concreto confiere al acero una protección de doble naturaleza, primero actúa como una barrera física que lo aísla del medio ambiente, y segundo el líquido encerrado en los poros del concreto es un electrolito que lo pasiva de forma duradera [2], porque siempre se forma una película pasiva compacta y estable en la superficie del acero, altamente alcalino por soluciones [4].

La estructura del concreto densa y relativamente impermeable proporciona la protección, mientras que la alta alcalinidad de la solución de poros proporciona la protección química [5]. La protección proporcionada por el concreto a las barras de refuerzo puede ser reducido e incluso anulado por la alta porosidad o la presencia de grietas [6].

En este tema de investigación, se presenta el estudio en el comportamiento de la corrosión del concreto reforzado, comparando los materiales de elaboración para el concreto, utilizando agregados cercanos a la zona costera de Acapulco y agregados lejano de la zona costera.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Elaboración de especímenes

Los concretos fueron diseñados con una relación a/c de 0.59. Se utilizaron agregados pétreos; piedra triturada (grueso) de banco cercano a la zona costera de acapulco y arena de río (fino), así mismo, agregados convencionales lejanos de la zona costera, la identificación de las muestras se observa en la Tabla I. El tamaño máximo nominal del agregado grueso y fino fue de 19 mm y 4.75 mm, respectivamente, los cuales cumplieron la norma ASTM C33/C33M. Se elaboraron 3 espécimen cúbicos de dimensiones 10 cm x 10 cm por lado, con un recubrimiento de la pasta a la barra de acero de 3 cm, simulando un elemento estructural de columna, o viga.

Tabla I. Identificación de las muestras

Concretos materiales de zona no costera	Concretos materiales de zona costera
M1N	M2C

Los especímenes se curaron a 28 días en condiciones adecuadas de humedad, siempre cubiertas por agua a una temperatura ambiente. Finalmente, las probetas se sumergieron en una solución de cloruro de sodio NaCl al 3%, durante 168 días de exposición, las mediciones se efectuaron 24 horas después de la inmersión de las muestras.

2.2. Celda electroquímica sistema acero-concreto

Se embebieron 3 barras de acero corrugado AISI 1018 en cada espécimen cúbico, de dimensión 0.95 mm de diámetro. La longitud de la varilla embebida fue aproximadamente de 5.5 cm. La celda electroquímica para las mediciones de potencial de media celda, se utilizó un electrodo de referencia de plata-cloruro de plata Ag/AgCl como se muestra en la Figura 1. Un

cable en serie con multímetro y un interruptor conecta los dos electrodos. La configuración para la medición ruido electroquímico y resistencia a la polarización lineal fue de tres varillas de acero nominalmente “idéntico” el ruido en corriente se obtiene midiendo las oscilaciones de la corriente entre dos electrodos idénticos o de un solo electrodo bajo control potencioestático [7]. Con los valores obtenidos es factible elaborar un diagnóstico del grado de corrosión de la armadura de concreto [8].

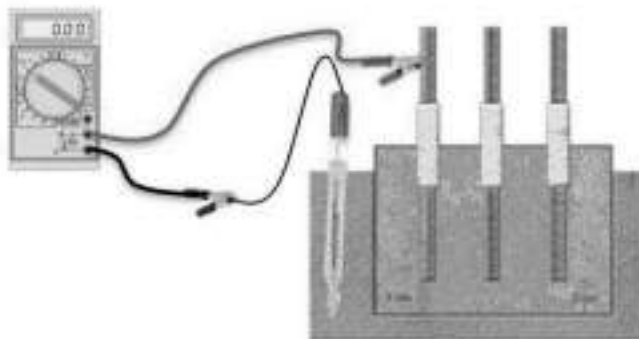


Figura 1. Celda electroquímica para la medición de potencial de media celda.

En la Tabla I se presentan los criterios del análisis de potenciales de corrosión se realizó la conversión de los potenciales de corrosión obtenidos con el electrodo de referencia de cobre/sulfato de cobre saturado sumando +50 mV [9-10].

Tabla I. Criterio para medir el potencial de media celda en el acero de refuerzo

E_{corr} vs Cu/CuSO ₄ (mV)	E_{corr} vs Ag/AgCl (mV)	Porcentaje de daño (%)
> -200	> -150	10% probabilidad de corrosión
Entre -200 A -350	Entre -150 A -300	Zona de Incertidumbre
< -350	< -300	90% probabilidad de corrosión

2.3. Técnicas Electroquímicas

La técnica de ruido electroquímico se utilizó para esta prueba es una “interfaz electroquímica” potencioestato/galvanostato, marca Gill AC-ACM Instruments. Los resultados fueron analizados estadísticamente mediante los programas excel y origin 18. Se tomaron 1024 puntos de lectura con una velocidad constante de 1 punto/segundo el intervalo fue de 30 mV. La medición del ruido electroquímico de potencial y corriente puede hacerse de manera simultánea.

El uso de las desviaciones estándar de potencial e intensidad para la interpretación de los registros de ruido puede hacerse bien por separado, o bien mediante su cociente, denominado resistencia a ruido (R_n) [11].

Fenómenos de corrosión localizada, como el picado y la corrosión en rendijas entre otros, por tratarse de procesos electroquímicos estocásticos relacionados con la activación y repasivación local en la interfaz metal (capa pasiva) / electrolito representan también una importante fuente de ruido electroquímico [12]. En la Tabla II, se muestra los valores de índice de localización el cual es un parámetro que evalúa la variación del ruido en corriente y la compara con el valor medio, se calculó a través de la razón de la desviación estándar en corriente (σ_i) y la raíz media cuadrática de la corriente (I_{rms}) [13].

Tabla II. Rango de índice de localización

Índice de localización	Tipo de corrosión
0.001 - 0.01	Generalizada
0.01 - 0.1	Mixta
0.1 - 1	Localizada
> 1	Iniciado de picado

La técnica de resistencia a la polarización lineal (RPL) se aplicó una pequeña señal de voltaje entre -50 mV y +50 mV de acuerdo con la norma ASTM G-59. Se utilizó un potenciostato/galvanostato marca Gill AC-ACM Instruments y una velocidad de barrido de 60 mV/min. De acuerdo con el método de polarización lineal [14], R_p puede gráficamente obtenerse como la tangente a la curva de polarización en E_{corr} , como se observa en la siguiente ecuación.

$$R_p = \frac{dE}{di} \quad (1)$$

Los cálculos de velocidades de corrosión se efectuaron relacionando la corriente de corrosión, I_{corr} , con la resistencia a la polarización, R_p , a partir de la ecuación de Stern-Geary [15]

$$I_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 se presentan los resultados de potencial de corrosión en los dos casos de estudio, se puede ver un descenso considerable en los primeros días para la muestra M2C entre los días 1 y 42 del periodo de ensayo con valor de -220 mV y -270 mV, situándose en una zona de incertidumbre, la muestra M1N presenta valores menos negativos durante los primeros días de inmersión considerando un 10% probabilidad de corrosión en la barra de acero.

Durante los 168 días de la prueba, todas las muestras presentan valores más negativos con valor de entre -300 mV a -350 mV considerando un 90% probabilidad de corrosión. Como se observa; los electrodos de trabajo tienen diferentes variaciones de potencial, conforme el tiempo transcurre esto debido a que los iones cloruros viajan a través de la red de poros del concreto, hasta llegar al metal, provocando que los iones formen pequeñas películas de óxido no protector en las varillas de acero.

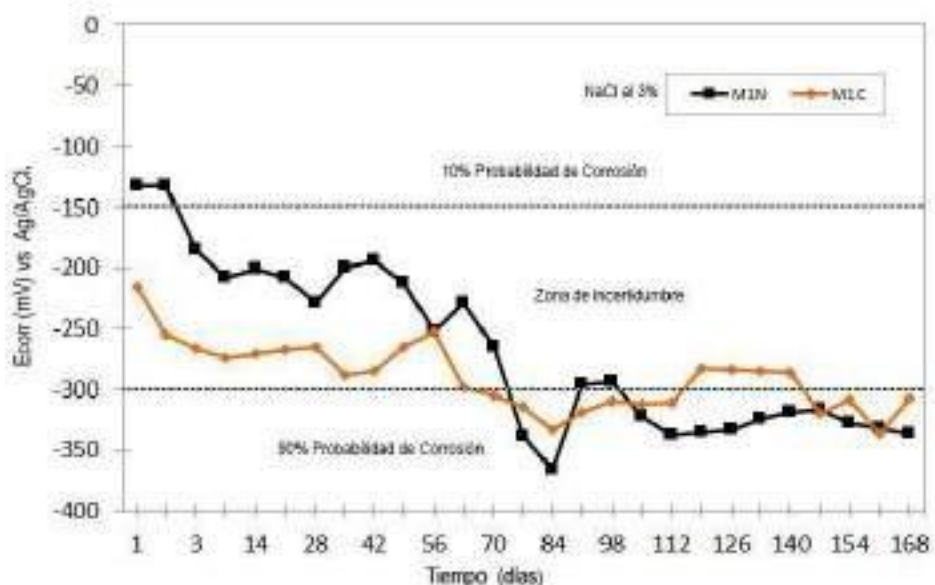


Figura 1. Potencial de corrosión (E_{corr}) del acero de refuerzo.

Las fluctuaciones de resistencia de ruido electroquímico y velocidad de corrosión del acero de refuerzo se muestran en la Figura 2. Los primeros días de medición la muestra M1C se puede observar valores altos de R_n entre $1 \times 10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$, manteniendo velocidades de corrosión bajas como se aprecia en la Figura 2 b. La muestra M2C se observa fluctuaciones bajas

de R_n , con valores de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, posiblemente puede ser la interacción de los iones cloruros en la interfaz del acero/concreto, aumentando la velocidad de corrosión. En los 168 días de exposición al medio salino, las dos muestras mantienen valores bajos de resistencia alruido alrededor de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$.

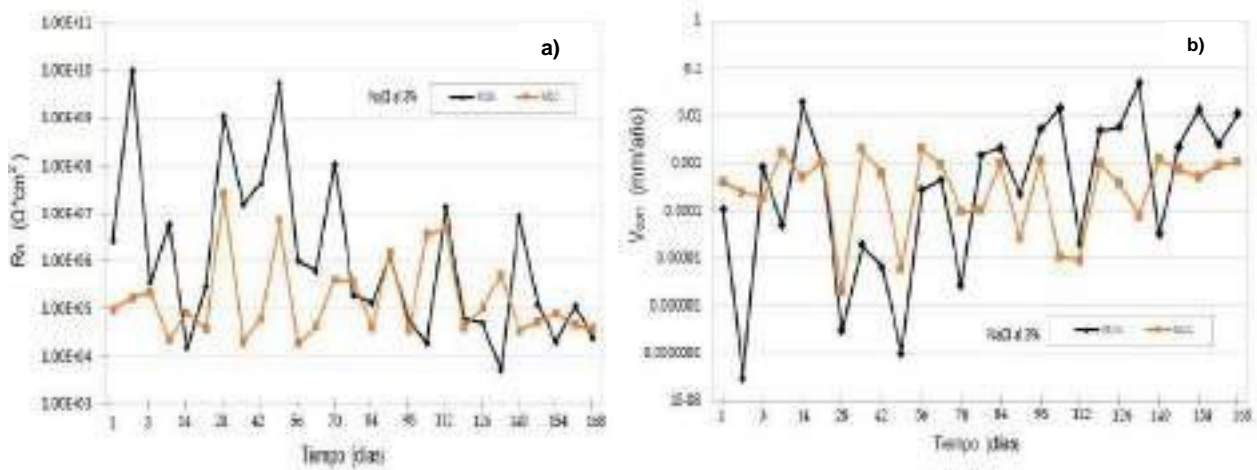


Figura 2. a) Ruido electroquímico b) velocidad de corrosión.

Los resultados de índice de localización se presentan en la Figura 3, al inicio y final de la prueba se puede apreciar eventos de corrosión localizada de acuerdo con los parámetros de índice de localización. En la muestra M2C se observa fluctuaciones de corrosión localizado con tendencia a corrosión mixta, pero no es el caso de la muestra M1C que se puede apreciar una tendencia con valor más cercano a 1, esto debido a que existe una velocidad de disolución mayor en lugares discretos de la barra de acero.

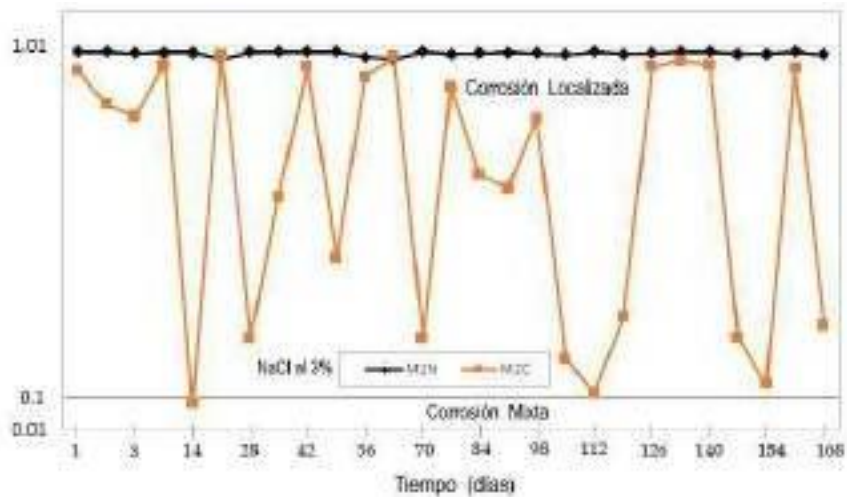


Figura 3. Tipo de corrosión en la barra de acero.

Se calculó la resistencia a la polarización lineal R_p , de acuerdo con la tangente de la curva de polarización en las regiones anódicas y catódicas de la zona lineal de pequeñas señales de potencial aplicado, como se aprecia en la Figura 4.

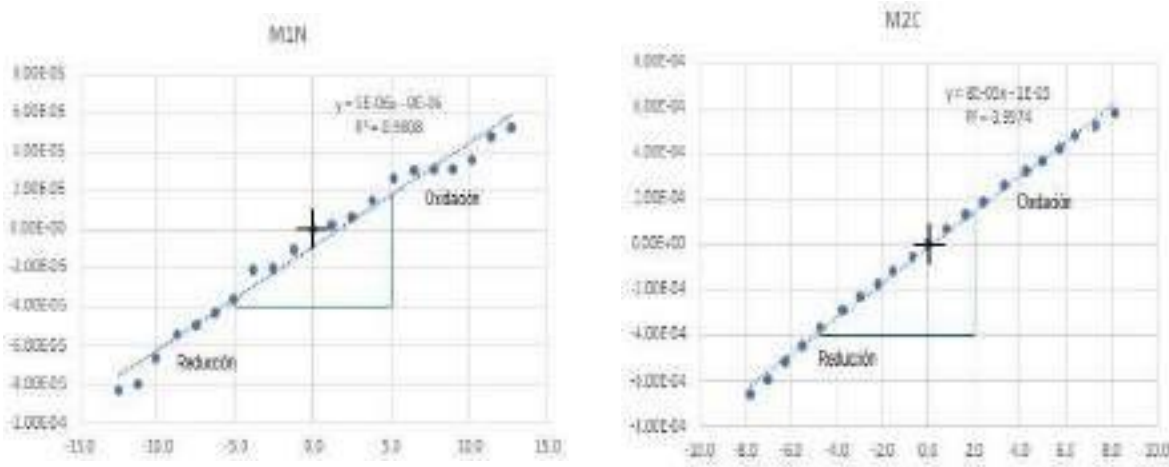


Figura 4. Función lineal en la curva de polarización, 24 horas de inmersión.

Así mismo, se calculó la densidad de corriente, y a partir de la densidad corriente (i_{corr}) se puede estimar la vida útil de concreto reforzado [16] con los datos establecidos en la Tabla 3.

Tabla III. Riesgo de vida útil en el concreto reforzado

i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	Riesgo de corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1 – 0.5	Moderado
0.5 – 1	Elevado
> 1	Muy elevado

En la Figura 5 se observa las fluctuaciones de RPL y la densidad de corriente i_{corr} de los dos casos de estudio. Se aprecia en la muestra M2C valores de R_p muy bajos, durante las 24 horas de inmersión y hasta el final de las mediciones, adquirieron valores de entre $1 \times 10^2 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1 \times 10^1 \Omega \cdot \text{cm}^2$, con densidades de corriente muy altos de $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ al inicio de las mediciones, podría ser un indicativo que los materiales en la elaboración del concreto estén contaminados con partículas de ion cloruro, y así puede ocurrir una alta interacción en la interfaz del acero/concreto, presentando un rango de corrosión de muy alto de acuerdo con la Figura 5 b). La muestra M1N se

observa al inicio y final de la inmersión valores de R_p constantes de $1 \times 10^4 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1 \times 10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, este resultado puede indicar una disminución en la velocidad de corrosión del metal, debido a que altos valores de R_p indica que las barras de acero se encuentran en una zona de pasivación y viceversa, registrando un riesgo de corrosión de entre moderado y elevado como se aprecia en la Figura 5 b).

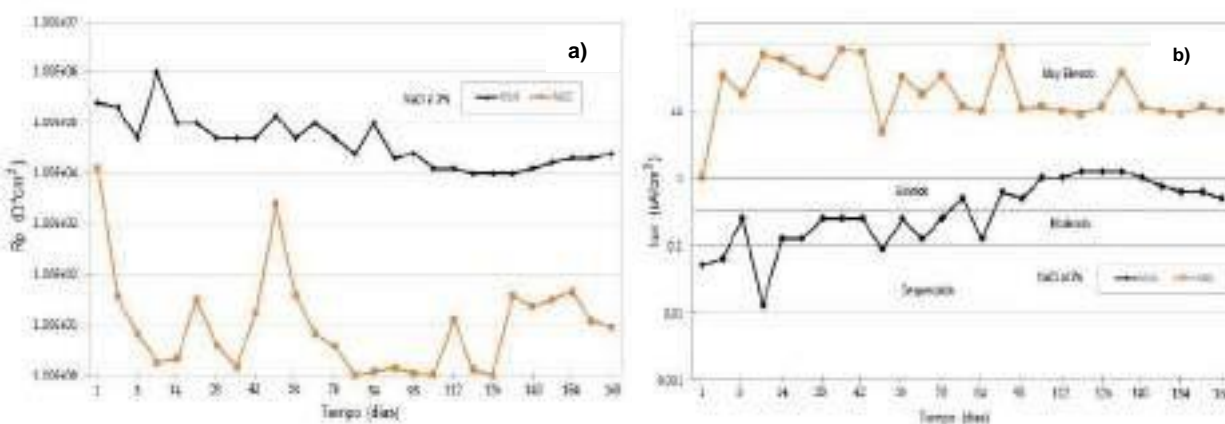


Figura 5. a) Resistencia a la polarización lineal b) densidad de corriente del acero.

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados obtenidos se extraen las siguientes conclusiones:

Las dos muestras sumergidas en medio salino presentaron potencial de corrosión con valores entre -300 mV a -350 mV ingresando en una zona de 90% probabilidad de corrosión.

La muestra M2C alcanzó los valores de R_n y R_p muy bajos al inicio de la inmersión, con respecto a la muestra M1N; valores de entre $1\text{E}+04 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y $1\text{E}+01 \Omega \cdot \text{cm}^2$, indicando un alto proceso de corrosión sobre las varillas de acero.

El nivel de vida útil en el sistema acero/concreto utilizando materiales de zona costera, presentó nivel de corrosión muy elevado; con valores de densidad de corriente (i_{corr}) superiores a $1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

El tipo de corrosión para las muestras M1N y M2C estuvo en el rango de corrosión localizada, desde los primeros días de inmersión de exposición al medio salino; con valores de índice de localización de entre 0.1 y 1.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación mediante el otorgamiento de la beca de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] De Guzmán, D. S. (2001). *Tecnología del concreto y del mortero*. Pontificia Universidad Javeriana, p.24.
- [2] Butler, W. B., Janssen, D. J., Schell, H. C., Cabrera, J. G., Keck, R. H., Schmitt, J. W. & Klieger, P. (2001). *Guide to Durable Concrete*.
- [3] San Miguel, G. F., Tamez, P. V., Alvarado, M. R., Alcorta, R. G., Garza, R. M., & Farias, J. P. (2012). *Revista de la Asociación Latinoamericana de Control de Calidad, Patología y Recuperación de la Construcción*, 2(3), 206-223.
- [4] Dong, S. G., Lin, C. J., Hu, R. G., Li, L. Q., & Du, R. G. (2011). Effective monitoring of corrosion in reinforcing steel in concrete constructions by a multifunctional sensor. *Electrochimica Acta*, 56(4), 1881-1888.
- [5] Almusallam, A. A. (2001). Effect of degree of corrosion on the properties of reinforcing steel bars. *Construction and building materials*, 15(8), 361-368.
- [6] Tittarelli, F., & Moriconi, G. (2008). The effect of silane-based hydrophobic admixture on corrosion of reinforcing steel in concrete. *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1354-1357.
- [7] Tamayo, J. M., & Chavarín, J. U. (2002). “La Técnica de ruido electroquímico para el estudio de la corrosión”.
- [8] A. Flores-Nicolas, M. Flores-Nicolas, J. Uruchurtu Chavarín, *Corrosion effect on reinforced concrete with the addition of graphite powder and its evaluation on physical-electrochemical properties*, Revista ALCONPAT, 11, 1 (2021): 18-33
- [9] Berkeley, K. G. C., & Pathmanaban, S. (1990). *Cathodic protection of reinforcement steel in concrete*.
- [10] Gronvold, F., & Karnov, A. S. (1998). *Cathodic protection of steel in concrete* (pp. 1-36). P. Chess (Ed.). London: E & FN Spon.

- [11] Sánchez, A., Sanjurjo, M., Bouzada, F., & Urrejola, S. (2005). “Análisis estadístico de los registros de ruido electroquímico obtenidos en la corrosión del aluminio”. *Revista de metalurgia*, 41(5), 330-339.
- [12] Almeraya-Calderón, F., Estupiñán, F., Zambrano, P., Martínez-Villafañe, A., Borunda, A., Colás, R., & Gaona-Tiburcio, C. (2012). “Análisis de los transitorios de ruido electroquímico para aceros inoxidable 316 Y-DUPLEX 2205 en NaCl Y FeCl”. *Revista de metalurgia*, 48(2), 147-156.
- [13] Arellano-Pérez, J. H., Negrón, O. R., Escobar-Jiménez, R. F., Gómez-Aguilar, J. F., & Uruchurtu-Chavarín, J. (2018). “Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals”. *Measurement*, 122, 73-81.
- [14] Román, A. S., Barrientos, M. S., Harms, F., Mendez, C. M., & Ares, A. E. (2016, April). “Resistencia corrosión de acero inoxidable AISI 304L en biodiesel de soja”. In *ANALES AFA* (Vol. 27, No. 1)
- [15] Stern, M., & Geary, A. L. (1957). “Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves”. *Journal of the electrochemical society*, 104(1), 56.
- [16] O.T. de Rincón y Miembros de la red DURAR, “Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado”, CYTED. Maracaibo, Venezuela, 1997 (1era.Ed).

INFLUENCIA DE LOS TRATAMIENTOS TÉRMICOS SOBRE LA SUSCEPTIBILIDAD A LA CORROSIÓN LOCALIZADA Y SU MECANISMO DE PROPAGACIÓN SOBRE EN ALEACIONES ALUMINIO-LITIO DE GRADO AERONÁUTICO

H. Rivera Cerezo, C. Gaona Tiburcio*, J.A. Cabral Miramontes, F. H. Estupiñá López, F. Almeraya Calderón

¹Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
E-mail: hriveracerezo@gmail.com

RESUMEN

Durante muchos años las aleaciones de aluminio han sido los materiales más utilizados en aeronáutica debido a su peso ligero, relativamente bajo costo y se han logrado mejoras relevantes en los últimos años [1]. La densidad del Li es muy baja (0,54 g/cm³); por lo tanto, reduce la densidad de las aleaciones de Al (~3% por cada 1% de Li agregado). Además, el Li es el elemento de aleación único que determina un aumento drástico en el módulo elástico (~ 6% por cada 1% de Li añadido). Las aleaciones de aluminio que contienen Li pueden endurecerse por envejecimiento, y el Cu se utiliza a menudo en combinación con Li para formar Al₂CuLi y mejorar las propiedades mecánicas. [2, 3]. En este trabajo se lleva a cabo la caracterización electroquímica de aleaciones AA2099, AA2055 y AA2024 cuando éstas han sido sometidas a diversos tratamientos térmicos, con el propósito de estudiar la influencia que tienen dichos tratamiento sobre el desempeño de estas aleaciones frente a la corrosión. Se utilizó la técnica de ruido electroquímico (RE) con la finalidad de investigar su desempeño en corrosión. Los medios utilizados para las pruebas electroquímicas fueron NaCl al 3.5%, H₂SO₄ al 1% y HCl al 1%.

1545

Palabras Clave: Aleación Al-Li, Ruido electroquímico, AA2024, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

La nueva generación de aleaciones de Al-Li son las más utilizadas en la estructura primaria de aeronaves. En las aleaciones de la serie 2XXX el componente de aleación principal es el Cu. Estas aleaciones son tratables térmicamente para controlar la precipitación e incrementar su resistencia mecánica, hasta ser comparable a la resistencia mecánica del acero. El proceso de endurecimiento por precipitación consiste en llevar a cabo un tratamiento de solución a una temperatura de más de 450°C para disolver los principales elementos de aleación en la matriz de Al, seguido de un enfriamiento rápido con agua para obtener una solución sólida supersaturada a temperatura ambiente. Finalmente, el tratamiento de envejecimiento se realiza a temperatura elevada, pero menor a la temperatura solvus, o temperatura ambiente, durante un período de tiempo suficiente para promover la precipitación y alcanzar el equilibrio entre las fases precipitadas. Se han realizado enormes esfuerzos de investigación para comprender el proceso de precipitación en una variedad de aleaciones de aluminio.

El Cu tiene una solubilidad máxima en Al de 5.65% en peso y disuelto en la matriz de aluminio forma la fase Al_2Cu . Se suele añadir Mg de tal modo que en combinación con el Cu forma la fase Al_2CuMg . La precipitación de esas dos fases resulta una mayor resistencia mecánica de la aleación. Adicionalmente, se forman partículas dispersoides como $Al_6(Cu, Fe, Mn)$, Al_7Cu_2Fe y $(Al, Cu)_6Mn$ por la adición de otros elementos de aleación [4-6].

La aleación AA2024-T3 ha sido una de las aleaciones más utilizadas en la construcción de fuselajes. Es un importante material estructural de aeronaves debido a su extremadamente buena tolerancia al daño y alta resistencia a la propagación de grietas por fatiga en condiciones de envejecimiento T3 [7, 8].

Se conoce como aleaciones de Al-Li a aquellas aleaciones de la serie 2XXX a las que se ha añadido Li con el principal propósito de disminuir la densidad de la aleación. El Li es el elemento metálico más ligero, tiene una densidad de 0,54 g/cm³, por lo tanto, reduce la densidad de las aleaciones de Al cerca del 3% por cada 1% de Li agregado. Además, el Li es el elemento de aleación único que determina un aumento drástico en el módulo elástico aproximadamente 6% por cada 1% de Li añadido. Las aleaciones de Al-Li pueden endurecerse por envejecimiento, y el Cu se utiliza a menudo en combinación con Li para formar Al_2CuLi y mejorar las propiedades

mecánicas. Las aleaciones de Al-Li exhiben menor densidad y mejores propiedades mecánicas específicas que las de las series 2XXX y 7XXX; por tanto, son excelentes materiales para aplicaciones aeronáuticas. Existe una clara tendencia para reemplazar prácticamente todas las aleaciones convencionales actuales por una aleación Al-Li de tercera generación [7]. La tercera generación de aleaciones Al-Li es una familia de aleaciones con una excelente combinación de propiedades para aplicaciones aeronáuticas. Las generaciones anteriores tenían un mayor contenido de Li y una menor densidad, pero sufrían de una alta anisotropía asociada con la precipitación de fases gruesas de Li. En las aleaciones Al-Li de tercera generación con un contenido de Li entre 1 y 1,8% en peso, el problema de la anisotropía se ha superado sustancialmente ya que con la adición controlada de elementos formadores de dispersoides como Zr y Mn se logra controlar la estructura de grano y la textura cristalográfica durante el procesamiento termo mecánico [7, 8]. Las aleaciones AA2099 y 2055 son dos aleaciones de Al-Li de tercera generación, que se utilizan en la estructura del ala superior e inferior (largueros) y en algunas estructuras del fuselaje. También tienen aplicaciones en estructuras aeroespaciales como en Falcon 9 y Ares I, de las empresas Space X y Nasa, respectivamente. La aleación AA2099 tiene una baja relación de Cu/Li (1.5) con respecto a la 2055 (3.2), de modo que la densidad de cada una de estas aleaciones es distinta, 2.63 g/cm^3 para la AA2099 y 2.71 g/cm^3 para la AA2055. La aleación AA2055 contiene el elemento Ag que ayuda a la nucleación de precipitados de endurecimiento Al_2CuLi y a tener aplicaciones a altas temperaturas. La corrosión localizada puede ocurrir debido a las fases reactivas precipitadas dentro de la matriz y en las regiones del límite de grano. Según los tratamientos térmicos aplicados a las aleaciones de Al-Li, van creando distintas precipitaciones con distintos potenciales electroquímicos con respecto a la matriz, entonces, el acoplamiento de estos dos conduce a un fenómeno conocido como acoplamiento galvánico, conduciendo así a una gran susceptibilidad a la corrosión intergranular. En la susceptibilidad a la corrosión influyen también las condiciones o medios de exposición, ya que algunas estructuras de aeronaves están expuestas cíclicamente a ambientes corrosivos y a altas temperaturas ya sea en condiciones estáticas o de vuelo [9-11]. Se ha investigado el comportamiento de corrosión de Al_2CuLi y Al_2Cu a granel en solución de NaCl. Estos estudios han mostrado que la fase Al_2Cu contiene Cu elemental inactivo, lo que hace que el potencial de la fase sea más positivo que el de la matriz, actuando como cátodo durante el proceso de corrosión y, por tanto, provoca la disolución anódica de la matriz cercana [12-14]. La fase

Al_2CuLi tiene un potencial de corrosión negativo mayor que el de la matriz y por tanto se polariza anódicamente por la matriz circundante.

En los últimos años se han desarrollado las aleaciones Al-Li las cuales han beneficiado las propiedades mecánicas y mejoras a la corrosión, estas aleaciones están compitiendo con las aleaciones de la serie 2XXX convencionales [15-18]. Un adecuado conocimiento acerca de los tratamientos termomecánicos aplicados a aleaciones de Al-Li y su relación con la morfología de la microestructura y los precipitados generados, permitirá optimizar las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión de las aleaciones obtenidas [19]. De esta manera podrán desarrollarse aleaciones Al-Li de alto rendimiento para aplicaciones en aeronáutica. En este trabajo se evaluará el desempeño en corrosión de dos aleaciones Al-Li a saber; AA2099 y AA2055, así como de una aleación Al-Cu convencional, la AA2024, sometidas previamente a diferentes condiciones de tratamiento térmico con el propósito de relacionar la susceptibilidad a la corrosión y resistencia mecánica de cada una de las aleaciones con el tratamiento térmico a que fueron sometidas. Se explicarán los resultados obtenidos en función de la microestructura de la aleación y de los precipitados desarrollados durante los tratamientos térmicos.

2- CONDICIONES EXPERIMENTALES

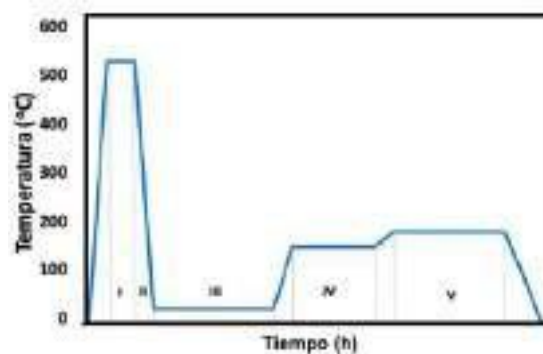
1.1. Materiales y su preparación

Se utilizaron aleaciones Al-Li de tercera generación AA2099 y AA2055, así como la aleación convencional, AA2024. Estos materiales fueron obtenidos en forma de barra. Se utilizó un disco de carburo de silicio para maquinar el material y obtener rodajas de 8cm de diámetro por 2cm de espesor.

1.1.1. Tratamientos térmicos

Todas Las muestras de las tres aleaciones fueron sometidas a tratamientos térmicos utilizando una mufla THERMOLYNE, marca THERMOSCIENTIFIC. Tres conjuntos de muestras de las tres aleaciones se sometieron a un tratamiento térmico de recocido que consistió en elevar la temperatura de las muestras a 450°C. Esta temperatura se mantuvo durante dos horas, para después dejar enfriar en la mufla. De esta manera se obtuvieron las muestras AA2024-T0, AA2055-T0 y AA2099-T0 [20-23].

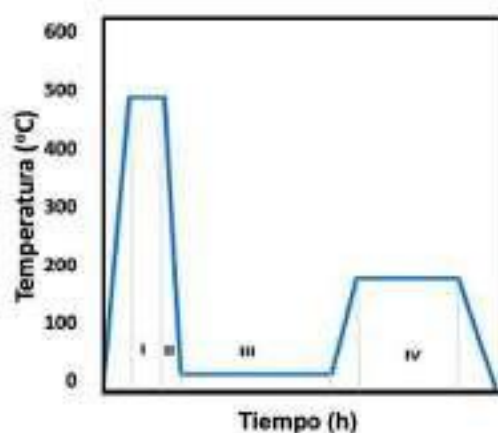
Otro conjunto de muestras de las aleaciones Al-Li fueron sometidas a un tratamiento en solución y posterior envejecimiento artificial, de acuerdo con la secuencia de temperaturas y tiempos mostrada en la figura 1.



Muestra	Condición inicial	I	II	III	IV	V	Condición final
AA2055	T8	520°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48h)	150°C (24h)	180°C (12h)	AA2055T6
AA2099	T8	550°C (2h)	28°C (10s)	28°C (48h)	120°C (24h)	165°C (48h)	AA2099T6

Figura 1. Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución, seguido por envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a las aleaciones AA2055 y AA2099.

El tratamiento en solución y posterior envejecimiento artificial correspondiente a la aleación AA2024, se muestra en la secuencia de temperaturas y tiempos de la figura 2.



Muestra	Condición inicial	I	II	III	IV	Condición final
AA2024	T3	495°C (1h)	28°C (10s)	28°C (48h)	190°C (12h)	AA2024T6

Figura 2. Secuencia de temperaturas y tiempos para tratamiento térmico de solución, seguido por envejecimiento artificial. Este tratamiento fue aplicado a la aleación AA2024.

fue sometido a un tratamiento de envejecimiento a 190°C. Las muestras resultantes se denominarán

en lo sucesivo como AA2024-T8. De esta forma se obtuvieron las tres aleaciones en condiciones de tratamiento térmico T0, T6 y T8.

1.1.2. Preparación Metalográfica

Para Las muestras se prepararon metalográficamente de acuerdo con el procedimiento convencional definido en la norma ASTM E3-11 [24], en la cual se establece un proceso de pulido sucesivo utilizando lijas de carburo de silicio grados 600, 800, 1200, 2400 y 4000. Posteriormente se utilizó de manera sucesiva pasta de diamante de $1\ \mu\text{m}$ y $1/4\ \mu\text{m}$ para obtener en las muestras un acabado espejo. Para revelar la microestructura de las aleaciones, se utilizó la solución Keller ($95\text{ml H}_2\text{O}$, 1.0ml HF , 2.5ml HNO_3 , $1.5\ \text{ml HCl}$) durante un tiempo de inmersión de 10s. Posteriormente, se realizó el análisis de las microestructuras de las aleaciones mediante microscopía óptica. Se utilizó un microscopio metalúrgico marca Zeiss, modelo Discovery V12.

1.2. Pruebas de micro dureza

Se realizaron pruebas de micro dureza Vickers en las muestras tratadas térmicamente. Para ello se utilizó un equipo de micro dureza Wilson Hardness modelo 402MVD aplicando una carga de 100g durante un tiempo de 10s. Estas pruebas se llevaron a cabo bajo la norma ASTM E384 [25, 26]. El valor de micro dureza final, para cada muestra, se obtuvo promediando un total de 10 mediciones.

1.3. Ruido electroquímico

Las muestras, tratadas térmicamente, fueron sometidas a pruebas de ruido electroquímico. Estas pruebas se basaron en la norma ASTM-G199 [27]. Las muestras se desbastaron de manera sucesiva hasta papel abrasivo 600, se enjuagaron y secaron con alcohol y aire comprimido, posteriormente se dejaron durante 24 horas en un desecador para asegurar la formación de la capa pasiva. Después de este tiempo se llevaron a cabo las pruebas de ruido electroquímico utilizando un equipo potencióstato/galvanostato/ZRA Gill AC MARCA ACM Instruments.

Se utilizó también una celda electroquímica con sistema de tres electrodos, dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos constituidos por las muestras de las aleaciones de aluminio y un

electrodo de referencia de calomel saturado (ECS). Se realizó la medición simultánea de ruido electroquímico en corriente y el potencial. Las medidas de ruido electroquímico en corriente se

ALEACIÓN	RUIDO ELECTROQUÍMICO								
	NaCl al 3.5%			HCl al 1%			H ₂ SO ₄ al 1%		
	T0	T6	T8	T0	T6	T8	T0	T6	T8
AA2024	x	x	x	x	x	x	x	x	x
AA2055	x	x	x	x	x	x	x	x	x
AA2099	x	x	x	x	x	x	x	x	x

realizaron entre los dos electrodos de trabajo, mientras que las medidas de ruido electroquímico en corriente de realizó entre el electrodo de trabajo 2 y el electrodo de referencia. Un diagrama esquemático del arreglo experimental se muestra en la figura 3.

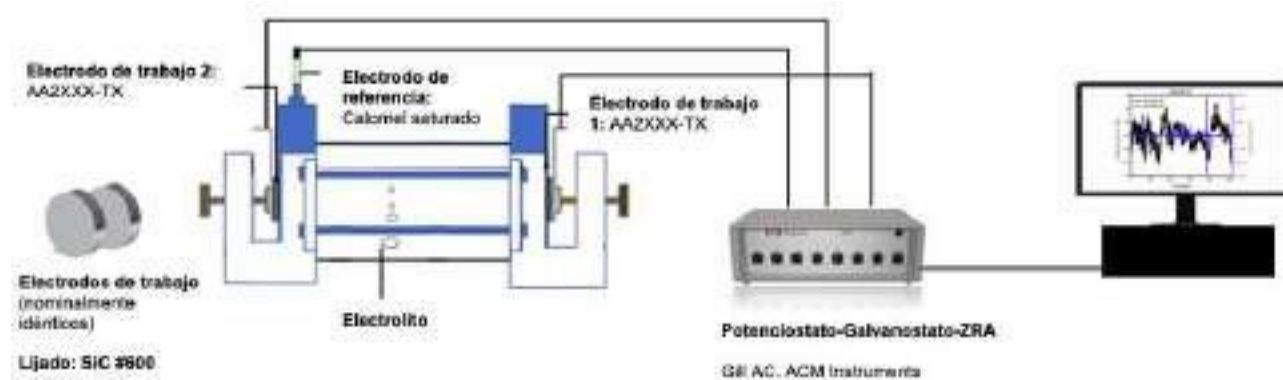


Figura 3. Diagrama esquemático de arreglo experimental para medición de ruido electroquímico

Las pruebas de ruido electroquímico se realizaron en presencia de los medios ácidos NaCl al 3.5 %, HCl al 1 % y H₂SO₄ al 1 %. El área de exposición de las muestras fue de 2 mm². Las pruebas de ruido se realizaron a una velocidad de 1 dato por segundo y se registraron un total de 2048 datos por prueba. Se llevaron a cabo un total de 27 experimentos de ruido electroquímico, para lo cual se diseñó la matriz de experimentos mostrada en la tabla 1. Después de haber realizado los ensayos de ruido electroquímico, las series temporales obtenidas de estos ensayos fueron analizadas visualmente para su posterior análisis estadístico.

Tabla 1. Matriz de experimentos para las pruebas de ruido electroquímico

3- RESULTADOS Y DISCUSIÓN

1.4. Pruebas de micro dureza

En la figura 4 se presentan los resultados de las pruebas de micro-dureza a que fueron sometidas las aleaciones en estudio.



Figura 4. Resultados de pruebas de micro dureza de aleaciones AA2024, AA2055 Y AA2099 en condiciones de tratamiento térmico T0, T6 y T8.

Las aleaciones en condición de tratamiento térmico T0 presentaron las medidas de micro-dureza más bajas (HV 62.3-77.8) para las tres aleaciones. Esto es debido a que el proceso de recocido se utiliza para eliminar alguno o todos los efectos del trabajado en frío, es decir, la energía térmica aplicada permite el movimiento de dislocaciones, y en consecuencia se eliminan los esfuerzos residuales. Después de la recristalización, la microestructura de los nuevos granos, tienen una densidad de dislocaciones muy baja. Las aleaciones en condición de tratamiento térmico T6 presentaron valores de micro-dureza más alta (HV 123-174.8) que las aleaciones en condición T0. Este tratamiento térmico T6, que consiste en un tratamiento de solución en estado sólido, seguido de un enfriamiento rápido (temple) y posterior envejecimiento artificial, se desarrollan precipitados

de endurecimiento que bloquean el movimiento de dislocaciones incrementando de esta manera la dureza de las aleaciones, entre otras propiedades mecánicas. Las aleaciones en condición T8 presentaron las medidas de micro-dureza más altas de micro-dureza (HV 142.0-199.4). Durante este tratamiento que consiste en un tratamiento de solución en estado sólido, temple, trabajado en frío y posterior envejecimiento artificial, se incrementa la densidad de dislocaciones debido al trabajado en frío, lo que incrementa sus propiedades mecánicas. La aleación AA2055 presentó la micro-dureza más alta, comparada con las otras dos aleaciones, seguida de la aleación AA2099. La aleación AA2024 presentó la micro-dureza más baja, todo esto independientemente de la condición de tratamiento térmico.

1.5. Microscopía óptica

En la figura 5 se muestran las microestructuras de las aleaciones AA2024 en las tres condiciones de tratamiento térmico, obtenidas por microscopía óptica. En condición T0 se presenta una morfología de granos equiaxiales, producto de la recristalización. Se observa precipitación homogénea que consiste en partículas Inter metálicas distribuidas aleatoriamente que aparecen con tonalidad oscura sobre la superficie de la aleación. Se observa también precipitación heterogénea en los límites de grano impulsada por la energía superficial de límite de grano. Esto agota las regiones circundantes de elemento de aleación y se generan las llamadas zonas libres de precipitados. En condiciones T6 y T8 se siguen observando las zonas de precipitación homogénea, así como zonas en tonalidad oscura que podría tratarse de precipitados dispersoides y elementos insolubles. Las principales fases que aparecen en la aleación AA2024 son la fase θ (Al₂Cu) y la fase S(Al₂CuMg).



Figura 5. Microestructuras de la aleación AA2024 en las tres condiciones de tratamiento térmico

En la figura 6 se muestran las microestructuras superficiales de las aleaciones AA2055T0, 2055T6 y 2055T8, obtenidas mediante microscopía óptica. En el caso de la aleación en condición de tratamiento T0 se observan granos recristalizados, como consecuencia del tratamiento térmico de recocido. Se pueden apreciar precipitados de endurecimiento cuya morfología en forma de plaquetas es típica en la aleación AA20255. Las principales fases de endurecimiento son la fase $T1(Al_2CuLi)$, la fase $\theta(Al_2Cu)$ y la fase $\delta'(Al_3Li)$. En condición T6 se observan granos cuyos diámetros varían entre $10 \mu m$ y $80 \mu m$. La muestra tratada resultó con una gran cantidad de grietas desarrolladas en los límites de grano. La aleación comercial AA20550 T8 muestra una morfología de granos alargados como consecuencia del trabajado en frío, así como precipitados de endurecimiento distribuidos por toda la superficie de la muestra.

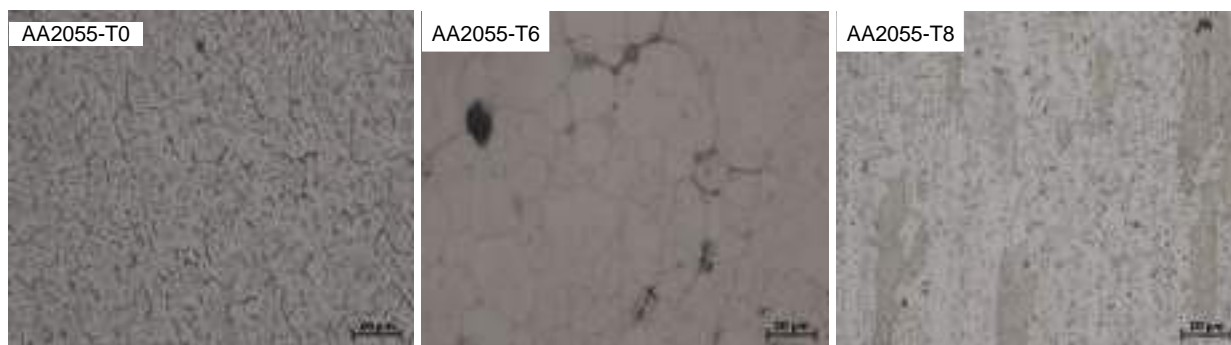


Figura 6. Microestructuras de la aleación AA2055 en las tres condiciones de tratamiento térmico

En la figura 7 se presentan las imágenes de las microestructuras de la aleación AA2099. En la aleación AA2099T0 se aprecian granos recristalizados, productos del tratamiento de recocido. Los límites de grano aparecen bien definidos, de igual manera se observan sobre la superficie una gran cantidad de fases precipitadas con diferentes morfologías. En la aleación AA2099T6 se observan los granos bien definidos de morfología equiaxial, con una distribución de diámetros heterogénea desde 5 a 20 μm . Se observan, también, en tonalidad oscura, precipitados muy finos distribuidos por toda la superficie y otros de mayor tamaño en los límites de grano. En cuanto a la aleación AA2099T8 se presentan granos deformados, producto del trabajado en frío, así como finos precipitados distribuidos aleatoriamente por la superficie, aparecen también algunos precipitados más gruesos.



Figura 7. Microestructuras de la aleación AA2099 en las tres condiciones de tratamiento térmico

1.6. Ruido electroquímico

En la figura 8a y 8b se muestra la serie de tiempo de RE en potencial (REP) y en corriente (REC) de las aleaciones inmersas en NaCl al 3.5%. Se observa que las aleaciones AA2024T0 y AA2024T8 presentan potenciales más negativos, indicando mayor actividad en corrosión. Se observan también fluctuaciones de alta amplitud, de aproximadamente 120mV (-860 a 740mV). En el caso de la aleación AA2028T8 las fluctuaciones se presentan desde el inicio de la prueba hasta los 550s. En el caso de la aleación AA2024T0 las fluctuaciones aparecen en el inicio de la prueba y a los 1,200s. Estas fluctuaciones presentan correspondencia con las observadas las series de tiempo REC mostradas en la figura 4.8b en la cual aparecen fluctuaciones en corriente de alta amplitud y baja frecuencia. Esto indica una alta actividad en corrosión de estas aleaciones en presencia del electrolito.

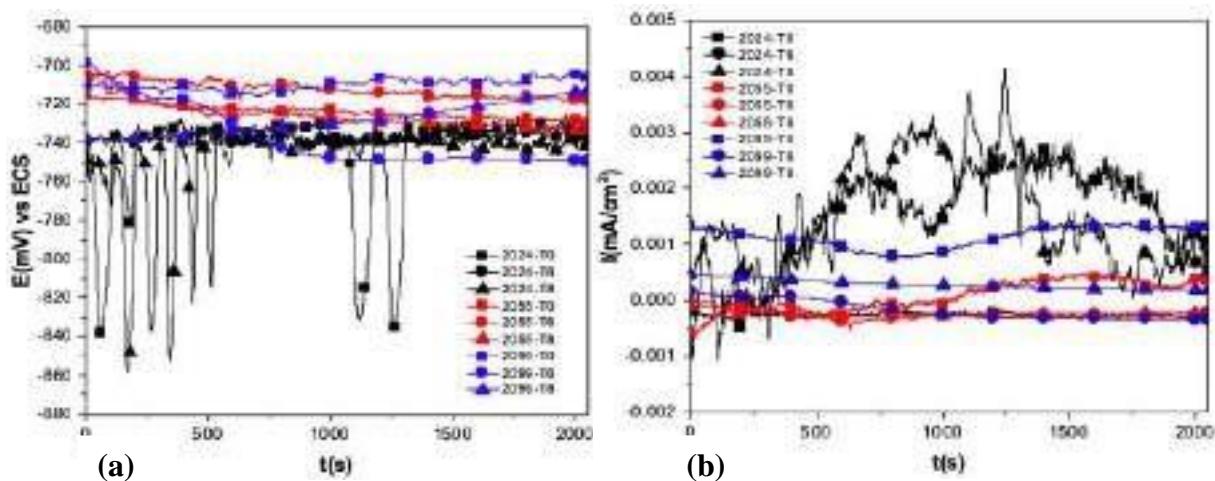


Figura 8. Series de tiempo de RE en (a) potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5% al 3.5%

En la figura 9a y 9b se muestra la serie de tiempo REP y REC de las aleaciones inmersas en HCl al 1%. En este caso se puede observar que la aleación AA2024T0 inicia en -710mV y posteriormente presenta una marcada tendencia hacia potenciales más nobles, sobre todo al inicio de la prueba. La aleación AA2099T6 mantiene una tendencia hacia potenciales activos a lo largo de toda la prueba. El resto de las aleaciones presentan un comportamiento en potencial más estable.

Se observa también que la aleación que presenta potenciales más negativos es la 2055T0 indicando mayor actividad en corrosión para esta aleación. En las series de tiempo REC la aleación AA2024T6 presenta una disminución en la demanda de corriente, mientras que la aleación AA2024T8 presenta una tendencia hacia mayor demanda de corriente. Esta aleación presenta también fluctuaciones de baja amplitud ($0.04\text{mA}/\text{cm}^2$) y baja frecuencia. El resto de las aleaciones parecen presentar un comportamiento más estable.

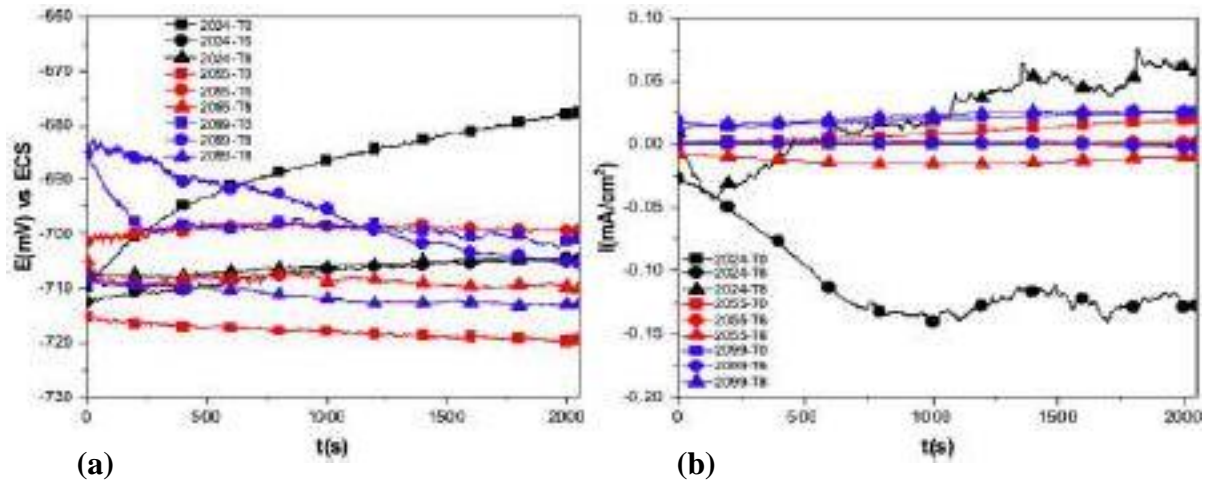


Figura 9. Series de tiempo de RE en (a) potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%

En la figura 10a y 10b se muestra la serie de tiempo REP y REC de las aleaciones inmersas en H_2SO_4 al 1%. Se puede observar en la serie de tiempo REP (figura 4.10a) que las tres aleaciones AA2024 presentan tendencia hacia potenciales nobles. En el caso de la aleación AA2024T6 inicialmente tiende hacia potenciales activos para después de los 750s estabilizarse y tender hacia potenciales nobles. Las aleaciones AA2055 y AA2099, en las tres condiciones de tratamiento térmico, presentan tendencia hacia potenciales activos, siendo esta tendencia muy marcada para las aleaciones AA2099T8 y AA2055T0. La aleación que presentó potenciales más negativos fue la AA2099T8, indicando una mayor actividad en corrosión. La AA2099T0 presentó los potenciales menos negativos. En la serie de tiempo REC (figura 4.10b) se observa que la AA2024T0 presenta un marcado incremento en la demanda de corriente, llegando hasta un máximo a los 300s aproximadamente, para después disminuir drásticamente esta demanda de corriente hasta alcanzar un mínimo a los 1,500s para después estabilizarse. Esto parece corresponder con lo observado en la serie de tiempo REP para esta aleación.

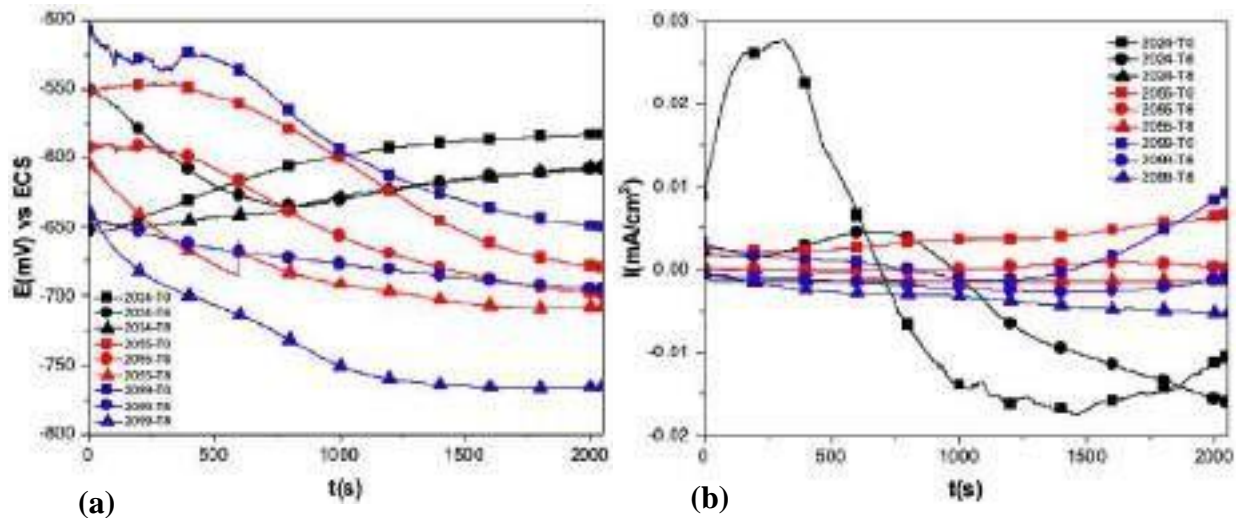


Figura 10. Series de tiempo de RE en (a) potencial y (b) en corriente, de las tres aleaciones en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H₂SO₄ al 1%

1.7. Análisis de parámetros estadísticos

Después de eliminar la tendencia en DC de los datos de ruido electroquímico, se llevó a cabo un análisis de parámetros estadísticos de índice de localización (IL), sesgo y curtosis. Los valores de estos parámetros indican el mecanismo de corrosión que podría estarse presentando.

En la tabla 2 se presentan los valores de los parámetros estadísticos obtenidos para las aleaciones sometidas a pruebas de ruido electroquímico, en presencia de NaCl al 3.5%. Para las aleaciones AA2024T0, AA2024T8 y AA2055T0 los parámetros estadísticos indican corrosión localizada para el IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al observar las series de tiempo (figuras 8a y 8b) se asume que el comportamiento en corriente en potencial coincide con los resultados de parámetros estadísticos para el caso de las aleaciones AA2024T0 y AA2024T8 ya que presentan transitorios bien definidos de alta amplitud y frecuencia, atribuibles a eventos de corrosión localizada. El análisis visual de las series de tiempo para la aleación AA2055T0 presenta buena estabilidad, fluctuaciones de muy baja amplitud y alta frecuencia, de manera que presentan poca coincidencia con lo indicado por los parámetros estadísticos.

Para las aleaciones AA2024T6, AA2055T6, AA2055T8, AA2099T0, AA2099T0 y AA2099T6 los parámetros estadísticos indican corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. En este caso podría considerarse que los resultados coinciden si se presentan una alta cantidad de picaduras, como para considerarse corrosión uniforme. Observando las series de tiempo se observa una alta estabilidad en las fluctuaciones, tanto en corriente como en potencial. De manera que se asume coincidencia entre los resultados de parámetros estadísticos y la inspección visual de series de tiempo. Para la aleación AA2099T8 los parámetros estadísticos indican corrosión uniforme para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al analizar las series de tiempo correspondientes a esta aleación, se observa una ligera tendencia hacia potenciales nobles y una disminución en la demanda de corriente, así como pequeñas fluctuaciones de alta frecuencia. Este comportamiento podría corresponder al tipo de corrosión uniforme o al estado pasivo de la aleación.

Tabla 2. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en NaCl al 3.5%

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	I_{corr} (mA/cm ²)	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
NaCl	AA2024	T0	5.04×10^4	5.16×10^{-4}	0.199	localizada	6.4	Picaduras	0.2	Uniforme
		T6	6.02×10^4	4.32×10^{-4}	0.086	mixta	3.6	Picaduras	0.6	Uniforme
		T8	4.83×10^4	5.38×10^{-4}	0.206	localizada	3.5	Picaduras	-0.3	Uniforme
	AA2055	T0	1.09×10^4	2.38×10^{-3}	0.167	localizada	3.1	Picaduras	0.2	Uniforme
		T6	5.59×10^4	4.65×10^{-4}	0.065	mixta	8.1	Picaduras	-0.8	Uniforme
		T8	2.72×10^5	9.57×10^{-5}	0.013	mixta	8.1	Picaduras	0.9	Uniforme
	AA2099	T0	4.21×10^4	6.17×10^{-4}	0.020	mixta	4.2	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	1.37×10^5	1.90×10^{-4}	0.019	mixta	13	Picaduras	-0.2	Uniforme
		T8	5.34×10^4	4.86×10^{-4}	0.002	uniforme	4.9	Picaduras	-0.2	Uniforme

En la tabla 3 se resumen los valores de los parámetros estadísticos obtenidos durante la prueba de RE de las aleaciones, en presencia de HCl al 1%. Los valores de los tres parámetros estadísticos coinciden con corrosión localizada en el caso de las aleaciones AA2024T0 y AA2024T8, este resultado coincide con la inspección visual de la serie de tiempo de las figuras 8a y 8b, correspondientes a las aleaciones AA2024T8 donde se observaron transitorios bien definidos durante la prueba, sin embargo no se observó coincidencia en el caso de la aleación AA2024T0, ya que las series de tiempo de esta aleación presentan mucha estabilidad con fluctuaciones muy

pequeñas. De igual manera, estos parámetros estadísticos coinciden con corrosión uniforme en la aleación AA2055T8. La serie de tiempo correspondiente (figuras 9a y 9b) presentan muy pequeñas fluctuaciones, con alta frecuencia y poca tendencia de CD, tanto en corriente como en potencial. Se puede afirmar que este comportamiento coincide con los resultados del análisis estadístico para esta aleación. En el caso de las aleaciones AA2024T6, AA2055T0, AA2099T0 cuyos parámetros estadísticos indican corrosión mixta para el IL, picaduras para la curtosis y uniforme para sesgo se podría afirmar que también coinciden si se asume que la cantidad de picaduras es lo suficientemente alta para considerarse aproximadamente corrosión uniforme. Las series de tiempo correspondientes a estas aleaciones presentan poca tendencia de CD, muy pequeñas y muy frecuentes fluctuaciones. En consecuencia, se puede afirmar que hay coincidencia entre los resultados de parámetros estadísticos y el comportamiento observado en las series de tiempo. Se puede asumir lo mismo para las aleaciones AA2055T6, 2099T6 y 2099T8 ya que las series de tiempo tienen el mismo comportamiento.

Tabla 3. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en HCl al 1%

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	I_{corr} (mA/cm ²)	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
HCl	AA2024	T0	4.87×10^3	5.34×10^{-3}	0.142	localizada	4.9	Picaduras	1.0	Localizada
		T6	6.18×10^1	4.20×10^{-1}	0.026	mixta	4.0	Picaduras	-0.6	Uniforme
		T8	2.77×10^1	9.38×10^{-1}	0.108	localizada	7.5	Picaduras	1.5	Localizada
	AA2055	T0	5.47×10^2	4.75×10^{-2}	0.027	mixta	3.8	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	1.37×10^3	1.89×10^{-2}	0.151	localizada	7.3	Picaduras	0.3	Uniforme
		T8	4.15×10^3	6.26×10^{-3}	0.006	uniforme	2.9	Uniforme	-0.3	Uniforme
	AA2099	T0	1.16×10^3	2.24×10^{-2}	0.018	mixta	3.1	Picaduras	0.01	Uniforme
		T6	1.83×10^3	1.41×10^{-2}	0.150	localizada	3.0	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T8	1.17×10^3	2.22×10^{-2}	0.005	uniforme	3.0	Picaduras	-0.3	Uniforme

En la tabla 4 se resumen los valores de los parámetros estadísticos obtenidos durante la prueba de RE de las aleaciones, en presencia de H₂SO₄ al 1%. En esta tabla se observa que para la aleación AA2024T8 se indica corrosión mixta para el IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión localizada para el sesgo. Podría asumirse que los tres resultados coinciden. Al inspeccionar la serie de tiempo para esta aleación (figuras 10a y 10b) se observa que las variaciones en corriente y en potencial son muy bajas, casi imperceptibles en las gráficas, de manera que en este caso no hay coincidencia con la inspección visual.

Para el caso de las aleaciones AA2024T0, AA2055T6 y AA2055T8 se indica el tipo de corrosión mixta para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al inspeccionar las series de tiempo en potencial (figuras 10a y 10b), se observa que las aleaciones AA2055T6 y AA2055T8 tienen comportamientos similares, con una ligera tendencia hacia potenciales activos y frecuentes fluctuaciones de baja amplitud, mayor al inicio de la prueba y que disminuye con el tiempo. La serie de tiempo en potencial para la aleación AA2024T0 se observa que presenta una ligera tendencia hacia potenciales nobles y fluctuaciones en potencial y en corriente de muy baja amplitud. De los resultados de parámetros estadísticos y la inspección visual podría confirmarse la presencia de corrosión del tipo uniforme para este grupo de aleaciones. Para AA2099T6 los tres parámetros estadísticos indican que se presenta corrosión uniforme. La serie de tiempo en potencial y en corriente para esta aleación presentan un comportamiento muy estable, con muy poca tendencia, tanto en corriente como en potencial. Al inspeccionar las series de tiempo sin deriva se observan frecuentes fluctuaciones de baja amplitud, características de corrosión uniforme. De manera que existe coincidencia entre lo indicado por los parámetros estadísticos y la inspección visual. Para las aleaciones AA2055T0, AA2099T0 y AA2099T8 se indica corrosión uniforme para IL, corrosión por picaduras para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. Al inspeccionar las series de tiempo en potencial, se observa que las tres aleaciones tienen comportamientos muy similares, aunque la AA2099T8 presenta potenciales más negativos, las tres aleaciones presentan tendencia hacia potenciales activos. De tal forma que se puede asumir coincidencia en corrosión uniforme entre lo que indican los parámetros estadísticos y la inspección visual. Para la aleación AA2024T6 se indica corrosión mixta para el índice de localización, corrosión uniforme para la curtosis y corrosión uniforme para el sesgo. De igual forma que el caso anterior, al inspeccionar la serie de tiempo en potencial y corriente, se asume que se presenta corrosión uniforme.

Tabla 4. Tabla de parámetros estadísticos obtenidos para las tres aleaciones, en las tres condiciones de tratamiento térmico, inmersas en H₂SO₄ al 1%

Solución	Materiales	Condición	Rn (ohm)	i_{corr} (mA/cm ²)	IL	Tipo de corrosión	Curtosis (I)	Tipo de corrosión	Sesgo	Tipo de corrosión
H ₂ SO ₄	AA2024	T0	4.06×10^2	6.40×10^{-2}	0.038	mixta	3.9	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T6	2.31×10^3	1.12×10^{-2}	0.015	mixta	1.9	Uniforme	-0.1	Uniforme
		T8	1.16×10^4	2.24×10^{-3}	0.033	mixta	38.4	Picaduras	1.1	Localizada
	AA2055	T0	1.43×10^4	1.82×10^{-3}	0.006	uniforme	3.6	Picaduras	0.1	Uniforme
		T6	5.81×10^4	4.47×10^{-4}	0.017	mixta	4.9	Picaduras	-0.3	Uniforme
		T8	2.27×10^4	1.14×10^{-3}	0.086	mixta	11.3	Picaduras	0.07	Uniforme
	AA2099	T0	5.51×10^4	4.71×10^{-4}	0.009	uniforme	4.9	Picaduras	0.6	Uniforme
		T6	5.49×10^3	4.73×10^{-3}	0.006	uniforme	2.6	Uniforme	-0.02	Uniforme
		T8	1.38×10^4	1.89×10^{-3}	0.005	uniforme	6.4	Picaduras	-1.0	Uniforme

4- CONCLUSIONES

- Las aleaciones en condición T8 presentaron mayores valores de micro dureza. El trabajo en frío realizado en la aleación incrementa la densidad de dislocaciones, lo que incrementa sus propiedades mecánicas.
- El tratamiento de recocido promueve el movimiento de dislocaciones, la precipitación heterogénea en los límites de grado y las zonas libres de precipitación, lo que resulta en un debilitamiento de la aleación.
- La aleación AA2055-T8 resulto con los mayores valores de micro dureza debido a la distribución de precipitados en la matriz.
- Las series de tiempo presentaron intensos transitorios en el caso de las aleaciones AA2024T0 y AA2024T8 que indican eventos de corrosión debido a la cantidad de fases precipitadas en la superficie.
- Se presentó mayor inestabilidad en las señales de ruido electroquímico cuando las aleaciones están expuestas a NaCl al 3.5% y HCl al 1%. Esto se debe probablemente a la presencia del ion Cl⁻¹ que tiene características de fuerte penetración o adsorción y reduce la protección de la capa pasiva
- Los resultados de parámetros estadísticos coinciden en buena medida con el análisis visual de las series de tiempo.

5- REFERENCIAS

- [1] T. Dursun, C. Soutis. Recent developments in advanced aircraft aluminum alloys, *Mater. Des.* 56 (2014) 862-871.
- [2] Mouritz, A. P. (2012). *Introduction to aerospace materials*. USA. Elsevier.
- [3] X. Zhang, Y Chen, J. Hu. Recent advances in the development of aerospace materials. P. in *Aerospace Sciences*. 97 (2018) 22-34.
- [4] A. Gloria, R. Montanari, M. Richeta, A. Varone. *Alloys for Aeronautic Application: State of the Art and Perspectives*. *Metals*. 2019, 9, 662.
- [5] N. E. Prasad, A. A. Gokhale, R. J. H. Wanhil. *Aluminum lithium alloys: progressing, properties and applications*, pp 461-462, 1st Edition, B-H, UK (2013).
- [6] Moreto, J. A., Gamboni, O. C., Marino, C.E.B. Corrosion behaviour of Al-Li alloys used as aircraft materials. *Corrosion and Protection of materials* 31, 60 – 74. (2012).
- [7] L. Zhu, N. Li, P.R.N. Childs. Light-weightin in aerospace component and system design. *Propulsion and Power Research*. 2018; 7(2): 103-119
- [8] M. Aamir, K. Giasin, M. Tolouei-Rad, A. Vafadar. A review: drilling performance and hole quality of aluminum alloys for aerospace applications. *J Mater. Res. Technol.* 9 (2020) 12484-12500.
- [9] U. Donatus, G. E. Thompson, J. A. Omotoyinbo, K. K. Alaneme, S. Aribo, O. Agbabiaka. Corrosion pathways in aluminum alloys. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*. 27 (2017) 55-62.
- [10] D. Askeland. *Endurecimiento por dispersión mediante transformación de fase y tratamiento térmico*. *Ciencia e ingeniería de los materiales*, 3rd ed., International Tomson Editores.
- [11] S. H. Mousavi, D. Sadeghi, H. Lee, W. Shin, N. Park. TEM study S´ hardening precipitates in the cold rolled and aged AA2024 aluminum alloy: influence on microstructural evolution, tensile properties & electrical conductivity. *J Mater. Res. Technol.* 13 (2021) 798-807.
- [12] N. Siskou, Ch. Charalampidou, N. D. Alexopoulos, S. K. Kourkoulis. Effect of corrosion exposure on aluminum alloy 2024 for different artificial ageing conditions. *Procedia Structural Integrity*. 10 (2018) 79-84
- [13] M. Merisalu, L. Aarik, J. Kozlova. Effective corrosion protection of aluminum AA2024-T3 with novel thin nanostructured oxide coating. *Surface & Coating Technology*. 411 (2021) 126993.

- [14] C. E. Morales Balzaldúa, A.F. Miranda Pérez. Uniones por remache de aleaciones 2024 mediante el proceso de soldadura FSSW. 19 Convención científica de ingeniería y arquitectura. Noviembre de 2018.
- [15] J. L. García, C. G. Garay, I. K. Gómez, M. A. Ruiz. Influence of plastic deformation and Cu/Mg ratio on the strengthening mechanisms and precipitation behavior of AA2024 aluminum alloys. *J Mater. Res. Technol.* 2019; 8(6) 5471-5475.
- [16] Ali Abd El-Aty, Yong Xu, Xunzhong Guo. Strengthening mechanism, deformation behavior, and anisotropic mechanical properties of Al-Li alloys: A review. *Journal of Advance Research* 10 (2018) 49-67
- [17] Ma, Y., Zhou, X., Huang, W., Liao, Y. Crystallographic defects induced localized corrosion in AA2099-T8 aluminum alloy. *Corrosion Engineering Science and Technology.* 50. 420 – 424. (2015)
- [18] Zhang, X., Zhou, X., Hashimoto, T. The influence of grain structure on the corrosion behavior of 2A97-T3 Al-Cu-Li alloy. *Evaluation and Program Planning.* (2016).
- [19] Stefano Gialanella, Alessio Malandrucolo. *Aerospace Alloys. Topics in Mining, Metallurgy and Materials Engineering.* Springer.
- [20] Y. MA, X. ZHOU, X. MENG, W. HUANG, Y. LIAO. Influence of thermomechanical treatments on localized corrosion susceptibility and propagation mechanism of AA2099 Al-Li alloy. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China.* 26 (2016) 1472-1481.
- [21] Araullo-Peters, V. Gault., B. Geuser., F. Deschamps. Microstructural evolution during ageing of Al-Cu-Li-x alloys. *Acta Materialia.* 66. 199-208. (2014).
- [22] S. Li, Ch. He, J. Fu, J. Xu, G. Xu. Evolution of microstructure and properties of novel aluminum-lithium alloy with different roll casting process parameters during twin-roll casting. *Materials Characterization.* 161 (2020) 110145.
- [23] ASTM International. *Heat Treater's Guide. Practices and Procedures for Nonferrous Alloys.*
- [24] ASTM E3-11. *Standard guide for preparation of metallographic specimen.* 2011.
- [25] ASM International. *ASM Handbook. Metallography and Microstructure. Vol 9.* 2004
- [26] ASTM E384. *Standard Test Methods for Micro indentation Hardness of Materials.*
- [27] ASTM G199. *Standard guide for Electrochemical Noise Measurement,* ASTM International, Estados Unidos, 2009.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TRASAR TRAC102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO API 5L X65: PRUEBAS DE EXPLORACIÓN (SCREENING)

C. R. Arganis Juárez^{1*}, J. C. Zenteno Suárez¹, M. A. Veloz Rodríguez², R. Orozco Cruz³, F. J. Rodríguez Gómez⁴, T. Pérez López⁵

¹Departamento de Sistemas Nucleares, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares.

²División de Investigación, Desarrollo e Innovación Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

³Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana,

⁴Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, ⁵ Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche.

E-mail: carlos.arganis@inin.gob.mx

RESUMEN

La tecnología de inhibidores es aplicada ampliamente en todas las industrias, sobre todo en sistemas cerrados, y los nitritos han sido utilizado ampliamente en medios salinos [2,3]. Por otra parte, los aceros al carbono también son ampliamente usados en muchas industrias.

1565

El presente trabajo presenta los resultados de evaluar un acero API 5L X65 en presencia de un inhibidor comercial base nitritos, en medios 1 y 0.1 M de HCl, y 3.5% wt de Cl⁻ para obtener su dosificación óptima y proponer un ejercicio de intercomparación entre varios laboratorios, mediante curvas de polarización y espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

Palabras Clave: aceros al carbono, corrosión, inhibidores, nitritos.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de inhibidores es aplicada ampliamente en todas las industrias, sobre todo en sistemas cerrados [1], y los nitritos han sido utilizado ampliamente en medios salinos [2,3]. Por otra parte, los aceros al carbono también son ampliamente usados en muchas industrias.

El nitrito de sodio se ha utilizado durante muchos años para inhibir la corrosión de metales por el agua [2], y es un inhibidor de agua de refrigeración cerrado no cromado ampliamente aceptado. Las concentraciones de nitrito en el rango de 600-1200 ppm como NO_2^- inhibirán adecuadamente la corrosión del hierro y el acero cuando el pH se mantenga por encima de 7.0. Los sistemas que contienen pares de acero y cobre requieren niveles de tratamiento en el rango de 5000 a 7000 ppm[4]

Al funcionar como un inhibidor anódico, el nitrito de sodio oxida los iones ferrosos a iones férricos en las superficies de hierro y acero para producir una película adherente muy delgada de óxido férrico en las áreas anódicas. [2]

El nitrito de sodio, es eficaz en soluciones acuosas con NaCl (Farooqi y Saini, 2000 [5], Matsuda y Uhlig [6], 1964 y Mercer et al. 1968 [7]), principalmente inhibe la reacción anódica y forma una película protectora muy fina de óxido de $\text{Fe}_2\text{O}_3 + \gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ en la superficie del metal.

Hayyan et al, 2012 [8], probaron que para soluciones de NaCl inhibidas y desinhibidas con concentraciones de cloruros de 250 ppm, en presencia de NaNO_2 con diferentes concentraciones, la efectividad de la protección dependen de la relación molar $[\text{NaNO}_2 / \text{NaCl}]$ y la frecuencia angular del electrodo rotatorio. Su análisis reveló que el nuevo método para predecir el valor de protección óptimo es más confiable que la técnica convencional basada en la densidad de corriente de corrosión

El presente trabajo presenta los resultados de evaluar un acero API 5L X65 en presencia de un inhibidor comercial base nitritos, en medios 1 y 0.1 M de HCl, y 3.5% wt de Cl^- , para obtener su dosificación óptima y proponer un ejercicio de intercomparación entre varios laboratorios, mediante curvas de polarización y espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 1000 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y agitación. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) que está a 3000 m. sobre el nivel del mar. En el caso de las curvas de polarización se utilizó un equipo Gill AC de la compañía ACM Instruments y en el caso de las Espectroscopías de Impedancia electroquímica se utilizó un equipo Biologic SP-150, con frecuencias de 10^4 a 10^{-1} Hz, amplitud de 10 mV y 100 puntos por década

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de 1 cm² de área expuesta, provenientes de un tubo de acero API 5L X65 embebidos en baquelita y conectados eléctricamente con una varilla de acero inoxidable roscada. El nivel de la solución estaba por debajo de esta unión y esta estaba protegida por un tubo de vidrio y conectores roscados de Teflón. (Ver la figura 1). El electrodo de referencia fue un electrodo de Plata/Cloruro de Plata 3.8M (199mV vs. Electrodo Estándar de Hidrogeno SHE) marca Cole Palmer. En el caso de las primeras dos soluciones, por error se montó la cara lateral del acero proveniente del tubo y en el caso de los cloruros, está si fue la cara interior.

Como soluciones de trabajo se prepararon soluciones 1M y 0.1M de HCl y una solución al 3.5% en peso como Cloruro, de NaCl. La dosificación de inhibidor TRASAR TRAC102 se varió en ml/l de solución, partiendo de resultados previos [9].



Figura 1. Montaje de celda, electrodos, baño con termostato.

2.1.3. Metalografía.

La microestructura del acero se obtuvo preparando la superficie con papel de lija número 220, 320, 440 y 600 y posteriormente pulido con alúmina de 0.1 micras. Las microestructuras se obtuvieron atacando las muestras con una solución al 10% de HNO_3 en alcohol y la composición química se obtuvo por un espectrofotómetro óptico Marca BELEC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 a muestra la microestructura de la cara interior del acero API 5L X65 y la cara lateral del mismo. Esta microestructura es de un acero de bajo carbono y grano muy fino, de cerca de 10 micras. La composición química es mostrada en la tabla 1 y confirma el bajo contenido de carbono de este acero.

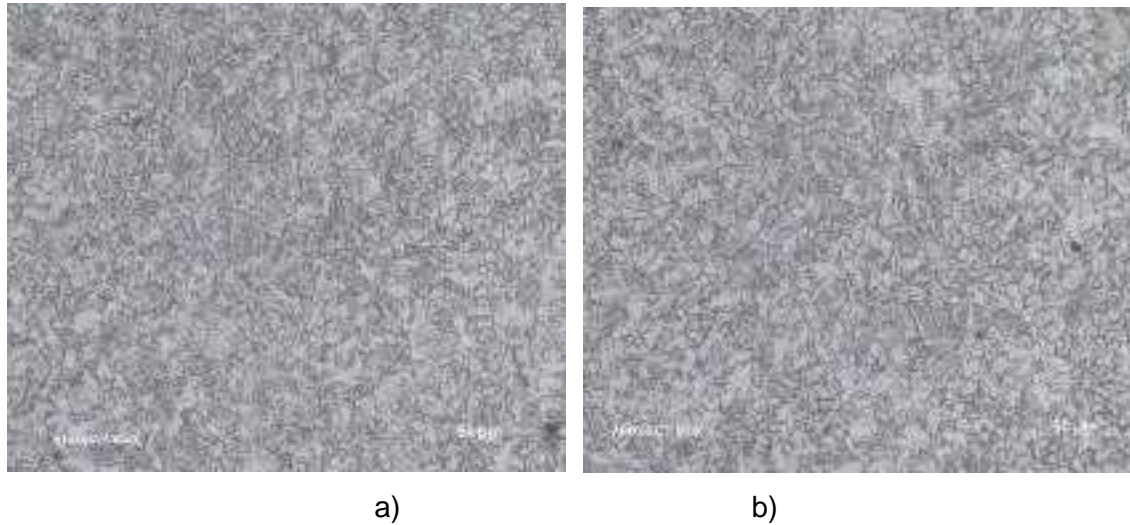


Figura 2. Microestructura del acero API 5L X65, mostrando ferrita y perlita. Ataque Nital 500X a) Cara interna b) Cara transversal.

Tabla I. Composición química en % en peso del acero API 5L X65.

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Cu	Mo
X65 int	0.14	0.19	0.94	0.006	---	0.02	0.03	0.06	0.11	0.06
X65tra	0.14	0.20	0.94	0.01	---	0.02	0.04	0.06	0.12	0.06
	0.28		1.40	0.030	0.030					
*X-65	max	---	max	Max	Max.	----	---	---	---	---

*Norma API 5LX65 ** int= interna *** tra =transversal

En las figuras 3 se presenta el efecto de dosificación del inhibidor TRASAR TRAC102 en la solución 1M de HCl. La figura 3 a muestras las curvas de polarización y el comportamiento es no Tafeliano, sobre todo a partir de la adición de 3.5 ml/l de inhibidor; sin embargo, se observa un aumento del potencial electroquímico de corrosión y un desplazamiento a la derecha de las curvas de polarización, y la aparición del corriente límite de oxígeno.

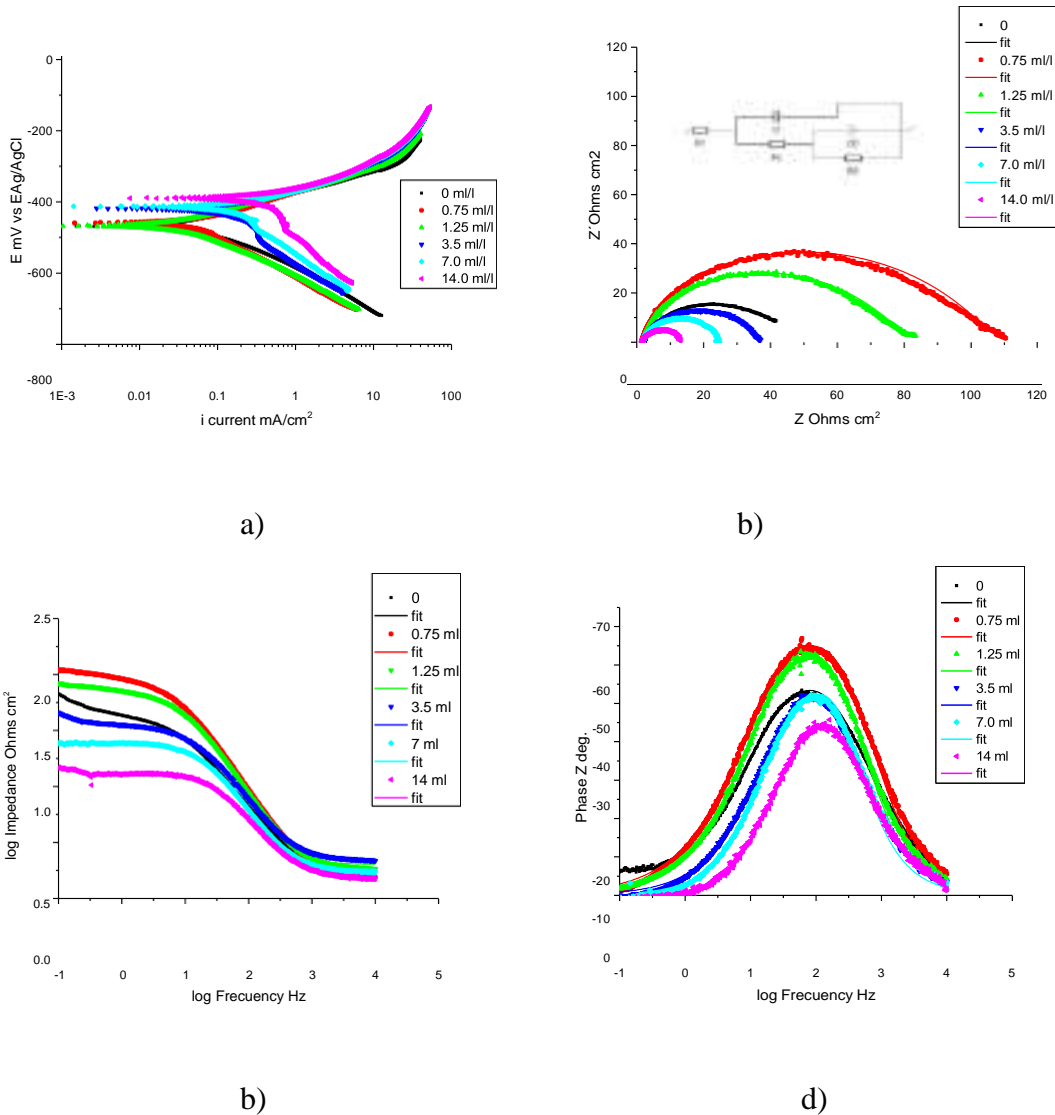


Figura 3. a) Comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 con diversas dosificaciones de inhibidor en HCl 1M. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase.

Las Figuras 3b, 3c y 3d muestra los diagramas de Nyquis y Bode obtenidos en EIS para la solución 1M de HCl a 25°C con las diversas dosificaciones utilizadas. El diagrama del circuito eléctrico equivalente (EEC) es mostrado en la figura 3b. La R1 se refiere a la resistencia óhmica de la solución C1 a la capacitancia de la doble capa, R2 a la Resistencia de la película formada, Q1 se refiere a un elemento de fase constante de la película pasiva y R3 a la resistencia a la transferencia de carga. La tabla II muestra los valores de los componentes eléctricos de dichos circuitos.

Tabla II. Efecto de la dosificación de Inhibidor en la solución 1M de HCl en acero API 5L X65.

Dosificación ml/l	R1 Ohm cm ²	C1 F	R2 Ohm cm ²	Q2 Fs ^(a-1)	a2 Ohm cm ²	R3
0	1.639	0.14x10 ⁻³	1.499	1.30x10 ⁻³	0.658	44.04
0.75	1.715	0.12x10 ⁻³	4.97x10 ⁻¹²	0.71x10 ⁻³	0.595	106.5
1.25	2.02	0.15x10 ⁻³	0.135 4	0.86x10 ⁻³	0.544	80.42
3.5	2.14	56x10 ⁻⁶	0.54x10 ⁻¹²	0.65x10 ⁻³	0.793	34.37
7.0	1.825	0.25x10 ⁻³	12.58	1.11x10 ⁻³	0.891	9.915
14.0	1.443	6.8x10 ⁻²	0	6.9x10 ⁻²	0.999	11.77

Para la solución HCl 1 M 25°C, la dosificación de 0.75 ml/l es la que presenta el semicírculo más grande en el diagrama de Nyquist y el mayor módulo de impedancia a baja frecuencia, por lo que sería la dosificación en esta solución que sería más resistente a la corrosión

En las figuras 4 se muestra el comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 en la solución HCl 0.1M, con las diversas dosificaciones de inhibidor. En esta solución hay un incremento en el potencial de corrosión, el cual se eleva a -386.92 con la máxima dosis de inhibidor y lleva a la muestra de un control por transferencia de carga por la reacción catódica de reducción de hidrógeno, a un control por difusión por la reacción de reducción de oxígeno (ORR), como se puede observar en las curvas de polarización de la figura 4 a.

En este caso se ensayaron dos soluciones, marcadas con la letra b, con un baño con mayor agitación. El uso de otro baño mueve un poco las curvas, pero en general las mantiene más o menos en posiciones muy cercanas.

La Tabla III muestra los resultados obtenidos y los componentes del circuito EEC en esta solución. Las dosificaciones de 0.75 ml/l y 1.25 ml/l son las que tienen los semicírculos más grandes en el diagrama de Nyquist y el módulo de impedancia más grande a baja frecuencia en el diagrama de Bode, por lo cual son las mejores dosificaciones para disminuir la velocidad de corrosión, aunque es ligeramente mejor 1.25 ml/l

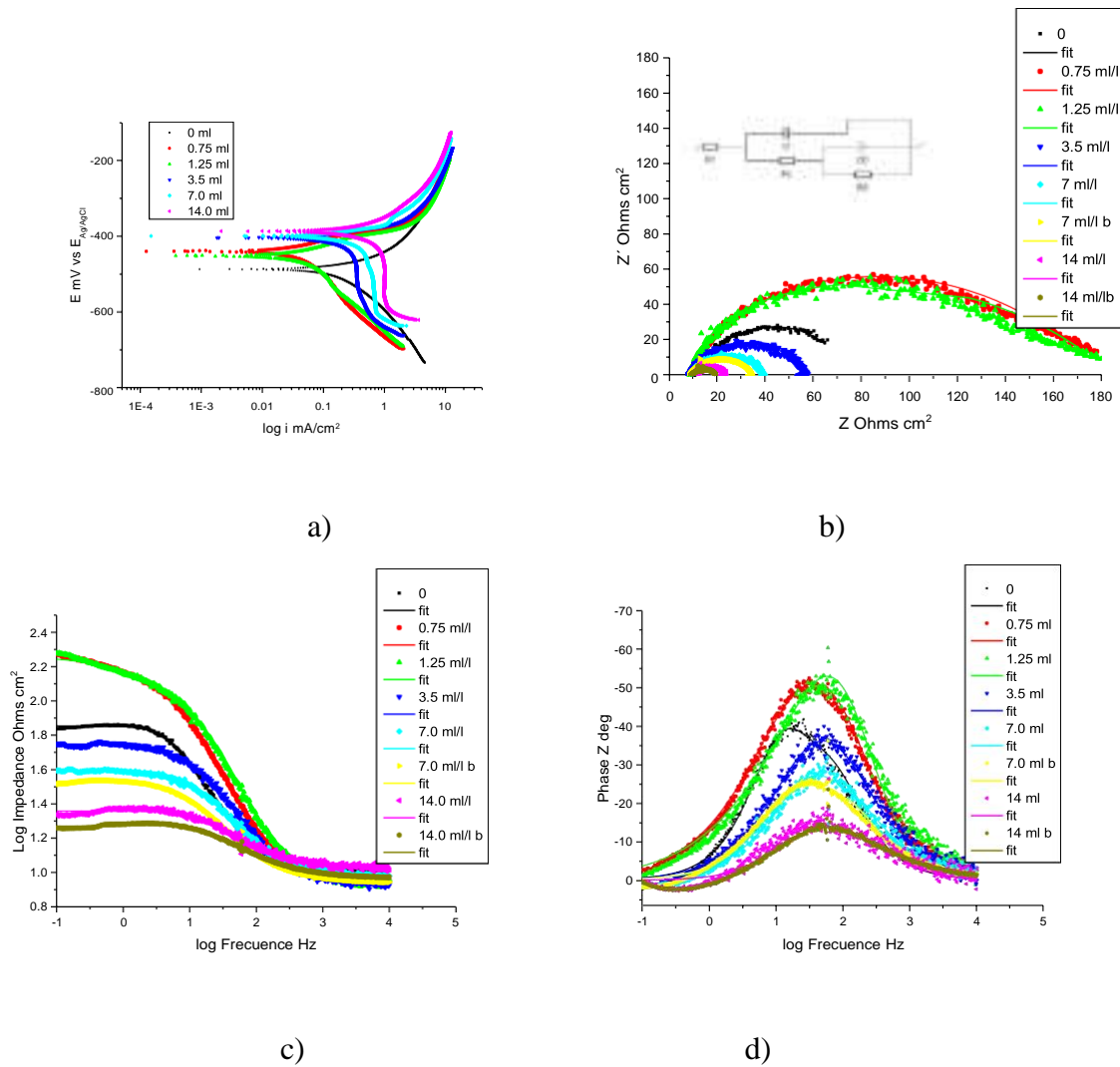


Figura 4. a) Comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 con diversas dosificaciones de inhibidor en HCl 0.1M. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase. b=Segundo baño con mayor agitación.

Las figuras 5 muestran el comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 con las dosificaciones para la solución 3.5% en peso de Cloruros como NaCl.

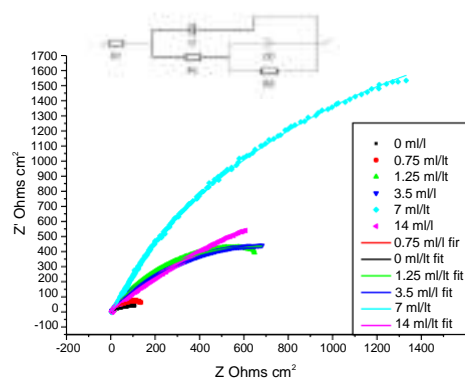
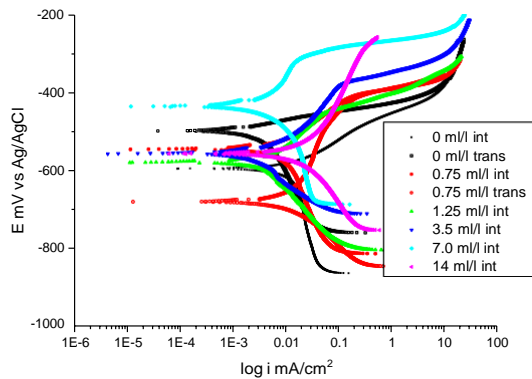
Tabla III. Efecto de la dosificación de Inhibidor en la solución 0.1 M de HCl en acero API 5L X65.

Dosificación ml/l	R1 Ohm Fcm ²	C1	R2 Ohm cm ²	Q2 Fs ^(a-1)		a2 Ohm cm ²	R3
0	10.82	0.20x10 ⁻³	22.88	0.367x10 ⁻³	1	37.82	
0.75	9.39	88.8x10 ⁻³	2.21	0.593x10 ⁻³	0.5734	169.3	
1.25	9.77	89.5x10 ⁻⁶	59.3	1.481x10 ⁻³	0.5622	115.7	
3.5	8.954	0.12x10 ⁻³	22.26	0.444 x10 ⁻³	0.999	23.52	
7.0	9.72	0.12x10 ⁻³	7.927	0.843 x10 ⁻³	0.796	21.57	
7.0 b	9.08	0.20x10 ⁻³	9.045	1.216x10 ⁻³	0.8711	15.84	
14.0	10.79	0.18x10 ⁻³	4.993	0.869 x10 ⁻³	0.9813	7.02	
14.0 b	9.388	0.12x10 ⁻³	2.089	1.584x10 ⁻³	0.7784	8.2	

b=Baño con mayor agitación.

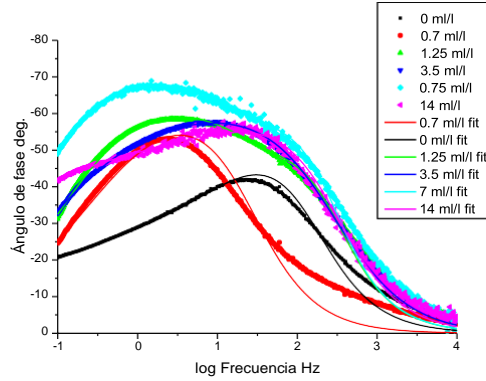
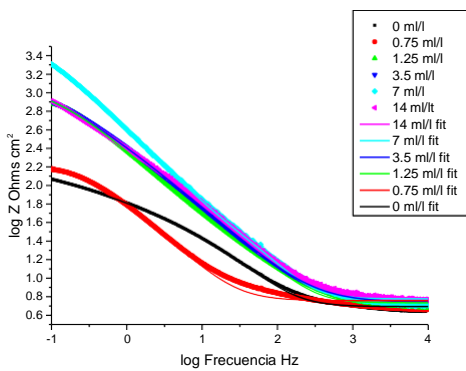
La figura 5 a muestra las curvas de polarización obtenidas, en este caso para la cara interior y la cara transversal. En este caso hay un efecto de la cara expuesta al medio, ya que sin inhibidor la cara transversal tiene un E_{corr} menor al de la cara interna y con la dosificación de 0.75 tiene el menor E_{corr} indicando que la muestra es la más activa de todas las muestras ensayadas. Todas las curvas presentan el control por difusión de la reacción ORR

En Figura 5b) es posible apreciar que el semicírculo de mayor amplitud y por lo tanto de mayor impedancia es el de la dosificación de 7 ml/l de inhibidor y el módulo de impedancia a menor frecuencia también es mayor en esta dosificación



a)

b)



c)

d)

Figura 5. a) Comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 con diversas dosificaciones de inhibidor en 3.5% peso de Cloruros. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase. trans=cara transversal int=cara interior.

Tabla IV. Efecto de la dosificación de Inhibidor en la solución 3.5% en peso de Cloruros como NaCl en acero API 5L X65.

Dosificación ml/l	R1 Ohm cm ²	C1 F	R2 Ohm cm ²	Q2 Fs ^(a-1)	a2 Ohm cm ²	R3
0	4.94	0.23x10 ⁻³	0.112x10 ⁻³	6.48 x10 ⁻³	0.3715	278.3
0.75	5.72	1.01x10 ⁻³	2.035	3.73x10 ⁻³	0.5665	248.3
1.25	5.42	0.13x10 ⁻³	17.23	0.94x10 ⁻³	0.7029	1330
3.5	5.53	71.4x10 ⁻³	1.62	1.03x10 ⁻³	0.6316	1640
7.0	5.98	0.11x10 ⁻³	32.5	0.46 x10 ⁻³	0.7463	5353
14.0	6.03	78.7x10 ⁻⁶	0	1.353x10 ⁻³	0.5325	4901

El efecto de usar la cara interna o transversal si tiene un efecto, como se puede ver en la figura 5a, dónde la posición de las curvas cambia, pese a tener una microestructura muy parecida, como se muestra en las figuras 2 a y 2 b. El usar un baño con termostato que tiene un agitador más vigoroso, no cambia mucho la posición de las curvas de EIS, como se observa en las figuras 4b, 4c, 4d.

Al parecer hay una dosificación óptima del inhibidor TRASAR TRAC 102, y posteriormente la capa inhidora se desestabiliza y ya no hace su función.

Para evaluar la eficiencia de inhibición se utilizó la ecuación 1, en dónde el porcentaje de eficiencia de inhibición %EI es función de la Resistencia a la Polarización con el inhibidor RP y

la resistencia a la polarización sin el inhibidor RPo. En este caso se utilizaron las resistencias a la transferencia de carga R3.

$$\%EI = \left[\frac{RP - RPo}{RP} \right] \times 100 \quad (1)$$

La figura 6, muestra las eficiencias de inhibición en función de la concentración de inhibidor. Se omitieron las eficiencias de inhibición negativas.

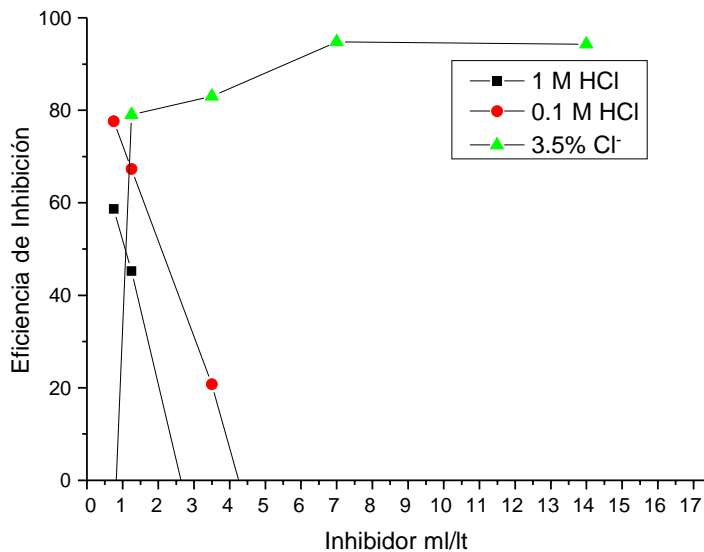


Figura 6. Eficiencia de inhibición en función de la dosificación de inhibidor en acero API 5L X65 en las tres soluciones ensayadas.

4. CONCLUSIONES

La dosificación de 0.75 ml/l es la que mayor eficiencia de inhibición presentó para las soluciones 1M y 0.1 M de HCl-

Para la solución de 3.5% en peso de Cloruros como NaCl, la dosificación de inhibición mayor fue de 7 ml/l.

Hay una dosificación óptima dónde la capa inhibidora funciona y posteriormente se desestabiliza y ya no hace su función, en los medios ácidos.

El usar la cara transversal o interna del tubo, tiene una influencia en las curvas de polarización. El usar un baño con termostato con agitación mayor no tiene una gran influencia en los resultados de EIS.

El acero API X65 tiene una microestructura ferrítica-perlítica de grano fino, de acuerdo con su composición química de bajo carbono.

5. GRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al ININ por el apoyo financiero otorgado y por el material utilizado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CA-103

6. REFERENCIAS

- [1] S. S. Viswanathan. Recent Patents on Corrosion Science 2, 6 (2010)
- [2] J. Beecher, C. Dinkel and S. Corwin Journal American Water Works Association, **51**, 1175 (1959)
- [3] M. Hayyan, S. A. Sameh, A. Hayyan, I. M. AlNashef. Int. J. Electrochem. Sci. **7**, 6941 (2012).
- [4]<https://web.archive.org/web/20210623212126/https://www.suezwatertechnologies.com/handbook/chapter-32-closed-recirculating-cooling-systems>.
- [5] I. H. Farooqi, P.A. Saini, M A. Quraishi *Memorias en extenso del congreso Corrosion 2000 NACE*, Paper No. 00332, Houston Tex, USA (2000).
- [6] S. Matsuda and H. H. Uhlig. J. of Electrochem. Soc., **111**, 156 (1964).
- [7] A. D. Mercer, I.D. Jenkins, and J.E. Rhoades-Brown. Br. Corr. J. , **3**, 136 (1968).
- [8] M. Hayyan, S. A. Sameh, A. Hayyan, I. M. AlNashef. Int. J. Electrochem. Sci., **7**, 6941 (2012).
- [9] Arganis Juárez C. R., Zenteno Suárez J.C., and Cárdenas F. *Memorias en extenso del del XXIV Congreso de la sociedad mexicana de electroquímica*, p.448 Querétaro, Qro, México (2019)

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TRASARTRAC102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO API 5L X65 Y AISI 1016: EJERCICIO DE INTERCOMPARACIÓN

C. R. Arganis Juárez^{1*}, J. C. Zenteno Suárez¹, M. A. Veloz Rodríguez²

¹Departamento de Sistemas Nucleares, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares I.

²División de Investigación, Desarrollo e Innovación Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

E-mail: carlos.arganis@inin.gob.mx

RESUMEN

La corrosión es la principal causa de falla de las tuberías en el mundo. La mayoría de las fallas en las tuberías fueron por corrosión interna. [1] Por otra parte los nitritos han sido utilizado ampliamente como inhibidores de la corrosión en medios salinos [2].

El presente trabajo presenta los resultados de evaluar dos aceros, uno AISI 1016 y un API 5L X65 en presencia de un inhibidor comercial base nitritos, en medios 1, 0.1 M HCl, y 3.5% peso de Cl⁻, con las dosificaciones obtenidas en un estudio previo, proponiéndose un ejercicio de intercomparación entre varios laboratorios, mediante curvas de polarización y espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para ver las posibles desviaciones.

Palabras Clave: aceros al carbono, corrosión, inhibidores, nitritos.

1. INTRODUCCIÓN

La tecnología de inhibidores es aplicada ampliamente en todas las industrias, sobre todo en sistemas cerrados [1], y los nitritos han sido utilizado ampliamente en medios salinos [2,3]. Por otra parte, los aceros al carbono también son ampliamente usados en muchas industrias.

En un trabajo previo[4] se determinó la dosificación óptima para el acero API 5L X65 en los medios estudiados y en el presente trabajo presenta los resultados de evaluar dos aceros, uno AISI 1016 y un API 5L X65 en presencia de un inhibidor comercial base nitritos, en medios 1, 0.1 M HCl, y 3.5% peso de Cl, proponiéndose estas condiciones para un ejercicio de intercomparación entre varios laboratorios, mediante curvas de polarización y espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) para ver las posibles desviaciones

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 1000 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y agitación. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica, en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ) que está a 3000 m. sobre el nivel del mar. En el caso de las curvas de polarización se utilizó un equipo Gill AC de la compañía ACM Instruments y en el caso de las Espectroscopías de Impedancia electroquímica se utilizó un equipo Biologic SP-150. En este caso se utilizaron 10 puntos por década, una amplitud de 10 mV y frecuencias de 10^4 a 10^{-2} Hz.

2.1.2. Preparación de Electrodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron electrodos de 1 cm² de área expuesta, provenientes de un tubo de acero API 5L X65 y de un codo de acero AISI 1016

embebidos en baquelita y conectados eléctricamente con una varilla de acero inoxidable roscada. El nivel de la solución estaba por debajo de esta unión y esta estaba protegida por un tubo de vidrio y conectores roscados de Teflón. (Ver la figura 1). El electrodo de referencia fue un electrodo de Plata/Cloruro de Plata 3.8M (199mV vs. Electrodo Estándar de Hidrogeno SHE) marca Cole Palmer. En todos los casos se expuso al medio la cara interior del componente.

Como soluciones de trabajo se prepararon soluciones 1M y 0.1M de HCl y una solución al 3.5% en peso como Cloruro, de NaCl.



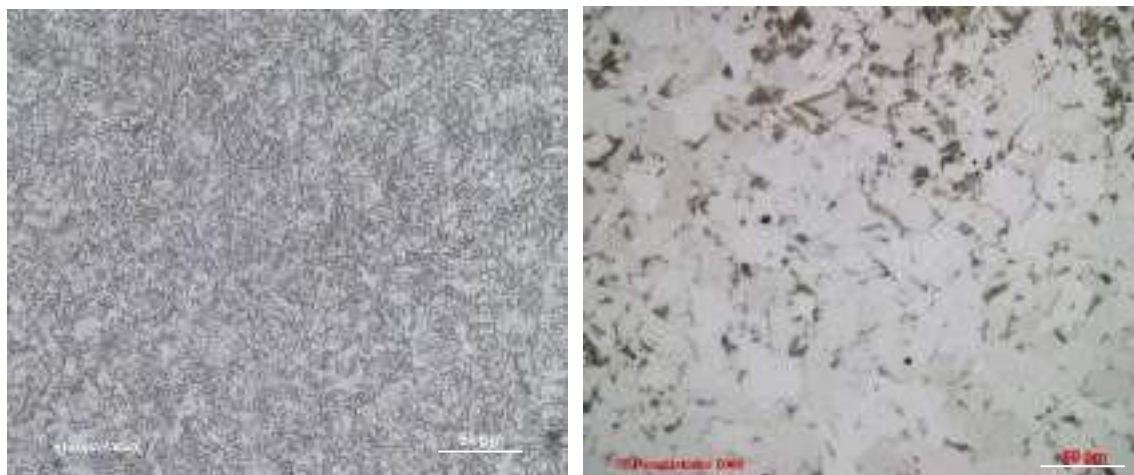
Figura 1. Montaje de celda, electrodos, baño con termostato.

2.1.3. Metalografía.

La microestructura de los aceros se obtuvo preparando la superficie con papel de lija número 220, 320, 440 y 600 y posteriormente pulido con alúmina de 0.1 micras. Las microestructuras se obtuvieron atacando las muestras con una solución al 10% de HNO_3 en alcohol y la composición química se obtuvo por un espectrofotómetro óptico Marca BELEC.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 a muestra la microestructura de la cara interior del acero API 5L X65 y del AISI 1016, La primera es una microestructura de un acero de bajo carbono ferrítico con muy poca perlita y grano muy fino, de cerca de 10 micras y distribución muy homogénea. La composición química es mostrada en la tabla 1 y confirma el bajo contenido de carbono de este acero. El acero 1016 por su parte tiene un tamaño de grano más grande, del orden de las 30 micras y la disposición ferrita-perlita es la clásica para su contenido de carbono, con la perlita localizada en pequeños granos y la matriz ferrítica.



a)

b)

Figura 2. Microestructura del acero, mostrando. Ataque Nital 500X a) API 5L X65 Cara interna ferrita y perlita de grano fino b) AISI 1016 cara interna, ferrita y perlita de grano más grande (7-8 ASTM).

En las figuras 3 se presenta el efecto de dosificación del inhibidor TRASAR TRAC102 en la solución 1M de HCl. La figura 3a muestra las curvas de polarización y el comportamiento es no Tafeliano. Las curvas de polarización en el acero X65 son similares, con y sin el inhibidor, así como las curvas del acero 1016. El acero 1016 presenta su curva de polarización más desplazada a la derecha, teniendo mayor densidad de corriente.

Tabla I. Composición química en % en peso de los aceros utilizados cara interior

Acero	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Cu	Mo
X65	0.14	0.19	0.94	0.006	---	0.02	0.03	0.06	0.11	0.06
Pb 1016	0.16	0.07	0.89	0.001	0.050	0.00	0.02	0.00	0.01	0.009

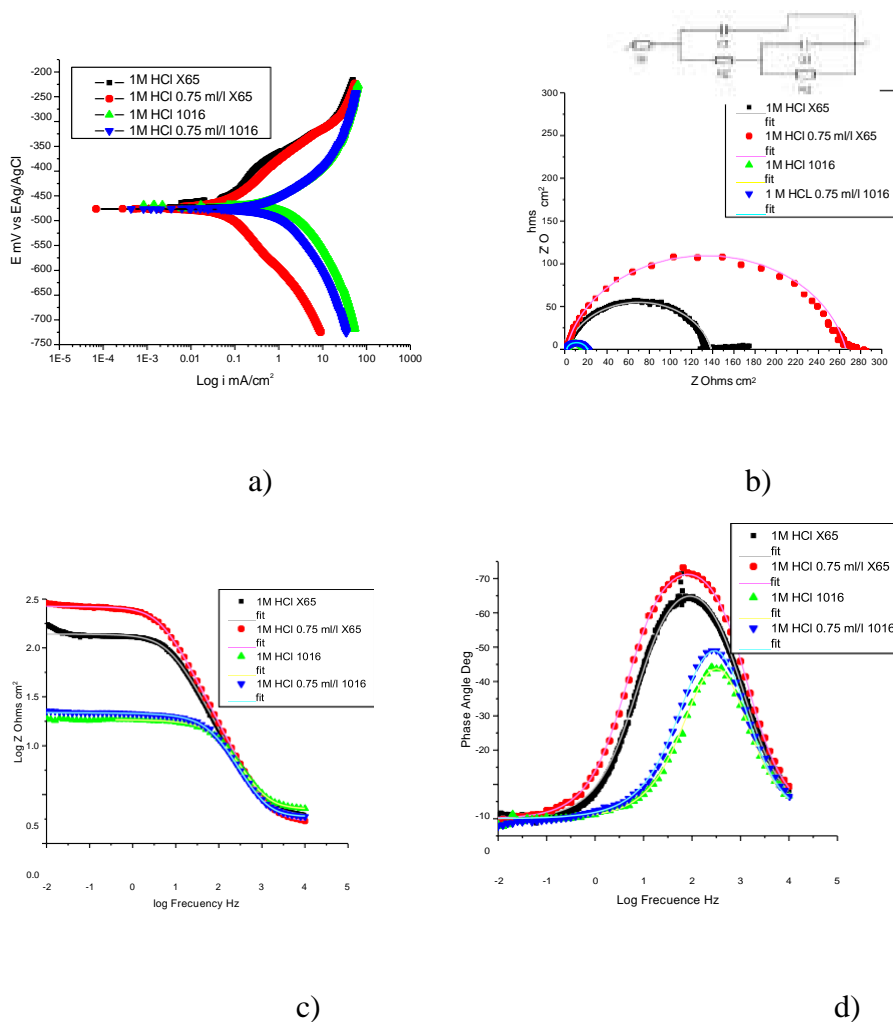


Figura 3. a) Comportamiento electroquímico de los aceros con las dosificaciones de inhibidor en de HCl 1M. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase.

Las Figuras 3b, 3c y 3d muestra los diagramas de Nyquist y Bode obtenidos en EIS para la solución 1M de HCl a 25°C con la dosificación utilizadas. El diagrama del circuito eléctrico equivalente (EEC) es mostrado en la figura 3b. La R1 se refiere a la resistencia óhmica de la solución C1 a la capacitancia de la doble capa, R2 a la Resistencia de la película formada, Q1 se

refiere a un elemento de fase constante de la película pasiva y R3 a la resistencia a la transferencia de carga. La tabla II muestra los valores de los componentes eléctricos de dichos circuitos. Es evidente que en el circuito de Nyquist el semicírculo es mucho mayor en el acero API 5L X65 que en el acero 1016, y mientras que el inhibidor no parece tener un efecto remarcado en el acero 1016 en el medio HCl 1 M, el acero API 5L X65 si presenta un incremento en el semicírculo, aumentando su impedancia y por lo tanto inhibiendo su velocidad de corrosión.

Tabla II. Efecto del de Inhibidor en la solución 1M de HCl en acero API 5L X65 y AISI 1016

Acero	Dosificac iónml/l	R1 Ohm	C1 F	R2 Ohm	Q2 Fs ^(a-1)	a2	R3
		cm ²	cm ²	cm ²		cm ²	
X65	0	2.056	81.92x10 ⁻⁶	24.81	93.03 x10 ⁻⁶	1	106.2
X65	0.75	1.67	17.86x10 ⁻⁶	0.53x10 ⁻⁶	0.182x10 ⁻³	0.864	264.3
1016	0	2.255	65.5 x10 ⁻⁶	1.106	0.418x10 ⁻⁵	0.683	15.13
1016	0.75	1.885	78.08x10 ⁻⁶	1.284	0.5846x10 ⁻⁴	0.628	18.6

En las figuras 4 se muestra el comportamiento electroquímico del acero API 5L X65 en la solución HCl 0.1M, con las dosificaciones óptimas del inhibidor. En esta concentración de HCl, si se nota un efecto en las ramas catódicas y anódicas de las curvas de polarización del acero X65 por el inhibidor, demostrando que este es un inhibidor mixto. En el acero 1016 sin embargo, las diferencias son mínimas (Figura 4 a). En la figura 4b se muestra el diagrama de Nyquist en donde se puede apreciar que el acero AISI1016 se sobreponen las curvas con y sin inhibidor y sólo en el acero API 5L X65, se nota el incremento en el semicírculo, indicando que este si realiza su función de inhibición. La tabla III presenta los resultados de los componentes del circuito eléctrico equivalente.

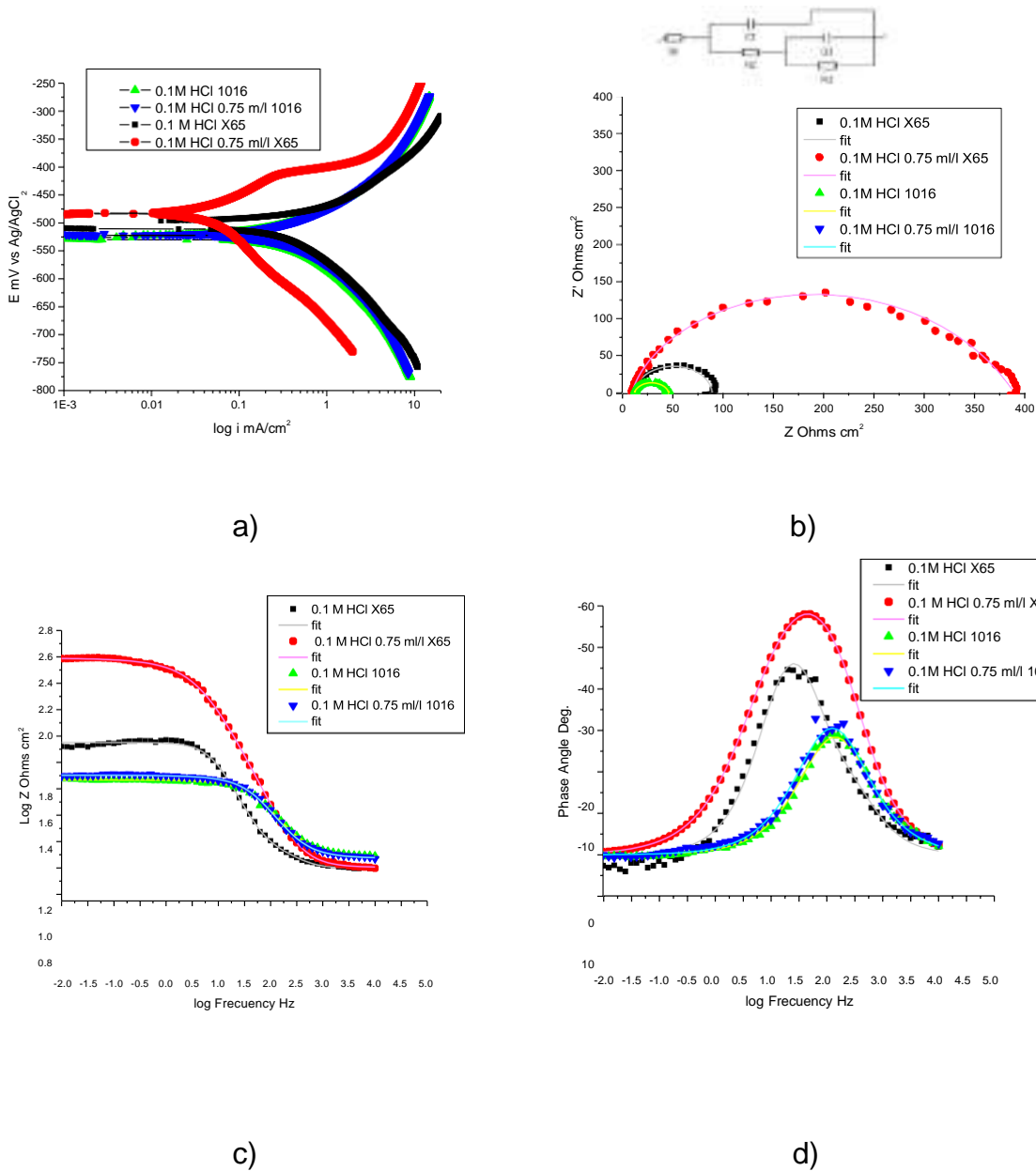


Figura 4. a) Comportamiento electroquímico de los aceros con las dosificaciones de inhibidor en de HCl 0.1M. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase.

Tabla III. Efecto del de Inhibidor en la solución 0.1 M de HCl en acero API 5L X65 y AISI 1016

Acero	Dosificación ml/l	R1 Ohm cm²	C1 F	R2 Ohm cm²	Q2 Fs^(a-1)	a2	R3 Ohm cm²
X65	0	9.984	98.19x10 ⁻⁶	9.116	0.205x10 ⁻⁶	0.924	70.12
X65	0.75	10.14	37.37x10 ⁻⁶	4.377	0.217x10 ⁻³	0.6723	374.1
1016	0	12.25	30.86 x10 ⁻⁶	2.93	0.212x10 ⁻³	0.7589	31.99
1016	0.75	11.87	31.9x10 ⁻⁶	1.822	0.215x10 ⁻³	0.8643	36.70

La figura 5 a muestra las curvas de polarización para ambos aceros en 3.5% en peso en cloruros como cloruro de sodio. Las curvas se separan presentando un potencial de corrosión más activo en los aceros sin inhibidor que en los aceros con inhibidor. Así mismo la curva del acero API 5L X65 presenta en su rama anódica una zona semipasiva.

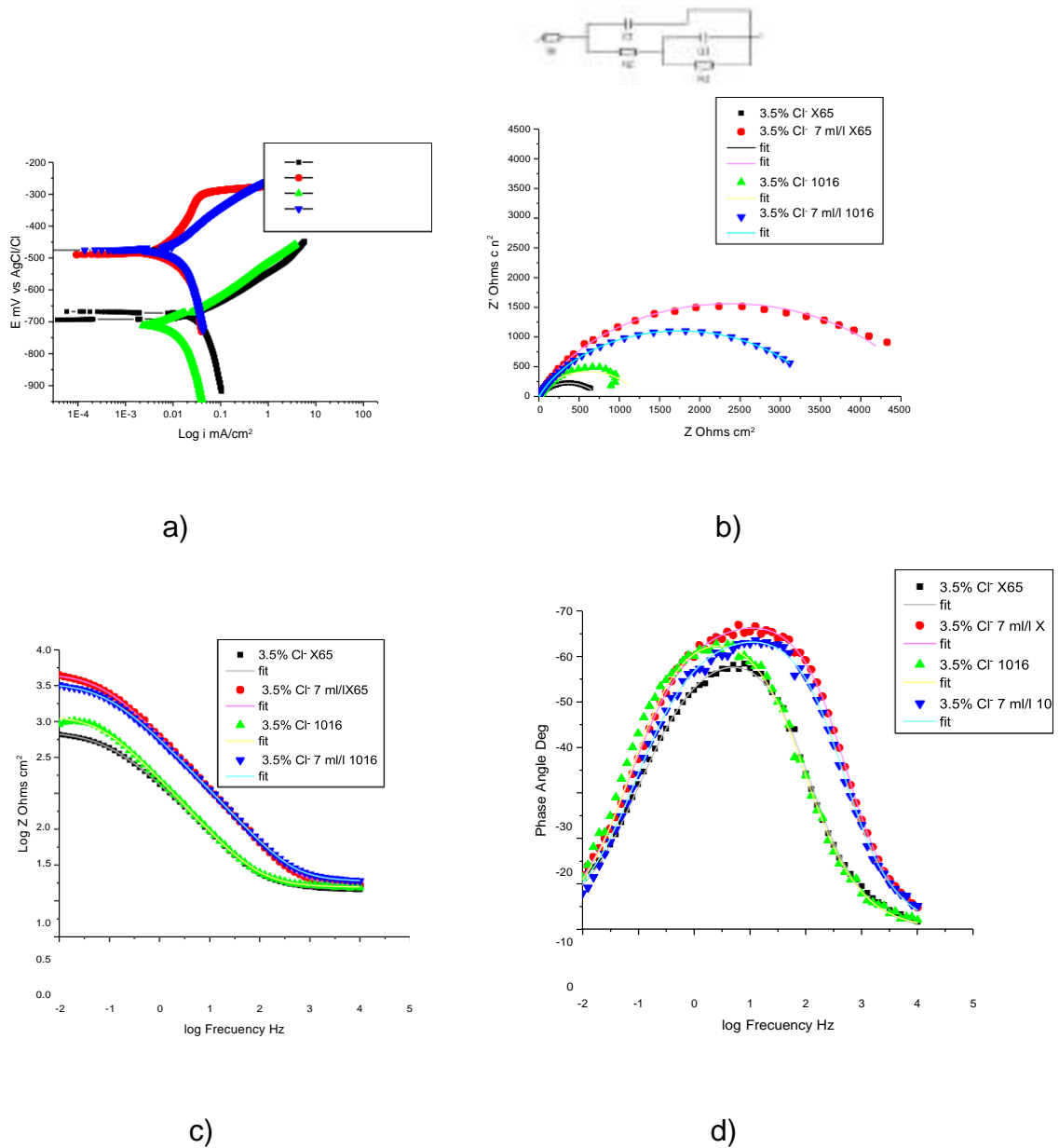


Figura 5. a) Comportamiento electroquímico de los aceros con las dosificaciones de inhibidor en 3.5% de Cloruros como NaCl. a) Curvas de polarización. b) Diagrama de Nyquist. c) Diagrama de Bode en Impedancia d) Diagrama de Bode en ángulo de fase.

Las figuras 5b, 5c y 5d muestran los resultados de EIS para la solución de cloruros al 3.5% en peso de cloruros. En el acero AISI 1016, se observa un incremento en el tamaño del semicírculo, indicando cierta acción de inhibición, pero estos son mucho más pequeños que los semicírculos presentados por el acero API 5L X65, quien también presenta un incremento del semicírculo por la acción del inhibidor. La tabla IV presenta los valores encontrados para los elementos del circuito eléctrico equivalente.

Tabla IV. Efecto del de Inhibidor en la solución 3.5% peso de Cl como NaCl en acero API 5L X65 y AISI 1016

Acero	Dosificación ml/l	R1 Ohm	C1 F	R2 Ohm	Q2 Fs ^(a-1)	a2 Ohm	R3
		cm ²		cm ²		cm ²	
X65	0	4.633	0.163x10 ⁻³	0.994	1.792 x10 ⁻⁶	0.664	739.9
X65	7.0	5.124	31.55x10 ⁻⁶	0.873	0.358x10 ⁻³	0.7175	4797
1016	0	4.919	11.41x10 ⁻⁶	0.67x10 ⁻⁹	1.502x10 ⁻³	0.7625	1221
1016	7.0	5.974	28.4x10 ⁻⁶	0.844	0.419x10 ⁻³	0.6968	3528

Para evaluar la eficiencia de inhibición se utilizó la ecuación 1, en dónde el porcentaje de eficiencia de inhibición %EI es función de la Resistencia a la Polarización con el inhibidor RP y la resistencia a la polarización sin el inhibidor RPo. En este caso se utilizaron las resistencias a la transferencia de carga R3.

$$\%EI = \left[\frac{RP - RPo}{RP} \right] \times 100 \quad (1)$$

La figura 6, muestra las eficiencias de inhibición obtenidas en los resultados previos [4] y en el presenta trabajo, mostrando que en el acero X65 los resultados más o menos son similares. En todo caso faltaría introducir los datos de los otros laboratorios participantes para obtener mejores datos estadísticos.

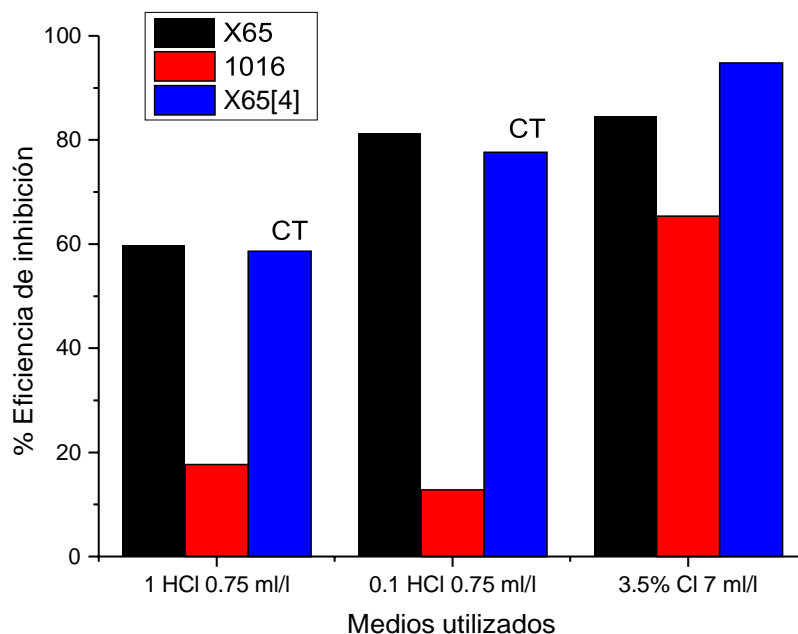


Figura 6. a) Eficiencia del inhibidor TRASAR TRAC102 en ambos aceros y la comparación con los resultados obtenidos en el trabajo previo[4] con EIS 100 puntos por década y frecuencias hasta 10^{-1} Hz. CT= Cara transversal.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación de la eficiencia del inhibidor TRASAR TRAC102 en acero API 5L X65 y en acero AISI 1016, y su comparación con un trabajo previo.

El acero AISI 1016 tiene una resistencia a la corrosión menor que el acero API 5L X65, tal vez por que tiene una distribución de fases más heterogénea que el acero API 5L X65.

El inhibidor funciona mejor en el acero API 5L X65 que en el acero AISI 1016,

Los resultados obtenidos son similares a los obtenidos en el trabajo previo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al ININ por el apoyo financiero otorgado y por el material utilizado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CA-103.

6. REFERENCIAS

- [1] S. S. Viswanathan. Recent Patents on Corrosion Science **2**, 6 (2010)
- [2] J. Beecher, C. Dinkel and S. Corwin Journal American Water Works Association, **51**, 1175 (1959)
- [3] M. Hayyan, S. A. Sameh, A. Hayyan, I. M. AlNashef. Int. J. Electrochem. Sci. **7**, 6941 (2012).
- [4] C. R. Arganis Juárez¹, J. C. Zenteno Suárez, M. A. Veloz Rodríguez, R. Orozco-Cruz, F.J. Rodríguez-Gómez, T. Pérez-López. Por publicarse. *Memorias en extenso del XXXVII Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica, Puebla, Pue, (2022).*

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PELÍCULAS HÍBRIDAS SOBRE LA CAPA DE ÓXIDO DE UNA BALA DE CAÑÓN DEL SIGLO XVIII

D. E. Arceo Gómez¹, J. Reyes Trujeque², A. Espinoza Vázquez³, R. Galván Martínez³,
R. Orozco Cruz^{3*}

¹Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA

²Centro de Investigación en Corrosión-Universidad Autónoma de Campeche, (CICORR-
UACAM)

³UV-CA-245. Ingeniería de Corrosión y Protección. Instituto de Ingeniería, Universidad
Veracruzana

E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

Los convertidores de óxido en presencia de humedad, oxígeno y radiación UV se degradan rápidamente, lo que provoca que los artefactos históricos base hierro sean nuevamente susceptibles al proceso de corrosión. Las propiedades de un convertidor de óxido pueden mejorarse con la nanotecnología, empleando el método de sol-gel. Para obtener una película con excelentes propiedades anticorrosivas, se desarrollaron dos películas de TEOS-MTMS y TEOS- PDMS dopadas extracto de *Mimosa tenuiflora* y una película a partir de un convertidor de óxido con nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con HDTMS, siendo estas películas aplicadas sobre una bala de cañón histórica. Estas películas fueron caracterizadas por Espectroscopía de Infrarrojo por Transformada de Fourier (FTIR) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Los resultados por IR mostraron bandas de absorción relacionadas al enlace Si-O-Si. Por último, por EIE se demostró buena capacidad protectora de las películas sobre la bala de cañón.

Palabras Clave: Bala de cañón, películas anticorrosivas, EIE, técnicas de caracterización.

1. INTRODUCCIÓN

El principal factor de la degradación en el patrimonio cultural metálico es el proceso de corrosión, ya que los artefactos históricos se encuentran sometidos a diversas condiciones ambientales o entornos como el suelo, atmósferas exteriores o interiores (museos, vitrinas), contaminantes perjudiciales para su preservación [1]. La mejor manera de minimizar la degradación del Patrimonio Cultural Metálico es a través de medidas de preservación [2].

Una de las medidas que se ha utilizado durante décadas es la aplicación de convertidores de óxido, que convierten a los óxidos de hierro en una capa más estable. Esta sustancia es un tratamiento mínimamente invasivo a diferencia de métodos convencionales de eliminación de óxido [3]. Sin embargo, la capa convertida es sensible al contacto con la humedad y el oxígeno provocando su ruptura, esto sin mencionar la radiación UV y los iones cloruro provenientes de una atmósfera marina. A pesar de esto, la nanotecnología está empezando a incursionar, involucrarse y parece ser muy prometedor para la preservación de los materiales metálicos históricos.

El proceso sol-gel es un método eficiente para producir películas con diferentes composiciones químicas en una variedad de sustratos. Se pueden obtener películas delgadas hidrófobas con gran estabilidad química, control de la oxidación y mayor resistencia a la corrosión en sustratos metálicos [4]. Además, el método sol-gel es una técnica respetuosa con el ambiente para la protección de superficies y ha demostrado su potencial para la sustitución de pretratamientos y revestimientos tóxicos que se han utilizado tradicionalmente para aumentar la resistencia a la corrosión [3].

En este trabajo se desarrollaron tres películas híbridas (convertidor de óxido-SiO₂) que se aplicaron sobre la capa de óxido de una bala de cañón. Las películas desarrolladas fueron: convertidor de óxido con nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con HDTMS, películas de TEOS-PDMS y TEOS-HDTMS ambas dopadas con extracto de *Mimosa tenuiflora*. La caracterización superficial de la capa de productos de corrosión de la bala de cañón se realizó utilizando Espectroscopía de Infrarrojo y Difracción de rayos X. Por su parte, las películas híbridas se caracterizaron por Espectroscopía de Infrarrojo y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE). Las técnicas empleadas para la caracterización de las películas fueron no destructivas y no invasivas para la protección del artefacto histórico.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación del extracto de *Mimosa tenuiflora* y convertidor de óxido con nanopartículas funcionalizadas con HDTMS

El convertidor de óxido se obtuvo de la extracción por maceración dinámica de la corteza del árbol *Mimosa tenuiflora*. Las condiciones del proceso de maceración fueron a 40 °C durante 72 h. Una vez obtenido el extracto se procedió a calentar en una estufa a 60 °C por 48 h hasta obtener partículas. Para obtener nanopartículas de SiO₂ de aproximadamente 150 nm, fueron sintetizadas por el método de Stober con algunas modificaciones [5]. En una solución de 25 ml de etanol que contiene 2.67 ml de TEOS (0.1 mol), 1.34 ml NH₄OH (0.1 mol) y 14.4 ml de agua desionizada fueron agitados vigorosamente. Después de 24 h, las partículas fueron precipitadas por centrifugación por 10 min a 9600 rpm. Las nanopartículas fueron lavadas con etanol-agua 1:1. El precipitado fue secado a 60 °C durante 4 h. Por último, las nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas con HDTMS se incorporaron a la formulación del convertidor de óxido al 1%.

2.2. Preparación de las películas de TEOS-PDMS y TEOS-HDTMS dopadas con extracto de *Mimosa tenuiflora*

El desarrollo de las películas de TEOS-PDMS y TEOS-HDTMS para obtener un sol, se utilizó la síntesis de Sakai *et al.*, (2012), con algunas modificaciones que consistió en mezclar 8 ml TEOS, 2.6 ml H₂O, 4.2 ml de etanol y se añadió 5 ml de los precursores PDMS y HDTMS en condiciones de agitación a 150 rpm durante 2 h [6]. Para dopar el sol creado de TEOS-PDMS y TEOS-HDTMS se añadieron 0.01 g de partículas de *Mimosa tenuiflora*.

2.3. Limpieza de la bala de cañón y aplicación de las películas anticorrosivas

La bala de cañón pertenece aproximadamente al siglo XVIII, proveniente de la fortaleza de San Juan de Ulúa (Veracruz, México). Esta bala de cañón ha sido expuesta durante años a condiciones atmosféricas desde su fabricación, y posteriormente, durante su uso se hundió en el

mar bajo condiciones de alto contenido de iones cloruro. Sin embargo, en 1990 fue rescatada y almacenada. Cabe mencionar que el diámetro de la bala es de 16 cm y sobre su superficie se encuentra formada una capa de productos de corrosión que tiene más de 200 años.

Antes de aplicar las películas sobre la capa de óxidos, se realizó una limpieza mecánica y retirando ligeramente la capa de productos de corrosión menos adherente de la superficie con un cepillo de cerdas finas. El polvo recuperado de productos de corrosión se empleó para realizar Difracción de Rayos X, y a través de estos resultados se demostró que era necesaria una limpieza mecánica y con agua desionizada. Posteriormente, la bala se seccionó en cuatro partes, donde en tres de las secciones se aplicó una película distinta por el método de aspersión y en la última sección se mantuvieron los productos de corrosión post-limpieza.

2.4. Caracterización de la capa de productos de corrosión y películas sobre la bala de cañón

2.4.1 *Difracción de Rayos X*

Para la identificación de las fases cristalinas de los productos de corrosión de la bala de cañón por Difracción de Rayos X (DRX) por el método de polvos, fue necesario retirar los productos de corrosión y triturarla mediante un mortero de ágata hasta obtener partículas finas. La técnica de DRX se llevó a cabo en un difractómetro D8 Advance (Bruker) con diseño Davinci, geometría θ - θ empleando radiación monocromática del tubo de Cu y un detector de Si Linxeye. Las condiciones de análisis fueron usando un monocromador de NiO 0.02, colimador de 0.1mm, tiempo de paso de 0.15s, incremento de 0.01 y un campo difraccional de 10-80°. La identificación de los difractogramas se realizó mediante el software DIFFRAC. EVA versión 3.1.

2.4.2 *FTIR*

El análisis mediante Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se realizó sobre la superficie de la capa de óxidos y películas sobre bala de cañón. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro FTIR Alpha Bruker que contaba con el software OPUS versión 7.2. Los espectros fueron registrados en modo de absorbancia en el rango de infrarrojo medio (500-4000 cm^{-1}) a 16 barridos por minuto y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.4.3 EIE

Para la evaluación por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se adaptó una celda de acrílico cuyo interior contaba con agar-3.5% NaCl, en la cual se colocaron un electrodo de grafito (contraelectrodo) y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Los tiempos de evaluación y exposición a la intemperie fueron de 0, 3, 7, 14, 21 y 28 días. Para estabilizar el sistema se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) durante 1200 s. Una vez alcanzada la estabilidad, se aplicó la técnica de EIE con los siguientes parámetros de medición: amplitud sinusoidal de 10 mV, con un intervalo de barrido de frecuencias de 10 kHz-1 mHz a partir del E_{corr} . La adquisición de los datos electroquímicos se realizó en un potenciostato Gamry Reference 600.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El análisis de la capa de productos de corrosión de la bala de cañón fue primordial para conocer la presencia de fases que contengan cloruros, debido a que es necesario eliminarlos para evitar posibles fallas de las películas híbridas hidrofóbicas después de aplicarlas. Para ello, se realizaron las técnicas de difracción de rayos X e infrarrojo para la identificación de la composición de la capa de productos de corrosión.

El análisis por DRX de la Figura 1 arrojó que la capa de productos de corrosión estuvo compuesta de lepidocrocita (γ -FeOOH), goethita (α -FeOOH), magnetita (Fe_3O_4) y akaganeita (β -FeOOH). Estas fases identificadas en DRX se han encontrado en aceros y fundiciones de hierro en condiciones de atmósferas marinas y rurales [7-10]. La presencia de akaganeita se forma en tiempos de exposición más largos, con una alta concentración de iones cloruros en un entorno como la atmósfera marina de la ciudad de Veracruz [9]. La presencia de iones cloruro aceleran la oxidación del hierro ya que interfieren en el establecimiento y mantenimiento de la capa pasiva sobre el hierro debido a su alta densidad de carga, capacidad para formar especies solubles y para penetrar en la capa de óxido [10].

El análisis de IR de la bala de cañón se presenta en la Figura 2 (izquierda), donde se identificaron bandas de absorción características de la lepidocrocita en 1020 cm^{-1} , mientras que las bandas asociadas a la goethita se encontraron en 795 y 864 cm^{-1} . Por su parte, la presencia de magnetita se encontró en 640 cm^{-1} . En el espectro se pueden apreciar dos señales en 1100 y 1257

cm^{-1} que corresponden a enlaces Si-O y S-O, respectivamente [11-12]. La presencia de esos enlaces se relaciona posiblemente al cuarzo y sulfatos provenientes del polvo o contaminantes atmosféricos. Por otro lado, las bandas de absorción que aparecen en 1455, 1620 y 3200 cm^{-1} asociados a las vibraciones de flexión del OH y H-O-H de las moléculas de agua absorbidas [13-14]. La banda de absorción en 3200 cm^{-1} puede ser asociada también al estiramiento OH en la estructura de los oxihidróxidos de hierro [14]. Finalmente, la presencia de akaganeita fue detectada alrededor de 864 cm^{-1} [9].

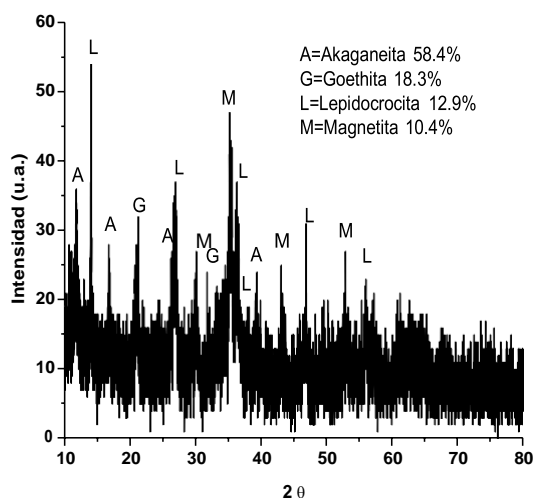


Figura 1. Difractograma de la capa de productos de corrosión de la bala de cañón.

El espectro de IR de la bala de cañón después de la limpieza mecánica y con agua (Figura 2, derecha), se obtuvieron las siguientes bandas de absorción: 540, 570, 800, 1017 y 2925 cm^{-1} . Las bandas en 540 y 570 cm^{-1} se asocian a enlaces Fe-O de la magnetita. Mientras que en 670 y 800 cm^{-1} son bandas de absorción característica de la goethita de enlaces Fe-O y Fe-OH, respectivamente. En 1017 cm^{-1} aparece una banda de absorción relacionada a la lepidocrocita [13, 14]. La banda que aparece en 2925 cm^{-1} se debe a la presencia de materia orgánica [15]. Cabe destacar que no se identificó la banda de absorción asociada a la akaganeita alrededor de los 860 cm^{-1} .

Por su parte, los resultados de IR de las películas híbridas hidrofóbicas sobre la bala de cañón se presentan en la Figura 3. En todas las películas se identificó una señal intensa en 1080 cm^{-1} atribuida a la vibración del estiramiento asimétrica Si-O-Si. En el espectro de la película de TEOS-HDTMS dopada se identificó otra banda de absorción relacionada a la vibración asimétrica Si-OH. La presencia de silanoles (Si-OH) indica una incompleta condensación o una

considerable cantidad que aún permanece en la superficie de la nanopartícula [16-18]. También, para película de TEOS-HDTMS dopada fue donde únicamente se detectaron señales de productos de corrosión, siendo la lepidocrocita la observada en 742 y 1020 cm^{-1} .

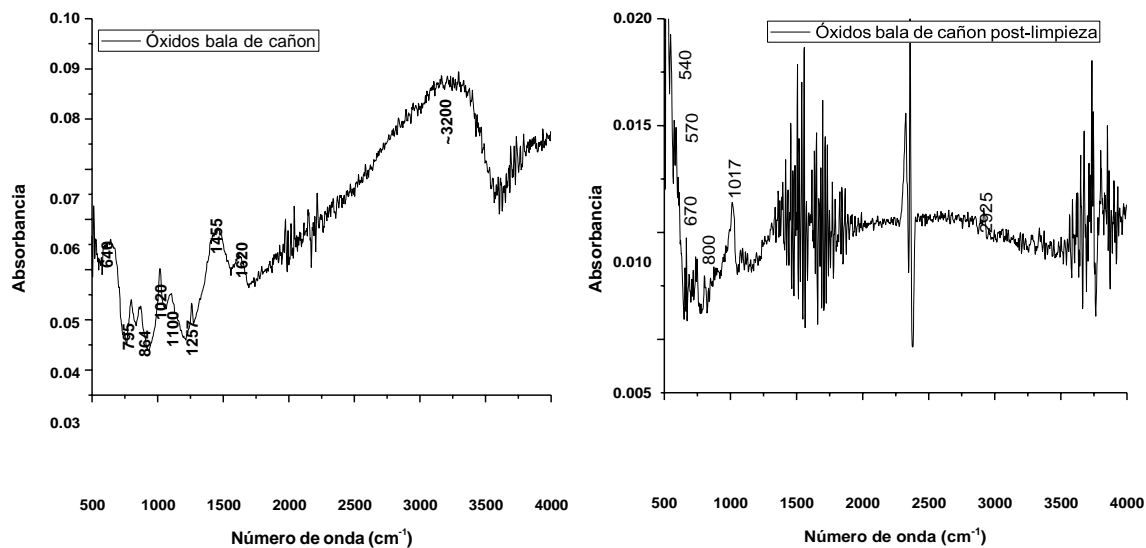


Figura 2. Espectros de infrarrojo de la capa de óxidos con akaganeita (izquierda) y óxidos con limpieza superficial (derecha) de la bala de cañón.

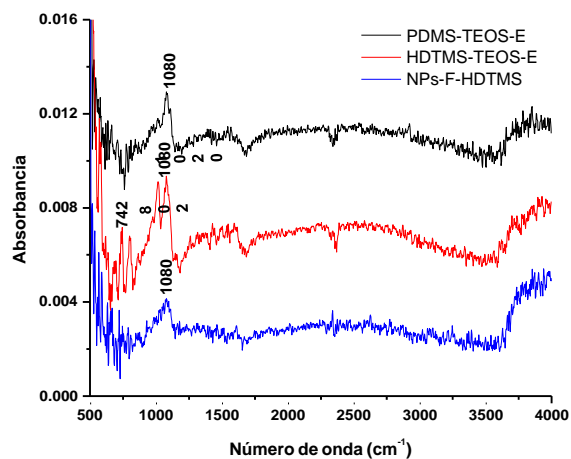


Figura 3. Espectros de infrarrojo de la capa de óxidos con las películas anticorrosivas.

Los resultados de EIE de la capa de productos de corrosión y tratamientos aplicados sobre la bala de cañón se describirán a continuación. En los diagramas de Nyquist de la capa de productos de corrosión de la bala de cañón (Figura 4), se observa un proceso de transferencia de carga. Los valores de impedancia fueron similares durante 28 días de exposición a la atmósfera de la ciudad de Boca del Río Veracruz. Sin embargo, en el día 14 se obtuvo la mayor Z_{real} , debido posiblemente a que la zona evaluada presentaba una mayor protección.

En los Diagramas de Nyquist de convertidor de óxido con HSNPs-HDTMS sobre la capa de productos de corrosión de la bala de cañón (Figura 5), se puede observar semicírculos casi

perfectos, esto es consecuencia de la rugosidad de la superficie [19]. El proceso de conversión del convertidor de óxido o sistema I empieza actuar después de 3 días de exposición ($>140,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$), teniendo una máxima protección al día 7 ($\sim 420,000 \Omega \cdot \text{cm}^2$). Con los días transcurridos hasta los 28 días de evaluación la protección de la película del convertidor de óxido con HSNPs-HDTMS sigue presente sobre la superficie de la capa de productos de corrosión.

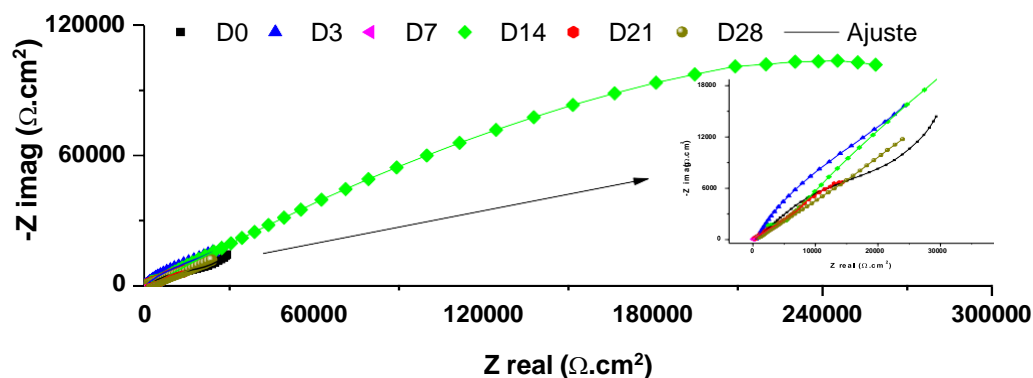


Figura 4. Diagramas de Nyquist de la capa de óxido de la bala de cañón.

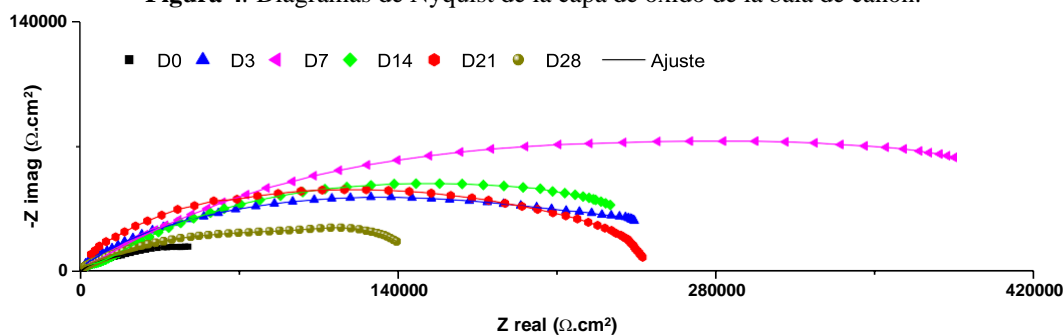


Figura 5. Diagramas de Nyquist de la película de convertidor de óxido-HSNPs-HDTMS sobre la capa de óxido de la bala de cañón.

Los diagramas de Nyquist de las películas de TEOS-PDMS y TEOS-HDTMS dopada con extracto de *Mimosa tenuiflora* se presentan en las Figuras 6 y 7. En ambas películas se exhiben semicírculos característicos de un proceso de transferencia de carga, además de un aumento en los valores de impedancia, siendo mayores a $1 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$, siendo un orden de magnitud mayor a la capa de óxido y el convertidor de óxido con HSNPs-HDTMS sobre la bala de cañón. La película de TEOS-HDTMS fue la que obtuvo una mayor capacidad protectora con un valor de aproximadamente $9 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Los valores difieren ya que durante el análisis se escogía una zona diferente donde se encontraba la película sobre la bala de cañón, debido a que se usó una celda gelificada obteniendo un análisis puntual de acuerdo a los tiempos de exposición establecidos. A pesar de eso, la capacidad protectora de las películas se mantuvo casi intacta durante los 28 días

de exposición a la atmósfera. Por lo tanto, las tres películas aplicadas sobre la capa de productos de corrosión de la bala de cañón, le otorgan excelentes propiedades de barrera durante los 28 días de evaluación ante la agresividad de la atmósfera de la ciudad de Boca del Río, Veracruz. El orden de mayor a menor protección de las tres películas aplicadas a la capa de óxido de la bala de cañón es la siguiente: TEOS-HDTMS dopada > TEOS-PDMS dopada > convertidor de óxido con HSNPs-HDTMS.

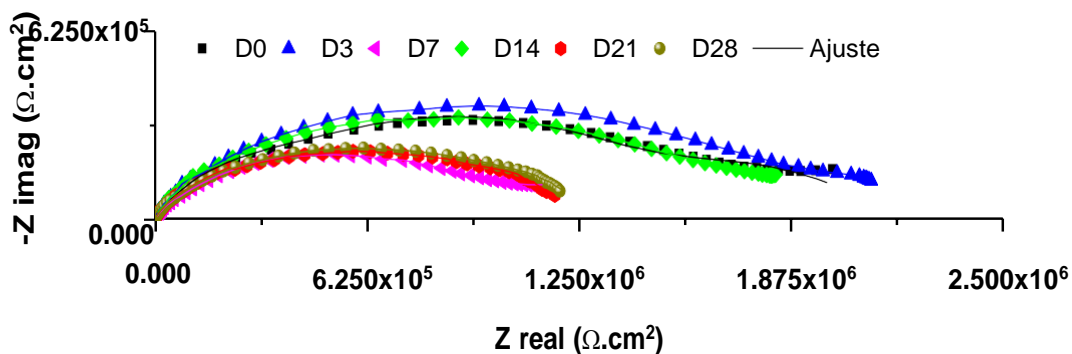


Figura 6. Diagramas de Nyquist de la película de TEOS-PDMS con extracto de *Mimosa tenuiflora* sobre la capa de óxido de la bala de cañón.

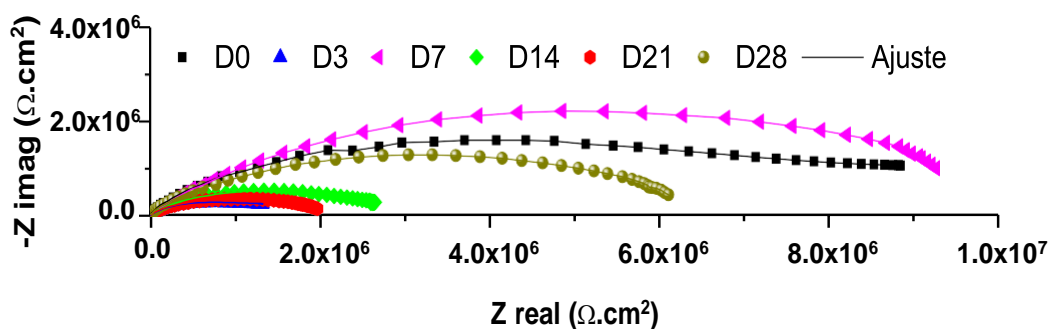


Figura 7. Diagramas de Nyquist de la película de TEOS-HDTMS con extracto de *Mimosa tenuiflora* sobre la capa de óxido de la bala de cañón.

4 CONCLUSIONES

El análisis por DRX e IR demostraron que la capa de óxido de la bala de cañón está compuesta por goethita, lepidocrocita, magnetita y akaganeita. Después de la limpieza superficial la presencia de akaganeita ya no se identificó con IR. En todas las películas híbridas de anticorrosivas se identificó una señal intensa en 1080 cm^{-1} atribuida al enlace Si-O-Si. El análisis por EIE, mostró que las películas sobre la bala de cañón tuvieron excelentes propiedades protectoras después de 28 días de exposición a la atmósfera, siendo la capa de óxido la que

presentó los valores de impedancia más bajos. Por lo tanto, el orden de mayor a menor protección fue la siguiente: TEOS-HDTMS dopada>TEOS-PDMS dopada>Convertidor de óxido con HSNPs-HDTMS.

5 AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural, LANCIC-CICORR de la Universidad Autónoma de Campeche por el uso de los equipos de caracterización de materiales (Proyecto CONACYT-LANCIC LN314886). Por último, se reconoce al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, donde se permitió realizar el análisis electroquímico.

6 REFERENCIAS

- [1] E. Cano, D. LaFuente and D. M. Bastidas. *J. Electrochem. Soc.*, **14 (3)**, 381 (2010).
- [2] B. Díaz, R. Figueroa, X. Novoa, C. Pérez and A. Pintos. *Electrochim Acta.*, 342, 136096 (2020).
- [3] E. Kiele, J. Lukseniene, A. Griguceviene, A. Selskis, J. Senvaitiene, R. Ramanauskas and A. Kareiva. *J. Cult. Her.*, **15 (3)**, 242 (2014).
- [4] E. Kiele, J. Senvaitiene, A. Griguceviene, R. Ramanauskas, R. Raudonis and A. Kareiva. *Microchem J.*, **124**, 623 (2014).
- [5] N. Sahiner, S. Sagbas and N. Akta. *Micropor. Mesopor. Mate.*, **226**, 316 (2016).
- [6] R. Sakai, F.D. Da Cruz, H. G. De Melo, A. Benedetti, C. Santilli and P. Suegama *Prog. Org. Coat.*, **74 (2)**, 288 (2012).
- [7] M. Fonseca, I.N. Bastos, A. Caytuero and E. Saitovitch. *Corr. Sci.*, **49 (4)**, 1949 (2007).
- [8] P. Dillman, F. Mazaudier and S. Hœrlé. *Corr. Sci.*, **46 (6)**, 1401 (2004).
- [9] M. Hernández, M. Hernández-Escampa, C. Abreu, J. Uruchurtu, M. Bethencourt and A. Covelo. *Archaeometry.*, **58 (4)**, 610 (2016).
- [10] L. Selwyn, P. Sirois, V. Argyropoulos. *Stud. Conservv.*, **44 (4)**, 217 (1999).
- [11] C. Mahner, M. Lechner, E. Nordmeier. *Carbohydr. Res.*, **331 (4)**, 203 (2001).
- [12] N. Cannane, M. Rajendran, R. Selvaraju. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **110**, 46 (2013).

- [13] J. Song, S. Jia, B. Yu, S. Wu and X. Han. *J. Hazard. Mat.*, **294**, 70 (2015).
- [14] L. Haji, A. Boukir, J. Assouik, H. Lakhari, A. Kerbal, P. Doumenq and M. De Carvalho. *Spectrochim. Acta A Mol. Biomol. Spectrosc.*, **136**, 1038 (2015).
- [15] I. Karimzadeh, H. Dizaji, and M. Aghazadeh. *J. Magn. Magn.Mater.*, **416**, 81 (2016).
- [16] H. Aguilar, J. Serra, P. González and B. León. *J. Non-Cryst. Solids.*, **355**, 475 (2009).
- [17] V. Ganbavle, S. Latthe, S. Mahadik and A. Rao. *Surf. Coat. Tech.*, **205 (23-24)**, 5338 (2011).
- [18] S. He and X. Chen. *J. Non-Cryst. Solids.*, **463**, 6 (2017).
- [19] M. Yadav, D. Behere and U. Sharma. *Arab. J. Chem.*, **9**, 1487 (2016).

VALIDACIÓN DE UN MODELO DE CORROSIÓN GALVÁNICA. UN ESTUDIO DE LA DISTRIBUCIÓN ESPACIO-TEMPORAL DEL POTENCIAL ELÉCTRICO Y DEL PH

A. Ruiz-García, A. Ortiz, J. Genescá, R. Montoya*

Facultad de Química, Unidad de Investigación y Tecnología Aplicadas, Universidad Nacional Autónoma de México, Apodaca, 66629, Nuevo León, México.

E-mail: rmontoyal@unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se implementaron dos metodologías experimentales que aprovechan la tecnología de los electrolitos poliméricos gelificados para estudiar la corrosión galvánica en presencia de aleaciones de aluminio. Se investigó la distribución del potencial eléctrico y los cambios en el pH en un sistema galvánico acero al carbono/aleación de aluminio 7075 bajo inmersión completa en 0.06 M de NaCl. Para la obtención de la distribución del potencial, se utilizaron electrolitos gelificados con agar en conjunto con una celda electroquímica miniaturizada, en tanto que para la medición del pH se empleó un medidor capaz de cuantificar pequeños volúmenes de gel. Los datos obtenidos se utilizaron para validar un modelo de corriente terciaria el cual fue resuelto mediante el método de los elementos finitos (MEF). Las distribuciones medidas experimentalmente muestran la misma tendencia que las predicciones numéricas.

1601

Palabras Clave: corrosión galvánica, aleación de aluminio, geles poliméricos, celda electroquímica miniaturizada.

1. INTRODUCCIÓN

Disminuir la dependencia de los combustibles fósiles se ha vuelto una actividad clave en el combate contra la crisis climática. Atender este desafío, requiere la disminución de las emisiones de los gases de efecto invernadero (GEI) cuya principal consecuencia es el calentamiento global. El dióxido de carbono (CO_2) es uno de los principales responsables de este fenómeno y de acuerdo con estudios recientes la industria del transporte representa la principal fuente emisora [1]. Esto ha generado estrictas normas en materia de emisiones nocivas, las cuales demandan vehículos con un mayor rendimiento energético lo que eventualmente se traduce en una reducción en la emisión de contaminantes. Dentro de las nuevas tecnologías que aplica la industria del transporte para cumplir con los programas de ahorro de combustible se encuentra el aligeramiento. Este concepto se relaciona con la construcción de estructuras menos pesadas como una forma de lograr una mejor eficiencia de combustible y manejo. Una reducción del 10% del peso del vehículo aumenta la eficiencia de combustible en un rango de 6 a 8% [2, 3]. Esta reducción se logra principalmente con la utilización de aceros de alta resistencia o de aleaciones ligeras donde destacan de manera promisorias las de aluminio y magnesio. La unión de estos materiales disímiles en un mismo diseño ha presentado un reto para los fabricantes de automóviles al promover la corrosión galvánica, fenómeno que acontece cuando dos materiales que tienen diferentes potenciales de corrosión se combinan en presencia de humedad [4].

Muchos de los retos de la investigación sobre la corrosión son demasiado complejos para ser abordados por un único enfoque. En este escenario, el análisis computacional de la corrosión es cada vez más relevante, no como una herramienta aislada, sino en sinergia con las técnicas experimentales electroquímicas. Ante esto, adquieren importancia las técnicas localizadas, las cuales se han utilizado en los últimos años para corroborar las predicciones numéricas. Los cálculos que se han validado experimentalmente con mayor frecuencia en el campo de la corrosión galvánica del aluminio y sus aleaciones se encuentran las distribuciones de potencial, densidad de corriente y concentración transitoria de iones (pH). La sonda Kelvin de barrido (SKP, por sus siglas en inglés) se ha empleado para validar el gradiente de potencial superficial resultante de la corrosión galvánica bajo condiciones atmosféricas [5]. Asimismo, en trabajos recientes [6], la distribución de la densidad de corriente calculada sobre un par galvánico bajo condiciones de inmersión fue validada con la técnica del electrodo vibratorio de barrido (SVET, por sus siglas en inglés). Por otra parte, los resultados de una simulación numérica del cambio del

pH sobre la superficie de un arreglo galvánico pueden comprobarse con la técnica del electrodo selectivo de iones de barrido (SIET, por sus siglas en inglés) [7]. Pese a la tan valiosa información que aportan para la comprensión mecanística de los procesos de corrosión a nivel local, el empleo de estas técnicas avanzadas está supeditado, principalmente por el reto que implica el manejo de disoluciones líquidas a escala reducida, sin dejar de lado la complejidad en la aplicación de las técnicas y el elevado costo de los equipos. Además, estas técnicas presentan algunas limitantes operativas, por ejemplo, el SVET trabaja en condiciones de inmersión total y presenta problemas de resolución con electrolitos concentrados, mientras que los elementos que integran el SIET resultan frágiles y quebradizos [8].

Como una innovadora metodología ante los desafíos y obstáculos anteriores surgen los electrolitos gelificados, entre los cuales destacan los geles de agar que han sobresalido tecnológicamente en el estudio de fenómenos electroquímicos y de corrosión al presentarse como un procedimiento que además de económico, es fiable y preciso [9,10]. Recientemente, esta tecnología ha sido empleada para validar modelos transitorios de corrosión galvánica [11, 12]. En este sentido, esta investigación busca proporcionar evidencia tanto numérica como experimental sobre sistemas galvánicos transitorios, al proponer dos nuevos métodos de bajo costo para la obtención de la distribución del potencial eléctrico y del pH.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Diseño experimental

2.1.1. Celda electroquímica

La construcción de la celda galvánica la componen un cátodo de acero con bajo contenido de carbono (AISI SAE 1018) en contacto con ánodo de una aleación de aluminio con zinc (AA7075) y un gel que se posiciona sobre el sistema. La composición química de la aleación de aluminio se obtuvo mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y los resultados se despliegan en la Tabla I.

Tabla I. Composición química de la aleación de aluminio 7075-T6.

Elemento identificado	Al	Zn	Mg	Cu	Si	Fe	Cr	Mn
%	87.83	6.67	2.89	0.91	0.89	0.35	0.33	0.13

En lo que respecta al gel, se trata de un electrolito polimérico sólido el cual consiste fundamentalmente en una sal disuelta en una matriz polimérica que forma la solución sólida conductora de iones. Para la síntesis de dicho gel se partió de una solución 0.06 M NaCl la cual fue gelificada por medio de la acción del agar (PanReac AppliChem®). La concentración empleada de este agente solidificante fue del 1.5% m/v. La formulación del gel se lleva a cabo mediante la dispersión del agar el polvo en la solución salina, seguido del calentamiento (por encima de los 90 °C) y agitación de la mezcla por alrededor de 15 minutos. Posteriormente, se ajusta pH de la mezcla a un valor neutro mediante la incorporación de NaOH y se vierte en un molde para formar películas de 4 mm. Finalmente, se deja enfriar hasta formar un gel de consistencia sólida el cual se corta en secciones de 8 cm de longitud.

2.1.2. *Medición de la distribución del potencial y pH en el sistema galvánico.*

1604

La distribución del potencial en el par galvánico se obtuvo con la utilización de una celda miniaturizada (EC MiniCell Ibendorf & Co. GmbH) la cual se conectó a un potencióstato Bio-Logic SP-300 utilizando un arreglo convencional de 3 electrodos, un alambre de platino como electrodo auxiliar, un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) y como electrodos de trabajo las diferentes aleaciones metálicas empleadas en el arreglo galvánico. Dicha celda, en términos generales cuenta con un cuerpo de acrílico que contiene al electrolito (en este caso una solución 0.06 M NaCl) y una particular punta fina cuyo orificio de medición es de alrededor de 0.50 mm². Una vez realizadas las conexiones eléctricas pertinentes entre los electrodos, se coloca la sección de gel sobre el par galvánico (4 cm de longitud del gel para cada material), se deja polarizar el sistema por alrededor de 5 min. Seguido de esto se perfora gel (X₁-X₅), y es precisamente en estos orificios donde se introduce la punta de la minicelda y se realizan las mediciones a distancias regularmente espaciadas en ambos electrodos iniciando por la aleación de aluminio. El orden de medición fue X₁, X₅, X₂, X₄, X₃, donde X₁ se

sitúa cerca de la unión metálica y X_5 se encuentra en el extremo del material. En cada punto se utilizó la técnica electroquímica del potencial a circuito abierto (OCP) por 120 s para observar la evolución del potencial del sistema durante el proceso de corrosión galvánica. En la Figura 1 se despliega el diagrama con la metodología experimental de medición.

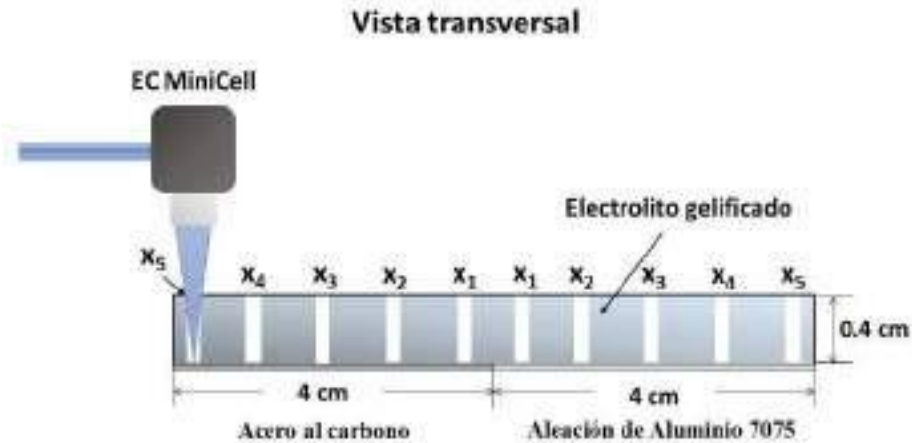


Figura 1. Esquema experimental para la obtención de la distribución del potencial.

Los electrolitos gelificados con agar dopados con indicadores de pH han demostrado buen desempeño al momento de cuantificar frentes ácidos [11] y básicos [12] en sistemas galvánicos. Sin embargo, utilizar indicadores de pH limita la detección de diferentes valores de pH en el electrolito ya que los experimentos están supeditados a los rangos de transición visual de dicha sustancia química. Bajo este contexto, se propone desarrollar un método que aproveche la tecnología de los geles y un medidor de pH capaz de cuantificar pequeños volúmenes de gel. Para esto, el sistema galvánico y los geles que se emplearon fueron los mismos que para el caso de la distribución del potencial. De manera análoga al método planteado anteriormente, se activa el sistema y se permite la evolución del proceso corrosivo por una hora (Figura 2a), posteriormente se retira el gel del par galvánico y se coloca sobre una superficie inerte (Figura 2b), enseguida se realizan perforaciones en el gel (X_1 - X_9) sobre la cara del gel que estuvo en contacto con la superficie del sistema galvánico. Los orificios se efectuaron a distancias espaciadas con un orden de extracción X_1 , X_9 , X_2 , X_8 , X_3 , X_7 , X_4 , X_6 , X_5 . Donde X_1 y X_9 son respectivamente el punto más cercano y el más lejano a la unión metálica. Es importante mencionar que a medida que se sustraía el volumen de gel, se registraba su pH.

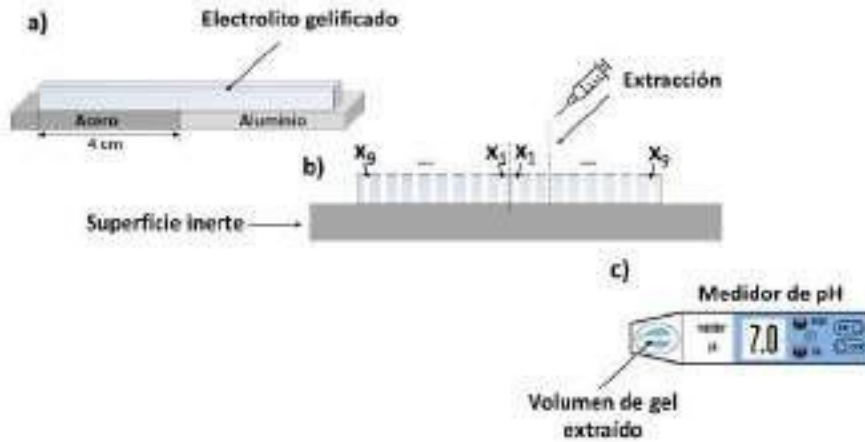


Figura 2. Esquema experimental para la medición del pH en el sistema galvánico.

2.2. Planteamiento del modelo matemático

Se ha empleado el programa comercial COMSOL Multiphysics (versión 6.0) el cual trabaja con el MEF para implementar un modelo de corriente terciaria el cual nos permite calcular las distribuciones de potencial, corriente y concentración en celdas electroquímicas. Esta clase de modelos obedecen el principio fundamental de la conservación de la masa, que se puede describir a través de las ecuaciones Nernst-Planck (Ecuación 1). Para un análisis transitorio que no considera convección (movimiento del electrolito) y bajo el supuesto de una solución diluida la conservación de la masa en forma diferencial relaciona la tasa de cambio de la concentración de la especie i (C_i) con el flujo total de una especie disuelta (N_i) y con las reacciones químicas homogéneas (R_i). Cabe mencionar que N_i considera el transporte de masa por difusión y migración. Los parámetros D_i , z_i y u_i para la especie i son, respectivamente, el coeficiente de difusión (m^2/s), número de carga, y la movilidad de la especie ($m^2/V s$).

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = D_i \nabla^2 C_i + z_i u_i F \nabla(C_i \nabla \phi) + R_i \quad (1)$$

El término de migración dentro de las ecuaciones de Nernst-Planck introduce el potencial eléctrico (ϕ) como una variable desconocida y por lo regular para su solución numérica se busca

realizar simplificaciones, siendo la suposición de la electroneutralidad (Ecuación 2) la utilizada en este trabajo.

$$\sum_{i=1}^n z_i C_i = 0 \quad (2)$$

El macromodelo bidimensional considera una capa estática de electrolito (Ω), donde se resuelven las Ecuaciones 1 y 2. Se trata de un sistema rectangular ($\delta=0.4$ cm), donde los electrodos se alinean en la base ($L_c= L_a= 4$ cm). Sobre la superficie del acero (Γ_1) al carbono se considera la reacción de reducción del oxígeno en medio neutro, mientras que sobre la aleación de aluminio 7075 (Γ_2) se considera la oxidación del metal. Γ_3, Γ_4 y Γ_5 , representan los bordes del sistema por donde entra oxígeno, en los cuales se fijó un valor de 0.258 mol/m^3 . Los detalles geométricos y las condiciones de frontera se sintetizan en la Figura 3. Asimismo, se incorporaron seis reacciones homogéneas que involucran a las 11 especies químicas participantes en el proceso de corrosión galvánica. Entre estas reacciones se encuentran la hidrólisis del catión metálico (Al^{3+}), la autoionización del agua y la formación de hidroxocomplejos de aluminio. Los parámetros de alimentación del modelo, así como las reacciones químicas puede consultarse a detalle en [11].

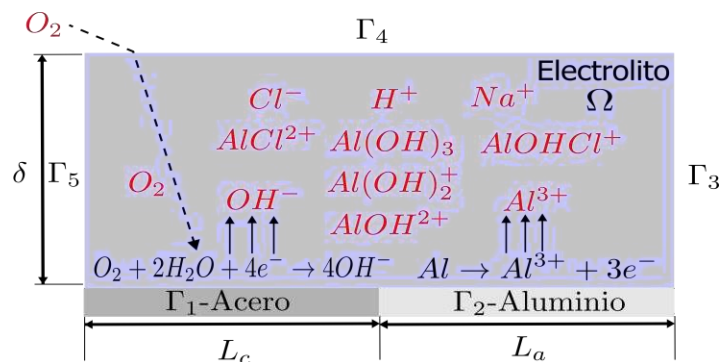


Figura 3. Diagrama del sistema galvánico.

Para las fronteras activas (Γ_1 y Γ_2) se utilizaron condiciones de frontera tipo flux, las cuales están intrínsecamente relacionadas con la densidad de corriente. Para el caso de la superficie anódica se utilizó la cinética de Butler-Volmer, mientras que para el caso del cátodo se empleó la

cinética Butler– Volmer dependiente de la concentración. El desglose de dichas condiciones se también puede consultarse en la referencia [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

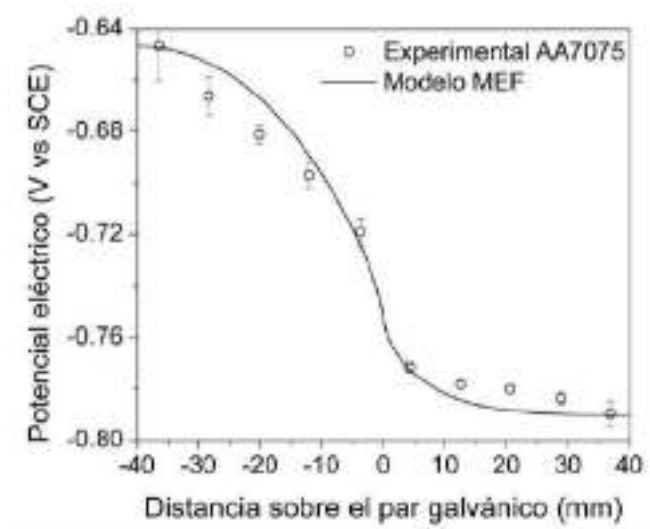


Figura 4. Comparación entre la distribución de potencial (en función de la distancia) medida contra la calculada.

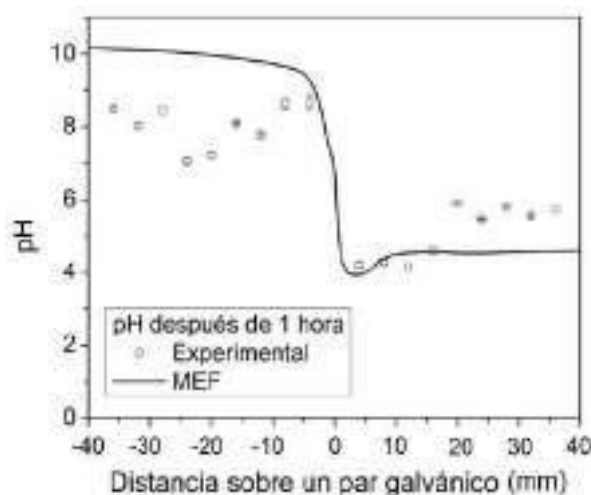


Figura 5. Comparación entre la distribución del pH (en función de la distancia) medida contra la calculada.

Las Figuras 4 y 5 muestran respectivamente la comparación de los perfiles de distribución de potencial y pH entre el modelo numérico y los experimentos sobre la superficie del par galvánico AA7075/Acero sujeto a inmersión en un electrolito gelificado de 4 mm de espesor. Cabe señalar que de -40 mm a 0 mm se ubica el acero al carbono, en 0 mm la unión metálica y

por último de 0 mm a 40 mm se localiza la superficie de la aleación de aluminio. Podemos apreciar en a Figura 4 un buen ajuste entre el modelo y los datos experimentales, en ambos casos la variación del potencial a través de los electrodos es pequeña, pero tanto ánodo como cátodo están fuertemente polarizados, por lo tanto, los potenciales de los electrodos están relativamente lejos de su potencial de corrosión (-0.54 V vs SCE—Acero y -0.78 V vs SCE—AA7075). En cuanto a la distribución del pH (ver Figura 5) se puede apreciar la influencia que tienen las reacciones electroquímicas y las químicas en el pH. La reacción de reducción del oxígeno alcaliniza el medio, mientras que la disolución de la aleación de aluminio y su subsecuente proceso de hidrólisis acidifican el gel. La mejor correlación entre la simulación numérica y los resultados experimentales se obtuvieron muy cerca de la unión galvánica del lado anódico después de 3600 s del proceso corrosivo.

4. CONCLUSIONES

Con los métodos experimentales planteados, se logró medir la distribución de potencial y pH sobre la superficie del par galvánico AA7075/Acero empleando electrolitos en gelificados con agar. Asimismo, fue posible cuantificar experimentalmente y calcular numéricamente las distribuciones de potencial y pH en los sistemas galvánicos aluminio-acero bajo la influencia de un electrolito milimétrico utilizando el MEF.

1609

5. AGRADECIMIENTOS

El programa UNAM-DGAPA-PAPIIT-TA101521 ha financiado este trabajo. Los autores agradecen las facilidades brindadas por los laboratorios de PUNTA-UNAM, especialmente al Grupo de Electroquímica y Corrosión Computacional (GRECCO). A. Ruiz-García y A. Ortiz externan su gratitud al CONACYT por el apoyo de la beca de posgrado de nivel doctorado.

6. REFERENCIAS

[1] S. Nalley and A. LaRose, *Annual Energy Outlook 2021*, United States Energy Information Administration: Washington DC, (2021).

- [2] A. Mascarin, T. Hannibal, A. Raghunathan, Z. Ivanic and J. Francfort, *Vehicle Lightweighting: 40% and 45% Weight Savings Analysis: Technical Cost Modeling for Vehicle Lightweighting*. Idaho National Laboratory: INL/EXT-1433863, (2015).
- [3] L. W. Cheah, *Cars On A Diet: The Material And Energy Impacts Of Passenger Vehicle Weight Reduction In The US*. Pg. 32, PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, (2010).
- [4] M. Pouranvari, *Mater. Sci. Technol.*, **33**, 1705 (2017).
- [5] D. Mizuno, Y. Shi and R. Kelly, In Proceedings of the COMSOL Conference in Boston, MA, (2011).
- [6] U.-E. Charles-Granville, R. S. Marshall, C. V. Moraes, C. F. Glover, J. R. Scully and R. G. Kelly, *J. Electrochem. Soc.*, **169**, 031502 (2022).
- [7] D. Snihirova, D. Höche, S. Lamaka, Z. Mir, T. Hack and M.L. Zheludkevich, *Corros. Sci.*, **157**, 70 (2019).
- [8] N. Jadhav and V. J. Gelling, *J. Electrochem. Soc.*, **166**, C3461 (2019).
- [9] A. Heyn, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.*, **882**, 012010 (2020).
- [10] E. Cano, A. Crespo, D. Lafuente, and B. Ramirez Barat, *Electrochem. Commun.*, **41**, 16 (2014).
- [11] R. Montoya, A. G. Ruiz-García, A. Ortiz-Ozuna, B. Ramírez-Barat and J. Genesca, *Mater. Corros.*, **72**, 1259 (2021).
- [12] A. Ortiz-Ozuna, F. Godínez, B. Ramírez-Barat, M. García-Alonso, M. Escudero, S. Fajardo, J. Genesca and R. Montoya, *Corros. Sci.*, **178**, 109061 (2021).

EVALUACIÓN DE LA ACTIVIDAD INHIBITORIA DE CORROSIÓN DEL EXTRACTO METANÓLICO DE CURCUMA LONGA Y CURCUMINOIDES EN ACERO 1018 INMERSO EN DISTINTOS MEDIOS CON SULFATOS

G. Chávez Díaz¹, J. Uruchurtu Chavarín^{1*}, E. C. Menchaca Campos¹, M. G. Valladares Cisneros²

¹Universidad Autónoma del estado de Morelos, Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Av. Universidad 1009, Cuernavaca, Mor, C.P. 60010, México.

²Universidad Autónoma del estado de Morelos, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Av. Universidad 1009, Cuernavaca, Mor, C.P. 60010, México.

E-mail: juch25@uaem.mx

RESUMEN

Se evaluó el extracto metanólico de cúrcuma longa considerado IMCL y el concentrado de sus compuestos mayoritarios llamados curcuminoides como inhibidores de la corrosión del acero 1018 en tres soluciones electrolíticas con diferentes pH con presencia de iones sulfatos. La evaluación electroquímica se realizó a través de la técnica de curvas de polarización potenciodinámicas, con lo cual se obtuvieron las eficiencias de inhibición de ambas sustancias. Las mayores eficiencias de inhibición se obtuvieron el sistema con un pH neutro, siendo 79% y 74% las mayores eficiencias obtenidas en por cada inhibidor en este trabajo.

1611

Palabras Clave: Inhibidor, Sulfatos, Curcumina, Curcuminoides.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de la corrosión comienza cuando los iones agresivos atacan un sitio local en la superficie del metal. Al tener una alta concentración de iones agresivos existe un mayor ataque, la corrosión se propaga gradualmente y oxida los sitios adyacentes en la superficie del metal [1], causando así el deterioro gradual del metal el cual tiene consecuencias como la pérdida de materia prima, fallos en maquinaria, ruptura de estructuras en construcciones, tuberías de transporte de combustible provocando grandes derrames de combustible lo cual produce contaminación y en casos extremos la pérdida de vidas humanas [2].

En las últimas décadas buscando mejorar la protección en contra de la corrosión de los metales en diversos medios agresivos, ya que materiales metálicos tienen un amplio campo de aplicación y utilidad, sin embargo, la corrosión de los metales ocurre de manera instantánea, ya que los materiales metálicos tienden a adoptar su forma más estable que es en forma de óxidos, con algunas excepciones como el oro y el platino [3].

La protección contra la corrosión consiste en prevenir o disminuir el efecto de la corrosión [4], esto se puede llevar a cabo de diversas formas algunas de ellas: pinturas y recubrimientos, protección catódica o bien utilizando inhibidores de la corrosión, todos estos métodos nos permiten disminuir la velocidad de corrosión [5].

El uso de inhibidores de la corrosión, que son sustancias que se emplean en pequeñas cantidades y nos permiten aletargar el proceso de la corrosión, se emplean compuestos orgánicos y sintéticos que si bien son eficaces en el proceso de mitigación de la corrosión resultan ser muy contaminantes o recalcitrantes, con el paso de los años el uso de los inhibidores se ha visto afectada, ya que los compuestos usados resultan tener grandes repercusiones en el medio en que se emplean e incluso llegan a ser muy tóxicos para la flora y fauna que los rodea, ya que es por ello que se busca disminuir el uso de tipo de materiales, siendo una alternativa para ello es el uso de compuestos naturales llamados “inhibidores naturales” o “inhibidores verdes”, lo cuales ya han mostrado tener grandes eficiencias de inhibición, esto en diversos medios agresivos en presencia de diversos iones como los son los cloruros [6] [7] [8].

Es por ello por lo que el objetivo de estudio en este documento es evaluar la actividad inhibitoria de la corrosión del extracto orgánico de *Cúrcuma longa* así como de los compuestos mayoritarios llamados curcuminoides para el acero 1018, en diferentes sistemas con la presencia de iones sulfatos a través de la técnica de curvas de polarización.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Material metálico

El acero AISI 1018 es el material de estudio, el cual tiene una composición en peso de 0.15-0.20 % de C, 0.040 % máx P, 0.050% máx S, 0.60-0.90% Mn.

2.2. Obtención de inhibidores

2.2.1. *Inhibidor Metanólico de Cúrcuma longa (IMCL)*

El polvo de Cúrcuma longa (C. longa) fue previamente puesto a reflujo con hexano para extraer los compuestos con menor polaridad de la planta, posteriormente fue sometido a reflujo nuevamente con 500 ml de metanol durante 6 h a 70 °C. A la solución obtenida del reflujo se le quitó el exceso de solvente con ayuda de un rotavapor. Obteniéndose finalmente un residuo sólido el cual se nombró “inhibidor metanólico” de C. longa (IMCL).

2.2.2. *Obtención de curcuminoides*

Se realizó la extracción orgánica de los curcuminoides con diclorometano a partir de IMCL, 0.15 g de IMCL fueron lavados con diclorometano, cada lavado fue realizado con 2 ml de diclorometano y por decantación fue separada la parte líquida de la solución, un total de 5 lavados fueron necesarios para la extracción de los compuestos mayoritarios de IMCL.

2.3. Medios agresivos

Se emplearon diferentes medios dos ácidos y uno neutro, como medio ácido se emplearon soluciones de ácido sulfúrico (H₂SO₄), una a pH2 y la otra a pH5, y posteriormente se probó una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3 % p/v, con la inclusión de una solución 0.1 M de Na₂SO₄, con la finalidad de contener los iones sulfatos en un medio neutro.

2.3.1. *Medio ácido*

Las soluciones de H_2SO_4 se preparan a partir de una solución stock de H_2SO_4 0.1 M, en una proporción de 1:10 de H_2SO_4 - H_2O y comprobando el pH con un potenciómetro eléctrico.

2.3.2. Medio neutro

La solución de NaCl - Na_2SO_4 se preparó disolviendo 30 g de sal de mesa y 4.2 g de Na_2SO_4 , la solución se preparó disolviendo Na_2SO_4 en agua destilada con agitación, una vez disuelto el Na_2SO_4 se agregó el NaCl , la solución obtenida se aforo a 1 L.

2.4. Evaluación electroquímica

Se evaluó a IMCL y a los curcuminoides (CURCUM) empleando una celda convencional de tres electrodos: electrodo de trabajo (acero), electrodo de referencia de Ag/Cl y como electrodo auxiliar o contraelectrodo una barra de grafito, las eficiencias de inhibición se obtuvieron a través de la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámicas, en usencia y presencia de 20, 50 y 100 ppm, de IMCL y CURCUM.

El análisis de los datos obtenidos y la obtención de los gráficos para dicho análisis se hará por medio del software OriginLab.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Obtención de los curcuminoides (CURCUM)

Cúrcuma longa es condimento en forma de polvo al cual se le atribuyen diversas propiedades medicinales, tan es así que tiene un amplio uso en la medicina en la industria farmacéutica, de alimentos, así como diversas aplicaciones en ingeniería. Son tres los compuestos que han recibido mayor atención de estudio, curcumina, demetoxicurcuina y bisdemetoxicurcumina, Figura 1, a estas moléculas se les atribuye diferentes propiedades medicinales [9] [10] [11] [12] [13]. Estas moléculas cuentan con dobles enlaces conjugados y heteroátomos, características primordiales en la búsqueda de inhibidores verdes de la corrosión [14].

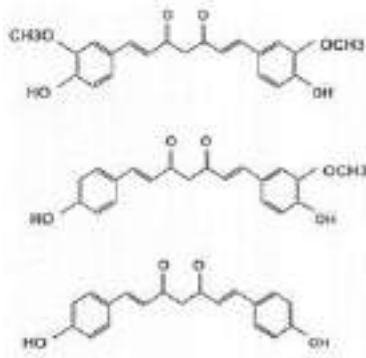


Figura 1. Moléculas correspondientes a los curcuminoides: arriba curcumina, centro; demetoxicurcuina, abajo; bisdemetoxicurcumina

Una forma de aislar a los tres compuestos mayoritarios en *C. longa*, se realizó una extracción orgánica con diclorometano del inhibidor metanólico de *C. longa*, como resultado de la extracción logramos obtener una gran abundancia de dichos compuestos, para verificar este proceso se realizó cromatografía en capa fina que se muestra en la Figura 2.

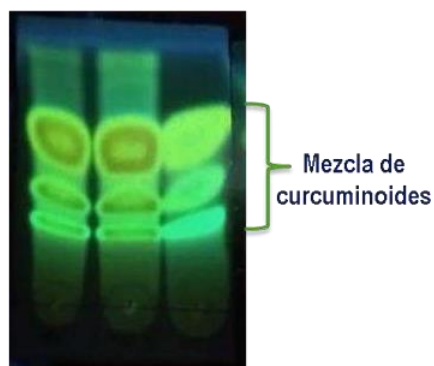


Figura 2. Cromatografía en capa fina de la extracción de los curcuminoides; carril izquierdo: extracto total; carril medio: punto cruzado; carril derecho: mezcla de curcuminoides

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos para el acero 1018 sumergido en una solución de H_2SO_4 pH2, con presencia y ausencia del inhibidor metanólico de *Curcuma longa* (IMCL).

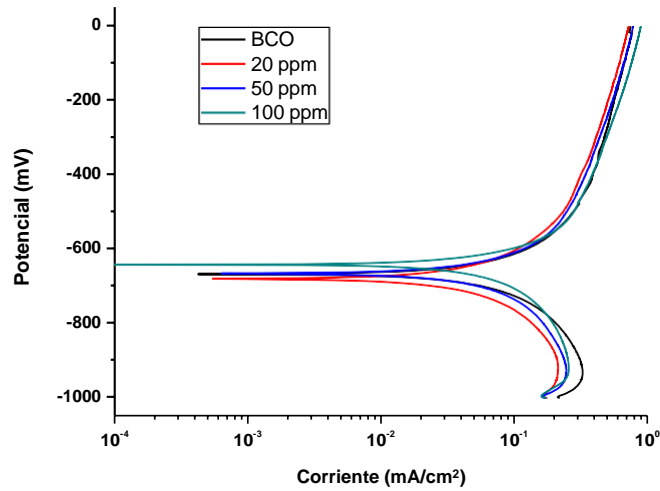


Figura 3. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en H_2SO_4 pH2 con IMCL

Donde se observa que no hay cambios significativos en el comportamiento del acero 1018 en los diferentes sistemas con respecto al blanco siendo este la exposición directa del acero 1018 a la solución de H_2SO_4 pH2, revelando que para este medio IMCL tiene un efecto inhibitorio muy bajo, mostrando una máxima eficiencia de inhibición de 27 % empleando 20 ppm del inhibidor.

En la Figura 4 se muestra el diagrama de Evans para el sistema acero 1018 en H_2SO_4 pH2 empleando como inhibidor CURCUM en distintas concentraciones.

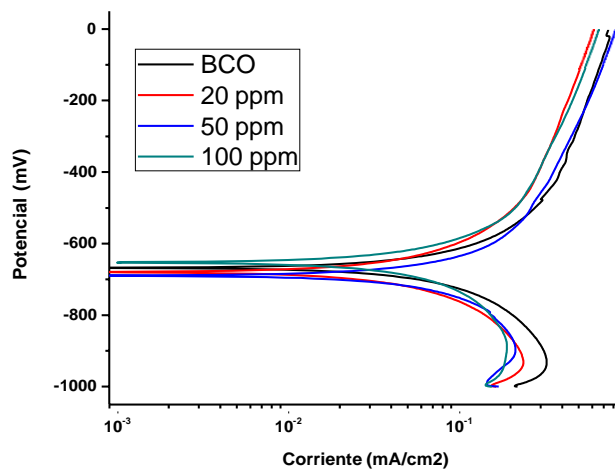


Figura 4. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en H_2SO_4 pH2 con CURCUM

En los sistemas con curcuminoides se observa una respuesta similar en cada experimento, estos compuestos logran que ambas partes de la curva muestren una modificación que no es tan significativa pero nos permite tener una eficiencias de inhibición mayores con que con el uso de IMCL, en la literatura se marca que los inhibidores orgánicos se acoplan con los productos de corrosión formados protegiendo al metal por una barrera, sin embargo, en este medio la formación de estos acoplamiento no es del todo efectivo, aunque se logre obtener una mayor eficiencia de inhibición.

Los parámetros electroquímicos obtenidos a través de las pruebas realizadas se muestran en la Figura 5, donde podemos observar los cambios que sufre el acero en los distintos sistemas a los que fue sometido, así como la eficiencia de inhibición que se calculó empleando la ecuación (1).

$$\%EI = \frac{i_{corr0} - i_{corrinh}}{i_{corr0}} * 100 \quad (1)$$

Donde i_{corr0} es la corriente de corrosión del blanco e $i_{corrinh}$ es la corriente de corrosión obtenida con el inhibidor.

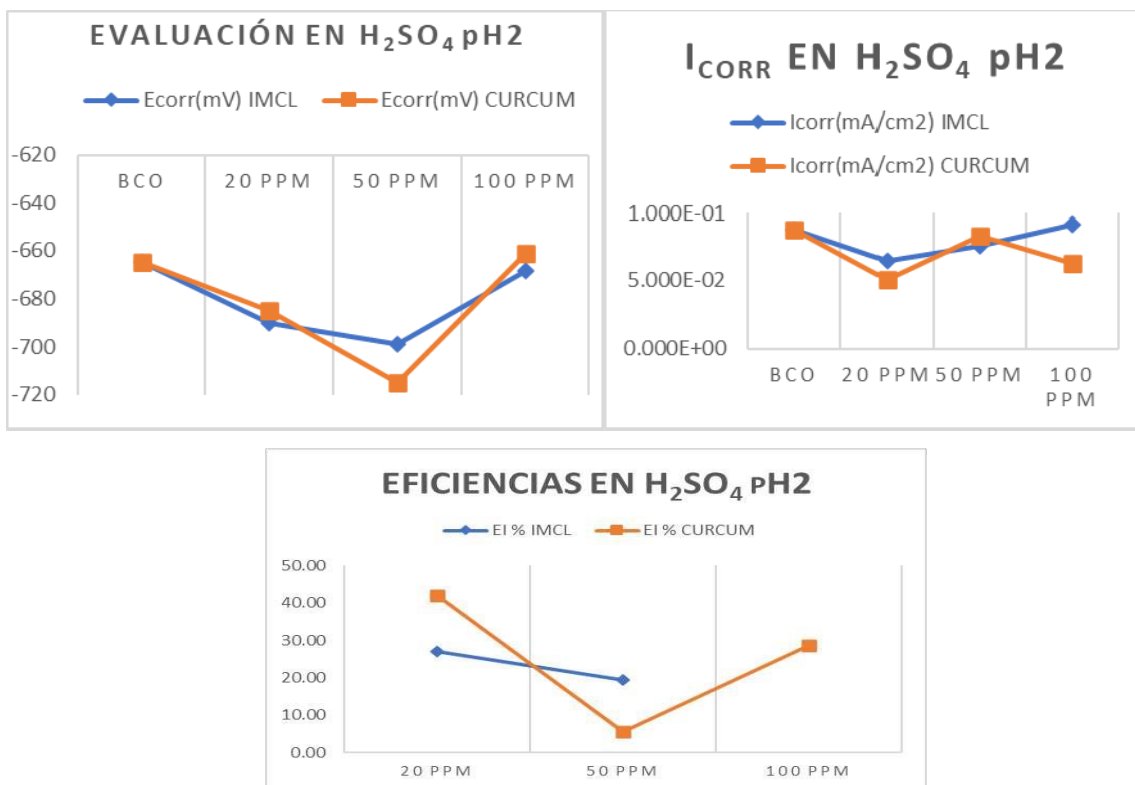


Figura 5. Graficas de E_{corr}, I_{corr} y Eficiencias de inhibición para acero 1018 en H₂SO₄ pH2 en función de la concentración de IMCL y CURCUM

Siguiendo con el trabajo de investigación en la obtención de productos de corrosión que nos permitieran el acoplamiento de IMCL como el de curcuminoides, se procedió bajar el pH de la solución electrolítica de pH2 a pH5, pensando que al tener una menor concentración de iones agresivos esto coadyuvara a que los compuestos presentes en los inhibidores a acoplarse con mayor facilidad a los productos de corrosión formados en la superficie del acero 1018, los resultados se muestran en las Figuras 6 y 7.

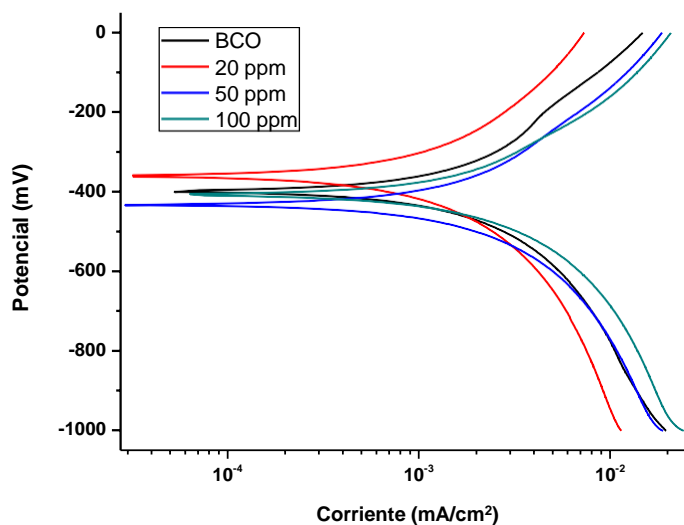


Figura 6. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en H₂SO₄ pH5 con IMCL

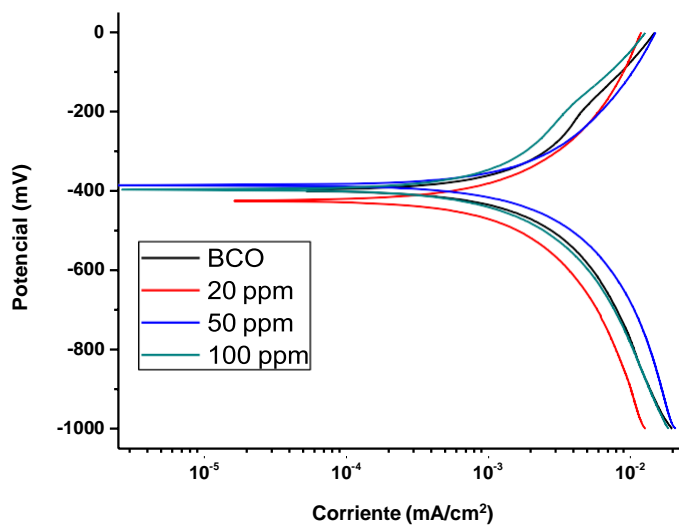


Figura 7. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en H₂SO₄ pH5 con CURCUM.

Se logra observar que ambos sistemas tienen un comportamiento similar, sin embargo, solo presentan una disminución en la I_{corr} un poco significativa con 20 ppm de IMCL y con 100 ppm de CURCUM, sin embargo, solo se alcanza a tener una eficiencia máxima de 31% con IMCL, pero con CURCUM la eficiencia baja, en la Figura 8 se resumen los resultados obtenidos para este sistema.

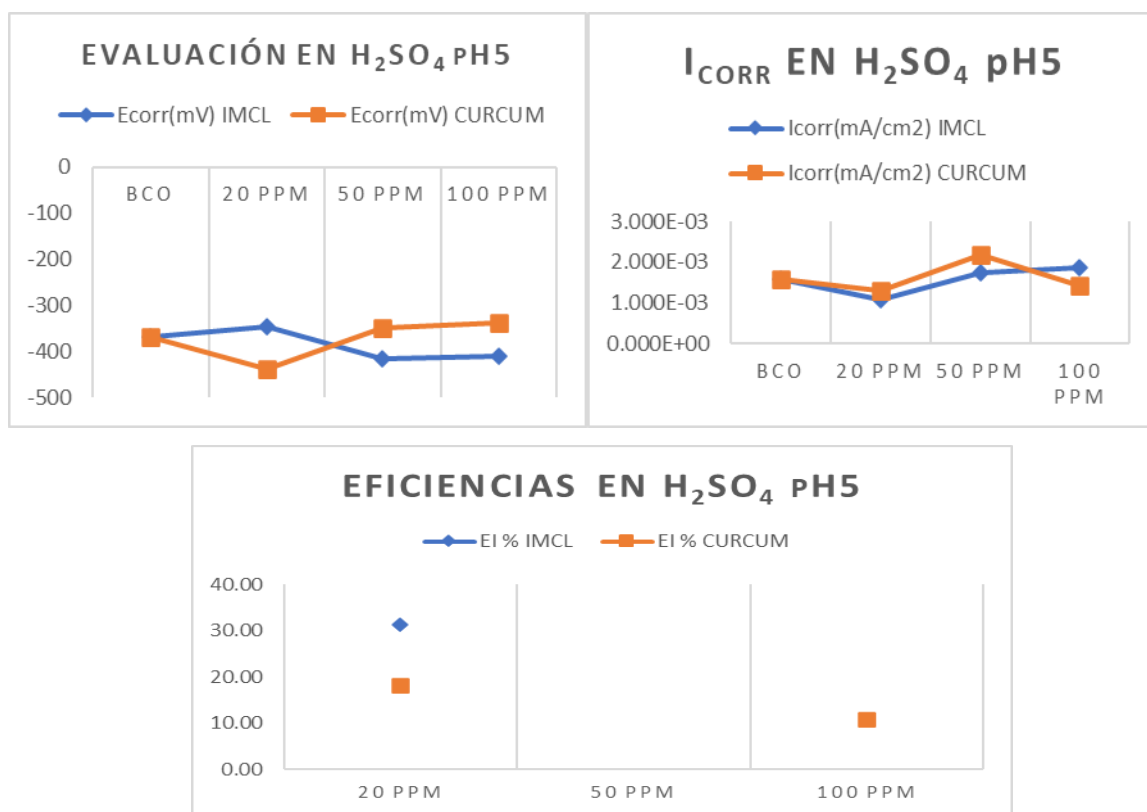


Figura 8. Graficas de E_{corr} , I_{corr} y Eficiencias de inhibición para acero 1018 en H_2SO_4 pH5 en función de la concentración de IMCL y CURCUM

Con los resultados obtenidos en medio ácido se puede observar que tanto IMCL y los curcuminoides (CURCUM) no presentan eficiencias significativas en la protección de la corrosión, sin embargo, los curcuminoides en H_2SO_4 pH2, tienen el mejor acoplamiento con los productos de corrosión formados en la superficie del metal, esto puede ser debido a que en este sistema la presencia de iones agresivos es mayor logran formar una gran cantidad de óxidos y por lo tanto una mayor probabilidad de acoplamiento con las moléculas de los curcuminoides.

Siguiendo con la evaluación de inhibición de la corrosión para el acero por último se realizó un análisis en medio neutro para el cual se empleó una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 3%

en peso a la cual se combinó con una sal que nos permitiera seguir teniendo a los iones sulfato en el seno de la solución esta sal es Na_2SO_4 al 0.1 M, al estar presentes los iones sulfatos nos permite tener una comparativa adecuada para este trabajo, también nos permite la formación de algunos de los productos de corrosión que pudimos tener en los experimentos anteriores, pero con la diferencia que el pH es cercana a 7, en la Figura 9 se muestran los resultados obtenidos para el sistema NaCl - Na_2SO_4 con y sin la presencia de IMCL.

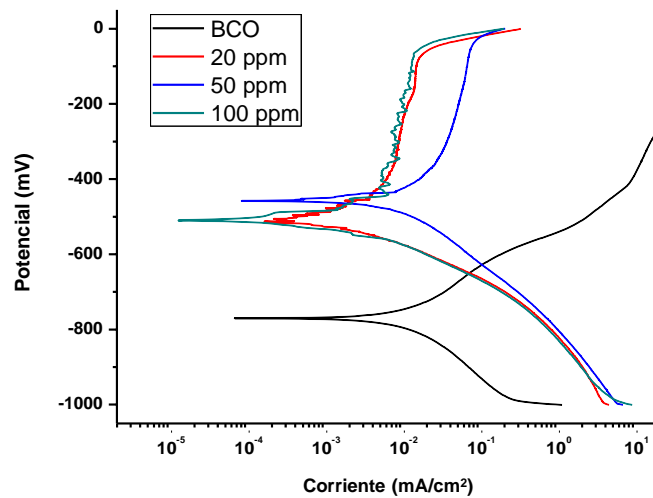


Figura 9. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en NaCl - Na_2SO_4 con IMCL.

Las curvas de polarización de este sistema muestran la formación de productos de corrosión en el blanco que al momento de interactuar con las diferentes concentraciones de IMCL logran formar una capa pasiva que se mantiene estable hasta llegar a valores cercanos a 0 mV, esto debida al acoplamiento entre los productos de corrosión y de los compuestos presentes en IMCL, dichos compuestos son los que se encuentran en mayor proporción que como se mencionó con anterioridad son llamados curcuminoides, los cuales forman una capa pasiva que logra tener la mayor eficiencia de inhibición de 79.7% empleando solo 20 ppm de concentración de inhibidor.

Con relación a los curcuminoides la respuesta obtenida es similar como se puede observar en la Figura 10, corroborando que los CURCUM son los encargados de interactuar con los productos de corrosión formados en la superficie de la solución y así lograr un acoplamiento que protege al acero en este sistema.

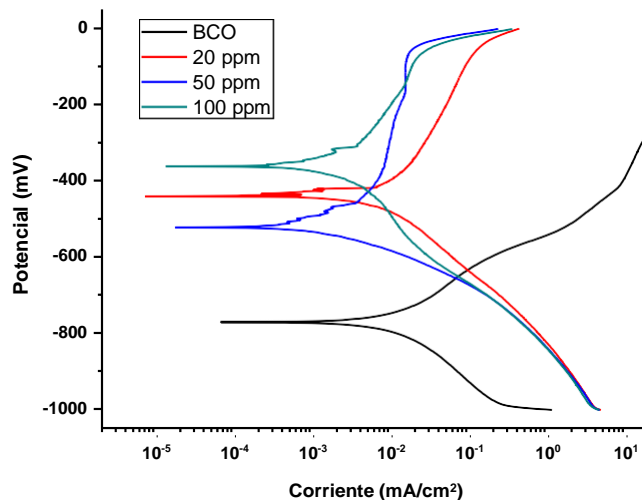
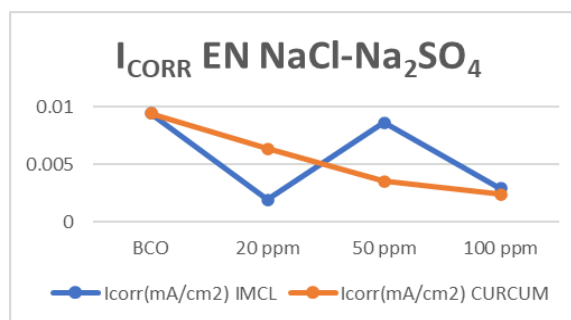
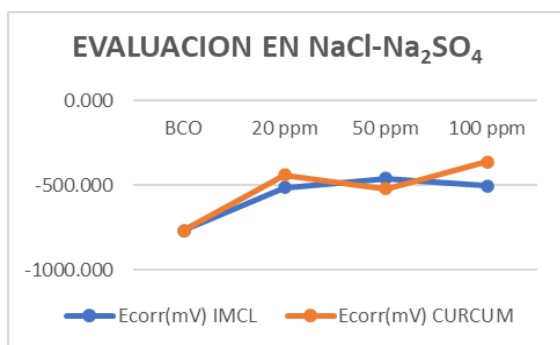


Figura 10. Diagrama de Evans del sistema acero 1018 en NaCl-Na₂SO₄ con CURCUM.

La mayor eficiencia obtenida es de 74.6% empleando 100 ppm de CURCUM, en este sistema, formando la capa pasiva como con IMCL a valores de potencial más altos, también es de importancia los cambios que sufre el material al agregar los inhibidores ya que logra hacer que los potenciales de corrosión sean más nobles indicando así que el fenómeno de la corrosión tarda en ocurrir y con ello confirma la protección que realiza CURCUM al acero 1018 en este sistema.

En la Figura 11 podemos observar los parámetros electroquímicos obtenidos para estos sistemas en se muestran los antes cambios mencionados, cada uno de los sistemas fue analizados gráficamente por medio del método de las pendientes de Tafel.



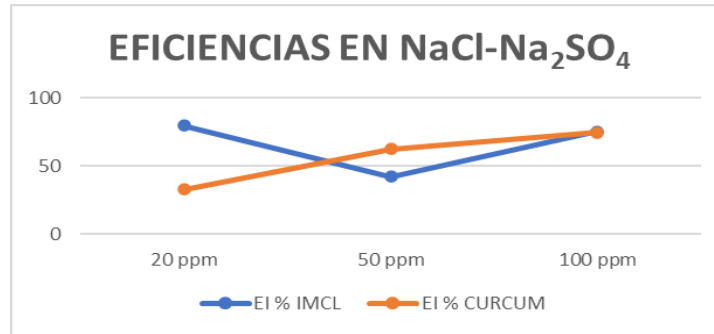


Figura 11. Graficas de Ecorr, Icorr y Eficiencias de inhibición para acero 1018 en NaCl-Na₂SO₄ pH5 en función de la concentración de IMCL y CURCUM

4. CONCLUSIONES

En el siguiente trabajo se evaluó la eficiencia de inhibición de la corrosión del inhibidor metanólico de Curcuma longa (IMCL) y de sus curcuminoides (CURCUM), en tres soluciones electrolíticas con diferentes pH y con relación a los resultados obtenidos:

IMCL y CURCUM presentan eficiencias de inhibición muy bajas cuando fueron puestos a prueba a las soluciones de Ácido sulfúrico (H₂SO₄) pH2 y pH5, en comparación con las eficiencias obtenidas en la solución NaCl-Na₂SO₄ que logra obtener eficiencias de 79 con IMCL y 74% con CURCUM.

IMCL y CURCUM logran cambiar los potenciales de corrosión a valores mas nobles en el sistema del acero 1018 en NaCl-Na₂SO₄.

Los valores de las eficiencias son muy parecidos, sin embargo la concentración de IMCL es de 20 ppm mientras que CURCUM es de 100 ppm, por lo que IMCL se consideró el mejor inhibidor.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT por el apoyo financiero otorgado al posgrado del CIICAp.

6. REFERENCIAS

[1] N. Y. (2000). E. Sarmiento, J. G. Gonzalez-Rodriquez, & J. Urichurtu. *ECS Transactions*, p.221, vol. 15(1), (2008).

- [2] I. A. Hermoso-Diaz, J. G. Gonzalez-Rodriguez, & J. Uruchurtu-Chavarin, *Int. J. Electrochem. Sci*, p. e4266, vol. 11(4253), (2016).
- [3] J. H. Arellano-Pérez, O. R. Negrón, R. F. Escobar-Jiménez, J. F., Gómez-Aguilar & J. Uruchurtu-Chavarín, Development of a portable device for measuring the corrosion rates of metals based on electrochemical noise signals. Measurement, pp.73-81, vol. 122, (2018).
- [4] M. Tullmin, & P. R. Roberge. Atmospheric corrosion. Uhlig's Corrosion Handbook, p. 305, (2000).
- [5] R. M. Carranza, G. Duffo, & S. Farina, Nada es para siempre. Química de la degradación de los materiales. (2010).
- [6] A. Rodríguez-Torres, M. G. Valladares-Cisneros, V. M. Salinas-Bravo, & J. G. Gonzalez-Rodriguez, Acid corrosion inhibition of 1018 carbon steel by using mentha spicata. International Journal of Electrochemical Science, pp. 5756-5771, vol. 12(6), (2017).
- [7] M. Y. Díaz-Cardenas, M. G. Valladares-Cisneros, S. Lagunas-Rivera, V. M. Salinas-Bravo, R. Lopez-Sesenes, & J. G Gonzalez-Rodríguez. Peumus boldus extract as corrosion inhibitor for carbon steel in 0.5 M sulfuric acid. Green Chemistry Letters and Reviews, pp. 257-268, vol. 10(4), (2017).
- [8] M. Y. Díaz-Cardenas, M. G. Valladares-Cisneros, C. Menchaca-Campos, S. Lagunas-Rivera, J. G. Gonzalez-Rodríguez, & J. Uruchurtu-Chavarín, Electrochemical and chemical quantum studies of a natural alkaloid compound: Boldine, as green corrosion behaviour on carbon steel and Copper in sulfuric acid, J. Mater. Environ. Sci, pp. 1011-1024, vol. 10(10), (2019).
- [9] M., Nabati, M., Mahkam, & H. Heidari, Isolation and characterization of curcumin from powdered rhizomes of turmeric plant marketed in Maragheh city of Iran with soxhlet technique. Quarterly Journal of Iranian Chemical Communication, 2(4, pp. 236-325, Serial No.5), 236-243. (2014).
- [10] W. P. T. D. Perera, R. K., Dissanayake, U. I., Ranatunga, N. M., Hettiarachchi, K. D C. Perera, J. M. Unagolla, & L. R Pahalagedara. Curcumin loaded zinc oxide nanoparticles for activity-enhanced antibacterial and anticancer applications. RSC Advances, pp. 30785-30795, vol. 10(51), (2020).
- [11] S. F. Chin, S. N. A. Mohd Yazid, & S. C. Pang. Preparation and characterization of starch nanoparticles for controlled release of curcumin. *International Journal of Polymer Science*, vol. 2014. (2014).

- [12] A. Homayouni, M. Amini, M. Sohrabi, J. Varshosaz, & A. Nokhodchi. Curcumin nanoparticles containing poloxamer or soluplus tailored by high pressure homogenization using antisolvent crystallization. *International journal of pharmaceutics*, pp. 124-134, vol. 562, (2019).
- [13] S. Wanninger, V. Lorenz, A. Subhan, & F. T. Edelmann. Metal complexes of curcumin–synthetic strategies, structures and medicinal applications. *Chemical Society Reviews*, pp. 4986-5002, vol. 44(15), (2015).
- [14] C. G. Dariva, & A. F. Galio. Corrosion inhibitors–principles, mechanisms and applications. *Developments in corrosion protection*, pp.365-378, vol. 16, (2014).

ELABORACIÓN DE UN INHIBIDOR VERDE CON CÁSCARA DE MUSA PARADIASIACA

J. del R. Torres Hernández¹, F. E. Corvo Pérez², Ma. G. Rivera Ruedas¹, E. Del Angel Meraz^{1*}

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Posgrado en Ciencias en Ingeniería.

²Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigación en Corrosión

*E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx

RESUMEN

El extracto de cáscara de musa paradisíaca presenta propiedades inhidoras de corrosión del acero al carbono 1010 en ácido clorhídrico (1M). El extracto se obtuvo por el método soxhlet, fue caracterizado mediante GC-MS, se encontraron los siguientes compuestos: C₁₈H₃₆O (octadecanal), CH₃(CH₂)₁₄COOH (ácido palmítico) y C₆H₆O (fenol), que tienen características de inhibidor de corrosión. Con la técnica de pérdida de peso se alcanzó la máxima eficiencia del 91% a 1000 ppm. En los diagramas Nyquist, se observó la influencia del tiempo de inmersión en la eficiencia, siendo en el siguiente orden de 1h (75%), 24h (89%) y en 48 h (93%).

1625

Palabras Clave: acero, ácido clorhídrico, inhibidor de corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Las pérdidas económicas en la industria de procesos debido a la falla de equipos son causados comúnmente por el fenómeno de corrosión del acero y otros metales utilizados para la construcción de las plantas [1]. Evitar la corrosión en los aceros, ha sido motivo de estudio en muchas investigaciones, orientadas a proteger el metal y retardar su oxidación o corrosión. Por lo general para el caso de la corrosión interior en las tuberías o tanques de almacenamiento se emplean inhibidores orgánicos e inorgánicos. Los inhibidores de corrosión inorgánicos o sintéticos son eficientes, pero tienen un alto costo de operación y efectos ambientales peligrosos debido a su toxicidad y a su efecto en el medio ambiente [2]. Actualmente los inhibidores orgánicos son de mayor interés debido a las modificaciones que se realizaron en la norma ISO 14001, donde se especifica que los inhibidores de corrosión no deben ser tóxicos y deben ser amigables con el medio ambiente [3]. Mientras que los inhibidores obtenidos de extractos de plantas conocidos como “inhibidores verdes”, prometen ser una alternativa de inhibidores de corrosión eficientes y no son tóxicos [4, 5].

Se han investigado “inhibidores verdes” en base de productos naturales como; frutas, plantas, cortezas, semillas, hojas, debido a sus propiedades antioxidantes y a los bajos costos de producción. En cantidades mínimas los inhibidores de corrosión pueden retardar o disminuir velocidad de corrosión de las tuberías de transporte de fluidos, que pueden afectar las reacciones anódicas o catódicas. Los elementos como N, S, P, O contenidos en la molécula del inhibidor provocan la presencia de cambios en la densidad electrónica que facilitan la protonación de la molécula en medio ácido y si la superficie metálica está cargada negativamente ocurre la adsorción de la molécula en la superficie y la formación de una capa adsorbida protectora sobre el metal del cual está fabricada la tubería o el recipiente de almacenamiento [6–9].

En este trabajo se investigaron los compuestos del extracto de cáscara de *Musa paradisiaca* (ECMP), con el objetivo de darle una aplicación de inhibidor de corrosión a las cáscaras consideradas como un desecho.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Extracción de compuestos

La metodología utilizada para la síntesis del ECMP, se dividen en dos etapas: 1) Consiste en lavar las cáscaras de *Musa paradisiaca*, cortarlas, secarlas en un horno, posteriormente triturarlas en un mortero de ágata; 2) La segunda etapa la muestra pasa al proceso de extracción en donde se utiliza un equipo soxhlet y utilizando como solvente el etanol y agua desionizada a 4:1, posteriormente se recupera el solvente con un rotovapor R-52.

2.1.1. Caracterización de los compuestos por cromatografía (GC-MS)

Después de realizar la extracción de compuestos con el método soxhlet, se caracterizaron por Cromatografía de gases en un equipo acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS), marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 ultra, con columna capilar (5%-fenil-95% dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm de espesor de película, con gas helio a 1.5 mL/min, para identificar los compuestos presentes en el ECMP, a tiempos de retención de retención experimental y tiempos de retención de los compuestos puros.

2.2. Estudio de pérdida de peso

La prueba se realizó en 100 ml de solución de HCl (1M) y el metal (probetas) previamente pulidas y limpias, a cada matraz se le agregaron concentraciones de extractos de; 0, 200, 400, 600, 800, 1000 y 1200 ppm, por 6 días de inmersión a temperatura ambiente. Después del tiempo de inmersión se lavaron con agua desionizada, agua jabonosa y por último acetona y se colocaron en un desecador por tiempo de 1h. La diferencia de peso se utilizó para estimar la eficiencia de inhibición (*IE* %) con las ecuaciones 1 y 2.

$$W_{corr} = \left(\frac{\Delta m}{S \times t} \right) \quad (1)$$

$$IE (\%) = \left(\frac{W_{corr} - W'_{corr}}{W_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$

2.3. Impedancia electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando el equipo potencióstato-galvanostato 128-PGSTAT, con una celda de tres electrodos, que consta de electrodo de

referencia de calomel (SCE), contraelectrodo de platino (CE) y electrodo de trabajo (WE). Como electrolito se usó la disolución de agua destilada- HCl (1 M), a temperatura ambiente de 298 °K, en tiempos de inmersión de 1h (t_1), 24 h (t_2) y 48 h (t_3) y concentraciones de ECMP en rangos de 200-1000 ppm.

La impedancia electroquímica (IE) se realizó en el rango de frecuencia de 10000 Hz a 0.01 Hz, con señal de 20 mV a 10 puntos por década. Se utilizó el software Zsim para hacer los ajustes de los espectros de IES, cada experimento se realizó por triplicado, con los datos obtenidos se calcula la eficiencia de acuerdo con la ecuación 3, para los 3 tiempos de inmersión.

$$\% \eta = \frac{R_{ct} - R_{ct'}}{R_{ct}} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

$\% \eta$: eficiencia del inhibidor, R_{ct} : Resistencia de transferencia de carga a diferentes concentraciones, R_{ct}' : Resistencia de transferencia de carga del blanco.

La capacitancia de doble capa (C_{dl}) se calculó con la ecuación 4.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi * f_{max} * R_{ct}} \quad (4)$$

Donde:

f_{max} : frecuencia en el vértice del diagrama de Nyquist.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1, muestra un resumen de los resultados del análisis de cromatografía de gases y espectrometría de Masas (GC-MS), para el extracto de cáscara de Musa paradisiaca (ECMP). Se observa que el compuesto con mayor % de área de la muestra es $C_{18}H_{36}O$ (octadecanal), $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ (ácido palmítico) y C_6H_6O (fenol), que tienen características que indican que pueden ser un inhibidor de corrosión.

Todos los compuestos determinados incluyen Oxígeno en la molécula. Es bueno recordar que no existe una relación entre la concentración de la molécula en el extracto y el compuesto

que mas carácter inhibitor presente, asimismo, el efecto inhibitor puede estar provocado por la adsorción de más de un compuesto en la superficie.

Tabla 1. Cromatografía GC-MS de ECMP

Fórmula	Tiempo (min)	% Área
C ₁₀ H ₂₂ O	2.867	3.11
C ₃ H ₈ O ₃	3.415	6.4
C ₆ H ₆ O	3.515	6.55
C ₄ H ₆ O ₃	3.706	0.9
C ₆ H ₁₀ O	9.2	5.57
C ₁₄ H ₂₂ O	13.071	3.66
C ₃₁ H ₄₈ O ₂	13.612	3.44
C ₁₈ H ₃₆ O	15.304	11.02
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	16.786	6.33
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18.54	4.18
C ₂₁ H ₄₀ O	20.319	2.88
C ₂₀ H ₂₆	20.488	1.75

De acuerdo con Zhny & Qiang (2020) los compuestos fenólicos tienen la capacidad de formar otros compuestos complejos, que protegen la superficie del metal, estos compuestos heterocíclicos forman películas protectoras en el metal disminuyendo la corrosión [10].

Estudios de Ogunleye *et al.*, (2020), reportan que algunos de los compuestos extraídos de plantas, son de interés para la elaboración de inhibidores de corrosión [11].

El análisis de pérdida de peso se efectuó a 298° K, en ausencia y presencia del extracto a diferentes concentraciones durante 6 días. Los datos de eficiencia y velocidad de corrosión (V_{corr}) se muestran en la Tabla 2, se puede ver que la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración de extracto de ECMP, alcanzando mayor eficiencia de 91% en concentraciones de 1000 ppm.

Tabla 2. Parámetros de corrosión de pérdida de peso a diferentes concentraciones de ECMP

Concentración (ppm)	Vcorr (mg/cm ² h)	IE (%)
0	30.106	0
200	11.675	74
400	9.209	79
600	6.319	84
800	5.816	87
1000	3.415	91

En la Figura 1 se observa que de acuerdo con el incremento de concentración del extracto, los valores de velocidad de corrosión (Vcorr) disminuye, lo que implica que inhibe la corrosión en el acero SAE 1010 en una solución de HCl 1M, alcanzando menor velocidad de corrosión 3.415 mg/cm² h en concentración de 1000 ppm.

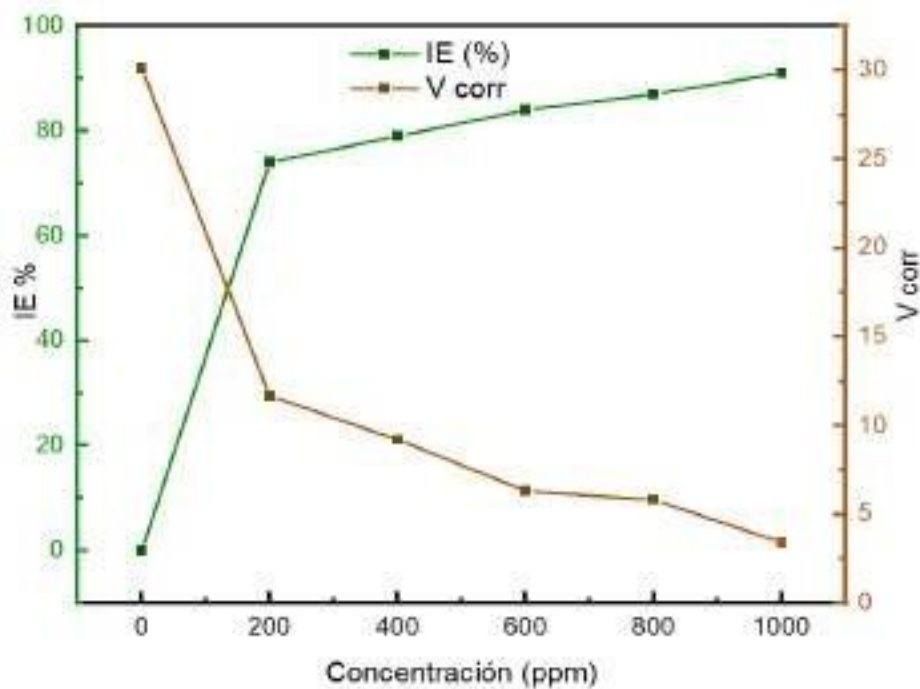


Figura 1. Velocidad de corrosión y porcentaje de eficiencia ECMP

En la Figura 2, se muestran los diagramas Nyquist, para el ECMP, observamos que con respecto al blanco los radios de los semicírculos aumentan, debido a la incorporación del extracto, esto se presenta para los tiempos de inmersión t_1 , t_2 y t_3 . Con los datos obtenidos se ajustó al circuito para cada tiempo de inmersión, usando el software Zsim.

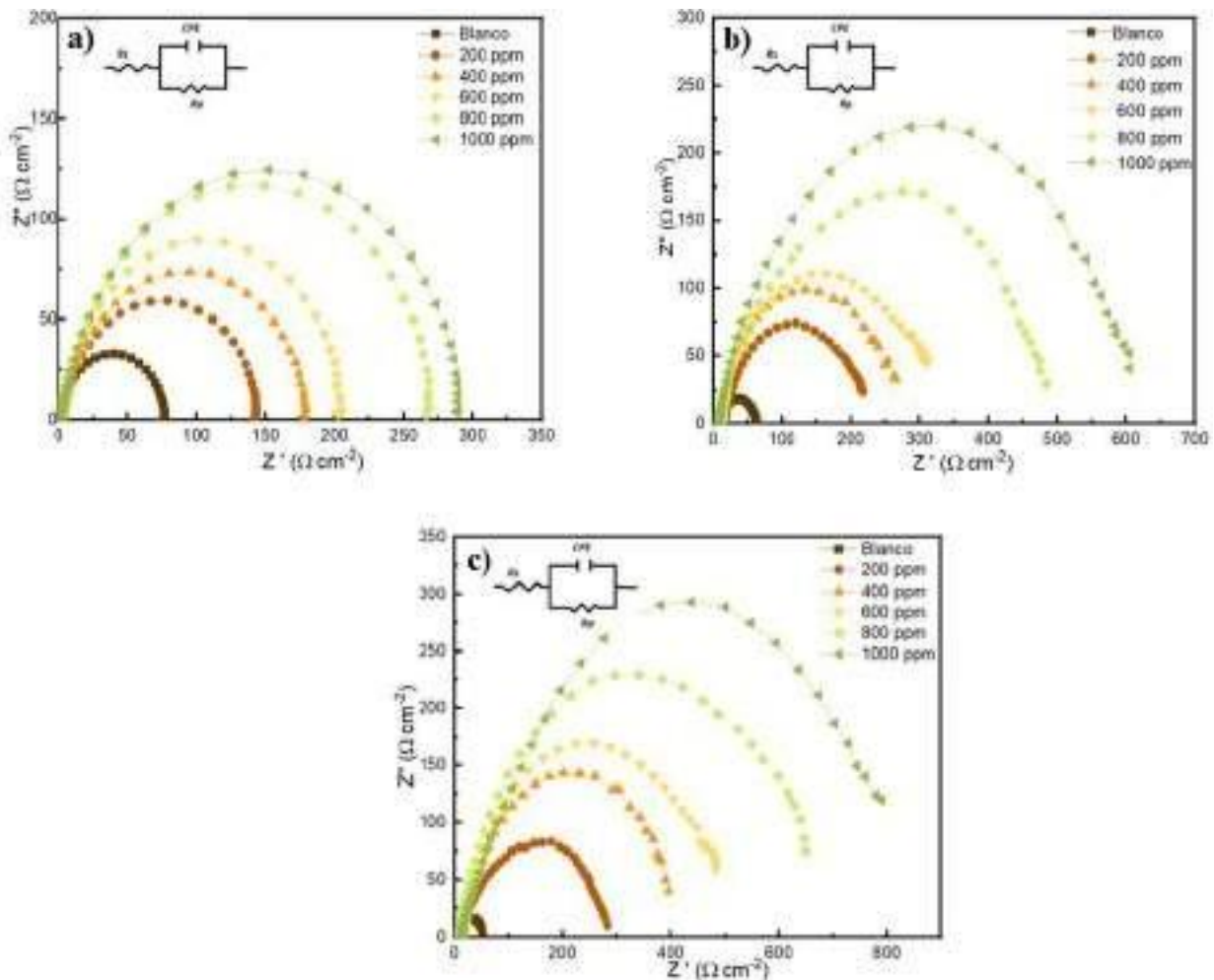


Figura 2. Diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones del ECMP en (a) 1 h de inmersión, (b) 24 h de inmersión y (c) 48 h de inmersión.

En la Tabla 3 observamos que en 1000 ppm alcanzo su máxima eficiencia en los tres tiempos de inmersión siendo para $t_1=75$, $t_2=89$ y $t_3=93$.

Tabla 3. Parámetros de para el acero 1010 en 1 M de HCl del ECMP

Concentració n	Rct _{t1} (Ω cm ²)	η _{t1} %	Rct _{t2} (Ω cm ²)	η _{t2} %	Rct _{t3} (Ω cm ²)	η _{t3} %
Blanco	73.691	0	63.646	0	53.172	0
200 ppm	140.347	47.493	208.255	69.441	268.657	80.209
400 ppm	176.674	58.289	255.128	75.056	382.939	86.115
600 ppm	200.84	63.308	301.51	78.893	468.869	88.660
800 ppm	266.643	72.363	438.46	85.486	637.171	91.655
1000 ppm	289.617	74.555	600.407	89.401	766.67	93.065

Estudios de Cherrad *et al.*, (2020), mostraron bucles (forma helicoidal) de forma similar, esta observación indica que la corrosión del acero en solución ácida es controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución, alcanzando un valor máximo de 95% a 500 ppm con extracto de ciprés de Arizona [12]. De acuerdo con Dhouibi *et al.*, (2021), el aumento en diámetro de los bucles en el diagrama de Nyquist, indica la formación de una película en la superficie del metal más capacitiva, favoreciendo la formación de capa protectora, mostrando mayor eficiencia del 91.88% en 1000 ppm en el caso del extracto de romero y mayor eficiencia del 92% en 1000 ppm del extracto de mirto [13].

En la Tabla 4 se muestran los valores de cobertura de area superficial (θ) y los valores de capacitancia de doble capa (C_{dl}), para los tres tiempo de inmersión en diferentes concentraciones del ECMP.

Tabla 4. Valores electroquímicos de parámetros de impedancia

Concentración	θ_{t1}	$C_{dl, t1}$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ_{t2}	$C_{dl, t2}$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	θ_{t3}	$C_{dl, t3}$ ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)
Blanco	0	65.77	0	134.44	0	196.40
200 ppm	0.48	19.11	0.69	10.27	0.80	7.12
400 ppm	0.58	12.22	0.75	6.313	0.86	2.90
600 ppm	0.63	8.877	0.79	4.778	0.89	2.00
800 ppm	0.72	5.11	0.85	2.11	0.92	1.09
1000 ppm	0.75	4.42	0.89	1.20	0.93	0.71

Nota: Donde $\theta = \eta / 100$; θ =grado de cobertura.

Se observa un incremento del grado de cobertura para cada tiempo, alcanzando valores máximos para $t_1=0.75$, $t_2=0.89$ y $t_3=0.93$. El aumento de R_{ct} se atribuye al aumento de la cobertura de las moléculas del ECMP en la superficie del electrodo .

Mientras que los valores de capacitancia de la doble capa disminuyen para $C_{dl, t1}=4.42$, $C_{dl, t2}=1.20$ y $C_{dl, t3}=0.71$. La disminución del C_{dl} y el aumento de R_{ct} se atribuye a que las moléculas de efecto inhibitor están actuando por adsorción metal-solución y a su vez a la disminución de la constante dieléctrica y/o al aumento de la doble capa eléctrica [14].

El área electroactiva relativa (REA) se cálculo con la ecuación 5, en la la Figura 4 se observa la relación de R_{ct} y el área de superficie.

$$REA = 1 - \theta \quad (5)$$

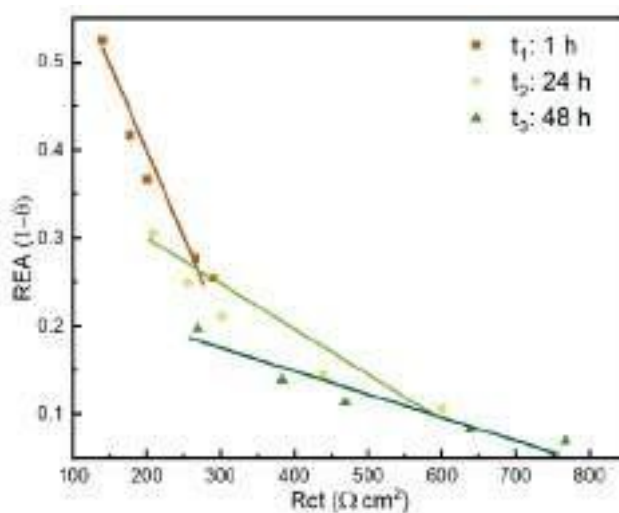


Figura 3. Relación entre REA y R_{ct}

En la Figura 3, se muestra la relación de REA y Rct resultados de la técnica de IE, se observa buena linealidad, de manera que la η y θ se incrementa con el aumento de concentración del ECMP. El C_{dl} podría estar relacionado con las reacciones del metal-solución, al haber aumento en la cobertura de la molécula del ECMP en el metal, que ocasiona una disminución de la disolución del metal [15].

4. CONCLUSIONES

Con los resultados del análisis GC-MS se observaron presencia de moléculas con posibles propiedades inhibitoras de corrosión. Los resultados del estudio de pérdida de peso mostraron 94% de eficiencia y con la técnica de IE se mostró eficiencia de 93% en tiempos de inmersión de 48 h. La eficiencia inhibitoria aumenta con el tiempo de inmersión. La composición química del extracto muestra la presencia de compuestos heterocíclicos, particularmente fenoles. Es muy probable que las propiedades inhibitoras se produzcan por una mezcla de diferentes moléculas, ya que casi todas podrían tener propiedades inhibitoras actuando de forma independiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a la Universidad Autónoma de Campeche por la disponibilidad de tiempo para realizar la investigación, así mismo al CONACYT, por la Beca otorgada para realizar estudios del Doctorado en Ciencias en Ingeniería de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Zhang, "Davidian involucrata Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for low carbon Steel in concrete pore solution containing chloride ions," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 16, pp. 1–9, 2021.
- [2] X. Rao, L. Zhou, G. Zhang, X. Wang, S. Xia, and L. Yu, "Investigation of a hydrophobically associating AMAHS polyacrylamides: A new corrosion inhibitor for mild steel in HCl," *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1521–1532, Sep. 2020.

- [3] A. G. Berezhnaya, E. S. Khudoleeva, and V. v. Chernyavina, "Some imidazolines and their mixtures with inorganic anions as inhibitors of acid corrosion of steel," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 10, no. 2, pp. 649–661, 2021.
- [4] N. I. N. Haris, S. Sobri, Y. A. Yusof, and N. Kassim, "Oil palm empty fruit bunch extract and powder as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel: A comparison study," *Materials and Corrosion*, vol. 70, no. 12, pp. 2326–2333, Dec. 2019.
- [5] V. Saraswat and M. Yadav, "Carbon Dots as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 25, pp. 7347–7357, Jul. 2020.
- [6] D. Muliastri, D. E. Septiyani, N. Afif, V. T. Sirenden, and J. N. R. Suprihartini, "Application of Organic Inhibitors to the Corrosion of Materials AISI 1070 Steel," *Current Journal: International Journal Applied Technology Research*, vol. 2, no. 1, pp. 12–20, 2021.
- [7] T. K. Bhuvanewari, C. Jeyaprabha, and P. Arulmathi, "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by leaves extract of Tephrosia purpurea," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 34, no. 22, pp. 2424–2447, Nov. 2020.
- [8] L. el Ghayati *et al.*, "Syntheses of novel 1,5-benzodiazepine derivatives: Crystal structures, spectroscopic characterizations, Hirshfeld surface analyses, molecular docking studies, DFT calculations, corrosion inhibition anticipation, and antibacterial activities," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 270–289, 2021.
- [9] J. Kaur, N. Daksh, and A. Saxena, "Corrosion Inhibition Applications of Natural and Eco-Friendly Corrosion Inhibitors on Steel in the Acidic Environment: An Overview," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 47, no. 1. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 57–74, Jan. 01, 2022.
- [10] H. Li, S. Zhang, and Y. Qiang, "Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical explorations," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114450, 2021.
- [11] O. O. Ogunleye *et al.*, "Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, Jan. 2020.
- [12] S. Cherrad *et al.*, "Unveiling corrosion inhibition properties of the cupressus arizonica leaves essential oil for carbon steel in 1.0 m hcl," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 9, no. 2, pp. 607–622, 2020.

- [13] I. Dhouibi, F. Masmoudi, M. Bouaziz, and M. Masmoudi, "A study of the anti-corrosive effects of essential oils of rosemary and myrtle for copper corrosion in chloride media," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 2, p. 102961, 2021.
- [14] L. Koursaoui *et al.*, "Chemical composition and inhibition effect of eucalyptus botryoides on the corrosion of C38 steel in hydrochloric acid solution," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 10119–10130, 2021.
- [15] B. lan Lin, J. jie Shao, Y. ye Xu, Y. ming Lai, and Z. ning Zhao, "Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 5, May 2021.

CORROSIÓN ELECTROQUÍMICA DE ACEROS INOXIDABLES PH PASIVADOS, EXPUESTOS EN H₂SO₄

M. Lara Banda, J. Villegas Tovar, C. Gaona Tiburcio, L. López Rodríguez, F. Estupiñan López, J. Cabral Miramontes, F. Almeraya Calderón, Universidad Autónoma de Nuevo León, UANL. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, FIME. Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica, CIIA. Carretera a Salinas Victoria km 2.3. Aeropuerto Internacional del Norte, 66600, Apodaca, Nuevo León. México
maria.laraba@uanl.edu.mx

RESUMEN

Los aceros inoxidable endurecibles por precipitación (PHSS) son empleados en la industria aeronáutica y aeroespacial, dada su resistencia a la corrosión, debida a la capa pasiva formada en la superficie de estos aceros durante el proceso de pasivado que se realiza a partir de ácido nítrico como agente pasivante y dados los problemas generados a la salud por este proceso, se investigan alternativas de agentes pasivantes para desarrollar procesos sustentables y saludables, con excelente resistencia a la corrosión y que en consecuencia aumenten la vida útil de los PHSS. El objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de la corrosión de los PHSS (15-5PH, 17-4PH, AM350 y Custom 450) mediante la técnica de Curva de Polarización Potenciodinámica (CPP), con ácido nítrico y cítrico como agentes pasivantes, variando tiempo y temperatura de inmersión, expuesto en un ambiente de H₂SO₄.

1637

Palabras Clave: aceros inoxidable, pasivación, polarización Potenciodinámica

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidableables endurecibles por precipitación (PHSS), son empleados en la industria aeronáutica y aeroespacial, esto debido a la buena relación existente entre peso, buenas propiedades mecánicas y alta resistencia a la corrosión [1-3]. Dentro de los PHSS más comúnmente utilizados, están el 15-5PH y 17-4PH y recientemente AM350 y Custom 450 entre otros [4].

La resistencia a la corrosión de los PHSS, en gran medida se debe a la capa pasiva formada en la superficie de estos a partir del proceso de pasivado, el cual se realiza a partir de ácido nítrico como agente pasivante, sin embargo los problemas generados a la salud por este proceso, originan investigaciones sobre agentes pasivantes alternativos para desarrollar procesos sustentables, ambientalmente saludables y con excelente resistencia a la corrosión, en los cuales además se obtenga una capa pasiva estable, adherente y con excelente resistencia a la corrosión, que en consecuencia aumente la vida útil de los PHSS[5-7].

Por lo anterior, el objetivo de este trabajo fue evaluar el comportamiento de la corrosión en PHSS (15-5PH, 17-4PH, AM350 y Custom 450) a partir de la técnica electroquímica de polarización Potenciodinámica empleando como agente pasivante ácido nítrico y ácido cítrico, teniendo como variables tiempo de inmersión y temperatura de pasivado, expuesto en un ambiente de H_2SO_4 .

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

Los materiales utilizados para el desarrollo de esta experimentación fueron aceros inoxidableables endurecibles por precipitación (PHSS, por sus siglas en inglés): UNS S15500 (15-5PH), UNS S17400 (17-4PH), UNS S35000 (AM 350) y UNS S45000 (CUSTOM 450), en forma de barra.

2.1.1. Composición química

La composición química de cada uno de los PHSS se realizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X.

2.1.2. Preparación

A partir de cada barra de PHSS se obtuvieron cupones cilíndricos de 1cm de diámetro por un espesor de 1.5cm. Cada cupón de acero fue preparado utilizando la técnica de metalografía, de acuerdo con la norma ASTM E3 [8], para obtener finalmente un cupón desbastado hasta lija grado 600, que se utilizaron como electrodos de trabajo en el proceso de pasivación y posteriormente en la caracterización electroquímica.

2.2. Proceso de Pasivado

El proceso de pasivado se realizó a partir de la norma ASTM A380 [9] y ASTM A967 [10], para lo cual a cada uno de los electrodos de trabajo se realizó un pretratamiento en ultrasonido para eliminar impurezas superficiales, para posteriormente introducirlo en un agente pasivante, a dos temperaturas y tiempos de inmersión distintos. Posteriormente se procedió con un postratamiento del electrodo de trabajo pasivado, que consistió en lavado y secado. La Tabla I, presenta las variables del proceso de pasivación y la Tabla II, presenta la matriz de experimentación.

Tabla I. Variables en el proceso de pasivación de PHSS

PARÁMETROS DEL PROCESO DE PASIVADO		
Pre-tratamiento	Solución	Acetona g (C_3H_6O) Agua destilada (H_2O)
	Agente pasivante	Ácido nítrico (HNO_3)-20%v Ácido cítrico ($C_8H_8O_7$)-15%v
Pasivación	Temperatura de pasivación, °C	25 49
	Tiempo de pasivación, min	60 90
Pos-tratamiento	Solución	Agua destilada
	Secado	Aire a presión

Tabla II. Matriz experimental del proceso de pasivado de los PHSS

PHSS	AGENTE PASIVANTE							
	Ácido cítrico				Ácido nítrico			
	TEMPERATURA DE PASIVACIÓN, °C				TEMPERATURA DE PASIVACIÓN, °C			
	25		49		25		49	
	TIEMPO DE PASIVACIÓN (min)		TIEMPO DE PASIVACIÓN (min)		TIEMPO DE PASIVACIÓN (min)		TIEMPO DE PASIVACIÓN (min)	
	60	90	60	90	60	90	60	90
15-5PH	-	-	-	-	-	-	-	-
17-4PH	-	-	-	-	-	-	-	-
AM350	-	-	-	-	-	-	-	-
CUSTOM 450	-	-	-	-	-	-	-	-

2.3. Caracterización electroquímica

La técnica de curva de polarización Potenciodinámica (PPC, por sus siglas en inglés) se llevo a cabo bajo la norma ASTM G5 [11] a temperatura ambiente, considerando los siguientes parámetros: potencial de barrido de -1000 a 1200mV a circuito abierto (OCP), con una velocidad de barrido de 60 mV/min.

2.3.1. Electrodo

Para la realización de la prueba electroquímica se utilizaron tres electrodos:

- Electrodo de trabajo que es cada uno de los aceros inoxidable previamente pasivados
- Electrodo de referencia de Calomel Saturado (ECS)
- Electrodo de auxiliar de platino

2.3.2. Celda electroquímica

Para llevar cada la caracterización electroquímica mediante la técnica de polarización Potenciodinámica, se utilizó una celda electroquímica convencional de tres electrodos con una capacidad de 500ml, como se muestra en la Figura 1

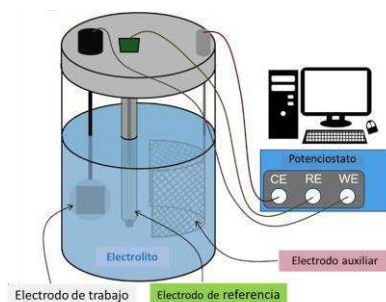


Figura 1. Celda electroquímica convencional de tres electrodos

2.3.3. Electrólitos

Dado que uno de los ambientes a los que comúnmente son expuestos los HPSS, es la lluvia ácida, se utilizó ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 1% a temperatura ambiente como electrolito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Composición química

La tabla III presenta la composición química de cada uno de los aceros HPSS, obtenidos mediante la técnica de absorción atómica.

Tabla III. Composición química de los PHSS

PHSS	Composición química (%peso)								
	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu	<0.5	Fe
15-5PH	0.82	1.57	14.41	3.94	0.38	0.31	3.56	P,S	Bal
17-4PH	0.83	1.64	15.20	3.05	0.34	0.14	3.91	P,S	Bal
AM350	0.93		16.49	4.00	2.97			Cu,Co,V,Ti,W	Bal
CUSTOM 450	0.81		14.00	6.26	0.76	0.58	1.51	Co,V	Bal

3.2. Polarización Potenciodinámica

En la Figura 2, se presentan las curvas de polarización Potenciodinámica (CPP) de los HPSS pasivados en ácido cítrico a temperaturas de 25 y 49°C, con un tiempo de inmersión de 60 y 90min, expuestos en un electrolito de ácido sulfúrico. La CPP, señala el potencial de corrosión (E) vs el logaritmo de la corriente ($\log i$), indicando un control mixto por activación, en donde la zona anódica indica que a menor temperatura de pasivado se tiene una mayor densidad de

corriente de corrosión con potenciales de corrosión más activos. El acero endurecible por precipitación AM 350 pasivado a 25°C durante 60 minutos presenta un comportamiento activo-pseudo pasivación, mientras que el resto de los aceros presentan un comportamiento activo-pasivación-transpasivación. Analizando y comparando la capa pasiva de estos aceros, dicha capa es más estable en a baja temperatura de pasivación.

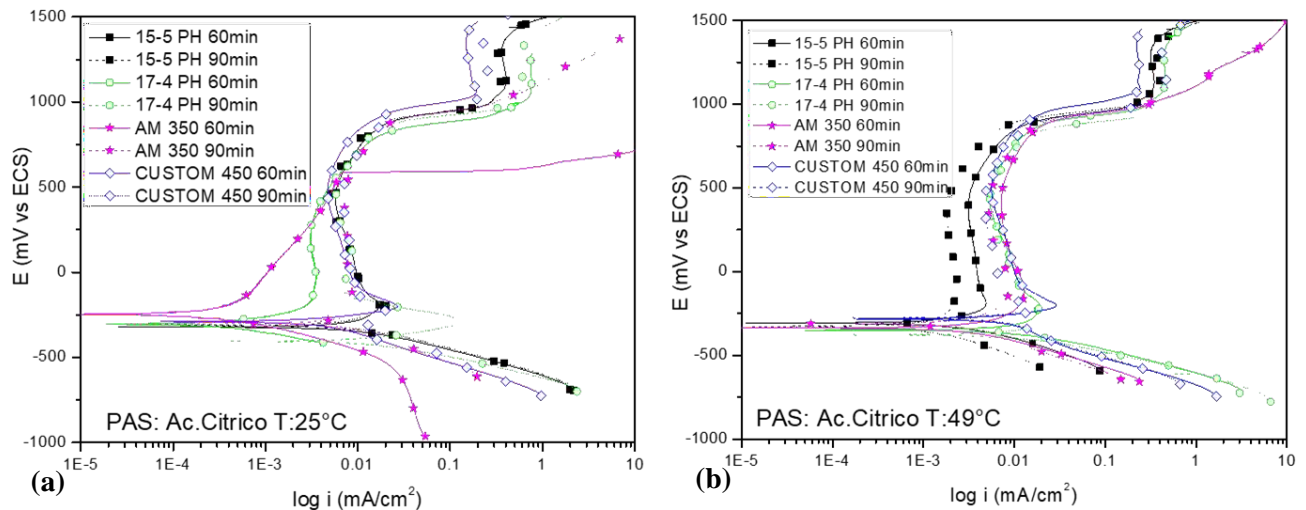


Figura 2. CPP de HPSS, pasivados en ácido cítrico, expuestos en H_2SO_4 . (a) Temperatura de pasivado 25°C; (b) Temperatura de pasivado 49°C

El comportamiento electroquímico mediante CCP para los aceros PHSS pasivados en ácido nítrico a temperaturas de 25 y 49°C, con un tiempo de inmersión de 60 y 90min se presentan en la Figura 3. En esta CPP que señala el potencial de corrosión (E) vs el logaritmo de la corriente (log i), indica un control mixto por activación. Los aceros experimentados se presenta un comportamiento activo-pasivación-transpasivación, a excepción del PHSS 15-5PH a temperatura de 49°C con tiempos de inmersión de 90 minutos que presenta un comportamiento activo-pasivación-transpasivación. Este mismo PHSS 15-5PH, presenta la capa pasiva más pequeña, siendo que está en potenciales de activación más nobles del orden de 10 mV.

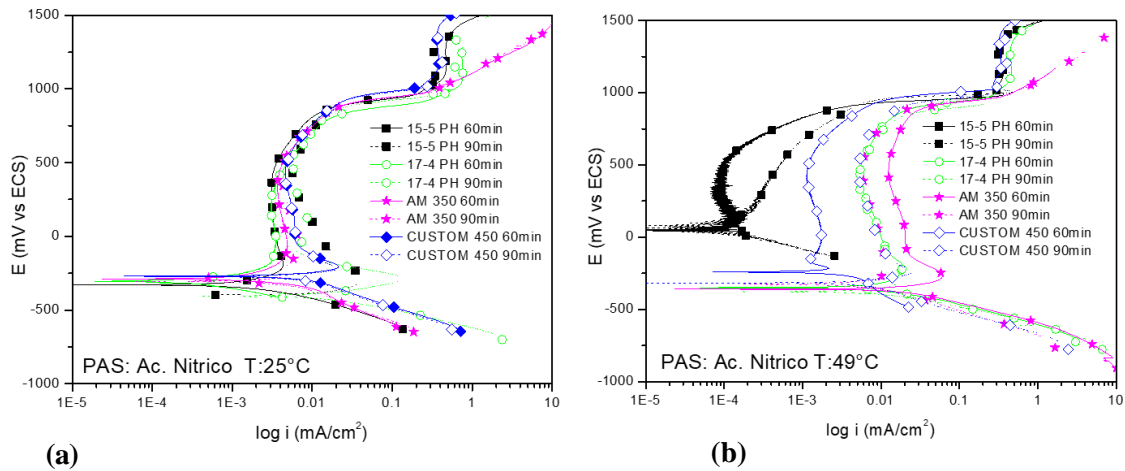


Figura 2. CPP de HPSS, pasivados en ácido nítrico, expuestos en H_2SO_4 . (a) Temperatura de pasivado $25^\circ C$; (b) Temperatura de pasivado $49^\circ C$

En la Tabla IV se presentan los parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPP, para los HPSS pasivados en ácido cítrico y nítrico respectivamente, expuestos en un ambiente de H_2SO_4 . De lo anterior se tiene que en el caso del acero 15-5PH, a mayor temperatura y mayor tiempo de pasivado, se tiene a la pseudo-pasivación, al igual que en el acero AM350, sin embargo, aquí se presenta este comportamiento a menor temperatura y menor tiempo de inmersión. En un ambiente de ácido sulfúrico todos los sistemas se presentan en un potenciales activo a excepción de la condición previamente mencionada del acero 15-5PH.

Tabla IV. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP para los PHSS 15-5PH y 17-4PH pasivados en ácido cítrico y ácido nítrico, expuestos en un medio de H₂SO₄

PHSS	Agente Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	E _{pic} (mV)	R _{pic} (mV)	I _{prot} (mA/cm ²)
15-5PH	Ácido cítrico	25	60	-326	3.96e-03	862	536	1.21E-02
			90	-312	4.88e-03	823	511	1.72E-02
		49	60	-305	2.17E-03	837	532	4.49E-03
			90	-329	1.77E-03	889	584	2.25E-03
	Ácido nítrico	25	60	-329	1.30E-03	831	502	4.06E-03
			90	-320	1.66E-03	844	524	3.79E-02
		49	60	46	3.87E-05	601	555	1.15E-04
			90	72	5.64E-05	901	829	-----
17-4PH	Ácido cítrico	25	60	-332	1.44e-03	789	457	2.97E-03
			90	-412	9.52e-03	864	542	7.53E-03
		49	60	-353	1.52E-02	863	510	1.78E-02
			90	-370	1.35E-02	844	467	1.66E-02
	Ácido nítrico	25	60	-296	1.39E-02	815	519	3.19E-02
			90	-418	2.11E-02	860	442	2.68E-02
		49	60	-352	2.85E-03	819	467	1.34E-02
			90	-377	1.54E-03	800	423	1.22E-02

Tabla IV Cont. Parámetros electroquímicos obtenidos de las CPP para los PHSS AM350 y Custom 450 pasivados en ácido cítrico y ácido nítrico, expuestos en un medio de H₂SO₄

PHSS	Agente Pasivante	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	E _{corr} (mV)	i _{corr} (mA/cm ²)	E _{pic} (mV)	R _{pic} (mV)	I _{prot} (mA/cm ²)
AM350	Ácido cítrico	25	60	-247	4.64E-04	586	339	--
			90	-280	5.71E-03	800	520	8.64E-03
		49	60	-337	5.35E-03	840	503	1.21E-02
			90	-353	3.08E-03	858	505	8.09E-03
	Ácido nítrico	25	60	-288	1.22E-03	874	586	4.59E-03
			90	-307	1.29E-03	895	588	6.07E-03
		49	60	-360	4.78E-03	882	522	5.80E-02
			90	-327	1.33E-03	737	410	9.60E-03
Custom 450	Ácido cítrico	25	60	-312	9.52E-03	768	456	1.08E-02
			90	-288	9.28E-03	908	620	1.60E-02
		49	60	-279	1.13E-02	916	637	1.09E-02
			90	-296	1.06E-02	833	537	1.26E-02
	Ácido nítrico	25	60	-279	2.97E-03	936	657	4.98E-03
			90	-305	3.91E-03	934	629	5.92E-03
		49	60	-241	5.36E-03	937	696	2.16E-03
			90	-314	1.86E-03	899	585	2.63E-02

4. CONCLUSIONES

El PHSS AM 350 pasivado en ácido cítrico y temperatura de 25°C, con 60 minutos de inmersión en el agente pasivante presenta un comportamiento de activación-pseudo pasivación, en estas mismas condiciones este PHSS no presenta transpasivación, mientras que este mismo PHSS en ácido nítrico tiene un comportamiento de activación-pasivación sin presentar transpasivación.

La capa de pasivación es más estable a una temperatura de 49°C cuando se emplea ácido cítrico como agente pasivante, indistintamente del acero PHSS, caso contrario, los aceros PHSS

pasivados en ácido nítrico, la formación de capa de pasivado dependerá de la composición química de cada acero.

En general este trabajo de investigación señala que el ácido cítrico es una alternativa sustentable al proceso de pasivación con ácido nítrico, en un medio de ácido sulfúrico. En el caso del ácido cítrico se requiere de una temperatura de pasivación mayor para una capa pasiva más estable, en comparación con el ácido nítrico.

La técnica electroquímica de polarización Potenciodinámica, permite obtener resultados rápidos, confiables y de repetibilidad para determinar de la formación de la capa pasiva en un PHSS.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su agradecimiento al cuerpo académico UANL CA-316 “Deterioro e Integridad de Materiales Compuestos”, por el apoyo técnico e infraestructura proporcionada para llevar a cabo esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] A.P. Mouritz, (2012). *Introduction to aerospace materials*. Philadelphia: Woodhead Publishing.
- [2] B. Elsener, M. F. (2020). Stainless steels: Passive film composition, pitting potentials, and critical chloride content in concrete. *Materials and Corrosion*, 797-807
- [3] B. Martinez, C.-B. (2022). Electrochemical Evaluation of 15-5PH Stainless Steel Passivated in Citric Acid. *ECS Transactions*, 223.
- [4] Corda, S. (2017). *Introduction to aerospace engineering with a flight test perspective*. John Wiley & Sons
- [5] B. Elsener, M. F. (2020). Stainless steels: Passive film composition, pitting potentials, and critical chloride content in concrete. *Materials and Corrosion*, 797-807.
- [6] Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless parts with citric acid solutions. *Plating and surface finishing*, 20-25.
- [7] Gaydos, S. P. (2003). Passivation of aerospace stainless steel parts with citric acid Solutions.

[8] ASTM E3. (2008) "Standard guide for preparation of metallographic specimens, in Annual book of ASTM standards, Vol. 03.01, Metals test methods and analytical procedures, metals, mechanical testing, elevated and low-temperature tests, metallography.

[9] A380-13, A. (2014). Standard practice for cleaning, descaling, and passivation of stainless-steel parts, equipment, and systems

[10] Standard Specification for Chemical Passivation Treatments for Stainless Steel Parts. (2000). ASTM A967.

[11] G5-11, A. (2011). Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. West Conshohocken: ASTM International.

EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DE INHIBICIÓN DE EXTRACTOS DE OPUNTIA FICUS-INDICA (NATURAL VS SUPLEMENTO) PARA EL CONTROL DE LA CORROSIÓN EN ACEROS AL CARBONO EN HCL

D. A. Díaz Escobar, H. Herrera Hernández, J. G. Miranda Hernández, A. Mandujano Ruíz*
Universidad Autónoma del Estado de México, IIN-Laboratorio de Investigación en Electroquímica y Corrosión de Materiales Industriales. Blvd. Universitario s/n, Predio San Javier Atizapán de Zaragoza, Estado de México, 54500, México

*E-mail: amandujanor@uaemex.mx

RESUMEN

El fenómeno de la corrosión es un problema de gran impacto a nivel industrial, por lo que el presente trabajo propone el estudio electroquímico para evaluar las capacidades de inhibición del Nopal en dos presentaciones: el extracto obtenido de la planta (Natural) y Nopal en presentación comercial (suplemento a base de capsulas), como una propuesta ecológica ante las limitantes sobre el uso de inhibidores químicos los cuales son tóxicos. Estos inhibidores se probaron en tres diferentes aceros al carbono: AISI 1045, 4140 y 8620 los cuales son utilizados ampliamente en la industria metal-mecánica. La evaluación electroquímica se llevó a cabo mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Resistencia a la Polarización Lineal (R_p). Finalmente el mecanismo de ataque se registró a través de micrografías. Los resultados preliminares indican que ambos extractos de nopal son buenos inhibidores de la corrosión y protegen la superficie disminuyendo el ataque por picaduras presentes en los tres aceros al estar expuestos al ácido.

1648

Palabras Clave: Nopal, Inhibidor Verde, Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, Tafel.

1. INTRODUCCIÓN

El desgaste de los metales debido a la corrosión genera grandes pérdidas económicas y paros de producción debido que provoca fallas y accidentes a nivel industrial. Dentro del ramo ingenieril y tecnológico se buscan métodos novedosos que cumplan con normatividad de cuidado a la salud y el medio ambiente, y es dentro de esta temática que los inhibidores de corrosión se han enfocado en la búsqueda de nuevas formulaciones que cumplan con el criterio ecológico, económico y la funcionalidad de protección ante la corrosión [1]. En los últimos 20 años se han probado una gran variedad de plantas, frutos y semillas; mediante la preparación de extractos cuyos componentes como flavonoides, alcaloides y aceites naturales que contienen agentes activos con capacidades de inhibición [2]. El proceso de estudio que se ha reportado en la literatura es mediante la dosificación de estos extractos a bajas concentraciones a diferentes medios agresivos, ácidos, básicos o neutros; en donde se han evaluado diversos aceros al carbon, cobre, zinc o aluminio, en donde los resultados se han mostrado de forma positiva durante la primera hora de exposición. En este contexto, inhibidores verdes preparados a base de Nopal (*Opuntia-Ficus Indica*) ha capturado el interés de los investigadores debido a sus altos valores de eficiencia obtenidos en Aluminio y en acero al carbón en medios ácidos [3-4]. Su principal capacidad de inhibición es atribuida a su fibra soluble conocida como *mucilago* la cual tiene la capacidad de retener hasta 30 veces su peso en agua, ya que los minerales contenidos en el mucilago como calcio, potasio y sodio dentro de su cadena petida pueden adsorberse en sitios activos del acero impidiendo que el medio corrosivo entre en contacto con la superficie disminuyendo la velocidad de corrosión.

Debido a los buenos resultados reportados sobre el uso de extracto de Nopal en la inhibición de corrosión, en el presente trabajo se propone extender su aplicación a una variedad de aceros industriales como son el AISI 1045, el 4140 y el acero 8620 cuyos usos van desde la elaboración de herramental de corte, uso estructural (columnas, ejes o cigüeñales), así como suplementos (bridas, engranes o tornillería) donde se requiere principalmente proteger estos componentes durante trabajos de transporte y puntos de ensamble.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de los especímenes.

Los aceros utilizados se prepararon a partir de barras de las cuales se cortaron especímenes de diámetro 2.5 cm x 0.5 cm de espesor, cada acero presenta una composición química diferente la cual se muestra en la Tabla 1. Una vez cortados cada probeta se preparó superficialmente siguiendo un proceso de pulido con papel de SiC utilizando diversos grosores de lija 80, 240, 320, 400, 600, 1500 posteriormente se utilizó alumina para darles un acabado espejo, finalmente se enjuagaron con agua destilada, acetona y se secaron con una pistola de calor.

Tabla I. Composición química de los aceros industriales.

ACERO	COMPOSICIÓN QUÍMICA (Wt %)								
	C	Si	Mn	P	S	Mo	Ni	Cr	V
1045	0.45	-	0.65	0.04	0.05	-	-	-	-
4140	0.4	-	0.75	0.04	0.05	0.22	-	1.05	-
8620	0.2	0.25	0.8	-	-	0.2	0.6	0.5	-

**Base Fe*

2.2. Preparación de los Extractos de Inhibidor Nopal.

Se utilizaron dos tipos de extractos de nopal, uno de ellos a partir de capsulas de suplemento comercial de la marca PROSA® de las cuales se extrajo el polvo; para el segundo se utilizaron pencas tiernas, estas fueron previamente lavadas y desinfectadas para ponerlas en una mufla a secar a 60°C durante 24 horas, finalmente se paso en un mortero hasta pulverizarlo. Ambos polvos se pesaron y se diluyeron en etanol en una proporción de 50gr de polvo por cada 100 ml de etanol. Una vez etiquetados se dejaron reposar 2 semanas antes de utilizarse en las pruebas electroquímicas. La Figura 1 muestra de forma gráfica el proceso de preparación de los extractos.

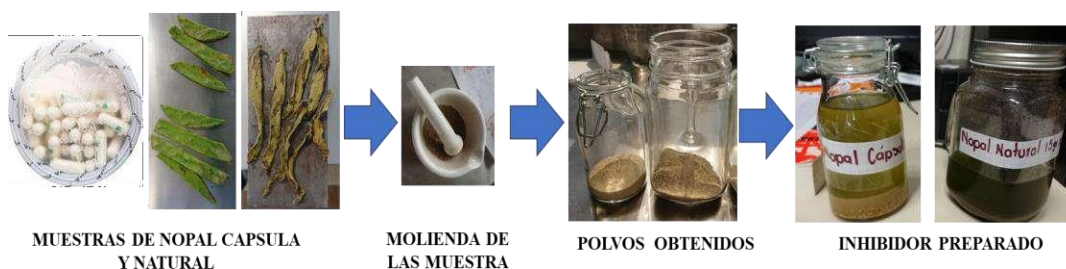


Figura 1. Preparación de los extractos de Nopal Natural y Capsula.

2.3. Sistema Electroquímico

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo utilizando una celda de acrílico con configuración de 3 electrodos: un electrodo contador (CE) de grafito, un electrodo de referencia (RE) de Ag/AgCl (KCl sat.) y los aceros como anodo (WE). Como electrolito base se preparó una solución ácida de HCl (1M). Las técnicas electroquímicas utilizadas para evaluar la eficiencia fueron la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y la Resistencia a la Polarización (LPR). Todos los sistemas evaluados se llevaron a cabo bajo condiciones estándar de temperatura y presión. En la Figura 2 se muestra la imagen de la celda electroquímica usada.

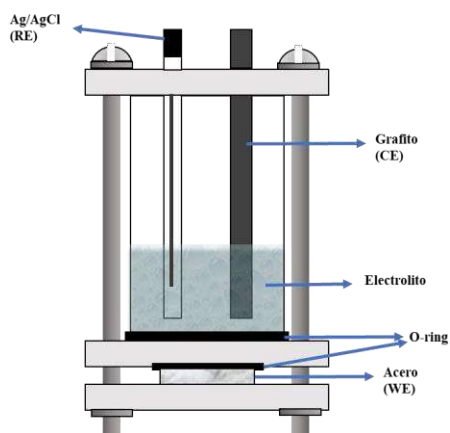


Figura 2. Celda electroquímica utilizada para la experimentación.

2.3.1. Caracterización Electroquímica

Toda la experimentación se llevo a cabo en un potenciostato/galvanostato modelo Parstat 4000 de la marca Princeton Applied Research. La secuencia aplicada al experimento se ilustra en la Figura 3, en ella se puede observar en primer lugar el registro del potencial a circuito abierto (OCV, por sus siglas en inglés) durante 15 min, posteriormente se aplicó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), con un rango de barrido de frecuencia de 100 kHz a 1mHz, y una amplitud de potencial de 10 mV; al finalizar, se aplicó la técnica de Resistencia a la Polarización (LPR), con un sobrepotencial de ± 250 mV y una velocidad de barrido de 1 mV/s. La experimentación se inicia con 10 ml de HCl 1M como blanco para comparar el efecto inhibitor y al finalizar la secuencia experimental se agregan dosis de 3 ml de inhibidor para repetir el ciclo hasta alcanzar los 15 ml del extracto.

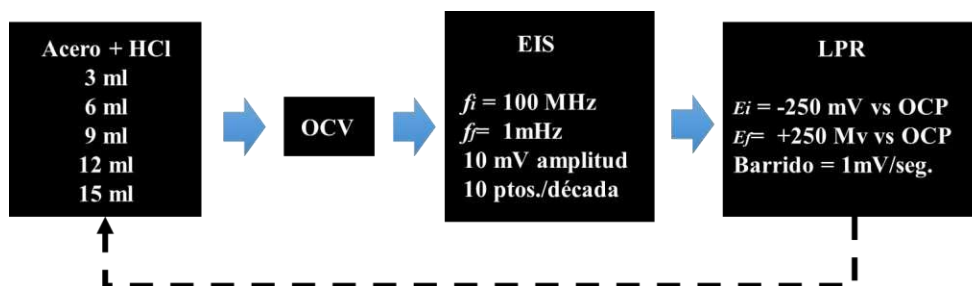


Figura 3. Secuencia experimental aplicada a los inhibidores.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

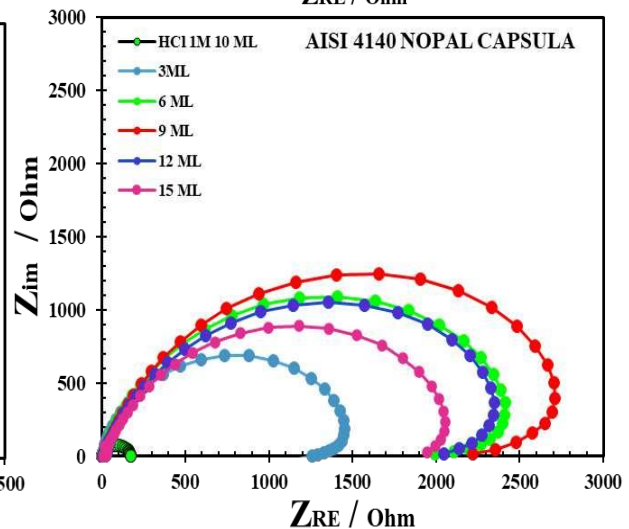
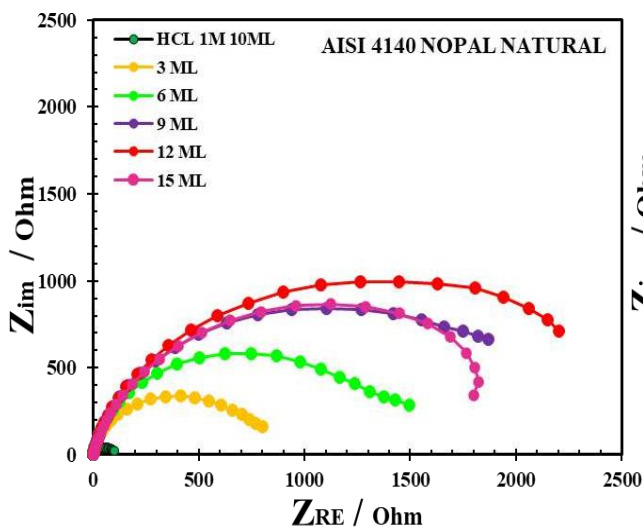
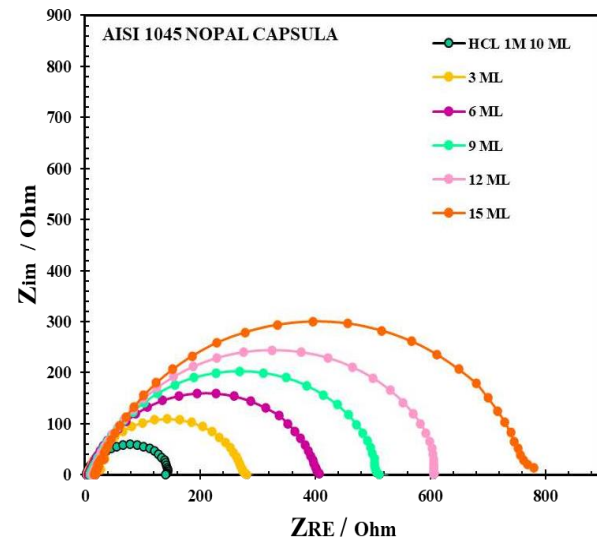
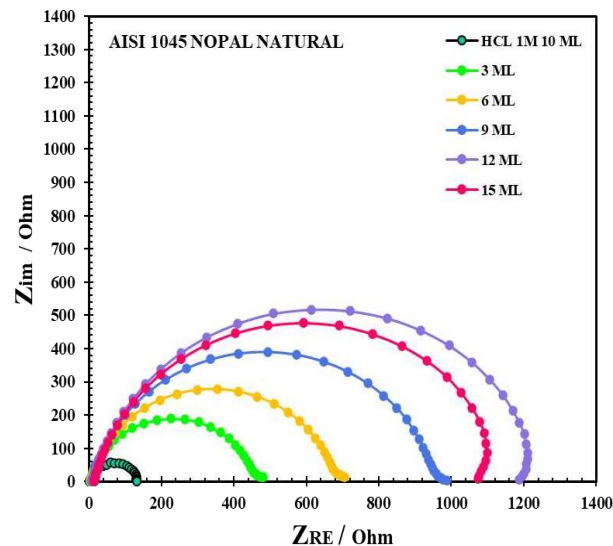
3.1 Resultados Electroquímicos

3.1.1 Resultados de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Las representación de la impedancia se llevó a cabo mediante los gráficos de Nyquist mostrados en la Figura 4, donde se puede observar el comportamiento de cada uno de los aceros con respecto a todas las concentraciones evaluadas así como el comportamiento del blanco (HCl). En estos gráficos el incremento de tamaño del semicírculo es indicativo de un incremento de la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) de la doble capa electroquímica formada entre el medio y el acero, lo que demuestra que conforme se agregan las concentraciones del extracto inhibitor la resistencia a la corrosión también incrementa.

En el caso del 1045 los incrementos van de forma proporcional para ambos extractos alcanzando una mayor resistencia con el extracto de nopal natural superando valores por encima de los 1000 Ω en concentraciones de 12 y 15 ml; para el acero 8620 se presenta un salto de resistencia desde la primera dosificación de inhibidor de 3 ml y ambos extractos se mantienen por encima de los 800 Ω , sin embargo, se observa que la mayor capacidad resistiva se obtiene con la concentración de 6ml. Por último, el acero 4140 tiene variaciones entre ambos inhibidores ya que para el extrato de inhibidor natural maxima resistencia se obtiene con la concentración de 12 ml, mientras que el extracto de nopal en capsula alcanza su maximo con la concentración de 9 ml.

Estos cambios en la resistencia mostrados por EIS indican que los extractos modifican la superficie del acero creando una capa protectora que impide que los iones agresivos del acido penetren generando el ataque corrosivo en el acero.



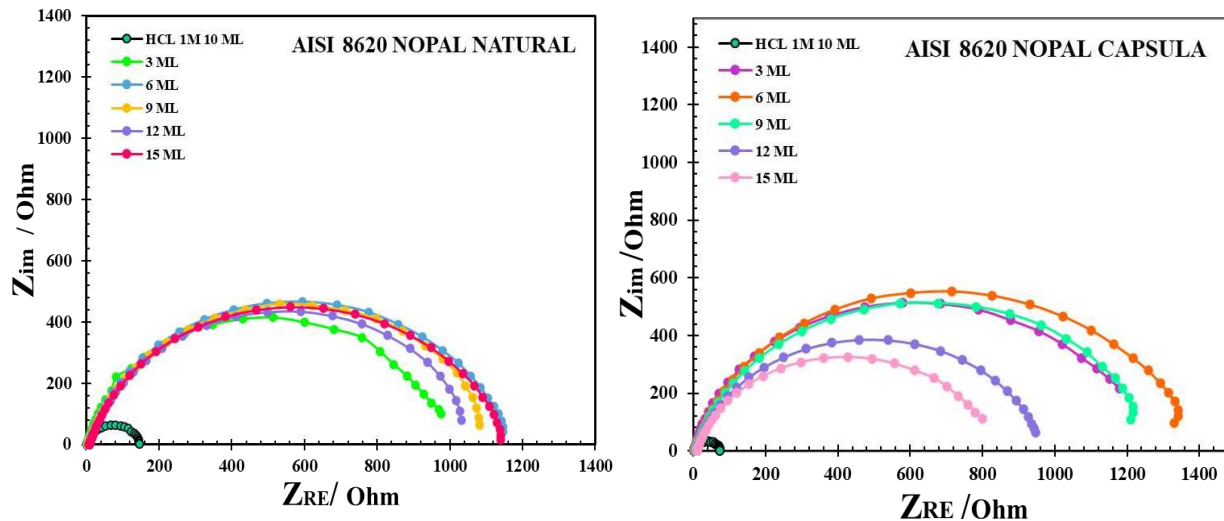


Figura 4. Graficas de representación de Nyquist para cada uno de los aceros expuestos a diferentes concentraciones de Extracto Inhibidor de Nopal Natural y Capsula.

3.1.2 Resultados de LPR.

Mediante la técnica de polarización potenciodinámica, se aplicó un potencial de alto campo para registrar el comportamiento de ambos inhibidores, cada curva de polarización de cada acero se muestra en la Figura 5, en ella se observan la tendencia a disminuir su intercambio de corriente de corrosión (j_o), al agregar las concentraciones de 3 a 15 ml para todos los aceros. Para la mayoría de los casos no se nota un cambio relevante en la rama anódica lo que hace suponer que ambos inhibidores tienden a un comportamiento **mixto**, es decir, la presencia del extracto de inhibidor no genera una mayor influencia en alguna de las dos reacciones de oxidación o reducción, así mismo los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) para todos los casos tienden a desplazarse hacia valores más positivos indicando que gracias al extracto estos aceros industriales se comportan de una manera más noble.

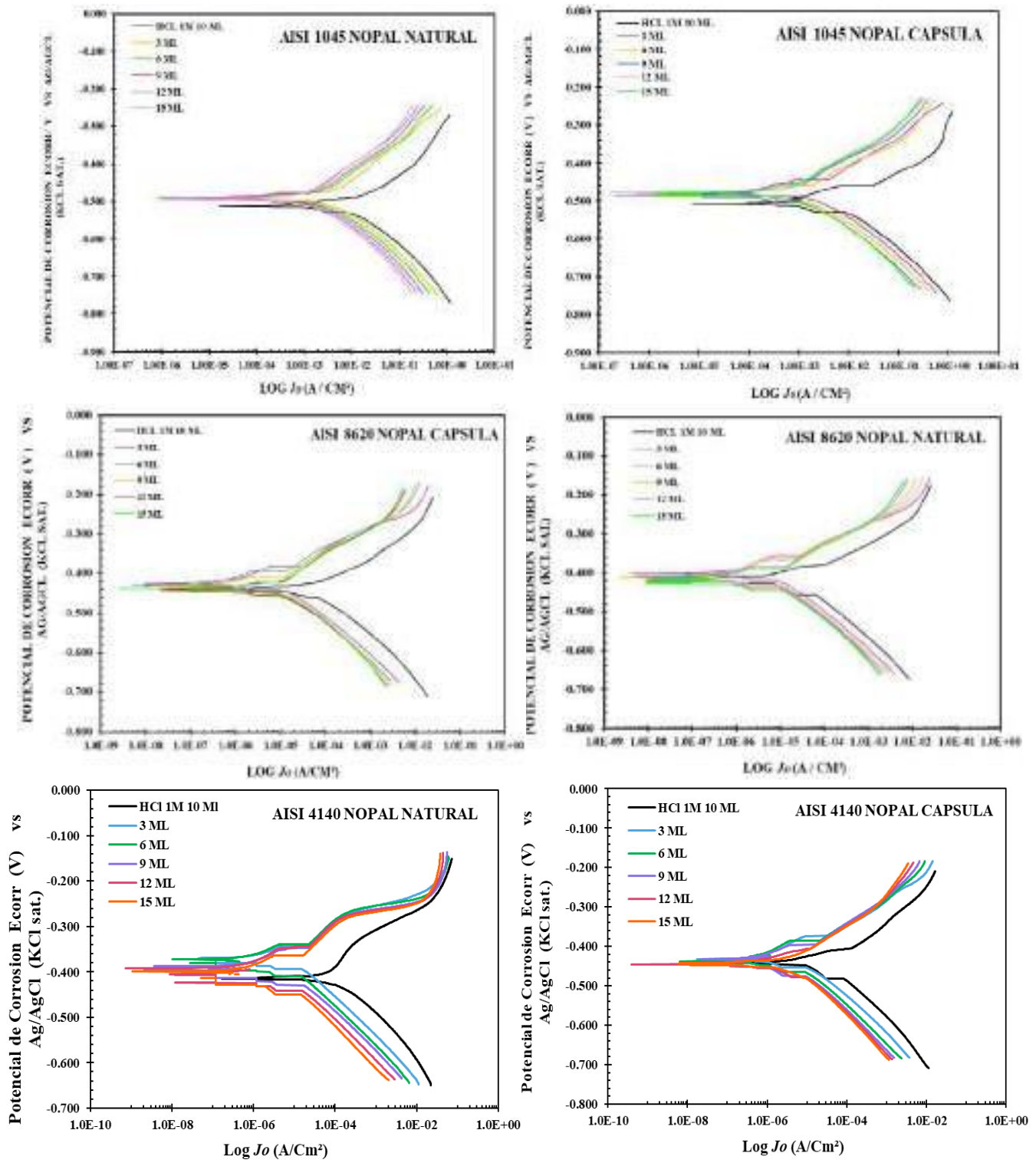


Figura 5. Gráficas de LPR para cada uno de los aceros expuestos a diferentes concentraciones de Extracto Inhibidor de Nopal Natural y Capsula.

3.2 Resultados Metalográficos

Posteriormente a las pruebas electroquímicas se tomaron fotos en el microscopio para registrar el tipo de ataque así como las modificaciones con los inhibidores, en la Figura 6 se muestran los cambios superficiales para 1045, 4140 y 8620.

En el caso del 1045 expuesto al blanco (HCl), se observa una distribución de picaduras a lo largo de toda la superficie así como zonas atacadas por óxido, al dosificar el inhibidor se muestran una redistribución de este ataque, encontrándose menor presencia de picaduras y sobre todo un área libre de óxidos, para el caso de inhibidor de nopal en capsula existe una mayor tendencia a formar agrupación entre picaduras. Para el 8620 las picaduras desaparecen en su mayoría con la presencia del inhibidor e incluso se observan áreas de acero sin ataque. Por último, en el acero 4140 la presencia del inhibidor reduce el óxido producido con el HCl, sin embargo, se observa notablemente que a pesar de que se disminuye la presencia de picaduras, para el inhibidor de nopal en capsula solo se aprecian pocas picaduras pero de un mayor tamaño comparado con las del inhibidor de nopal natural.

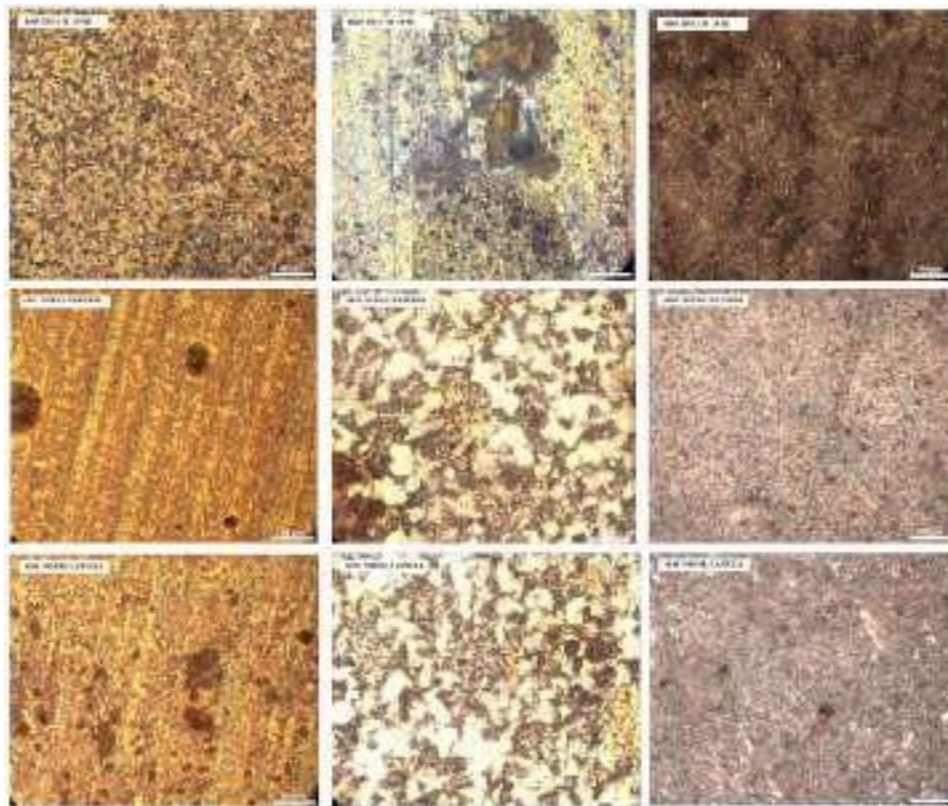


Figura 6. Metalografías registradas para los aceros 1045, 4140 y 8620 expuestas al HCl y a los extractos de inhibidor de Nopal Natural y Capsula.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado la evaluación dos inhibidores de nopal se ha demostrado que ambos casos disminuyen notablemente el tipo de ataque presente en los tres aceros; 1045, 4140 y 8620, a su vez se demuestra un incremento en la resistividad conforme incrementan la concentración para los casos de 1045 y 4140, mientras que solo el 8620 muestra que la mayor resistividad se encuentra en concentraciones que oscilan entre 6 y 9 ml para ambos inhibidores. Ambos inhibidores tienen la capacidad de proteger a estos aceros, sin embargo, se considera realizar un monitoreo con respecto al tiempo para ver si esta efectividad se conserva después de 1 mes de exposición.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al apoyo recibido por la Universidad UAEM CU Valle de México donde se llevó a cabo el desarrollo de esta investigación, así como al COMECyT por el apoyo financiero otorgado durante el programa “Cátedras de Investigación 2021-2022” el cual ayuda a jóvenes investigadores a realizar estancias posdoctorales en Instituciones Académicas y Centros de Investigación en el estado de México.

1657

6. REFERENCIAS

- [1] J. O. Bockris and W. P. Sing. *Toxicity issues of organic corrosion inhibitors; applications of QSAR Model* in: proceedings of Corrosion. Houston:NACE, International, (1998).
- [2] A. Mandujano Ruíz, L. E. Corona Almazán, H. Herrera Hernández y J. Morales Hernández, *Opuntia ficus-indica (Nopal Extract) as Green Inhibitor for Corrosion Protection in Industrial Steels*, pág. 145, Intech Open , Croacia (2018).
- [3] L. E. Corona Almazán, A. Mandujano Ruíz, H. Herrera Hernández, A. Espinoza Vázquez y J. Morales Hernández, *Moléculas Orgánicas de Nopal como Inhibidor Natural de la Corrosión, Memorias en extenso del XXXI Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, pág. 1252, Monterrey, Nuevo León, México, (2016).
- [4] A. A. Torres Acosta. *Opuntia ficus indica (Nopal) mucilage as a steel corrosion inhibitor in alkaline media*, Journal Application of Electrochemical, pág. 835,(2007).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE EXTRACTO DE *Lippia graveolens* COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DEL ACERO 1018 EN MEDIOS ÁCIDOS.

R. E. Núñez-Jaquez^{1*}, N. Cárdenas-Barba¹, C. P. Barrios-Durstewitz¹, S. K. Luna-Arellanes¹, C. G. Gámez-Valdez¹.

¹Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Pról. Ángel Flores S/N, C. U., C.P. 81223, Los Mochis, Sinaloa, México.

*E-mail: ronunez@uas.edu.mx

RESUMEN

En la actualidad se presenta un crecimiento y avance tecnológico en las industrias donde los componentes metálicos son muy empleados debido sus propiedades, sus bajos costos, alta disponibilidad y su alta resistencia mecánica. Sin embargo, estos materiales son muy susceptibles a presentar corrosión debido a que se encuentran expuestos a un ambiente que proporciona un rápido deterioro del material y sus propiedades. Por otra parte, es posible retardar y/o prevenir el proceso de corrosión empleando inhibidores verdes que pueden ser extraídos de hierbas aromáticas, especies y plantas medicinales. La presente propuesta se enfoca en el uso de un extracto acuoso de hojas de *Lippia graveolens*, como inhibidor, también, su uso otorga beneficios ecológicos al ser una sustancia natural, biodegradable, no tóxica para el medio ambiente, ni a la salud humana; de fácil y económica obtención, además de una buena eficiencia inhibidora de la corrosión. El extracto de *Lippia graveolens* se obtuvo por extracción Soxhlet, se utilizo acero al carbono 1018 para preparar los especímenes de prueba, los cuales fueron sometidos a medios corrosivos de ácido sulfúrico H₂SO₄ 1 M y ácido clorhídrico HCl 1M y se adicionaron diferentes concentraciones de extracto acuoso *Lippia graveolens*. Para determinar la eficiencia de inhibición, se realizaron pruebas electroquímicas de curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica a diferentes periodos de tiempo. Los resultados obtenidos para los especímenes expuestos en ácido sulfúrico, muestran en promedio que al aumentar el tiempo de

exposición disminuye la eficiencia de inhibición de corrosión. Los resultados obtenidos de los especímenes expuestos a ácido clorhídrico mostraron que al aumentar la concentración aumenta la eficiencia de inhibición de corrosión, donde las concentraciones más bajas se muestran inestables, sin embargo el medio donde se presentó la mayor eficiencia fue el de HCl. Los especímenes expuestos en H₂SO₄ mostraron que la mayor eficiencia de inhibición fue de 84.15% a una concentración de 10% V/V de extracto y un tiempo de exposición de 24 H.

Para las soluciones de HCl a las que fueron expuestas los especímenes, se encontró que la mayor eficiencia de inhibición fue de 93.63% a una concentración de 5% V/V de extracto y un tiempo de exposición de 60 H.

Se determino que el extracto acuoso de las hojas secas de *Lippia graveolens* actúa como inhibidor de tipo mixto, tanto en las soluciones de H₂SO₄ como en las de HCl.

Palabras Clave: Corrosión, inhibidores verdes, espectroscopía de impedancia electroquímica, curvas de polarización.

1. INTRODUCCIÓN

Los problemas por corrosión en la industria se ven reflejados en pérdidas económicas debido a la degradación de componentes de acero, en la parada de las unidades de producción por mantenimiento y en un caso extremo, en paros por accidentes del personal. Estas problemáticas motivan a diversas ramas de la ciencia e ingeniería a dirigir sus esfuerzos para encontrar alternativas que ayuden a minimizar la presencia de corrosión. En los últimos años surge la propuesta del uso de inhibidores verdes generando una nueva línea de investigación de gran impacto tecnológico por su bajo riesgo de contaminación al medio ambiente [1].

Existen una gran cantidad de procesos industriales que requieren sistemas de tuberías para tareas como el transporte de fluidos o gases, de tal manera que forman parte de los procesos productivos en industrias como la metalurgia, la industria química, la industria petrolera y el transporte de agua potable. Estos sistemas de tuberías son de gran utilidad debido a que pueden transportar fluidos a grandes distancias de forma económica especialmente en la industria del petróleo que está dispuesta a expandir sus sistemas de tuberías hasta nuevos mercados de consumo [2], de igual manera para el transporte de agua potable [3]. Durante la etapa de funcionamiento las tuberías acumulan residuos como desechos descamaciones y óxidos que obstruyen el paso del flujo, para evitar este problema se utilizan ácidos que remueven obstrucciones o depósitos de sustancias en las paredes de la tubería. Esta necesidad por proteger las tuberías y ductos de transporte se refleja en ahorro en mantenimiento y mayor eficiencia en los procesos industriales, los estudios de las tuberías y las formas de protegerlo cada vez se vuelve más exhaustivo buscando preservar la vida útil [4]. Aunque existen otras formas de preservar la vida útil de las tuberías como la limpieza mecánica o el uso de robots automatizados para el monitoreo y limpieza de los ductos [5], la limpieza con ácidos sigue siendo la más utilizada.

Una de las principales medidas de control y prevención de la corrosión es el uso de inhibidores, ya que es la manera más viable de protección contra la corrosión de metales, especialmente en medios ácidos [6], que son una sustancia química agregada en pequeñas concentraciones a un ambiente agresivo y estos logran disminuir efectivamente la velocidad de corrosión [7]. Un tipo de inhibidor son los inhibidores de corrosión verdes, designados así por ser obtenidos mediante la extracción de plantas y algunos compuestos orgánicos que son inocuos y

no peligrosos para el ser humano y medio ambiente [8]. La característica fundamental para obtener un alto potencial como inhibidor de la corrosión es que contengan compuestos heterocíclicos y grupos polares con pares de electrones libres no compartidos, para que sean capaz de unirse con la superficie metálica [9-13].

La *Lippia graveolens*, comúnmente conocido como orégano mexicano es una especie aromática utilizada en la industria farmacéutica y alimenticia por sus propiedades. Sus compuestos le confieren la capacidad de comportarse como un inhibidor de corrosión, de acuerdo con la literatura, ya que en la mayor parte de su composición contiene compuestos heterocíclicos y grupos funcionales [14].

Los trabajos de investigación actuales han revelado inhibidores de la corrosión eficaces y confiables de medicamentos, extractos de plantas y líquidos iónicos como inhibidores de la corrosión ecológicos con atributos acomodativos, como ser respetuosos con el medio ambiente, fácilmente disponibles, biodegradables, no dañinos, relativamente baratos y muchos otros para mencionar algunos [15-22].

Existen varios métodos para medir la velocidad de corrosión según el tipo de reacción de corrosión y los productos de corrosión formados en las superficies metálicas. La velocidad de corrosión es la cantidad de corrosión que ocurre por unidad de tiempo [23]. Las pruebas de laboratorio se caracterizan por pequeñas muestras y pequeños volúmenes de soluciones, y las condiciones reales se simulan en la medida de lo posible. Lo mejor que se puede hacer a este respecto es el uso de soluciones de plantas reales o del entorno. Las pruebas de laboratorio cumplen una función muy útil como pruebas de detección para determinar qué materiales merecen una mayor investigación [24].

Dada la naturaleza electroquímica de los procesos de corrosión, no es sorprendente ver que las mediciones y los métodos de control basados en principios electroquímicos se utilizan tan ampliamente en todo el espectro de la ciencia y la ingeniería de la corrosión. Las siguientes secciones proporcionan algunos ejemplos para ilustrar cómo se aplican estos principios en la práctica [25].

La Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE) es una técnica que consiste en aplicar una señal de bajo voltaje en corriente alterna haciendo un barrido desde altas frecuencias hasta el rango de bajas frecuencias para analizar la respuesta frente a esta perturbación. La perturbación obtenida es tan rápida que no influye en los fenómenos de transporte de materia.

Mediante esta técnica es posible obtener información acerca de las propiedades del sistema tales como difusión de especies, mecanismos de corrosión y la formación de productos de corrosión y películas superficiales. La EIE es considerada una poderosa técnica para caracterizar una amplia variedad de sistemas electroquímicos y para determinar la contribución de los procesos en sistemas electrolíticos. Por lo tanto, se puede utilizar para investigar el movimiento de cargas vinculadas o móviles en las regiones de interfaz [26]. Esta herramienta se ha utilizado con éxito para el estudio de la corrosión en campos de protección y corrosión, como estudios de recubrimientos orgánicos, análisis de capas pasivas y evaluación de inhibidores de corrosión en tratamientos de agua. Se ha demostrado su poder para proporcionar información sobre los mecanismos de protección y corrosión, especialmente cuando está presente una película adsorbida o un recubrimiento orgánico aplicado [27].

Mediante la técnica de resistencia a la polarización se pueden obtener parámetros relacionados directamente con la cinética de los procesos de corrosión. En la cinética de la corrosión, las velocidades de las reacciones de los electrodos están relacionadas con la fuerza impulsora termodinámica que se mide por el potencial de celda. Esta relación depende de varios factores relacionados con la "polarización" de los electrodos en el sistema. El término "polarización" se refiere a un cambio en el potencial causado por un flujo de corriente. Un ánodo aumenta su potencial a medida que fluye corriente desde él hacia el electrolito, mientras que el potencial del cátodo disminuye a medida que la corriente fluye hacia él. Ambos electrodos en la celda se polarizan hasta que alcanzan esencialmente el mismo potencial; el potencial de corrosión E_{corr} . La polarización también se denomina a menudo "sobretensión", un término comúnmente utilizado en los procesos electroquímicos comerciales, para describir la tensión adicional que debe aplicarse para superar la polarización de los electrodos. La comprensión de las causas de la polarización es esencial para comprender la corrosión [28].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención del extracto

Se utilizaron las hojas de *Lippia graveolens*, las cuales se consiguieron ya secas, fueron limpiadas, desinfectadas en 500 ml de agua destilada con 2 ml de hipoclorito de sodio al 5% por

un lapso de una hora, posteriormente se retiraron del líquido y fueron secadas con flujo de aire caliente.

La extracción se llevó a cabo por medio del equipo de extracción Soxhlett, que consiste en poner agua destilada en el matraz de bola fondo plano, sobre el cual se coloca la trampa del equipo donde se añadieron 10 gr de hojas secas desinfectadas, se calentó a temperatura ebullición, y después del primer reflujo se sometió a 4 horas de extracción. Se obtuvo el extracto final filtrando el producto obtenido y se dejó enfriar hasta temperatura ambiente.

2.2 Preparación de especímenes

Los especímenes fueron fabricados de acero al carbono 1018, los cuales fueron cortados con dimensiones de 10 x 25 x 3 mm y se perforó la placa en un extremo con un orificio de 3 mm, se le colocó una conexión eléctrica de alambre de cobre calibre 11, después se embebió en resina epóxica y se dejó secar por 24 horas, una vez seca la resina, se desmoldó y se pulió el espécimen que contiene una cara metálica de área de 75 mm² con papel abrasivo de carburo de silicio de grado 80, 120, 220, 400, 600 y 1000; posteriormente, con el uso de guantes, se lavó con agua y jabón, y se desengrasó con etanol, por último, se secó con flujo de aire caliente. Al finalizar la preparación, se almacenaron los especímenes en un desecador hasta su posterior uso.

1663

2.3 Evaluación de la eficiencia de inhibición

De acuerdo con la norma ASTM G 31 [29] se estableció el volumen de solución en función al área de muestra, utilizando la relación de 0.20 ml/mm².

Se introdujeron los especímenes en las soluciones de H₂SO₄ 1M y en la de HCl 1M, las cuales se adicionaron con concentraciones de 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 % V/V de extracto de hojas secas de *Lippia graveolens*, con tiempos de exposición de 12, 24, 36, 48, 60 y 72 horas.

La celda electroquímica fue instalada con tres electrodos, se utilizó el espécimen como electrodo de trabajo, un electrodo referencia de calomel y un electrodo auxiliar de grafito donde el espécimen y el grafito se encuentran en la solución ácida y en otro recipiente se colocó el electrodo de calomel sumergido en una solución de cloruro de potasio KCl 3M; ambas soluciones unidas por un puente salino de KCl 3M. Posteriormente se conectó la celda electroquímica al

potenciostato galvanostato Gill AC 100 kHz de un canal (marca ACM Instruments, serie 1484) con el software Zcore y con los parámetros según la técnica a aplicar, como se explica a continuación:

Espectroscopía de impedancia electroquímica: Se realizaron los ensayos con un barrido de 0.1 a 10x10³ Hz, aplicando un potencial con amplitud 20 mV alrededor del potencial de reposo.

Curvas de polarización: Se realizó con un barrido de potencial a velocidad constante de 60 mV/min en un rango de ± 250 mV con respecto al circuito abierto.

2.4 Criterios de evaluación

Curvas de polarización: Según la norma ASTM G59 [30] la resistencia a la polarización está relacionada con la corriente de corrosión (i_{corr}), a través de la ecuación de Stern-Geary [31]:

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i_{app}} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)}$$

donde β_a y β_c son las pendientes estimadas o medidas de Tafel de las reacciones anódica y catódica, respectivamente, ΔE es el cambio de potencial aplicado, Δi_{app} es el cambio de densidad de la corriente resultante, e i_{corr} es la densidad de corriente de corrosión en el potencial de libre caída. La eficiencia de corrosión será reportada como:

$$\% \text{ eficiencia de inhibición} = \frac{i_{corr_{s/i}} - i_{corr_{c/i}}}{i_{corr_{s/i}}} \times 100$$

Donde: los subíndices s/i y c/i indican sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente.

Espectroscopía de impedancia electroquímica: El valor de la impedancia (Z), está dado por el recíproco de la admitancia (Y), $Z=1/Y$. La impedancia es un número complejo, no varía con el tiempo y permanece estacionaria; su representación en el plano complejo está dado por: $Z=Z' - j Z''$, donde Z' es el valor real de la impedancia, Z'' es el valor imaginario de la impedancia, j es $\sqrt{-1}$. La eficiencia de corrosión será reportada como [32]:

$$\% \text{ eficiencia de inhibición} = \frac{R_{tc_{c/i}} - R_{tc_{s/i}}}{R_{tc_{c/i}}} \times 100$$

Donde: R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga y los subíndices s/i y c/i indican sin inhibidor y con inhibidor, respectivamente.

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C por medio de un baño con termostato y recirculación. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

A continuación, se muestran los resultados con las mejores eficiencias obtenidos para los ensayos de EIE en medio de ácido sulfúrico y en ácido clorhídrico.

3.1.1 H₂SO₄

La Figura 1 muestra el diagrama de Nyquist obtenido por la exposición del acero en H₂SO₄ 1M adicionado con 10% de extracto. Se repite el comportamiento del bucle inductivo a las 12 H y ahora en 24 H, este bucle inductivo es de bajas frecuencias y puede atribuirse al proceso de adsorción de elementos nuevos en el espécimen. El circuito capacitivo en alta frecuencia está relacionado con la transferencia de carga del proceso de corrosión y el comportamiento de doble capa.

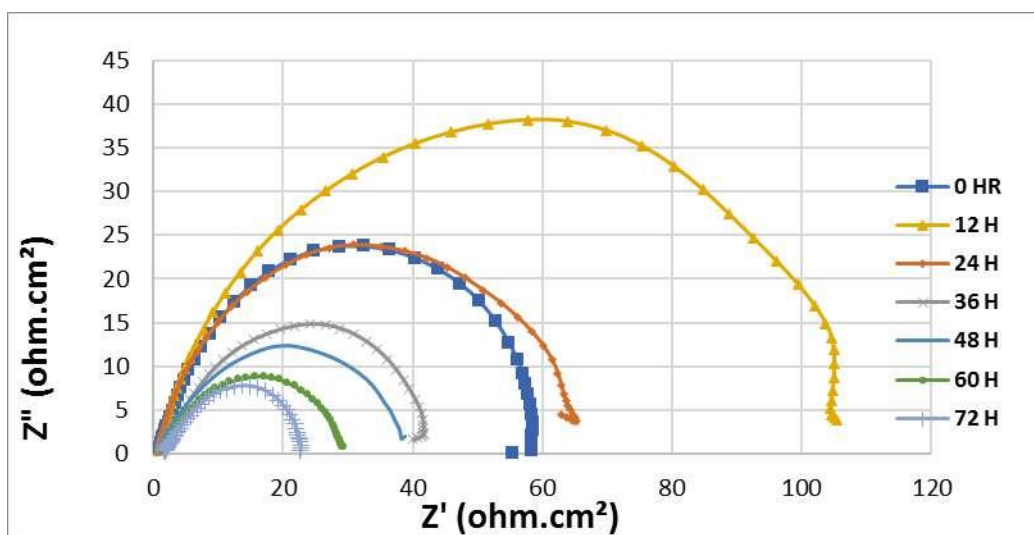


Figura 1. Diagrama de Nyquist de H₂SO₄ 1 M con 10% V/V de extracto.

La Figura 2 muestra una comparación entre soluciones de 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 % V/V de extracto de *Lippia graveolens* de la eficiencia de inhibición a través del tiempo. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se obtuvieron por medio de la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor utilizando las ecuaciones de los criterios de evaluación.

Se observa que para cada concentración su mayor eficiencia de inhibición se encuentra a las 12 H, mostrando en las otras horas un comportamiento inestable, el cual puede ser ocasionado por una mala preparación de los especímenes y soluciones al que fueron expuestos o a la desorción de la molécula sobre el espécimen durante el movimiento de los recipientes que los contienen. Para el caso de las soluciones de H_2SO_4 la R_{tc} disminuye al aumentar el tiempo de exposición, y aumenta generalmente al aumentar las concentraciones. La mayor eficiencia de inhibición obtenida fue de 84.15%, obtenida con una concentración de 10% V/V y un tiempo de exposición de 24 H.

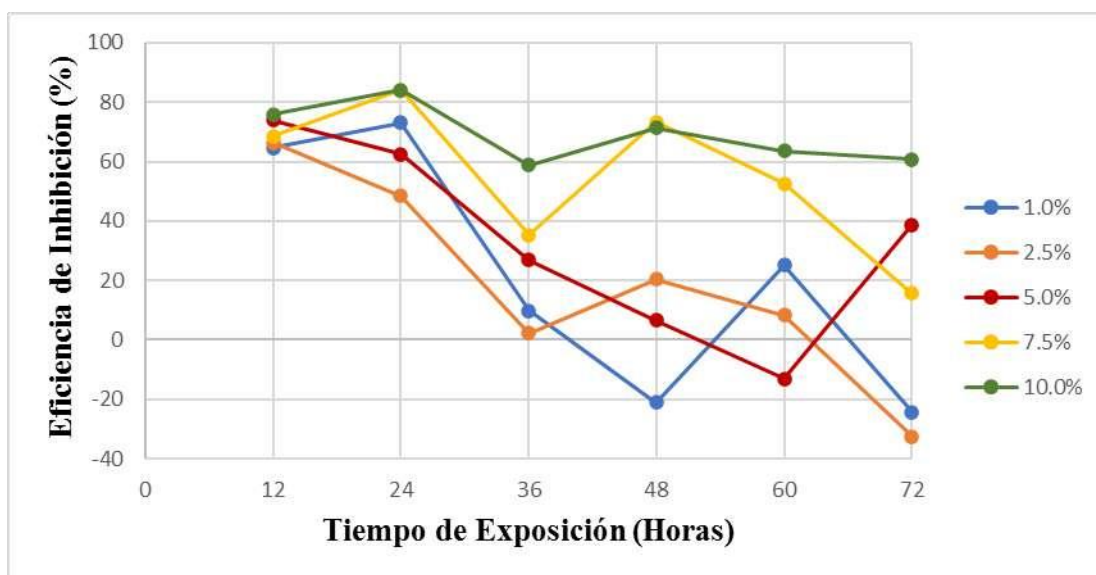


Figura 2. Gráfico comparativo eficiencia de inhibición con datos obtenidos de espectroscopia de impedancia electroquímica en medio de H_2SO_4 .

3.1.2 HCl

La Figura 3 muestra el comportamiento de la exposición de acero al carbón 1018 con HCl 1M con 5% V/V de extracto. Se repite la tendencia de que la mayor R_{tc} es con tiempo igual a 0

H, se muestra un comportamiento estable, que conforme aumenta el tiempo disminuye su R_{tc} correspondiente.

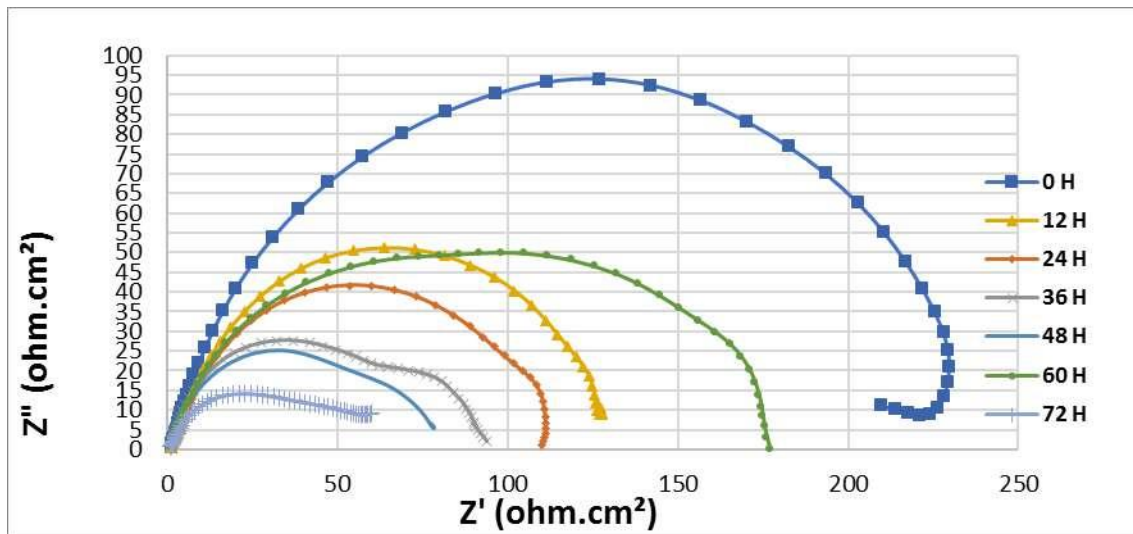


Figura 3. Diagrama de Nyquist de HCl 1 M con 5% V/V de extracto.

La mayor eficiencia de inhibición es 93.63%, la cual se encuentra en la concentración de 5% V/V con tiempo de exposición de 60 H. El comportamiento de la concentración a través de las horas se muestra inestable, puede ser producto de un mal manejo de laboratorio o una desorción de la molécula. Para el caso de las soluciones de HCl la R_{tc} disminuye al aumentar el tiempo de exposición, y aumenta generalmente al aumentar las concentraciones. Se puede atribuir al tiempo de exposición, ya que, en la literatura se menciona que un inhibidor puede no ser efectivo para proporcionar suficiente inhibición de corrosión para largas duraciones.

La comparación entre soluciones de 1, 2.5, 5, 7.5 y 10 % V/V de extracto de *Lippia graveolens* de la eficiencia de inhibición a través del tiempo se muestra en la figura 4. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se obtuvieron por medio de la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor utilizando las ecuaciones de los criterios de evaluación.

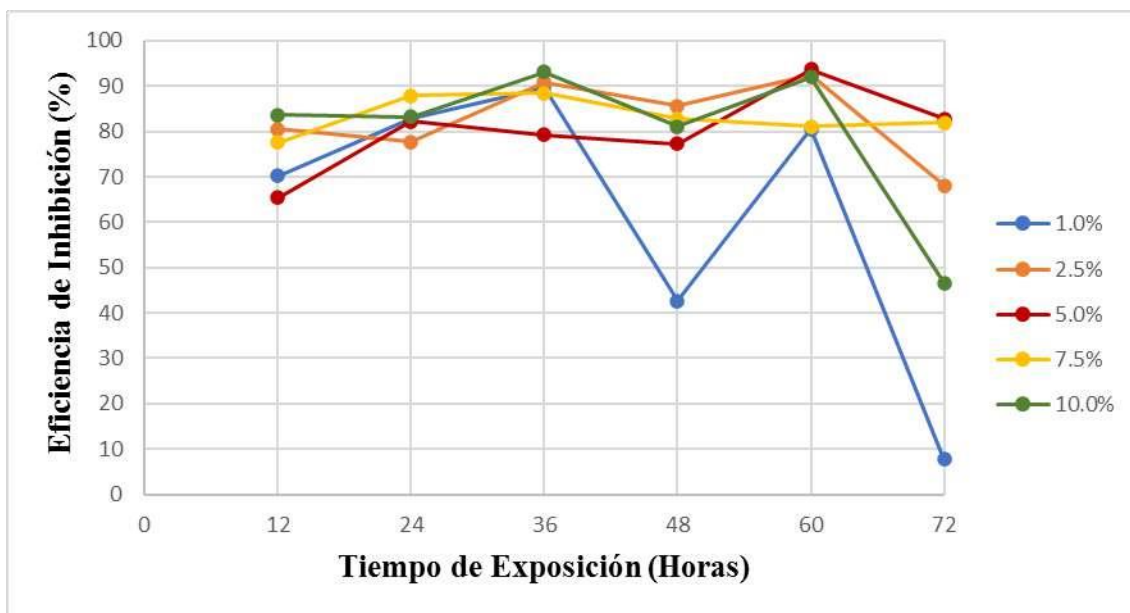


Figura 4. Gráfico comparativo eficiencia de inhibición con datos obtenidos de espectroscopia de impedancia electroquímica en medio de HCl.

3.2 Polarización potenciodinámica.

A continuación, se muestran los resultados con las mejores eficiencias obtenidos para los ensayos de Polarización potenciodinámica en medio de ácido sulfúrico y en ácido clorhídrico.

3.2.1 H₂SO₄

La Figura 5 muestra las curvas obtenidas por la exposición del acero al carbono expuesto a una solución de H₂SO₄ 1M con contenido de 10% V/V de extracto acuoso de *Lippia graveolens* hasta 72 H. Si las curvas no cambian significativamente no cambia el mecanismo de reacción. Se puede observar que en la rama catódica las paralelas indican que la evolución del hidrogeno está controlada por activación. El desplazamiento del potencial se encuentra dentro del parámetro de inhibidor de corrosión tipo mixto.

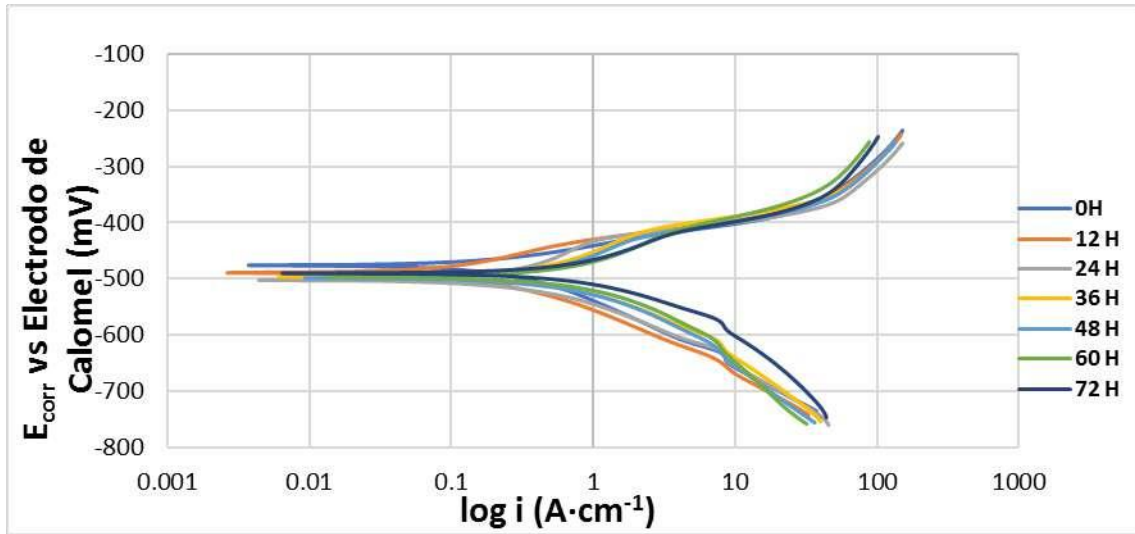


Figura 5. Curvas de polarización de H_2SO_4 1 M con 10% V/V de extracto.

La Figura 6 muestra una comparación entre soluciones con diferente concentración de extracto de orégano de la eficiencia de inhibición a través del tiempo. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se obtuvieron por medio del método de extrapolación de Tafel al obtener la i_{corr} . Se puede observar que las soluciones de 10% muestran los mejores comportamientos. De acuerdo con lo observado, al aumentar la concentración de inhibidor se favorece el incremento de la cubierta superficial en el metal, pero con el transcurso del tiempo los grupos funcionales adsorbidos comienzan a desorberse dejando expuestos nuevamente sitios activos del metal. Por este motivo el tiempo de inmersión juega un papel también relevante, en general estos procesos de adsorción son dinámicos, produciéndose un equilibrio entre las moléculas que se adsorben y desorben. Cuando el tiempo en el que el metal es sumergido en el electrolito con inhibidor es suficientemente elevado, la desorción de las moléculas puede generar que la superficie quede descubierta produciéndose la corrosión localizada que se ve reflejado en una disminución de la eficiencia.

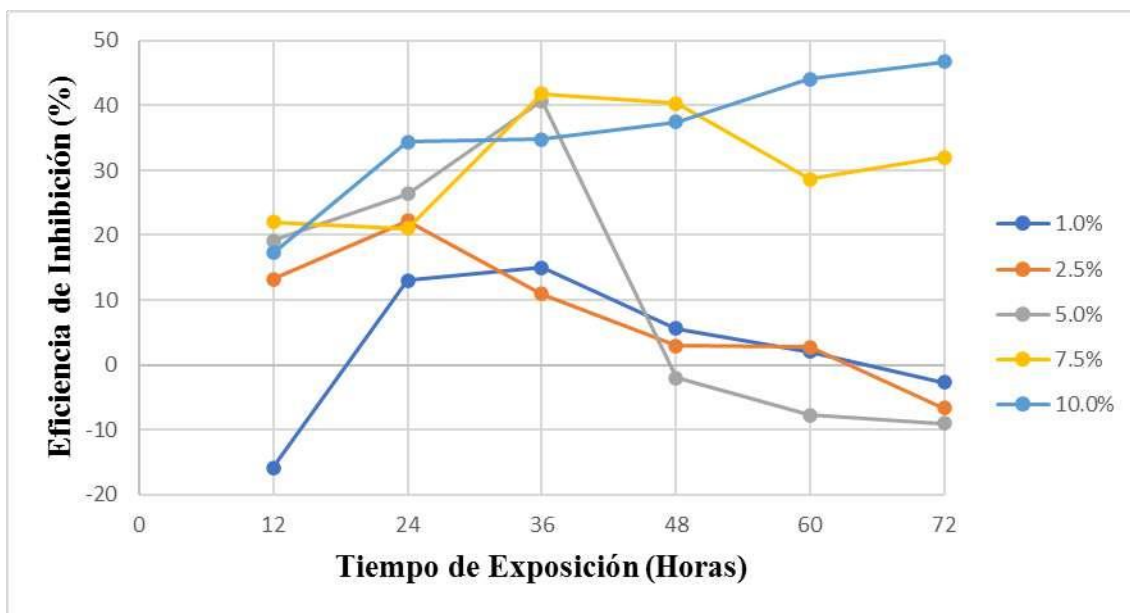


Figura 6. Gráfico comparativo eficiencia de inhibición con datos obtenidos de curvas de polarización con H_2SO_4 .

3.2.2 HCl

La figura 7 muestra las curvas obtenidas por la exposición del acero al carbono expuesto a una solución de HCl 1M con contenido de 5% V/V de extracto acuoso de *Lippia graveolens* hasta 72 H. Donde aumenta la densidad de corriente al aumentar el tiempo de exposición, pero los potenciales de corrosión son más estables, aun dentro del rango de un inhibidor tipo mixto.

1670

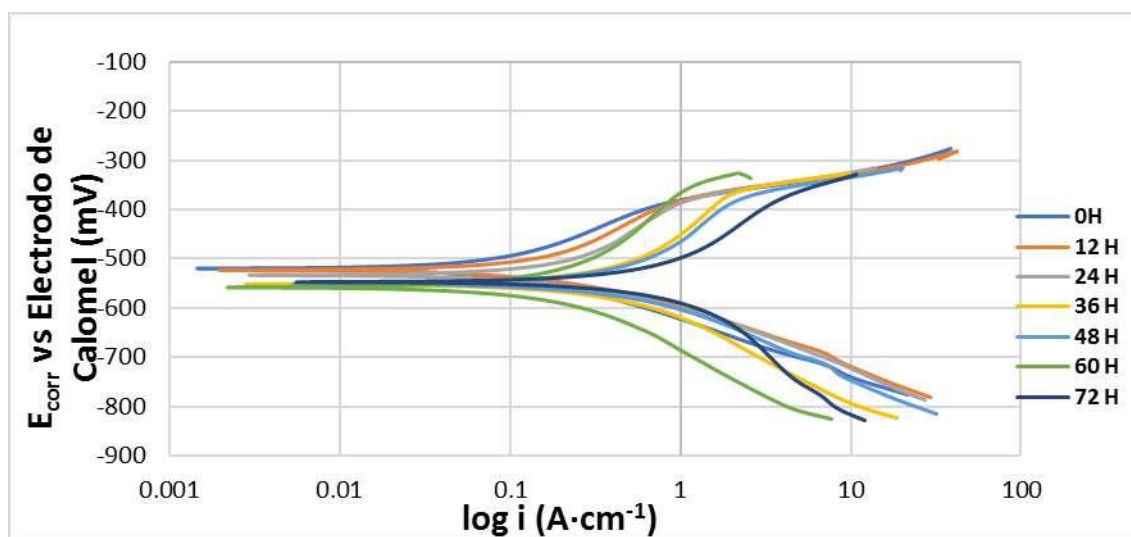


Figura 7. Curvas de polarización de HCl 1 M con 5% V/V de extracto.

La Figura 8 muestra una comparación entre soluciones con diferente concentración de extracto de orégano de la eficiencia de inhibición a través del tiempo. Los porcentajes de eficiencia de inhibición se obtuvieron por medio del método de extrapolación de Tafel al obtener la i_{corr} .

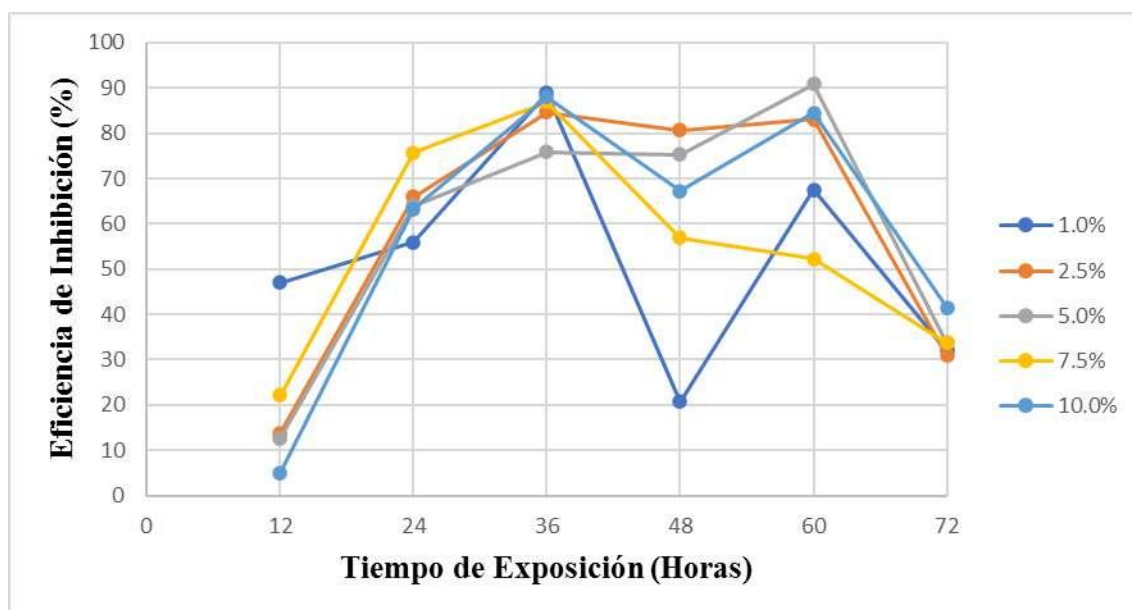


Figura 8. Gráfico comparativo eficiencia de inhibición con datos obtenidos de curvas de polarización con HCl

A partir de las mediciones de polarización potenciodinámica, se puede observar que las soluciones muestran una tendencia similar pero inestable, aumentando la eficiencia de inhibición al aumentar el tiempo de exposición, con excepción de las 48 y 72 H. Se destaca el comportamiento a 60 H de una concentración de 5% V/V de extracto, ya que se obtiene la mayor eficiencia de inhibición de 90.89%.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos de la evaluación por espectroscopia de impedancia electroquímica revelaron que al aumentar el tiempo de exposición disminuye la resistencia a la transferencia de carga, y con esto disminuye la eficiencia de inhibición.

De acuerdo con los datos obtenidos en los diagramas de Nyquist, en los especímenes expuestos en H₂SO₄ 1M mostraron que la mayor eficiencia de inhibición fue de 84.15% a una concentración de 10% V/V de extracto y un tiempo de exposición de 24 H.

Para las soluciones de HCl a las que fueron expuestos los especímenes, se encontró que la mayor eficiencia de inhibición fue de 93.63% a una concentración de 5% V/V de extracto y un tiempo de exposición de 60 H.

Se obtuvo el tipo de inhibición por las mediciones de polarización potenciodinámica realizadas a las exposiciones de los especímenes en medios ácidos, en ausencia y presencia del inhibidor, determinando que el extracto acuoso de las hojas secas de *Lippia graveolens* actúa como inhibidor de tipo mixto, tanto en las soluciones de H₂SO₄ como en las de HCl.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Dirección General de Investigación y Posgrado (DGIP), de la Universidad Autónoma de Sinaloa, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto PROFAPI PRO_A8_040.

6. REFERENCIAS

- [1] Mandujano-Ruíz, J. Morales-Hernández, H. Herrera-Hernández, L. E. Corona-Almazán, and J. M. Juárez García, "Evaluación del comportamiento electroquímico del extracto de nopal (*Opuntia Ficus-Indica*) como posible inhibidor de corrosión," *Rev. Metal.*, vol. 53, no. 4, p. 108, 2017.
- [2] R. Rejowski and J. M. Pinto, "Scheduling of a multiproduct pipeline system," *Computers & Chemical Engineering*, vol. 27, pp. 1229-1246, 2003.
- [3] L. Castro Burgos and H. Valdés-González, "Detección de pérdidas en tuberías de agua: Propuesta basada en un banco de filtros," *Ingeniare. Revista chilena de ingeniería*, vol. 17, pp. 375-385, 2009.
- [4] Dudin, V. Golik, D. Novitskiy, R. Mamadaliev, and N. Kazakova, "Monitoring and identification of operation modes of energy carrier pipeline transportation," in *MATEC Web of Conferences*, 2017, p. 06003.

- [5] Z. Li, J. Zhu, C. He, and W. Wang, "A new pipe cleaning and inspection robot with active pipe-diameter adaptability based on ATmega64," in *Electronic Measurement & Instruments*, 2009. ICEMI'09. 9th International Conference on, 2009, pp. 2-616-2-619.
- [6] I. A. Akpan and N.-A. O. Offiong, "Inhibition of mild steel corrosion in hydrochloric acid solution by Ciprofloxacin drug," *International Journal of corrosion*, vol. 2013, 2013.
- [7] L. S. Zamudio-Rivera, A. Estrada, A. Benavides, A. Estrada-Buendía, and J. Benítez, "Control de la corrosión de acero al carbón en ambientes de ácido sulfhídrico por 1-(2- Hidroxietyl)-2-Alquil-Imidazolinas y sus correspondientes precursores amídicos," *REVISTA de la SOCIEDAD*, vol. 313, pp. 335-340, 2002.
- [8] A. Abdel-Gaber, B. Abd-El-Nabey, I. Sidahmed, A. El-Zayady, and M. Saadawy, "Inhibitive action of some plant extracts on the corrosion of steel in acidic media," *Corrosion Science*, vol. 48, pp. 2765-2779, 2006.
- [9] T. Hong, Y. Sun, and W. Jepson, "Study on corrosion inhibitor in large pipelines under multiphase flow using EIS," *Corrosion Science*, vol. 44, pp. 101-112, 2002.
- [10] P. Morales-Gil, G. Negrón-Silva, M. Romero-Romo, C. Ángeles-Chávez, and M. Palomar-Pardavé, "Corrosion inhibition of pipeline steel grade API 5L X52 immersed in a 1 MH 2 SO 4 aqueous solution using heterocyclic organic molecules," *Electrochimica Acta*, vol. 49, pp.4733-4741, 2004.
- [11] A. Rajasekar, S. Maruthamuthu, N. Palaniswamy, and A. Rajendran, "Biodegradation of corrosion inhibitors and their influence on petroleum product pipeline," *Microbiological Research*, vol. 162, pp. 355-368, 2007.
- [12] D. Ortega-Toledo, J. Gonzalez-Rodriguez, M. Casales, M. Neri-Florez, and A. Martinez-Villafane, "The CO₂ corrosion inhibition of a high strength pipeline steel by hydroxyethyl imidazoline," *Materials Chemistry and Physics*, vol. 122, pp. 485-490, 2010.
- [13] M. Lingelem, A. Majeed, and E. Stange, "Industrial experience in evaluation of hydrate formation, inhibition, and dissociation in pipeline design and operation," *Annals of the New York Academy of Sciences*, vol. 715, pp. 75-93, 1994.
- [14] A. Y. Bueno-Durán, "Estimulación abiótica de la acumulación de compuestos bioactivos en dos especies de *Lippia*," *Centro de Investigación y Asistencia en Tecnología y Diseño del Estado de Jalisco, A.C.*, 2014.

- [15] L. T. Popoola, "Progress on pharmaceutical drugs, plant extracts and ionic liquids as corrosion inhibitors," *Heliyon*, vol. 5, no. 2, p. e01143, 2019.
- [16] F. Fadel et al., "Antifungal Activity and Anti-Corrosion Inhibition of *Origanum Compactum* Extracts," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 8, pp. 11019–11032, 2013.
- [17] K. H. Hassan, A. A. Khadom, and N. H. Kurshed, "Citrus aurantium leaves extracts as a sustainable corrosion inhibitor of mild steel in sulfuric acid," *South African J. Chem. Eng.*, vol. 22, pp. 1–5, 2016.
- [18] A. Rodriguez-Torres, "Effect of Green Corrosion Inhibition by *Prunus persica* on AISI 1018 Carbon Steel in 0.5M H₂SO₄," *Int. J. Electrochem. Sci.*, vol. 13, pp. 3023–3049, 2018.
- [19] A. A. Ganash, "Theoretical and experimental studies of dried marjoram leaves extract as green inhibitor for corrosion protection of steel substrate in acidic solution," *Chem. Eng. Commun.*, vol. 205, no. 3, pp. 350–362, 2018.
- [20] P. Dhaundiyal, S. Bashir, V. Sharma, and A. Kumar, "An investigation on mitigation of corrosion of mildsteel by *origanum vulgare* in acidic medium," *Bull. Chem. Soc. Ethiop.*, vol. 33, no. 1, pp. 159–168, 2019.
- [21] Q. Wang, P. Li, D. Chen, Y. Shi, and X. Li, "Evaluation of *Ficus tikoua* leaves extract as an eco-friendly corrosion inhibitor for carbon steel in HCl media," *Bioelectrochemistry*, 2019.
- [22] A. Dehghani, G. Bahlakeh, and B. Ramezanzadeh, "Bioelectrochemistry Green Eucalyptus leaf extract : A potent source of bio-active corrosion inhibitors for mild steel," *Bioelectrochemistry*, vol. 130, p. 107339, 2019.
- [23] A. Groysman, *Corrosion for everybody*, 1st ed. New York: Springer, 2010.
- [24] M. Fontana, *Corrosion Engineering*, 3rd ed. Mc Graw Hill, 2005.
- [25] P. R. Roberger, *Corrosion engineering. Principles and practice*. USA: Mc Graw Hill, 2008.
- [26] V. Encinas-Sánchez, M. de Miguel, M. Lasanta, G. García-Martín, and F. Pérez, "Electrochemical impedance spectroscopy (EIS): An efficient technique for monitoring corrosion processes in molten salt environments in CSP applications," *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 191, pp. 157-163, 2019.

- [27] Y.-J. Tan, S. Bailey, and B. Kinsella, "An investigation of the formation and destruction of corrosion inhibitor films using electrochemical impedance spectroscopy (EIS)," *Corrosion science*, vol. 38, pp. 1545-1561, 1996.
- [28] S. A. Bradford and J. E. Bringas, *Corrosion control* vol. 115: Springer, 1993.
- [29] ASTM G31-72, "Standard Practice for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals" (2004).
- [30] ASTM G59-97, "Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements" (2020).
- [31] V. S. Sastri, *Green Corrosion Inhibitors: theory and practice*, 1st ed. New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2011.
- [32] V. L. Gómez-Chacon, "Eficiencia de un inhibidor verde extraído de cáscara de manzana mediante el sistema soxhlet en la corrosión del acero 1018 en medio ácido," Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., 2016.

EVALUACIÓN DE LA CORROSIÓN DE LOS ACEROS 1018, 1045 Y H13 EN ÁCIDO SULFÚRICO

C. O. Hernández Chávez, D. Hernández Pérez, M. E. Refugio García, J. I. Aldana González, M.
E. Palomar Pardavé, G. Vázquez Huerta*
Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana
*E-mail: gyh@azc.uam.mx

RESUMEN

Los aceros de bajo y medio carbono se encuentran entre los materiales más utilizados para la fabricación y construcción de tuberías para el transporte de agua, hidrocarburos, productos químicos y derivados del petróleo, sin embargo, después de cierto tiempo se degradan debido al medio ambiente al cual están expuestos. La corrosión es uno de los factores más importantes que provoca el daño y deterioro de sus propiedades, influyendo la velocidad y tipo de corrosión sobre las superficies del metal, ocasionando que con el tiempo deban reemplazarse. En este trabajo se realizó un estudio comparativo entre un acero de bajo carbono (1018), un acero de medio carbono (1045) y un acero aleado (H13). Se encontró que la densidad de corriente de corrosión disminuye al aumentar el contenido de carbono en el acero, el acero 1045 presenta una mayor resistencia a la corrosión en comparación con el 1018. Al emplear el acero H13 (el cual contiene elementos aleantes) se obtuvo una mayor corrosión comparado con el 1045 pero menor que 1018, este comportamiento fue asociado a la presencia de elementos aleantes como el V y Mo, los cuales, tienden a oxidarse fácilmente. Por otro lado, al aumentar la concentración del medio corrosivo de 0.1M a 0.5M las corrientes de corrosión se incrementan casi en un orden de magnitud con el aumento de la concentración.

1676

Palabras Clave: corrosión; aceros 1018, 1045 y H13; impedancia; resistencia a la polarización.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de corrosión se asocia al proceso de deterioro de los materiales metálicos, mediante reacciones químicas y electroquímicas. Es usual que la corrosión se estudie en una celda electroquímica de tres electrodos, la cual está integrada por un electrodo de trabajo, un contraelectrodo y un electrodo de referencia. El electrodo de trabajo funciona como ánodo (material donde ocurre la oxidación), en este el metal incrementa su número de oxidación, cambiando de su estado metálico a cationes (iones positivos) que se disuelven en el electrolito, mientras que el contraelectrodo funciona como cátodo, en éste se reducen los H^+ de una solución ácida para producir hidrógeno gaseoso. Mengual destaca que existen diversos métodos para controlar y medir las distintas variables en los procesos de corrosión, tales como el potencial, corriente, impedancia, tiempo, entre otras, dando origen a diferentes técnicas, como la voltamperometría cíclica, lineal, etc., que permiten estudiar las propiedades redox de compuestos químicos y de estructuras en la interfaz electroquímica. Existen a vez otros estudios, donde por medio de la determinación de pérdida de masa es posible medir los procesos de corrosión. En este sentido, H. G. Valbuena-Niño y colaboradores realizaron un estudio comparativo de la influencia del contenido de carbono vs la velocidad de corrosión de los aceros AISI SAE 1010, 1020 y 1045 empleando técnicas gravimétricas, encontraron que el deterioro del material en milésimas de pulgadas por año del acero AISI SAE 1010 es mayor con respecto al AISI SAE 1020 y 1045, por otro lado al tratar las muestras mediante descargas de alto voltaje y arco eléctrico a bajas presiones con la técnica de implantación iónica tridimensional (3DII) lograron mejorar significativamente la resistencia a la corrosión [1]. V. M. Valbonë y colaboradores estudiaron el comportamiento de la corrosión de un acero de bajo carbono expuesto a una solución acuosa de ácido sulfúrico a 0.1M en presencia y ausencia de inhibidores, en este caso informaron las siguientes pendientes de Tafel: $\beta_c = 0.058$ V/dec y $\beta_a = 0.103$ V/dec así como un $E_{corr} = -0.426$ V [2] (se hizo la conversión al electrodo de Ag/AgCl, en el original se encuentra vs SCE). Por su parte, G. Ji y colaboradores estudiaron la inhibición de la corrosión de un acero dulce en una solución de a 0.5M y reportaron los siguientes resultados: $E_{corr} = -0.430$ V vs Ag/AgCl, $j_{corr} = 1.14 \times 10^{-3}$ A/cm², $\beta_c = 0.062$ V/dec y $\beta_a = 0.093$ V/dec, posteriormente al añadir un extracto de Argemone mexicana como inhibidor se encontró que la eficiencia de inhibición se mejora hasta un máximo de 87% utilizando 600 mg L⁻¹ de inhibidor [3].

Dada su importancia, la composición de los aceros utilizados en este trabajo se presenta en la siguiente Tabla 1.

Tabla I. Composición de los aceros 1018, 1045 y H13

Acero	Composicióñ %							
	C	Mn	P	S	Si	Cr	V	Mo
1018	0.15- 0.20	0.60- 0.90	0.04	0.05	0.10- 0.20	----	----	----
1045	0.43- 0.45	0.60- 0.90	0.04	0.05	0.15- 0.35	----	----	----
H13	0.40	0.35	----	----	1.00	5.25	1.00	1.35

En el presente trabajo se realiza un estudio comparativo del acero de bajo carbono (AISI 1018), acero de medio carbono (AISI 1045) y un acero aleado (H13) con la finalidad de evaluar la susceptibilidad a la corrosión en 0.1M y 0.5M de ácido sulfúrico. La caracterización se realizó por el método de curvas de Tafel y el método de resistencia a la polarización.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de las probetas

- Inicialmente, empleando una cortadora metalográfica se realizaron los cortes necesarios para obtener 3 probetas de 1 cm de longitud a cada una de las barras de acero (1018, 1045 y H13). Posteriormente, se efectuó el montaje en caliente (baquelita) de cada muestra.
- Una vez montadas las muestras, con ayuda de una desbastadora se llevó a cabo el desbaste de cada probeta, utilizando papeles abrasivos de diferentes granulometrías, en orden descendente, del grano más grueso al más fino, (120, 140, 160, 300, 400 hasta 600).
- Al finalizar el desbaste más fino, las muestras se enjuagaron con agua desionizada y posteriormente con etanol.
- Por último, se obtuvo el área de cada probeta con un Vernier y se insertó en la pared del cilindro un tornillo al que posteriormente se le cortó la cabeza, como se muestra en la Figura 3.



Figura 1. Probeta de acero montada en baquelita

2.2. Mediciones electroquímicas

- Cada muestra de acero se analizó en ácido sulfúrico 0.1M y 0.5M.
- La celda electroquímica consiste en un electrodo de referencia (ER) (Ag/AgCl), una barra de grafito como contraelectrodo (CE) y un electrodo de trabajo (ET) el cual es cada una de las probetas de acero 1018, 1045 y H13.
- Una vez sumergidos los electrodos, se dejó el tiempo necesario hasta que el potencial de la celda alcance un potencial estable, en este punto se registró el valor del potencial de circuito abierto (E_{ocp}) y respecto a este valor se obtuvo el potencial de inicio (E_i) y el potencial final (E_f), sumando y restando ± 0.300 V, respectivamente. Posteriormente, se realizó una voltamperometría lineal a una velocidad de barrido de 5 mV/s.
- Con los datos obtenidos se construyó el gráfico de Tafel y utilizando un intervalo de ± 0.010 V, respecto al potencial de equilibrio, se construyó el gráfico E vs i que describe la relación lineal entre el potencial aplicado y la corriente por el método de resistencia a la polarización.

Finalmente, de las curvas de Tafel se obtuvieron los valores del potencial de corrosión, E_{corr} , densidad de corriente de corrosión, j_{corr} , pendiente de Tafel anódica β_a y pendiente de Tafel catódica β_c ; de las curvas de polarización se obtuvieron los valores de E_{corr} , j_{corr} y la resistencia de polarización R_p .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Curvas de Tafel de los aceros 1018, 1045 y H13 en ácido sulfúrico

Las curvas de Tafel de los aceros 1018, 1045 y H13 a una concentración de 0.1M y 0.5M se muestran en la Figura 2. En todos los casos, la curva inferior corresponde a la rama catódica, que hace referencia al proceso de reducción de hidrógeno, mientras que la curva superior se denomina rama anódica y se encuentra asociada al proceso de oxidación de los aceros.

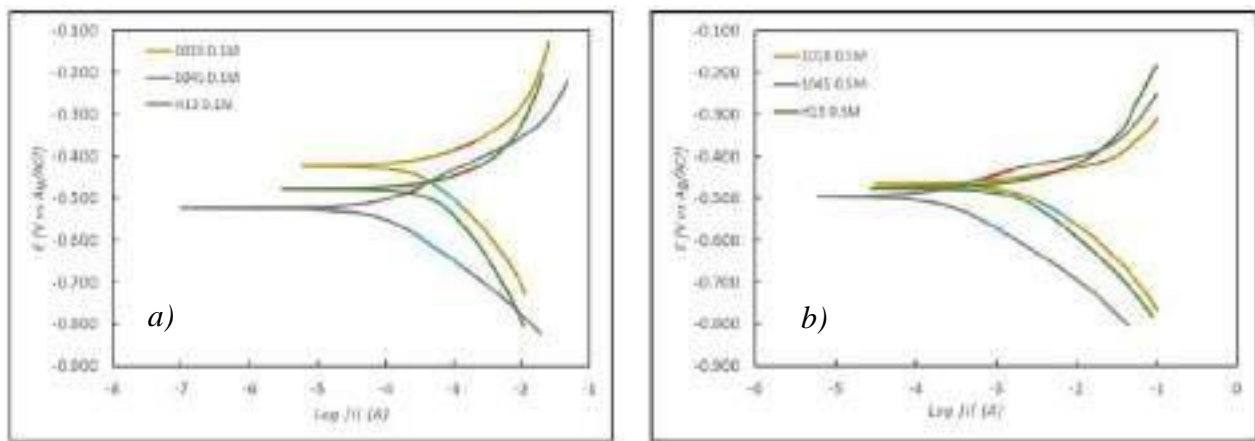


Figura 2. Curvas de Tafel de los aceros 1018, 1045 y H13 en: a) 0.1 M de ácido sulfúrico y b) 0.5 M de ácido sulfúrico.

Las reacciones que ocurren de manera general en los sistemas de aceros 1018, 1045 y H13 en ácido sulfúrico se representan en las ecuaciones 1 y 2 [4].

- Reacción de oxidación



- Reacción de reducción



Para cada una de las curvas se determinaron las regiones lineales, marcadas en rojo para la rama anódica y en azul para la rama catódica. En cada una de las regiones lineales se obtuvieron las ecuaciones lineales correspondientes y con ellas se calcularon: la β_a y β_c , así como la

corriente de corrosión (i_{corr}) de cada probeta en el medio ácido correspondiente. Posteriormente se obtuvo la densidad de corriente de corrosión (j_{corr}) al dividir el valor de i_{corr} entre el área de la probeta (1.13 cm² en los 3 aceros). Los resultados obtenidos se registran en la Tabla II, en la cual se incluye además el potencial de corrosión (E_{corr}) el cual se obtiene en la intersección de las líneas rectas de las regiones anódica y catódica.

Tabla II. Valores obtenidos de los aceros 1018, 1045 y H13 en 0.1M y 0.5M H₂SO₄ utilizando el método de curvas de Tafel.

[] H ₂ SO ₄	ACERO	ρ_c (V/década)	β_a (V/década)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm ²)
0.1M	1018	0.064	0.126	-0.426	1.95x10 ⁻⁴
0.1M	1045	0.068	0.110	-0.519	5.35x10 ⁻⁵
0.1M	H13	0.062	0.120	-0.478	2.55x10 ⁻⁴
0.5M	1018	0.052	0.116	-0.470	1.35x10 ⁻³
0.5M	1045	0.058	0.113	-0.489	1.41x10 ⁻⁴
0.5M	H13	0.060	0.116	-0.475	1.00x10 ⁻³

3.2. Resistencia a la polarización de los aceros 1018, 1045 y H13 en ácido sulfúrico

En el método de polarización se consideró un intervalo de ± 0.010 V respecto del potencial de equilibrio (E_{corr}) y se construyó la curva E vs i para cada probeta en el medio de ácido sulfúrico, de cada curva se obtuvo el valor de la resistencia de polarización (R_p). Las gráficas asociadas se muestran en la Figura 3.

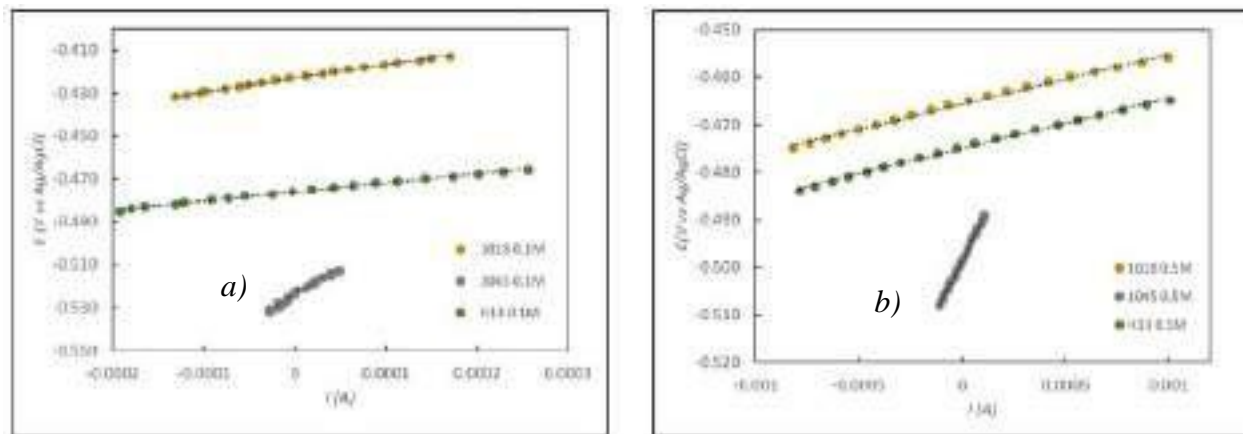


Figura 3. Curvas E vs i de los aceros 1018, 1045 y H13 en: a) 0.1 M de ácido sulfúrico y b) 0.5 M de ácido sulfúrico.

En la Figura 3, se puede apreciar un comportamiento lineal en cada uno de los sistemas, la pendiente de estas líneas se relaciona con la resistencia a la polarización (R_p). Mediante el empleo de la ecuación de Stern- Geary (ec. 3) es posible obtener los valores de j_{corr} asociada al proceso de corrosión de cada probeta.

Ecuación de Stern- Geary

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad (3)$$

B esta dada como:

$$B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \quad (4)$$

En las ecuaciones 3 y 4: β_a es la pendiente de Tafel anódica, β_c es la pendiente de Tafel catódica. i_{corr} es la corriente de corrosión. La j_{corr} se obtiene al dividir i_{corr} entre el área de la probeta.

Los resultados obtenidos de E_{corr} , j_{corr} y R_p están registrados en la Tabla III.

Tabla III. Valores obtenidos de los aceros 1018, 1045 y H13 a 0.1M y 0.5M H₂SO₄ por el método de resistencia a la polarización.

[] H ₂ SO ₄	ACERO	R_p (Ω)	E_{corr} (V)	j_{corr} (A/cm ²)
0.1M	1018	63	-0.422	2.33x10 ⁻⁴
0.1M	1045	253	-0.522	5.53x10 ⁻⁵
0.1M	H13	42	-0.475	3.3x10 ⁻⁴
0.5M	1018	11	-0.465	1.19x10 ⁻³
0.5M	1045	87	-0.498	1.51x10 ⁻⁴
0.5M	H13	11	-0.474	1.28x10 ⁻³

Al comparar los resultados de la Tabla II (método de curvas de Tafel) y la Tabla III (resistencia a la polarización) se observa una similitud en los valores de E_{corr} , y j_{corr} obtenidos para cada probeta en el medio correspondiente. De los resultados se obtiene que el incremento en el porcentaje de carbono provoca que el potencial de corrosión se torne más negativo. También, la densidad corriente de corrosión se ve afectada por el contenido de carbono en los aceros ya que al aumentar el porcentaje de carbono, la densidad de la corriente de corrosión disminuye, esto más notorio en los aceros 1018 y 1045. Por su parte, en el caso del acero H13 se tiene una densidad de corriente similar a la obtenida en el acero 1018 a pesar de que el acero H13 tiene un mayor contenido de carbono, este comportamiento se atribuye a la presencia de elementos aleantes como el V y el Mo, los cuales se oxidan fácilmente, provocando que este acero sea más susceptible a la corrosión que el acero 1045 (el cual tiene un porcentaje de carbono parecido), pero se corroe menos en comparación del 1018. Y. Zhou y colaboradores analizaron el comportamiento de la corrosión de un acero de bajo carbono expuesto en ácido sulfúrico a 0.1M, obtuvieron que la $j_{corr} = 8.2 \times 10^{-4}$ A/cm² la cual es del mismo orden que el reportado en el presente trabajo. [5] Por su parte V. M. Valboné y colaboradores estudiaron el comportamiento de la corrosión de un acero de bajo carbono expuesto a una solución acuosa de ácido sulfúrico a 0.1M en presencia y ausencia de inhibidores, en este caso informaron las siguientes pendientes de Tafel: $\beta_c = 0.058$ V/dec y $\beta_a = 0.103$ V/dec así como un $E_{corr} = -0.426$ V [2] todos estos valores son muy similares a los informados en el presente trabajo, sin embargo en su artículo, V. M. Valboné y colaboradores no informan las corrientes o densidades de corrosión, en su lugar

informan los valores de R_p y el porcentaje de eficiencia de inhibición obtenida al añadir inhibidores de corrosión. En la presente investigación se encontró que, al aumentar la concentración de ácido sulfúrico, la densidad de corriente de corrosión del acero aumenta. Este mismo comportamiento se obtuvo en el acero 1045 y H13, por lo que se puede afirmar que tanto el porcentaje de carbono como los elementos aleantes tienen un papel fundamental en el comportamiento de corrosión, siendo además una función de la concentración del medio corrosivo. En la literatura J. G. González-Rodríguez y colaboradores estudiaron la inhibición de la corrosión de un acero de bajo carbono a una concentración de 0.5M H_2SO_4 donde informan una $j_{corr} = 3 \times 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ y un $E_{corr} = -0.486 \text{ V vs Ag/AgCl}$ [6], que al ser comparados con los resultados reportados en la tabla II, los valores se encuentran intermedios entre los correspondientes valores encontrados para el acero 1018 y 1045 del presente trabajo.

De manera similar, G. Ji y colaboradores estudiaron la inhibición de la corrosión de un acero de bajo carbono en una solución de a 0.5M y reportaron los siguientes resultados: $E_{corr} = -0.430 \text{ V vs Ag/AgCl}$, $j_{corr} = 1.14 \times 10^{-3} \text{ A/cm}^2$, $\beta_c = 0.062 \text{ V/dec}$ y $\beta_a = 0.093 \text{ V/dec}$, todo esto en ausencia de inhibidores [3], se puede observar que la j_{corr} es muy similar a la del acero 1018a 0.5M registrada en la tabla II, lo mismo aplica para las pendientes de Tafel las cuales tienen valores similares. Por otro lado, en la Tabla 3 los valores de R_p aumentan al incrementarse el contenido de carbono entre el acero 1018 y 1045, en el caso del acero H13 la R_p no aumenta esto posiblemente se debe a los elementos aleantes como el V y el Mo, los cuales, se oxidan fácilmente, provocando que este acero sea más susceptible a la corrosión que el acero 1045. Al incrementar la concentración de H_2SO_4 , el valor de R_p disminuye considerablemente, por lo que se concluye que la concentración del medio corrosivo es determinante en el comportamiento de corrosión de los aceros analizados.

4. CONCLUSIONES

Mediante el método de curvas de Tafel y resistencia a la polarización se encontró que la densidad de corriente de corrosión disminuye al aumentar el contenido de carbono en el acero, el acero 1045 presenta una mayor resistencia a la corrosión en comparación con el 1018. El acero H13 (el cual contiene elementos aleantes) presenta mayor corrosión que el 1045 pero es más resistente que el 1018. Por otro lado, al aumentar la concentración del medio corrosivo de 0.1M a

0.5M H₂SO₄ las corrientes de corrosión se incrementan casi en un orden de magnitud en los casos correspondientes, por lo que una mayor concentración del medio corrosivo favorece de manera importante el proceso de corrosión de los aceros 1018, 1045 y H13. De los resultados obtenidos se tiene que la composición del acero juega un papel fundamental en la resistencia a la corrosión, se encontró también que el contenido de carbono no siempre garantizará una buena inhibición de la corrosión y se debe conocer los elementos aleantes presentes en el acero. Por último, se determinó que la concentración del medio corrosivo es determinante en el comportamiento de corrosión en los aceros analizados.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Departamento de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Azcapotzalco (UAM-A) por apoyar en la realización de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] H. G. Valbuena-Niño, E. Danier, V. D. Dugar-Zhabon, *Tumbaga*, **1**, 37 (2012).
- [2] V. M. Valbonë, R. B. Avni, *Frontiers in Chemistry*, **5**, 1 (2017).
- [3] G. Ji, S. K. Shukla, E. E. Ebenso, R. Prakash, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**, 10878 (2013).
- [4] F. Tamara-Hernández, *Uso de líquidos iónicos derivados de ácidos carboxílicos y amonio cuaternario como inhibidores de corrosión del acero API X52*, p. 11–16, Tesis de Maestría, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla, (2019).
- [5] Y. Zhou, L. Guo, Sh. Zhang, S. Kaya, X. Luo, B. Xiang, *RSC Advances*, **7**, 23961 (2017).
- [6] J. G. González-Rodríguez, J.C. Valle-Qintana, G.F. Dominguez-Patiño, *Hindawi Publishing Corporation*, **2014**, 1 (2014).

CURVAS POTENCIODINÁMICAS DE POLARIZACIÓN CÍCLICA EN ALEACIONES DE TITANIO ANODIZADO EN DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE EN SOLUCIONES ALCALINAS

J.A. Díaz-Salgado¹, F. Almeraya-Calderon^{1*}, C. Gaona-Tiburcio¹,
J.A. Cabral-Miramontes, F.H. Estupiñán-López.

¹Universidad Autónoma de Nuevo León (UANL). Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME). Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA) Aeropuerto Internacional del Norte Carr. Salinas Victoria km 2.3, Apodaca, N.L, México.

*Responsable de la investigación: falmeraya.uanl.ciia@gmail.com

RESUMEN

El comportamiento electroquímico de aleaciones de titanio es superior a otras aleaciones debido a la formación de TiO_2 en la superficie. La capacidad de generar la película superficial de óxido dependerá directamente del tipo de aleación a utilizar. Las aleaciones fueron caracterizadas mediante el método de metalografía basados en la norma ASTM E3-95. Las aleaciones de titanio fueron anodizadas en NaOH y KOH al 1M aplicando una densidad de corriente de $0.010 A/cm^2$ a $0.025 A/cm^2$. La caracterización electroquímica se realizó con la técnica curvas potenciodinámicas de polarización cíclica (ASTM G61). Las aleaciones anodizadas con corriente de $0.025 A/cm^2$ mostraron un comportamiento electroquímico asociado con una capa pasiva más homogénea cuando se expusieron en NaCl. Las aleaciones que tienen más estabilizadores beta presentaron una capa pasiva menos uniforme.

1686

Palabras Clave: Anodizado, Titanio, Polarización Potenciodinámicas Cíclica, Fase Beta.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales aeronáuticos tienen un rol importante respecto a la eficiencia del combustible los cuales también son seleccionados por sus propiedades mecánica, física, electroquímica y térmica es por esto que los materiales más utilizados en aeronaves son el aluminio, titanio y acero.

La reducción de densidad es la manera más efectiva de disminuir peso estructural para mejorar el consumo de las aeronaves que es lo que se busca sustituyendo materiales de mayor densidad o arreglos estructurales mejorados.

El titanio puro es conocido por su excepcional comportamiento contra la corrosión en diferentes ambientes y reactivos, baja conductividad térmica, relativamente baja densidad, elasticidad y rigidez moderada. En esta investigación se trabaja con aleaciones de titanio en fase alfa y aleaciones de titanio beta metaestable.

Hoy en día el aluminio es el material más utilizado en aeronaves de uso comercial y privado pero recientemente el uso e implementación de aleaciones de titanio y compuestos está tomando más visibilidad en las estadísticas. El titanio reemplaza materiales como el acero y varias superaleaciones debido a la gran diferencia presentada en densidad y los ahorros de combustible en lo que repercute. Por ejemplo, el Boeing 787 contiene cerca del 15% de titanio mientras que modelos pasados como el Boeing 747 usaba 2.6% y el Boeing 777 presentaba 8.3% de titanio lo que indica un incremento de 40% en las últimas dos generaciones de aeronaves Boeing.

Diversos autores han trabajado con técnicas electroquímicas aplicadas a titanios como es el caso de T. Fu que en 2015 estudió el comportamiento del titanio CP2 usando cloruro de sodio al 3.5% peso a través de curvas potenciodinámicas de polarización cíclica obteniendo como resultado un incremento en la resistencia a la corrosión debido a que la aleación presenta una capa pasiva que dificulta la penetración de los iones de cloruro. [1]

Alves et. al en el 2017 evaluaron titanio CP2 usando CPP y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica después de un tratamiento anódico y observaron que los iones de cloruro batallan para llegar al sustrato. [2]

En 2019, L. Zhou et al. Compararon la aleación titanio alfa (CP2), la alfa+beta (Ti-6Al-4V) y la beta metaestable (Beta-C) resultado en una tendencia a la mejora de la resistencia a la corrosión conforme la fase se acerque a beta. [4]

Nemstov y P. Kirshkov estudiaron la oxidación anódica en laminados de titanio puro bajo diferentes electrolitos (1.5 M ácido sulfúrico, 0.3 M ácido fosfórico y 0.3 M peróxido de hidrógeno) resultando en una capa de nanotubos con porosidades entre 40 y 70 nm. [5]

El objetivo de esta investigación es estudiar el comportamiento electroquímico de las aleaciones de titanio CP2 y Beta-C con una capa anódica generada con soluciones alcalinas usando dos densidades de corriente de 0.010 A/cm² 0.025 A/cm². a temperatura ambiente.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Preparación de muestras

Se cortan 16 probetas (8 Ti Beta-C y 8 Ti CP2) con espesor de 0.5cm para el proceso de anodizado. La preparación metalográfica se realizó haciendo un desbaste el cual consiste en el arranque de material pasando por 4 diferentes grados con lija de SiC (80, 240, 600 y 800) con el fin de que el área a trabajar no presente imperfecciones o porosidades.

La composición de las aleaciones se determinó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X con equipo Olympus Delta X

2.1.1. Proceso de Anodizado

Las probetas se sometieron a un proceso de anodizado con dos soluciones alcalinas (hidróxido de potasio KOH e hidróxido de sodio NaOH) durante 5 y 10 minutos aplicando 0.025 A/cm² y 0.010 A/cm² en un sistema con temperatura a 25°C controlada por un baño con agua circulando. Durante la inmersión, se aplicó burbujeo en el electrolito alcalino. Las soluciones presentaron pH básicos de 13.6 y 13.1 respectivamente. La fuente utilizada para el anodizado fue una XLN30025-GL.

2.1.2. Pruebas electroquímicas

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de plexiglass con capacidad de 300 ml. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando cloruro de sodio al 3.5% de peso y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 25 °C. Los parámetros del experimento fueron basados en la norma ASTM

G61 la prueba de PPC fue con un rango de potencia de -1.2 a 1.2 V vs OCP a una velocidad de 1 mV/s.

3. RESULTADOS

3.1. Composición química

Las aleaciones de esta investigación mostraron los elementos de aleación presentes en la tabla I, de acuerdo a las especificaciones del fabricante.

Tabla I. Composición química de las aleaciones de Titanio

Aleación	Elementos (% en peso)						
	Ti	Al	V	Zr	Mo	Cr	Sn
Ti CP2	99.8	--	0.2	--	--	--	--
Ti Beta-C	75.2	4.2	8.1	4.3	3.9	3.3	--

3.2. Caracterización Electroquímica

La figura I presenta los resultados de PPC con inmersión en hidróxido de potasio a 0.010 A/cm^2 en el proceso de anodizado y se expone a un electrolito de NaCl al 3.5%. El gráfico presenta el potencial (V) vs. ECS contra el logaritmo natural de la corriente. La aleación CP2 presenta pasivación y ciclos de activación/pasivación representado en las fluctuaciones del recorrido de la gráfica.

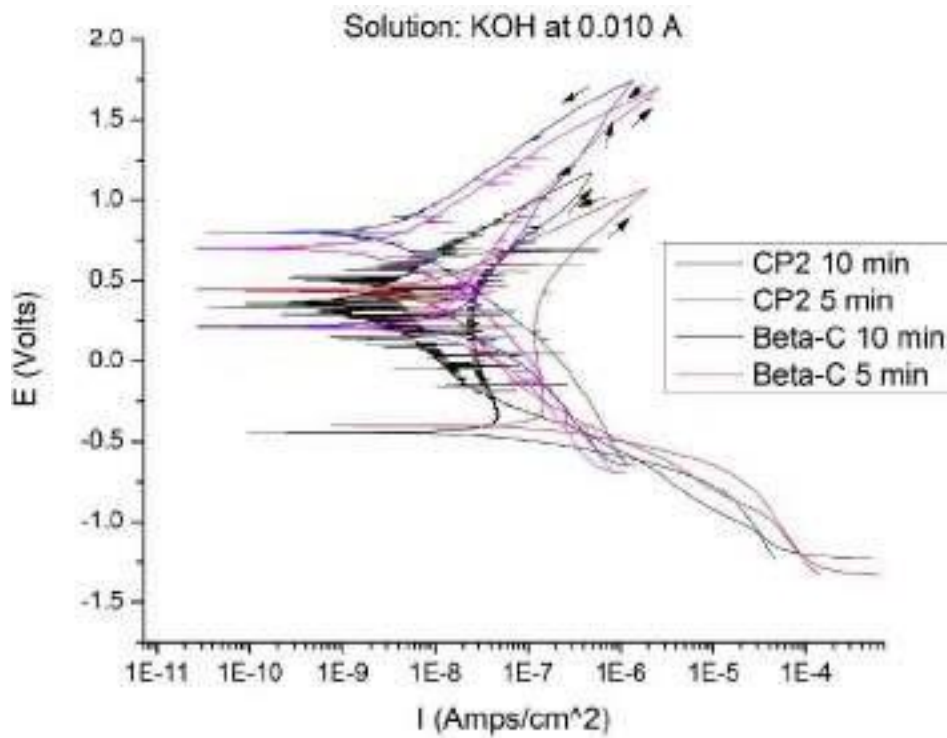


Figura 1. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclica para aleaciones de titanio anodizados en H_2SO_4 con una densidad de corriente de $0.010 A/cm^2$ expuestas en NaCl.

En la figura 2, se aprecia el comportamiento de las muestras de titanio anodizadas en solución de hidróxido de potasio con corriente de $0.025 A/cm^2$ expuestas a NaCl al 3.5%. En esta iteración los rangos de pasivación son mayores al resto de las pruebas. De igual forma, presenta ciclos de activación/pasivación después de la histéresis principalmente en la aleación Ti CP2.

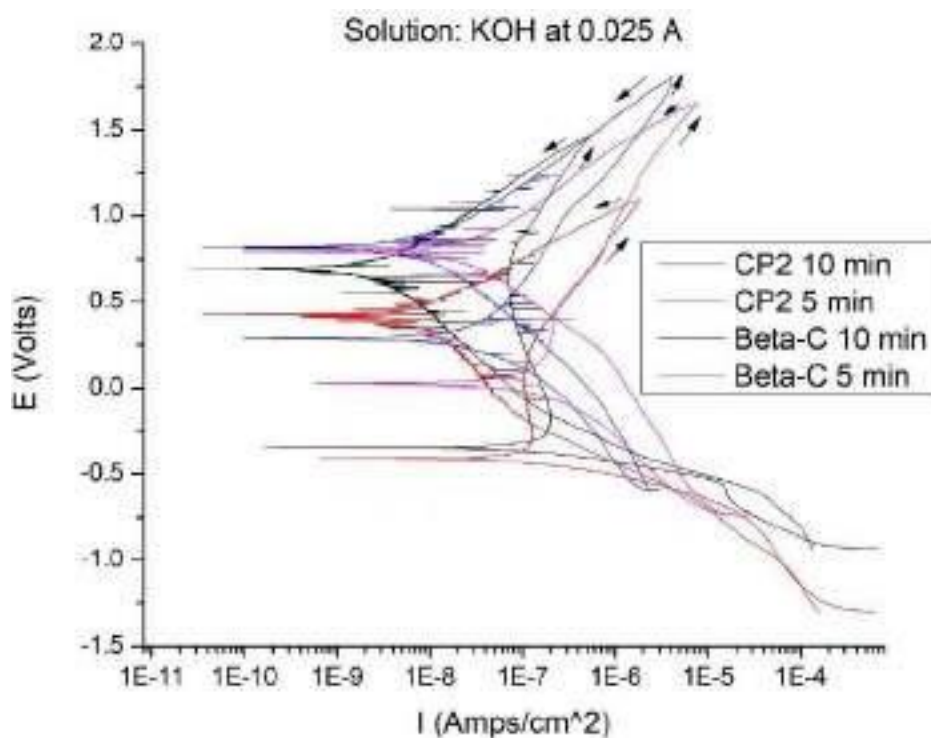


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámicas cíclica para aleaciones de titanio anodizados en H_2SO_4 con una densidad de corriente de $0.025 A/cm^2$ expuestas en NaCl.

En la tabla II y III se resumen los resultados obtenidos por variar duración de inmersión, electrolito y densidad de corriente de entrada de las aleaciones Ti CP2 y Ti Beta-C obteniendo E_{corr} , i_{corr} , rango de pasivado (R_{pass}) e histéresis.

Tabla II. Parámetros electroquímicos de las PPC expuestas en NaCl para aleación Ti Beta-C

Aleación	Solución	Tiempo (min)	Densidad de Corriente (A/cm^2)	E_{corr} (V)	I_{corr} (A/cm^2)	Histeresis (V)	R_{pass} (V)
CP2	KOH	10	0.010	0.226	$4.72E-08$	Negativa	1.426
			0.025	0.285	$1.16E-07$	Negativa	1.342
		5	0.010	0.206	$5.29E-08$	Negativa	1.280
			0.025	0.026	$3.60E-07$	Negativa	1.478
Beta-C	NaOH	10	0.010	0.267	$2.72E-07$	Negativa	1.491
			0.025	0.192	$1.01E-06$	Negativa	1.543
		5	0.010	0.050	$6.32E-07$	Negativa	1.332
			0.025	0.137	$4.04E-07$	Negativa	1.495

Tabla III. Parámetros electroquímicos de las PPC expuestas en NaCl para aleación Ti CP2

Aleación	Solución	Tiempo (min)	Densidad de Corriente (A/cm ²)	E _{corr} (V)	I _{corr} (A/cm ²)	Histeresis (V)	R _{pass} (V)
CP2	KOH	10	0.010	-0.44	4.08E-06	Negativa	1.551
			0.025	-0.34	2.38E-05	Negativa	1.756
		5	0.010	-0.40	9.68E-06	Negativa	1.375
			0.025	-0.40	1.61E-05	Negativa	1.438
	NaOH	10	0.010	-0.50	2.23E-05	Negativa	1.311
			0.025	-0.51	1.67E-05	Negativa	1.373
		5	0.010	-0.43	7.38E-07	Negativa	1.337
			0.025	-0.47	2.75E-06	Negativa	1.435

4. CONCLUSIONES

- Todas las pruebas mostraron una histéresis negativa por lo que se presenta corrosión generalizada en las aleaciones de titanio.
- Las muestras de titanio CP2 mostraron ciclos de activación/pasivación después de su rama catódica
- Las muestras de titanio Beta-C presentan menor densidad de corrosión y menor susceptibilidad a la corrosión que las aleaciones de titanio CP2.
- Los resultados indican que con densidades de corriente de 0.025 A/cm² se tienen los valores más bajos de potencial debido a la formación homogénea de la capa anódica.
- Las muestras sumergidas durante 5 min presentan menor probabilidad de corrosión considerando ambas soluciones anódicas y aleaciones.
- La aleación Beta-C indica la menor densidad de corriente (4.72 E-08 A/cm²) comparado con el Ti CP2 obteniendo la mayor demanda de corriente (1.61 E-5 A/cm²) debido a la homogeneidad de la capa pasiva.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos las facilidades otorgadas a la UANL-FIME-CIIIA, así como mis asesores para el desarrollo de esta investigación, al CONACYT por el apoyo financiero para los estudios de maestría.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Nemtsov, P. Kirshkov, "Electrochemical Characterization of Titanium Oxide Nanoparticle through Anodic Oxidation", *Medbiotech Journal*, 4 (2): 083-086, (2020).
- [2] T. Fu, Z. Zhan, Y. Tang, Z. Liu, J. Liu, L. Li, X. Yu, "Effect of surface mechanical attrition treatment on corrosion resistance of commercial pure titanium", *Surface & Coatings Technology*, Vol. 280, pp. 129-135, (2015).
- [3] A.C Alves, F. Wenger, P. Ponthiaux, J.-P. Celis, A.M. Pinto, L.A Rocha, J.C.S. Fernandes, "Corrosion Mechanisms in titanium oxide-based films produced by anodic treatments", *Electrochimica Acta*, vol 234, pp. 16-27 (2017).
- [4] S. Dubent, A. Mazard, "Characterization and corrosion behavior of grade 2 titanium used in electrolyzers for hydrogen production", *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 44, pp. 15622-15633 (2019).
- [5] L. Zhou, T. Yuan, J. Tang, J. He, R. Li, "Mechanical and corrosion behavior of titanium alloys additively manufactured by selective laser melting – a comparison between nearly B titanium, alfa and alfa + beta titanium", *Optics and Laser Technology*, vol. 119, pp. 106525, 2019.
- [6] H.R. Tiyyagura, S. Kumari, M.K. Mohan, B. Pant, M.N. Rao, "Degradation behaviour of metastable B Ti-15-3 alloy for fastener applications", *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 775, pp. 518-523 (2019).
- [7] A. P. Mouritz, "Introduction to aerospace materials", Woodhead Publishing, Reino Unido, (2012).
- [8] N. Barington, M. Black, "Aerospace Materials and Manufacturing Processes at the Milenium", *Aerospace Materials*, Institute of Physics Publishing, (2002).
- [9] R. R. Boyer, R. D. Briggs, "J. Mater. Eng. Perform", 14, 799, (2017).
- [10] C. Veiga, J. P Davim, A. J. R. Loureiro, "Properties and Applications of Titanium Alloys: A Briel Review", *Rev. Adv. Mater. Sci*, 32, 133, (2012).
- [11] F.H. Froes, "Titanium Physical Metallurgy Processing and Applications", ASM International, Estados Unidos, (2015)

DUREZA DEL TiO_2 DOPADO CON CROMO OBTENIDO MEDIANTE ANODIZACIÓN ELECTROQUÍMICA EN UNA SOLUCIÓN A BASE DE HCl

S. Hernández Montiel¹, J. Hernández Torres¹, J. C. Nolasco Montaña¹, E. E. Avalos
Hernández¹, L. García González^{1*}

¹Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Boca
del Río, Veracruz 94294, México.

E-mail: leagarcia@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo fue posible realizar la incorporación de cromo en las películas de TiO_2 utilizando el proceso de anodizado electroquímico. Se utilizó HCl como solución base del anodizado y $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ como la sal precursora del cromo; se emplearon etilenglicol y glicerol de manera individual para fungir como el componente orgánico de la solución. El análisis por EDS permitió corroborar la presencia de cromo en la composición elemental de las muestras obtenidas, alcanzando un valor de 1.42% en el análisis puntual. La técnica FE - SEM reveló como la presencia de la sal de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ en la solución modificó la morfología nanotubular característica por una más compacta. La presencia del cromo en la red de TiO_2 favorece el comportamiento de la dureza, dado que los valores obtenidos por las muestras dopadas superaron a los arrojados por el titanio y el TiO_2 anodizado en la prueba de microdureza Vickers, alcanzando un valor máximo de 4.69 GPa.

1694

Palabras Clave: TiO_2 , cromo, anodizado electroquímico, dureza.

1. INTRODUCCIÓN

El uso de HCl en la solución para llevar a cabo el anodizado de titanio, ha demostrado ser una excelente alternativa para la formación de una película de TiO_2 con la capacidad de modificar diferentes propiedades, principalmente en mejorar de forma considerable la dureza del sustrato [1–4]. Sin embargo, por ser considerada como una ruta de fabricación relativamente nueva, aún se encuentra en una etapa de exploración en diferentes aspectos [5], por lo que existe la posibilidad de potenciar aún más las cualidades de las películas sintetizadas. Una manera de hacerlo es mediante la incorporación de algún elemento extra a la red atómica del TiO_2 , como pueden ser nitrógeno [6], cerio [7] o carbono [8], considerando principalmente que estos componentes suelen poseer una alta dureza de manera individual, como óxidos o en otros sistemas de recubrimientos. Un elemento que también cuenta con esta cualidad y se asemeja con el mismo titanio en algunas de las propiedades como resistencia abrasiva, contra la corrosión y biocompatibilidad, es el cromo [9]. En algunas investigaciones ya se ha realizado el dopaje con cromo de TiO_2 mediante el anodizado electroquímico, pero empleando un componente a base de flúor en la solución y con estudios enfocados al área de fotocatalisis [10,11]. Por lo tanto, en este trabajo de investigación se realizó el dopado de TiO_2 con cromo utilizando HCl como base de la solución, siendo la composición elemental, morfología y microdureza Vickers los principales objetos de estudio, considerando esta ruta de fabricación lo suficientemente efectiva al igual que innovadora.

1695

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación y limpieza del titanio

Las láminas de titanio fueron cortadas en dimensiones de 2 x 1 cm, con un espesor de fábrica de 0.15 cm. Para eliminar la capa de óxido nativa, se aplicó un pulido metalográfico con lijas de carburo de silicio hasta llegar a un tamaño de grano de 1500. Finalmente, las piezas fueron lavadas ultrasónicamente con acetona, etanol y agua desionizada durante 20 minutos para eliminar la presencia de impurezas en la superficie.

2.2. Preparación de la solución para el anodizado

2.2.1. Anodizado convencional

Para evaluar el comportamiento de las películas de TiO_2 dopadas con cromo, inicialmente se llevó a cabo el anodizado de titanio. Se elaboraron 2 soluciones: la primera se constituía por 3.5 M de HCl, 60% de etilenglicol y 40% de agua desionizada (v/v), y la segunda por 0.5 M de HCl, 80% glicerol y 20% agua desionizada. La disminución de la molaridad del HCl y el cambio de etilenglicol por glicerol se realizó con la finalidad de poder aumentar el voltaje y aumentar el movimiento de las especies de cromo en la solución para el anodizado con la presencia de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. En base a nuestros anteriores trabajos [3,4,8], se consideró una diferencia de potencial de 24 Volts para el anodizado con etilenglicol y 30 Volts para el anodizado con glicerol; como cátodo se empleó una barra de grafito y un tiempo total del proceso de 90 minutos.

2.2.2. Anodizado con presencia de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

Tomando en cuenta las mismas cantidades de los reactivos utilizados en el anodizado convencional, posteriormente se llevó a cabo la adición de la sal: 0.05 M en la preparada con etilenglicol y 0.5 M en la preparada con glicerol. Para unificar los reactivos, la solución se agitó magnéticamente hasta disolver por completo la sal de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Los voltajes, cátodo y tiempo fueron los utilizados en el anodizado convencional. Las muestras anodizadas con etilenglicol se nombraron como $\text{TiO}_2\text{-EG}$ y para las anodizadas con glicerol como $\text{TiO}_2\text{-GL}$. En las muestras anodizadas con la sal de cromo se antepuso el identificador Cr-.

2.3. Caracterización

2.3.1. Espectroscopía de Energía Dispersiva (EDS) y Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FE - SEM)

Con ayuda de un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6510LV, fue posible llevar a cabo ambos análisis. El estudio composicional puntual y mapeo por EDS, empleo un voltaje de aceleración de 15 KV, evaluando únicamente las muestras anodizadas con presencia de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. El análisis morfológico por FE - SEM utilizó un voltaje de aceleración de 5 KV y el detector de electrones secundarios para todas las muestras fabricadas.

2.3.2. Microdureza Vickers

Se empleó un Microdurómetro Vickers Mitutoyo modelo HM-125. Se realizaron 10 indentaciones por cada muestra, usando una carga de 50 gramos fuerza y un tiempo de permanencia de 15 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las soluciones preparadas con la sal de $K_2Cr_2O_7$ mostraron una coloración verde oscura que como se explicó en nuestro anterior trabajo [12], se debe principalmente a la ionización de los elementos que componen a la sal de $K_2Cr_2O_7$, así como también por la adición del etilenglicol y glicerol.

3.1. Composición elemental de manera puntual y por mapeo

En la Tabla I se presentan los resultados obtenidos de manera puntual por el estudio EDS de las muestras anodizadas con presencia de $K_2Cr_2O_7$; los valores mostrados son los máximos alcanzados después de realizar la medición en diferentes zonas de la superficie. La Figura 1 muestra los espectros generados, donde de igual forma es posible identificar los picos respectivos a los rayos X característicos del cromo. Se logra apreciar que por ambas rutas de anodización fue posible incorporar cromo en las películas, siendo la fabricada con etilenglicol la de mayor presencia de este metal. En estudios realizados con un componente a base de flúor, una diferencia de potencial de 60 Volts y 6 horas de proceso, los valores incorporados de cromo generalmente no sobrepasan el 6% [10,11,13], por lo que los resultados mostrados se consideran aceptables para la nueva ruta de obtención con HCl y con voltajes de anodizado menores.

Tabla I. Composición atómica de las muestras anodizadas con presencia de $K_2Cr_2O_7$.

Muestra	% atómico				
	Ti	O	Cl	Cr	K
Cr-TiO ₂ _EG	18.16	74.66	5.46	1.42	0.30
Cr-TiO ₂ _GL	16.40	76.97	5.92	0.71	---

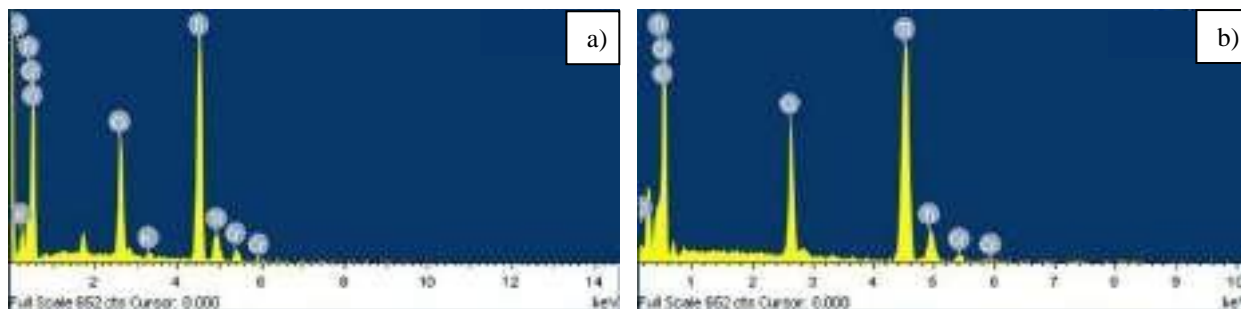


Figura 1. Espectros obtenidos por EDS de las muestras: a) Cr-TiO₂_EG y b) Cr-TiO₂_GL.

La Figura 2 muestra el análisis realizado por mapeo identificando en un área de 5 μm² la distribución del cromo en comparación con los otros elementos de la película. La cantidad de cromo variara de acuerdo con la zona evaluada, algo ya establecido en nuestro trabajo anterior [12]. Como se sabe, este análisis no es de carácter cuantitativo, sin embargo, visualmente se puede observar como la muestra Cr-TiO₂_EG (Figura 2a) sigue presentando una mayor cantidad de puntos de cromo en comparación con la Cr-TiO₂_GL (Figura 2b).

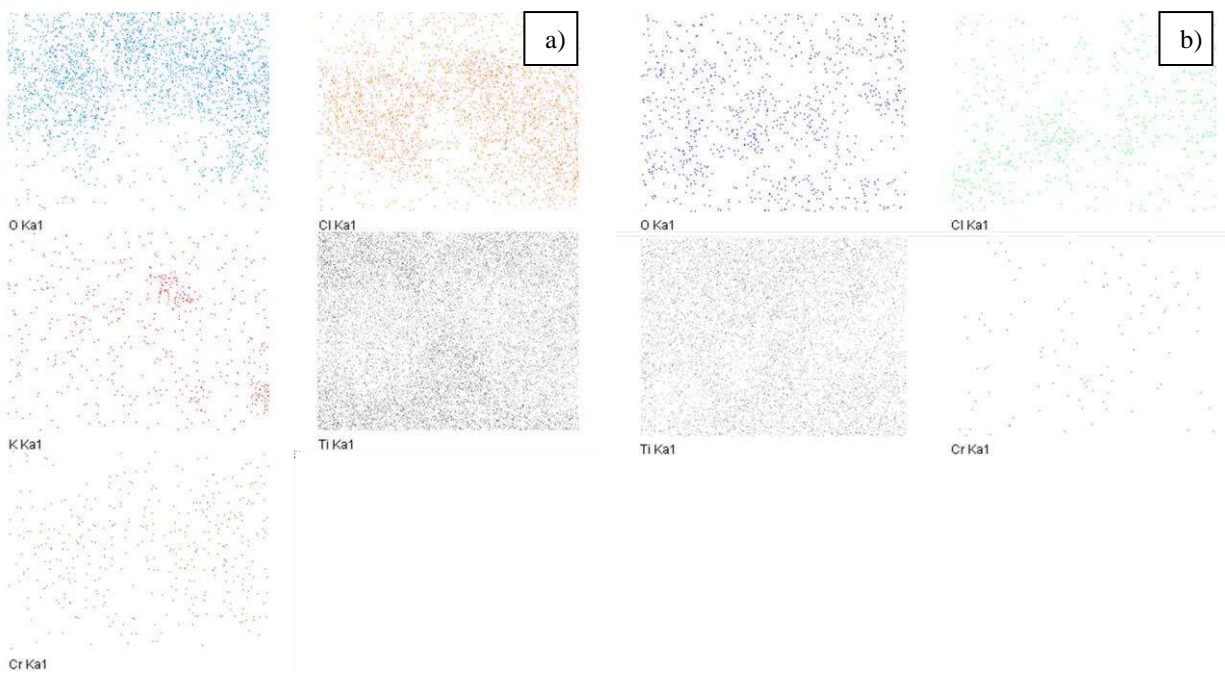


Figura 2. Mapeo de las muestras: a) Cr-TiO₂_EG y b) Cr-TiO₂_GL.

La baja viscosidad que presenta el etilenglicol en comparación con el glicerol, puede ser la principal razón de que la muestra Cr-TiO₂_EG presentara una mayor cantidad de cromo [14]. La solución elaborada con glicerol limita el movimiento de todos los iones debido a la alta viscosidad, lo que explicaría la menor cantidad de cromo en la muestra Cr-TiO₂_EG, a pesar de utilizar un mayor voltaje y una mayor cantidad de la sal de K₂Cr₂O₇. Por otra parte, existe un fenómeno conocido como conductividad equivalente molar, donde se establece que una alta concentración de iones disueltos en la solución incrementa la interacción entre ellos [15], dificultando su movimiento y una menor interacción con la película de TiO₂, lo que finalmente pudo haber sucedido en la solución de la muestra Cr-TiO₂_GL.

3.2. Morfología

En la Figura 3 se observan las imágenes obtenidas por FE-SEM de las muestras anodizadas de manera convencional y las dopadas con cromo.

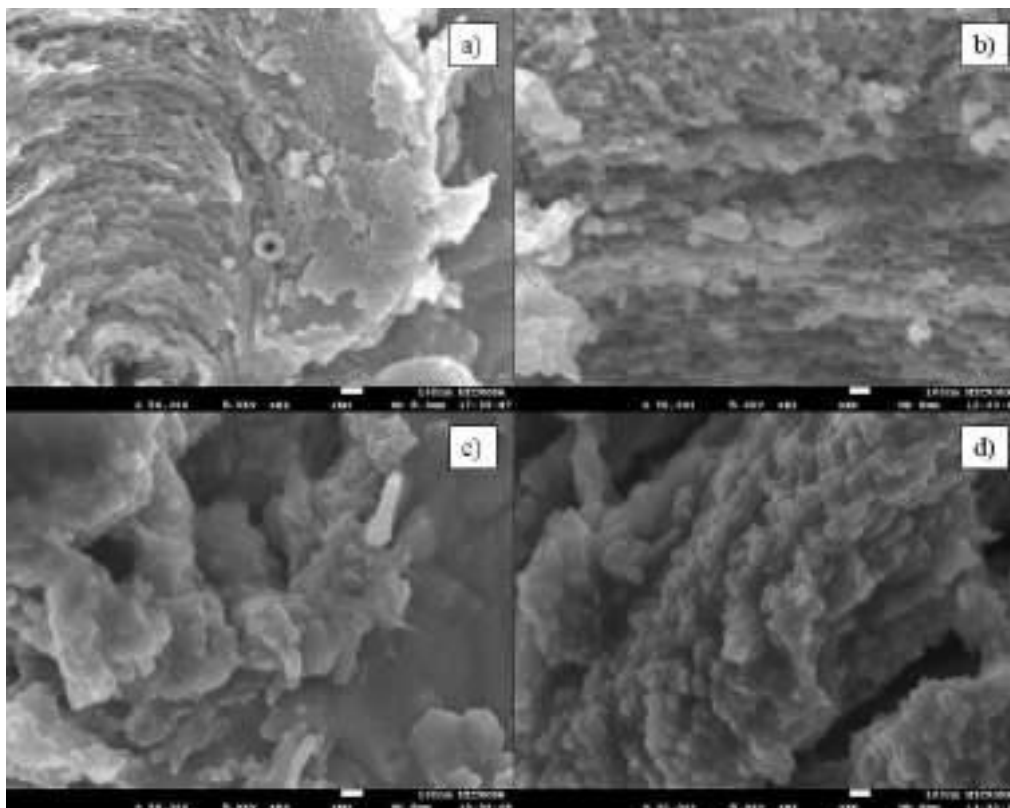


Figura 3. Imágenes FE-SEM de las muestras: a) TiO₂_EG, b) TiO₂_GL, c) Cr-TiO₂_EG y d) Cr-TiO₂_GL.

Se observa un crecimiento de nanotubos desordenados sobre la superficie de las muestras anodizadas de manera convencional, TiO₂_EG (Figura 3a) y TiO₂_GL (Figura 3b), que es característico del uso de HCl en la solución [3,4]. Las muestras Cr-TiO₂_EG (Figura 3c) y Cr-TiO₂_GL (Figura 3d) por el contrario, muestran la formación de estructuras compactas sobre la superficie. Momeni ha reportado que es gracias a la elevada presencia de la sal de cromo empleada, que la morfología nanotubular tiende a desaparecer y dar lugar a un tipo de estructura compactada [10,16], situación que se asemeja a la observado en este trabajo.

3.3. Microdureza Vickers

Se observa en la Figura 4 el comportamiento de la dureza de todas las muestras fabricadas; se incluye el valor del titanio para fines comparativos. De primera mano se puede apreciar como las muestras anodizadas tanto de forma convencional como las dopadas con cromo superan significativamente al valor obtenido por la lámina de titanio. La dureza de la muestra TiO₂_EG es ligeramente más alta que la de TiO₂_GL ya que cuenta con una mayor cantidad de agua en la solución, lo que incrementa los iones O²⁻ disueltos, su interacción con la superficie activa del titanio y por consiguiente el espesor de la película de TiO₂ [1].

1700

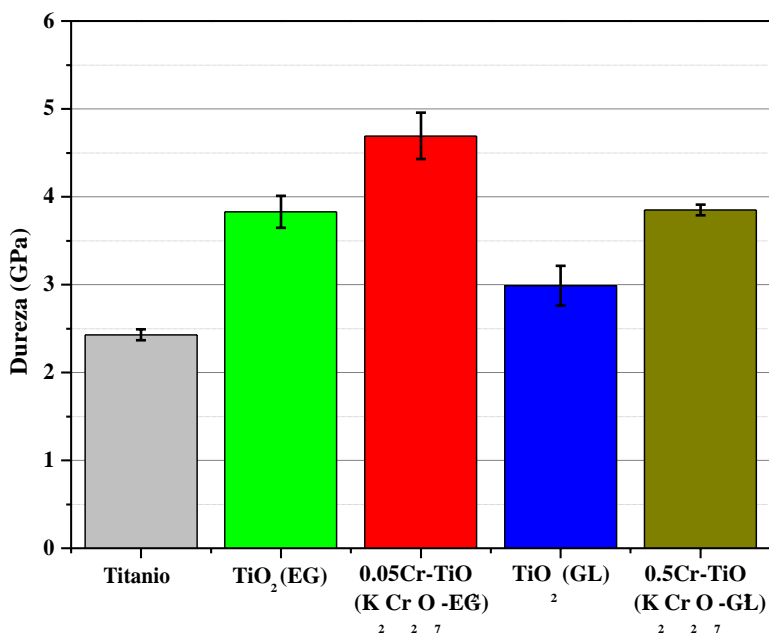


Figura 4. Valores de dureza Vickers de las muestras obtenidas.

En el sistema elaborado por Asemi y colaboradores [17], el incremento del cromo en las nanopartículas de TiO_2 depositadas por sol - gel, fue proporcional con el aumento de la dureza, lo que se relaciona con lo observado en el estudio de Microdureza Vickers de esta investigación. Un elemento adicional en la estructura del TiO_2 , ha demostrado en otros estudios como su presencia se ubica generalmente en posiciones intersticiales y sustitucionales, lo que en consecuencia provoca una distorsión en la red, obstaculizando los movimientos de dislocación y finalmente una dificultad en la deformación plástica [18–20]. Es entonces que este efecto otorga un aumento a la dureza de las películas dopadas con cromo, y por consiguiente, un mayor valor en relación al obtenido por el titanio y el TiO_2 anodizado de manera convencional. Aunado a lo anterior, de acuerdo con lo mostrado en el trabajo de Tian [21], la presencia de cromo en la red de TiO_2 se presenta en forma de iones Cr^{3+} cuando existe un porcentaje menor al 1%, y en forma de Cr_2O_3 cuando la cantidad está por encima de este valor. En el caso de la muestra Cr- TiO_2 _EG, donde el valor porcentual de cromo se encuentra por encima del 1%, se logró obtener el valor más elevado de dureza, por lo que se puede considerar la posible existencia de Cr_2O_3 en la película y que puede ser otra de las causas de este considerable aumento en la dureza, ya que como se ha observado en otras investigaciones, las películas y/o recubrimientos a base de óxidos de cromo sedesempeñan bastante bien en las pruebas mecánicas [22].

4. CONCLUSIONES

Fue posible realizar el dopaje de TiO_2 con cromo empleando una ruta de anodizada alternativa a lo habitual. La cantidad de cromo en la película de TiO_2 dependerá de la movilidad de las especies involucradas en la solución. La presencia de cromo altera el proceso de formación de nanotubos desordenados en la película de TiO_2 , dando como resultado estructuras compactas sobre la superficie. Una vez incorporado el cromo en la red de TiO_2 , este se puede presentar de manera sustitucional, intersticial o como compuesto de Cr_2O_3 , lo que finalmente otorgara una mejora considerable a la dureza de la película anodizada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al programa de Doctorado en Materiales y Nanociencia y al apoyo brindado por el CONACYT con el número de beca 787322.

6. REFERENCIAS

- [1] S Hernández-Montiel, L García-González, D J Araujo Pérez, J Hernández-Torres, L Zamora Peredo, A Maytorena-Sánchez, and J Morales-Hernández *ECS Trans.* **94**, 239 (2019).
- [2] A Maytorena Sánchez, J Hernández Torres, F López Huerta, S Hernández Montiel, L Zamora Peredo, R Orozco Cruz, and L García González *ECS Trans.* **101**, 189 (2021).
- [3] S Hernández Montiel, J Hernández Torres, D de J Araujo Pérez, R Orozco Cruz, J Morales Hernandez, L Zamora Peredo, and L García González *ECS Trans.* **101**, 199 (2021).
- [4] S Hernández Montiel, J Hernández Torres, L Zamora Peredo, A Maytorena Sánchez, C Ferreira Palma, A Báez Rodríguez, and L García González *Mater. Lett.* **320**, 132329 (2022).
- [5] C A Grimes and G K Mor *TiO₂ Nanotube Arrays* (Boston, MA : Springer US) (2009).
- [6] K Yamaguchi, Y Konaka, and N Ohtsu *Surf. Coat. Technol.* **386**, 125424 (2020).
- [7] S Di, Y Guo, H Lv, and J Yu *Ceram. Int.* 6178 (2015).
- [8] S Hernández Montiel, L García González, D J Araujo Pérez, A López Velázquez, L Zamora Peredo, A Báez Rodríguez, J Morales Hernández, and J Hernández Torres *MRS Adv.* **6**, 1014 (2021).
- [9] A Rosenkranz, L Reinert, C Gachot, H Aboufadi, S Grandthyll, K Jacobs, F Müller, and F Mücklich *Adv. Eng. Mater.* **17**, 1234 (2015).
- [10] M M Momeni and Y Ghayeb *J. Alloys Compd.* **637**, 393 (2015).
- [11] M M Momeni and M Motalebian *Surf. Coatings Technol.* **420**, 127304 (2021).
- [12] S Hernández Montiel, L García González, J Hernández Torres, L Zamora Peredo, C Ferreira Palma, and R Orozco Cruz *ECS Trans.* **106**, 171 (2022).
- [13] T Sharifi, Y Ghayeb, T Mohammadi, and M M Momeni *Dalt. Trans.* **47**, 11593 (2018).
- [14] D S Viswanath, T K Ghosh, D H Prasad, N V K Dutt, and K Y Rani *Viscosity of Liquids* 1st ed. (The Netherlands : Springer) (2007).
- [15] A Baeza Reyes and A de J García Mendonza *Principios de electroquímica analítica* (2011).
- [16] M M Momeni *Rare Met.* **36**, 865 (2017).
- [17] M Asemi, S Maleki, and M Ghanaatshoar *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **81**, 645 (2017).
- [18] A Çelik, M T Acar, T Yetim, H Kovacı, and A F Yetim *Tribol. Int.* **146**, 106210 (2020).
- [19] B Choudhury and A Choudhury *Mater. Chem. Phys.* **132**, 1112 (2012).

[20] A Escudero and F Langenhorst *J. Solid State Chem.* **190**, 61 (2012).

[21] B Tian, C Li, and J Zhang *Chem. Eng. J.* **191**, 402 (2012).

[22] X Pang, K Gao, F Luo, H Yang, L Qiao, Y Wang, and A A Volinsky *Thin Solid Films* **516**, 4685 (2008).

ANÁLISIS DE LA CORROSIÓN EMPLEANDO UN EXTRACTO METANÓLICO DE LAS HOJAS DEL FICUS CARICA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN.

M. P. Hernández Valencia¹, A. Rizo Aguilar¹, R. López Sesenes¹, J. G. González Rodríguez², R. Guardian Tápia².

¹Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

²Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

E-mail: martha.hernandez@uaem.edu.mx

RESUMEN

El presente trabajo muestran los resultados de la extracción metanólica de las hojas de *Ficus carica*, utilizadas como inhibidores verdes de la corrosión, probado en cobre y AISI 1018, sumergido en ácido sulfúrico a 0.5 M, empleando 6 concentraciones diferentes, el blanco, 100 ppm, 200 ppm, 300 ppm, 400 ppm y 500 ppm. Siendo evaluadas por pruebas electroquímicas, Potencial a Circuito Abierto (OCP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización.

1704

Palabras Clave: Inhibidor de corrosión, *Ficus carica*, metanol, AISI 1018, cobre.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia del análisis de la corrosión de la superficie metálica y la forma de evitarla o controlarla, está ligada al impacto económico y social que implica su falla. Existen diferentes métodos para reducir la corrosión en materiales metálicos, pero uno de los más utilizados es el uso de inhibidores de corrosión, ya que constituyen uno de los métodos más económicos y prácticos en las instalaciones industriales [1]. Sin embargo, son tóxicos y peligrosos para la salud y presentan un alto índice de contaminación ambiental [6]. Con el objetivo de hacer frente a los inconvenientes generados por el daño por corrosión, se han desarrollado diversas tecnologías [2], enfocadas al aprovechamiento de la biomasa generada por los residuos agrícolas como inhibidores de la corrosión aportando beneficios al medio ambiente. Se han realizado varios análisis con el objetivo de probar extractos naturales de hojas y frutos de una gran cantidad de plantas para utilizarlos como inhibidores de la corrosión [4].

Con el paso del tiempo se han utilizado diferentes tipos de materiales metálicos para mejorar la infraestructura y así mismo la calidad de vida de la sociedad. Estos materiales son encontrados en estructuras industriales, tuberías, entre otros [5]. Con el tiempo, la vida útil de los materiales metálicos depende de las condiciones ambientales y de los medios de corrosión [1].

1705

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Caracterización Electroquímica*

Los materiales utilizados fueron Cobre y AISI 1018. Las pruebas utilizadas para su evaluación fueron Potencial a Circuito Abierto (OCP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización. Se evaluaron 6 concentraciones diferentes, 100, 200, 300, 400, 500 ppm y un blanco, a temperatura ambiente, el inhibidor utilizado fue un extracto de hojas de residuos de poda del árbol *Ficus carica*, y utilizando 35 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) a 0.5 M:

2.1.1. *Extracción de las hojas de Ficus carica*

Para la extracción de los compuestos activos del *Ficus carica* se realizó una extracción por equipo Soxhlet empleando como disolvente el metanol. Se pesaron 30 g de hojas molidas de *Ficus carica*.

2.1.2. Celda electroquímica

Todos los experimentos se realizaron con con una celda electroquímica convencional de tres electrolitos, utilizando los materiales de prueba (AISI 1018 y cobre) como electrodos de trabajo, un alambre de platino como electrodo auxiliar y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl.

2.1.3. Pruebas electroquímicas.

Para las pruebas electroquímicas a realizar se mide el potencial a circuito abierto OCP durante 3600s hasta estabilizar el potencial de corrosión (E_{corr}) posterior a ello se realizaron las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica con respecto al OCP, aplicando un potencial sinusoidal de ± 10 mV en un rango de frecuencia de 10^3 a 10^{-2} Hz, Con la finalidad de establecer la corriente de corrosión se realizaron Curvas de polarización para ello se aplicó un potencial de -1000 a 1000 a una velocidad de barrido de 60 mV/min. Para todas las mediciones se usó un potencióstato marca GAMRY.

1706

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el OCP registrado para el AISI 1018 inmerso en 0.5 M H_2SO_4 , con y sin contenido de extracto metanólico de los residuos de poda de las hojas de *Ficus carica*. Se observa que el blanco tiene un valor inicial de -461.89 mV y un valor final de -425.71 mV. Cuando se añade inhibidor en la solución a sus diferentes concentraciones el E_{corr} se mueve al inicio de la prueba para las concentraciones de 100, 200, 300 y 500 ppm hacia valores más activos desplazándose con el tiempo hacia valores menos activos. En el caso de la prueba con 400 ppm el E_{corr} se desplaza hacia potenciales más nobles al inicio de la prueba con una tendencia hacia valores más activos al final de la misma, sugiriendo con ello un comportamiento mixto del inhibidor.

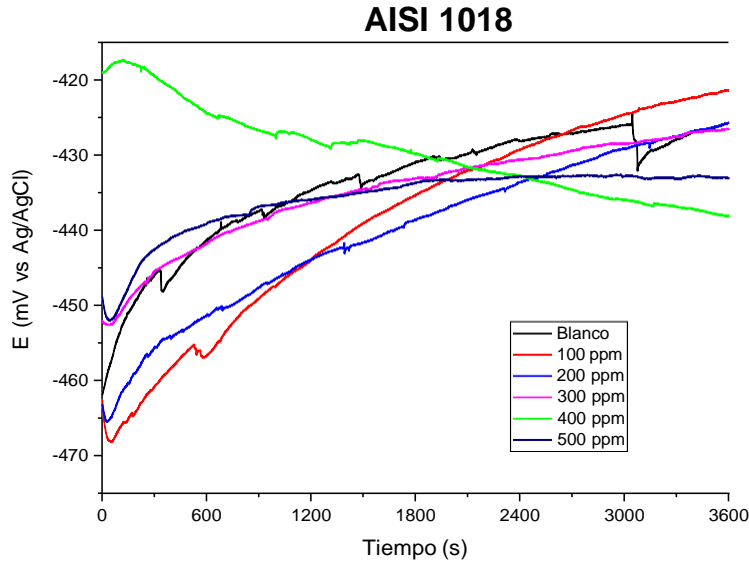


Figura 1 Potencial a Circuito Abierto de AISI 1018 en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*.

En la Figura 2 se muestra el comportamiento de la E_{corr} para el cobre sumergido en 0.5 M H_2SO_4 con y sin contenido de extracto de residuos de poda de hojas de *Ficus carica*, en la cual se puede observar que el blanco tiene valor inicial de 44.01 mV y un valor final de 45.33 mV. Cuando se adiciona el inhibidor a todas sus concentraciones sus valores de E_{corr} se desplazan hacia valores mas activos con respecto al blanco, observandose también que los valores de E_{corr} tienden hacia valores mas o menos activos dependiendo de la concentración del inhibidor en la solución sugiriendo la naturaleza mixta del inhibidor al afectar tanto los procesos anódicos como catódicos en la superficie metálica

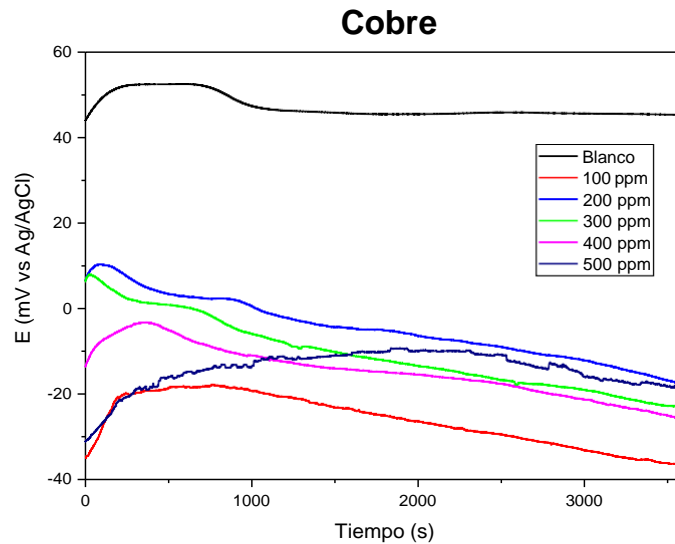


Figura 2 Potencial a Circuito Abierto de Cobre en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*.

En la Figura 3, se muestra el diagrama de Nyquist para el AISI 1018, donde es posible observar la formación de un semicírculo deprimido con su centro en el eje real para las pruebas realizadas con y sin contenido de inhibidor. Lo anterior sugiere que el mecanismo que gobierna los procesos de corrosión es el fenómeno de transferencia de cargas, que corresponde a la resistencia entre la superficie del electrodo 1018 y a la doble capa eléctrica. Se aprecia también que la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) incrementa con la adición del inhibidor alcanza su máximo diámetro a la concentración de 500 ppm, es clara además una tendencia hacia valores más altos con base al incremento en la concentración del inhibidor.

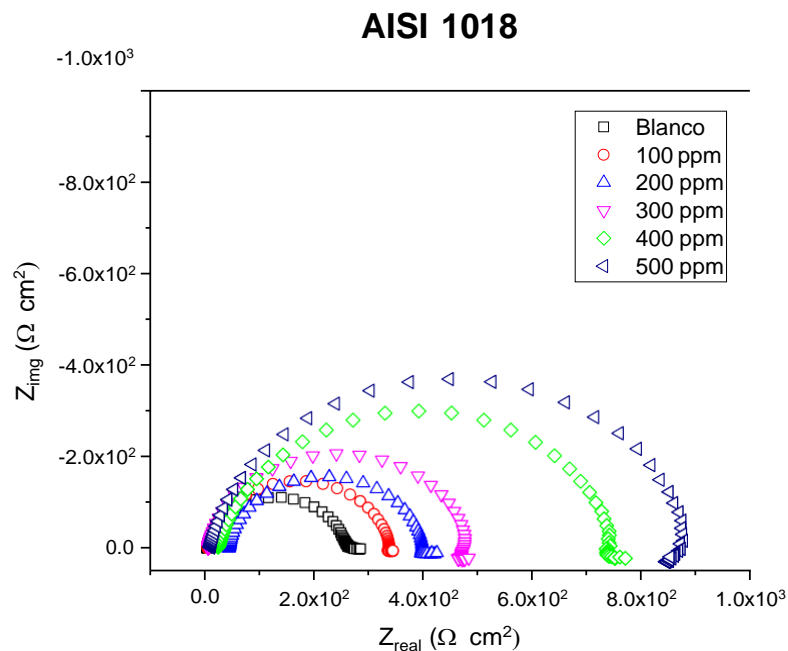


Figura 3 Diagrama de Nyquist para el material de AISI 1018 en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*.

En la Figura 4 muestra el gráfico de Nyquist registrados para el Cobre con extracto metanólico de los residuos de poda del extracto de hojas de *Ficus carica*, en el que se observa la formación de un semicírculo deprimido con su centro en el eje real el cual normalmente es atribuido al fenómeno de transferencia de carga. Con la adición del inhibidor el diámetro del semicírculo tiende a incrementar hacia valores de resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) más altos con respecto a los registrados para el blanco, siendo la concentración de 500 ppm la que presenta el semicírculo de mayor diámetro respecto a las demás concentraciones.

Cobre

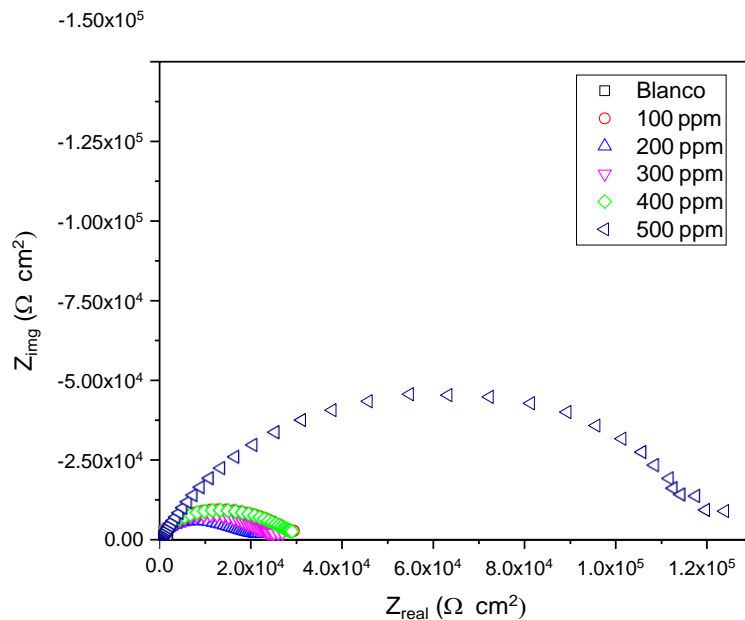


Figura 4. Diagrama de Nyquist para el material de Cobre en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*.

Las pruebas potenciodinámicas realizadas para el AISI 1018 inmerso en 0.5 H₂SO₄ con el extracto metanólico de los residuos de poda del extracto de hojas del *Ficus carica* se muestran en la Figura 5. Se observa que con la adición de inhibidor existe un cambio mínimo en el potencial de corrosión E_{corr} desplazándose hacia valores más o menos activos dependiendo de la concentración del inhibidor. De igual forma se observa un desplazamiento de la rama catódica hacia valores de densidad más bajos con la adición del inhibidor, sin embargo, no se observa un cambio significativo en la rama anódica. Lo anterior sugiere que el inhibidor actúa mitigando los procesos de evolución de hidrógeno y reducción de oxígeno generando una capa de productos de corrosión que protege la superficie contra los procesos de corrosión. Mediante métodos de extrapolación TAFEL se estimaron los valores de corriente de corrosión (I_{corr}), determinándose la eficiencia del inhibidor (Tabla I), siendo la concentración de 300 ppm la que obtuvo una mayor eficiencia con un 84%, mientras que la concentración de 100 ppm obtuvo la eficiencia más baja con el 70 %.

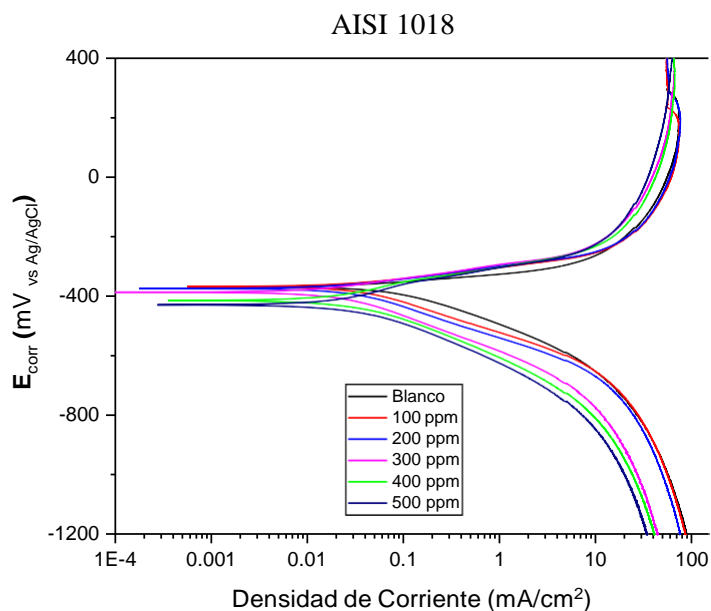


Figura 5. Curvas de polarización para el material de AISI 1018 en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*

En el caso del cobre inmerso en 0.5 M H₂SO₄ con el extracto de residuos de poda de las hojas del *Ficus carica* los resultados obtenidos de las curvas de polarización se muestran en la Figura 6, donde es posible apreciar la afectación de la rama catódica, generando cambios en la densidad de corriente y en el potencial de corrosión. Los procesos de reducción de oxígeno y evolución de hidrógeno se ven afectados con la presencia de los compuestos activos del inhibidor. Así mismo, se calculó la corriente de corrosión (I_{corr}) (Tabla I), siendo la concentración de 400 ppm la que obtuvo el porcentaje más alto de eficiencia con un 76 %, seguido de la concentración de 500 ppm con una eficiencia del 74 % y siendo la concentración de 200 ppm la eficiencia más baja con un 34 %.

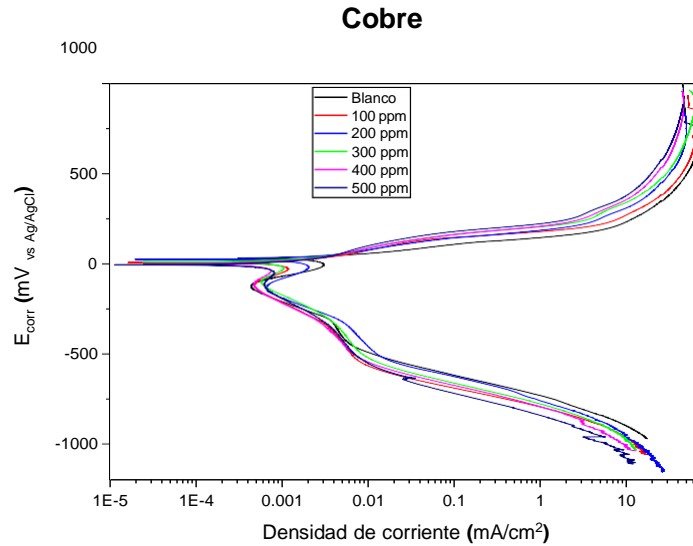


Figura 6 Curvas de polarización para el material de Cobre en extracto metanólico de hojas de *Ficus carica*.

Tabla I. Valores de eficiencia de I_{corr} en Cobre y AISI 1018

Concentración (ppm)	Eficiencia de I_{corr}	Eficiencia de I_{corr}
	Cobre (%)	AISI 1018 (%)
Blanco	0	0
100	62	70
200	34	74
300	66	84
400	76	78
500	74	79

4. CONCLUSIONES

De los resultados mostrados de las pruebas electroquímicas realizadas, se comprobó que emplear el extracto metanólico de *Ficus carica* provenientes de los residuos de poda, se generó un cambio en el comportamiento del fenómeno de la corrosión para el AISI 1018 y el Cobre inmersos en 0.5 M de H_2SO_4 . Lo anterior debido a que el *Ficus Carica* contiene elementos tales como nitrógeno, oxígeno, azufre y fósforo los cuales juegan un papel clave en la inhibición debido a los pares de electrones libres que poseen [4], y así mitigar los procesos de corrosión sobre la superficie metálica, aunque con base en las CP el inhibidor no presenta una eficiencia

arriba del 90% este logra mejorar la resistencia de la superficie metálica tanto del cobre como el acero AISI 1018. En el caso de las pruebas de EIS la Rct observa un incremento de más de dos ordenes de magnitud con respecto al blanco sugiriendo una buena eficiencia del inhibidor ya que en presencia de el el diámetro del semicírculo incrementa con la concentración

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto con número de CVU: 1080049, así mismo a la Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería y al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas por su apoyo a la realización del proyecto en sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Esquivel, *Estudio de inhibición de la corrosión del cobre en agua de mar sintética por Equisetum arvense como inhibidor verde de la corrosión*. Revista Mexicana de Ingeniería Química, pp 603-616,
- [2] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, p. 561, Vol. 2B, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000).
- [3] L.M. Tejeda, P.J. Meza, E.D. Altamiranda y M.J. Berrocal, *Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión*, *Informador Técnico (Colombia)*, 78 (2): 155-164 Julio-diciembre (2014).
- [4] M. K. Ravikumar and K. Shukla, *J. Electrochem. Soc.*, 143, 2601 (1996).
- [5] W. Callister and D. Rethwisch. *Materials Science and Engineering an Introduction*. 8th Edition. Edited by John Wiley.
- [6] Z. Agraje, I. Barahona, J. Quiroz, H. Pino, C. Hernández y C. Saavedra, *Análisis comparativo de inhibidores verdes vs inhibidores tradicionales en la corrosión de los metales*. Revista de Iniciación Científica, Col.5 Núm. 2, 83-89, (2019).

EFFECTO DE LA INCORPORACIÓN DE Cr SOBRE LA DUREZA DEL Ti ANODIZADO, UTILIZANDO HCl Y GLICEROL COMO SOLUCIÓN ELECTROLITICA

E. E. Avalos Hernández, S. Hernández Montiel, C. Ferreira Palma, J. Hernández
Torres, L. Zamora Peredo, L. García González*
Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana.
E-mail: leagarcia@uv.mx

RESUMEN

Actualmente el anodizado electroquímico es uno de los procesos más utilizados, ya que permite modificar la superficie del material sin dañarlo, mediante reacciones de óxido-reducción, generando una capa de óxido que protege el material e incrementando sus propiedades. En este trabajo de investigación, se anodizó titanio utilizando como electrolito una solución de ácido clorhídrico, glicerol, agua desionizada y como agente dopante K_2CrO_4 con una concentración de 0.05, 0.1 y 0.5 M, con un voltaje de 30 V durante 90 min. Estas muestras fueron analizadas mediante FE-SEM donde revelaron la formación de nanoestructuras que van cambiando de acuerdo con la concentración de K_2CrO_4 del electrolito. Por medio de la técnica EDS se confirmó la presencia de Cr en el TiO_2 anodizado. Finalmente, utilizando Microdureza Vickers con la concentración de 0.5 M de K_2CrO_4 se obtuvo un aumento en la dureza de hasta 428 HV, la cual es mayor en comparación con los valores de dureza de recubrimiento sin dopar.

1713

Palabras Clave: Anodizado, HCl, Óxido de titanio, Glicerol, Cromo, Nanoestructuras

1. INTRODUCCIÓN

Uno de los óxidos metálicos más estudiados es el óxido de titanio, ya que cuenta con tres tipos de estructuras; rutilo, anatasa y brookita [1] en las cuales se pueden obtener propiedades que pueden mejorar el material. Por ello ha ampliado sus aplicaciones desde un colorante o pigmento hasta un material nanoestructurado para usos fotocatalíticos, recubrimientos, agentes para tratamiento de aguas, entre otros usos [2], [3]. Investigaciones recientes [4]–[6] mencionan varias formas de sintetizar TiO_2 en películas y recubrimientos, mediante un método llamado anodización electroquímica que ha destacado por su fácil implementación y que permite manejar formas complejas sin dañar la muestra. La técnica consiste en generar una celda electroquímica, compuesta por un ánodo, un cátodo y una solución ácida o salina [7], la cual permitirá que la superficie del material metálico se oxide, generando una capa protectora de dióxido de titanio.

Dentro de los procesos de anodización electroquímica [8], las soluciones electrolíticas utilizadas para el proceso de obtención de recubrimientos nanoestructurado se pueden clasificar en cuatro generaciones. En la literatura se encontró [9] que los electrolitos que contienen iones F^- , pueden implicar riesgos de seguridad, toxicidad u otras preocupaciones para aplicaciones a escala industrial. Por lo tanto, la cuarta generación está enfocada en encontrar soluciones libres de iones fluoruro utilizando como electrolito iones cloro para la síntesis de TiO_2 . La unión del ácido clorhídrico en medio acuoso con una base en la misma proporción da la formación de sales estables con menor toxicidad [10].

Se espera que, al agregar disolventes viscosos dentro de la solución electrolítica, se pueda lograr un mejor control en el proceso. Algunos estudios han reportado el uso de etilenglicol y glicerol para generar soluciones viscosas con HF o NH_4F [11]. Recientemente se han realizado estudios sobre las propiedades mecánicas y tribológicas del TiO_2 anodizado con HCl [12]–[15]. Sin embargo, existe poca información respecto a la síntesis de recubrimientos anódicos de TiO_2 mediante el uso de glicerol con soluciones a base de HCl .

Existe poca información sobre la incorporación de metales de transición en el recubrimiento de TiO_2 anodizado, un ejemplo es el TiO_2 dopado con cromo [16]. Se ha demostrado la incorporación de iones cromo en el TiO_2 anodizado en el trabajo Mohamad y colaboradores usando electrolitos basados en fluoruros [17]. Por ello, este trabajo se realizó un análisis de dureza y de sus características morfológicas superficiales de recubrimientos anódicos

de TiO₂ utilizando electrolitos libres de fluoruros, empleando HCl-glicerol como solución con adiciones de K₂CrO₄.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Anodización de Ti sin dopar*

Se cortaron láminas de titanio grado 2 en dimensiones de aproximadamente de 1 cm x 2 cm x 0.15 cm. Se realizó un pulido metalográfico, con el fin de remover el óxido natural formado sobre las superficies utilizando papel abrasivo de carburo de silicio de grado número 80, 600, 1000 y 1500. Luego del desbaste y pulido se realizó una limpieza ultrasónica usando acetona, etanol y agua desionizada durante 15 minutos para cada solvente y se usó aire caliente para el secado de las láminas. El electrolito se preparó usando ácido clorhídrico, glicerol y agua destilada, con un voltaje de 30 V con un tiempo de 90 minutos. Finalmente se realizó el montado de la celda electroquímica. Se conecta el titanio a la carga positiva (ánodo) y una barra de grafito de aproximadamente de 2 cm x 0.5 cm a la carga negativa (cátodo), ambos electrodos se sumergen parcialmente en la solución para generar la celda.

2.2. *Incorporación del Cromo*

Para la incorporación del agente dopante, se disolvieron diferentes concentraciones de cromato de potasio (K₂CrO₄) en una solución de ácido clorhídrico, glicerol y agua destilada, aplicando un voltaje de 30 V durante un tiempo de 90 minutos. Se manejaron concentraciones de K₂CrO₄ de 0.05, 0.1 y 0.5 M.

2.3. *Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)*

La morfología anodizada de la superficie se observó mediante un microscopio electrónico de barrido por emisión de campo JEOL modelo JSM-7600F, Se analizó la composición química de la superficie con espectroscopía de dispersión de energía (EDS) con un voltaje de aceleración de 5 kV a una distancia de trabajo de 8 mm.

2.4. *Microdureza Vickers*

Se pudo obtener el valor de dureza en los materiales fabricados, utilizando un Microdurómetro Mitutoyo modelo HM-125 con una punta de diamante. Utilizando valores de carga de 50, 100, 200, 300 y 500 gramos-fuerza (gf), cada carga con un tiempo de prueba de 15 segundos (5 hendiduras).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. *Microscopía electrónica de barrido por emisión de campo (FE-SEM)*

Se observó la morfología anodizada en la superficie de las muestras revelando la presencia de la formación de nanoestructuras que van cambiando de acuerdo con la concentración de K_2CrO_4 del electrolito (Figura 1). Con la concentración de 0.05 M de K_2CrO_4 se observan granos nanométricos que van alrededor de los 100 nm de diámetro (Figura 1-A). Para la muestra 2, se siguen viendo algunos granos e incluso el crecimiento de algunos nanotubos. En caso de la muestra 3 usando la concentración de 0.5 M de K_2CrO_4 (Figura 1-C), la formación de nanotubos no sigue siendo muy definidos, incluso se puede observar que se encuentran más compactos a comparación de la Figura 1-B. En el caso de la muestra anodizada sin dopar (Figura 1-D), los granos nanométricos son más chicos en comparación con la Figura 1-A, lo que implica un posible crecimiento de los granos y de la formación de nanotubos que va dependiendo de la concentración de K_2CrO_4 .

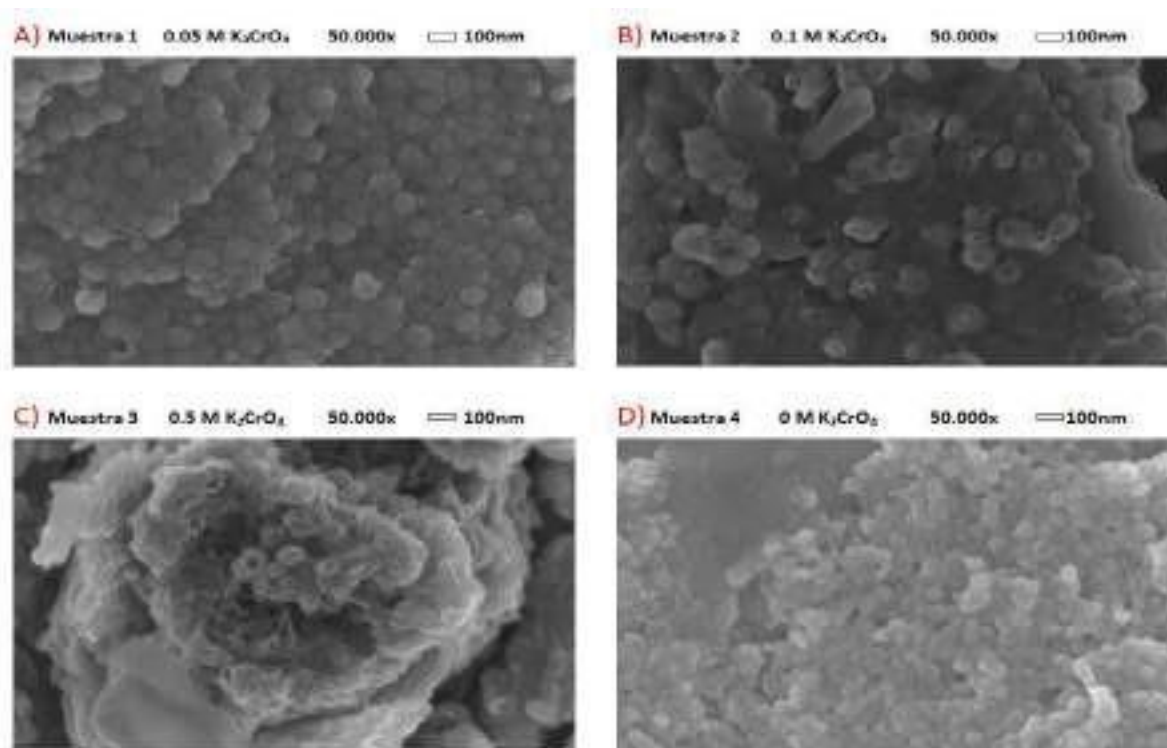


Figura 1. Imágenes de FE-SEM de la morfología de la superficie de las muestras A) 0.05 M K_2CrO_4 , B) 0.1 M K_2CrO_4 , C) 0.5 M K_2CrO_4 y D) TiO_2 anodizado sin dopar.

3.2. Espectroscopia de dispersión de energía (EDS)

1717

El análisis por la espectroscopia de dispersión de energía (EDS) muestra la composición elemental del $TiO_2:Cr$. Como se muestra en la tabla 1 y figura 2, el porcentaje atómico de Cr es bajo, pero se observa que fue posible la adición de Cr en la superficie del Ti anodizado. Además, en la muestra con concentración de 0.1 M se observa la presencia de iones K y Cl, a diferencia en las muestras con concentraciones de 0.05 y 0.5 M donde sólo se presentan los iones Cl. Esto se debe al K_2CrO_4 y HCl utilizados en el proceso de anodización.

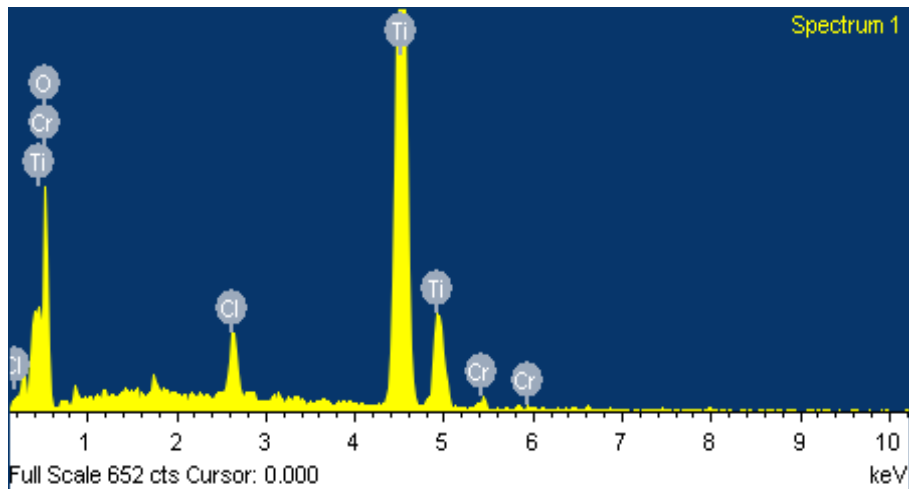


Figura 2. Espectro de dispersión de energía de la muestra 3 con concentración de 0.5 M de K_2CrO_4 .

Tabla I. Composición atómica del $TiO_2:Cr$

Disolvente orgánico	% de		% Atómico			
	K_2CrO_4 (M)	Ti	O	Cl	Cr	K
Glicerol	0.05	21.965	73.1	4.82	0.11	-
	0.1	27.17	69.615	2.92	0.125	0.17
	0.5	30.555	66.215	2.64	0.59	-

3.3. Resultados de la prueba de Microdureza Vickers

Aplicando una carga de 50 gramos-fuerza a cada muestra anodizada y a una muestra de Ti sin anodizar, se determinó el comportamiento que se muestra en la Figura 3. Se puede observar que la dureza obtenida por la anodización se incrementa de acuerdo con la concentración de K_2CrO_4 , obteniendo una dureza máxima de 428 HV obtenida con la concentración de 0.5 M de K_2CrO_4 , lo cual es mayor en comparación con los valores del titanio grado 2 y del titanio anodizado sin dopar (Figura 3).

Es importante mencionar que Hernandez y colaboradores [15] realizaron un estudio del Ti anodizado utilizando HCl y Etilenglicol como solución electrolítica, donde ellos estuvieron observando el comportamiento de la dureza variando la concentración de etilenglicol y el tiempo de anodizado, donde obtuvieron un máximo de dureza de 404.5 HV. Así mismo, en otro trabajo [14] hicieron un estudio de la dureza del Ti anodizado utilizando HCl y Glicerol, variando el

voltaje de anodizado y con tratamientos térmicos con el fin de obtener una capa de óxido de titanio cristalino [8]. Sin el tratamiento térmico obtuvieron una dureza máxima de 389 HV y después del tratamiento, obtuvo un nuevo máximo de dureza de 420 HV, los cuales son valores menores que los reportados en el presente trabajo.

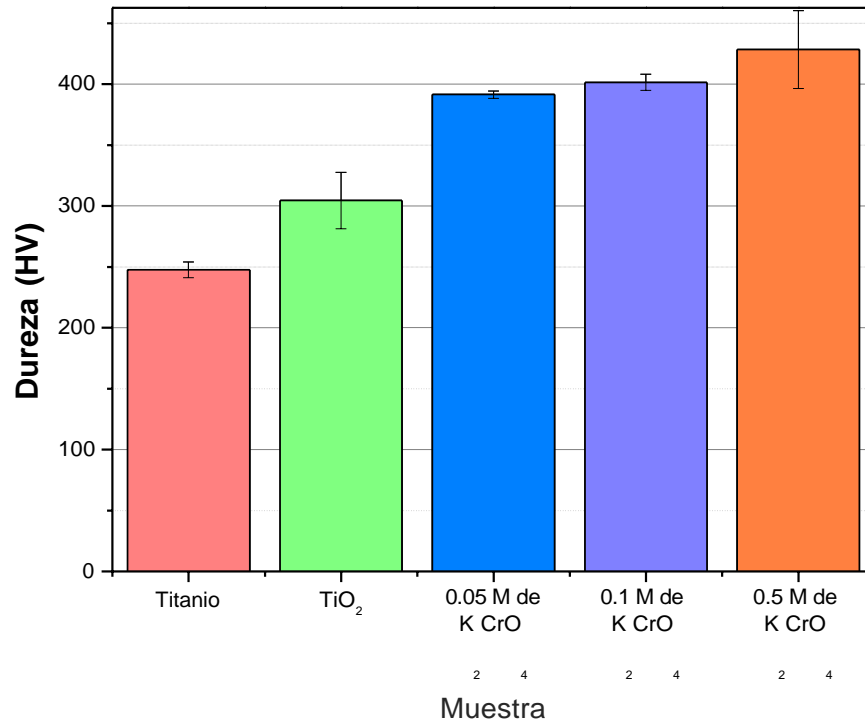


Figura 3. Comportamiento de la dureza en las diferentes muestras utilizando una carga de 50 gf.

Es posible notar que las láminas de titanio aumentaron su dureza gracias al proceso electroquímico y al agente dopante. Para poder apreciar este aumento de dureza, se realizó un barrido de cargas de 50, 100, 200, 300 y 500 gramos fuerza [13], donde se escogió la muestra 3 con 0.5 M de K_2CrO_4 , ya que fue la muestra que presento más dureza. Se puede apreciar en la figura 4, que en las 5 cargas que se ocuparon, la muestra 3 sigue teniendo un mejor resultado en su dureza, por lo que se tiene una mayor concentración de Cr haciendo que las propiedades del Ti como es su dureza se incrementen, sin en cambio, utilizando la carga de 50 gf se puede observar mejor esa diferencia de dureza que se tiene en comparación con la muestra del Ti grado 2 y del Ti anodizado sin dopar.

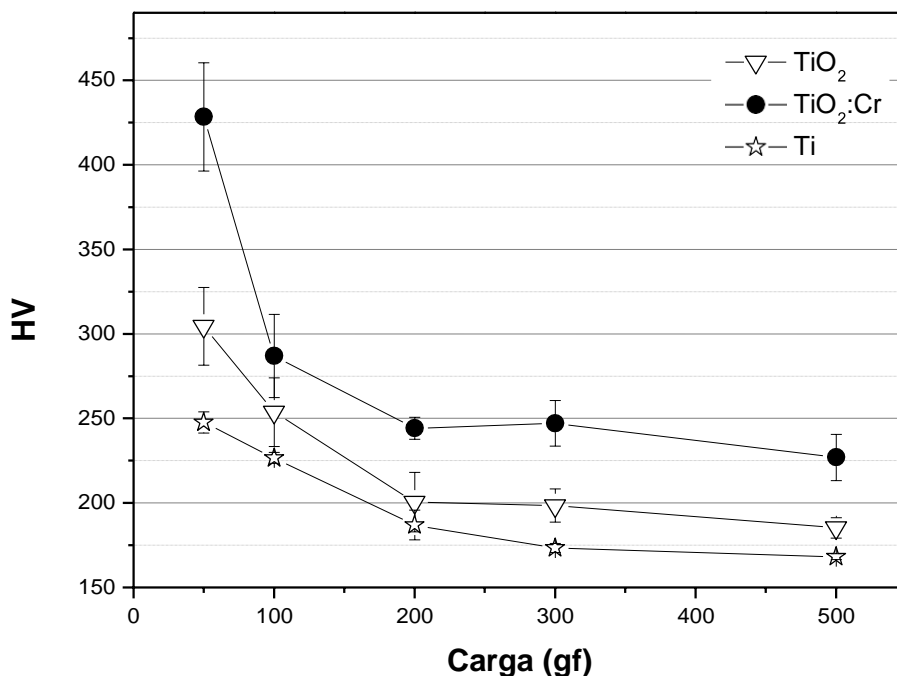


Figura 4. Comportamiento de la dureza realizando un barrido de cargas de 50, 100, 200, 300 y 500 gf.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible hacer la adición de iones Cr en el TiO₂ anodizado a diferentes concentraciones de K₂CrO₄ con un voltaje de 30 V durante 90 minutos de anodizado. Una mayor concentración de K₂CrO₄ conlleva a un incremento en la dureza del recubrimiento, en el cual está correlacionado con la concentración de Cr y en el tamaño de grano que se puede ver reflejado en la técnica de FE-SEM.

Se puede observar que con la concentración de 0.5 M de K₂CrO₄ se obtuvo un aumento en la dureza del recubrimiento de hasta 428 HV, lo cual es mayor en comparación con los valores de dureza reportados en la literatura, dando a entender que la incorporación de Cr en el TiO₂ anodizado se incrementan las propiedades del Ti como es en su dureza. Esto representa un incremento de hasta un 25% con respecto a los recubrimientos de TiO₂ sin dopar. En general las películas nanoestructuradas por anodizado electroquímico mejoraron significativamente las propiedades mecánicas del titanio, considerando que la muestra con 0.5 M de K₂CrO₄ como presenta la mayor dureza.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación y al programa de Maestría en Ciencias en Micro y Nanosistemas del Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología de la Universidad Veracruzana. E. E. Avalos Hernández agradece a CONACyT la beca otorgada con el número 800644.

6. REFERENCIAS

- [1] D. Pacheco, J. Rico, J. H. Díaz, and M. J. Espitia, “Estudio DFT de propiedades estructurales y eléctricas del óxido de titanio en sus fases: Rutilo, anatasa y brookita,” 2015.
- [2] Khataee Aloreza and Mansoori Ali G, *Nanostructured Titanium Dioxide Materials_ Properties, Preparation and Applications*, World Scientific. USA, 2012.
- [3] J. Luis, M. López, and R. López, “Los materiales nanoestructurados,” Aug. 2012.
- [4] E. Martínez Cantú, D. J. Araujo-Pérez, L. García-González, A. Báez Rodríguez, J. Hernández-Torres, and L. Zamora-Peredo, “Behavior of glycerol concentration in a HCl electrolyte for obtaining Titania nanostructures by anodic oxidation,” *MRS Advances*, vol. 4, no. 53, pp. 2873–2880, 2019, doi: 10.1557/adv.2019.448.
- [5] S. Hernández Montiel *et al.*, “Study of the Variation of the Voltage and Time of the Process in the Anodizing of TiO₂ with HCl,” *ECS Transactions*, vol. 101, no. 1, pp. 199–211, Jan. 2021, doi: 10.1149/10101.0199ecst.
- [6] S. Hernández-Montiel *et al.*, “Structural Analysis, Tribological and Hardness of Titanium Grade 2 Anodized, Using HCl and Ethylene Glycol as Electrolytic Solution,” *ECS Transactions*, vol. 94, no. 1, pp. 239–250, Oct. 2019, doi: 10.1149/09401.0239ecst.
- [7] N. K. Allam and C. A. Grimes, “Effect of cathode material on the morphology and photoelectrochemical properties of vertically oriented TiO₂ nanotube arrays,” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 92, no. 11, pp. 1468–1475, Nov. 2008, doi: 10.1016/j.solmat.2008.06.007.

[8] A. Kumar, M. K. Kushwaha, M. Israr, and R. Kumar, "Evaluation of Mechanical Properties of Titanium Alloy after Thermal Oxidation Process," *Transactions of the Indian Institute of Metals*, vol. 73, no. 5, pp. 1373–1381, May 2020, doi: 10.1007/s12666-020-01978-w.

[9] I. G. Morán, "Estudio sobre la viabilidad de la introducción de nuevos materiales a base de titanio para la construcción de fachadas," 2018.

[10] F. J. Holler and S. R. Crouch, *QUÍMICA ANALÍTICA Novena edición*, Cengage Learning., vol. 9. Mexico, 2015.

[11] Y. Yin, Z. Jin, F. Hou, and X. Wang, "Synthesis and morphology of TiO₂ nanotube arrays by anodic oxidation using modified glycerol-based electrolytes," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 90, no. 8, pp. 2384–2389, Aug. 2007, doi: 10.1111/j.1551-2916.2007.01815.x.

[12] S. Hernández-Montiel *et al.*, "Structural Analysis, Tribological and Hardness of Titanium Grade 2 Anodized, Using HCl and Ethylene Glycol as Electrolytic Solution," *ECS Transactions*, vol. 94, no. 1, pp. 239–250, Oct. 2019, doi: 10.1149/09401.0239ecst.

[13] A. Maytorena-Sánchez *et al.*, "Analysis of the hardness and tribological properties of grade 2 titanium using the thermal oxidation process at different temperatures," *Materials Letters*, vol. 282, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.128679.

[14] A. Maytorena Sánchez *et al.*, "Effect of Electrochemical Anodization on the Hardness of Grade 2 Titanium Using Aqueous HCl as Electrolytic Solution," *ECS Transactions*, vol. 101, no. 1, pp. 189–198, Jan. 2021, doi: 10.1149/10101.0189ecst.

[15] S. Hernández Montiel *et al.*, "Study of the Variation of the Voltage and Time of the Process in the Anodizing of TiO₂ with HCl," *ECS Transactions*, vol. 101, no. 1, pp. 199–211, Jan. 2021, doi: 10.1149/10101.0199ecst.

[16] L. P. Alessio Antero Aitio Aspostoli M Berlin Tom W Clarkson C-G Elinder Lars Friberg Byung-Kook Lee N Karle Mottet DJ Nager Kogi Nogawa Tor Norseth CN Ong Kensaborv Tsuchiva Nies Tsukuab, G. F. Nordberg Sverre Langård William Sunderman, and J. D. Jeanne Mager Stellman Debra Osinsky Pia Markkanen Bertram Dinman, "Propiedades Químicas y Toxicidad," ASTDR., 2014, pp. 1–76.

[17] M. M. Momeni and M. Motalebian, "Chromium-doped titanium oxide nanotubes grown via one-step anodization for efficient photocathodic protection of stainless steel," *Surface and Coatings Technology*, vol. 420, Aug. 2021, doi: 10.1016/j.surfcoat.2021.127304.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE PALADIO SOBRE ULTRAMICROELECTRODOS DE FIBRA DE CARBONO

A. S. Bravo Rodríguez¹, L. H. Mendoza Huizar^{1*}, G. A. Álvarez Romero¹,
M. Rivera Hernández².

¹Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hgo. México.

²Instituto de Física, UNAM, Ciudad Universitaria, CDMX.

E-mail: adrian.said.chem.br@gmail.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo un estudio electroquímico y cinético de la electrodeposición de Pd sobre un ultramicroelectrodo de Fibra de Carbono (FC) con un diámetro de 7 μm a partir de una solución acuosa que contiene 0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl como electrolito soporte con un valor de pH de 4.5. El estudio voltamperométrico sugiere que la difusión radial se ve favorecida a velocidades de barrido lentas. Los transitorios de corriente experimentales obtenidos en el estudio potencioestático fueron bien predichos por un modelo de nucleación y crecimiento instantáneo que considera la formación de núcleos hemisféricos. El número de núcleos formados en la superficie del electrodo depende del potencial, y se incrementa a medida que disminuye el potencial aplicado.

1723

Palabras Clave: Paladio, cinética, electrodeposición, fibra de carbono.

1. INTRODUCCIÓN

Los materiales de paladio han encontrado varias aplicaciones en el almacenamiento de hidrógeno [1,2], en la fabricación de ánodos utilizados en pilas de combustible [3-7], en reacciones redox [8,9] y catálisis [9]. Sin embargo, debido al alto precio de estos materiales, se ha enfocado mucho esfuerzo en reducir su costo generando áreas activas extendidas con una pequeña cantidad de este metal. Esto se ha logrado mediante la electrodeposición de paladio sobre sustratos carbonosos, lo que permite obtener grandes áreas electroactivas sobre un sustrato económico.

En este sentido, el paladio ha sido electrodepositado sobre superficies carbonosas como CV [10-13], HOPG [12, 14-16], grafeno[17], sustratos de lápiz de grafito [18,19], fieltros de carbón activado [20], fibras de carbono [21,22], nanotubos de carbono [23-28] y nanofibras [24] electrodos. Específicamente, el paladio electrodepositado en electrodos de fibra de carbono ha encontrado aplicaciones como ánodo de flujo continuo para celdas de combustible de formiato directo microfluídico [4], ácido fórmico directo [5] y etanol directo [6,7]. Además, se ha empleado como sensor no enzimático capaz de cuantificar peróxido [22], en la electrooxidación de pequeñas moléculas orgánicas [5,29], como materiales potenciales para aplicaciones de almacenamiento de hidrógeno [30] entre otras.

El Paladio se ha electrodepositado sobre fibra de carbono empleando métodos potenciodinámicos [4,6,7] y potencioestáticos [5,30,31]. Los baños de metalizado preferidos han sido los baños de metalizado con cloruro de ácido. Zhang et al electrodepositaron Pd a partir de soluciones amoniacales de cloruro de ácido para mantener un valor de pH de 9.5, para asegurar la formación del complejo $\text{Pd}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2$. Descubrieron que el Pd se deposita electrolíticamente en el rango de potencial de -0,2 a -0,8 V, y la velocidad de barrido utilizada para la electrodeposición de voltametría cíclica no solo influye en la velocidad de electrodeposición de Pd sino también en la morfología microscópica de Pd en el sustrato [4]. Pei et al llevaron a cabo la electrodeposición de Pd en FC por VC en una solución que contenía 2 mM de K_2PdCl_4 a varios valores de pH (pH 2.9, 5.0, 5.8, 7.0 y 8.0) en un rango potencial de -0.5 V a +0.9 V y ellos concluyen que el Pd electrodepositado a pH=5.8 permite sintetizar una capa de nanopartículas de Pd, con un tamaño promedio de alrededor de 10 nm [6]. Por otro lado, Sawangphruk et al electrodepositaron Pd en FC usando voltamperometría cíclica mediante ciclos de potencial de 0 a -0,75 V frente a

Ag/AgCl en nitrato de paladio (II) 1 mM en 0.5 M de H₂SO₄ a una velocidad de barrido de 0.01 Vs⁻¹ durante 10 ciclos, y se obtuvieron nanovarillas de Pd con un tamaño medio de unos 20 nm [7].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

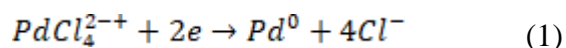
La electrodeposición de Pd sobre FC se llevaron a cabo a partir de una solución acuosa que contenía 0.001 M de PdCl₂ con 1 M de NH₄Cl como electrolito de soporte a pH=4.5. Todas las soluciones se prepararon utilizando reactivos de grado analítico con agua ultrapura (sistema Millipore-Q). El electrodo de trabajo fue fibra de carbono de 7 μm de diámetro, la cual se separó manualmente con pinzas. Después de la separación, el hilo fue unido a un alambre de cobre, de aproximadamente 5 cm de largo, utilizando tinta conductora epóxica de plata. Este conjunto se secó al aire durante 30 minutos; luego se insertó en un capilar de vidrio y se sellaron los extremos con resina de poliéster y antes de cada reutilización los ultramicroelectrodos se expusieron a una solución etanólica para eliminar la posible presencia de contaminantes [18]. Se utilizó un alambre de platino como contraelectrodo. Todos los potenciales se reportan contra un electrodo de Ag/AgCl. Todos los experimentos electroquímicos se realizaron en un bipotenciostato UNISCAN conectado a una computadora personal que ejecutaba el software M370 para permitir el control del experimento y la obtención de datos. Se realizó un estudio potenciostático para analizar el proceso de nucleación y crecimiento sobre el FC. El comportamiento de los transitorios se analizó realizando ajustes no lineales utilizando modelos matemáticos reportados en la literatura. A partir de estos ajustes, se determinaron parámetros cinéticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio Voltamperométrico.

La Figura 1 muestra los voltamperogramas cíclicos obtenidos de los sistemas FC/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl (línea continua) y de los sistemas FC/1 M NH₄Cl (línea discontinua) a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹ a 25°C. Una comparación entre ambos voltamperogramas indica que los cambios en la densidad de corriente están relacionados con el paladio presente en el baño electroquímico. Para el sistema que contiene Pd, el potencial comenzó a 0.80 V y avanza hacia la zona catódica, a -0.07 V la densidad de corriente disminuye, este valor de potencial está relacionado con el inicio del proceso de electrocristalización de Pd. Se registró un pico catódico A a -0.23 V y a -0.6 V se invirtió el barrido de potencial y se registraron dos picos catódicos B y C a -0.2 V y 0.021 V respectivamente, mientras el potencial de barrido continua hacia la zona anódica, es clara la formación de un potencial de cruce a corriente nula a 0.18 V, y la formación de un pico anódico D a -0.53 V. Aquí, es importante considerar que bajo nuestras condiciones experimentales la especie química predominante es el PdCl₄²⁻, [17] por lo que el proceso de reducción de Pd se relaciona con la siguiente ecuación.

1726



Aquí, es interesante notar que la reducción potencial de la última reacción puede estar asociada con 0.18 V. Sin embargo, Rezaei et al informaron que el potencial de reducción relacionado con la ecuación (1) es 0.28 V. Aquí, es importante mencionar que diferentes valores potenciales para la ecuación (1) han sido reportados en la literatura y estos cambios pueden estar asociados a los diferentes grados de paladio metálico disperso en la superficie del electrodo [32].

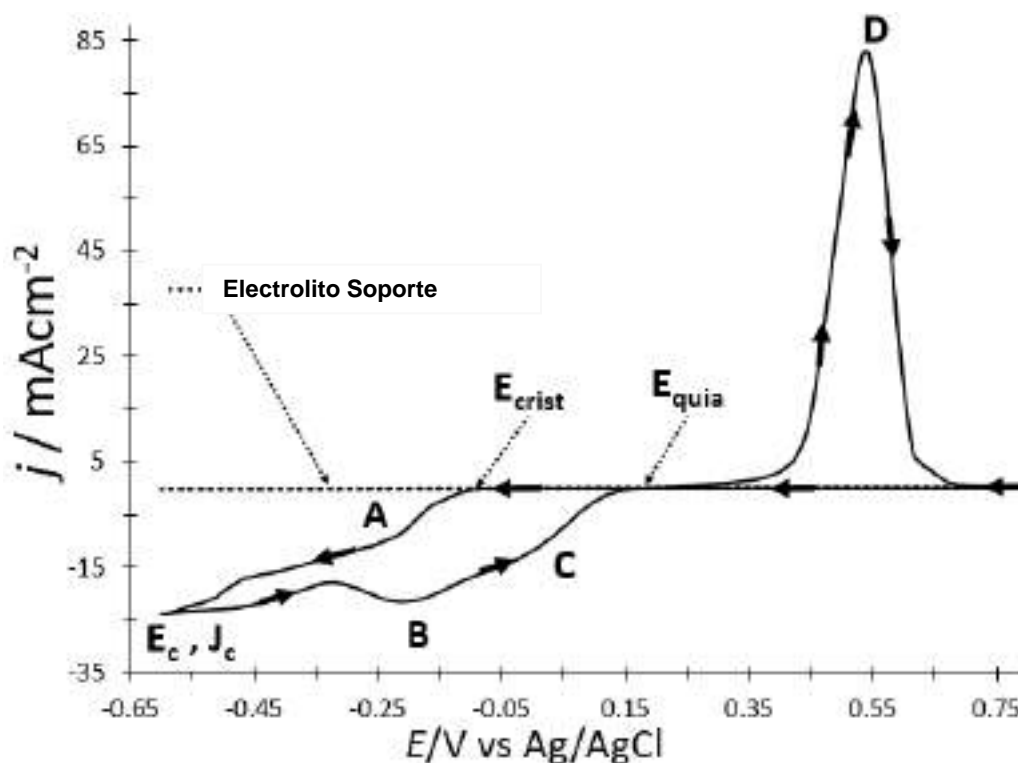


Figura 1. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema FC/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl. La exploración del potencial se inició a 0.8 V hacia la dirección negativa con una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Las flechas indican la posible dirección del barrido.

Para analizar la correspondencia entre los picos A, B y C con el pico D, realizamos voltamperogramas cíclicos a diferentes potenciales de inversión a una velocidad de exploración constante (20 mVs⁻¹) como se muestra en la Fig. 2. Nótese que en el potencial de inversión de -0.35 V, no se registró ninguna señal anódica, pero cuando el potencial de inversión fue de -0.45 V aparece el pico D, a mayor potencial de inversión negativo este pico se incrementó en función del potencial de inversión. Estos resultados sugieren que el pico anódico D está relacionado con los picos A, B y C y corresponde al paladio electrodepositado en la exploración directa.

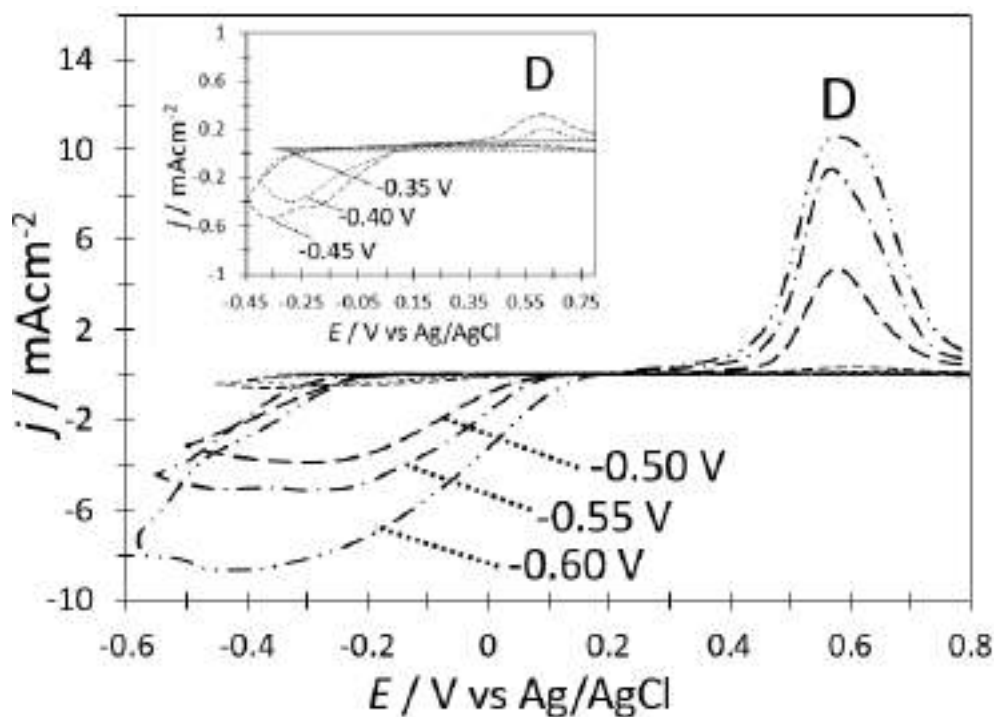


Figura 2. Voltamperograma cíclico típico obtenido a partir del sistema FC/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl. En todos los casos el barrido comenzó en 0.800 V hacia la dirección catódica con una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. Las flechas indican la posible dirección del barrido.

Con el fin de analizar la influencia de la velocidad de barrido en el proceso de electrodeposición de paladio sobre FC, realizamos un estudio voltamperométrico a diferentes velocidades de barrido. Los voltamperogramas cíclicos se muestran en la Fig. 3. Tenga en cuenta que la densidad de corriente asociada con cada pico depende de la velocidad de barrido y aumenta a medida que la velocidad de barrido disminuye. Esto se debe a que la difusión radial se ve favorecida en electrodos pequeños a velocidades de barrido lentas [33]. Se obtuvo un comportamiento similar durante la electrodeposición de plata sobre un ultramicroelectrodo de fibra de carbono [34].

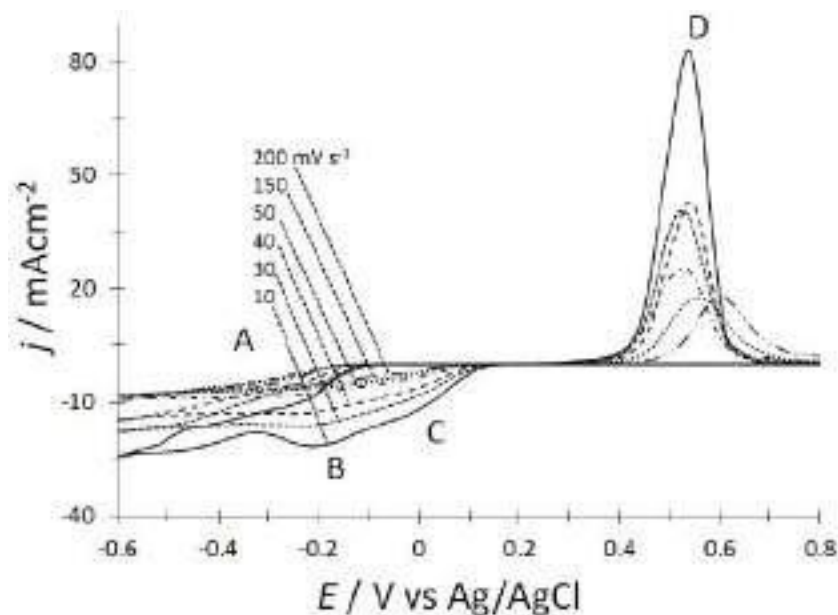


Figura 3. Voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema FC/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl a diferentes velocidades de barrido indicadas en la figura. En todos los casos, la exploración de potencial comenzó a 0.800 V hacia la dirección catódica. Las flechas indican la posible dirección de exploración. También se indican los picos de corriente de densidad catódica (A,B y C) y los picos anódicos (D).

3.2. Estudio Potenciostático.

La cinética y el mecanismo del Paladio sobre fibra de carbono fueron estudiados mediante la técnica potenciostática. En todos los casos, los experimentos involucraron la aplicación de un potencial inicial (E_0) de 0.800 V en la superficie de FC. Bajo esta condición potencial, la depositación de paladio aún no había comenzado, como se pudo observar a partir del estudio voltamperométrico anterior. Después de la aplicación de este potencial inicial, se aplicó un segundo paso de potencial negativo (E_c) a la superficie del electrodo de FC durante 6 s dentro del rango de -0.23 a 0.58 V. La Figura 4 muestra la familia de transitorios obtenidos a diferentes potenciales aplicados, note que a tiempos cortos se nota una disminución de la corriente, en este caso puede estar asociado a proceso de carga de la doble capa. Después de esta corriente decreciente, en cada caso, la gráfica j/t pasa por aumentos sin pasar por un máximo. Este comportamiento se ha asociado con un proceso de nucleación y crecimiento de núcleos hemisféricos, que puede ser descrito para el caso instantáneo por [35]:

$$i(t) = \frac{zF\pi(2Dc)^{3/2}N_0M^{1/2}t^{1/2}}{\rho^{1/2}} \quad (1)$$

mientras que para el caso progresivo por

$$i(t) = \frac{4zFk_n\pi(Dc)^{3/2}N_0M^{1/2}t^{3/2}}{3\rho^{1/2}} \quad (2)$$

En estas ecuaciones, F es la constante de Faraday (C/mol), D es el coeficiente de difusión en (cm² /s), c (Concentración en mol /cm³), z (carga de iones), N_0 es el número de núcleos, ρ (densidad del metal en g/cm³) y k_n es la constante de velocidad para la formación de núcleos. De acuerdo con la ecuación (1) si se grafica la corriente asociada al proceso de nucleación vs $t^{1/2}$, se obtiene un comportamiento lineal en el caso instantáneo. Para una nucleación progresiva, la densidad de corriente representada frente a $t^{3/2}$ es lineal. Los transitorios de corrientes experimentales representados en la figura 4 exhibieron un comportamiento lineal cuando la densidad de corriente se trazó frente a $t^{1/2}$, ver figura 5, que indica un proceso instantáneo. A partir de la pendiente de las líneas, es posible calcular el valor del coeficiente de difusión y el número de núcleos formados en cada potencial aplicado en el electrodo de superficie.

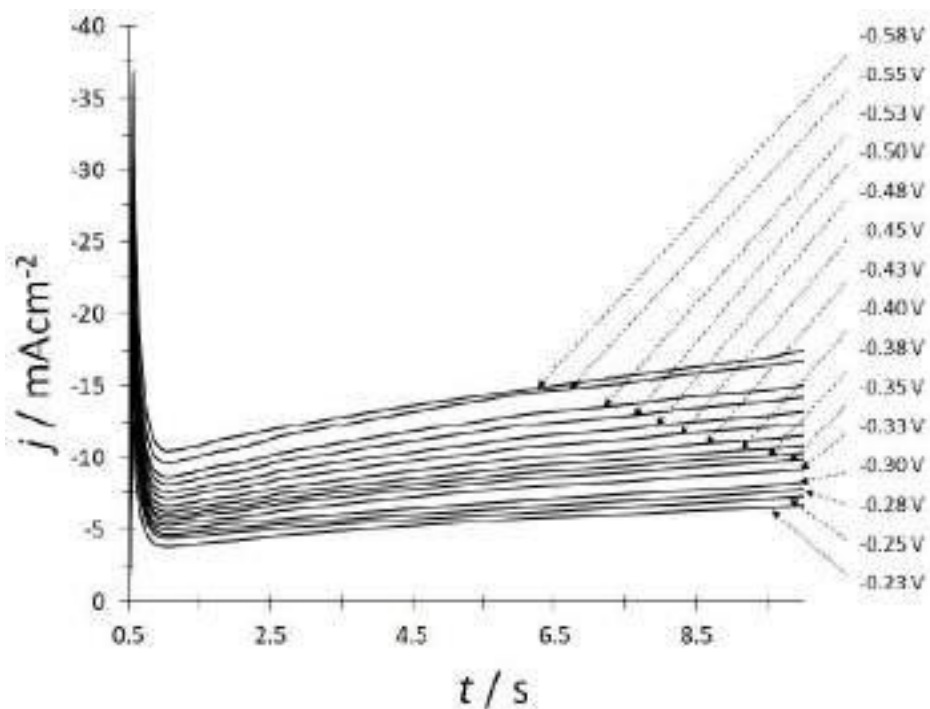


Figura 4. Conjunto de transitorios experimentales obtenidos a partir del sistema FC/0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl. En todos los casos el potencial inicial aplicado fue de 0.800 V sobre el electrodo de FC con un tiempo de 10 segundos.

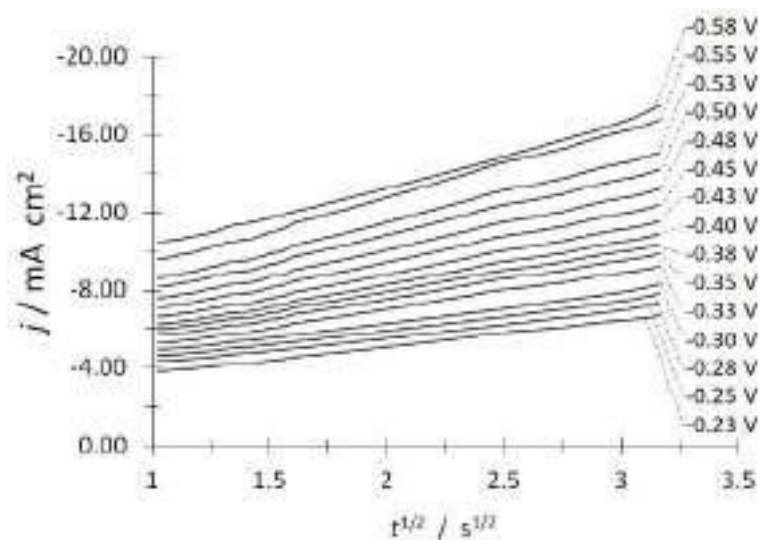


Figura 5. Gráfica del j vs $t^{1/2}$ experimental según la ecuación (1).

El coeficiente de difusión calculado fue de $5.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, mientras que el número de núcleos en función del sobre potencial se da en la Tabla 1. Note que el número de núcleos incrementa a medida que disminuye el potencial aplicado en la superficie del electrodo.

Tabla I. Número de núcleos formados sobre el electrodo de fibra de carbono a diferentes potenciales aplicados.

E / V	$N_0 \times 10^{-8} / \text{cm}^{-2}$
-0.58	1.523
-0.55	1.542
-0.53	1.534
-0.5	1.497
-0.48	1.496
-0.45	1.434
-0.43	1.397
-0.40	1.378
-0.38	1.361
-0.35	1.343
-0.33	1.343
-0.30	1.224
-0.28	1.204
-0.25	1.219
-0.23	1.189

4. CONCLUSIONES

Se realizó un estudio electroquímico de la electrodeposición de paladio sobre FC de 7 μm de diámetro crítico a partir de una solución acuosa que contenía 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl como electrolito soporte, en condiciones de sobrepotencial mediante estudios voltamperométricos y potenciostáticos. El estudio voltamperométrico indica que el proceso de electrodeposición de paladio está controlado radialmente por difusión, lo que se ve favorecido a velocidades de barrido lentas. Del estudio potenciostático, el valor del coeficiente de difusión es $5.12 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopia Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por los apoyos otorgados para la realización del presente trabajo.

1732

6. REFERENCIAS

- [1] J. O. Besenhard & U. A. Krebber, *Electroplating*. **136**, 3608–3610, (1989).
- [2] N. Semagina, A. Renken, & L. Kiwi-Minsker, *Chem. Eng. Sci.* **62**, 5344–5348, (2007).
- [3] C. Bianchini & P. K. Shein, *Chem. Rev.* **109**, 4183–4206, (2009).
- [4] T. Zhang et al. *Nanoscale*, **12**, 20270–20278, (2020).
- [5] K. K. Maniam, V. Muthukumar & R. Chetty, *Int. J. Hydrogen Energy* **41**, 18602–18609, (2016).
- [6] H. Y. Lin Pei, C. H. Lin, W. & C. J. Yuan. *Catalysts* **11**, 1–13, (2021).
- [7] M. Sawangphruk, A. Krittayavathananon & N. Chinwipas, *J. Mater. Chem. A* **1**, 1030–1034, (2012).
- [8] S. A. Miscoria, G. D. Barrera, & G. A. Rivas, *Analytical Science Journal*. **14**, 981-987, (2002).
- [9] M. Rajkumar, C. Pon Hong & S.M. Chen, *Int. J. Electrochem. Sci* **8**, 5262–5274, (2013).

- [10] I. E. Espino López et al.. *J. Electrochem. Soc.* **166**, D3205–D3211, (2019).
- [11] T Alemu, B. D. Assresahegn & T. R. Soreta, *Port. Electrochim. Acta* **32**, 21–33, (2014).
- [12] O. Corduneanu, V. C. Diculescu, A. M. Chiorcea-Paquim & A. M. Oliveira-Brett, *J. Electroanal. Chem.* **624**, 97–108, (2008).
- [13] Z. Li et al. *Electrochim. Acta* **76**, 288–291, (2012).
- [14] L. H. Mendoza-Huizar et al. *J. Clust. Sci.* **26**, 337–346, (2015).
- [15] V. C Diculescu, A. M. Chiorcea-Paquim, O. Corduneanu & A. M. Oliveira-Brett. *J. Solid State Electrochem.* **11**, 887–898, (2007).
- [16] M. Alpuche-Aviles et al. *Nanomater.* 2018, Vol. **8**, 668–668, (2018).
- [17] M. Rezaei, S. H. Tabaian & D. F. Haghshenas, *Electrochim. Acta* **87**, 381–387, (2013).
- [18] M. Rezaei, S. H. Tabaian & D. F. Haghshenas, *Electrochim. Acta* **59**, 360–366, (2012).
- [19] M. Rezaei, S. H. Tabaian & D. F. Haghshenas, *Electrochim. Acta* **59**, 360–366, (2011).
- [20] M. L Bosko, F. A. Marchesini, L. M. Cornaglia & E. E. Miró, *Catal. Commun.* **16**, 189–193, (2011).
- [21] A. D. Jannakoudakis, *Synth. Met.* **39**, 303–309, (1991).
- [22] A. McConville, A. Mathur & J. Davis, *IEEE Sens. J.* **19**, 34–38, (2019).
- [23] D. Gioia & I. G. Casella, *B Chem.* **237**, 400–407, (2016).
- [24] J. C Bradley, S. Babu & P. Ndungu, *Carbon Nanostructures* **13**, 227–237, (2005).
- [25] C. T. Hsieh, Y. Y. Liu, Y. S. Cheng & W. Y. Chen. *Electrochim. Acta* **56**, 6336–6(2011).
- [26] S. Mubeen, T. Zhang, B. Yoo, M. A. Deshusses & N. V Myung, *J. Phys. Chem. C* **111**, 6321–6327, (2007).
- [27] C. H. Lee, S. C. Wang, C. J. Yuan, M. F. Wen & K. S Chang, *Biosens. Bioelectron.* **22**, 877–884, (2007).
- [28] S. H. Lim, J. Wei, J. Lin, Q. Li & J. A. KuaYou. *Biosens. Bioelectron.* **20**, 2341–2346, (2005).
- [29] A. T. Mathew, K. B. Akshaya, T. P. Vinod, A. Varghese & L. George, *ChemistrySelect* **5**, 3283–3294, (2020).
- [30] S. H. Hwang et al. *Nanomaterials* **11**, 1830, (2021).
- [31] A. McConville, A. Mathur & J. Davis, *IEEE Sens. J.* **19**, 34–38, (2019).
- [32] O. V. Belousov, Y. V Saltykov, L. I Dorokhova, L. A. Solov'ev & S. M Zharkov. *Chem. A* **82**, 647–650, (2008).

- [33] S. Ching, R. Dudek & E. Tabet, *J. Chem. Educ.* **71**, 602, (1994).
[34] M. J. Peña, R. Celdran & R. Duo, *J. Electroanal. Chem.* **367**, 85–92, (1994).
[35] B. Scharifker & G. Hills, *Electrochim. Acta* **28**, 879–889, (1983).

RECUPERACIÓN Y REUTILIZACIÓN SUSTENTABLE DE LOS DESPERDICIOS AGRÍCOLAS DE *Persea americana* COMO INHIBIDORES EN SUPERFICIES METÁLICAS

D. García Rosas¹, A. Rizo Aguilar², R. López Sesenes³, J. G. González Rodríguez³, R. Guardian Tapia^{3*}

¹Estudiante de la Maestría en Ingeniería Ambiental y Tecnologías Sustentables

²Facultad de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Autónoma del Estado de Morelos.

³Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas.

E-mail: dalia.garciaros@uaem.edu.mx

RESUMEN

La corrosión es uno de los problemas del deterioro de los materiales que se utilizan en la industria, una gran variedad de compuestos orgánicos e inorgánicos han sido investigados como sustancias que inhiben la corrosión de distintos metales y aleaciones. Por lo que en el presente trabajo de investigación se analizó la eficiencia del uso del desecho de la hoja de *Persea americana*, como inhibidor de corrosión en AA2024-T3 expuesto a NaCl 0.5M. Con base en el estado del arte es bien sabido que esa contiene compuestos químicos como flavonoides y taninos los cuales con base en estudios realizados son altamente factibles como inhibidores de la corrosión, además de no ser tóxico al ambiente, y por ende a la salud humana. Con base en esto es posible reducir los contaminantes emitidos al medio ambiente al dar un uso alternativo a los desechos de la *Persea americana*. A fin de conocer la eficiencia del extracto de *Persea americana* como inhibidor verde de la corrosión en la aleación de aluminio AA2024-T3, diversos análisis electroquímicos se llevaron a cabo los cuales incluyeron técnicas como Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) y Curvas de Polarización.

1735

Palabras Clave: Corrosión, Inhibidor, AA 2024, *Persea americana*.

1. INTRODUCCIÓN

El continuo deterioro de estructuras metálicas en la industria e ingeniería se ha convertido en uno de los principales problemas a solucionar para garantizar la vida útil de los mismos (4).

Diversas industrias como la automotriz y aeronáutica han buscado de igual forma reducir los efectos producidos por el medio ambiente en las aleaciones empleadas en la construcción de estructuras y componentes de funcionamiento automotriz y aeronáutico. Esto debido a que el medio ambiente de trabajo de estas estructuras normalmente contiene cloruro de sodio y otros contaminantes. Dentro de las aleaciones más empleadas por este tipo de industrias se encuentra el aluminio AA2024-T3 los cuales son ampliamente usados en aviones comerciales y militares para aplicaciones en fuselaje, revestimiento de alas y área de motor, donde a menudo se trabaja con temperaturas de hasta 121°C, su resistencia a la corrosión es relativamente baja, la forma más común de corrosión del aluminio es por picadura, particularmente cuando está expuesto a soluciones que contienen cloruros (3,5). Hasta hace unos años, para proteger este y otros metales se habían utilizados inhibidores de corrosión de tipo inorgánicos sintetizados los cuales la mayoría de las veces contienen compuestos que son tóxicos y causan graves peligros ambientales y a la salud (1,2,7).

Desde hace tiempo se han estado desarrollando investigaciones con buenos resultados al usar extractos de frutas, hojas y flores, en los cuales están presentes un gran número de compuestos químicos como, fenoles, taninos y flavonoides ya que se sabe que la mayoría de ellos inhiben la corrosión de manera eficiente, inclusive se han utilizado como inhibidores de la corrosión del aluminio (6,7).

El obtener extractos de plantas y estudiar sus partes activas permite conocer aún más los recursos naturales con que se cuenta y así, darles un mejor aprovechamiento, proporcionando un mayor valor agregado al comercializarlas como productos puros o como extractos (8). El presente trabajo es un ensayo para analizar la eficiencia del uso del desecho de la hoja de *Persea americana* como un Inhibidor económico y seguro para el medio ambiente para la corrosión del aluminio 2024 en solución base.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

El material de prueba que se utilizó fue una aleación de aluminio AA2024-T3, se realizaron pruebas electroquímicas, para evaluar la eficiencia del inhibidor en la protección de la superficie metálica, con y sin contenido de inhibidor, en cinco diferentes concentraciones, además se llevó a cabo el análisis de SEM de las superficies metálicas antes y después de las pruebas electroquímicas con base en las eficiencias obtenidas.

2.1.1. Preparación de la extracción

Para la extracción de los compuestos activos de la hoja *de Persea americana*, se realizó una extracción Soxhlet con solvente metanol, primeramente, la hoja fue molida y pesada (30gr.), para posteriormente seguir con el método de extracción, el cual es en caliente y se desarrolla empleando solventes con puntos de ebullición bajos, para evitar la degradación de la muestra (5).

2.1.2. Pruebas electroquímicas.

Para las pruebas se utilizaron probetas rectangulares con un área aproximada de 1 cm^2 m de aluminio AA2024-T3, estas fueron perforadas y soldadas a un alambre que actuó como conductor eléctrico facilitando la comunicación con los equipos de medición. Posteriormente la probeta fue encapsulada empleando resina epóxica, estas fueron desbastadas en su área expuesta con papel abrasivo de carburo de silicio grado 100, 200, 300,400, 600, 800, enjuagadas con agua destilada y etanol, y secadas, previo a su inmersión en el electrolito con y sin contenido del inhibidor de prueba.

Se empleó una celda electroquímica de tres electrodos empleando como electrodo de trabajo las probetas encapsuladas de AA2024-T3, un electrodo de plata cloruro de plata (Ag/AgCl) como electrodo de referencia y un electrodo de grafito como electrodo auxiliar. De igual forma se realizaron pruebas de EIS con una frecuencia de 10000 a 0.01 Hz aplicando una perturbación sinusoidal de

± 10 mV. Se realizó previo a cada análisis de impedancia las mediciones de OCP por 1 h hasta que se estabilizara el potencial de corrosión (E_{corr})

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de EIS a temperatura ambiente para evaluar la eficiencia del extracto hexánico como inhibidor se muestran en la Figura 1. El diagrama de Nyquist muestra la formación de dos semicírculos deprimidos uno de altas a medianas frecuencias y otro a bajas frecuencias lo cual normalmente es atribuido a la heterogeneidad de la superficie metálica, con un posible comportamiento difusivo, observándose un incremento del diámetro de estos con la adición del inhibidor con respecto al blanco de prueba.

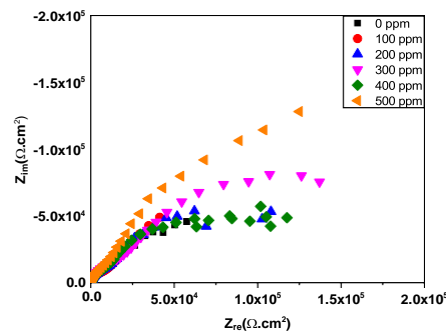


Figura 1. Diagrama de Nyquist para la evaluación mediante Impedancia del extracto obtenido con hexano en cinco diferentes concentraciones de inhibidor y un blanco, evaluado en solución de 0.5M NaCl.

En la figura 2, se puede observar un desplazamiento de los valores de potencial de corrosión (E_{corr}) hacia valores más nobles con respecto al blanco de prueba, sin embargo al incrementar la concentración de inhibidor en la solución los valores de E_{corr} tienden a ser más activos o más positivos sugiriendo un comportamiento mixto del inhibidor afectando tanto los procesos catódicos de reducción de oxígeno seguido de los procesos de evolución de hidrógeno así como también los procesos de corrosión que toman lugar en la rama anódica. Con base en lo anterior se obtuvo que la eficiencia calculada para las diferentes concentraciones de inhibidor correspondiendo el valor más alto a la concentración de 200 ppm con una eficiencia de 91%, Tabla 1.

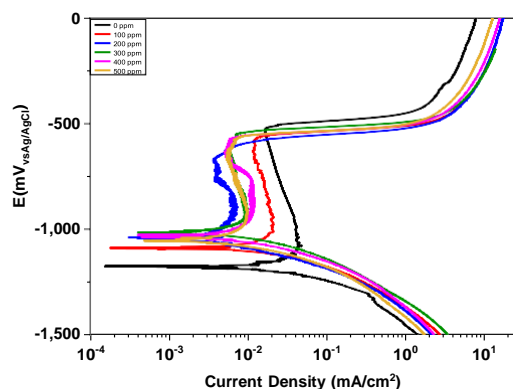


Figura 2. Curva de polarización del extracto obtenido con hexano en cinco diferentes concentraciones de inhibidor y un blanco, evaluado en solución de 0.05M NaCl.

Tabla I. Valores de Resistencia a la transferencia de carga R_{tc} en cada concentración

C_{inh} (ppm)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
0	8.53×10^4
100	4.09×10^4
200	1.11×10^5
300	1.37×10^5
400	1.17×10^5
500	1.26×10^5

Para las pruebas electroquímicas se realizó el análisis de microscopia SEM, en AA-2024, con presencia del inhibidor y el blanco de la prueba como se puede observar en la Figura 28, donde se pueden observar residuos de los metales de la aleación como son el cobre y sales derivadas del NaCl, en el caso de la Figura 3. Se pueden apreciar el tipo de corrosión en picadura característica de este tipo de aluminio.

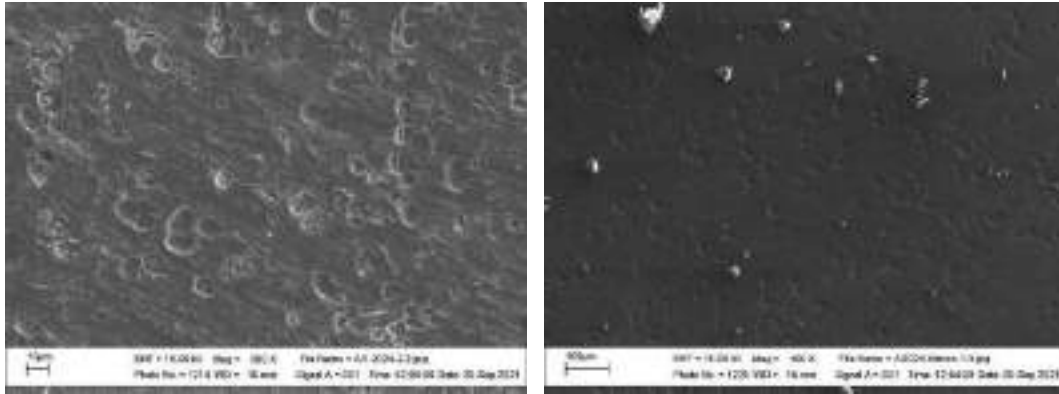


Figura 3. Microscopía SEM de aleación AA2024 prueba en blanco y 200ppm, evaluado en solución de NaCl a 0.05M.

4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos por medio de las pruebas electroquímicas presentan muestran que si existe una eficiencia conforme aumentan las concentraciones esto para los dos extractos. Respecto a las curvas de polarización se obtuvo que la mayor eficiencia se presenta a 200ppm para los dos extractos hexano y metanol con una efectividad del 91 y 65% respectivamente.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por el apoyo financiero del Programa de Becas Nacionales de Posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1] B. Muller, G. Kubitzki, G. Kinet, *Corros. Sci.*, **40** 1469 (1998).
- [2] El-Etre, A. Y. *Ciencia de la corrosión*, **45** (11), 2485-2495 (2003).
- [3] Dreher, M. L., Davenport, A. J. *Critical reviews in food science and nutrition*, **53** (7), 738-750 (2013).
- [4] Hatch, J. E. *Aluminium: Properties and Physical Metallurgy*. Ohio : ASM, 1984.
- [5] González, A. (2004). Obtención de aceites esenciales y extractos etanolicos de plantas del

amazonas. de universidad nacional de Colombia.
<http://www.bdigital.unal.edu.co/1173/1/angelaandreaconzalezvilla.2004.p> df. Febrero 13, 2018.

EVALUACIÓN DEL EFECTO EN EL GRADO DE CORROSIÓN DEL ACERO 100CR6 AL SER PROTEGIDO CON ACEITE MINERAL ANTICORIT BG21 APLICADO MEDIANTE LA TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN

J. C. Baltazar Vera¹, K. Mojarro Saad¹, L.G. Alvarado Montalvo¹, C. J. Rodríguez Rodríguez², G. Vázquez Rodríguez¹, M. M. Salazar Hernández¹, J. E. Valtierra Olivares³, B. Ruiz Camacho*¹

¹Departamento de Ingeniería en Minas, Metalurgia y Geología, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Ex. Hda. San Matías S/N, Col. San Matías, C. P. 36020, Guanajuato, Gto., Méx.

²Departamento de Ingeniería Civil y Ambiental, División de Ingenierías, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Juárez 77, Col. Centro, C. P. 36000, Guanajuato, Gto., Méx.

³Departamento de Ingeniería Química, División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, Campus Guanajuato. Noria Alta S/N, Col. Noria Alta, C. P. 36050, Guanajuato, Gto., Méx.
E-mail: *jc.baltazarvera@ugto.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta un estudio sobre el efecto inhibitorio del mecanismo de corrosión en ambiente salino del acero 100Cr6 al ser protegido con aceite mineral anticorit BG21 variando las condiciones de impregnación por la técnica de pulverización; las probetas de prueba se fabricaron de acero 100Cr6 con una forma cilíndrica de 10 cm de largo y 1 cm de diámetro de base y se aplicó el aceite mineral modificando la presión de impregnación a valores de 2, 2.5, 3 bar. Se llevó a cabo el proceso de corrosión en medio salino y se aplicaron las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), curvas Tafel y resistencia lineal a la polarización (LPR). Los resultados muestran que todas las muestras presentan un proceso corrosivo de acuerdo a lo reportado en la literatura, así como se evidencia una inhibición de la velocidad de corrosión similar en las muestras protegidas con respecto al material sin protección.

Palabras Clave: Corrosión, Acero 100Cr6, Aceite mineral anticorit BG21, Pruebas electroquímicas.

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo a diversos estudios, la corrosión representa uno de los factores destructivos con mayor impacto en el sector industrial y social [1,2]; las cifras económicas relacionadas con las pérdidas provocadas por los procesos de corrosión de materiales metálicos se encuentra alrededor de los 2.5 billones de dolares, en este sentido uno de los materiales metálicos mas utilizados en las diversas industrias así como en el campo militar es el acero al carbono [3,4,5]. Se conoce que el proceso de corrosión es inevitable, sin embargo este puede ser controlado y relentizado en la medida de lo posible, para tal fin se han desarrollado técnicas como: Protección catódica, galvanizado, aleación, desaleación, recubrimiento metálico, recubrimiento polimerico funcional, inhibidor de corrosión entre otros, los cuales permiten reducir la pérdida económica y el riesgo potencial para la seguridad debido al proceso corrosivo [6,7,8,9].

El 100Cr6 es un acero para rodamientos de endurecimiento total destinado a la aplicación de contacto con rodillos y otras aplicaciones de alta fatiga. En el endurecido, la alta dureza, la alta resistencia y limpieza proporcionan al acero propiedades adecuadas para soportar la fatiga de alto ciclo y alta tensión [10]. El aceite Anticorit BGI 21 es un anticorrosivo libre de nitritos, bario y zinc especialmente desarrollado para la conservación de rodamientos; se basa en un aceite base refinado con disolventes. Debido a su excelente combinación de prevención de la corrosión incluso en superficies no recubiertas completamente, cumple los requisitos extremadamente exigentes de la industria de los rodamientos en cuanto a almacenamiento, transporte y compatibilidad con los agentes Re lubricantes convencionales basados en aceite mineral [11].

Existen diversas pruebas electroquímicas que permiten medir la velocidad de corrosión como es la de Resistencia de Polarización Lineal (LPR) la cual es la única que permite el monitoreo de la corrosión y medir las tasas de evolución de este proceso de forma directa en tiempo real [12]. Análisis por el modelo Tafel el cual se aplica a las reacciones electrónicas en las cuales la velocidad está controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito, esta situación se conoce a menudo como control por activación o control activacional y el sobrepotencial correspondiente como sobrepotencial de activación [13, 14]. Espectroscopía por impedancia la cual consiste en la aplicación de un voltaje alterno fijo a un

electrodo variando la frecuencia, obteniendo la respuesta en corriente y calculando la impedancia a su respectiva frecuencia; debido a los bajos potenciales aplicados se considera una técnica de baja perturbación al sistema y permite discriminar y medir componentes resistivos, capacitivos e inductivos de una interfase [15]. Es por lo anteriormente expuesto que el estudiar y desarrollar mecanismos que inhiban las procesos de corrosión que se presentan en diversos materiales es de vital importancia para la industria de la transformación.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación de las probetas de prueba

Las probetas de prueba se fabricaron de acero 100Cr6 con una forma cilíndrica de 10 cm de largo y 1 cm de diámetro de base, las pruebas se llevaron a cabo con probetas protegidas con aceite mineral anticorit BG21 impregnado mediante la técnica de pulverización variando la presión de impregnación en 2, 2.5 y 3 bar.

2.1.2. Técnicas electroquímica

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en medio salino mediante una solución de Cloruro de sodio grado reactivo al 5% preparada con agua desionizada; se empleó un electrodo de Ag/AgCl como electrodo de referencia, Platino como contraelectrodo y las probetas de prueba como electrodo de trabajo. Se realizó la prueba de circuito abierto (OCP) durante 900 s a una velocidad de barrido de 0.25 mV/s empleando un potenciostato Gamry interface 1010T; la prueba Tafel y la prueba de LPR se llevaron a cabo tomando como inicio el potencial arrojado por la prueba OCP en un rango de ± 250 mV sobre el valor antes mencionado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la prueba de OCP correspondiente al blanco y las muestras tratadas en la figura se puede observar que el blanco presenta un potencial a circuito abierto de -0.55V a los 198 s, para el caso de las probetas protegidas por el proceso de pulverización a 2, 2.5 y 3 bar el OCP

fue de -0.415V a 395s , -0.644 V a 395s y -0.333 a 395 s , respectivamente, esta prueba muestra que el tiempo de proceso de detección de potencial a circuito abierto es considerablemente mayor en los casos donde el material fue protegido lo cual es un primer indicio de inhibición en el proceso de corrosión de estos casos de estudio.

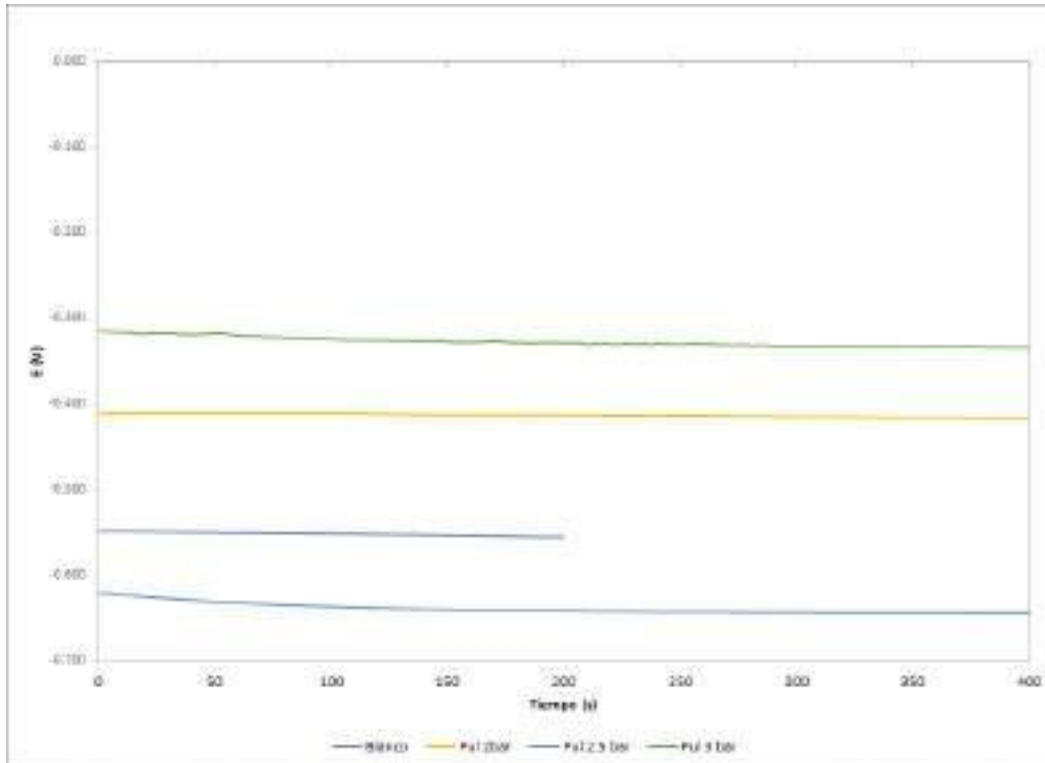


Figura 1. OCP del blanco y de los materiales protegidos con aceite mineral anticorit BG21 mediante técnica de pulverización variando la presión de aplicación.

En la Figura 2 se muestran las pruebas tafel para el material sin tratamiento y los materiales protegidos, en dicha figura se puede observar que todos los casos de estudio muestran un comportamiento tafeliano consistente al proceso de corrosión teniendo que el blanco presenta un proceso corrosivo más definido con respecto a las muestras con tratamiento.

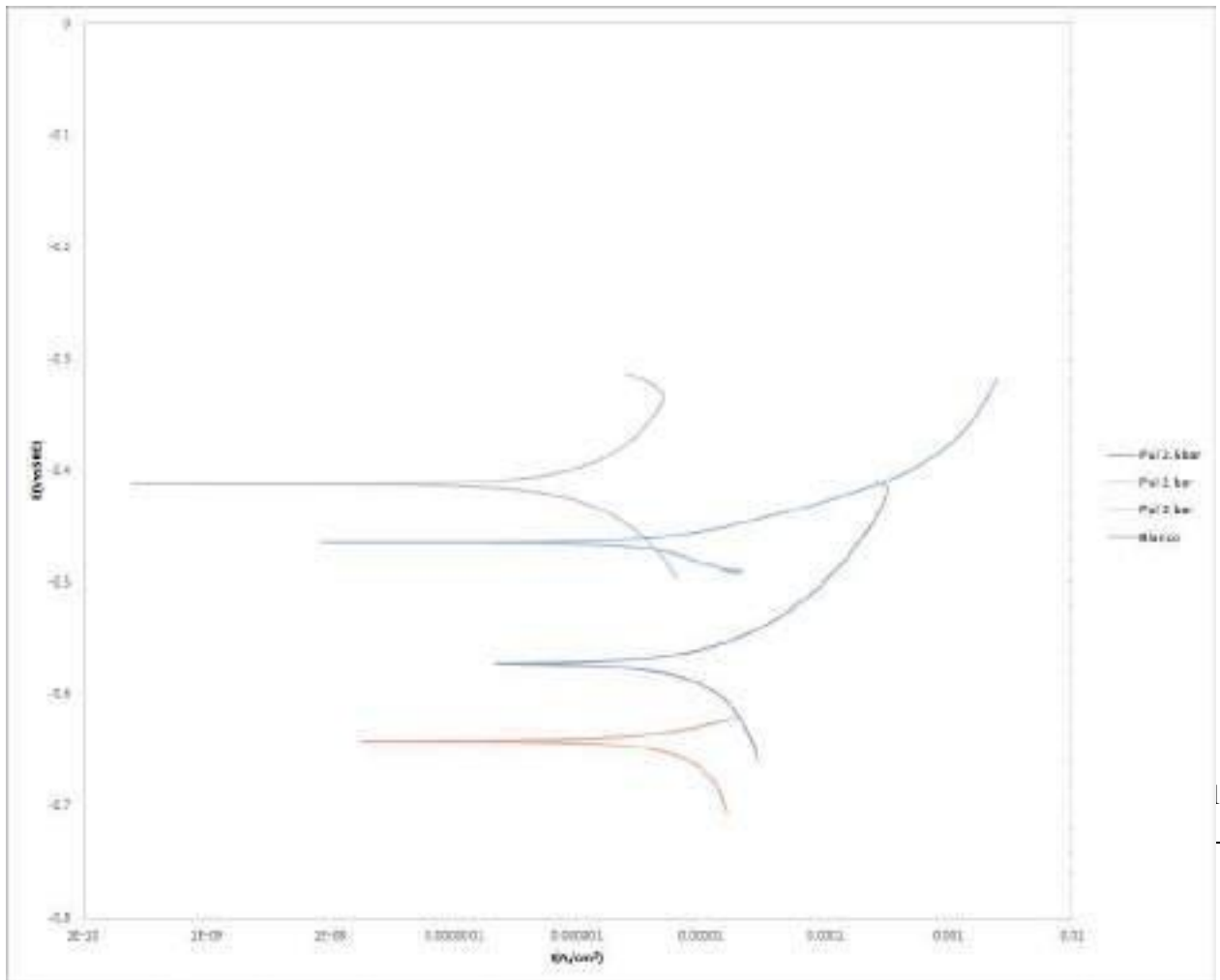


Figura 2. Prueba Tafel del blanco y de los materiales protegidos con aceite mineral anticorrit BG21 mediante técnica de pulverización variando la presión de aplicación.

La Figura 3 se muestra las pruebas de resistencia a la polarización para el material sin tratamiento y los materiales protegidos, en esta figura se puede observar que el mayor rango de potencial para el proceso corrosivo lo presenta el blanco, así mismo las pruebas correspondientes a 2.5 y 3 bar presentan rangos similares siendo la prueba de 2.5 la que presenta un comportamiento más definido para este tipo de procesos.

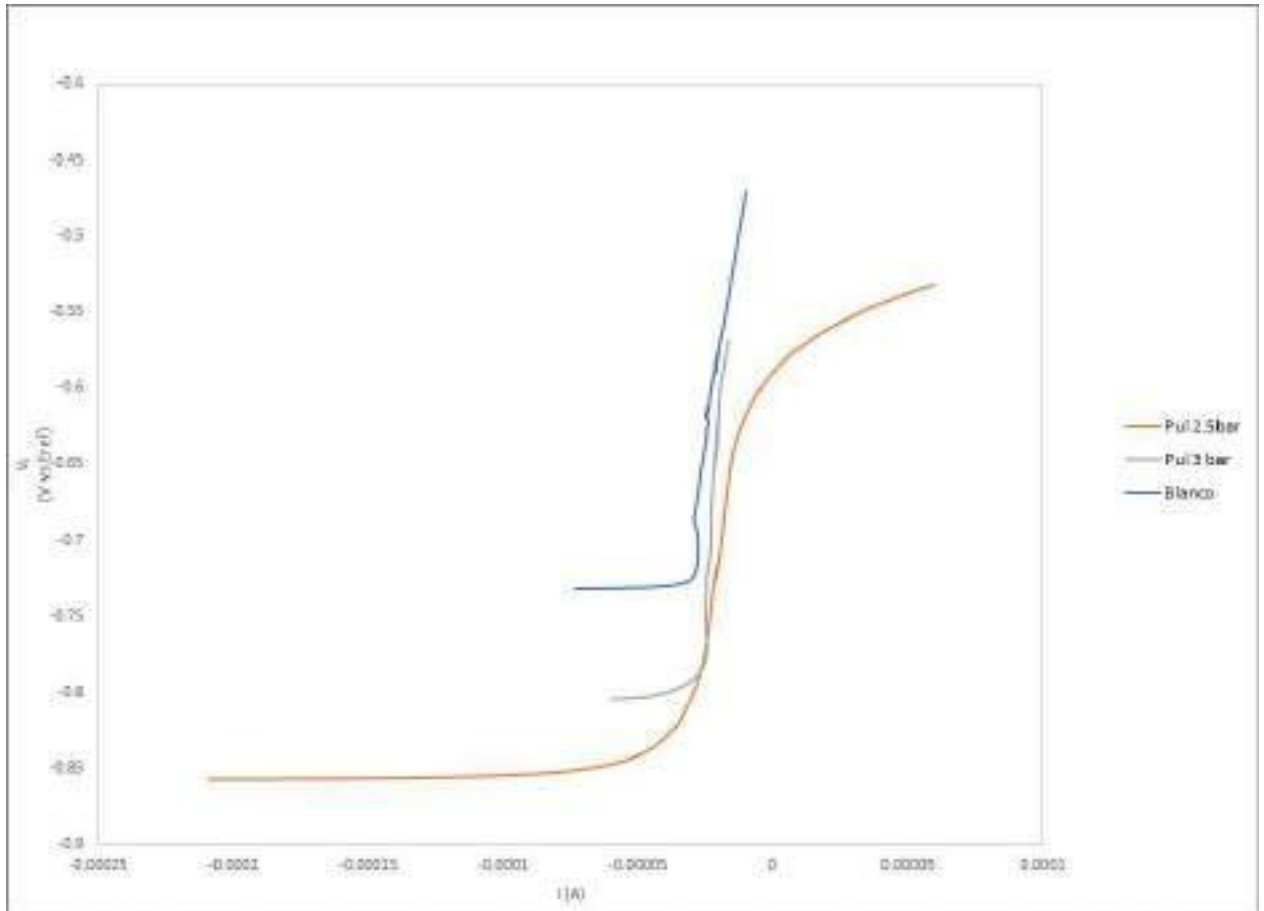


Figura 3. Prueba LPR del blanco y de los materiales protegidos con aceite mineral anticorit BG21 mediante técnica de pulverización variando la presión de aplicación.

En la Tabla I se presentan la velocidad de corrosión para los diferentes diferentes casos de estudio, en dicha tabla se puede observar que la mayor velocidad de corrosión la presenta la muestra sin tratamiento, seguido por el la probeta impregnada a 2.5 bar, posteriormente la muestra correspondiente a 2 bar y finalmente el caso de estudio correspondiente a 3 bar, lo cual es indicativo que las muestras protegidas a diferentes condiciones de presión de impregnación efectivamente proporcionan una disminución en la velocidad con la que el material se ve afectado por el proceso corrosivo.

Tabla I. Velocidades de corrosión de diversos casos de estudio.

Probeta	Sin recubrimiento	Impregnación a 2 bar	Impregnación a 2.5 bar	Impregnación a 3 bar
Velocidad (mm/año)	1.16×10^{-3}	2.18×10^{-4}	1.37×10^{-4}	3.60×10^{-4}

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se reporta el efecto inhibitorio del mecanismo de corrión en ambiente salino del acero 100Cr6 al ser protegido con aceite mineral anticorit BG21 variando las condiciones de impregnación por la técnica de pulverización, las pruebas de OCP, curvas Tafel y LPR muestran que existe una disminución significativa en el grado de corrosión de las probetas con protección, presentando una velocidad en un rango similar para las pruebas protegidas a diferentes presiones de impregnación.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad de Guanajuato por el apoyo otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] C. Verma, *Chapter1 - Corrosion: basics and adverse effects, Handbook of Science & Engineering of Green Corrosion Inhibitors*, p. 1, (2022).
- [2] S. Zehra, M. Mobin, J. Aslam, *1 - An overview of the corrosion chemistry, Environmentally Sustainable Corrosion Inhibitors*, p.3, (2022).
- [3] K. Alamry, M. Hussein, A. Musa, K. Karuna, T. Saleh, *The inhibition performance of a novel benzenesulfonamide-based benzoxazine compound in the corrosion of X60 carbon steel in an acidizing environment, RSC Advances*, p.7078, **11**, (2021).
- [4] K. Haruna, L.Alhems, T. Saleh, *Graphene Oxide grafted with Dopamine as an efficient CorrosionInhibitor for Oil Well Acidizing Environments. Surfaces and Interfaces*, 101046, (2021).
- [5] T. Saleh, K. Haruna, A. Rashid, *Octanoate grafted graphene oxide as an effective inhibitor against oil well acidizing corrosion, Journal of Molecular Liquids*, **325**, 115060, (2021).
- [6] K. Alsadoni, M. Maslehuddin, O. Baghabra, T. Saleh, M. Shameem, *Performance of corrosion inhibitors in cracked and uncracked silica fume cement concrete beams, European Journal of Environmental and Civil Engineering*, p. 1573, **24**, (2020).

- [7] K. Alawi, M. Maslehuddin, O. Baghabra, T. Saleh, M. Shameem, *Efficiency of generic and proprietary inhibitors in mitigating Corrosion of Carbon Steel in Chloride-Sulfate Environments*, 11443, **8**, (2018).
- [8] R. Suleiman, A. Kumar, A. Adesina, F. Al-Badour, M. Hadj, T. Saleh. *Hybrid Organosilicon-Metal oxide Composites and their Corrosion Protection Performance for Mild Steel in 3.5% NaCl Solution*, *Corrosion Science*, 108637, **169**, (2020).
- [9] K. Haruna, T. Saleh, M. Quraishi. *Expired metformin drug as green corrosion inhibitor for simulated oil/gas well acidizing environment*, *Journal of Molecular Liquids*, 113716, **315**, (2020).
- [10] Z. Pater, J. Tomczak, T. Bulzak, M. Knapinsk, S. Sawicki, K. Laber. *Determination of the critical damage for 100Cr6 steel under hot forming conditions*, *Engineering Failure Analysis*, 105588, **128**, (2021).
- [11] Hoja técnica y de seguridad Anticorit BGI21 Fuchs, (2020).
- [12] D. Law, S. Millard, J. Bungey. *Linear polarisation resistance measurements using a potentiostatically controlled guard ring*, *NDT & E International*, p. 15, **33**, (2000).
- [13] H. Kumar, T. Dhanda, *5-Aminotetrazole a highly efficient corrosion inhibitor for mild steel in 0.1 N sulphuric acid: Experimental & theoretical study*. *Chemical Data Collections*, 100721, **33**, (2021).
- [14] E. Alzahrani, E. H. Abo-Die, Algethami, F. *Electrochemical investigations of hydrochloric acid corrosion for carbon steel and coating effect by Poly (butyl Methacrylate)-grafted alginate/Fe₃O₄*. *Arabian Journal of Chemistry*, 103100, **14**, (2021).
- [15] R. Deo, N. Birbilis, J. Cull. *Measurement of corrosion in soil using the galvanostatic pulse technique*. *Corrosion Science*, p. 339, **80**, (2014).

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE RECUBRIMIENTOS DE CONVERSIÓN DE FOSFATOS Y TiO_2 NANOESTRUCTURADO SOBRE MAGNESIO EN UN FLUIDO CORPORAL SIMULADO

B. P. Domínguez Capitaine¹, A. G. Martínez López², J. C. Tinoco Magaña², G. Galicia Aguilar¹,
J. L. Ramírez Reyes^{1*}

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

²Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología (MICRONA), Universidad Veracruzana,
Veracruz, México.

*E-mail Responsable de la investigación: luiramirez@uv.mx

RESUMEN

Actualmente, el magnesio (Mg) es estudiado debido a su biocompatibilidad y propiedades mecánicas semejantes a las del tejido óseo, que lo convierten en un candidato ideal para implantes biodegradables, por lo cual en este trabajo se prepararon recubrimientos de conversión de fosfatos con diferentes tiempos de inmersión en la solución fosfatante con un pH de 3.5. En la respuesta electroquímica de los fosfatados se observó que la resistencia anticorrosiva sólo ofreció protección dentro de las primeras 24 hr de exposición. Para ayudar a incrementar la resistencia del fosfatado se realizó un depósito de partículas de dióxido de titanio (TiO_2) a la superficie del Mg fosfatado con el propósito de sellar las porosidades que se forman con el tratamiento químico, observándose una mejora en la eficiencia de protección, incrementando hasta en un 50% la eficiencia en comparación al recubrimiento de fosfatado sin TiO_2 .

1749

Palabras Clave: Mg, fosfatado, TiO_2 , protección anticorrosiva, métodos electroquímicos.

1. INTRODUCCIÓN

Los biomateriales metálicos tienen un papel esencial en aplicaciones biomédicas, específicamente en implantes ortopédicos, ya que cumplen la función de reparar o reemplazar el tejido óseo que puede estar enfermo o lesionado. Además, en la actualidad se buscan biomateriales que puedan ser utilizados como implantes temporales, y para esto deben cumplir ciertas características como ser capaz de degradarse de manera natural, promover la regeneración ósea y evitar la necesidad de una segunda cirugía para retirar el implante.

En este sentido, el magnesio (Mg) es investigado desde hace varios años debido a sus propiedades únicas como biocompatibilidad, no toxicidad, biodegradabilidad y propiedades mecánicas semejantes a las del hueso, que lo convierten en un candidato ideal para implantes biodegradables o bioabsorbibles, a los cuales se les puede regular su tiempo de permanencia en el cuerpo para permitir la recuperación de un tejido y posteriormente degradarse de manera natural [1]. Sin embargo, Mg es altamente reactivo, lo cual puede ser crítico en un medio fisiológico por la reacción de evolución de hidrógeno presente debido a la degradación del metal, dicha reacción puede formar cavidades de gas hidrógeno e incluso ocasionar necrosis en el tejido alrededor del implante [2, 3].

Por lo anterior, las investigaciones actuales se han enfocado en enfrentar esta problemática implementando diferentes estrategias como los tratamientos de modificación superficial y los recubrimientos protectores [4], con la finalidad de reducir la velocidad de corrosión de Mg en ambientes fisiológicos permitiendo al cuerpo humano absorber o consumir gradualmente los productos de corrosión a la par de la regeneración ósea.

El uso de recubrimientos de conversión de fosfatos representa una alternativa debido a la presencia de estos compuestos en el tejido óseo, ya que los iones fosfato en combinación con los fluidos corporales pueden precipitar en un compuesto llamado apatita y poseen valores de K_{ps} bajos haciéndolos compuestos altamente insolubles brindando un carácter protector al sustrato y ralentizando la velocidad de corrosión de este. Además, el acabado de este recubrimiento facilita el anclaje al tejido y promueve el crecimiento celular debido a su rugosidad [5].

En este trabajo se realizó la modificación superficial de un sustrato de Mg a través de la fabricación de recubrimientos de conversión de fosfatos y TiO_2 nanoestructurado para controlar

la velocidad de corrosión de Mg en un fluido corporal simulado (SBF), y su posible uso biomédico.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Fabricación de recubrimientos de conversión de fosfatos

2.1.1. Preparación de los sustratos

A partir de un lingote de magnesio industrial se maquinaron piezas con dimensiones de 2 x 2 x 0.5 cm. La preparación superficial de los sustratos de magnesio consistió en un desbaste con papel abrasivo de SiC de diferentes tamaños de grano (220, 400 y 600), seguido por una limpieza ultrasónica en acetona durante 10 min para remover la grasa y los residuos del desbaste en la superficie, y secados con aire comprimido.

2.1.2. Tratamiento de conversión de fosfatos

Se preparó una solución fosfatante compuesta de ácido fosfórico [H₃PO₄], nitrato de magnesio [Mg(NO₃)₂], hidróxido de sodio [NaOH] y agua destilada [H₂O] ajustada a un pH de 3.5. Los sustratos de Mg fueron tratados en la solución fosfatante con temperatura de 60°C ±2°C, realizando 4 variaciones del tiempo de inmersión en la solución fosfatante de 5, 15, 30 y 60 min, con el fin de observar el efecto del tiempo de inmersión sobre las características del recubrimiento. Por último, las muestras fueron enjuagadas con agua destilada y secadas con aire comprimido.

1751

2.2. Depósito de nanopartículas de TiO₂ sobre Mg fosfatado

El recubrimiento de TiO₂ fue realizado en el Laboratorio de Microfabricación y Diseño de Dispositivos Avanzados (LaMDDA) del centro Microna, UV. Primero se preparó una solución al 1 % en peso de TiO₂ y se mantuvo en agitación durante 1 hora. Posteriormente la solución se llevó a un baño ultrasónico por 1 hora para obtener la dispersión coloidal. Para el depósito de TiO₂ sobre el sustrato se empleó la técnica de electrospray, para esto se utilizó el equipo Fluidnatek LE-100 configurándose los parámetros que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros empleados para el depósito por electrospray.

Parámetros	Muestra TiO ₂
Caudal	500 μ l/hr
Voltaje	30 kV
Distancia entre la boquilla y el colector	8 cm

2.3. Caracterización Electroquímica

2.3.1. Sistema Electroquímico

Se empleó una celda electroquímica convencional de tres electrodos: un electrodo de Calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia (ER), un electrodo de grafito como contraelectrodo (CE) y como electrodo de trabajo (ET) los sustratos de Mg desnudo y Mg fosfatado. Además, para simular las condiciones del medio fisiológico se utilizó como electrolito el fluido corporal simulado de Kokubo [6] con un baño térmico de $37^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

1752

2.3.2. Técnicas electroquímicas

La caracterización electroquímica se realizó con un potenciostato marca BioLogic modelo SP-150 por un periodo de 7 días, evaluando los diferentes sustratos en el tiempo 0, 1, 2, 3, 5 y 7 días. Cabe mencionar que antes de realizar las técnicas electroquímicas se monitoreó el potencial a circuito abierto (OCP) hasta alcanzar su estabilización. De manera general, se describen las técnicas electroquímicas y los parámetros de operación utilizados:

Resistencia a la polarización lineal (RPL): con una polarización de ± 25 mV vs E_{corr} y velocidad de barrido de 0.166 mV/s.

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE): con un barrido de frecuencias entre 10 kHz y 10 mHz, 10 mV de amplitud sinusoidal y 7 puntos por década de frecuencia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Mg puro y Mg fosfatado

El potencial de circuito abierto o potencial de corrosión (E_{corr}) de los diferentes sustratos fue registrado durante los 7 días de inmersión del sustrato de Mg desnudo y los sustratos recubiertos en el fluido corporal simulado de Kokubo. Como puede observarse en la Figura 1, el potencial inicial de Mg es más electronegativo (-2.082 V vs ECS) comparado con los sustratos fosfatados con valores de potencial de -1.85 V aproximadamente. En el transcurso de las horas, el potencial de Mg desnudo se hizo menos electronegativo hasta alcanzar un potencial de -1.821 V a los 7 días. Este comportamiento viene acompañado de la formación de óxidos poco protectores en la superficie de Mg como MgO y Mg(OH)₂ [7]. Se puede observar claramente dos condiciones, la primera, un desplazamiento del potencial hacia valores menos negativos seguido por una disminución en la corriente. De acuerdo con la teoría de Evans es posible explicar ambos desplazamientos si se considera un control anódico.

Sin embargo, para el caso de los sustratos de Mg fosfatados a pesar de presentar un potencial menos electronegativo en los primeros instantes de inmersión, en el día 1 de exposición sufren un decaimiento de potencial de -1.946 V para el fosfatado de 30 min y un potencial de -1.95 V para el fosfatado de 60 min, esto quizás debido al rompimiento o desprendimiento de la capa de fosfatos durante las primeras horas de exposición al SBF de Kokubo. Además, a partir del segundo día de exposición los sustratos fosfatados comienzan a incrementar el potencial hasta alcanzar valores similares a los iniciales, esto podría atribuirse a la formación de productos de corrosión típicos del Mg en las porosidades de la capa de fosfatos.

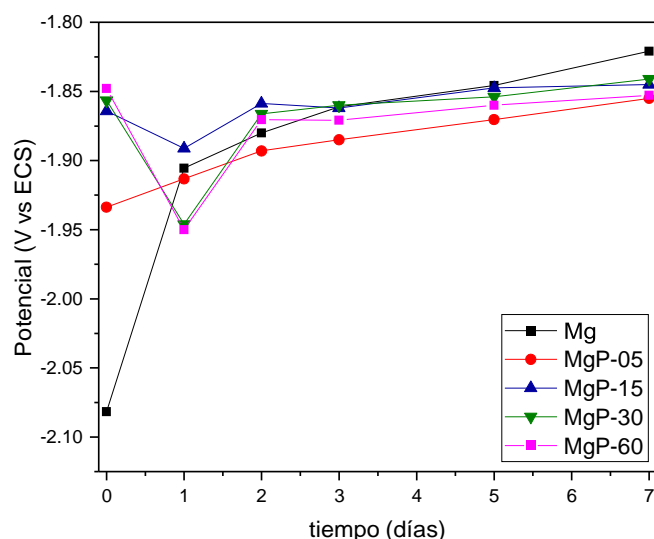


Figura 1. Potencial de circuito abierto de los sustratos de Mg desnudo y Mg fosfatado.

En la Tabla 2 se presentan los datos de Resistencia a la polarización (R_p) y Velocidad de corrosión (V_{corr}) obtenidos a lo largo de 7 días mediante resistencia a la polarización lineal. Se observa que el sustrato de Mg desnudo presenta una V_{corr} mayor en comparación con los sustratos de Mg fosfatado en los primeros instantes después de la inmersión en la solución Kokubo, esto debido a que Mg es altamente reactivo en medios acuosos, principalmente en presencia de iones cloruros (componente principal del SBF de Kokubo) y/o ambientes ácidos. Conforme el tiempo avanza, los valores de V_{corr} de Mg van disminuyendo progresivamente hasta alcanzar un valor de V_{corr} de 0.68 mm/año al día 7 de exposición. En el caso de Mg, este precipita formando una capa porosa de $Mg(OH)_2$, que es además poco adherida a la superficie de Mg. En medio del sustrato y de esta capa porosa la literatura reporta una capa compacta de MgO responsable de brindar cierta protección al sustrato metálico, es por esta razón, que Mg se disuelve rápidamente al principio y luego más lentamente debido a la formación de este precipitado MgO [8].

Por su parte, los sustratos de Mg fosfatado presentan un comportamiento similar, ya que estos obtienen su menor V_{corr} al inicio de la exposición al electrolito, siendo la muestra MgP-15 la que mostró el valor más bajo de 0.17 mm/año seguido por las muestras de Mg fosfatado por 60 y 30 min, con valores de velocidad de corrosión de 0.21 y 0.26 mm/año, respectivamente. A pesar de ello, los sustratos fosfatados disminuyeron sus valores de R_p y por consiguiente

aumentaron su corrosividad después de 24 h de exposición, debido al rompimiento de la capa de fosfatos formada en la superficie evidenciando corrosión localizada. Sin embargo, en los siguientes días los sustratos fosfatados disminuyen sus valores de V_{corr} siendo MgP-60 la muestra que alcanza un menor valor (0.55 mm/año) al séptimo día de exposición seguido por la muestra MgP-15 que presentó una V_{corr} de 0.58 mm/año como se observa en la Tabla 2.

Tabla 2. Resistencia a la polarización (R_p) y Velocidades de corrosión (V_{corr}) de los sustratos evaluados en SBF Kokubo.

Muestra	Tiempo	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	V_{corr} (mm/año)
Mg	Día 0	105.84	5.61
	Día 1	262.43	2.26
	Día 2	373.16	1.59
	Día 3	564.06	1.05
	Día 5	778.43	0.76
	Día 7	876.06	0.68
MgP-05	Día 0	746.46	0.80
	Día 1	310.22	1.92
	Día 2	442.97	1.34
	Día 3	599.14	0.99
	Día 5	745.33	0.80
	Día 7	941.18	0.63
MgP-15	Día 0	3458.05	0.17
	Día 1	341.01	1.74
	Día 2	515.09	1.15
	Día 3	712.04	0.83
	Día 5	934.98	0.64
	Día 7	1029.73	0.58
MgP-30	Día 0	2283.45	0.26
	Día 1	273.12	2.18
	Día 2	575.33	1.03
	Día 3	679.41	0.87
	Día 5	800.05	0.74
	Día 7	1003.72	0.59
MgP-60	Día 0	2832.53	0.21
	Día 1	284.17	2.09
	Día 2	555.24	1.07
	Día 3	653.54	0.91
	Día 5	793.37	0.75
	Día 7	1080.37	0.55

A partir de la velocidad de corrosión se calcularon las eficiencias de protección anticorrosiva de los fosfatados respecto al sustrato de magnesio desnudo empleando la siguiente ecuación [9]:

$$\% \text{ Eficiencia} = \frac{(V_{\text{corr}_{\text{Mg desnudo}}} - V_{\text{corr}_{\text{MgP}}})}{V_{\text{corr}_{\text{Mg desnudo}}} \times 100$$

Los resultados de eficiencia se presentan en la Figura 2, en los cuales se puede observar que las muestras MgP-15 y MgP-60 alcanzan los valores más altos de eficiencia con 96.97 y 96.26 % respectivamente para el día 0, indicando que ambas condiciones de tratamiento producen fosfatados resistentes a las primeras horas de inmersión, seguidos por la muestra MgP-30 con 95.37 % y en último lugar la muestra MgP-05 con un 85 %.

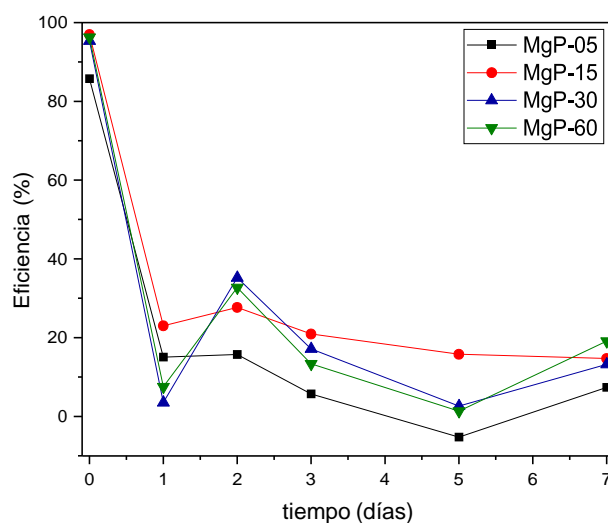


Figura 2. Eficiencia de protección anticorrosiva de los sustratos de Mg fosfatados respecto al Mg desnudo.

Por otra parte, con Espectroscopía de Impedancia Electroquímica podemos adquirir información complementaria a las técnicas de corriente directa particularmente acerca de la doble capa electroquímica o capacitancia de la interfase de Mg con y sin fosfatado. Además, nos brinda información que nos permite comprender mejor la contribución de los recubrimientos a la resistencia a la corrosión del sustrato metálico.

En la Figura 3 se presentan los diagramas de Nyquist para el sustrato de Mg desnudo, en estos se presenta un semicírculo capacitivo a altas frecuencias atribuido a la transferencia de carga, mientras que en el intervalo de medianas a bajas frecuencias se observa un segundo

semicírculo capacitivo atribuido al transporte de materia [10]. Además, cabe destacar que estos semicírculos van aumentando conforme transcurre el tiempo, aumentando así la impedancia del sistema debido a la formación de productos de corrosión. Por otra parte, a muy bajas frecuencias se observa el inicio de un semicírculo inductivo, el cual ha sido atribuido en la literatura a la adsorción/desorción de especies Mg^+ y también a la reducción catódica del H_2 [11, 12].

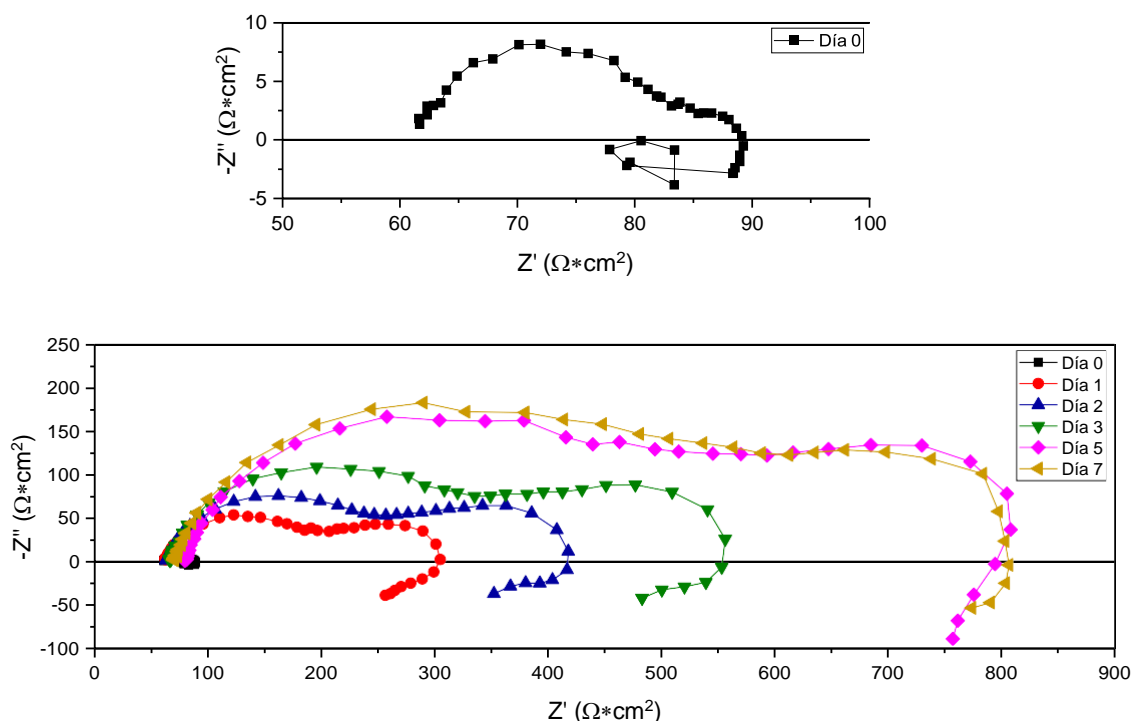


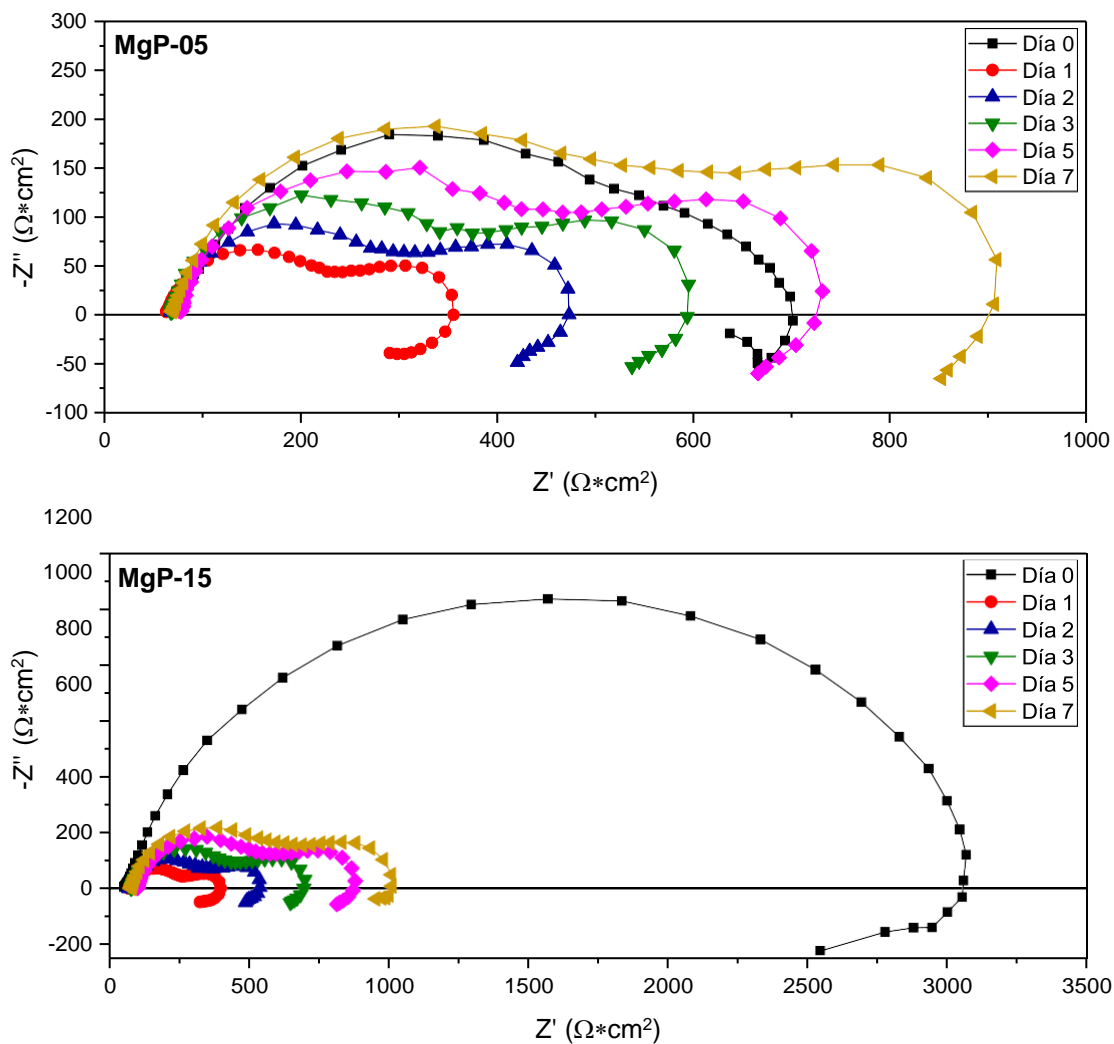
Figura 3. Diagramas de Nyquist de Mg desnudo.

En la Figura 4 se observan los diagramas de Nyquist para los sustratos de Mg fosfatados durante 7 días de exposición en SBF Kokubo. Para la muestra MgP-05, el diagrama de Nyquist al tiempo inicial de inmersión del sustrato forma un semicírculo capacitivo con una impedancia real de 700 Ohm aproximadamente, mayor al formado por el Mg desnudo, esto debido a la presencia de los precipitados de fosfatos observados en el sustrato. A diferencia del sustrato de Mg desnudo, a partir del día 1 de exposición se observa además del semicírculo capacitivo a altas frecuencias, otro semicírculo a bajas frecuencias atribuido al fenómeno de la difusión limitada por una capa de difusión finita [11].

Por otra parte, para el caso de las muestras fosfatadas durante 15, 30 y 60 minutos, los diagramas de Nyquist en el día 0 se caracterizan por un semicírculo capacitivo atribuido a la

reacción de transferencia de carga en la interfaz entre la superficie del sustrato y el medio corrosivo, mientras que, a partir de las 24 h de exposición (día 1) se observa la presencia de dos semicírculos, el primero correspondiente a la transferencia de carga y el segundo atribuido a la transferencia de masa a través de una capa de difusión formada en la interfase [13], además se distingue la aparición de un tercer semicírculo de tipo inductivo a muy bajas frecuencias.

Respecto a las impedancias de las muestras fosfatadas en el día 0 de evaluación, se aprecia que la muestra MgP-15 alcanza una mayor impedancia real de 3000 Ohm en comparación con las muestras MgP-30 y MgP-60 que obtuvieron impedancias reales de 2000 y 2500 Ohm, respectivamente.



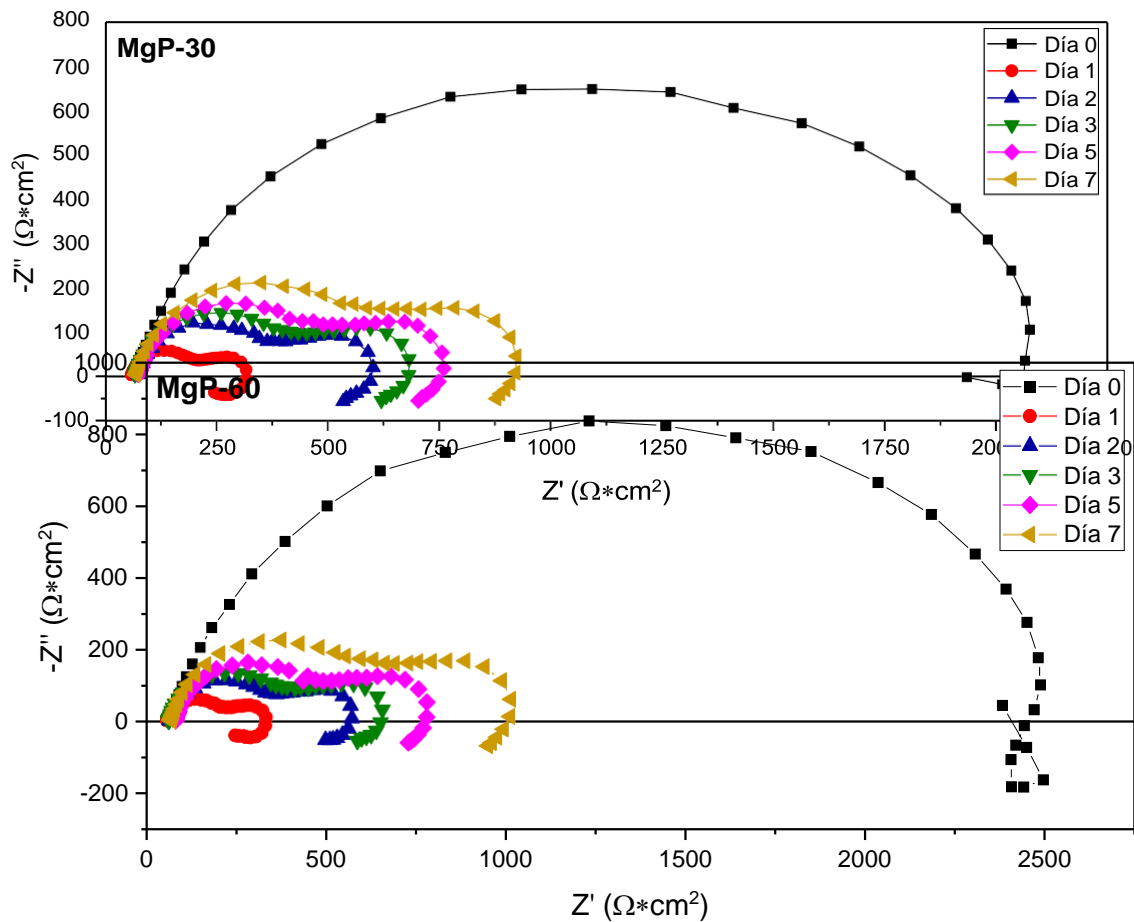


Figura 4. Diagramas de Nyquist de Mg fosfatados con diferentes tiempos de tratamiento: 5, 15, 30 y 60 min.

3.2. Mg fosfatado adicionado con partículas de TiO_2

De acuerdo con la respuesta electroquímica presentada por las muestras de Mg fosfatado se seleccionó la muestra de Mg fosfatado por 15 minutos para adicionarle una capa de partículas de TiO_2 y evaluarla electroquímicamente inmersa en la solución fisiológica Kokubo. En la Figura 5 se presentan los valores de E_{corr} registrados por la muestra MgP-15 y la muestra fosfatada y depositadas con TiO_2 durante 7 días de monitoreo. Como puede observarse para todos los días de exposición la muestra con TiO_2 alcanza potenciales menos electronegativos respecto a la muestra fosfatada sin TiO_2 , este comportamiento se le atribuye a la presencia de las partículas de TiO_2 que refuerzan la capa de fosfatado sellando las porosidades del mismo.

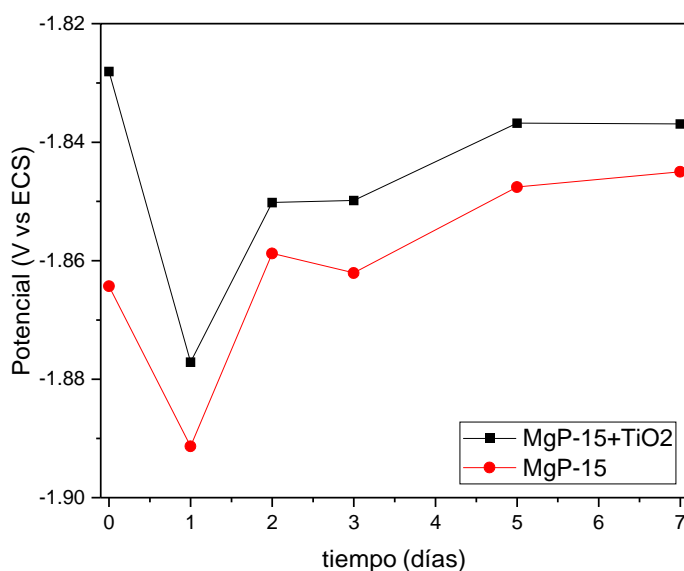


Figura 5. Potencial de circuito abierto de los sustratos de Mg fosfatado (MgP-15) y Mg fosfatado + TiO₂.

Para el caso de la resistencia a la polarización en la Tabla 3 se observa que la muestra de TiO₂ alcanzó un valor mayor de R_p en comparación con los sustratos fosfatados y del Mg desnudo presentados en la Tabla 2 para todos los días de evaluación electroquímica, además en la Figura 6 se presentan los resultados del cálculo de la eficiencia de protección anticorrosiva del sustrato de Mg fosfatado y adicionado con la capa de partículas de TiO₂ encontrando que la muestra con TiO₂ incrementó la eficiencia en un 50 % respecto a la muestra fosfatada sin TiO₂, reafirmando la contribución de las partículas de TiO₂ al sistema de recubrimiento.

Tabla 3. Resistencia a la polarización (R_p) y Velocidades de corrosión (V_{corr}) de los sustratos evaluados en SBF Kokubo.

Muestra	Tiempo	R _p (Ω*cm ²)	V _{corr} (mm/año)
TiO ₂	Día 0	3882.84	0.15
	Día 1	646.65	0.92
	Día 2	707.83	0.84
	Día 3	978.25	0.61
	Día 5	938.95	0.63
	Día 7	1241.97	0.48

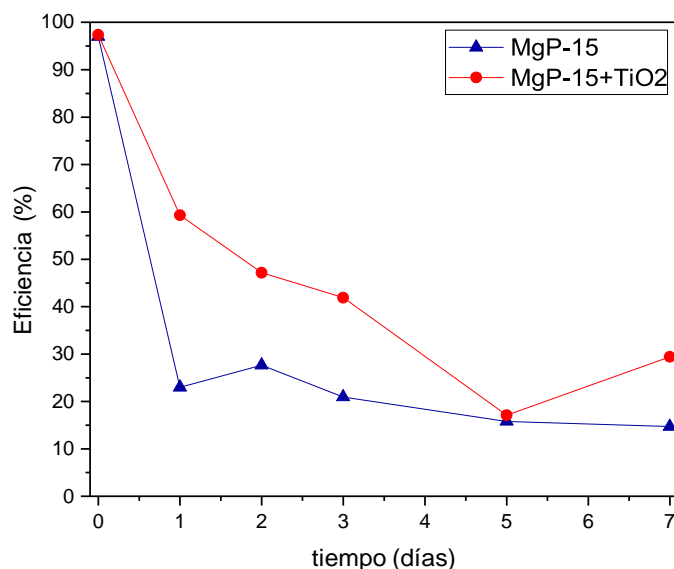


Figura 6. Eficiencia de protección anticorrosiva de los sustratos de Mg fosfatados respecto al Mg desnudo.

La Figura 7 muestra los diagramas de impedancia mediante un gráfico de Nyquist en función del tiempo de exposición de la interfase MgP-15 recubierto con TiO₂. No se observa cambio en la forma de los diagramas salvo para el primer día de exposición que de hecho corresponde a la máxima impedancia obtenida. La literatura reporta que cuando las constantes cinéticas tienen valores similares no es posible observar las diferentes constantes de tiempo en un diagrama Nyquist [14]. La aparición de una sola constante de tiempo al día 0 puede ser explicada si se tiene en consideración que el TiO₂ es un compuesto cerámico que limita el acceso del electrolito a la superficie del sustrato, en este caso Mg. En este sentido, la velocidad de las constantes de tiempo se ve condicionada al tiempo de exposición como se puede observar con los siguientes días de exposición donde aparecen las tres constantes de tiempo características de Mg.

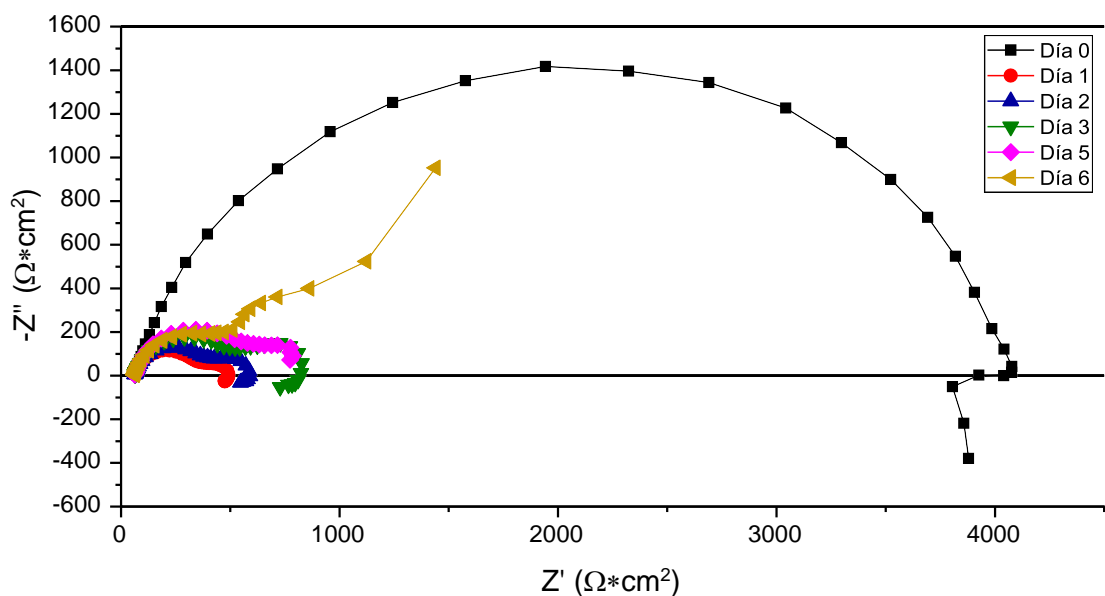


Figura 7. Diagramas de Nyquist del Mg fosfatado + TiO₂.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon recubrimientos de conversión de fosfatado a un pH de 3.5, lo que significa que los compuestos formados estarán dominados por el compuesto H₂PO₄⁻, de acuerdo con el diagrama de especies NaOH-H₃PO₄ [14] las especies presentes en la solución de fosfatado permitiendo la formación del fosfatado ácido sobre la superficie de Magnesio con el compuesto Mg₂(PO₄)₂. La resistencia anticorrosiva observada para las muestras fosfatadas, sólo ofreció protección dentro de las primeras 24 hr de exposición, lo cual se puede atribuir a varios factores entre ellos la necesidad de trabajar a un pH entre 10 a 11, porque es donde predominan los compuestos de HPO₄⁻² los cuales toman más tiempo de formación pero tienen mayor adhesividad y menor porosidad [15] y también, con el pulido del sustrato a niveles cercanos a 1000, debido a que por la alta reactividad de Mg no es posible detener la excesiva formación de zonas catódicas en la microestructura que incrementan el área superficial expuesta en las porosidades del sistema Mg-Fosfatado y evaluado electroquímicamente. Otro aspecto importante que puede ayudar a incrementar la resistencia del fosfatado es complementarlo adicionando nanopartículas de TiO₂ a la superficie del Mg fosfatado que le ayude a sellar las porosidades que se forman con el tratamiento químico [16]. El comportamiento inicial de los recubrimientos

fosfatados tiende a ser buen protector, pero el grado de porosidad contenido lo hace inestable en las primeras 24 hr de inmersión , razón por lo que en la literatura se recomienda considerar un tiempo de estabilización de 24 hr antes de monitorear su comportamiento electroquímico [15, 17].

5. AGRADECIMIENTOS

Al Laboratorio de Microfabricación y Diseño de Dispositivos Avanzados (LaMDDA) del centro Microna de la Universidad Veracruzana por el apoyo en la realización de este proyecto y al CONACyT por el apoyo a los estudiantes del programa de Maestría en Ingeniería de Corrosión (MIC) del Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana.

6. REFERENCIAS

- [1] G. Song, *Corrosion science*, **49**, 1696 (2007).
- [2] C. L. Liu, Y. J. Wang, R. C. Zeng, X. M. Zhang, W. J. Huang, *Corrosion Science*, **52**, 3341, (2010).
- [3] F. Witte, J. Fischer, J. Nellesen, H. A. Crostack, et al., *Biomaterials*, **27**, 1013 (2006).
- [4] M. Carboneras, C. Iglesias, E. Onofre-Bustamante, M. A. Alobera, et al., *Acta científica y Tecnológica*, **19**, 30 (2011).
- [5] E. Zhang, *Surface Modification of Magnesium and its Alloys for Biomedical Applications*, p. 23, Woodhead Publishing (2015).
- [6] T. Kokubo and H. Takadama, *Biomaterials*, **27**, 2907 (2006).
- [7] G. Song and A. Atrens, *Advance Engineering Materials*, **9**, 177 (2007).
- [8] P. Tian and X. Liu, *Regenerative biomaterials*, **2**, 135 (2015).
- [9] Espinoza A., Negrón G., González R., Ángeles D., Herrera H., Romero M., Palomar M., *Mater. Chem. Phys.*, 145(3), 407-417 (2014).
- [10] F. Cao, Z. Shi, J. Hofstetter, P. J. Uggowitzer, et al., *Corrosion Science*, **75**, 78 (2013).
- [11] Epelboin I., Keddam M., *J. Electrochem. Soc.* **117** (1970), *Electrochemical Science* 1052–1056
- [12] Chaparro A., Zamora G. y Franco F., *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, Vol. **20** No 1, (2012).

- [13] Armstrong R. D., Bell M. F. and Metcalfe A., *The A. C. Impedance of complex electrochemical reactions*; *A specialist periodical Report*, The Chemical Society, London (1978), p. 99-128.
- [14] Orazem, M., & Tribollet, B., *Electrochemical Impedance Spectroscopy*. Canada: JohnWiley & Sons, Inc. (2008).
- [15] Quintana H., *Tesis de Maestría*, Instituto de Ingeniería-Universidad Veracruzana, Veracruz, México(2016).
- [16] Lee D., Chaudhan S., Choi S., Moon M., Shon M., (Artículo pendiente de publicación) *Corrosion Science* (2021).
- [17] Galicia G., Pebére N. Tribollett B. and Vivier V., *Corrosion study on an AZ91 magnesium by EIS and LEIS*, ECS Transactions 1(4), (2006), p. 157-168.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE Pd SOBRE ELECTRODOS DE 50,30 Y 10 μ M DE DIÁMETRO

A. S. Bravo Rodríguez¹, L. H. Mendoza Huizar^{1*}, G. A. Álvarez Romero¹,
M. Rivera Hernández².

¹Área Académica de Ciencias Químicas, UAEH, Mineral de la Reforma, Hgo. México.

²Instituto de Física, UNAM, Ciudad Universitaria, CDMX.

E-mail: adrian.said.chem.br@gmail.com, hhuizar@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En el presente trabajo se ha realizado un estudio electroquímico partir de un sistema que contiene 0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl con el fin de determinar el comportamiento del proceso de electrodeposición de Pd sobre ultramicroelectrodos (UMEs) con dimensiones críticas de 10, 30 y 50 μ m. Del estudio voltamperométrico se identificaron picos de corriente en el barrido catódico que se asociaron al Pd electrodepositado y los picos observados en el barrido anódico se asociaron a la disolución del Pd depositado en el barrido directo. Una vez determinados los valores del potencial de cristalización, se llevó a cabo un estudio cronoamperométrico, en el cual se observó la carga de la doble capa en tiempos pequeños, así como un crecimiento y nucleación sobre la superficie del electrodo.

1765

Palabras Clave: Ultramicroelectrodo, Difusión, Nucleación, Dimensión crítica.

1. INTRODUCCIÓN

El almacenamiento de datos en medios magnéticos ha experimentado un crecimiento impresionante, con un aumento de varios órdenes de magnitud en los últimos 50 años [1]. Es por ello que el desarrollo tecnológico a promovido nuevos desafíos, con el fin de obtener materiales con nuevas características que permitan la miniaturización, por ejemplo el caso de memorias, discos duros, dispositivos de menor tamaño, las cuales permiten un mayor almacenamiento y procesamiento de datos. Particularmente los materiales nanoestructurados ferromagnéticos (MN), hablando desde un punto de vista científico, tecnológico y comercial poseen un gran valor, debido a sus propiedades magnéticas [2-6].

En la actualidad se tiene un gran interés por los materiales construidos a base de Pd, esto debido a sus potenciales aplicaciones tales como en la fabricación de celdas de combustible [7], reacciones redox [8], catálisis [9]. Adicionalmente, el Pd a temperatura ambiente presenta la habilidad de absorber hasta 900 veces su volumen de hidrógeno. Es interesante mencionar que el Pd en estado macroscópico no es magnético. Sin embargo, cuando se encuentra en forma de nanopartículas o películas delgadas puede presentar ferromagnetismo [10]. Dada la importancia de lo antes mencionado, se han investigado una gran variedad de métodos de síntesis del mismo. Sin embargo, la electrodeposición de las nanopartículas de Pd [11], es un método viable para la obtención de películas delgadas metálicas, cuyas propiedades son de gran importancia en la industria electrónica. Esta técnica presenta ventajas importantes con respecto a las demás técnicas tales como su bajo costo, es sencilla de implementar y solo se requiere modificar variables macroscópicas tales como concentración, corriente eléctrica, voltaje y temperatura. Adicionalmente, la electrodeposición permite la posibilidad de investigar el mecanismo de crecimiento de la nucleación al estado de formación de películas delgadas [12].

Dentro la técnica electrodeposición existe una diversidad de materiales, dentro de los que destacan los ultramicroelectrodos, que son electrodos con dimensiones críticas y características en escala micrométrica que permiten una alta tasa de transporte de masa [13].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

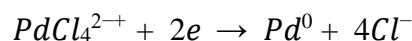
Por medio de los estudios termodinámicos (Diagramas de Zonas de Predominio y de Pourbaix), se llevó a cabo el diseño del baño electrolítico para establecer las concentraciones de aniones y cationes, y así identificar las especies químicas presentes en las condiciones de trabajo establecidas. Esto debido a que el tipo y concentración de las especies químicas, puede inducir cambios en la cinética de electrocristalización. La temperatura de trabajo fue 25°C, los electrodos de trabajo utilizados fueron Ultramicroelectrodos de Paladio con un diámetro de 50, 30 y 10 µm. Como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia uno de Ag/AgCl (KCl sat). El equipo utilizado fue un bipotenciostato electroquímico UNISCAN® modelo M-370, versión 4.44.44.08. Antes de llevar a cabo cada experimento el electrodo fue lavado con agua desionizada; posteriormente la solución fue desoxigenada mediante burbujeo con N₂ por 15 minutos antes de cada experimento. El baño está conformada por 0.001 PdCl₂ + 0.1 M NH₄Cl a un pH de 5. El estudio voltamperométrico se llevó a cabo en el rango de potencial que va de los 500 a los -1100 mV, con velocidades de 10 hasta los 300 mVs⁻¹. Se registraron los transitorios corriente-tiempo en el rango de potencial -0.45 V a -1.08 V para así poder determinar la cinética de formación de la nueva fase metálica.

1767

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis Termodinámico de la Solución.

La Figura 1 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema derivado para el baño electrolítico empleado en el presente trabajo. Las especies químicas predominantes, que se pueden visualizar en el diagrama son: [PdCl₄]²⁻ y [Pd(NH₃)₄]²⁺. Aquí, es importante considerar que bajo nuestras condiciones experimentales de trabajo la especie química predominante es PdCl₄²⁻, en el cual el proceso de reducción está relacionado a la siguiente ecuación:



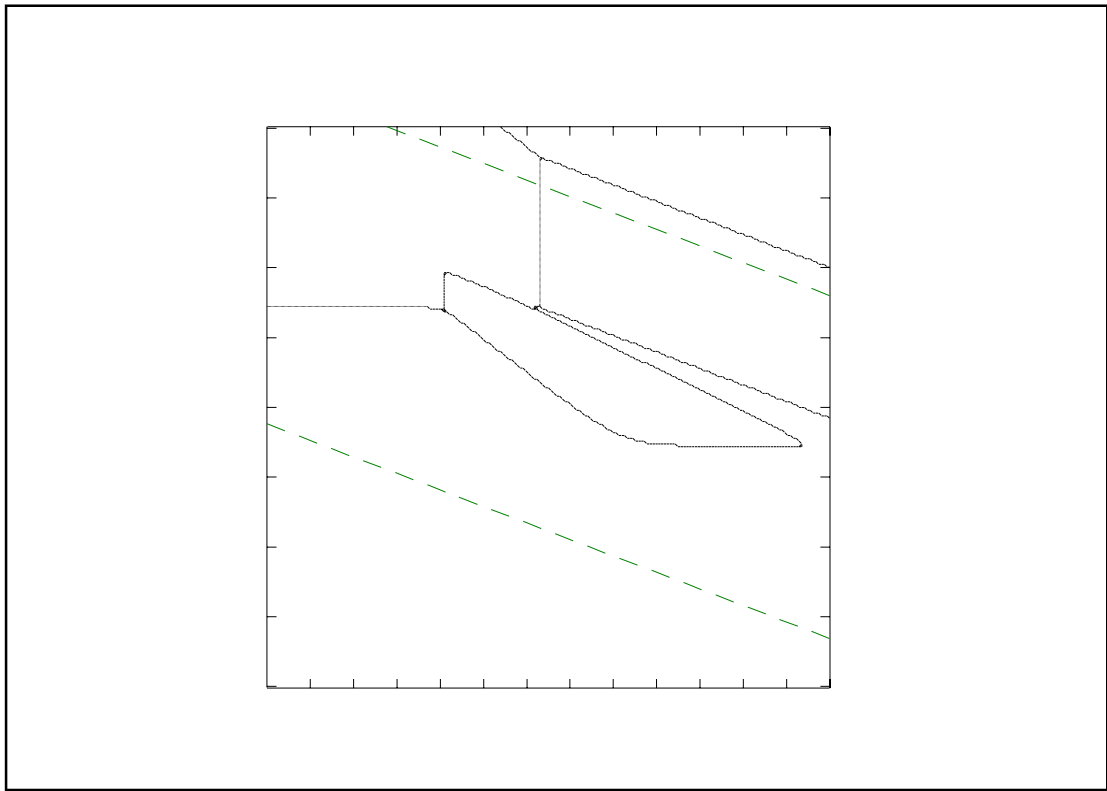


Figura 1. Diagrama tipo Pourbaix del sistema Pd (II). $[Cl^-]=1.00\text{ M}$ $[Pd^{2+}=0.001\text{ M}]$ $[NH_3=1\text{ M}]$

3.2. Estudio Voltamperométrico.

En la Figura 2 se muestra un voltamperograma cíclico obtenido a partir del sistema $0.001\text{ M PdCl}_2 + 1\text{ M NH}_4\text{Cl}$ sobre ultramicroelectrodos de Paladio de distintos diámetros críticos. Nótese que el Voltamperograma registrado sobre el UME de Pd de $10\ \mu\text{m}$ presenta una mayor densidad de corriente a diferencia de los UME de Pd $30\ \mu\text{m}$ y $50\ \mu\text{m}$. Esto se debe a que la difusión radial aumenta a medida que el tamaño del UME disminuya. Esto resulta que la densidad de corriente registrada en este UME de $10\ \mu\text{m}$ está asociada con una mayor difusión radial en comparación con los otros electrodos.

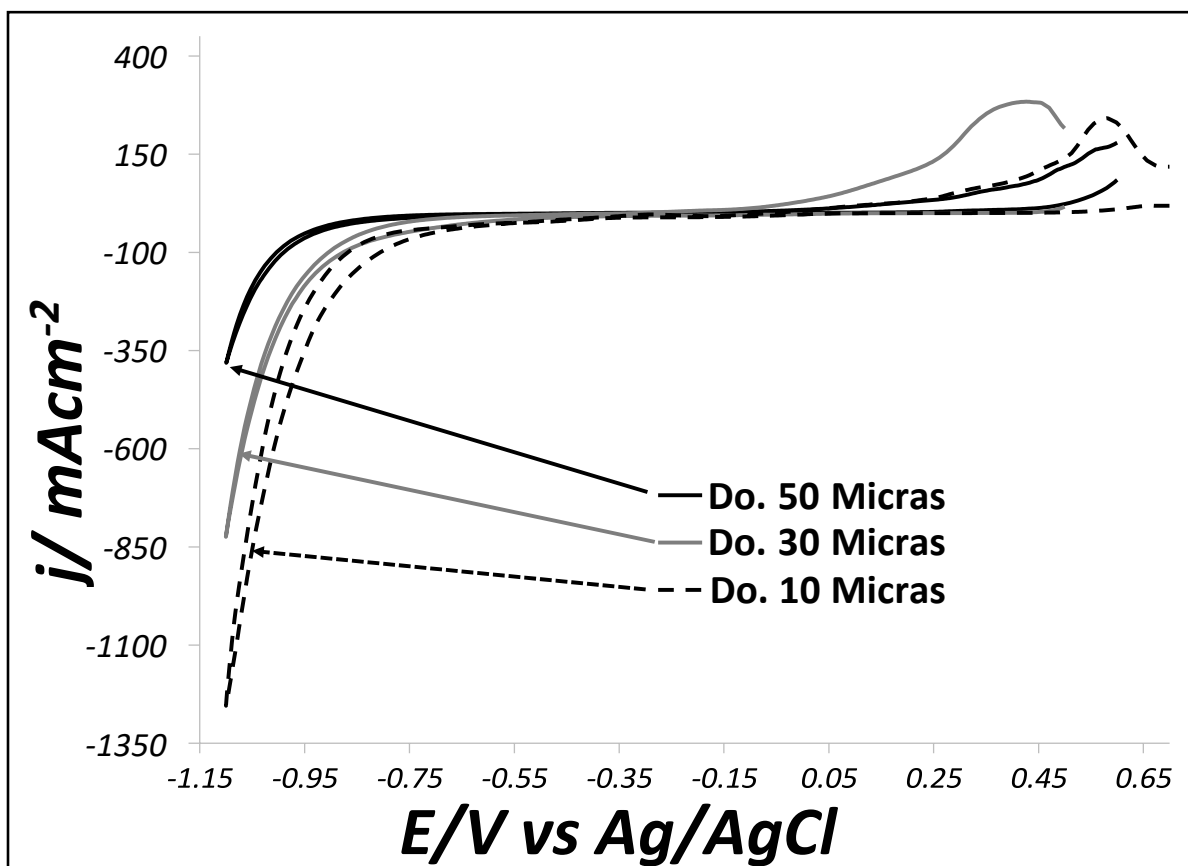


Figura 2. Voltamperogramas cíclicos obtenidos a partir del sistema 0.001 M PdCl₂ + 1 M NH₄Cl a una velocidad de 10 mV s⁻¹ sobre ultramicroelectrodos de distinto diámetro.

En la Figura 3a y 3b se muestran un conjunto de Voltamperogramas obtenidos a partir del sistema UME Pd 50 μm a diferentes velocidades de barrido. Se puede apreciar que hay un decremento en el valor de la densidad de corriente conforme disminuye la velocidad de barrido, esto sugiere que se tiene una reacción rápida, lo que causa que se favorezca la transferencia de electrones a altas velocidades de barrido. En la figura 3c se muestra una comparativa entre el Voltamperograma que solo presenta el electrolito soporte, así como el que contiene la solución con Paladio. Nótese que, en la solución con Paladio, debido a su naturaleza electroquímica esta presenta procesos de reducción y oxidación a diferencia del electrolito soporte donde no se aprecia ningún proceso electroquímico. Durante el barrido directo es posible observar la formación de un pico A (Figura 3d). Resultados similares fueron encontrados para los voltamperogramas cíclicos registrados con los UME's de Pd de 30 y 10 μm de diámetro. Ver Figuras 4a, b, y d.

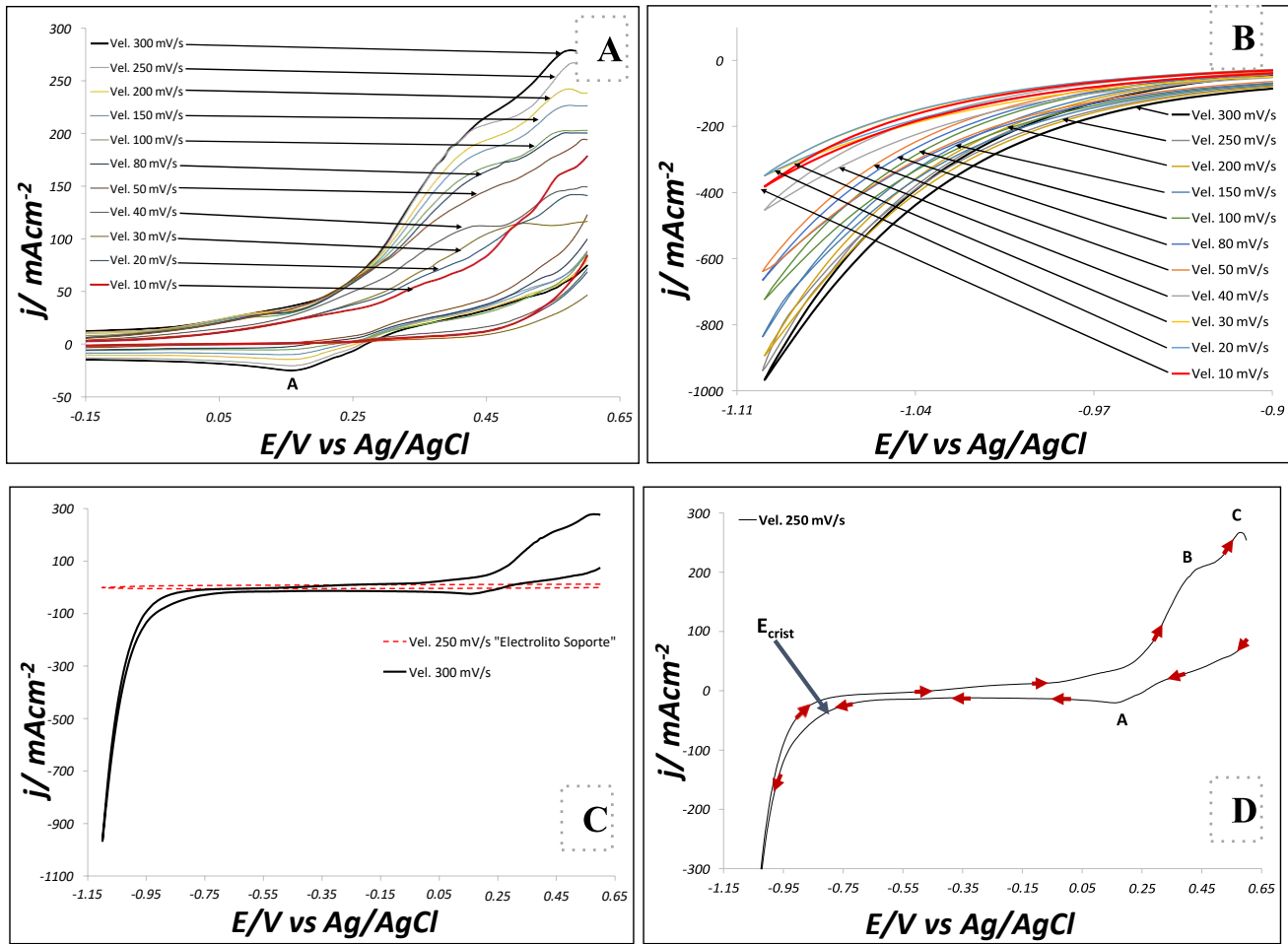


Figura 3. Voltamperogramas obtenidos a partir del sistema UME Pd Do, 50 μm / 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido indicadas en las figuras.

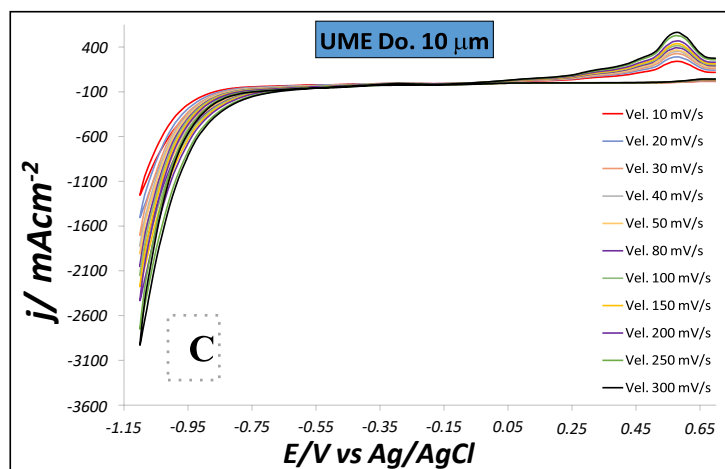
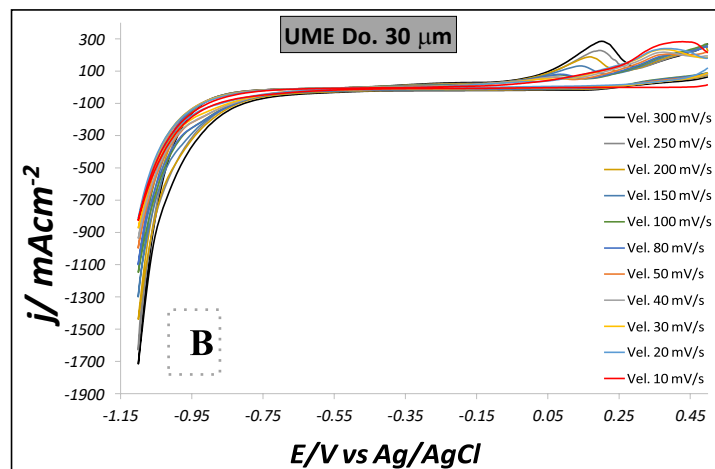
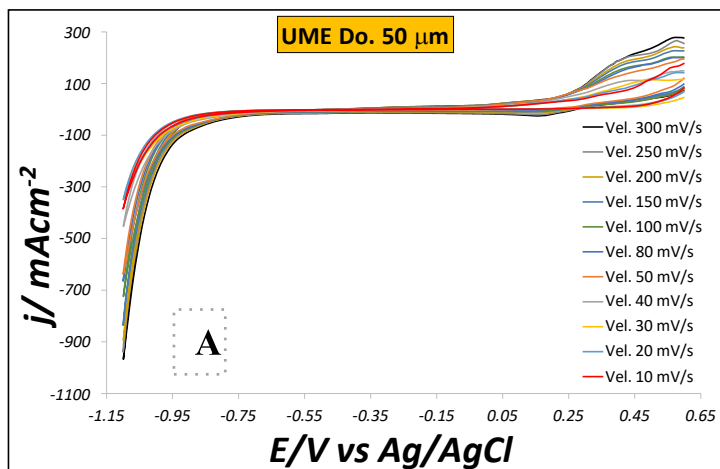


Figura 4. Voltamperogramas obtenidos a partir de distintos diámetros críticos UME Pd Do. 50, 30 y 10 μm / 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl a diferentes velocidades de barrido indicadas en las figuras.

3.3. Análisis cinético del proceso de nucleación y crecimiento 3D.

3.3.1. Estudio cronoamperométrico.

Es a través de los mecanismos de crecimiento y nucleación que se produce la formación de fases en la superficie del electrodo. Los transitorios o cronoamperogramas de densidad de corriente proporcionan información valiosa acerca de la cinética de la electrodeposición. Es por ello que con la intención de analizar el comportamiento cinético del sistema UME Pd Do. 50, 30, 10 μm / 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl , se aplicó un pulso de potencial durante un tiempo t (s), a cada sistema suficiente para provocar el proceso de nucleación y crecimiento del Pd. Así mismo

se efectuó un estudio cronoamperométrico a diferentes potenciales que permiten estudiar la variación de la corriente contra el tiempo. En la figura 5a, 5b y 5c se esquematizan los distintos transitorios a diferentes potenciales obtenidos a partir de los diámetros críticos previamente mencionados, en el que se aprecia un decaimiento de la densidad de corriente exponencial. Es interesante notar que estos transitorios exhiben las características típicas de un proceso de nucleación y crecimiento 3D capa por capa así como una difusión planar. Con la intención de verificar si efectivamente se estaba teniendo el proceso de reducción en los potenciales aplicados al sistema, se compararon los transitorios con aquellos obtenidos en el electrolito soporte. En la Figura 6, se muestra una de estas comparaciones, la diferencia de corriente sugiere que la misma se debe al proceso de reducción de Pd^{2+} en el medio.

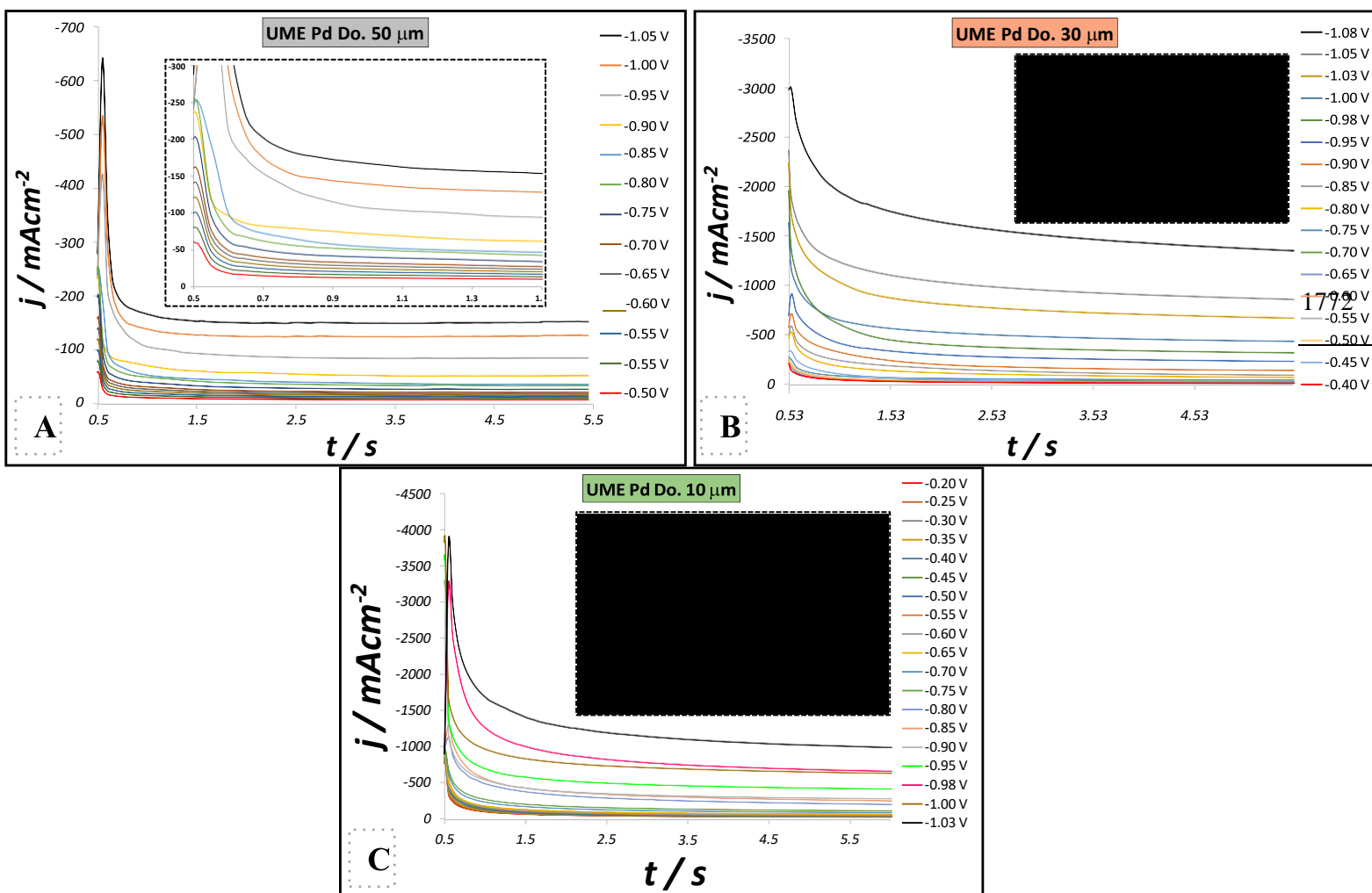


Figura 5. Transitorios obtenidos a partir de distintos diámetros críticos UME Pd Do. 50, 30 y 10 μm 0.001 M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl a diferentes potenciales.

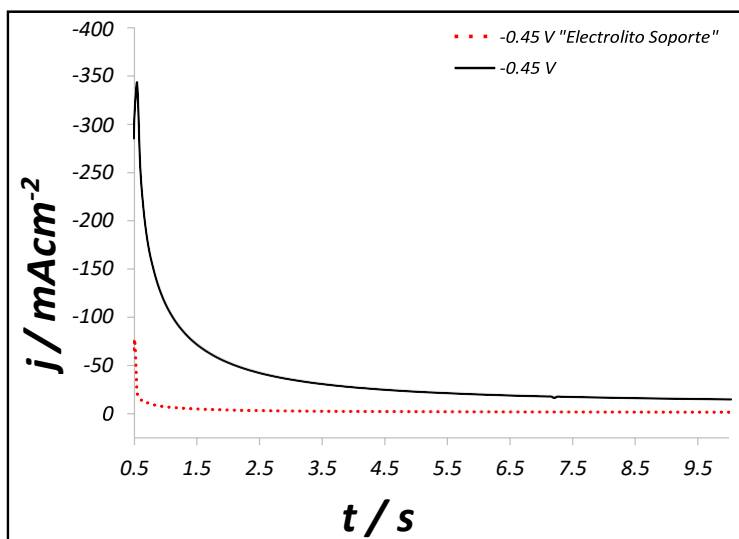


Figura 6. Comparativa electrolito soporte vs solución con Paladio del sistema UME Pd Do. 30 μm /0.001M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl a diferentes potenciales. Mismos resultados fueron encontrados en lo demas UMEs.

Tal y como se visualizó en los transitorios, se obtuvieron un conjunto de transitorios registrados a distintos potenciales mediante la técnica de cronoamperometría. La Figura 7 muestra una comparación de los transitorios obtenidos a -0.50 V sobre los ultramicroelectrodos de Pd con los diámetros críticos de 50, 30 y 10 μm . Nótese que en todos los casos no se observó la formación de un máximo, sin embargo se mantiene constante el valor de la corriente, por lo que puede estar asociado a un proceso de nucleación y crecimiento 3D sobre la superficie del electrodo.

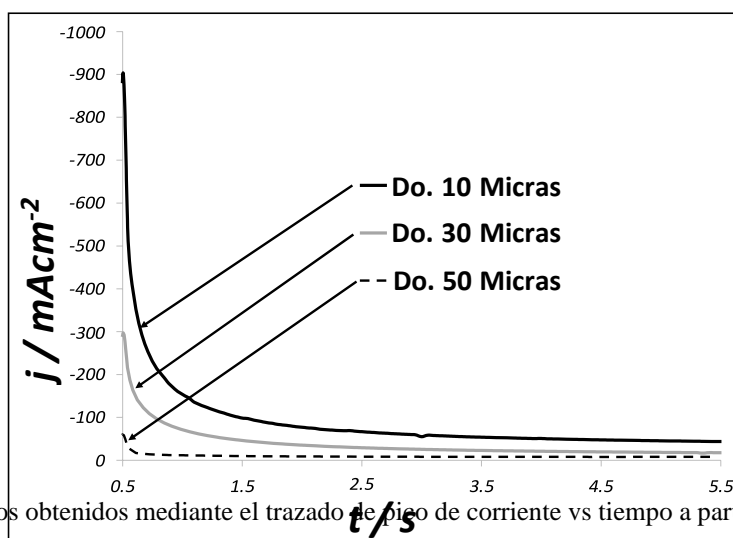


Figura 7. Transitorios obtenidos mediante el trazado de pico de corriente vs tiempo a partir del sistema 0.001M PdCl_2 + 1 M NH_4Cl utilizando UMEs Pd de distintos diámetros.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha presentado un estudio electroquímico sobre la electrodeposición de Paladio sobre ultramicroelectrodos con distintos diámetros críticos como lo son de 50, 30 y 10 μm a partir de una solución acuosa que contiene $0.001\text{M PdCl}_2 + 1\text{ M NH}_4\text{Cl}$, mediante estudios voltamperométricos y potenciostáticos. El estudio voltamperométrico nos indica que el proceso de electrodeposición de Pd está controlado por difusión, a su vez tanto los picos observados dentro de la región catódica y anódica fueron asociados a la electrodeposición y disolución del metal. Además, los transitorios experimentales de densidad de corriente indican la existencia de un proceso de formación de núcleos del tipo 3D sobre la superficie del UME.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al proyecto CONACYT CB-2015 257823 Síntesis de nano y mesoestructuras magnéticas, puras y mixtas, a base Co, Pd y Fe por medio de deposición Electroquímica Localizada y su caracterización, utilizando Microscopia Electroquímica de Barrido, y de Fuerza Atómica y Magnética y a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por los apoyos otorgados para la realización del presente trabajo.

1774

6. REFERENCIAS

- [1] C. Burda, X. Chen, R. Narayanan, M.A. El-Sayed, *Chem. Rev.* **105**, 1025 (2005).
- [2] Izaki, M. *Modern Electroplating*, **5**, 309–326 (2011).
- [3] C. Bianchini and P. K. Shen. *Chem. Rev.* **4183**, 109 (2009)
- [4] X. W. Yu, P. G. Pickup, and J. Power. *Journal of Power Sources*. **182**, 124 (2008)
- [5] S. A. Miscoria, G. D. Barrera, and G. A. Rivas. *Electroanalysis*, **14**, 981 (2002)
- [6] M. Rajkumar, C. P. Hong, and S. M. Chen. *Int. J. Electrochem. Sci.* **8**, 5262-5274 (2013)
- [7] G. A. Somorjai *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis* (1994). (Wiley, New York) pp. 1–18. 2016, noviembre 25.
- [8] J. A. Rodriguez. *Surf. Sci. Rep.* **24**, 223 (1996)
- [9] Grochala, Wojciech; Peter P. Edwards,., *Chemical Reviews* **104**. 1283–1316 (2004)
- [10] Laughlin R. (1981). *Physical Review–B*, 23 (10), 5632–5633. 43

- [11] K.J. Bryden, J.Y. Ying, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 3339. (1998)
- [12] Liu, Hengjun, Feng Wang, Yongbin Zhao, Jingjun Liu, Ki Chul Park, *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1**, 15-18. (2009)
- [13] Heinze, J. *Chem. In.* **2**, 170-171. (1991)

EVALUACION DEL COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DE LA ALEACION AZ31 EN SBF PARA EL DESARROLLO DE IMPLANTES BIOABSORBIBLES

Y. L. Martínez Galván¹, L. R. Dzib Pérez¹, J. D. Heano Penenrey², C. A. Poblano Salas², J. A. González Sánchez¹, A. L. Giraldo Betancur^{3*}

¹Centre for Corrosion Research, Autonomous University of Campeche, Av. Héroe de Nacozari 480, C.P. 24070, Campeche, Cam. México

²CIATEQ-Unidad Querétaro, Av. Mantiales 23A, Parque Industrial Bernardo Quintana, El Marqués, C.P. 76246, Querétaro, Qro., México

³CINVESTAV. Libramiento Norponiente #2000, Fracc. Real de Juriquilla. C.P. 76230 Santiago de Querétaro, Qro. México
E-mail: al053704@uacam.mx

RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo evaluar el efecto de los recubrimientos de vidrio bioactivo en la corrosión y degradación de implantes bioabsorbibles en un fluido corporal simulado a 37°C. Se investigó el fenómeno de dos diferentes arquitecturas de recubrimiento y el implante de metal base (aleación de Mg AZ31). Para este trabajo se realizaron pruebas electroquímicas de espectroscopía de impedancia electroquímica y ruido electroquímico. Se observó que la aleación AZ31 sin recubrimiento presentó alta velocidad de corrosión durante las tres primeras horas de exposición (g/día) y una pérdida de material considerable durante la inmersión continua por tres días (g/día). La evaluación de la aleación con recubrimiento de vidrio bioactivo por 15 días presentó una acelerada corrosión en las primeras 3 horas de inmersión para después presentar una pérdida de masa menor.

1776

Palabras Clave: Magnesio, implantes bioabsorbibles, Corrosión

1. INTRODUCCIÓN

El uso de materiales que se degradan en el entorno fisiológico elimina la necesidad de una segunda cirugía para remover el implante, lo cual es un gran beneficio en términos de reducción de morbilidad asociada a una intervención quirúrgica y a su vez una disminución de gastos en salud. Sin embargo, a pesar de biocompatibilidad de las aleaciones de Mg con el cuerpo humano, la alta velocidad de corrosión que presentan en medios fisiológicos provoca efectos negativos como la pérdida de integridad mecánica antes que el hueso haya sanado, así como la generación de hidrógeno molecular que puede dar lugar a abultamientos y necrosis del tejido circundante. En la presente investigación se utiliza un recubrimiento de vidrio bioactivo para reducir la velocidad de corrosión de una aleación AZ31, además de promover la regeneración de tejido óseo, con el objetivo de estudiar el proceso de disolución de la aleación para que pueda ser usada como implante no permanente

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Caracterización Electroquímica

Para este trabajo se utilizaron muestras de $0.5 \times 0.5 \times 0.6 \text{ mm}^3$ extraídas de una barra cilíndrica de 1 pulgada de diámetro de aleación de Mg, la AZ31, la cual presenta una composición nominal de, 3% wt. Al, 1 % wt Zn, 0.2 % wt Mn y el balance Mg.

Las muestras de AZ31 con y sin recubrimiento fueron embebidas en resina epoxi, en cada probeta se colocaron dos muestras con las mismas características de composición y tamaño esto con la finalidad de poder realizar las pruebas de ruido electroquímico de forma correcta. Antes de verter la resina sobre las muestras se colocó un cable conductor en la parte trasera de la muestra con pintura de plata la cual es un material conductor (fig. 2.1), esto para poder hacer las mediciones en el potencióstato.

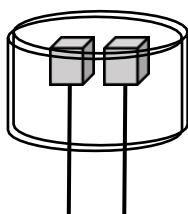


Figura 1. Configuración de probeta utilizada para para realizar pruebas electroquímicas

2.2 Sistema Electroquímico

Se instaló una bomba peristáltica a la celda, esto con la finalidad de que en la celda tuviera un flujo para tener una referencia del comportamiento que tendrá el material en el cuerpo humano. Después de varios experimentos la velocidad de flujo será de 214 ml/min. La recirculación de la solución para este experimento fue el siguiente, primeramente, la bomba extrae la solución del baño maría para poder llenar la celda electroquímica, una vez que la celda tuviera el volumen deseado a esta se le instaló una manguera que permitiera la salida del fluido hacia el vaso de precipitado que contiene la solución a baño maría y así sucesivamente. La figura 2.3 muestra el arreglo experimental de la celda electroquímica y el sistema de recirculación del SBF

1778

2.3 Mediciones de Ruido electroquímico durante la exposición a potencial de circuito abierto de las muestras

El ruido electroquímico se basa en la medición de la variación aleatoria con el tiempo, de los parámetros que influyen en un proceso de corrosión, como lo son el potencial de electrodo y la densidad de corriente. Estos parámetros varían de forma aleatoria con el tiempo, por lo cual esta variación se le conoce como ruido. En la celda electroquímica se utilizaron dos electrodos de trabajo idénticos, uno como electrodo de trabajo y otro como electrodo auxiliar y electrodo de referencia empleado fue el de calomel saturado. El número de puntos muestreados fue de 2100 puntos a una velocidad de 2 puntos/s.

2.4 Mediciones de Espectroscopía de impedancia electroquímica

La impedancia electroquímica se basa en la perturbación del electrodo con una señal alterna de pequeña magnitud permitiendo realizar medidas en el equilibrio o estado estacionario. En los experimentos de impedancia se utilizó un intervalo de frecuencia de 10 kHz a 50 mHz con una amplitud de potencial de 20 mV.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Analisis microestructural

La microestructura que se observa en la figura 3.1 corresponde a la sección longitudinal de la muestra, en la que es evidente las líneas y dirección de la deformación plástica resultado del conformado termo-mecánico de la barra. Se ha reportado que la deformación plástica provoca aún en aleaciones muy dúctiles como las de Mg, esfuerzos residuales y una mayor velocidad de corrosión para tiempos largos de inmersión. La deformación plástica induce la acumulación de energía que, en muchos casos hace a los límites de grano sitios de mayor energía y actividad electroquímica (Jie et al.,2019). El proceso de recrystalización durante el tratamiento térmico de homogenización, aplicado después de la deformación plástica, induce la formación de granos muy pequeños comparados con los del material antes del tratamiento. Entre menor tamaño de grano, mayor rapidez de corrosión.

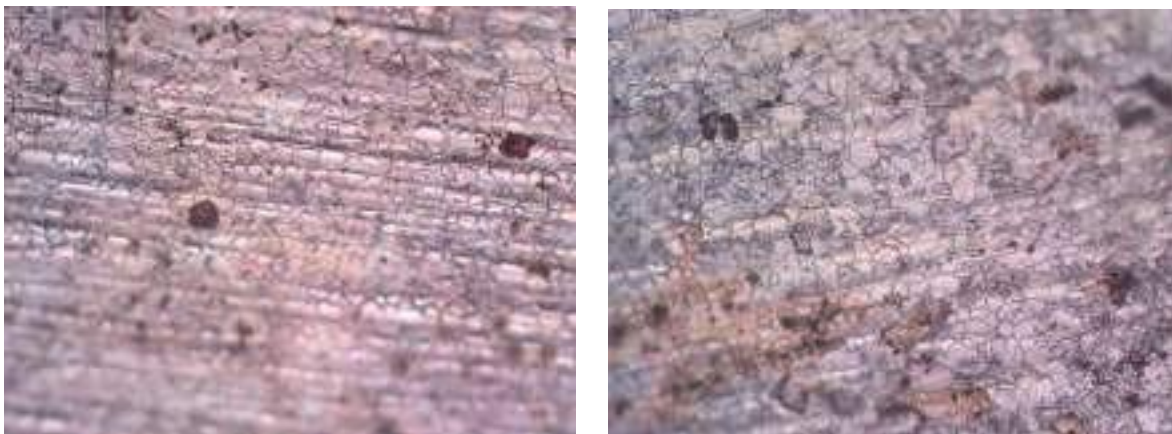


Figura 2. Micrografía de la sección longitudinal de la aleación de Mg AZ31.

Por otro lado, la figura 3.2 muestra la microestructura de la sección transversal de la muestra en la que se observan granos equiaxiados de tamaño de grano promedio de 28 μm

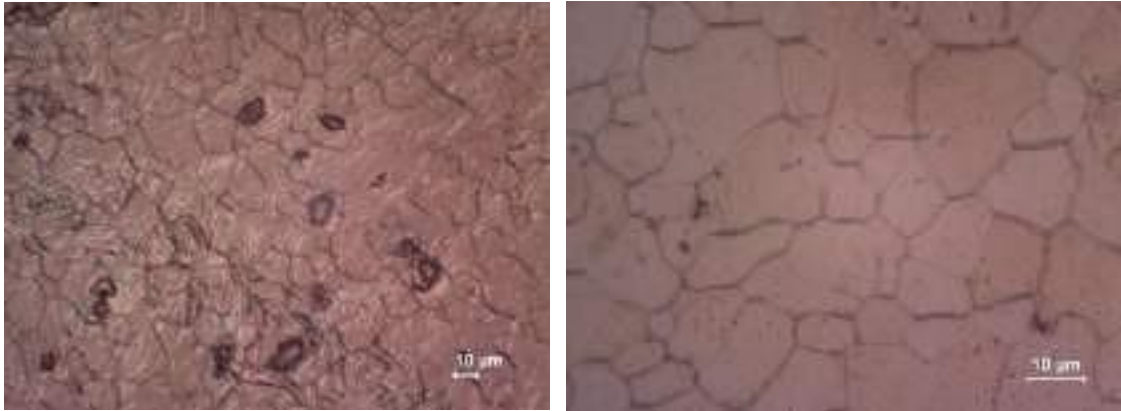


Figura Error! No text of specified style in document.. Micrografía de la sección transversal de la aleación de Mg AZ31.

A través de la microscopía óptica no fue posible identificar la presencia de fases secundarias como la fase β ($\text{Mg}_{17}\text{Al}_{12}$), MgZn , se ha reportado la presencia de estas fases en aleaciones AZ31 (Song et al., 2012; Lu et al., 2014).

En este proyecto de investigación no se aplicó tratamiento térmico de homogeneización para disminuir esfuerzos residuales causados por la deformación plástica. Como se verá más adelante en la sección de resultados, no se presentó gran diferencia en la rapidez de corrosión entre la sección longitudinal y transversal de las muestras, por lo tanto, no se estudió esa variable metalúrgica.

Es importante hacer notar que la microscopía electrónica de barrido permitió observar la formación de maclas y líneas de deformación intragranulares como se observa en las imágenes de la figura 3.3.

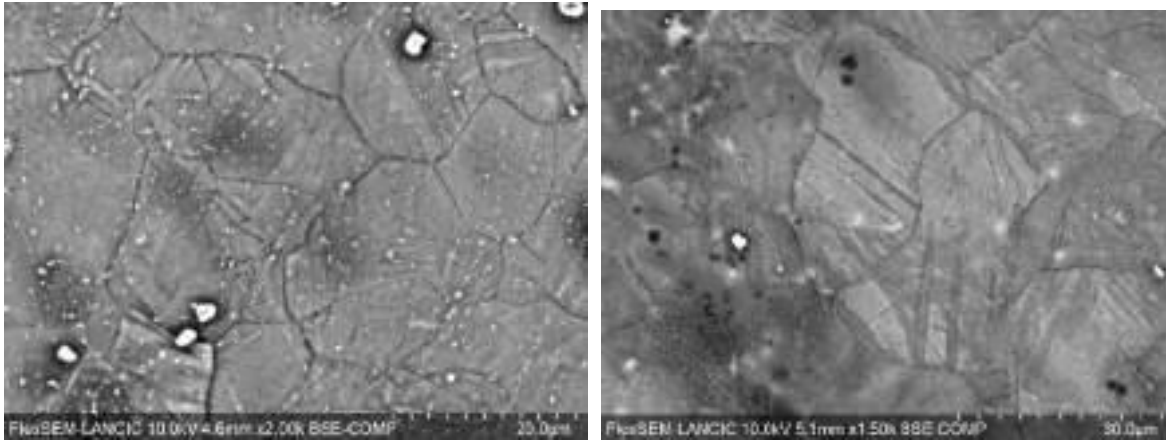


Figura 4. Imagen de SEM de la aleación AZ31.

3.2 Ruido electroquímico

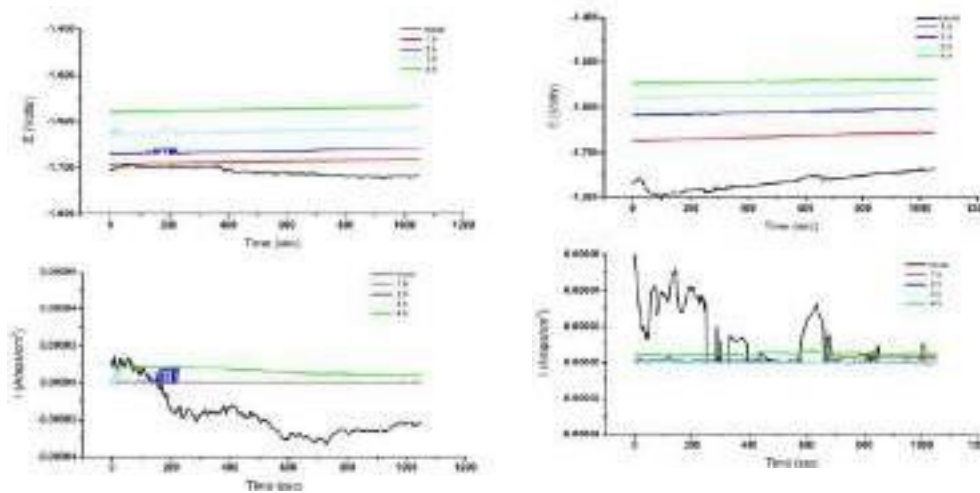


Figura 5. Resultados de ruido electroquímico de la aleación AZ31 en SBF.

Los valores de índice de localización se determinó con los valores de desviación estándar y media tanto para valores de corriente y potencial los cuales fueron obtenidos mediante del programación Origin versión 07, con la evacuación se determinó el rsm y con la ecuación se obtuvo la varianza, obtenidos estos valores se sustituyeron en la ecuación

$$rsm = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{t=1}^n xi^2} \quad (1)$$

$$\sigma = \sqrt{S^2} \quad (2)$$

$$IL = \frac{\sigma}{I_{rms}} \quad (3)$$

Tabla 1. Valores de índice de localización para determinar el tipo de corrosión

Tipos de corrosión	Valor de IL	
	Mínimo	Máximo
Uniforme	0.001	0.01
Mixta	0.01	0.1
localizada	0.1	1.0

Tabla 1. Valores de índice de localización para la aleación AZ31 y los recubrimientos C1 Y C1E sobre la aleación de Mg AZ31

Índice de localización					
Paralela	Transversal	C1	C1E	C1	C1E
0.10	0.30	0.16	0.10	0.13	0.92
0.52	0.16	0.40	0.32	0.21	0.99
0.81	0.71	0.27	0.47	0.15	0.61
1.06	8.71	0.44	0.68	0.28	0.41
3.58	0.43	0.40	0.44	0.48	1.10
0.27	0.43	0.13	1.00	0.09	0.65
0.23	1.41	0.18	0.67	0.42	0.80
0.20	8.53	0.22	0.92		

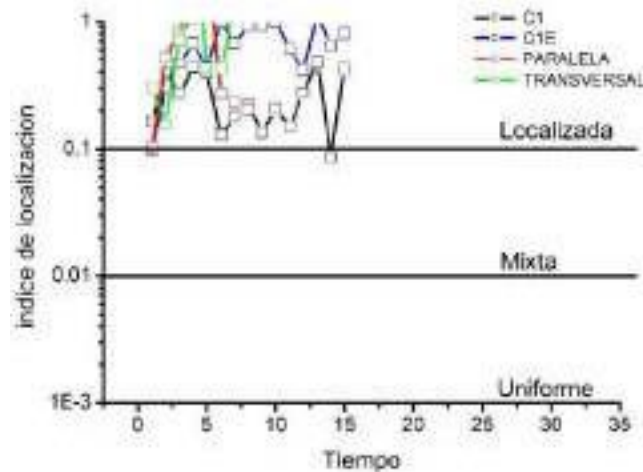


Figura 6. índice de localización para la aleación AZ31 y aleación con vidrio bioactivo.

3.3 Impedancia electroquímica

La técnica EIS nos permitió determinar el comportamiento de la aleación de Mg aAZ31 y el comportamiento de dos diferentes vidrios bioactivos sobre la aleación de Mg AZ31. Las siguientes figuras muestran los espectros de impedancia de la aleación con y sin recubrimiento que fueron expuestas en SBF a 37° C durante 3 días y 15 días respectivamente.

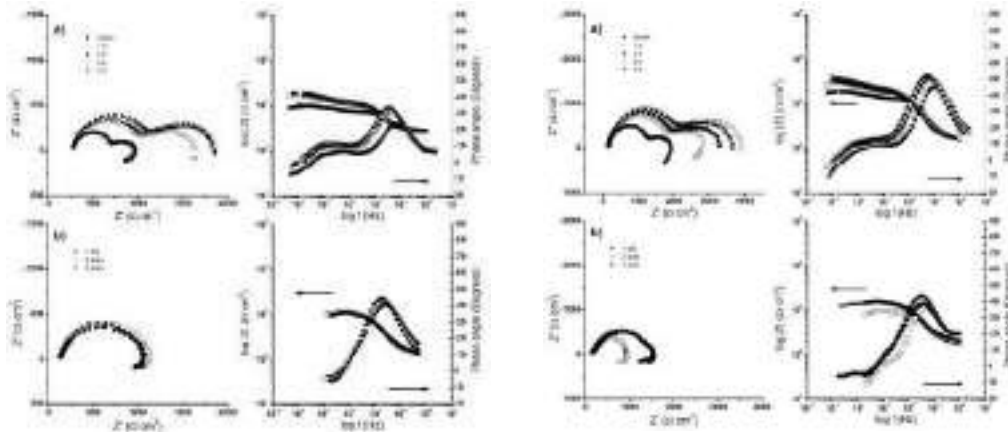


Figura 7. Diagramas de Nyquist del área transversal y paralela del Mg AZ31 expuesto en solución fisiológica simulada con 37 °C con un tiempo de a) 0,1,2,3 y 4 h b) 1,2 Y 3 días.

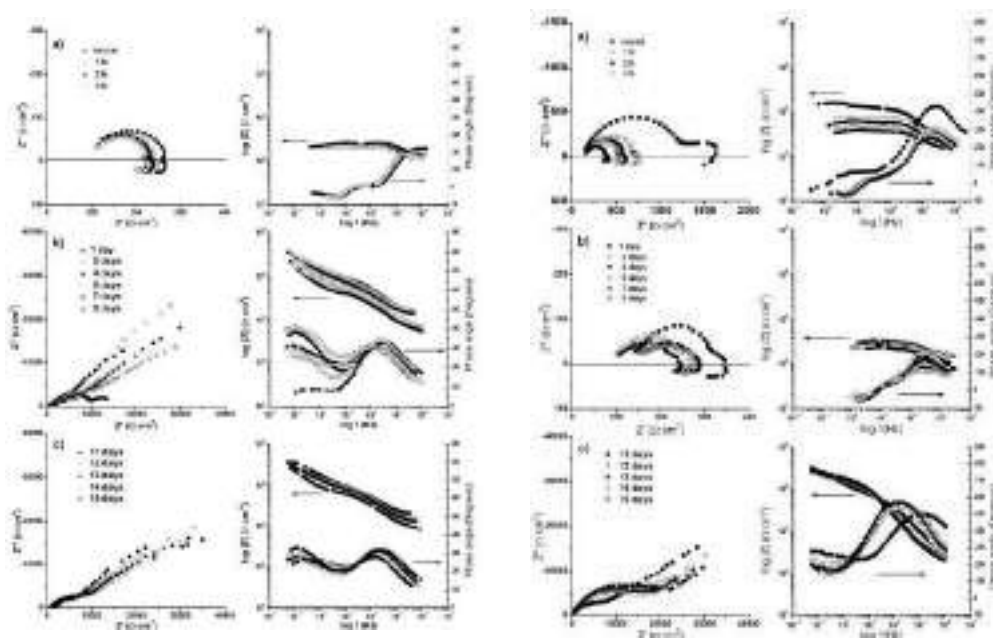


Figura 8. Diagramas de Nyquist del Mg AZ31 con vidrio bioactivo C1 y C1E expuesto en solución fisiológica simulada con 37 °C con un tiempo de 15 días.

De los diagramas de Nyquist observados en las figuras 3.4 y 3.5, se puede distinguir un primer semicírculo, a altas frecuencias contiene información sobre el recubrimiento, mientras que a bajas frecuencias podríamos estar hablando de un segundo proceso que puede estar asociado a las reacciones de transferencia de carga., lo que implicaría que para estas condiciones se forman 2 constantes de tiempo, la primera asociada a la formación de un recubrimiento en la superficie del metal, y la segundo a los procesos de corrosión (proceso de transferencia de carga).

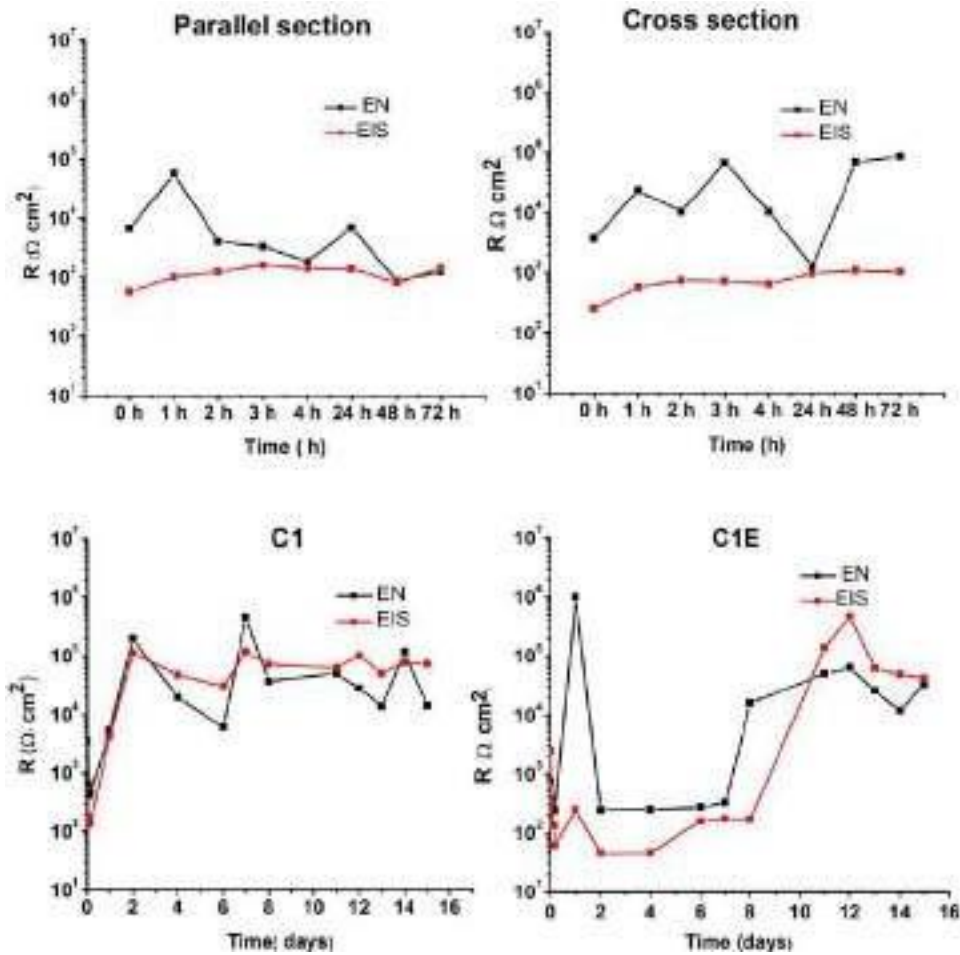


Figura 9. Valores de R para el Mg AZ31 y los recubrimientos C1 y C1E.

La grafica 3.5 representan la resistencia de los materiales con y sin recubrimiento se muestra la R_p y R_n obtenidas mediante ruido e impedancia esto para comprobar que los datos sean correctos ya que aunque no son exactos llevan una misma secuencia lo cual nos indica

que el comportamiento del material es correcto para ambas. Para la aleación AZ31 podemos observar valores entre 10.4 y 10.3 y la resistencia muestra un ligero incremento en la resistencia lo cual se puede deber a la formación de capas de óxido sobre la superficie.

Los valores de R para el material con el recubrimiento se mantiene entre 10.2 y 10.6, la R varía para los dos recubrimientos sin embargo para C1 hay un incremento después del tercer día y se mantiene ligeramente constante en comparación con el C1E ya que durante las primeras horas disminuye posteriormente se ve un ligero incremento y al segundo día la resistencia se mantiene en valores bajos y es hasta el día 8 que empieza a incrementar la resistencia a la penetración del electrolito. Estos datos nos indican que el C1 tuvo una mejor protección del material que el C1E. y si comparamos los datos del material base con los recubrimientos se puede observar que el recubrimiento cumple su función al incrementar la resistencia a la penetración del electrolito, haciendo que la degradación del material sea más lenta.

4. CONCLUSIONES

1. La diferencia en la tasa de corrosión entre la sección paralela y transversal de las muestras fue mínima.
2. De acuerdo con los diagramas de Nyquist, el recubrimiento C1 presentó una mayor resistencia a la corrosión a partir del segundo día de exposición en SBF.
3. La aleación AZ31 sin y con vidrio bioactivo presentó corrosión localizada mostrando valores de índice de localización entre 0,1 y 1 calculados por pruebas de ruido electroquímico y verificados por análisis de superficie al final de cada prueba

1785

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos al centro de investigación en corrosión por permitirnos llevar a cabo las pruebas necesarias para este trabajo así como al programa CONACYT por su apoyo.

6. REFERENCIAS

- [1] Hort, N., et al., "Magnesium alloys as implant materials –Principles of propertydesign for Mg–RE alloys", *Acta Biomater.* 6, p. 1714, 2010.
- [2] Xin, Y., et al. "In vitro studies of biomedical magnesium alloys in a simulated physiological environment: A review", *Acta biomate.* 7, p.1452, 2011.
- [3] Speich, M., et al. *Clin Chem* . "Reference values for ionized, complexed, and protein-bound plasma magnesium in men and women" 27, p. 246, 1981.
- [4] Carboneras, M., et al. "Biodegradation kinetics of modified magnesium-based materials in cell culture medium", *Corros. Sci.* 53, p.1433, 2011
- [5] J. Levesque, D.Dube, M.Fiset, D. Mantovani, *Adv. Mater. Process*, (2004).

ANÁLISIS DE DEFECTOS DE CORROSIÓN EN LA SUPERFICIE INTERNA DE TUBERÍAS SOLDADAS

O. Bilyy¹, J.G. Rosado Carrasco², L. Dzib Perez¹, G. Domínguez Rodríguez¹

¹Centro de Investigación en Corrosión, Universidad Autónoma de Campeche, Col. Buenavista, Campeche, Camp, México, C.P. 24039.

²Centro de investigación e innovación tecnológica del Instituto politécnico nacional, CIITEC-IPN, Cerrada de Cecati s/n, Santa Catarina, Azcapotzalco, 02250 Azcapotzalco, CDMX
E-mail: orebilyy@uacam.mx

RESUMEN

Los daños mecanoquímicos y corrosivos localizados en tuberías de ingeniería termica presentan una influencia esencialmente en el tiempo de explotación y vida remanente de los mismos. Por lo que es importante contar con la posibilidad de predecir el tiempo de falla de dichos objetos. Para contar esta posibilidad es necesario estimar analíticamente los cambios en el tiempo de los parámetros en los materiales investigados. En este trabajo se propone la correlaciones analíticas para determinar la densidad de corriente de corrosión desde la superficie interior de tuberías disímiles soldadas. Dichas correlaciones se obtuvieron mediante el método de equilibrio de polaridades. Estas correlaciones se utilizaron para el modelado de relaciones del parámetro base: densidad de corriente de corrosión en la superficie interna de las uniones soldadas de tuberías. Este modelo se realizó sobre la base de una investigación experimental que se llevó a cabo en el especímenes estraidos de objetos reales. Es necesario señalar que para la investigación se sustrajeron objetos con diferente tiempo de explotación: material en condiciones de entrega y con tiempo de uso. Los resultados obtenidos se pueden utilizar en el futuro para investigar la cinética del crecimiento del daño corrosivo localizado en dichos objetos.

Palabras Clave: tubos disímiles soldados, uniones soldadas, densidad de corriente de corrosión, daños mecanoquímicos y corrosivos, modelo numérico-analítico.

1. INTRODUCCIÓN

Como es bien sabido, los daños corrosivos, mecánicos y corrosivos localizados en las tuberías de energía térmica afectan significativamente su vida residual en condiciones de operación. En este momento, hasta el 70% de las averías, y como resultado de los tiempos de inactividad de los equipos de energía térmica, se producen debido al inicio y desarrollo de la destrucción de defectos localizadas impredecibles de corrosión mecánica y corrosión [1]. La salida de los sobrecalentadores es particularmente aguda. En este sentido, cobra importancia la posibilidad de predecir el plazo de falla de tales objetos. Para la posibilidad de tal predicción, es necesario evaluar el daño por corrosión de los objetos en estudio causado por las corrientes de corrosión en la superficie interna de las uniones soldadas tubulares [2].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El objeto de estudio fueron las uniones de tubería soldadas (Fig. 1) hechas de aceros 12X1MF (acero de baja aleación de la clase perlítica) y 12X18H10T (acero inoxidable de la clase austenítica). La soldadura se llevó a cabo con una costura de doble anillo. La composición química de los materiales base y de soldadura se presenta en la Tabla 1. Las conexiones fueron estudiadas tanto en el estado de entrega como después de 185 mil horas de su servicio.

1788



Figura 1. Objeto de investigación

Tabla 1. Composición química nominal de los materiales estudiados

%	12X1MF	12X18H10T	IT-10
<i>C</i>	0,08-0,15	hasta 0,12	0,08-0,14
<i>P</i>	0,03	0,035	-
<i>S</i>	0,025	0,02	-
<i>Si</i>	0,17-0,37	< 0,8	0,15-0,5
<i>Mn</i>	0,4-0,7	1-2	1-2,5
<i>Cr</i>	0,9-1,2	17-19	13,5-17
<i>Mo</i>	-	0,25-0,35	4,7-6,7
<i>V</i>	-	0,15-0,3	-
<i>Ni</i>	hasta 0,25	11-13	23,5-26,5
<i>Cu</i>	hasta 0,3	hasta 0,2	-

La unión soldada se consideró como un sistema electroquímico de tres electrodos: acero 12X1MF - material de soldadura - acero 12X18N10T. El punto de referencia para las muestras de

corte de cada uno de los componentes de la unión soldada fueron los datos sobre el cambio de microdureza en la superficie interna de la tubería a lo largo de su fuente (Fig. 2). El tamaño de la superficie examinada de las muestras fue de 10×10 mm, y las muestras cortadas de la costura de soldadura incluyeron el material de soldadura y las zonas de fusión adyacentes de los materiales soldados. Dado que la superficie investigada era la superficie interna de la tubería, que está en contacto con el ambiente de servicio, el refrigerante (agua de alto grado de purificación), las otras superficies se cubrieron con material aislante (Fig. 3).

El agua destilada, que está cerca del entorno operativo, sirvió como ambiente base. Además, se utilizaron soluciones acuosas de NaCl de diferentes concentraciones: 0,03, 0,3 y 1%. Esto se hizo por las siguientes razones. Una solución con una concentración de NaCl de 0,03% simula la situación de desviación del régimen químico del agua del nominal. Se eligieron soluciones con una concentración de NaCl de 0.3 y 1% para comparar con casos anteriores e identificar tendencias generales en los procesos electroquímicos en las superficies de los materiales estudiados, que son difíciles de detectar a bajas concentraciones de impurezas agresivas en el ambiente de trabajo.

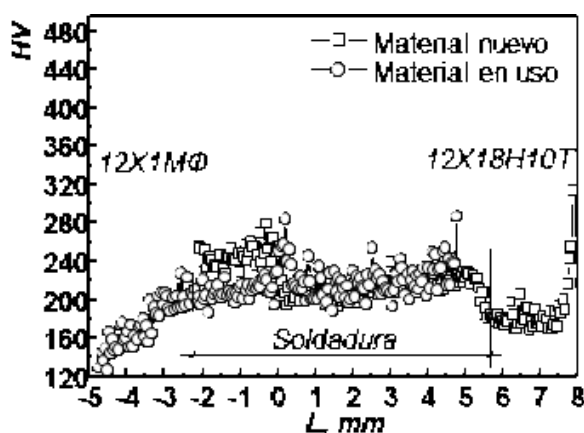


Figura 2. Cambio en la microdureza de los componentes de la unión soldada a lo largo de la superficie interna de la tubería

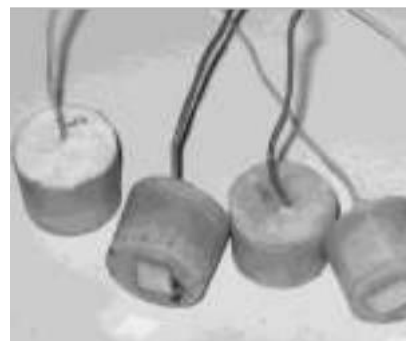


Figura 3. Muestras para investigación electroquímica

Los estudios electroquímicos se realizaron según un esquema estándar de tres electrodos: electrodo de trabajo (la muestra estudiada) - electrodo auxiliar de platino - electrodo de referencia de cloruro de plata. Durante las pruebas se controló la conductividad y el pH del medio, y se mantuvo su temperatura de consigna en las celdas electroquímicas mediante un termostato.

Cabe señalar que la principal diferencia en la metodología de investigación es la separación de los procesos de electrodos en los electrodos de platino de trabajo (muestra) y auxiliares al colocarlos en dos celdas electroquímicas separadas, que están interconectadas por capilares electrolíticos. Esta es una condición necesaria para obtener datos adecuados y correctos sobre las peculiaridades de los procesos anódicos, lo cual es de fundamental importancia, ya que el tema principal de investigación en el trabajo es la corrosión electroquímica de componentes de unión soldada.

Los componentes de la junta soldada se investigaron en el mismo rango de barrido potencial, que fue de -1 V a +1 V con una velocidad de barrido constante igual a 1 mV/s. Con base en los resultados de las pruebas, se construyeron curvas de polarización potenciodinámica, a partir de las cuales, para cada caso investigado, se determinaron las siguientes características básicas: potenciales de corrosión y densidades de corriente de corrosión, resistencias específicas de polarización de reacciones anódicas y catódicas (tabla 2).

Tabla 2. Características electroquímicas básicas de los componentes de unión soldada nueva

El contenido de impurezas	Potencial de corrosión	Corriente de corrosión	Resistencias de polarización, $\Omega \times m^2$	
			Ω_k	Ω_a
C_{NaCl} , %	ϕ_k , V	i_k , A/m ²		
12X1MΦ				
0	-0,368	0,01343	2,94118	2,54453
0,03	-0,451	0,02632	0,94073	0,91743
0,3	-0,433	0,01926	0,43328	0,37994
1	-0,410	0,01969	0,58893	0,54795
Soldadura				
0	-0,157	0,00391	12,52566	37,17182
0,03	-0,371	0,00870	2,61780	2,78552
0,3	-0,363	0,01478	0,55866	0,51282
1	-0,371	0,01710	0,71839	0,67751
12X18H10T				
0	0,043	0,00436	12,96591	23,19325
0,03	-0,330	0,01353	3,67647	3,31126
0,3	-0,371	0,01276	2,33645	2,92398
1	-0,363	0,01667	2,19298	1,97239

Posteriormente, los datos obtenidos se utilizaron en los cálculos del daño por corrosión de estas uniones soldadas en función de la vida útil prevista.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se ha desarrollado un método numérico-analítico para estimar la densidad de corriente de corrosión en la superficie interna de los componentes de uniones soldadas de tuberías heterogéneas en condiciones de un ambiente corrosivo.

La metodología se basa en el esquema del modelo propuesto, que considera esta unión soldada como un sistema electroquímico de tres electrodos: acero 12X1MF - material de la zona soldada - acero 12X18N10T (Fig. 7). Se caracteriza por los potenciales de corrosión ϕ_n y Ω_n las resistencias de polarización específicas de cada uno de los componentes de la conexión, así como por la conductividad eléctrica κ específica del medio y la semianchura adimensional l de la zona soldada con respecto al radio r_0 .

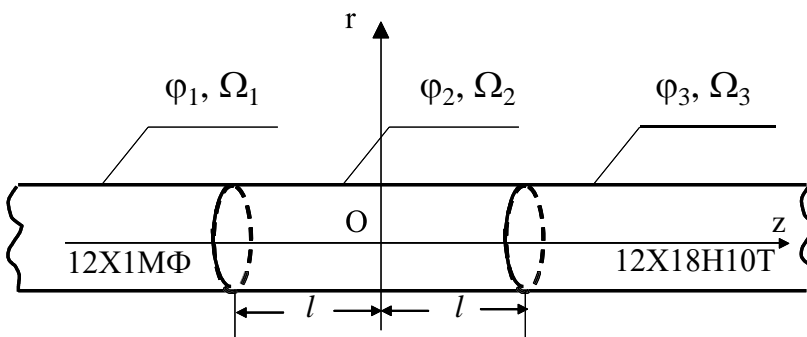


Figura 4. Representación del modelo de la unión soldada de tuberías heterogéneas como un sistema electroquímico de tres electrodos

La determinación analítica de la densidad de las corrientes de corrosión se realizó a través de los potenciales eléctricos del medio $\psi_n(r, Z)$, los cuales fueron descritos por la ecuación de Laplace:

$$\left(\frac{\partial^2}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) \psi_n(r, Z) = 0, \quad n = 1, 2, 3. \tag{1}$$

Aquí, los índices $n = 1, 2, 3$ se refieren a valores en las regiones: $-\infty < Z < -l$, $-l < Z < l$, $l < Z < \infty$.

Al determinar la densidad de corriente $i_n(1, Z)$ de la superficie $r = 1$, $-\infty < Z < \infty$, la corriente del metal hacia el medio se consideró positiva. Su densidad se puede determinar a partir del potencial $\psi_n(r, Z)$ de la siguiente manera.

Considerando que la conductividad eléctrica de los metales es 10^6 - 10^7 veces mayor que la del medio, se puede suponer que el potencial eléctrico de la superficie metálica

$$\psi_m \approx \text{const} = 0. \tag{2}$$

Después,
$$i_n(1, Z) = \frac{-[\psi_n(1, Z) + \phi_n]}{\Omega_n}, \quad n = 1, 2, 3. \tag{3}$$

Se demostró que las funciones $i_1(1, Z)$ y $i_3(1, Z)$ decaen según una ley aproximadamente exponencial. Por lo tanto, el área de acción efectiva de las corrientes de corrosión es limitada y consideramos que la condición (2) y la relación (3) son aceptables en esta área.

Por otro lado, de la ley de Ohm en forma diferencial usando r adimensional, tenemos la siguiente relación:

$$i_n(1, Z) = \frac{\kappa}{r_0} \left. \frac{\partial \psi_n(r, Z)}{\partial r} \right|_{r=1} \tag{4}$$

Al igualar los lados derechos de las ecuaciones (3) y (4), la condición en la superficie $r = 1$ es la siguiente:

$$\left[\psi_n(r, Z) + K_n \frac{\partial \psi_n(r, Z)}{\partial r} \right]_{r=1} = -\phi_n, \quad n = 1, 2, 3, \text{ donde } K_n = \frac{\kappa \Omega_n}{r_0} \tag{5}$$

Los potenciales $\psi_n(r, Z)$ satisfacen las condiciones (5), continuidad $\psi_n(r, Z)$ y $\frac{\partial \psi_n(r, Z)}{\partial z}$ en las secciones transversales $0 \leq r < 1, Z = \pm l$, y condiciones en el infinito

$$\psi_1(r, Z = -\infty) = -\phi_1, \quad \psi_3(r, Z = \infty) = -\phi_3. \tag{6}$$

Al determinar, $\psi_n(r, Z)$ usaremos el método de equalización de polarización, donde, bajo la condición (5), las diferentes condiciones K_n se reemplazan por una sola condición en una constante K . Fue elegido K_2 . Entonces la condición (5) toma la forma:

$$\left[\psi(r, Z) + K_2 \frac{\partial \psi(r, Z)}{\partial r} \right]_{r=1} = \begin{cases} -(\phi_1 + \tilde{\phi}_1), & -\infty < Z < -l, \\ -\phi_2, & -l < Z < l, \\ -(\phi_3 + \tilde{\phi}_3), & l < Z < +\infty. \end{cases} \tag{7}$$

Aquí $\tilde{\phi}_1$ y $\tilde{\phi}_3$ están las correcciones a los potenciales de corrosión ϕ_1 y ϕ_3 :

$$\tilde{\phi}_1 = \frac{K_1 - K_2}{l_1} \int_{-\infty}^{-l} \left. \frac{\partial \psi_1(r, Z)}{\partial r} \right|_{r=1} dZ, \quad \tilde{\phi}_3 = \frac{K_3 - K_2}{l_3} \int_l^{+\infty} \left. \frac{\partial \psi_3(r, Z)}{\partial r} \right|_{r=1} dZ. \tag{8}$$

$\left. \frac{\partial \psi_n(r, Z)}{\partial r} \right|_{r=1}$ el valor promedio en las superficies de corrosión efectiva $n = 1, 3$, en cuya función se toman las partes de la superficie de la tubería adyacentes a la costura, donde se concentra al menos el 90% de la corriente de corrosión de cada una de las tuberías semi-infinitas.

La solución de la ecuación de Laplace $\psi(r, Z)$ para las condiciones (6), (7) y continuidad $\psi(r, Z)$ y $\frac{\partial \psi(r, Z)}{\partial z}$ viene dada $Z = \pm l$ por el método de separación de variables. Sustituyendo $\psi(r, Z)$ en la relación (3) o (4), obtenemos las expresiones finales para las densidades de corriente:

$$i_1(1, Z) = \frac{\kappa}{r_0} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[(\phi_2 - \phi_1 - \tilde{\phi}_1) \exp(\lambda_m l) + (\phi_3 + \tilde{\phi}_3 - \phi_2) \exp(-\lambda_m l)] \exp(\lambda_m Z)}{K_2^2 \lambda_m^2 + 1}; \quad (9)$$

$$i_2(1, Z) = \frac{\kappa}{r_0} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[(\phi_3 + \tilde{\phi}_3 - \phi_2) \exp(\lambda_m Z) + (\phi_1 + \tilde{\phi}_1 - \phi_2) \exp(-\lambda_m Z)] \exp(-\lambda_m l)}{K_2^2 \lambda_m^2 + 1}; \quad (10)$$

$$i_3(1, Z) = \frac{\kappa}{r_0} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{[(\phi_2 - \phi_3 - \tilde{\phi}_3) \exp(\lambda_m l) + (\phi_1 + \tilde{\phi}_1 - \phi_2) \exp(-\lambda_m l)] \exp(-\lambda_m Z)}{K_2^2 \lambda_m^2 + 1}. \quad (11)$$

donde λ_m las raíces de la ecuación $J_0(\lambda) - K_2 \lambda J_1(\lambda) = 0$; $J_p(\lambda)$ – funciones de Bessel de p-ésimo orden.

Las ecuaciones (9)-(11) formaron la base para los cálculos numéricos de la densidad de corriente de corrosión en la superficie interna de las uniones soldadas de tuberías fabricadas con aceros 12X1MF y 12X18N10T en diferentes condiciones de prueba.

Estimaciones predictivas de la profundidad del daño por corrosión de los componentes de la unión soldada, así como de la longitud de la zona de actividad de corrosión de la unión soldada de tuberías disímiles, en función del período previsto de operación en ambientes de distinta composición.

Esto se hizo sobre la base de los datos recibidos sobre la distribución de las corrientes de corrosión utilizando conceptos como frente de corrosión, profundidad y velocidad. El frente de corrosión es una superficie que limita el volumen de metal sin daño por corrosión del lado del medio ambiente. En nuestro caso, este frente es una superficie cónica con un eje variable Z , porque la densidad de corriente de corrosión en la superficie interna de la tubería depende Z y no depende de la coordenada angular. La profundidad de corrosión (h) es la coordenada normal del punto del frente de corrosión, contada desde la superficie inicial de la aleación. Tenemos una función Z y un tiempo. La tasa de corrosión es una cantidad determinada por igualdad

$$v(Z, t) \approx h(Z, t)/t. \quad (12)$$

En la determinación analítica $v(Z, t)$ se supuso que el contenido relativo de los componentes individuales de la aleación en su superficie es el mismo que en su volumen. Al

mismo tiempo, la contribución de los componentes individuales de la aleación a la corriente total de corrosión electroquímica es proporcional a su contenido relativo en el material.

En base a esto, en el trabajo se obtuvo la siguiente fórmula para la determinación de la velocidad de corrosión (en m/s) en uniones soldadas en función de los parámetros de la aleación:

$$v(Z) = \frac{1}{F \cdot D} \cdot \frac{i(Z)}{\sum_{p=1}^P \frac{d_p \cdot n_p}{A_p}} \quad (13)$$

Aquí p está el número de componente; d_p – su contenido relativo en masa; A_p – la masa del átomo del componente en unidades atómicas; n – valencia metálica; P – número de componentes; D – densidad de la aleación; F – la constante de Faraday.

Dado que en la práctica de la ingeniería se acostumbra a determinar la velocidad de corrosión en mm/año, para este caso, teniendo en cuenta el valor de la constante F , la fórmula (13) toma la forma:

$$v(Z) = \frac{326,8}{D} \cdot \frac{i(Z)}{\sum_{p=1}^P \frac{d_p \cdot n_p}{A_p}} \quad (14)$$

Habiendo descrito, en primera aproximación, el cambio en el tiempo de los parámetros electroquímicos Ω y ϕ de acuerdo a una ley lineal y usando las relaciones (9)-(11) y (14), cálculos de la profundidad del daño por corrosión h de los componentes de las conexiones estudiadas se llevaron a cabo en función de la composición del medio ambiente y el período especificado de operación.

Un ejemplo típico de tal cálculo, realizado para la vida útil de una junta en ambientes de diferente composición (Fig. 5), muestra que el daño por corrosión es máximo en las uniones "metal - zona soldada" y disminuye bastante rápido con la distancia desde la soldadura

Sobre esta base, el daño por corrosión de la junta soldada combinada se caracterizó por la máxima profundidad de daño de sus componentes individuales h_{max}^i (Fig. 10), a saber: h_{max}^1 – acero 12X1MF; h_{max}^2 – la zona soldada adyacente a este acero; h_{max}^3 – la zona soldada adyacente al acero 12X18N10T y h_{max}^4 – el acero 12X18N10T (Fig. 10).

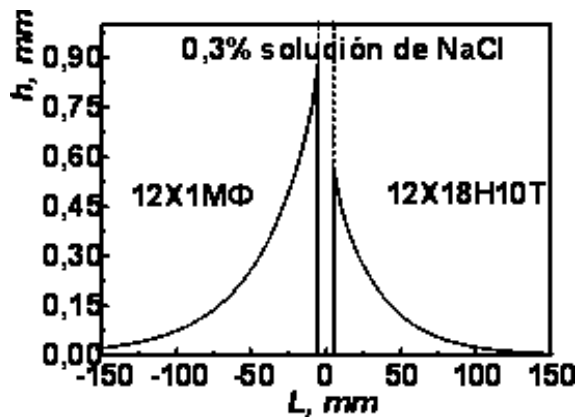
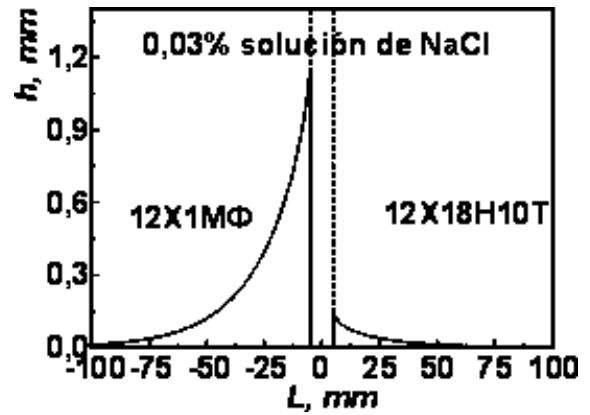
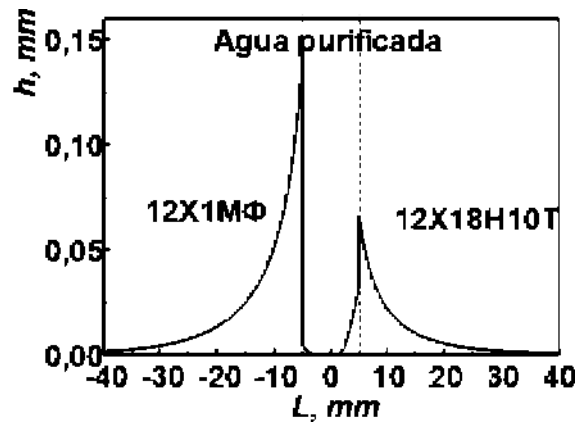


Figura 5. La profundidad del daño por corrosión h de los componentes de la conexión soldada a la base de agua purificada; 0.03% NaCl; 0.3% NaCl.

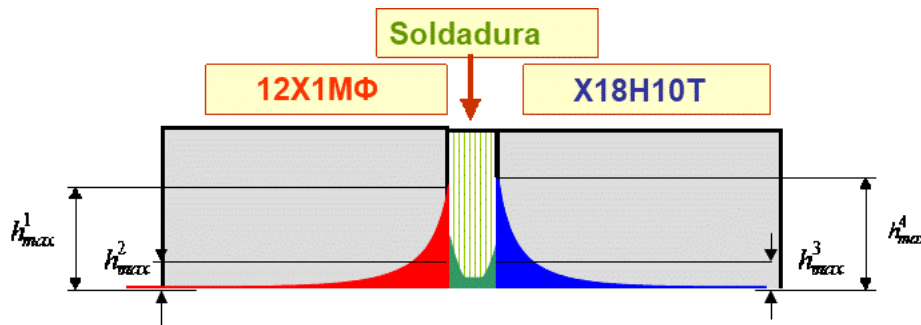


Figura 6. Representación esquemática del daño en las paredes de tuberías disimiles soldadas.

Un aumento de la concentración de cloruros en el ambiente provoca un aumento de la profundidad máxima de daño en los principales materiales. Sin embargo, en soluciones de NaCl, la zona soldada no se daña, y en agua destilada, el daño máximo en la zona soldada se observa en su unión con otros componentes de la unión. Por otro lado, se observan dos tendencias comunes

para todos los entornos. Primero, en las etapas iniciales de operación, el material de la tubería hecho de acero 12X1MF se daña intensamente, con la posterior estabilización de este proceso en algún nivel dependiendo de la composición del medio ambiente. El material de la tubería hecho de acero 12X18H10T prácticamente no se daña en , después de lo cual la naturaleza de su daño es similar a la del acero 12X1MF.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presenta la fundamentación y solución de un problema científico técnico, que consiste en el desarrollo de una metodología para evaluar el daño por corrosión localizada de uniones soldadas de tuberías de energía térmica. Considerando las uniones soldadas de tuberías disímiles como un sistema electroquímico de tres electrodos, se propone un procedimiento analítico para la evaluación de la distribución de la densidad de corriente de corrosión en la zona soldada. Sobre esta base se ha desarrollado el método experimental-numérico para la predicción del perfil y profundidad máxima de los defectos de corrosión localizada en los componentes de las uniones soldadas. Los datos sobre la caracterización general y la profundidad máxima de daños localizados en la superficie interna de las tuberías se recibieron y analizaron en función del término de explotación y la composición del entorno operativo. En particular, se ha demostrado la posibilidad de cambiar la polaridad de los pares galvánicos locales en las proximidades de la zona de soldadura en función del período de operación y que no se puede predecir en el marco de los enfoques existentes.

El modelo propuesto y los datos recibidos pueden servir como base para la predicción del comportamiento de la unión soldada dada durante la uso a largo plazo con el objetivo de prevenir situaciones catastróficas.

5. REFERENCIAS

- [1] I.M. Dmytrakh, A.M. Syrotyuk, and R.L. Leshchak Features of electrochemical hydrogen charging of low-alloyed steel of pipeline in model solution of soil water // Physicochemical mechanics of materials, 57, №2, p. 124, 2021.
- [2] Kret N. V., Svirskaya L. M., and Vengryniuk T. P. Corrosion-fatigue crack growth in 20H2M steel operating pump rods // Physicochemical mechanics of materials, 56, №2, p. 130, 2020.

ELABORACIÓN DE UN INHIBIDOR VERDE CON CÁSCARA DE MUSAPARADIASIACA

J. del R. Torres Hernández¹, F. E. Corvo Pérez², Ma. G. Rivera Ruedas¹, E. Del Angel Meraz^{1*}

¹Universidad Juárez Autónoma de Tabasco. Posgrado en Ciencias en Ingeniería.

²Universidad Autónoma de Campeche. Centro de Investigación en Corrosión

*E-mail: ebelia.delangel@ujat.mx

RESUMEN

El extracto de cáscara de musa paradisíaca presenta propiedades inhidoras de corrosión del acero al carbono 1010 en ácido clorhídrico (1M). El extracto se obtuvo por el método soxhlet, fue caracterizado mediante GC-MS, se encontraron los siguientes compuestos: C₁₈H₃₆O (octadecanal), CH₃(CH₂)₁₄COOH (ácido palmítico) y C₆H₆O (fenol), que tienen características de inhibidor de corrosión. Con la técnica de pérdida de peso se alcanzó la máxima eficiencia del 91% a 1000 ppm. En los diagramas Nyquist, se observó la influencia del tiempo de inmersión en la eficiencia, siendo en el siguiente orden de 1h (75%), 24h (89%) y en 48 h (93%).

1797

Palabras Clave: acero, ácido clorhídrico, inhibidor de corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Las pérdidas económicas en la industria de procesos debido a la falla de equipos son causados comúnmente por el fenómeno de corrosión del acero y otros metales utilizados para la construcción de las plantas [1]. Evitar la corrosión en los aceros, ha sido motivo de estudio en muchas investigaciones, orientadas a proteger el metal y retardar su oxidación o corrosión. Por lo general para el caso de la corrosión interior en las tuberías o tanques de almacenamiento se emplean inhibidores orgánicos e inorgánicos. Los inhibidores de corrosión inorgánicos o sintéticos son eficientes, pero tienen un alto costo de operación y efectos ambientales peligrosos debido a su toxicidad y a su efecto en el medio ambiente [2]. Actualmente los inhibidores orgánicos son de mayor interés debido a las modificaciones que se realizaron en la norma ISO 14001, donde se especifica que los inhibidores de corrosión no deben ser tóxicos y deben ser amigables con el medio ambiente [3]. Mientras que los inhibidores obtenidos de extractos de plantas conocidos como “inhibidores verdes”, prometen ser una alternativa de inhibidores de corrosión eficientes y no son tóxicos [4, 5].

Se han investigado “inhibidores verdes” en base de productos naturales como; frutas, plantas, cortezas, semillas, hojas, debido a sus propiedades antioxidantes y a los bajos costos de producción. En cantidades mínimas los inhibidores de corrosión pueden retardar o disminuir velocidad de corrosión de las tuberías de transporte de fluidos, que pueden afectar las reacciones anódicas o catódicas. Los elementos como N, S, P, O contenidos en la molécula del inhibidor provocan la presencia de cambios en la densidad electrónica que facilitan la protonación de la molécula en medio ácido y si la superficie metálica está cargada negativamente ocurre la adsorción de la molécula en la superficie y la formación de una capa adsorbida protectora sobre el metal del cual está fabricada la tubería o el recipiente de almacenamiento [6–9].

En este trabajo se investigaron los compuestos del extracto de cáscara de *Musa paradisiaca* (ECMP), con el objetivo de darle una aplicación de inhibidor de corrosión a las cáscaras consideradas como un desecho.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Extracción de compuestos

La metodología utilizada para la síntesis del ECMP, se dividen en dos etapas: 1) Consiste en lavar las cáscaras de *Musa paradisiaca*, cortarlas, secarlas en un horno, posteriormente triturarlas en un mortero de ágata; 2) La segunda etapa la muestra pasa al proceso de extracción en donde se utiliza un equipo soxhlet y utilizando como solvente el etanol y agua desionizada a 4:1, posteriormente se recupera el solvente con un rotovapor R-52.

2.1.1. Caracterización de los compuestos por cromatografía (GC-MS)

Después de realizar la extracción de compuestos con el método soxhlet, se caracterizaron por Cromatografía de gases en un equipo acoplado a un espectrómetro de masas (GC-MS), marca Shimadzu modelo GCMS-QP2010 ultra, con columna capilar (5%-fenil-95% dimetilpolisiloxano) de 30 m x 0.25 mm i.d., 0.25 µm de espesor de película, con gas helio a 1.5 mL/min, para identificar los compuestos presentes en el ECMP, a tiempos de retención de retención experimental y tiempos de retención de los compuestos puros.

2.2. Estudio de pérdida de peso

La prueba se realizó en 100 ml de solución de HCl (1M) y el metal (probetas) previamente pulidas y limpias, a cada matraz se le agregaron concentraciones de extractos de; 0, 200, 400, 600, 800, 1000 y 1200 ppm, por 6 días de inmersión a temperatura ambiente. Después del tiempo de inmersión se lavaron con agua desionizada, agua jabonosa y por último acetona y se colocaron en un desecador por tiempo de 1h. La diferencia de peso se utilizó para estimar la eficiencia de inhibición (*IE* %) con las ecuaciones 1 y 2.

1799

$$W_{corr} = \left(\frac{\Delta m}{S \times t} \right) \quad (1)$$

$$IE (\%) = \left(\frac{W_{corr} - W'_{corr}}{W_{corr}} \right) \times 100 \quad (2)$$

2.3. Impedancia electroquímica

Las pruebas electroquímicas se realizaron utilizando el equipo potencióstato-galvanostato 128-PGSTAT, con una celda de tres electrodos, que consta de electrodo de

referencia de calomel (SCE), contraelectrodo de platino (CE) y electrodo de trabajo (WE). Como electrolito se usó la disolución de agua destilada- HCl (1 M), a temperatura ambiente de 298 °K, en tiempos de inmersión de 1h (t_1), 24 h (t_2) y 48 h (t_3) y concentraciones de ECMP en rangos de 200-1000 ppm.

La impedancia electroquímica (IE) se realizó en el rango de frecuencia de 10000 Hz a 0.01 Hz, con señal de 20 mV a 10 puntos por década. Se utilizó el software Zsim para hacer los ajustes de los espectros de IES, cada experimento se realizó por triplicado, con los datos obtenidos se calcula la eficiencia de acuerdo con la ecuación 3, para los 3 tiempos de inmersión.

$$\% \eta = \frac{R_{ct} - R_{ct'}}{R_{ct}} \times 100 \quad (3)$$

Donde:

$\% \eta$: eficiencia del inhibidor, R_{ct} : Resistencia de transferencia de carga a diferentes concentraciones, R_{ct}' : Resistencia de transferencia de carga del blanco.

La capacitancia de doble capa (C_{dl}) se calculó con la ecuación 4.

$$C_{dl} = \frac{1}{2\pi * f_{max} * R_{ct}} \quad (4)$$

1800

Donde:

f_{max} : frecuencia en el vértice del diagrama de Nyquist.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Tabla 1, muestra un resumen de los resultados del análisis de cromatografía de gases y espectrometría de Masas (GC-MS), para el extracto de cáscara de Musa paradisiaca (ECMP). Se observa que el compuesto con mayor % de área de la muestra es $C_{18}H_{36}O$ (octadecanal), $CH_3(CH_2)_{14}COOH$ (ácido palmítico) y C_6H_6O (fenol), que tienen características que indican que pueden ser un inhibidor de corrosión.

Todos los compuestos determinados incluyen Oxígeno en la molécula. Es bueno recordar que no existe una relación entre la concentración de la molécula en el extracto y el compuesto

que mas carácter inhibitor presente, asimismo, el efecto inhibitor puede estar provocado por la adsorción de más de un compuesto en la superficie.

Tabla 1. Cromatografía GC-MS de ECMP

Fórmula	Tiempo (min)	% Área
C ₁₀ H ₂₂ O	2.867	3.11
C ₃ H ₈ O ₃	3.415	6.4
C ₆ H ₆ O	3.515	6.55
C ₄ H ₆ O ₃	3.706	0.9
C ₆ H ₁₀ O	9.2	5.57
C ₁₄ H ₂₂ O	13.071	3.66
C ₃₁ H ₄₈ O ₂	13.612	3.44
C ₁₈ H ₃₆ O	15.304	11.02
CH ₃ (CH ₂) ₁₄ COOH	16.786	6.33
C ₁₈ H ₃₄ O ₂	18.54	4.18
C ₂₁ H ₄₀ O	20.319	2.88
C ₂₀ H ₂₆	20.488	1.75

De acuerdo con Zhny & Qiang (2020) los compuestos fenólicos tienen la capacidad de formar otros compuestos complejos, que protegen la superficie del metal, estos compuestos heterocíclicos forman películas protectoras en el metal disminuyendo la corrosión [10].

Estudios de Ogunleye *et al.*, (2020), reportan que algunos de los compuestos extraídos de plantas, son de interés para la elaboración de inhibidores de corrosión [11].

El análisis de pérdida de peso se efectuó a 298° K, en ausencia y presencia del extracto a diferentes concentraciones durante 6 días. Los datos de eficiencia y velocidad de corrosión (V_{corr}) se muestran en la Tabla 2, se puede ver que la eficiencia de inhibición aumenta con el incremento de la concentración de extracto de ECMP, alcanzando mayor eficiencia de 91% en concentraciones de 1000 ppm.

Tabla 2. Parámetros de corrosión de pérdida de peso a diferentes concentraciones de ECMP

Concentración (ppm)	Vcorr (mg/cm ² h)	IE (%)
0	30.106	0
200	11.675	74
400	9.209	79
600	6.319	84
800	5.816	87
1000	3.415	91

En la Figura 1 se observa que de acuerdo con el incremento de concentración del extracto, los valores de velocidad de corrosión (Vcorr) disminuye, lo que implica que inhibe la corrosión en el acero SAE 1010 en una solución de HCl 1M, alcanzando menor velocidad de corrosión 3.415 mg/cm² h en concentración de 1000 ppm.

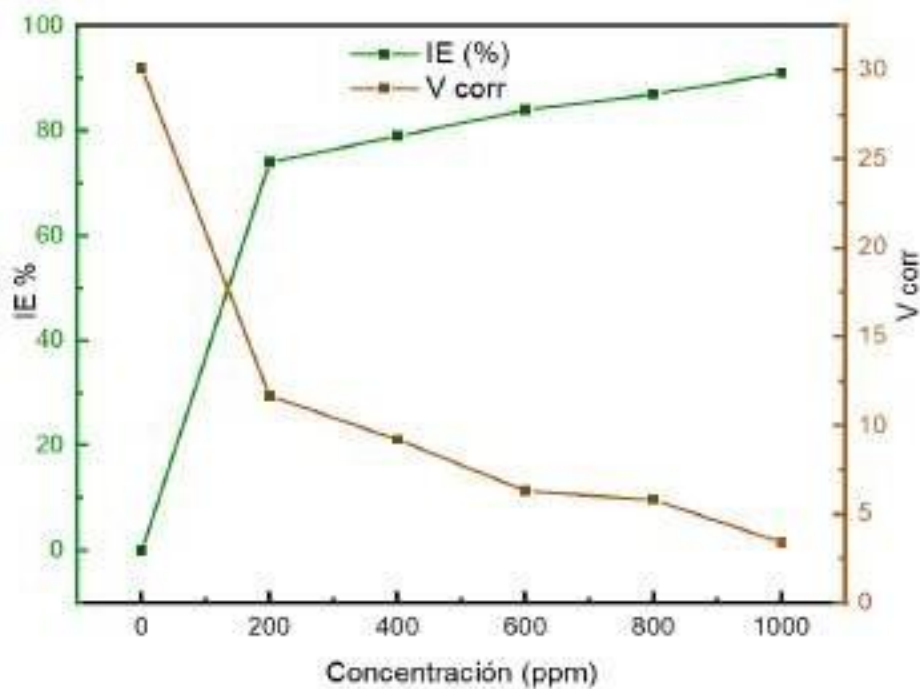


Figura 1. Velocidad de corrosión y porcentaje de eficiencia ECMP

En la Figura 2, se muestran los diagramas Nyquist, para el ECMP, observamos que con respecto al blanco los radios de los semicírculos aumentan, debido a la incorporación del extracto, esto se presenta para los tiempos de inmersión t_1 , t_2 y t_3 . Con los datos obtenidos se ajustó al circuito para cada tiempo de inmersión, usando el software Zsim.

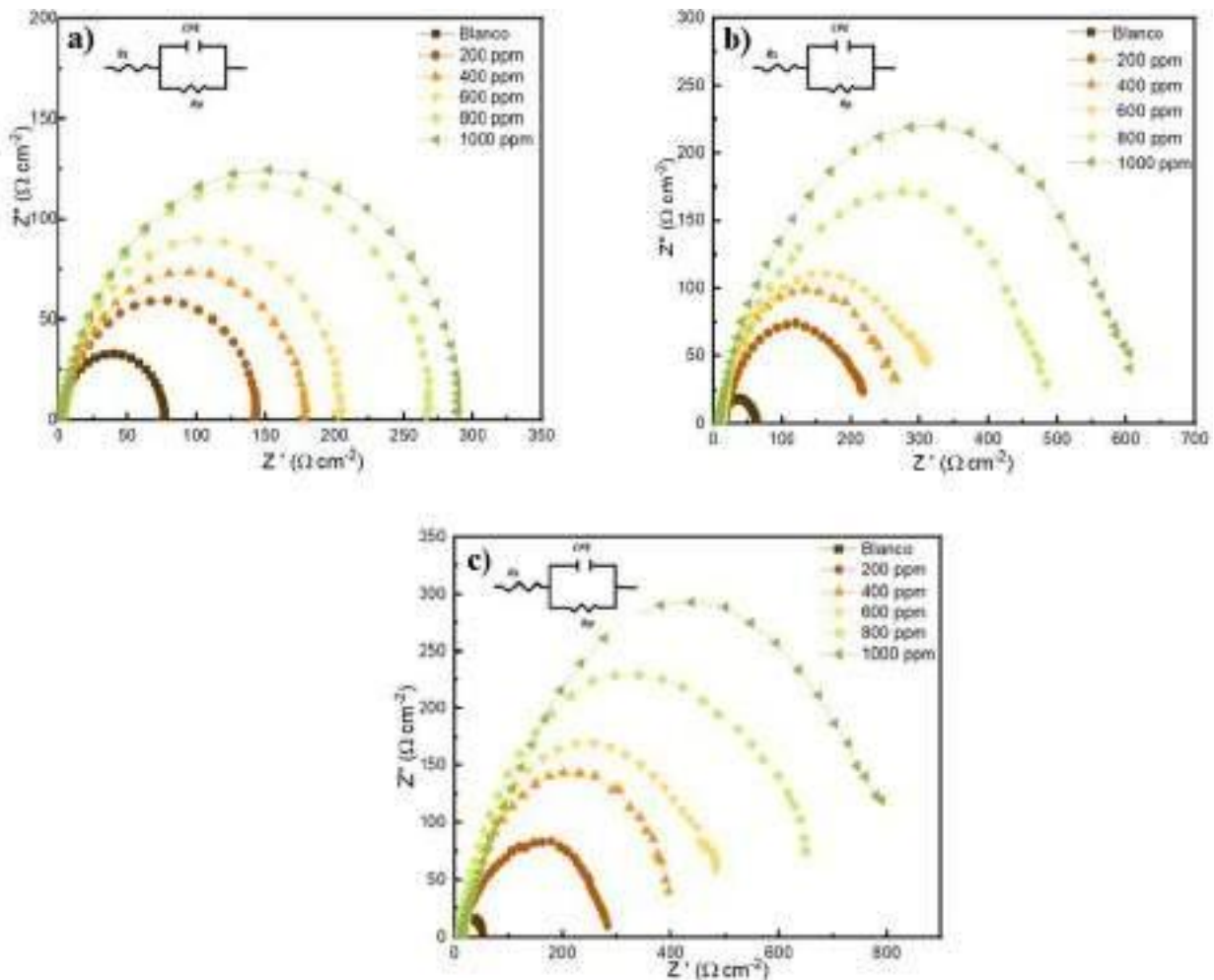


Figura 2. Diagramas de Nyquist a diferentes concentraciones del ECMP en (a) 1 h de inmersión, (b) 24 h de inmersión y (c) 48 h de inmersión.

En la Tabla 3 observamos que en 1000 ppm alcanzo su máxima eficiencia en los tres tiempos de inmersión siendo para $t_1=75$, $t_2=89$ y $t_3=93$.

Tabla 3. Parámetros de para el acero 1010 en 1 M de HCl del ECMP

Concentración	Rct_{t1} (Ω cm²)	η_{t1} %	Rct_{t2} (Ω cm²)	η_{t2} %	Rct_{t3} (Ω cm²)	η_{t3} %
Blanco	73.691	0	63.646	0	53.172	0
200 ppm	140.347	47.493	208.255	69.441	268.657	80.209
400 ppm	176.674	58.289	255.128	75.056	382.939	86.115
600 ppm	200.84	63.308	301.51	78.893	468.869	88.660
800 ppm	266.643	72.363	438.46	85.486	637.171	91.655
1000 ppm	289.617	74.555	600.407	89.401	766.67	93.065

Estudios de Cherrad *et al.*, (2020), mostraron bucles (forma helicoidal) de forma similar, esta observación indica que la corrosión del acero en solución ácida es controlada por el proceso de transferencia de carga en la interfaz electrodo-solución, alcanzando un valor máximo de 95% a 500 ppm con extracto de ciprés de Arizona [12]. De acuerdo con Dhouibi *et al.*, (2021), el aumento en diámetro de los bucles en el diagrama de Nyquist, indica la formación de una película en la superficie del metal más capacitiva, favoreciendo la formación de capa protectora, mostrando mayor eficiencia del 91.88% en 1000 ppm en el caso del extracto de romero y mayor eficiencia del 92% en 1000 ppm del extracto de mirto [13].

En la Tabla 4 se muestran los valores de cobertura de area superficial (θ) y los valores de capacitancia de doble capa (C_{dl}), para los tres tiempo de inmersión en diferentes concentraciones del ECMP.

Tabla 4. Valores electroquímicos de parámetros de impedancia

Concentración	θ_{t1}	$C_{dl, t1}$ ($\mu F/cm^2$)	θ_{t2}	$C_{dl, t2}$ ($\mu F/cm^2$)	θ_{t3}	$C_{dl, t3}$ ($\mu F/cm^2$)
Blanco	0	65.77	0	134.44	0	196.40
200 ppm	0.48	19.11	0.69	10.27	0.80	7.12
400 ppm	0.58	12.22	0.75	6.313	0.86	2.90
600 ppm	0.63	8.877	0.79	4.778	0.89	2.00
800 ppm	0.72	5.11	0.85	2.11	0.92	1.09
1000 ppm	0.75	4.42	0.89	1.20	0.93	0.71

Nota: Donde $\theta = \eta / 100$; θ =grado de cobertura.

Se observa un incremento del grado de cobertura para cada tiempo, alcanzando valores máximos para $t_1=0.75$, $t_2=0.89$ y $t_3=0.93$. El aumento de R_{ct} se atribuye al aumento de la cobertura de las moléculas del ECMP en la superficie del electrodo .

Mientras que los valores de capacitancia de la doble capa disminuyen para $C_{dl, t1}=4.42$, $C_{dl, t2}=1.20$ y $C_{dl, t3}=0.71$. La disminución del C_{dl} y el aumento de R_{ct} se atribuye a que las moléculas de efecto inhibitor están actuando por adsorción metal-solución y a su vez a la disminución de la constante dieléctrica y/o al aumento de la doble capa eléctrica [14].

El área electroactiva relativa (REA) se cálculo con la ecuación 5, en la la Figura 4 se observa la relación de R_{ct} y el área de superficie.

$$REA = 1 - \theta \quad (5)$$

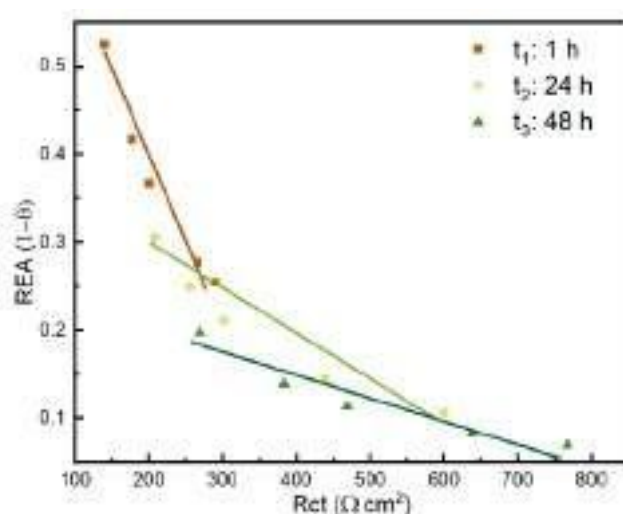


Figura 3. Relación entre REA y R_{ct}

En la Figura 3, se muestra la relación de REA y R_{ct} resultados de la técnica de IE, se observa buena linealidad, de manera que la η y θ se incrementa con el aumento de concentración del ECMP. El C_{dl} podría estar relacionado con las reacciones del metal-solución, al haber aumento en la cobertura de la molécula del ECMP en el metal, que ocasiona una disminución de la disolución del metal [15].

4. CONCLUSIONES

Con los resultados del análisis GC-MS se observaron presencia de moléculas con posibles propiedades inhibitoras de corrosión. Los resultados del estudio de pérdida de peso mostraron 94% de eficiencia y con la técnica de IE se mostró eficiencia de 93% en tiempos de inmersión de 48 h. La eficiencia inhibitoria aumenta con el tiempo de inmersión. La composición química del extracto muestra la presencia de compuestos heterocíclicos, particularmente fenoles. Es muy probable que las propiedades inhibitoras se produzcan por una mezcla de diferentes moléculas, ya que casi todas podrían tener propiedades inhibitoras actuando de forma independiente.

5. AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y a la Universidad Autónoma de Campeche por la disponibilidad de tiempo para realizar la investigación, así mismo al CONACYT, por la Beca otorgada para realizar estudios del Doctorado en Ciencias en Ingeniería de la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Zhang, "Davidian involucrata Leaves Extract as Green Corrosion Inhibitor for low carbon Steel in concrete pore solution containing chloride ions," *International Journal of Electrochemical Science*, vol. 16, pp. 1–9, 2021.
- [2] X. Rao, L. Zhou, G. Zhang, X. Wang, S. Xia, and L. Yu, "Investigation of a hydrophobically associating AMAHS polyacrylamides: A new corrosion inhibitor for mild steel in HCl," *Materials and Corrosion*, vol. 71, no. 9, pp. 1521–1532, Sep. 2020.

- [3] A. G. Berezhnaya, E. S. Khudoleeva, and V. v. Chernyavina, "Some imidazolines and their mixtures with inorganic anions as inhibitors of acid corrosion of steel," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 10, no. 2, pp. 649–661, 2021.
- [4] N. I. N. Haris, S. Sobri, Y. A. Yusof, and N. Kassim, "Oil palm empty fruit bunch extract and powder as an eco-friendly corrosion inhibitor for mild steel: A comparison study," *Materials and Corrosion*, vol. 70, no. 12, pp. 2326–2333, Dec. 2019.
- [5] V. Saraswat and M. Yadav, "Carbon Dots as Green Corrosion Inhibitor for Mild Steel in HCl Solution," *ChemistrySelect*, vol. 5, no. 25, pp. 7347–7357, Jul. 2020.
- [6] D. Muliastri, D. E. Septiyani, N. Afif, V. T. Sirenden, and J. N. R. Suprihartini, "Application of Organic Inhibitors to the Corrosion of Materials AISI 1070 Steel," *Current Journal: International Journal Applied Technology Research*, vol. 2, no. 1, pp. 12–20, 2021.
- [7] T. K. Bhuvanewari, C. Jeyaprabha, and P. Arulmathi, "Corrosion inhibition of mild steel in hydrochloric acid by leaves extract of Tephrosia purpurea," *Journal of Adhesion Science and Technology*, vol. 34, no. 22, pp. 2424–2447, Nov. 2020.
- [8] L. el Ghayati *et al.*, "Syntheses of novel 1,5-benzodiazepine derivatives: Crystal structures, spectroscopic characterizations, Hirshfeld surface analyses, molecular docking studies, DFT calculations, corrosion inhibition anticipation, and antibacterial activities," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, vol. 58, no. 1, pp. 270–289, 2021.
- [9] J. Kaur, N. Daksh, and A. Saxena, "Corrosion Inhibition Applications of Natural and Eco-Friendly Corrosion Inhibitors on Steel in the Acidic Environment: An Overview," *Arabian Journal for Science and Engineering*, vol. 47, no. 1. Springer Science and Business Media Deutschland GmbH, pp. 57–74, Jan. 01, 2022.
- [10] H. Li, S. Zhang, and Y. Qiang, "Corrosion retardation effect of a green cauliflower extract on copper in H₂SO₄ solution: Electrochemical and theoretical explorations," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321, p. 114450, 2021.
- [11] O. O. Ogunleye *et al.*, "Green corrosion inhibition and adsorption characteristics of Luffa cylindrica leaf extract on mild steel in hydrochloric acid environment," *Heliyon*, vol. 6, no. 1, Jan. 2020.
- [12] S. Cherrad *et al.*, "Unveiling corrosion inhibition properties of the cupressus arizonica leaves essential oil for carbon steel in 1.0 m hcl," *International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*, vol. 9, no. 2, pp. 607–622, 2020.

- [13] I. Dhouibi, F. Masmoudi, M. Bouaziz, and M. Masmoudi, "A study of the anti-corrosive effects of essential oils of rosemary and myrtle for copper corrosion in chloride media," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 2, p. 102961, 2021.
- [14] L. Koursaoui *et al.*, "Chemical composition and inhibition effect of eucalyptus botryoides on the corrosion of C38 steel in hydrochloric acid solution," *Biointerface Research in Applied Chemistry*, vol. 11, no. 3, pp. 10119–10130, 2021.
- [15] B. lan Lin, J. jie Shao, Y. ye Xu, Y. ming Lai, and Z. ning Zhao, "Adsorption and corrosion of renewable inhibitor of Pomelo peel extract for mild steel in phosphoric acid solution," *Arabian Journal of Chemistry*, vol. 14, no. 5, May 2021.

ESTUDIO DEL EXTRACTO DE *AGAVE AMERICANA* DEL ESTADO DE JALISCO COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN

J. C. Solís Maciel¹, A. G. González Gutiérrez¹, E. R. Larios Duran², N. Casillas Santana¹
¹Departamento de Química, ²Departamento de Ingeniería Química. Universidad de Guadalajara,
Blvd. Marcelino García Barragán #1451, Guadalajara, Jal., CP. 44430, México.
E-mail: jacquelinesolm@gmail.com

RESUMEN

A nivel nacional, Jalisco es el estado con la mayor variedad de Agavaceas, empleadas principalmente en la elaboración de mezcal y tequila. Independientemente del tipo de agave, el proceso de preparación de estas bebidas espirituosas involucra la cocción de la piña, extracción y fermentación de sus azúcares, pero en este proceso, las pencas pasan directamente a ser residuos agroindustriales. Por esta razón, este trabajo propone la utilización de las pencas de *Agave americana*, para la extracción de sus compuestos bioactivos y su aplicación como inhibidores de corrosión. Las propiedades inhibitorias de los extractos de *Agave americana* se estudiaron en HCl 1 M sobre acero al carbón 1018. Los resultados obtenidos mostraron que el método de maceración dinámica es un proceso eficiente para la extracción de los compuestos bioactivos, los cuales fueron caracterizados mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) y Espectroscopia Ultravioleta Visible (UV-vis). Así también, el efecto inhibitor se incrementa a medida que aumenta la concentración del inhibidor de 200, 400 y 600 ppm, el cual fue evaluado mediante las curvas de polarización potenciodinámicas y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La eficiencia de inhibición del extracto de *Agave americana* alcanzó un valor de 93.99% con 600 ppm. Los resultados muestran una disminución de la velocidad de corrosión y un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles en presencia del inhibidor, comportándose como un inhibidor de tipo anódico.

1809

Palabras Clave: *Agave americana*, corrosión, inhibidor de corrosión, compuestos bioactivos.

1. INTRODUCCIÓN

Los compuestos bioactivos en los extractos de plantas contienen grupos funcionales como aminas y carbonilos capaces de adsorberse en la superficie del metal, de manera que cuentan con el potencial de inhibir la corrosión [1].

La *Agavaceae* es una familia de plantas endémica de América que consta de aproximadamente 200 especies, de las cuales el 75 % se encuentran en México. La mayoría son utilizadas para la elaboración de bebidas espirituosas como el “mezcal” la cual se puede obtener mediante 23 diferentes especies de Agave [2]. En Jalisco el *Agave americana* es cosechado mayormente en los municipios de Huejuquilla, La Barca y en La primavera al oeste de la ciudad de Guadalajara [3]. En la elaboración de esta bebida se emplea únicamente la piña, y las hojas son retiradas en el proceso de jimado y desechadas como residuos agroindustriales [2].

Los compuestos bioactivos presentes en las hojas del agave han sido estudiados por sus propiedades biológicas, pero además por su capacidad de inhibición que es potenciado por una mezcla de componentes en lugar de un compuesto en especial. Por ejemplo, los alcaloides, flavonoides, vitaminas y aminoácidos tienen la capacidad de inhibir la corrosión por los compuestos heterocíclicos, que le permiten formar una capa protectora en la superficie del metal que mejora con la presencia de taninos, celulosa y compuestos policíclicos [2,4].

1810

El objetivo de este trabajo es evaluar la eficacia de los compuestos bioactivos de las hojas de *Agave americana* para su aplicación como inhibidor de corrosión del acero al carbón. Los compuestos del agave fueron extraídos por la técnica de maceración dinámica. Las propiedades inhibitoras y los mecanismos de protección anticorrosivos fueron estudiados mediante técnicas electroquímicas. Así también, se caracterizaron los compuestos presentes en el extracto utilizando FTIR (Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier) y espectroscopia UV-Visible.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención del inhibidor

Las pencas de *Agave americana* fueron proporcionadas por la empresa Productos de Jalisco S de R.L. de CV, ubicada en Villa Corona, Jalisco. El extracto se obtuvo cortando las pencas en

tamaños de 1 cm², que se limpiaron con agua destilada y secaron en estufa a 40 °C por dos días. Una vez secas se molieron y pasaron por un tamiz de 180 µm para obtener un polvo fino. En seguida se pesó 1 g de polvo y se dejaron macerando con 10 mL de etanol al 99% por 2 días. Posteriormente, la solución se filtró y se concentró en una estufa al vacío a temperatura ambiente hasta quedar seco. El extracto seco se disolvió en HCl 1 M, en concentraciones de 200, 400, y 600ppm para llevar a cabo las pruebas electroquímicas.

2.2. Preparación del acero

Para el estudio de corrosión se utilizó acero al carbón 1018 con una densidad de 7.85 g/cm³ y composición de carbono, C 0.14 a 0.2%, hierro, Fe 98.81 a 99.26%, manganeso, Mn 0.6 a 0.9%, fósforo, P 0.04% y azufre, S 0.05%. El material se pulió con lija de grano 500 hasta 2000 para obtener un acabado tipo espejo realizado con paño de fieltro y alúmina. Finalmente, se retiraron posibles residuos contaminantes en la superficie del metal con etanol.

2.3. Análisis electroquímico

Se utilizó una celda de tres electrodos convencional para la exposición de los especímenes con 20 mL de HCl 1 M, utilizando el acero al carbón como electrodo de trabajo, un electrodo de platino como contraelectrodo y un electrodo de calomel saturado (SCE, por sus siglas en inglés) como referencia. Los análisis se realizaron en un potencióstato/galvanostato AUTOLAB con el software NOVA 2.0 a temperatura ambiente.

2.3.1. Polarización lineal

Para el análisis del extracto de Agave americana se realizó un barrido de potencial a una velocidad de 1 mV/s en un intervalo de -300 a +300 mV con respecto a su valor del potencial a circuito abierto (OCP, por sus siglas en inglés). Todas las mediciones se realizaron a temperatura ambiente (25°C) y por triplicado. La densidad de corriente (I_{corr}) y las pendientes anódicas (β_a) y catódicas (β_c) se obtuvieron mediante extrapolación de Tafel. La eficiencia de inhibición (EI) se determinó mediante la ecuación (1).

$$EI = \left[\frac{R_p^{inh} - R^0}{R_p^{inh}} \right] \cdot 100 \quad (1)$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización con y sin inhibidor, y se calculó en base a los valores de la extrapolación de Tafel y la ecuación de Stern-Gary (2).

$$R_p = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3 i_{corr} (\beta_a + \beta_c)} \quad (2)$$

2.3.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Los espectros de EIS se obtuvieron tomando como referencia el valor del OCP, una amplitud de 10 mV y frecuencias de 100 kHz - 0.1 Hz. La eficiencia del inhibidor se obtuvo mediante la ecuación (3).

$$EI = \left[\frac{R_{tc2} - R_{tc1}}{R_{tc2}} \right] \cdot 100 \quad (3)$$

1812

Donde la R_{tc1} es la resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor y la R_{tc2} es la resistencia a la transferencia de carga con inhibidor. Para el cálculo de los parámetros se realizó el ajuste de las curvas con el uso de circuitos equivalentes y el software Zview®.

2.4. Caracterización de los especímenes

2.4.1. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Se analizaron las muestras del Agave americana en cada etapa de la extracción, primeramente el polvo seco de Agave triturado de la penca, la materia sólida filtrada una vez macerada, y el extracto seco. Para el análisis FT-IR se realizaron 30 barridos en una longitud de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , con una resolución de 4 cm^{-1} en un equipo ThermoScientific, modelo NICOLET iS5 iD5 ATR.Z.

2.4.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible

Se realizó la caracterización en un espectrómetro UV-vis marca Thermo Scientific Genesys 10s, utilizando el programa Vision Lite con un barrido de 200 a 500 nm en un intervalo de 0.5 nm. Los especímenes analizados fueron dos, el primero contenía únicamente el inhibidor y el segundo, el inhibidor con el acero sumergido después de 24 horas.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Análisis electroquímicos

3.1.1. Curvas de Polarización

En la figura 1 se muestran las curvas de Tafel para el acero al carbón 1018 sumergido en HCl 1 M con 200, 400 y 600 ppm de inhibidor de *Agave Americana*. Para la evaluación de la eficiencia de inhibición del extracto de *Agave americana*, se emplea como referencia la curva de polarización del acero en HCl 1 M sin inhibidor. El E_{corr} para el acero en HCl 1 M fue de -0.5052 V vs. SCE y una vez añadido el inhibidor a la solución de HCl, se presenta un desplazamiento del potencial de corrosión hacia valores más nobles, que aumenta conforme la concentración de inhibidor también lo hace. De manera similar, hay un cambio en las pendientes de Tafel en la zona anódica que alcanzan el valor máximo a una concentración de inhibidor de 600 ppm. La velocidad de corrosión se detiene a un valor fijo a un potencial mayor a -0.3 V vs. SCE para la muestra con 600 ppm de inhibidor. De acuerdo con la literatura, es de esperarse que los inhibidores de tipo orgánico, presenten un mecanismo de inhibición a través de un proceso de adsorción, que puede afectar tanto el proceso anódico como catódico. En este caso, los valores de las pendientes de Tafel catódicas permanecen sin cambios apreciables, no obstante las adiciones del inhibidor aumentan la pendiente anódica, por lo que, se sugiere que el inhibidor del extracto de *Agave americana* es de tipo anódico [6]. La Tabla 1, muestra los parámetros obtenidos de la extrapolación de Tafel para ambas regiones.

Los valores de I_{corr} disminuyen al adicionar mayores concentraciones del inhibidor, lo que muestra claramente un efecto del extracto en la superficie del metal. Los valores de la densidad de

corriente I_{corr} disminuyen considerablemente al alcanzarse una concentración de 600 ppm de extracto de Agave americana.

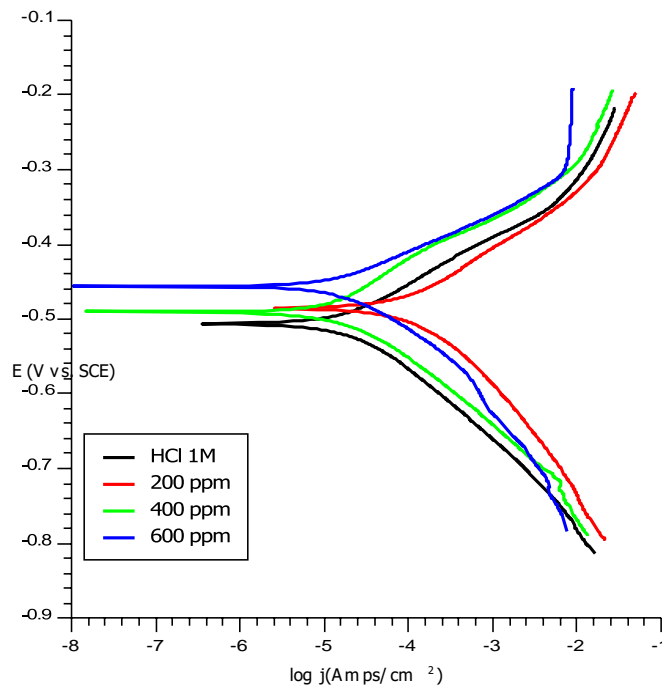


Figura 1. Curvas de polarización del acero 1018 en HCl 1 M sin y con inhibidor de Agave americana a concentraciones de 200, 400 y 600 ppm.

La mayor resistencia a la polarización R_p obtenida fue de 1370.17Ω , a la concentración de 600 ppm de inhibidor con una eficacia de inhibición (EI) de 93.99 %, seguido por 89.99% con un valor de R_p de 822.27Ω al agregar 400 ppm, y finalmente 83.80 % con un R_p de 507.92Ω al agregar 200 ppm.

Tabla I. Parámetros obtenidos de la extrapolación de Tafel para acero 1018 en HCl 1 M sin y con inhibidor de Agave americana a concentraciones de 200, 400 y 600 ppm

	I_{corr}, A	E_{corr}, V vs. Ref	$\beta_a,$ mV/década	$\beta_c,$ mV/década	R_p, Ω	EI%
HCl 1M	1.91×10^{-4}	-0.5052	59.890	90.114	82.26	
200 ppm	3.11×10^{-4}	-0.4850	62.169	87.421	507.92	83.80
400 ppm	2.01×10^{-5}	-0.4904	66.169	88.301	822.27	89.99
600 ppm	1.31×10^{-5}	-0.4565	79.889	85.430	1370.17	93.99

3.1.2. Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Los diagramas de Nyquist en presencia de HCl 1 M con y sin inhibidor a las diferentes concentraciones empleadas se muestran en la figura 2. Los parámetros de Nyquist reportados en la Tabla 3, se obtuvieron realizando el ajuste con un circuito equivalente de Randles simple, representado en la figura 3, el cual permite estimar la resistencia de la solución (R_s), la capacitancia a partir del elemento de fase constante (CPE) y resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}). Se puede observar una R_{tc} más pequeña en ausencia del inhibidor comparada contra las R_{tc} con inhibidor, lo que nos confirma el efecto de las moléculas del inhibidor en la superficie del metal.

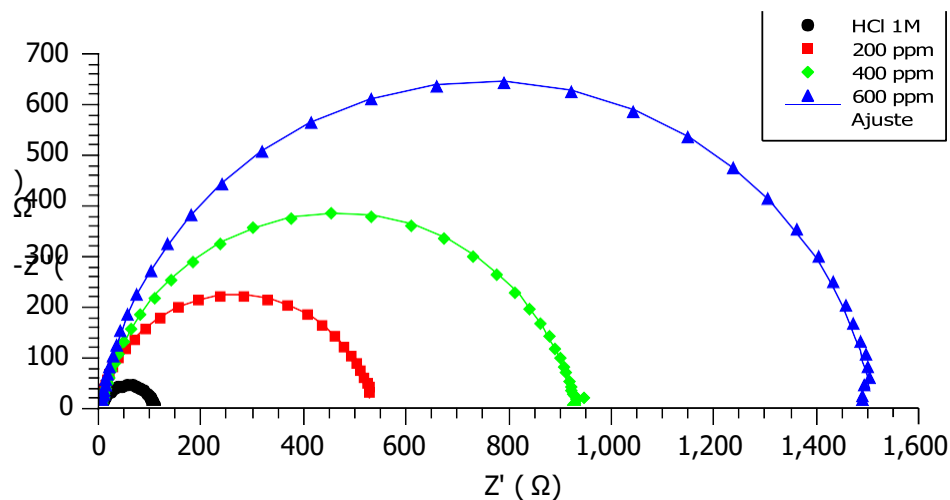


Figura 2. Diagramas de Nyquist de HCl 1 M sin y con inhibidor de *Agave americana* a concentraciones de 200, 400 y 600 ppm.

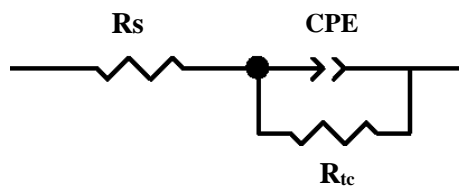


Figura 3. Circuito Randles Simple.

También se pudo notar una disminución de la capacitancia de la doble capa C_{dl} , un efecto que nuevamente va en la dirección de suponer la existencia de una modificación de la superficie del acero en contacto con los componentes bioactivos del inhibidor. Un comportamiento similar al

observado en las curvas de polarización, donde, la mayor eficacia de inhibición (EI) se obtiene a 600 ppm con un valor de 93.04 % y con una R_{tc} de $1507 \Omega cm^2$, contra una R_{tc} de $104.9 \Omega cm^2$ sin inhibidor.

Tabla II. Parámetros de ajuste de la respuesta de EIS para acero 1018 en HCl 1 M sin y con extracto de *Agave americana* a 200, 400 y 600 ppm

	$R_s,$ Ωcm^2	η	Cdl, F	$R_{tc},$ Ωcm^2	χ^2	$EI, \%$
<i>HCl</i> <i>1M</i>	5.229	0.9023	1.2631×10^{-4}	104.9	7.9×10^{-4}	--
<i>200</i> <i>ppm</i>	2.355	0.8967	5.4189×10^{-5}	531.1	3.5×10^{-10}	80.25
<i>400</i> <i>ppm</i>	5.119	0.8898	9.5357×10^{-5}	921.2	9.05×10^{-4}	88.61
<i>600</i> <i>ppm</i>	4.78	0.9033	6.0702×10^{-5}	1507	1.8×10^{-3}	93.04

3.2. Caracterización de los especímenes

3.2.1. Espectroscopia Infrarrojo con Transformada de Fourier (FT-IR)

Durante la caracterización del proceso de extracción de los componentes del Agave, se analizó la muestra sólida antes de la extracción, del extracto líquido y del extracto seco.

En la figura 4, se presentan los espectros de las muestras descritas previamente, una banda de adsorción a 3243 cm^{-1} atribuida a un grupo OH, el pico de 1026 cm^{-1} que puede ser atribuido a una elongación del grupo C-N, sin embargo, este grupo normalmente puede ser asociado a enlaces como C-O-H o enlaces de alcohol C-O, los cuales pueden estar presentes debido a la naturaleza de la especie. Así también, el pico a 1583 cm^{-1} se relaciona con la presencia del grupo aromático C=C, un pico en 593 cm^{-1} está asociado a la variación de estiramiento de C-H. Este espectro es similar al espectro registrado en la literatura para el extracto etanólico de *Agave americana* [5]. Cómo puede observarse en los tres casos, el espectro del extracto de Agave presenta una mayor intensidad en sus señales en comparación con la muestra en polvo previa al proceso de filtración, por lo que se confirma que la extracción fue exitosa y se obtuvieron la mayoría de los compuestos bioactivos presentes en las pencas.

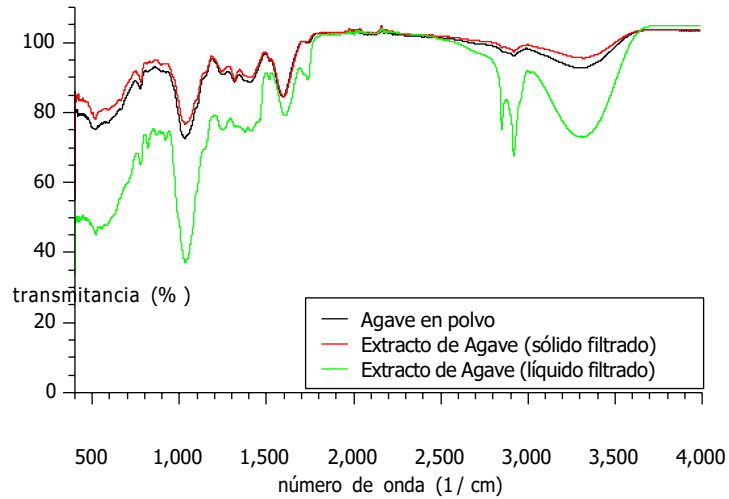


Figura 4. Espectros FT-IR, para agave en polvo, extracto de Agave (sólido filtrado), extracto de Agave (líquido filtrado).

3.2.2. Espectroscopia Ultravioleta Visible

En la figura 5 se muestran los espectros UV del extracto de agave americana antes y después de sumergir la muestra de acero al carbón 1018 por 24 horas. Mediante una comparación de los espectros de absorbancia se puede notar un contraste entre la absorbancia en la solución antes y después de sumergir la muestra. A 220 nm se muestra un pico el cual se atribuye a una transición $\pi-\pi^*$ y a un pico a 290 nm atribuido a una transición $n-\pi^*$, lo que indica que algunas moléculas de extracto de Agave americana se adsorbieron al metal cuando se sumergió el acero [1].

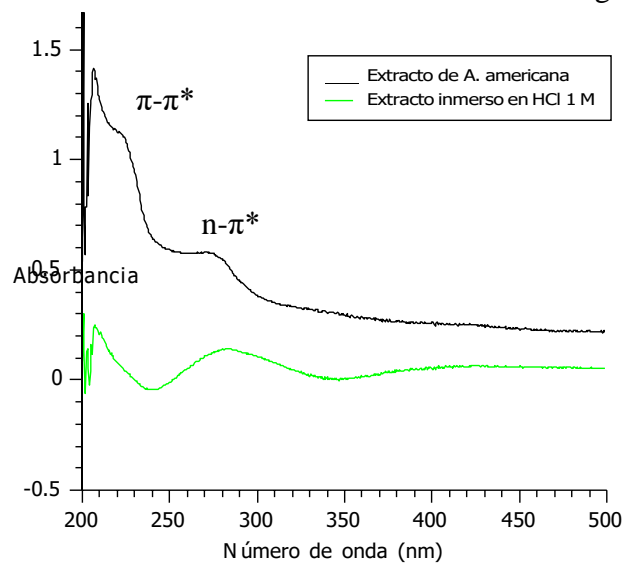


Figura 5. Espectros UV-vis de extracto de Agave americana antes y después de sumergir el acero al carbón 1018.

4. CONCLUSIONES

El extracto de *Agave americana* es un buen inhibidor de corrosión en HCl 1 M para acero al carbón 1018 ya que en los parámetros obtenidos de la extrapolación de Tafel se puede observar un aumento en las pendientes anódicas y disminución de la densidad de corriente al agregar el inhibidor lo que indica que inhibe la reacción anódica, asimismo los valores de la resistencia a la polarización (R_p) aumentan a mayor concentración del extracto, obteniendo una eficacia de inhibición de 93.99 % cuando la concentración es de 600 ppm.

Los diagramas de Nyquist muestran un aumento en el diámetro del bucle que corresponde a un aumento en la resistencia a la transferencia de carga a mayores concentraciones de inhibidor, encontrándose una eficacia de inhibición de 93.04 % a 600 ppm. Debido a la diversidad de compuestos bioactivos presentes en el agave es posible un efecto sinérgico lo que promueve la inhibición de la corrosión.

AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la empresa Productos de Jalisco S DE RL de CV y al C. Oscar de Jesús Sedano Pérez por ser parte de la realización de esta investigación al brindar las pencas de *Agave americana*. Así mismo a la M. en C. María de Jesús Palacios Sánchez por el apoyo y las facilidades para realizar las mediciones FT-IR.

1818

5. REFERENCIAS

- [1] A. Saxena, D. Prasad, R. Haldhar, G. Singh, and A. Kumar, *Use of Saraca ashoka extract as green corrosion inhibitor for mild steel in 0.5 M H₂SO₄*. Journal of Molecular Liquids, 258, 89–97, (2018)
- [2] J. C. López-Romero, J. F. Ayala-Zavala., G. A. González-Aguilar., E. A. Peña-Ramos., & H. González-Ríos, *Biological activities of Agave by-products and their possible applications in food and pharmaceuticals*, Journal of the Science of Food and Agriculture (Vol. 98, Issue 7, pp. 2461–2474 (2018).

- [3] F. E. Rodríguez Contreras, L. M. Martínez River., & C. Palomera García, *Contextualización socioambiental del agave en Tonaya*, Jalisco, Región Y Sociedad, 29(70), (2017).
- [4] S. K, Sharma, *Green Corrosion Chemistry and Engineering* (Vol. 148), WILEY-VCH, (2012).
- [5] S, Athmani, S. Abderrahmane, F. Benachour, & G. Kardas. *A study of the effect of agave americana extract inhibitor on the corrosion of mild steel in 0.5 M H₂SO₄*. Materials Research Express, 29(27), (2018).
- [6] M. Aliofkhazrae (Ed), *Developments in corrosion protection*, AvE4EvA, pp. 365–379 (2014).

EVALUACIÓN POR EIE DE MG ANODIZADO Y RECUBIERTO CONQUITOSANO + HIDROXIAPATITA EN SOLUCIÓN DE KOKUBO

D. Martínez Quintero¹, G. Galicia Aguilar², J. C. Tinoco Magaña³, A. G., Martínez
López³, G. González Mancera⁴, O. Viveros Cansino², J. L. Ramírez Reyes²

¹Programa de Maestría MIC, II-UV Campus Veracruz-Boca del Río

²Instituto de ingeniería Universidad Veracruzana Campus Veracruz-Boca del Río

³Centro MICRONA Universidad Veracruzana Campus Veracruz-Boca del Río

⁴Laboratorio de Microscopía MEB, Metalurgia, FQ-UNAM

E-mail: dmq0610@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se estudió la respuesta electroquímica de magnesio anodizado y recubierto con una bio película polimérica de quitosano adicionada con nano partículas de hidroxiapatita, aplicada con un proceso de electro hilado en forma de rocío sobre las muestras de magnesio anodizado. La evaluación electroquímica de las muestras de Mg, se realizaron exponiendo en una solución de Kokubo durante 7 días, utilizando la técnica electroquímica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y para el análisis de resultados se aplicaron modelos de circuitos equivalentes para determinar los parámetros electroquímicos como la Resistencia de transferencia de carga (R_{ct}), la Resistencias de difusión (R_{dif}) y el valor que tiene la inductancia capacitiva (L), todos estos parámetros en sus ramas anódica y catódica respectivamente y que caracterizan al proceso de corrosión del Mg. También se calcularon las diversas constantes de tiempo ($T=R*C$) que se asume están presentes en cada interfase del sistema metal-recubrimiento. A las muestras metálicas expuestas, se les realizó una caracterización superficial, mediante Microscopía electrónica de barrido (MEB) y la composición química por (EDS), de los principales elementos presentes en la morfología superficial del anodizado y de la película polimérica.

1820

Palabras Clave: Anodizado, Electro-rocido, Hidroxiapatita, Impedancia, Magnesio, Quitosano.

1. INTRODUCCIÓN

La ciencia de los biomateriales aporta beneficios a través del diseño metálico para que pueden emplearse en la fabricación de implantes buscando mejorar la salud y calidad de vida de quien los necesite [1]. Los biomateriales metálicos han venido evolucionando en su estructura y en la literatura se hace mención del uso del magnesio para prótesis biodegradables debido a que es un material activo lo que lo hace capaz de degradarse fácilmente, además presenta buenas propiedades mecánicas y bioseguridad porque tiene un metabolismo seguro que lo hace bien tolerado [2]. Sin embargo, la problemática de los materiales metálicos a base de magnesio es la escasa resistencia a la corrosión en el entorno fisiológico y que inevitablemente conducirá a la evolución de hidrógeno y la alcalinización local, afectando la cicatrización de los tejidos óseos en la vecindad de los implantes, e incluso puede afectar la viabilidad celular y las reacciones fisiológicas que dependen del pH [3]. Recientemente, las investigaciones se están direccionando hacia la búsqueda de las formas de reducir la velocidad de corrosión del magnesio como es el caso de los recubrimientos los cuales se pueden clasificar como de conversión o depositados u orgánicos y biodegradables.

Los recubrimientos de conversión son típicamente inorgánicos como el fosfatado químico [4] y se forman in situ a través de la reacción del metal con su entorno. El anodizado electrolítico es otro ejemplo de este tipo de recubrimiento, la cual puede mejorar la protección contra la dureza, el desgaste y la corrosión, además se considera un recubrimiento base debido a que proporciona una mejor adhesión para un posterior recubrimiento [5, 6]. Los recubrimientos depositados consisten principalmente en materiales de base orgánica, como el quitosano [7] y que también puede ser electro depositado y es biodegradable [8]. Otro ejemplo es la hidroxiapatita que se puede utilizar en forma de nano partículas. La hidroxiapatita es un material muy importante para los implantes biomédicos, porque su composición química es cercana a la de la fase mineral del tejido óseo [9]. Por lo tanto, se puede utilizar como recubrimiento depositado para implantes metálicos para promover las propiedades mecánicas como la capacidad de soportar cargas y una mejor adhesión del sustrato al recubrimiento [10]. Varios estudios se han centrado recientemente en la fabricación de recubrimientos compuestos de hidroxiapatita-quitosano para promover las propiedades biológicas y la resistencia mecánica del recubrimiento mediante la técnica de electro hilado [11,12].

La técnica de Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIE), ofrece muchas ventajas para su aplicación en la evaluación electroquímica de recubrimientos y en la literatura se reportan trabajos de actualidad en el estudio del comportamiento corrosivo de sistemas de Mg anodizado y recubierto con Quitosano adicionado con nanopartículas electrohilado y electro-rociado en diversas soluciones fisiológicas simuladoras del cuerpo humano [8,11 y 13].

Los circuitos equivalentes se han utilizado como modelos matemáticos que se utilizan para simular los procesos de corrosión en la interfase metal-electrolito y se basan en la ecuación de transferencia correspondiente al arreglo compuesto por elementos de circuito que incluyen resistores, capacitores e inductores principalmente [14,15], describieron la utilización de diferentes arreglos de circuitos equivalentes para una variedad de metales recubiertos, lo cual ha permitido la correlación de las constantes de tiempo (T_{ox} , T_{corr} y T_{film}), así como la participación de procesos inductivos en la respuesta de impedancia (T_L), con el control de los procesos de interfase, así también con el posible desglose de la interfase de corrosión en sus ramas anódicas y catódicas [16].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Reactivos, Materiales, Métodos y Procesos de Aplicación

2.1.1. Preparación de Electrodo

El sustrato de magnesio se obtuvo de un lingote para uso industrial y con una composición química en % en peso equivalente a (Mg 96, Al 2.5, Zn 0.9, Si 0.4). Las muestras de sustratos se prepararon a desbaste con papel de SiC del número 80, 220, 400 y 600 hasta dejar la superficie homogénea.

2.1.2. Proceso de Anodizado

Para el anodizado electrolítico del Mg, se utilizó un arreglo de dos electrodos con el sustrato de Mg como cátodo (+) y un electrodo de grafito como ánodo(-) y como electrolito una solución de KOH %M, la cual se mantuvo en agitación constante, en la forma mostrada en la figura 1(a). La corriente y el voltaje para el anodizado se controló mediante una fuente de poder marca GW modelo GPR-3510HD, los potenciales aplicados fueron de 10V y un tiempo de anodizado de 60

min. Una vez obtenido los anodizados, las muestras se enjuagaron con agua destilada, secados a temperatura ambiente y almacenados en un desecador.

2.1.3 *Preparación de la Bio película Polimérica y Aplicación por Electro-rociado*

Para la preparación del recubrimiento, se utilizó una muestra de Quitosano grado reactivo de Sigma-Aldrich ($M_w = 50,000 - 190,000$), el cual se disolvió en una solución de ácido acético glacial (J. T. Baker ®) al 90% v/v, en seguida se añadió 0.004 gr de nano-partículas de hidroxiapatita y se mantuvo en agitación a 400 rpm y a una temperatura de 60 °C durante 24 horas. Después se dejó la mezcla en reposo durante 10 días para precipitar el material insoluble. Se colocó la solución polimérica clarificada en una jeringa con aguja micrométrica en el aparato de electro-hilado Fluidnatek LE-100 y con la aplicación de un sobre voltaje de -30KV con un caudal de 0.3ml/hr, a una distancia de 10 cm entre la boca del cono y el sustrato metálico. El electro-rociado se aplicó por un tiempo de 15 minutos sobre las muestras de Mg anodizado.

2.1.4 *Solución de Kokubo y Evaluación Electroquímica*

El procedimiento para preparar la solución corporal simulada. Se deberá asegurar que la solución de Kokubo una vez preparada, se mantenga incolora y transparente, además de que no haya depósitos en la superficie del frasco. Si se produce alguna precipitación, se deberá preparar una nueva solución [17]. La solución se preparó de acuerdo a la composición química reportada en la literatura [18,19] y se utilizó para la evaluación electroquímica del sistema anodizado y recubrimiento biodegradable. Para las pruebas electroquímicas se utilizó un arreglo de tres electrodos con el sustrato de Mg como electrodo de trabajo (ET), un electrodo de referencia (ER) de Calomel saturado (Hg/HgSO₄) y un electrodo de grafito como electrodo auxiliar (EA), en una celda de acrílico a como se muestra en la figura 1(b), la cual se diseñó con un compartimentop de control de calentamiento para la evaluación a 37°C. Las pruebas se realizaron en un potenciostato marca Biologic SP150 a tiempos de exposición de 0, 1, 2, 3, 5 y 7 días y la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), utilizando un barrido de frecuencias entre 100 kHz y 10 mHz, una amplitud de onda de ± 10 mV y un registro de 7 datos/década.

Para el ajuste de modelos de circuitos equivalentes se utilizó el software Boukamp [14], donde modelos de circuitos equivalentes similares a los utilizados para metales recubiertos han sido

reportados [15,16], y para el caso del Mg desnudo y/o recubierto con bio-películas en soluciones cloradas [20] y/o con fluidos corporales simulados [8,18].

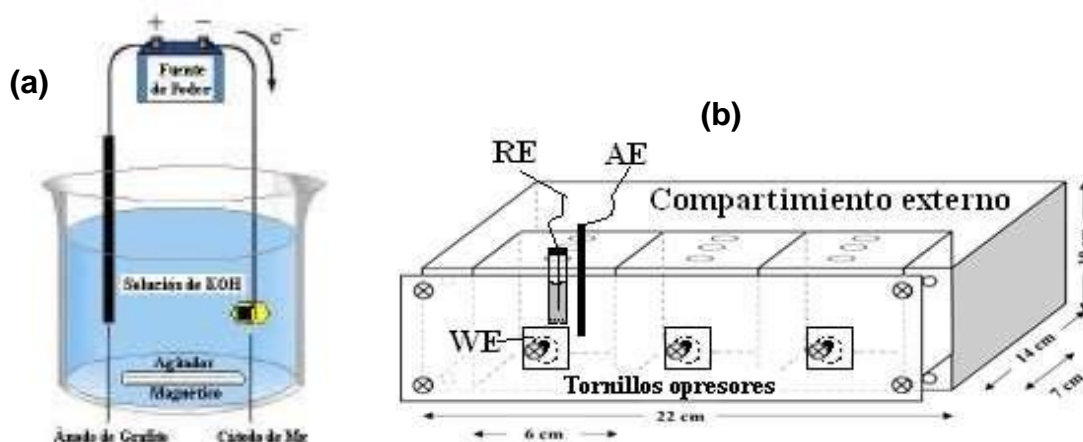


Figura 1. Celdas electroquímicas utilizadas en la experimentación a) para el anodizado y b) para las pruebas de corrosión en una caja de poli acrílico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el análisis de los resultados se utilizaron los parámetros electroquímicos de R_s , C_{ox} , R_{ox} , C_{dl} , $R_{ct,a}$, O_a , L_a , $R_{ct,c}$, L_c y O_c , obtenidos de ajustar los circuitos equivalentes Ceq-1 para el Mg desnudo y anodizado (mostrado en las figs.2 y 5) y añadiendo la R_{film} y C_{film} para el circuito Ceq-2 para el sistema Mg anodizado+ la película polimérica (de Quitosano+ HAp) electro-rocida (mostrado en la fig. 9). También se determinaron las constantes de tiempo de los sistemas de interfase $T=C*R$, incluyendo la película de polímero ($T_{film}= R_f*C_f$), la capa de óxidos ($T_{ox}= R_{ox}*C_{ox}$), la de corrosión ($T_{corr}= R_{ct}*C_{dl}$), la capa de difusión ($T_{diff}= R_{ct}*O$). En los circuitos propuestos se considera que la Resistencia de transferencia de carga puede ser desglosada en sus ramas anódica y catódica [15] de la siguiente manera $R_{ct}= R_{ct,a}+ R_{ct,c}$

La Impedancia de difusión limitada también ha sido considerada participando en forma desglosada de la siguiente forma $O= O_a+O_c$ y que ha sido expresado en la ecuación (1);

$$O= \text{Tanh}[B/(j\omega)]/Y_0*\sqrt{(j\omega)} \quad (1)$$

El coeficiente de difusión tipo Warburg fue tratado por [21] y se puede expresar en forma resumida en la ecuación (2);

$$\sigma_w= 1.06* Z_{imag,\omega(max)}* \omega(max)^{1/2} \quad (2)$$

El fenómeno de la difusión aquí es considerado en función de la impedancia de dispersión (Z_d), cuyo elemento principal ha sido expresado como el parámetro O descrito en la ecuación (1) y que involucra la participación de los parámetros de la Admitancia Y_0 y la constante B , los cuales se relacionan con el espesor de la capa de difusión (δ) y el coeficiente de difusión de Warburg (σ_w), por medio de la ecuaciones (3) y (4).

$$R_d = \frac{1}{Y_0} \quad (3)$$

$$\sigma = \frac{1}{B\sqrt{2}Y_0} \quad (4)$$

En la fig. 2, se muestra la respuesta electroquímica en Nyquist para el Mg desnudo a los 7 días de inmersión en Kokubo y mostrando un buen nivel de ajuste del Ceq-1 para los días 1 y 7 respectivamente, con una dominancia de la respuesta resistiva (Z') sobre la capacitiva (Z'') y la participación de tres constantes de tiempo (T_{ox} , T_{corr} y T_{diff}) y la influencia del fenómeno de inductancia (T_L). En la fig. 3(a) se graficó la respuesta de los tipos de resistencia involucrados y el coeficiente de difusión (σ_w), de acuerdo con el arreglo expresado en el Ceq-1, observándose la dominancia de las resistencias de difusión principalmente la rama anódica ($R_{d,a}$) sobre la difusión catódica ($R_{d,c}$), lo cual se pudo corroborar con el registro del coeficiente de difusión (σ_w), incluso sobre la respuesta de la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}). En la fig. 3(b) se graficó la respuesta de las diferentes constantes de tiempo, confirmando el control que ejerce el proceso de difusión (T_{diff}) sobre todos los sistemas participantes, con el registro de una fuerte influencia de inducción capacitiva (T_L), la cual puede estar asociada con fenómenos de adsorción de especies presentes y en evolución como el Mg^+ y el H^+ [20].

En la fig. 4, se muestra la morfología superficial del Mg desnudo después de 7 días de exposición en la solución de Kokubo, observándose las zonas oscuras con menor contenido de Fósforo y Mg y Ca, mientras que en las zonas claras se detectó mayor cantidad de Oxígeno, lo que puede estar indicando que posiblemente las zonas oscuras son catódicas y las claras anódicas como se muestra en el esquema de los procesos de corrosión en la interfase de la fig. 11(a).

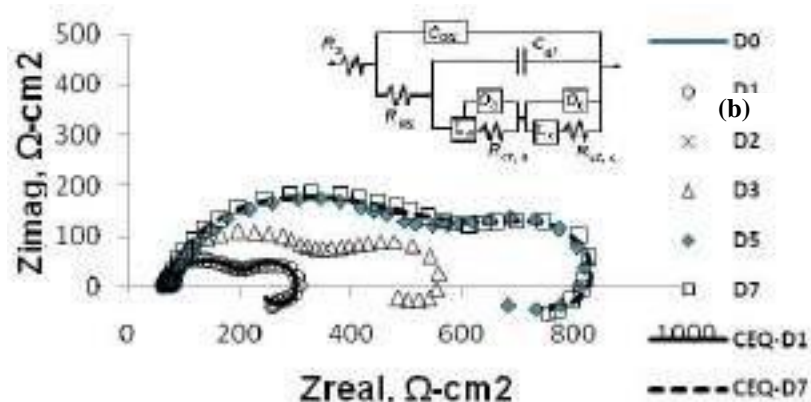


Figura 2. a) Diagramas de Nyquist y el ajuste por el circuito equivalente (b) para los días D1 y D7 del Mg desnudo en Kokubo a 37 °C.

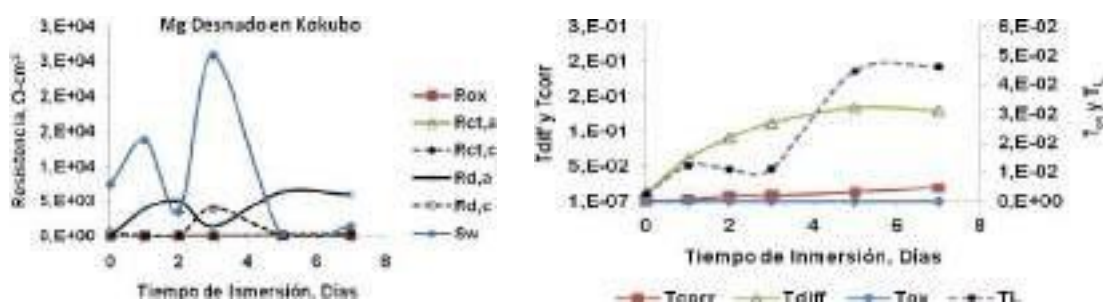
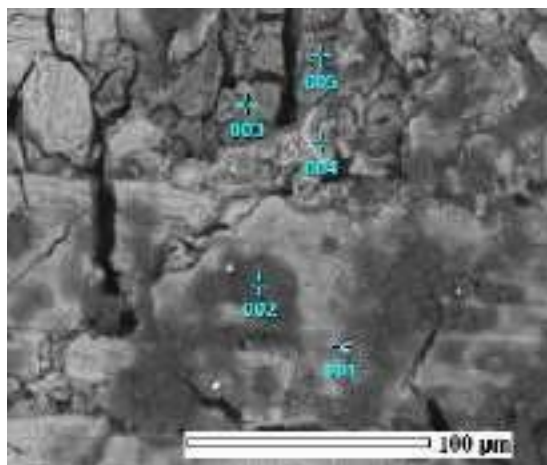


Figura 3. Parámetros electroquímicos derivados del circuito equivalente ajustado a la respuesta EIS de (a) Resistencias y (b) Constantes de tiempo para el Mg desnudo en Kokubo a 37 °C.



		Elemento Químico, % peso				
Zona	Punto	O	Mg	P	Ca	Cl
Clara	4	47.2	11.4	13.2	11	-
Obscuro	2	10	0.6	1.25	1.8	-

Figura 4. Morfología del Magnesio Desnudo en el día 7 de Inmersión y composición química en los puntos 02 y 04.

En la fig. 5, se muestra la respuesta electroquímica en Nyquist para el Mg anodizado a los 7 días de inmersión en Kokubo y también mostrando un buen nivel de ajuste del Ceq-1 para los días 1 y 7 respectivamente, observándose hasta un 40% de incremento en la respuesta de impedancia y continuando con el dominio de los procesos resistivos (Z') sobre los capacitivos (Z''). En la fig. 6(a) se graficó la respuesta de los tipos de resistencia y el coeficiente de difusión (σ_w)

involucrados en el Ceq-1, donde se continua observando la dominancia de las resistencias de difusión pero ahora la rama catódica $R_{d,c}$ sobre la anódica ($R_{d,a}$) que se vuelve importante hasta el final de la exposición. La difusividad de las especies (σ_w) se registra importante en las primeras 48 hr de inmersión, incluso por sobre el proceso de activación (R_{ct}). En la fig. 6(b) se graficó la respuesta de las diferentes constantes de tiempo, confirmando el control que ejerce el proceso de difusión (T_{diff}) sobre las otras constantes de tiempo. También se sigue registrando la fuerte influencia de la inducción capacitiva (T_L), la cual se atribuye a los posibles fenómenos de adsorción de especies presentes y en evolución como el Mg^{+} y el H^{+} [20]. En la fig. 7, se muestran la morfología superficial del Mg anodizado después de 7 días de exposición en la solución de Kokubo, observándose las zonas oscuras con menor contenido de Fósforo y Mg y mayor Oxígeno que las zonas claras, lo que puede estar indicando que posiblemente las zonas oscuras son catódicas y las claras anódicas como se muestra en el esquema de los procesos de corrosión en las interfases sustrato-anodizado-óxidos de la fig. 11(a).

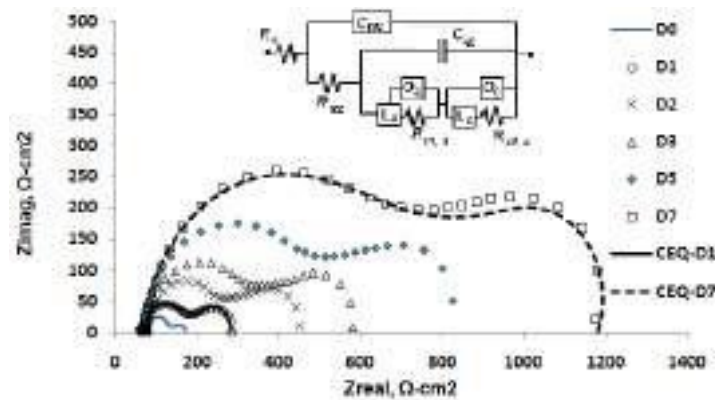


Figura 5. Diagramas de Nyquist y el ajuste por Circuitos equivalentes para los días D1 y D7 del Mg Anodizado a 10V por 60 min y puesto en Kokubo a 37 °C.

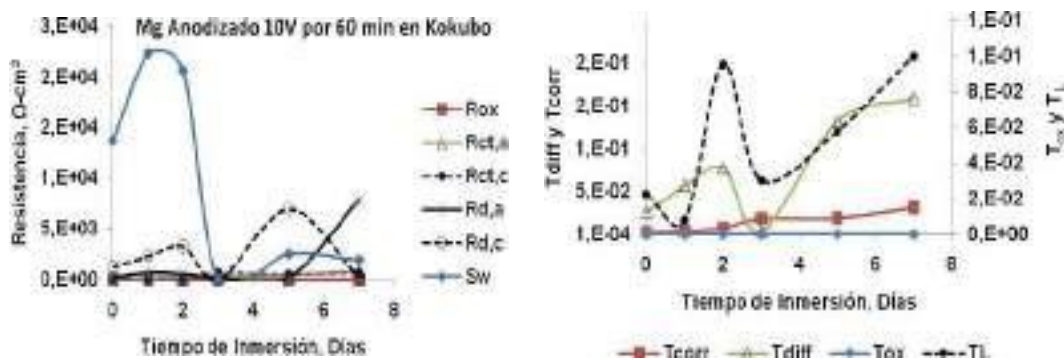
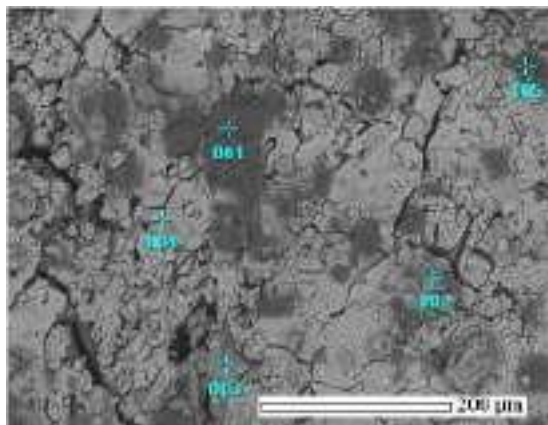


Figura 6. Parámetros electroquímicos Parámetros electroquímicos derivados del circuito equivalente ajustado a la respuesta EIS de (a) Resistencias y (b) Constantes de tiempo para el Mg Anodizado a 10V y 60 min expuesto en Kokubo a 37 °C.



		Elemento Químico, % peso				
Zona	Punto	O	Mg	P	Ca	Cl
Clara	4	34.6	7	13.2	15.8	-
Obscuro	1	13	5.3	12.9	18.9	-

Figura 7. Morfología del Mg Anodizado 10V a 60 min a los 7 días de inmersión y composición química en los puntos 01 y 04.

En la fig. 8, se muestra la respuesta electroquímica en Nyquist para el Mg anodizado+ la bio película de Qs/HAp a los 7 días de inmersión en Kokubo y también mostrando un buen nivel de ajuste del Ceq-1 para los días 1 y 7 respectivamente, observándose hasta un 7% de incremento en la respuesta resistiva (Z') y de hasta un 16% en la capacitiva (Z''), atribuida a la presencia de la bio película en el área superficial expuesta. En la fig. 9(a) se graficó la respuesta de los tipos de resistencia y el coeficiente de difusión (σ_w) involucrados en el Ceq-1, donde se sigue observando la dominancia de las resistencias de difusión pero ahora en forma alternada entre las ramas anódica ($R_{d,a}$) y catódica $R_{d,c}$ en todo el tiempo de exposición. El coeficiente de difusión (σ_w) se registra en sincronía con la difusión de las especies catódicas durante la inmersión, sobre poniéndose a los procesos de activación (R_{ct}). En la fig. 9(b) se graficó la respuesta de las diferentes constantes de tiempo, confirmando el control que ejerce el proceso de difusión (T_{diff}) sobre las otras constantes de tiempo, incluyendo a la T_{film} . También se continua registrando la fuerte influencia de la inductancia capacitiva (T_L), la cual sigue siendo atribuida a los posibles fenómenos de adsorción de especies presentes y en evolución como el Mg^+ y el H^+ [20]. En la fig. 10, se muestran la morfología superficial del Mg anodizado+ la bio película Qs/HAp después de 7 días de exposición en la solución de Kokubo, observándose las zonas oscuras con menor contenido de Fósforo y Mg y mayor Oxígeno que las zonas claras, lo que puede estar indicando que posiblemente las zonas oscuras son catódicas y las claras anódicas como se muestra en el esquema de los procesos de corrosión en el esquema de las interfases sustrato anodizado-bio película-óxidos de la fig. 11(b).

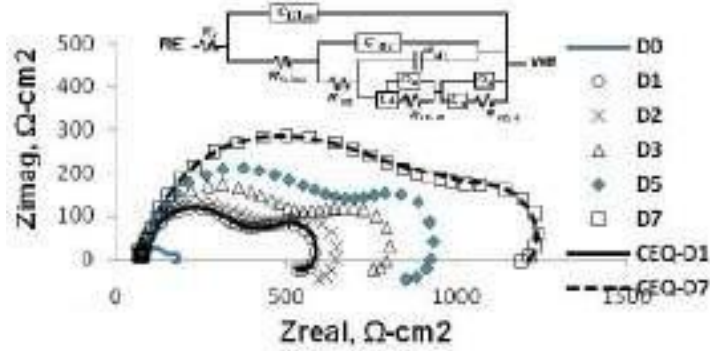


Figura 8. Diagramas de Nyquist y el ajuste por Circuitos equivalentes para los días D1 y D7 del Mg Anodizado a 10V por 60 min con Quitosano + Hidroxiapatita electro rociado por 15 min y expuesto en Kokubo a 37 °C.

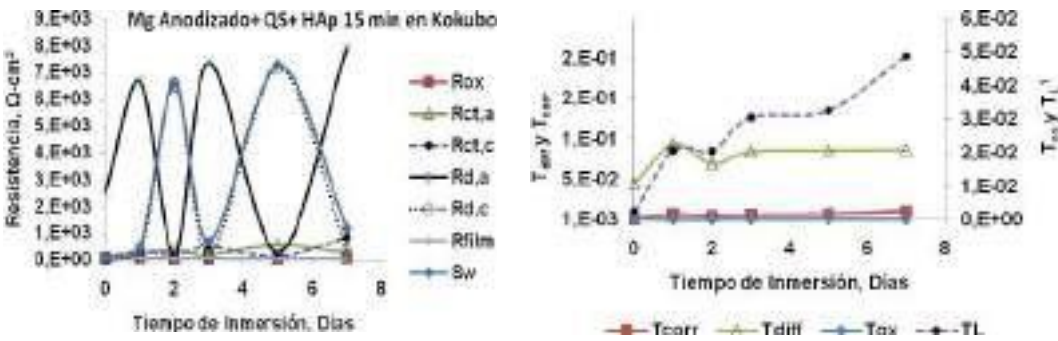


Figura 9. Parámetros electroquímicos derivados del circuito equivalente ajustado a la respuesta EIS de (a) Resistencias y (b) Constantes de tiempo para el Mg Anodizado a 10V y 60 min con Quitosano + Hidroxiapatita electro rociado a 15 min y expuesto en Kokubo a 37 °C.

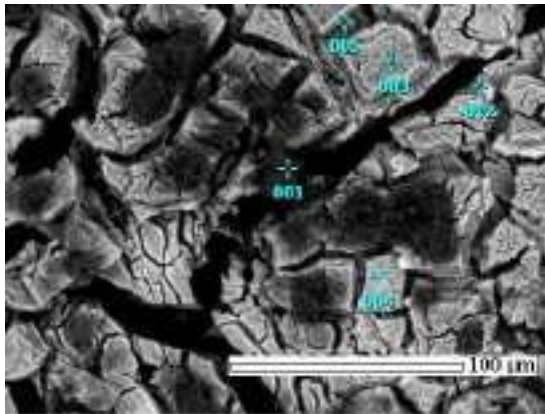


Figura 10. Morfología del Mg Anodizado 10V 60 min+ QS+ HAp 15 de rociado a los 7 días de exposición y composición química en los puntos 01 y 03.

Elemento Químico, % peso						
Zona	Punto	O	Mg	P	Ca	Cl
Clara	4	34.7	5.6	14.3	21.5	-
Obscuro	1	14	0.3	0.7	1.0	-

La discusión que sobre la respuesta electroquímica del magnesio y sus aleaciones en medios clorados y soluciones simuladoras de fluidos corporales ha sido expuesta en trabajos anteriores [4, 8, 18-20], por su alta actividad corrosiva y la influencia de los procesos inductivos atribuidosa fenómenos de adsorción de las especies iónicas en los diversos procesos de interfase [20-24] ocurriendo como se muestra en los diagramas de la fig. 11(a) para el Mg desnudo y anodizado de

la fig. 11(b) para el Mg anodizado+ la bio película Qs/HAp. Los circuitos equivalentes aquí propuestos, han permitido desglosar las ramas anódicas y catódicas de los diferentes procesos que ocurren en las interfases formadas y con lo cual se hace posible identificar los parámetros que controlan determinadas fases del proceso de corrosión, por ejemplo la presencia de la bio película polimérica determinó que el coeficiente de difusión se debe a la respuesta de difusión de las especies catódicas como el H^+ y que también se identificó con la respuesta inductiva, en cambio cuando el Mg se evaluó desnudo la respuesta de difusión se atribuyó a la difusión de especies anódicas como puede ser el Mg^{2+} y que también puede ser el responsable de la mayor respuesta capacitiva. Con la morfología superficial de las muestras expuestas a la solución de Kokubo, se pudo observar la posibilidad de identificar las zonas anódicas y catódicas por su composición química elemental y por la tonalidad de las zonas analizadas.

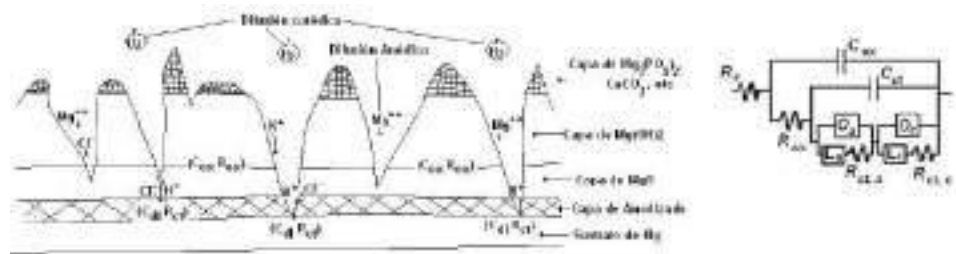


Figura 11(a). Magnesio Anodizado en Solución de Kokubo y su Circuito Equivalente.

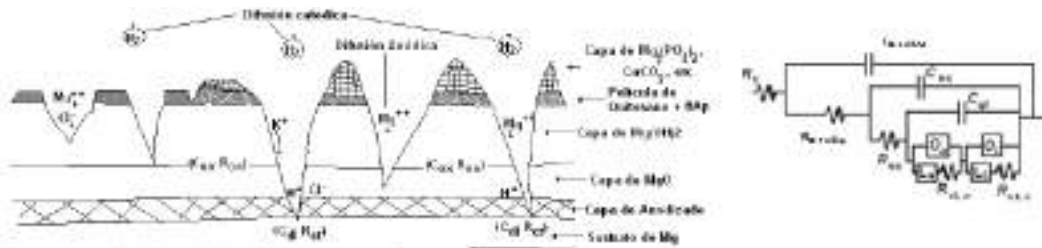


Figura 11(b). Magnesio Anodizado y Recubierto con Quitosano+ HAp y su Circuito Equivalente.

4. CONCLUSIONES

- El proceso de anodizado mostró hasta un 40% de eficiencia de protección, lo cual sólo mejoró ligeramente con un 7% adicional debido a la presencia de la bio película de Qs/Hap con el electro-rocado de 15 minutos.

- El método de electro hilado para aplicar la bio película polimérica, mostró ciertas ventajas para la protección anticorrosiva del Mg. Sin embargo, se considera que es necesario utilizar algún aditivo que disminuye la cristalinidad del bio polímero y permita flexibilizar la distribución de las nano-esferas esparcidas y pueda reducir el agrietamiento al solidificar e incrementar el área de protección.
- La técnica EIE y el análisis de la respuesta electroquímica con los circuitos equivalentes, ha permitido identificar que el fenómeno de la difusión de especies es el principal parámetro de control y principalmente en la rama anódica en el Mg desnudo y con la rama catódica cuando la bio película polimérica está presente. También se logró identificar a las posibles especies iónicas responsables de la respuesta de inductancia capacitiva.
- La morfología superficial realizada con MEB, ofrece la posibilidad de identificar las zonas anódicas y catódicas por su tonalidad y que corresponde a la composición química de los compuestos formados en la superficie expuesta a la solución de Kokubo.

5. AGRADECIMIENTOS

Al CONACyT por el apoyo otorgado al programa MIC, al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, al Laboratorio de Microscopía del Dpto. Metalurgia de la Fac. Química de la UNAM y al Centro MICRONA de la UV-Veracruz.

6. REFERENCIAS

- [1] Manam, N. S., Harun, W. S. W., Shri, D. N. A., Ghani, S. A. C., Kurniawan, T., Ismail, M. H., & Ibrahim, M. H. I. (2017), "Study of corrosion in biocompatible metals for implants: A review", *Journal of Alloys and Compounds*, 701, 698–715. <https://doi.org/10.1016/J.JALLCOM.2017.01.196>
- [2] Wu, G., Ibrahim, J. M., & Chu, P. K. (2013), "Surface design of biodegradable magnesium alloys - A review", *Surface and Coatings Technology*, 233, 2–12, <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.009>
- [3] Frankel, G. S., Samaniego, A., & Birbilis, N. (2013), "Evolution of hydrogen at dissolving

magnesium surfaces”, *Corrosion Science*, 70, 104–111.

<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.01.017>

[4] Ramírez J. L., Quintana H., Galicia G., Hernández T., “ Electrochemical evaluation of the Chitosan-Gelatin Biopolymer as a Detached film with a Body Simulated Physiological solution”, *Portugaliae Electrochimica Acta* 2020, 38(1), 59-68. Doi:10.4152/pea.202001059.

[5] Hornberger, H., Virtanen, S., & Boccaccini, A. R. (2012), “Biomedical coatings on magnesium alloys - A review”, In *Acta Biomaterialia* (Vol. 8, Issue 7, pp. 2442–2455). <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2012.04.012>

[6] Yerokhin, A. L., Nie, X., Leyland, A., Matthews, A., & Dowey, S. J. (1999), “Plasma electrolysis for surface engineering”, *Surface and Coatings Technology*, 122(2–3), 73–93. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00441-7](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00441-7)

[7] Yuan, G., Chen, X., & Li, D. (2016), “Chitosan films and coatings containing essential oils: The antioxidant and antimicrobial activity, and application in food systems”, *Food Research International* (Ottawa, Ont.), 89(Pt 1), 117–128. <https://doi.org/10.1016/J.FOODRES.2016.10.004>

[8] Ramírez-Reyes J. L., Gaytán Macías D. E., Galicia-Aguilar G., Tinoco Magaña J. C., Martínez López A. G., González-Mancera G., “Analysis of the EIS response of electro sprayed Chitosan membranes on Magnesium for Biomedical uses”, *ECSTransactions* 10(1) 147-158 (2021), ISSN On line 1933-5862, doi: 10.1149/10101.0147ecst.

[9] Mistry, S., Kundu, D., Datta, S., & Basu, D. (2011), “Comparison of bioactive glass coated and hydroxyapatite coated titanium dental implants in the human jaw bone”, *Australian Dental Journal*, 56(1), 68–75. <https://doi.org/10.1111/J.1834-7819.2010.01305.X>

[10] Gambardella, A., Bianchi, M., Kaciulis, S., Mezzi, A., Brucalè, M., Cavallini, M., Herrmannsdoerfer, T., Chanda, G., Uhlarz, M., Cellini, A., Pedraza, M. F., Sambri, V., Marcacci, M., & Russo, A. (2016), “Magnetic hydroxyapatite coatings as a new tool in medicine: A scanning probe investigation”. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 444–449. <https://doi.org/10.1016/J.MSEC.2016.01.071>

[11] Rahimi, M., Mehdiavaz Aghdam, R., Sohi, M. H., Rezayan, A. H., & Ettelaei, M. (2021b), “Improving biocompatibility and corrosion resistance of anodized AZ31 Mg alloy by electrospun chitosan/mineralized bone allograft (MBA) nanocoatings”, *Surface and Coatings Technology*, 405. <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2020.126627>

- [12] Simchi, A., Pishbin, F., & Boccaccini, A. R. (2009), "Electrophoretic deposition of chitosan," *Materials Letters*, 63(26), 2253–2256, <https://doi.org/10.1016/J.MATLET.2009.07.046>
- [13] Fekry, A. M., Ghoneim, A. A., & Ameer, M. A. (2014), "Electrochemical impedance spectroscopy of chitosan coated magnesium alloys in a synthetic sweat medium", *Surface and Coatings Technology*, 238, 126–132, <https://doi.org/10.1016/J.SURFCOAT.2013.10.058>
- [14] Boukamp B. A., "Equivalent Circuit", University of Twente, Report CT88/265/128, (1989).
- [15] Thomas J. G. N., "The use of Impedance Spectroscopy for the study of Coated Metals. A Review", Paint Research Ass, U.K.; 1990.
- [16] Turgoose S., *Advances in Corrosion Protection by Organic Coatings*, Cambridge U. K., (1989).
- [17] Kokubo, T., & Takadama, H. (2006), "How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity?", *Biomaterials*, 27(15), 2907–2915, <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2006.01.017>
- [18] Quintana Camacho H., MIC Tesis "Evaluación de la corrosión del Mg para aplicaciones médicas: Estudio de la interfase de superficies modificadas con fosfatos y películas biopoliméricas", Instituto de Ingeniería- Universidad Veracruzana, Febrero(2016).
- [19] Gaytán Macías D. E., I. Q., tesis "Estudio de membranas de Quitosano electroespreado sobre Magnesio para aplicaciones biomédicas y evaluadas en medio fisiológico", FCQ- Universidad Veracruzana campus Veracruz, Enero, 2019.
- [20] Ge F., Yin J., Lei L., Wang L., Wang X., and Cui Z., "Influence of $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ on the corrosion behavior of AZ31 Mg alloy in chloride environment", *Corrosion Science* (2020).
- [21] Dawson J. L., and John D. G., "Diffusion Impedance. An Extended General Analysis", *J. Electroanal. Chem.*, 110 (1980), 37-47.
- [22] Wei G. K., "A review of Mg and Mg alloys corrosion", *Recent Patents on Corrosion Science*, 2011 1, 72-90.
- [23] Armstrong R. D., Bell M. F. and Metcalfe A., "The A. C. Impedance of complex electrochemical reactions", *A specialist periodical Report*, The Chemical Society, London (1978), p. 99-128.
- [24] Chaparro A., Zamora G. y Franco F., "Electroquímica del Magnesio", *Ingeniare. Revista Chilena de Ingeniería*, Vol. 20 No 1, 2012.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO AL CARBONO EXPUESTO EN AGUA CONGÉNITA

G. Lugo Islas, E. Gallardo Castán, L. A. Uresti Enriquez, C. Mercado Ramos, A. E. Galicia
Badillo, N. García Navarro, S. E. Martínez Solís,
Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av.
Venustiano Carranza S/N, Col. Revolution, Poza Rica Veracruz, México C.P. 93390.
E-mail: ecastan2008@hotmail.com

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento de la corrosión en placas de acero al carbono con defecto y sin defecto sobre su superficie, se simula un ambiente corrosivo acuoso, proporcionado por la base del agua congénita. El agua congénita o de formación, es agua salada que se encuentra dentro de la roca, asociada a la presencia de hidrocarburos. La concentración de estos componentes puede ocasionar impactos negativos al medio ambiente cuando su manejo y disposición no son adecuados.

Se utilizó una metodología experimental para tener una evaluación certera donde se expusieron 2 placas de acero al carbono inmersas en agua congénita en un periodo de 41 días. Posteriormente las placas fueron sometidas en intervalos de tiempo de 0, 8, 16, 24, 32, 41 días respectivamente a pruebas electroquímicas; resistencia a la polarización (R_p), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) y curvas de polarización potenciodinámicas (CP), para predecir el comportamiento del acero al carbono.

Los resultados obtenidos indican que el acero al carbono sin defecto presenta menor deterioro por corrosión; caso contrario, el acero al carbono con defecto, muestra una transferencia de masa, tal razón nos indica que el acero al carbono sigue degradándose con el paso del tiempo a causa del agua congénita.

Palabras Clave: corrosión, acero al carbono, agua congénita, electroquímica, técnicas electroquímicas.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es una reacción química o electroquímica entre un material y su medio ambiente, la cual produce un deterioro del material y sus propiedades, transcurrido un tiempo suficiente, este fenómeno posee el potencial para degradar cualquier material. En ciertos ambientes, los efectos no controlados de la corrosión pueden aparecer súbitamente y, si no se manejan adecuadamente, sus consecuencias pueden implicar un costo elevado. Dicho fenómeno provoca la degradación de todo tipo de materiales, por lo tanto, se presenta en casi todos los ámbitos de la ingeniería ya que la corrosión ha tirado puentes, derribado aeronaves, arruinado plantas químicas, partido columnas de perforación y provocado la rotura de líneas de conducción [1][2].

Uno de los materiales más importantes es el acero al carbono, debido a que es el más utilizado en la actualidad, esto por las buenas propiedades mecánicas que posee y por su abundancia en la superficie terrestre [3]. Por tal motivo es importante conocer su comportamiento bajo las circunstancias de la corrosión.

Por lo consiguiente este trabajo analizará el comportamiento del acero al carbono en un ambiente corrosivo acuoso, esto lo proporcionará de base, el agua congénita (el agua congénita o de formación, es agua salada que se encuentra dentro de la roca, asociada a la presencia de hidrocarburos). Con esto, se realizará un aporte al ámbito científico para que en futuras investigaciones que se realicen sobre el acero al carbono puedan ser más fructíferas y con resultados más completos y convincentes para así poder brindar aportes a las personas interesadas que manipulan el acero al carbono como materia prima o incluso para cuidados de las infraestructuras de instalaciones industriales, como lo es la industria petrolera.

Para esto, suele ser de gran importancia y relevancia que estos estudios sean desde un punto de vista ideal donde sus variables puedan ser manipuladas, para poder observar y cuantificar la velocidad de corrosión y el deterioro en el acero al carbono. Es por ello la vital importancia que tiene desarrollar esta investigación para poder tener un aporte al sector industrial ya que el acero al carbono es un material comercial que presenta características especiales en materia de construcción y diseño.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Características y acondicionamiento de las placas

Se utilizaron 2 placas de Acero al Carbono sin recocer, decapadas, de tono oscuro, sin protección, con formas rectangulares de 10 cm de largo y de 8 cm de ancho. Una placa de las mencionadas con anterioridad cuenta con un defecto en forma de cruz.

2.2. Equipo, material y proceso de construcción de una celda electroquímica

- Potenciostato Modelo Sp-150 de la Marca Biologic Science Instruments.
- Computadora con software EC-LAB
- Tubos de acrílico de 6 cm de altura y 1 *in* de diámetro interior
- Resina Epoxi (Plastiloka)
- Cables con pinzas tipo caimán
- Electrodo de referencia (ER), electrodo de plata/cloruro de plata (*Ag/AgCl*).
- Electrodo auxiliar (EA), barra de grafito de 7 cm de longitud.
- Electrodo de trabajo (ET), placa de acero al carbono.

1836

Para la construcción de una celda electroquímica, se procede a colocar el tubo de acrílico sobre la placa de acero al carbono empleando resina epoxi(plastiloka), posteriormente se deja secar durante 24 horas para obtener una máxima fijación y así evitar fugas del electrolito.

Una vez terminada la construcción de la celda se procede a la realización de los ensayos electroquímicos sobre la misma. Para esto, el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata (*Ag/AgCl*) permite medir potenciales de un sistema en forma directa; el electrodo auxiliar que es la barra de grafito evita las caídas óhmicas en el sistema, y el electrodo de trabajo es la placa de acero al carbono sobre la cual se trabaja. Lo anterior descrito es importante debido a que cada electrodo de la celda cumple una función específica.

Llegado a este punto, el siguiente paso es utilizar agua congénita como solución electrolítica aditiva con el objetivo de simular los medios hostiles que generalmente se presentan

en el ambiente petrolero. Seguidamente se activa la celda electroquímica de trabajo. Con la ayuda de un potenciostato se evalúan los ensayos electroquímicos. Por medio de este dispositivo se recibe la señal del comportamiento electroquímico del sistema de estudio, dicho instrumento se encuentra conectado a una computadora la cual en su sistema operativo tiene incluido el software EC-Lab en donde se recibe toda la información proveniente del potenciostato.

2.3. Aplicación de las técnicas electroquímicas

Para realizar las pruebas de Resistencia a la Polarización Lineal (RP) se proponen las siguientes condiciones de trabajo:

- Señal de amplitud: Se determina que la señal óptima para la amplitud del sistema de estudio será de ± 20 mV.
- Velocidad de barrido: para este estudio con las placas, se utiliza la velocidad de barrido de 0.17 mV/seg. Ya que se necesita de una señal baja para mejores resultados [4].

Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE)

Esta técnica es una de las más confiables que pueden proporcionar datos en tiempos muy cortos acerca del proceso electroquímico de corrosión que sucede en cada placa. Para realizar las pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), se utiliza el Potenciostato con las siguientes condiciones operativas:

- Señal de Amplitud: Se determina que la señal ideal de perturbación o amplitud para este sistema de estudio será de ± 10 mV ya que varios estudios realizados con anterioridad mostraron que aplicar amplitudes mayores a 10 mV se perturba drásticamente la interfaz electrodo – electrolito del sistema.
- Intervalo de frecuencia: La frecuencia que se utiliza fue de 0.01 – 10,000 Hz ya que dentro de este rango de frecuencias se obtienen los diagramas de nuestro sistema de estudio. Cabe destacar que el barrido de la frecuencia se lleva de altas a bajas frecuencias para que de esta manera se pudieran apreciar todos los fenómenos que conlleva el proceso electroquímico, dando el tiempo necesario para llevar a cabo los procesos más lentos [4].

Luego de 41 días de exposición de las placas, se procede a realizar la técnica de Curvas de Polarización Potenciodinámicas ya que, por ser una técnica de corriente directa, el material evaluado se ve afectado en su superficie. Las condiciones de trabajo a las que se efectúa la técnica electroquímica de Curvas de Polarización Potencio dinámicas son las siguientes:

- Señal de Amplitud: Para este tipo de sistema de estudio se aplicó una señal de ± 250 mV.
- Velocidad de barrido: para llevar a cabo el estudio, se utilizó la velocidad de barrido de 0.17 mV/seg [4].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se presentan los resultados de los análisis que fueron desarrollados sobre el acero al carbono en primera instancia tendremos los resultados mediante evidencia fotográfica y en segunda instancia los resultados experimentales de las técnicas electroquímicas.

Debido a la evidencia fotográfica que se tiene, se puede hacer una comparación visual en donde se observan ciertos cambios superficiales en el acero al carbono.

Las figura 1a) muestra las condiciones físicas iniciales para el acero al carbono, el acero al carbono de la figura 1b) tiene un defecto en forma de cruz el cual nos ayudara a tener dos superficies diferentes.

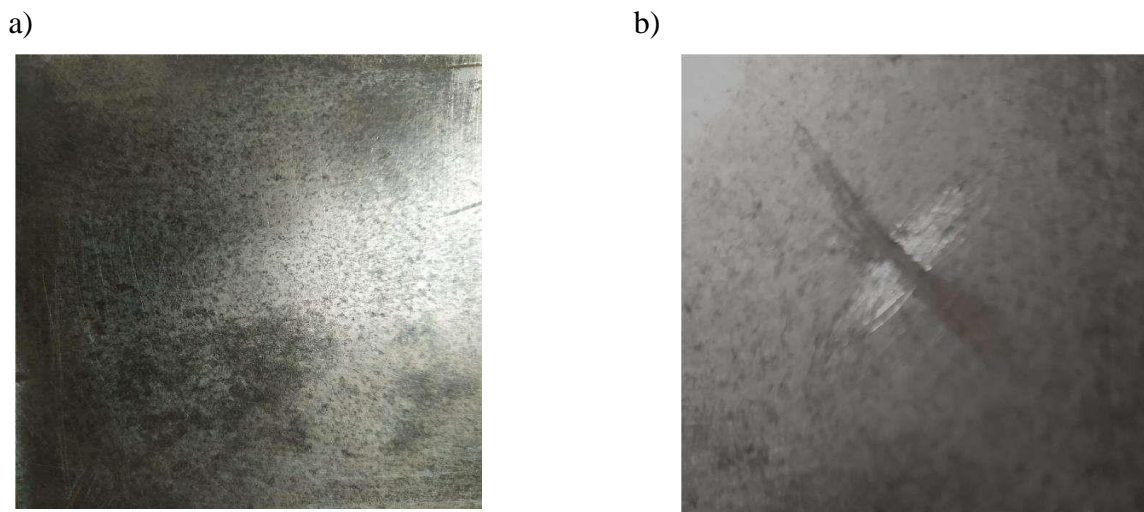


Figura 1. acero al carbono sin defecto inicial(a) y con defecto inicial(b).

La figura 2a) muestra el acero al carbono sin defecto al término de la aplicación de las técnicas electroquímicas, se observa la presencia de productos de corrosión sobre la superficie de contacto, para ser más específicos observamos una película de óxido de hierro sobre la superficie de contacto.

La figura 2b) muestra al acero al carbono con defecto al término de la aplicación de las técnicas electroquímicas, se observa una fuerte presencia de productos de corrosión que se adhieren a la superficie de contacto entre el metal con el tubo de acrílico. se nota una elevada presencia de óxido de hierro, el cual en primera instancia trato de formar una capa de protección para el acero al carbono, pero como podemos observar la capa fue atravesada y se formó una corrosión por picadura, dejando al acero al carbono expuesto de manera definitiva.

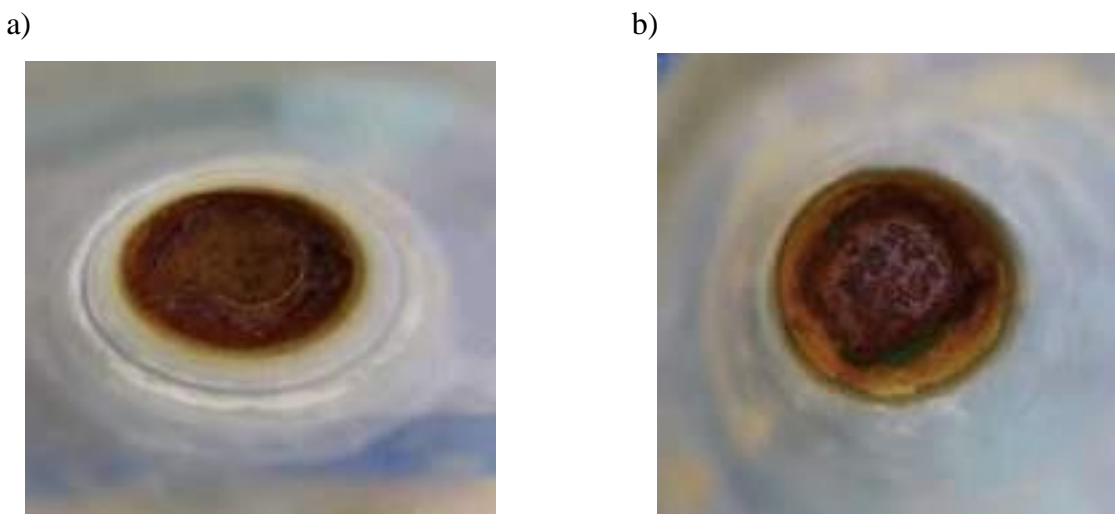


Figura 2. acero al carbono sin defecto después de 41 días de exposición(a) y con defecto después de 41 días de exposición(b).

Resistencia a la polarización lineal

En la figura 3a) se observa cómo actúa el acero al carbono expuesto en agua congénita. Se observa que los días 0 y 8 de exposición el sistema electroquímico de estudio tuvo mayor corrosión por el control de activación en la transferencia de carga de los electrones migrados del sustrato metálico hacia el electrolito, en comparación con los últimos días. Con el paso del tiempo llegamos a los últimos días (24, 32 y 41) donde se puede notar la presencia de la película fina de productos corrosivos que suelen adherirse a la superficie del sustrato a manera de pasivar

la reacción y darle mayor resistencia a la corrosión electroquímica que se lleva a cabo en el experimento.

En la figura 3b) muestra el comportamiento del acero al carbono con defecto en contacto con agua congénita. En el diagrama se muestra que el día de 0 exposición se tiene una buena respuesta en cuanto a la cantidad de corriente que se entregó al sistema durante la experimentación, pasados los 4 días de exposición, se tiene un sobrepotencial de corrosión en comparación con los demás días, esto por causa del control activacional que se tiene por la transferencia de carga que sucede en la interfase del metal – electrolito. De los 16 días en adelante hasta llegar a los 41, se observa una mayor resistencia a la corrosión ya que los productos corrosivos al paso de los días se depositan en la superficie del metal para darle el efecto de pasivación.

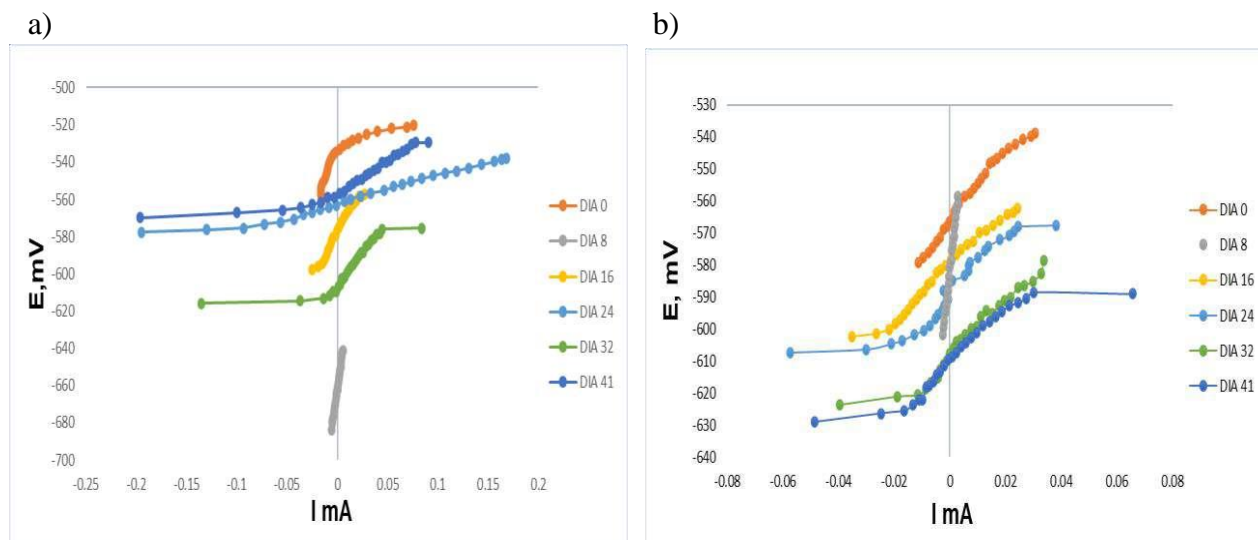


Figura 3. Diagrama de resistencia a la polarización lineal del acero al carbono sin(a) y con defecto(b).

Spectroscopia de impedancia electroquímica

En la figura 4a), del diagrama ángulo de fase de Bode, en el día 0 y en el día 8, se presentan dos constantes de tiempo en el intervalo de altas e intermedias frecuencias, los cuales visualizan el proceso de formación de los productos de corrosión y transferencia de carga respectivamente.

En los días del 16 al 41 se puede observar una constante de tiempo atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se observa que, en estos 4 tiempos de exposición, el ángulo de fase se desplazó hasta frecuencias bajas atribuyendo este comportamiento al crecimiento de picadura.

En la figura 4b) del diagrama de Bode, en el día 0 y día 8, se exhiben dos constantes de tiempo en el intervalo de altas e intermedias frecuencias, dichas constantes visualizan el proceso de formación de los productos de corrosión y transferencia de carga respectivamente.

En los días 16, 24, 32 y 41 se puede observar una constante de tiempo atribuida al proceso de transferencia de carga. Adicionalmente, se observa que, en estos 4 tiempos de exposición, el ángulo de fase se desplazó hasta frecuencias bajas atribuyendo este comportamiento al crecimiento de picadura.

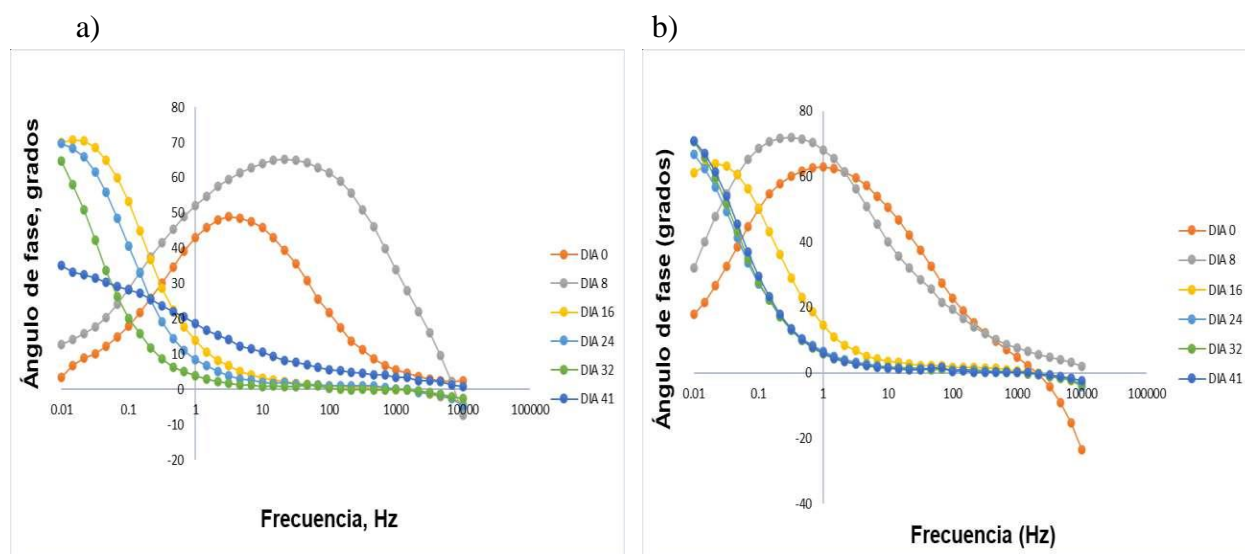


Figura 4. EIE en Bode-Ángulo de fase del acero al carbono sin(a) y con defecto(b).

Curvas de polarización

La figura 5a) (Acero al carbono sin defecto) presenta que, en la rama anódica, la reacción de oxidación es limitada por un proceso de transferencia de carga, pero al final de la curva, la pendiente anódica incrementa considerablemente indicando que la película de productos de corrosión es adsorbida en la superficie del acero al carbono, mientras que en la rama catódica es posible observar una densidad de corriente límite. Esta corriente límite es atribuida al proceso de difusión del oxígeno, la cual está limitando el proceso de corrosión.

La figura 5b) presenta en la rama anódica que la reacción de oxidación está siendo limitada o controlada por un proceso de transferencia de carga, pero al final de la curva, se puede observar el incremento de la pendiente de Tafel indicando que una capa de productos de corrosión es adsorbida en la superficie de la aleación, aislando parcialmente la superficie metálica del

electrolito. Mientras tanto en la rama catódica, aunque no se encuentra bien definida la densidad de corriente limitante es posible atribuirlo al proceso de difusión del oxígeno. Las curvas de polarización no corresponden únicamente a la transferencia de carga, por lo que este comportamiento sugiere una contribución del proceso de transferencia de masa en la reacción anódica. Un comportamiento similar se observa en la reacción catódica.

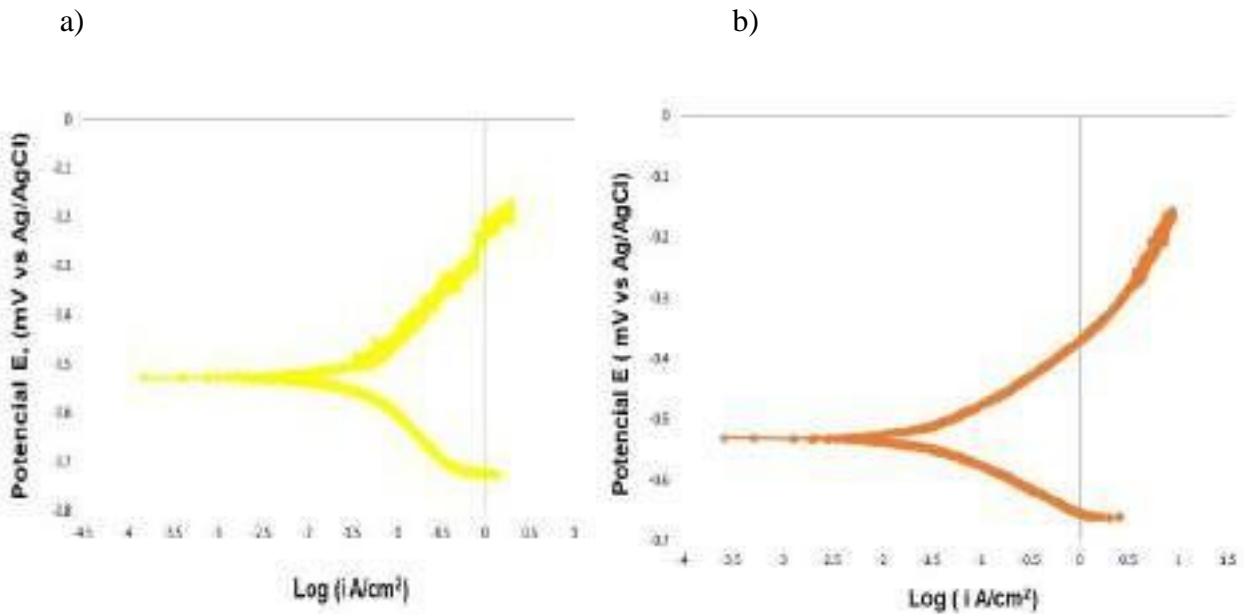


Figura 5. Curvas de polarización del acero al carbono sin(a) y con defecto(b).

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los diferentes estudios electroquímicos del acero al carbono expuesto en agua congénita se observa que la velocidad de corrosión del acero al carbono, en los primeros días, se registró de manera súbita, pero con el paso del tiempo fue descendiendo al grado de tener una menor velocidad de corrosión. En comparación, la impedancia nos indica que el acero al carbono es capacitivo, por tanto, se puede decir que ambas técnicas presentaron una reacción anódica, mencionada reacción nos indica que en el medio hubo un desprendimiento de hierro; esto causó que se formara una capa de pasivación “protegiendo” así al acero en cuestión, sin embargo, la pasivación no fue tan efectiva en ambos casos, tal como lo demostraron los resultados de las curvas de polarización, la protección se dio más en una placa que en la otra, por lo tanto, hubo una transferencia de masa en la reacción anódica, tal razón nos indica que el acero al carbono sigue degradándose con el paso del tiempo a causa del electrolito (agua congénita) y, en consecuencia, el acero al carbono en ambos casos sufre una corrosión por picadura, pero, evidentemente esta es mucho más clara en el acero al carbono con defecto, ya que este mismo defecto propicia la corrosión de manera veloz sobre su superficie, después provoca una pasivación rápida comparada con el acero sin defecto, pero a su vez esto significa que la pasivación también se rompe antes y al final del estudio se tiene la corrosión por picadura ya mencionada, aparte en la superficie del acero al carbono con defecto hay una “infección” por otros elementos como el exceso de sales, cloruros, ácidos orgánicos, componentes fundamentales del agua congénita y aparte la degradación del acrílico donde se tenía depositada el agua congénita que hacía contacto con el acero al carbono, por lo tanto, se puede presentar otros tipos de corrosiones como lo son el caso de la corrosión por agrietamiento y la intergranular.

Se puede concluir que el acero al carbono no es un material tan resistente contra el agua congénita, es capaz de formar pasivación, no obstante, esta no es constante o tan lenta para evitar un desgaste considerable o crítico sobre dicho material utilizado. También se debe considerar, que el acero al carbono no es el material adecuado para la industria petrolera en el sentido de usarlo como depósitos de agua congénita o como tubos de transporte de esta misma.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Facultad de Ciencias Químicas de la Región Poza Rica – Tuxpan, por su gran apoyo otorgado para la realización de este trabajo de investigación.

6. REFERENCIAS

[1] J. Genescá, Más allá de la herrumbre II, p. 6-7, Fondo de Cultura Económica S.A. de C.V., México DF, (1996).

[2] Schlumberger, Corrosion: The Longest War. Oilfield Review, 28, 36, (2016).

[3] V. A. E. Villagrán Olivera, *Estudio de la corrosión de acero al carbono en soluciones salinas de nacl y el efecto de la hidrodinámica*, p1, Santiago de Chile (2012)

[4] J. Genescá, *Técnicas Electroquímicas para el Control y Estudio de la Corrosión.*, p. 28-33, Facultad de Química, UNAM, México DF, (2002).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO ENCALIENTE EN UN MEDIO ÁCIDO

G. Lugo Islas^{1*}, E. Gallardo Castán¹, D. Triana Luna¹, J. U. Pérez Comonfort¹, N. García Navarro¹, G. Galicia Aguilar², J. L. Ramírez Reyes²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolution, Poza Rica Veracruz, México C.P. 93390.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Campus Mocambo, Av. Juan Pablo II, Col. Costa Verde, Boca del Río, Veracruz, México C.P. 94292.

E-mail: galy_2510@hotmail.com

RESUMEN

El acero galvanizado contiene varias capas de zinc a fin de mejorar la protección contra la oxidación a causa de las condiciones de humedad convirtiéndose en un material de interés para la industria, por esta razón en el presente trabajo se evaluó el acero galvanizado a través de los métodos electroquímicos de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) en un periodo de 40 días, a partir del mes de octubre del 2021 a noviembre del mismo año. Los tiempos de exposición utilizados para la experimentación son 0, 6, 13, 18, 25, 32, 40 días, durante este periodo se realizaron las pruebas de R_p e EIE, ya que éstas utilizan señales de polarización de bajo campo por lo que no son destructivas. Por lo contrario, las pruebas de curvas de polarización potenciodinámicas (Tafel) solo se efectuaron en el último día de exposición debido a que es una técnica destructiva de alto campo que afecta la superficie del metal. Una vez obtenidos los resultados de las pruebas electroquímicas del acero galvanizado sumergido en medio ácido (H_2SO_4 al 3%) se detectó la formación de óxidos sobre el sustrato metálico por lo que el electrolito es agresivo al contacto con el acero galvanizado. Sin embargo, los óxidos formados no son protectores.

1845

Palabras clave: acero galvanizado, métodos electroquímicos, medio ácido.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un problema actual en la industria que cuenta con muchas pérdidas materiales y en casos graves pérdidas humanas, debido a la falta de cultura de la evaluación, control y prevención de las estructuras expuestas al fenómeno de la corrosión ya sea en tuberías o en estructuras con soportes metálicos, así como en contenedores que estén hechos de dicho material.

El acero galvanizado tiene una creación que tiene antecedentes en el año 1837, este fue planteado por Stanislas Sorel luego en el año 1839 aparece la electrodeposición o galvanostegia con el cual se puede recubrir un metal con otro y todo esto gracias a investigaciones pasadas de Luigi Galvani sobre la electricidad animal. El acero galvanizado se crea al sumergir acero ordinario en zinc fundido en un método llamado inmersión en caliente. Este se reviste en una capa de zinc, misma que protege al metal debajo de ella, incrementando la resistencia al óxido y a la corrosión para que nunca lleguen al metal interior. El acero galvanizado tiene como característica principal mejor resistencia a la corrosión, daños y erosiones en atmósferas agresivas y su baja densidad a comparación de otros materiales metálicos. La resistencia del acero galvanizado a la corrosión es consecuencia de la capa de zinc que le recubre, pues así se evita que el oxígeno haga contacto con el acero interno limitando la corrosión [1-2].

Los ensayos electroquímicos de impedancia electroquímica, resistencia a la polarización y curvas de polarización potenciodinámicas, permiten evaluar la corrosión en el acero galvanizado expuesto en ambientes agresivos del carácter de atmósfera industrial.

En el presente trabajo el acero galvanizado se sometió a pruebas electroquímicas como la R_p , EIE y CP para evaluar su resistencia ante un electrolito de H_2SO_4 para tener conocimiento sobre su interacción con este y poder dar un aporte a futuras investigaciones, así como a la industria que utilice el acero galvanizado en medio ácidos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Celda electroquímica

La celda electroquímica se construyó a partir de tubos de acrílico con medida de 6 cm de altura y 2.54 cm de diámetro interior. Los electrodos para la celda electroquímica consistieron en electrodo de referencia (ER) de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl), electrodo auxiliar (EA) de grafito barra con 6.5 cm de longitud y electrodo de trabajo (ET, placa de acero galvanizado en caliente).

Para la evaluación de los ensayos electroquímicos se usa el potenciostato de la marca Sp 1500, este recibe señales del comportamiento electroquímico del sistema de estudio, el cual está conectado a la computadora que en su sistema operativo tiene ya incluido el software EC-Lab donde se recibe y almacena la información que analiza el potenciostato.

2.2 Evaluación electroquímica

Se utilizaron muestras de acero galvanizado en caliente con y sin defecto en forma de cruz provenientes de una galvanizadora de Veracruz. Para realizar las técnicas electroquímicas es necesario partir de un sistema en equilibrio, el tiempo para monitorear el potencial de corrosión que se proporciona será dependiendo el tipo de metal que se estará utilizando, una vez ya lista las celdas y el equipo conectado correctamente se realiza la evaluación electroquímica. Las muestras serán evaluadas durante 40 días para apreciar el comportamiento electroquímico ese lapso de tiempo.

Para la técnica de resistencia a la polarización se utilizaron los siguientes valores de acuerdo a las NOM ASTM G59-97. La segunda técnica que se usa es la de espectroscopia de impedancia electroquímica utilizando señal de amplitud de ± 10 mV y un intervalo de frecuencia de 0.01 a 10 000 Hz. Para la técnica de curvas de polarización potenciodinámicas se utilizó una señal de amplitud de ± 250 mV y una señal de barrido de 0.1667 mV/seg, tomándose en cuenta la norma NOM G5-94.

1847

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Resistencia a la polarización lineal

En la figura 1 se observa que en los primeros días de la exposición no existe una notable corrosión del material por lo el potencial no manifiesta cambios bruscos, la intensidad de corriente

en el sistema es mayor en los primeros días, esto es debido a una alta conductividad electrolítica, en el día 18 es donde se nota un cambio notable en el potencial que tiene un desplazamiento positivo y densidad de corriente, es aquí cuando comienza a corroerse, esto se debe a un mecanismo de transferencia de carga en el sistema que serían los electrones de la superficie metálica siendo transferidos por el conductor eléctrico, se puede apreciar en los días 32 y 40 que no se consigue la pasivación debido al aumento del potencial y por lo tanto no se logra adherir una capa protectora de óxido en el metal.

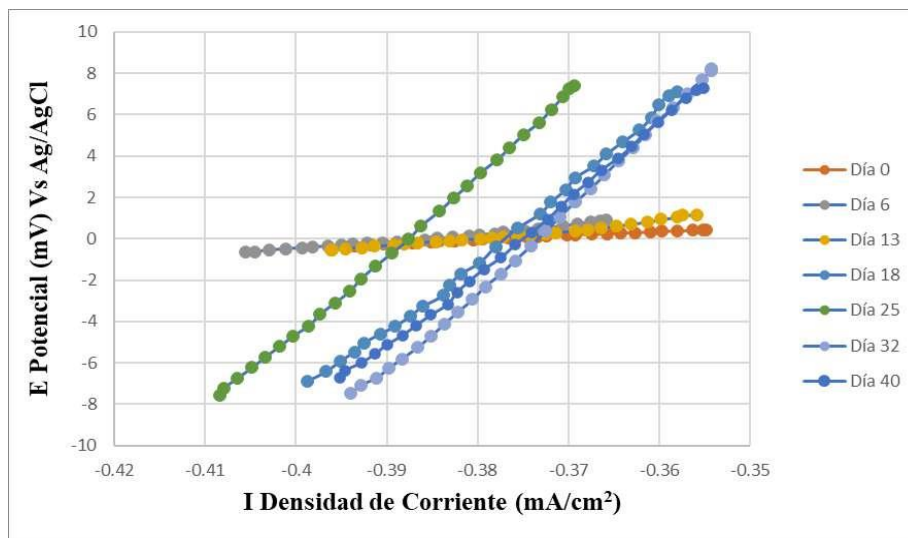


Figura 1. Resistencia a la polarización del acero galvanizado en caliente con defecto inmerso en medio ácido.

En la figura 2, día 0 se observa variación de potencial y un cambio mínimo en la corriente, a partir del día 6 hay una caída de potencial e igual se aprecia un descenso en la corriente, la exposición del material medio agresivo implica corrosión por activación o transferencia de carga por lo que los productos de corrosión que se forman son solubles y porosos y en consecuencia no otorgan protección al sustrato metálico.

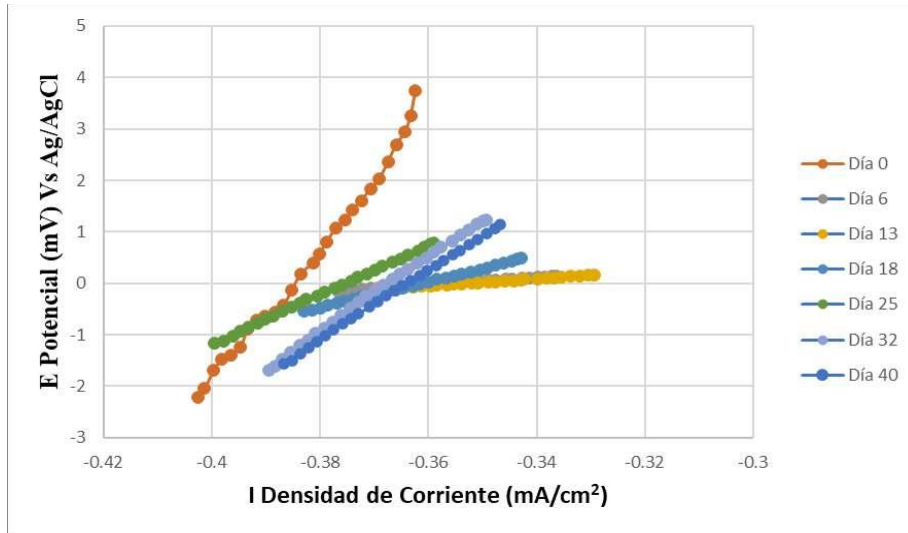


Figura 2. Resistencia a la polarización del acero galvanizado en caliente con defecto inmerso en H_2SO_4 (prueba 2).

En la figura 3, a cero exposición se presenta la diferencia de potencial y corriente propia de la interfase debido a la reacción del sustrato de zinc en el medio corrosivo, en el caso del día 6 hay una menor densidad de corriente lo que indica la formación de óxidos de zinc creando películas de óxidos sobre la superficie del sustrato. En el día 13 hay una ruptura de ésta película debido a un aumento en el potencial y en los siguientes días 18, 25, 32, 40 donde el potencial disminuye indica una reacción lenta de corrosión en el metal como una posible pasivación de este mismo.

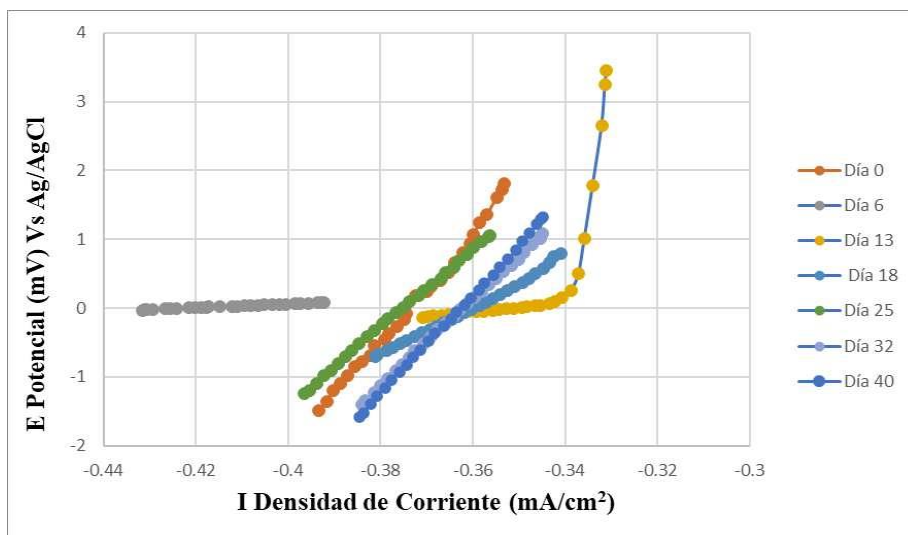


Figura 3. Resistencia a la polarización del acero galvanizado en caliente sin defecto inmerso en H_2SO_4 .

En la figura 4 se logra apreciar el efecto de la corrosión en el metal expuesto en la solución electrolito, en los días (0, 6) se tiene cinéticas de corrosión lentas, existe corrosión por activación o transferencia de carga, para los siguientes días hay desprendimientos de productos de corrosión de la superficie del sustrato y desplazamiento del potencial hacia valores positivos en los días (13, 18, 25, 32, 40) así como una disminución de la densidad de corriente, en estos días hay una menor velocidad de corrosión en el metal por la creación de películas de óxidos protectoras [1-4].

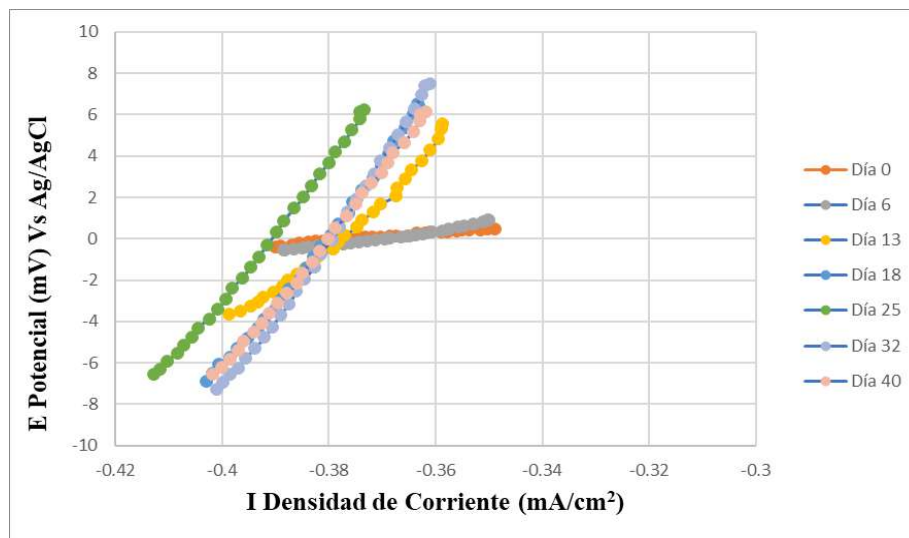


Figura 4. Resistencia a la polarización del acero galvanizado en caliente sin defecto inmerso en H₂SO₄.

3.2 Espectroscopia de impedancia electroquímica de Nyquist

Del día 0 al día 13 se aprecia aumento en la impedancia tanto en el eje real como en el eje imaginario conforme transcurre el tiempo de exposición (figura 5), en el día 13 se puede notar una interfase resistiva con fenómenos de transferencia de masa o difusión en la interfase sustrato-electrolito, se observa una disminución de los valores de impedancia a partir del día 18 hasta el día 40, el zinc se corroe por su exposición al medio ácido rico en protones, deteriorandose la película protectora de zinc sobre el metal [3-4].

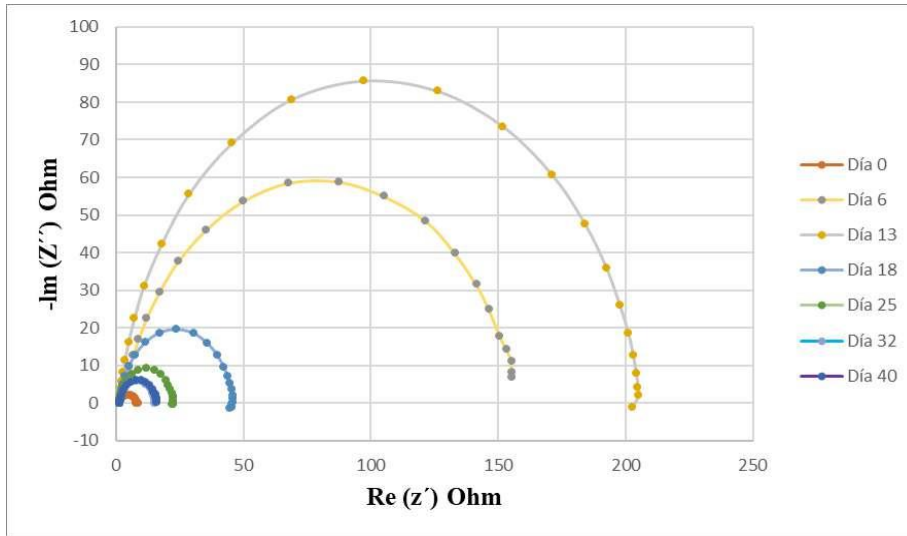


Figura 5. EIE de Nyquist del acero galvanizado en caliente con defecto inmerso en H_2SO_4 .

En la figura 6 la impedancia disminuye conforme transcurren los días de exposición, y en el día 0 se aprecia dominio de la corrosión por activación o por resistencia a la transferencia de carga, en el día 18 se observa control difusión que se traduce a una dificultad de los iones para acceder a la interfase sustrato–electrolito, la incidencia por corrosión a nivel interfase tiene como consecuencia una constante de tiempo con forma de un círculo depresivo. Debido a que la placa no tiene defecto de superficie muestra una resistencia a la transferencia de carga con un sistema resistivo, La corrosión produce óxidos deteriorando el material metálico [3-2].

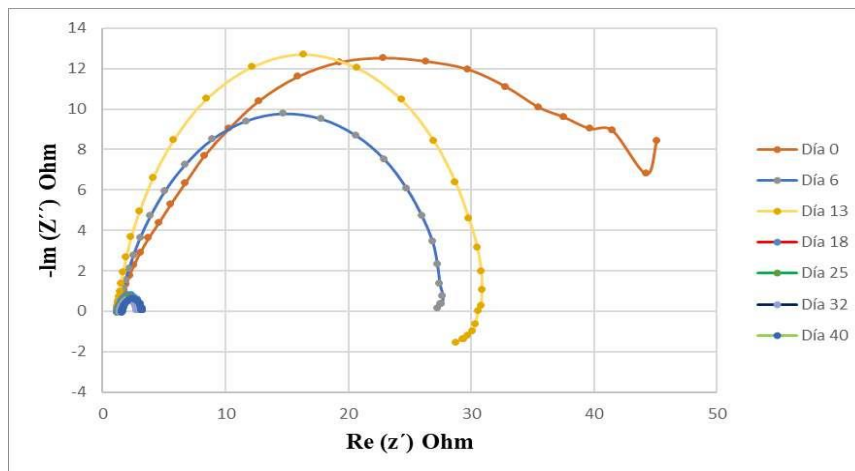


Figura 6. EIE en Nyquist del acero galvanizado en caliente sin defecto inmerso en H_2SO_4 (prueba 2).

En la figura 7 se observa en el primer día que los valores de impedancia son menores en comparación a los demás días y este valor de impedancia va aumentando con el tiempo al igual hasta el día 6, en los siguientes días la disminución de impedancia puede ser por la formación de productos de corrosión porosos que no otorgan protección al sustrato metálico, conforme transcurre el tiempo de exposición domina la transferencia de carga, y una reacción de control por difusión, lo que aumenta la dificultad para los iones en acceder a la interfase sustrato – electrolito.

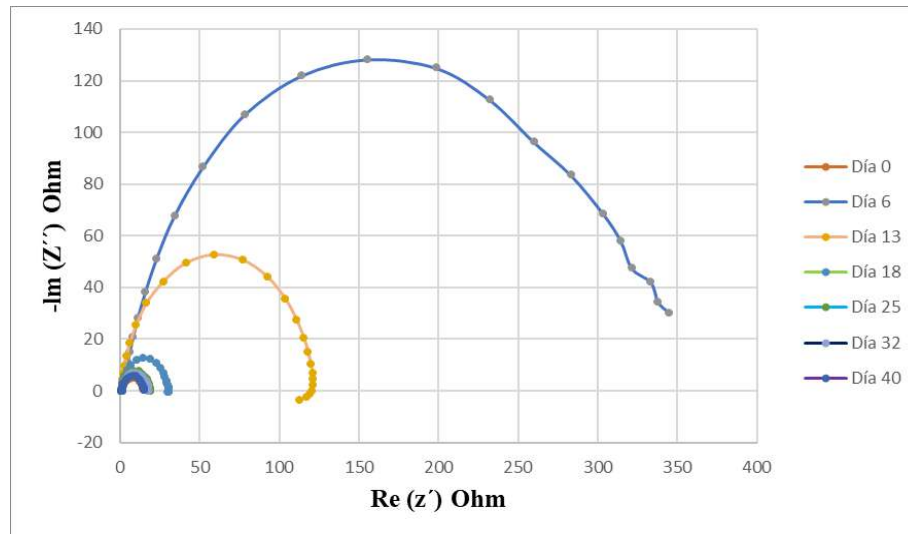


Figura 7. EIE en Nyquist del acero galvanizado en caliente con defecto inmerso en H_2SO_4 .

En la figura 8 se observa comportamiento resistivo, a cero exposición se tienen valores de impedancia de 40 y 114 Ohms/cm^2 con respecto al eje real e imaginario, posteriormente disminuyen conforme transcurre el tiempo de exposición, lo que implica la participación del zinc y el hierro en el proceso de oxidación con la evolución de hidrógeno en la reacción de reducción formando productos de corrosión que otorgan mínima protección al sustrato metálico [1-3].

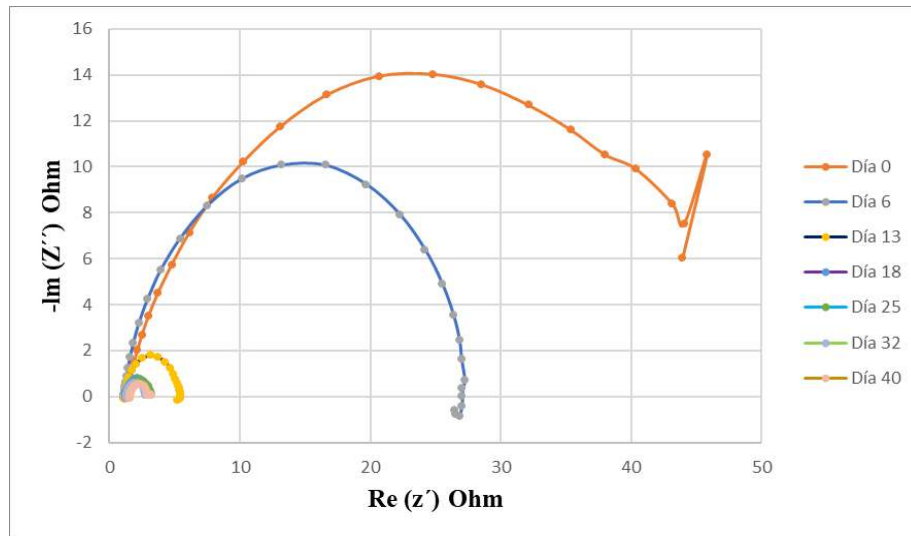


Figura 8. EIE en Nyquist del acero galvanizado en caliente sin defecto inmerso en H_2SO_4 .

3.3 Curvas de polarización potenciodinámicas

En la figura 9 se muestran las dos curvas de polarización potenciodinámica (anódica y catódica) las curvas de la placa con defecto están situadas en valores más positivos que la placa sin defecto, esto indica que hay una mayor resistencia a la transferencia de carga en la placa con defecto y tiene a formar mayor cantidad de productos corrosivos. La posición de las curvas muestra la corrosión del zona anódica con una rápida disolución del zinc.

1853

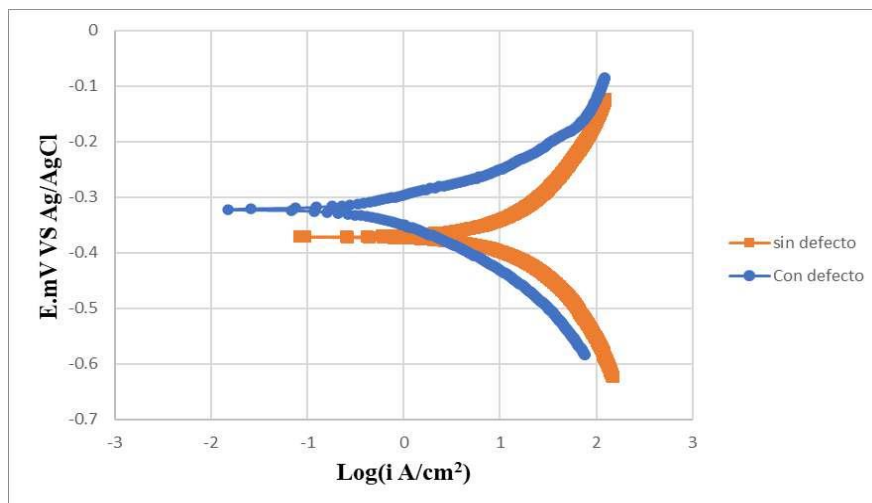


Figura 9. Curva de polarización potenciodinámica del acero galvanizado en caliente sin defecto y con defecto inmerso en H_2SO_4 .

En la figura 10 se puede observar el paso del zinc del estado sólido al estado iónico debido a que la rama anódica de la curva de polarización cuenta con una cinética de disolución rápida, cuando el acero cuenta con defecto de superficie la curva de polarización se desplaza hacia valores de potencial mas electropositivos por lo que puede relacionarse con mayor incidencia por corrosión. Los protones logran deteriorar con mayor facilidad la superficie del material cuando este tiene defecto, la disolución del zinc depositado en la superficie del acero es de menor velocidad cuando la muestra no tiene defectos.

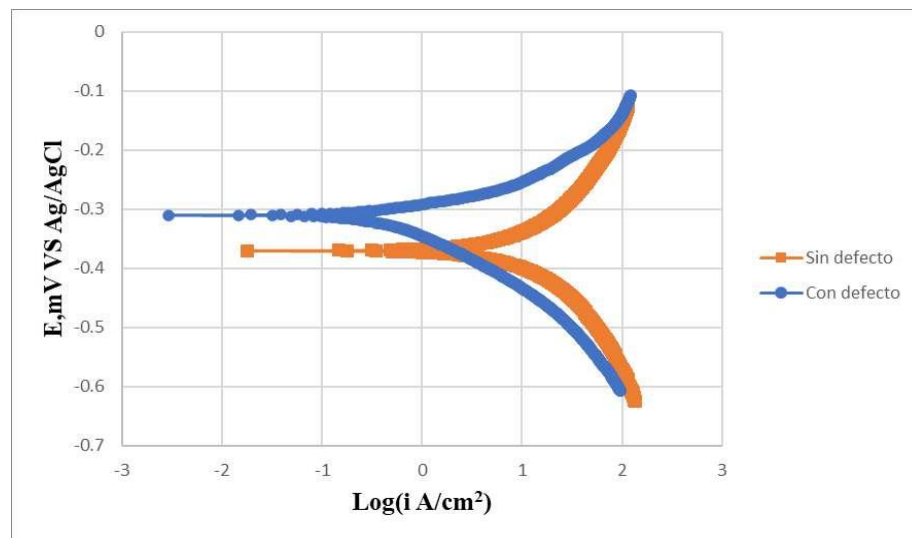


Figura 10. Curva de polarización potenciodinámica del acero galvanizado en caliente sin defecto y con defecto inmerso en H_2SO_4 .

El daño ocasionado por el electrolito a la superficie del acero galvanizado en caliente en medio ácido ocasiona la disolución del zinc, una vez agotado el zinc participa el hierro, la protección que proporcionan estos óxidos es muy baja por lo que el material metálico se deteriora con facilidad [3-4].

4. CONCLUSIONES

Se logró adquirir el acero galvanizado con el tipo de recubrimiento necesario y se realizó el defecto de manera efectiva con los materiales ocupados, así como las especificaciones que se requerían para la evaluación.

El zinc que conforma la superficie del acero galvanizado cuando se expone en medio ácido tiene un comportamiento de disolución rápida consecuencia de su participación en la reacción de oxidación, los productos que se forman se disuelven con facilidad en el medio y no otorgan protección al sustrato metálico, es decir, no impiden la transferencia de carga por lo que falicidad la corrosión electroquímica.

5. REFERENCIAS

- [1] Alberto, R. R. (2007). *Uso de cerio como tratamiento de conversión en acero galvanizado y galvalume, Tesis de licenciatura*. Universidad Autonoma De Mexico. D.F.: Universidad
- [2] Genescá L. J. & Ávila J. (1995). “*Más allá de la herrumbre II: la lucha contra la corrosión*”. Cap., II y III. México. Fondo de Cultura Económica.
- [3] Alejandro, G. N. (2021). *Influencia de la pre-oxidación por plasma en el estudio de la corrosión del cobre en la solución de NaCl al 3.5% a diferentes temperaturas, Tesis de maestría*. Universidad Autonoma De Mexico. CDMX: Universidad Autonoma de Mexico.
- [4] Cuadrado Martinez Ruben Darío, D. v. (2003). *Diseño y contrucción de un equipo trazador de curvas potencioestáticas y potenciodinámicas para pruebas de laboratorio que determinen el comportamiento de materiales en medios corrosivos, Tesis de licenciatura*. Corporación Universitaria Tecnológica de Bolívar. Cartagena: Corporación Universitaria Tecnologica de Bolívar.

EVALUACIÓN EXPERIMENTAL DEL CONSUMO DE OXÍGENO DISUELTO DURANTE LA CORROSIÓN GALVÁNICA DEL SISTEMA MAGNESIO PURO/AA7075

A. E. Ozuna, A. G. Ruíz García, J. Genescá Llongueras, R. Montoya López*
Unidad de Investigación y Tecnología Aplicadas de la UNAM, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México. Vía de la innovación 410, Autopista Monterrey-Aeropuerto Km. 10, PIIT, 66629 Apodaca, Nuevo León.
E-mail: alma_ortiz@comunidad.edu.mx, rmontoyal@unam.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se propone un arreglo experimental basado en el uso de electrolitos gelificados con diferentes concentraciones de NaCl, que permita la cuantificación de la concentración de oxígeno disuelto en el medio electrolítico para así evaluar el impacto que tiene la reacción de reducción de oxígeno durante la corrosión galvánica del sistema magnesio puro /aleación de aluminio 7075. Los resultados obtenidos muestran una clara disminución de la concentración de oxígeno disuelto en la zona del electrolito gelificado próxima a la unión galvánica de la superficie anódica y catódica, siendo en esta última en donde se registró la mayor pérdida. Asimismo, el análisis comparativo entre las concentraciones de NaCl bajo estudio, revela la gran influencia que tiene la conductividad iónica electrolítica sobre la velocidad del consumo de oxígeno disuelto presente en el medio.

1856

Palabras Clave: oxígeno disuelto, electrolito gelificado, corrosión galvánica, magnesio puro.

1. INTRODUCCIÓN

Desde mediados del siglo XX el estudio del magnesio y sus aleaciones ha ido en aumento debido a las buenas propiedades mecánicas que presentan, a su ligereza y a la variedad de aplicaciones que poseen, entre las que destaca su uso ingenieril en componentes automotrices, aeroespaciales y en dispositivos biomédicos, sin embargo, una de las principales desventajas a considerar en el Mg es su elevada reactividad y tendencia a corroerse en presencia de humedad [1], además si se toma en cuenta el escenario en el que el Mg pudiera estar en contacto eléctrico directo con otro metal más noble, el Mg sufriría de corrosión galvánica debido a la diferencia de potencial presente entre ambos materiales [2].

Es por ello que, es preciso conocer los mecanismos de corrosión del Mg y tener identificadas a las reacciones electroquímicas principales que tienen lugar durante su disolución, siendo la reacción anódica por excelencia la descrita en la Ecuación 1, a pesar de que también se ha considerado la participación del ion monovalente Mg^+ como especie intermedia durante la disolución del Mg esto aún no es un hecho totalmente aceptado [3]. En cuanto a la reacción catódica en medios electrolíticos neutros se refiere, la mayor parte de los estudios experimentales realizados alrededor de la corrosión del magnesio y sus aleaciones, consideran como única reacción de la reducción al agua (Ecuación 2) debido al potencial tan negativo que presenta el Mg y a la evidente evolución de H_2 en el medio (HER) [4-6].



Mientras que la reacción de reducción del oxígeno (ORR) (Ecuación 3) ha sido considerada en menor recurrencia y son pocos los estudios experimentales enfocados en evaluar la aportación que tiene durante el proceso de disolución del Mg [7-8].



En el presente trabajo de investigación se propone realizar una evaluación experimental que permita conocer la participación que tiene el oxígeno disuelto (O_2) en un electrolito gelificado base agar durante el proceso de corrosión galvánica del sistema magnesio puro (Mg) / aleación de aluminio 7075 (AA7075).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Configuración del sistema

El sistema galvánico bajo estudio consistió en una muestra de Mg con un volumen de $10 \times 10 \times 2.5 \text{ mm}^3$ y una muestra de AA7075 con un volumen de $46 \times 12 \times 2.5 \text{ mm}^3$, ambos metales fueron pulidos con lijas de tamaño de grano de 180, 220, 400, 800 y 1500. El acoplamiento galvánico se aseguró colocando una cinta conductora por la parte inferior de las placas. Una vez comprobada la buena conductividad eléctrica del sistema, se limpió la superficie metálica con acetona, después se colocó sobre esta un prisma de $30 \times 10 \times 4 \text{ mm}^3$ de un electrolito gelificado base agar elaborado a partir de dos soluciones con diferentes concentraciones de cloruro de sodio; 0.06 M y 1.2 M NaCl, el cual fue dopado con el indicador de pH azul de timol.

2.2. Medición de la concentración de oxígeno

La medición de la concentración de oxígeno disuelto $[\text{O}_2]$ se registró una hora después de iniciado el proceso de corrosión y se realizó utilizando el medidor *Orion Star™ RDO Optical Dissolved Oxygen Sensor*. Este instrumento se colocó en 4 puntos de medición característicos del electrolito gelificado cerca de la zona de la unión galvánica descritos a continuación: X_1 y X_3 ubicados en la superficie electrolítica que no estaba en contacto directo con el Mg y la AA7075 respectivamente, mientras que los puntos X_2 y X_4 corresponden a la zona del electrolito en contacto directo con la superficie de reacción electroquímica del Mg y la AA7075, respectivamente (Figura 1). Se hicieron 3 repeticiones para cada punto.



Figura 1. Representación de los puntos elegidos para la medición de la $[\text{O}_2]$.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos del consumo de O_2 medido en los puntos seleccionados son representados en la Figura 2. En ella es posible observar que los puntos X_1 y X_3 no presentaron un cambio significativo en la $[O_2]$ ya que se encontraban abiertos al medio ambiente y cualquier carencia que se presentase del mismo podría ser repuesta enseguida, mientras que por el contrario en el punto X_4 sobre el AA7075 existe una disminución considerable de la concentración inicial de oxígeno ([9]) tanto para el electrolito 0.06 como 1.2 M NaCl, registrando en este último el mayor consumo de $[O_2]$ al obtener cerca del 47%, esto es atribuible a la diferencia de conductividad iónica presente en electrolitos con la consecuente menor solubilidad del gas. De la misma manera en el punto X_2 (sobre el Mg) se observó un descenso de 14% en la concentración de O_2 en el medio electrolítico 1.2 M NaCl y de un 5% para el electrolito 0.06 M NaCl. Los resultados anteriores sugieren tres hipótesis principales: la primera de ellas corresponde a la presencia de micro zonas en la superficie del Mg que actúan como cátodos (debido a las impurezas del metal) dando paso a la ORR, la segunda de éstas sugiere que dichos valores se ven influenciados por la cercanía del punto de medición con el electrodo AA7075, que demanda un consumo de oxígeno de hasta 3 veces más que en el Mg, mientras que la última de ellas plantea que el movimiento provocado por las burbujas de H_2 desprendido generan un desplazamiento del O_2 hacia el interior del electrolito ocasionando una disminución del mismo en el punto de medición. Sin embargo, esta última es descartada ya que una de las ventajas del uso de electrolitos gelificados es la eliminación de corrientes convectivas violentas. Por lo anterior y con el fin de identificar la aportación de las dos primeras hipótesis, se obtuvieron resultados preliminares del porcentaje de consumo de oxígeno en el Mg solo, es decir, sin estar acoplado con el AA7075, obteniendo valores de consumo de 14% y 17% para 0.06 M y 1.2 M, respectivamente. Esto infiere que a pesar de que ambas hipótesis tienen injerencia en los resultados, la hipótesis que sostiene la presencia de la ORR es innegablemente la dominante.

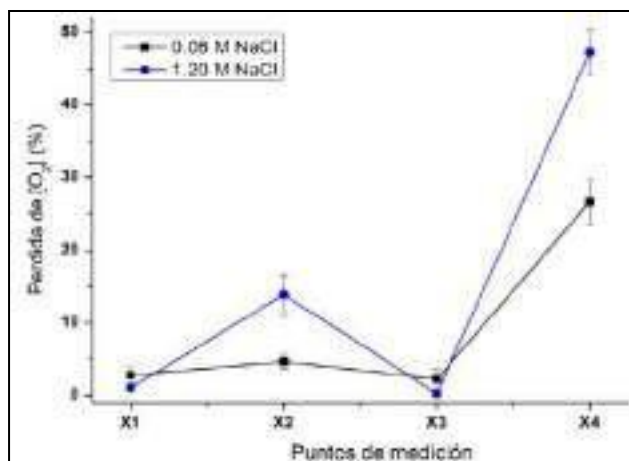


Figura 2. Porcentaje de pérdida de [O₂] en el sistema Mg /AA7075 para 0.06 y 1.2 M NaCl.

4. CONCLUSIONES

Por medio de la configuración experimental propuesta y del equipo de medición utilizado, fue posible detectar el descenso de la concentración de O₂ en el electrolito gelificado 0.06 y 1.2 M NaCl durante el proceso de corrosión galvánica del sistema Mg/AA7075, obteniendo porcentajes de pérdida de O₂ de hasta un 47%. Lo anterior demuestra que la ORR podría tener un papel relevante como reacción complementaria a la HER, por lo que es de suma importancia considerar su efecto y aportación durante el proceso corrosivo del Mg y sus aleaciones en futuros trabajos.

1860

5. AGRADECIMIENTOS

Este proyecto fue financiado por el proyecto PAPIIT-UNAM TA101521. Los autores agradecen el apoyo brindado por el laboratorio GRECCO de UNITA-UNAM Nuevo León. El primer autor agradece al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para sus estudios de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1] J. Tan, S. Ramakrishna, *Appl Sci*, **11**, 6861, (2021).
- [2] H. P. Hack, *ASTM International*, **978**, (1988).
- [3] M. Esmaily, J. E. Svensson, S. Fajardo, N. Birbilis, G. S. Frankel, S. Virtanen, L. G. Johansson, *Prog Mater Sci*, **89**, 92-193 (2017).

-
- [4] G. L. Song ,*Corrosion of Magnesium alloys*, 3-65, (2011).
- [5] D. Trinh, P. Dauphin Ducharme, U. Mengesha Tefashe, J. R. Kish, J. Mauzeroll, *Anal Chem*, **84** (22), 9899-9906 (2012).
- [6] A. E.Coy, F. Viejo, P. Skeldon, G. E. Thompson, *Corros Sci*, **52**(12), 3896-3906 (2010).
- [7] C. Wang, D. Mei, G. Wiese, L. Wang, M. Deng, S.V. Lamaka, M.L. Zheludkevich , *npj Mater Degrad*, **4**, 1-5, (2020).
- [8] E. L. Silva, S. V. Lamaka, D. Mei, M. L. Zheludkevich, *ChemistryOpen*, **7**(8), 664-668 (2018).
- [9] A. Ortiz-Ozuna, F.A. Godínez, B. Ramírez-Barat, M.C. Garcia-Alonso, M.L. Escudero, S. Fajardo, R. Montoya, *Corros Sci*, **178**, 109061, (2021).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL ACERO GALVANIZADO CALIBRE 18 EXPUESTO EN LA ATMÓSFERA DE POZA RICA

D. Triana Luna¹, G. Lugo Islas¹, E. Gallardo Castán^{2*}, N. García Navarro¹, J. L. Ramírez Reyes², G. Galicia Aguilar²

¹Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana, Campus Poza Rica-Tuxpan, Av. Venustiano Carranza S/N, Col. Revolucion, Poza Rica Veracruz, México CP. 93390.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Campus Mocambo SS. Juan Pablo II,

*E-mail: dany triana@live.com.mx

RESUMEN

El objetivo del presente trabajo es evaluar el comportamiento corrosivo de dos placas de acero galvanizado comercial con y sin defecto en su superficie expuestas en agua de lluvia en la atmósfera de la ciudad de Poza Rica, Veracruz. En la parte experimental se utilizaron dos placas de acero galvanizado calibre 18 de grado comercial una con defecto y la otra sin ello, éstas se expusieron durante 42 días en agua de lluvia, haciéndose los ensayos electroquímicos cada 7 días de: Resistencia a la Polarización Lineal (RP), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) y Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP), que permiten indagar sobre el comportamiento del acero galvanizado en cuanto a su deterioro u oxidación. Como resultado se encontró que las placas de acero galvanizado presentaron una buena resistencia a la corrosión, esto debido a que el zinc puro otorga al material de acero buena resistencia a la corrosión. Sin embargo, la degradación es diferenciada; la placa sin defecto presenta mayor corrosión durante los primeros 21 días en comparación con la placa con defecto en forma de cruz que tuvo una menor corrosión, llegando antes a la zona de pasivación.

1862

Palabras Clave: Acero galvanizado, Técnicas electroquímicas, Agua de lluvia, Corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

Se le conoce como corrosión a la reacción electroquímica de un metal o aleación con su medio circundante, con el consiguiente deterioro de sus propiedades. Para que el proceso de corrosión se complete, los electrones deben ser fijados por alguna sustancia presente en el medio en contacto con el metal con afinidad con ellos, es decir, un oxidante. Una reacción de oxidación es una reacción anódica, en la cual los electrones son liberados dirigiéndose a otras regiones catódicas. En la región anódica se producirá la disolución del metal (corrosión) y, consecuentemente en la región catódica la inmunidad del metal [1,2].

El acero al carbono, o acero dulce como se le conoce mayormente, es el material base más utilizado gracias a sus propiedades. Sin embargo, se corroe de forma diferenciada, en algunas zonas de manera más rápida que en otras, como lo son en las atmósferas marítimas o industriales, el proceso de corrosión tiende a ser más lento en zonas limpias y libres de humedad.

En la actualidad existen múltiples métodos, técnicas y aleaciones de metales que permiten extender la vida útil del acero, sin olvidar los recubrimientos orgánicos como lo son las pinturas o los inorgánicos como los vidrios o cerámicos. Sin embargo, si lo que se requiere es obtener un metal resistente a las diferentes condiciones naturales, tomando en cuenta los factores del ambiente como la humedad y temperatura, se tiene una gran variedad de procesos, siendo el galvanizado el más utilizado por sus propiedades físicas y químicas que le aporta el zinc. Este es un proceso de inmersión donde la pieza es sumergida en un baño de zinc fundido a temperaturas de 450 °C, con la finalidad de proteger las piezas de metal de la corrosión por humedad y contaminación ambiental.

El zinc (Zn) se encuentra ampliamente distribuido en la naturaleza y constituye aproximadamente un 0.02 % de la corteza terrestre. Adopta la forma de sulfuro (esfalerita), carbonato, óxido o silicato (calamina) de zinc, combinado con muchos minerales. La esfalerita, el principal mineral del zinc y fuente de al menos el 90 % del zinc metálico, contiene hierro y cadmio como impurezas. Casi siempre aparece acompañado de galena, el sulfuro de plomo, y ocasionalmente se encuentra asociado con minerales que contienen cobre u otros sulfuros metálicos básicos. Cuando se expone a la acción del aire, el zinc se recubre de una película de óxido que protege el metal de oxidaciones posteriores [3].

Es en esta resistencia a la corrosión que reside uno de sus principales usos que es la protección del acero mediante galvanización tal y como se mencionó anteriormente.

Es difícil estimar los costos por corrosión que existen anualmente. Sin embargo, el Buro Nacional de Estándares (NBS, por sus siglas en inglés) estimó en 1996 que los costos por corrosión en Estados Unidos llegaron a 290 billones de dólares por año. Desafortunadamente, en México, no se han hecho estudios completos que indiquen con claridad el impacto real que el fenómeno de la corrosión tiene en la economía del país [4].

El acero galvanizado es utilizado por las industrias petroleras y por Comisión Federal de Electricidad en múltiples estructuras, esto debido a sus propiedades físicas y químicas, por lo que resulta imperativo evaluar su resistencia a la corrosión, ya que si no se realizara dicho estudio se seguiría teniendo la incógnita de la efectividad anticorrosiva del material galvanizado en la región, buscando siempre las mejoras, no sólo para beneficio de la industria ingenieril sino para el beneficio de la sociedad en general que utiliza este material en la vida cotidiana.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de las placas de acero galvanizado

En búsqueda de una mayor fiabilidad en cuanto a los resultados, se realizó el método experimental en un total de 4 placas de acero galvanizado calibre 18 de grado comercial, cortadas con medidas de 10 cm de largo por 5 cm de ancho aproximadamente, donde a dos de ellas se les realizó un defecto en cruz. Para la realización de dicho defecto se utilizó una herramienta mototool con disco de corte de la marca DREMEL modelo 200 series. Para medir la longitud del defecto se utiliza un vernier caliper estándar de la marca PRETUL modelo VER-6P. Se lijó una de las esquinas de las placas para poder tener una mejor superficie de contacto al momento de analizar la placa por medio del sistema electroquímico.

Se utilizó únicamente dos placas de las cuatro de acero galvanizado calibre 18 de grado comercial para la comprensión y análisis del presente trabajo.

2.2. Sistema electroquímico

Para el sistema electroquímico se utilizaron elementos específicos como se puede observar en la figura 1.1, los cuales se presentan a continuación.



Figura 1. Sistema experimental.

- Tubos de acrílico transparente de 6.5 cm de altura y 2.54 cm de diámetro interior (1 pulgada).
- Lija del número 220 de la marca FANDELI.
- Resina acrílica color negro y su monómero autocurable de la marca Nic Tone.
- Soporte universal.
- Potenciostato Modelo SP-150 de la marca Biologic Science Instruments.
- Cables con pinza tipo caiman.
- Laptop Matebook con software EC-Lab versión V11.43.
- Electrodo auxiliar (EA), se utiliza una barra de grafito de 8 cm de longitud y 0.66 cm de diámetro.
- Electrodo de referencia (ER), se utiliza el electrodo de plata/cloruro de plata (Ag/AgCl).
- Electrodo de trabajo (ET), se utiliza la placa de acero galvanizado calibre 18 de grado comercial.
- Como electrolito se utiliza agua de lluvia recolectada de la zona de Poza Rica de Hidalgo, Veracruz.

Después de haber preparado las placas de acero galvanizado, con y sin defecto, se procede a pegar los tubos de acrílico transparente a la superficie de las placas, utilizando como soldadura la resina acrílica y su monómero. Se deja secar por al menos 24 horas.

Los electrodos cumplen con una función específica, el electrodo auxiliar que es la barra de grafito, evita las caídas óhmicas en el sistema. El electrodo de plata/cloruro de plata es de referencia por lo tanto no se puede medir potenciales de un sistema de forma directa y por último el electrodo de trabajo que es la placa de acero galvanizado, es el material a evaluar con los ensayos electroquímicos.

En cuanto al electrolito utilizado se recolectó agua de lluvia de la zona de Poza Rica de Hidalgo, con ayuda de dos colectores y un embudo captador de agua a una altura de 1.5 metros sobre el suelo para evitar que el agua fuese contaminada. Se le realizaron pruebas de pH (7.2) y de conductividad principalmente.

El electrolito es adicionado a los tubos de acrílico en las placas y se procede a activar la celda electroquímica de trabajo como se puede observar en la figura 2.



Figura 2. Celda Electroquímica.

2.3. Técnicas electroquímicas utilizadas.

La primera técnica electroquímica utilizada es la resistencia a la Polarización Lineal (RP), ya que es una técnica no destructiva que emplea bajas perturbaciones en señales eléctricas. Se determina bajo la norma ASTM G 59-97 que la señal óptima del sistema de estudio será de ± 20

mV. Y se utiliza una velocidad de barrido de 0.167 mV/s. Ya que se necesita una velocidad baja para mejores resultados.

La segunda técnica es la de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE), que tiene gran confiabilidad, que a su vez tiene tiempos muy cortos acerca del proceso electroquímico de corrosión que sucede en cada placa. Con una señal de amplitud de ± 10 mV debido a que es una señal ideal de perturbación. Una aplicación de intervalo de frecuencia de 0.01-10000 Hz ya que dentro de este rango de frecuencias se obtienen los diagramas de nuestros sistemas de estudio.

Por último, las Curvas de Polarización Potenciodinámicas (CP), técnica destructiva debido a sus altas perturbaciones en señales eléctricas, que por lo regular dañan la superficie de los materiales expuestos. Con una señal de amplitud de ± 250 mV. Aplicando una señal de barrido de 0.167 mV/s. Se debe tener en cuenta la norma ASTM G5-94.

Las placas son expuestas en contacto directo con el electrolito (agua de lluvia) durante 42 días, para observar su comportamiento. Se realizan los ensayos electroquímicos en intervalos de 7 días hasta cumplir con los 42 días.

Con ayuda de gráficas elaboradas en el software Microsoft Excel, se logra interpretar los resultados acerca del fenómeno electroquímico que se lleva a cabo en las placas de acero galvanizado calibre 18.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla I se presentan los resultados de los parámetros obtenidos a partir de los ensayos electroquímicos, se muestran algunos como la velocidad de corrosión (V_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}), densidad de corriente (i_{corr}) Resistencia a la polarización (RP) y el tiempo de exposición de las dos placas con el electrolito.

Tabla I. Resultados de las mediciones electroquímicas de las placas expuestas en agua de lluvia.

Placa de acero galvanizado	Tiempo de exposición (Días)	Rp. ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Densidad de corriente (i_{corr}), (mA/cm^2)	Potencial (E_{corr}), (mV)	Velocidad de corrosión (V_{corr}) ($\text{mm}/\text{año}$)
Placa 1 "Sin Defecto"	0	0.0557	0.0921	0.0469	1.3793
	7	0.0958	0.0535	0.0810	0.8012
	14	0.1076	0.0477	0.0889	0.7143
	21	0.1386	0.0370	0.1101	0.5541
	28	0.5040	0.0101	0.4273	0.1512
	35	0.5144	0.0099	0.4391	0.1482
	42	0.4478	0.0114	0.3774	0.1707
Placa 2 "Con Defecto"	0	0.0684	0.0750	0.0550	1.1232
	8	0.4619	0.0110	0.3921	0.1647
	14	0.3108	0.0165	0.2621	0.2472
	21	0.2630	0.0195	0.2124	0.2920
	28	0.3110	0.0165	0.2532	0.2471
	35	0.3566	0.0143	0.3027	0.2141
	42	0.3262	0.0157	0.2730	0.2351

La figura 3 muestra los diagramas de RP, resultados del estudio de las dos placas durante 42 días en distintos tiempos de exposición en agua de lluvia.

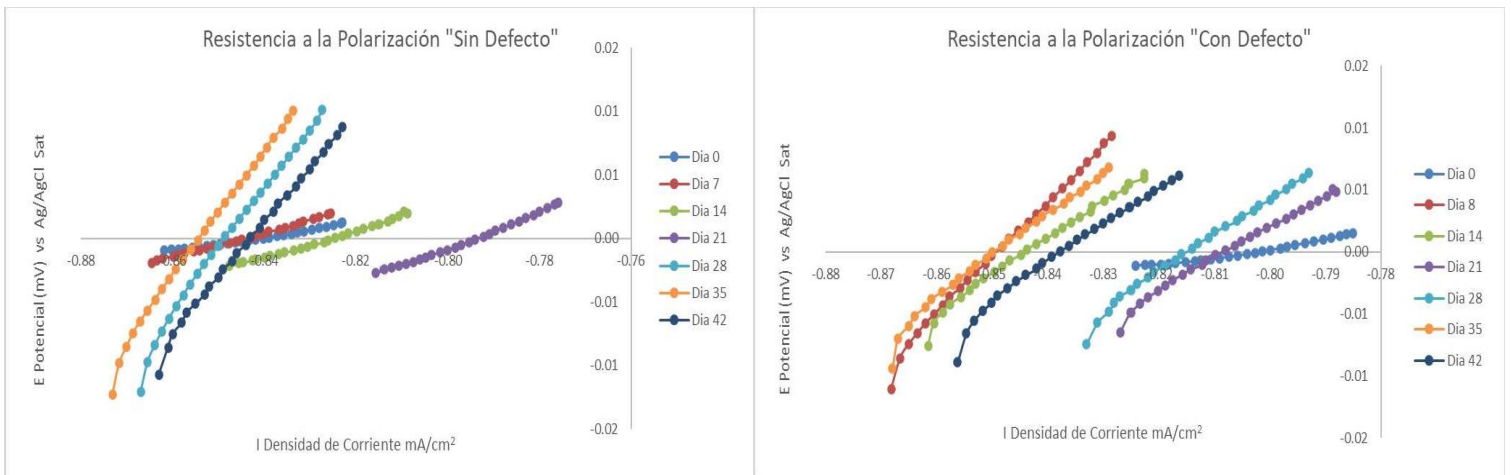


Figura 3. Diagramas de RP a diferentes tiempos de exposición sin defecto (Izquierda) y con defecto (Derecha) en agua de lluvia.

En la figura 4 se observan los diagramas de Nyquist a diferentes tiempos de exposición en agua de lluvia, resultados del estudio de las dos placas durante 42 días.

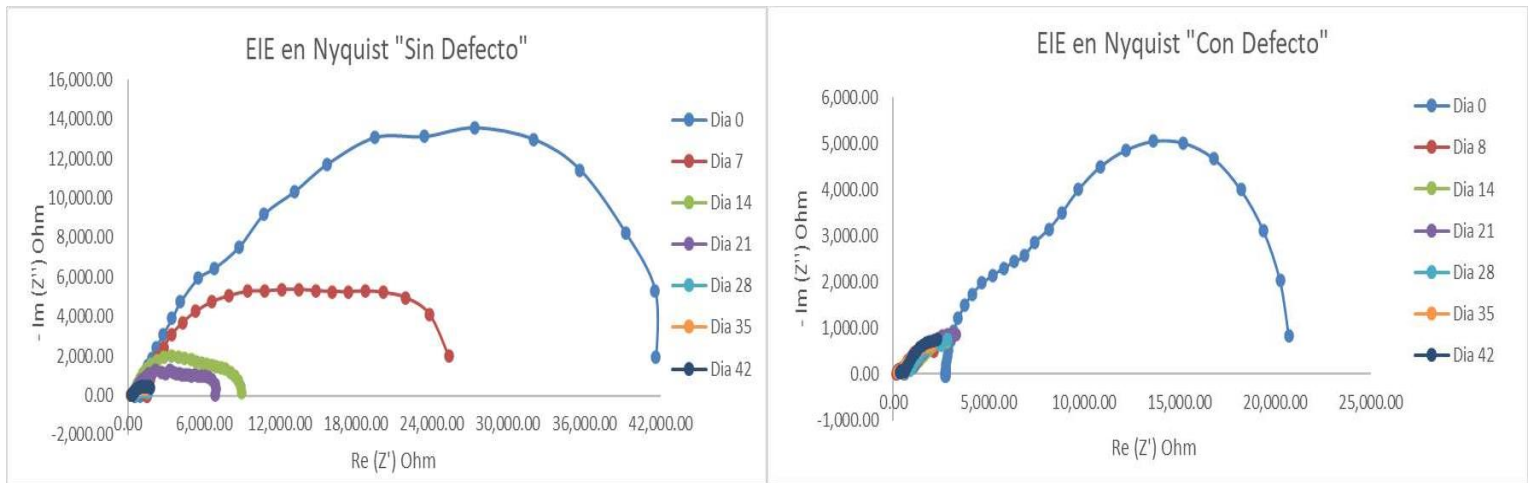


Figura 4. Diagramas de EIE en Nyquist a diferentes tiempos de exposición sin defecto (Izquierda) y con defecto (Derecha) en agua de lluvia.

La figura 5 muestra los diagramas de Bode – ángulo de fase a diferentes tiempos de exposición en agua de lluvia, resultados del estudio de las dos placas durante 42 días.

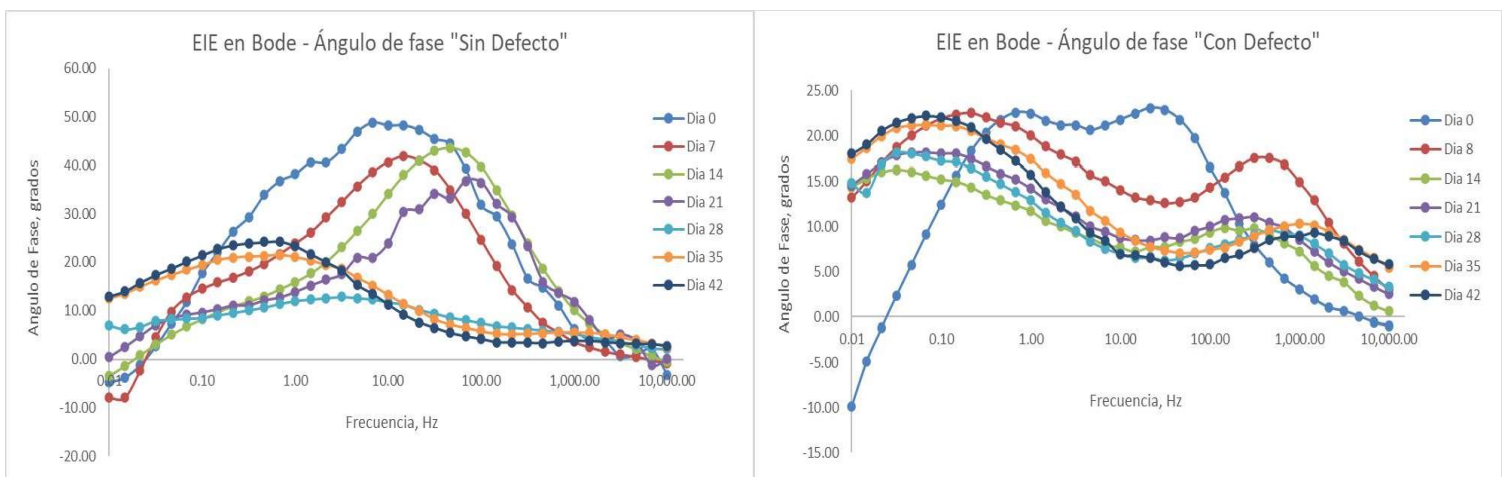


Figura 5. Diagramas de EIE en Bode – Ángulo de fase a diferentes tiempos de exposición sin defecto (Izquierda) y con defecto (Derecha) en agua de lluvia.

La figura 6 muestra los diagramas de Bode – Módulo de impedancia a diferentes tiempos de inmersión en agua de lluvia, resultados del estudio de las dos placas durante 42 días.

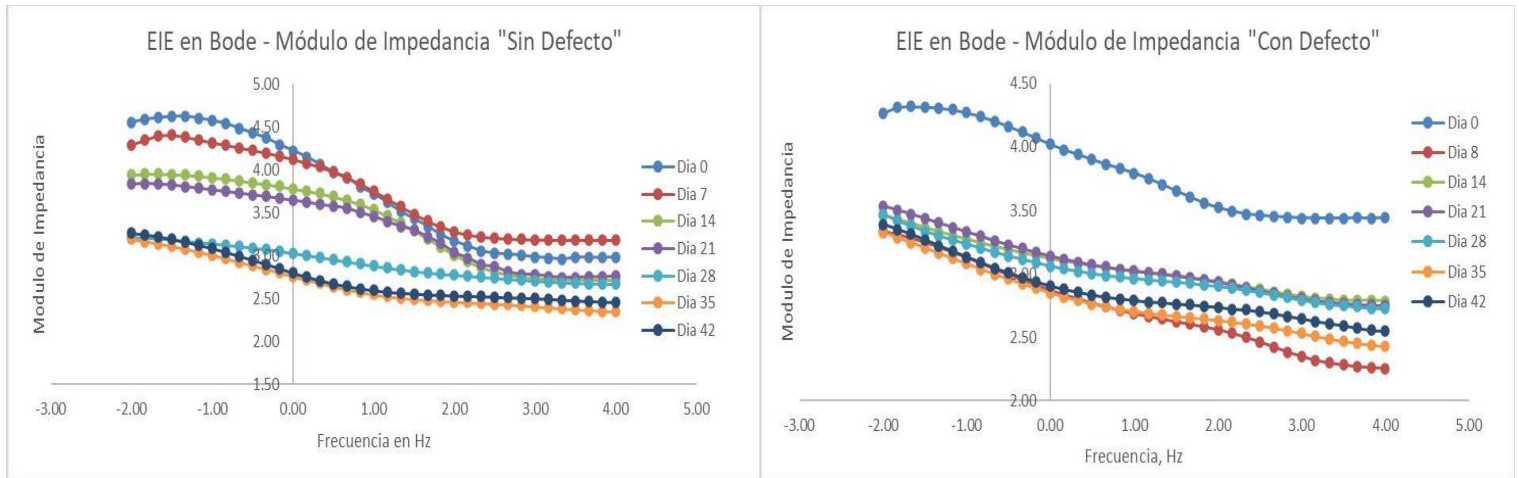


Figura 6. Diagramas de EIE en Bode – Modulo de Impedancia a diferentes tiempos de inmersión sin defecto (Izquierda) y con defecto (Derecha) en agua de lluvia.

La figura 7 muestra las dos curvas de polarización (placa 1 y placa 2) inmersas en agua de lluvia (sin defecto y con defecto respectivamente) a los 42 días de exposición.

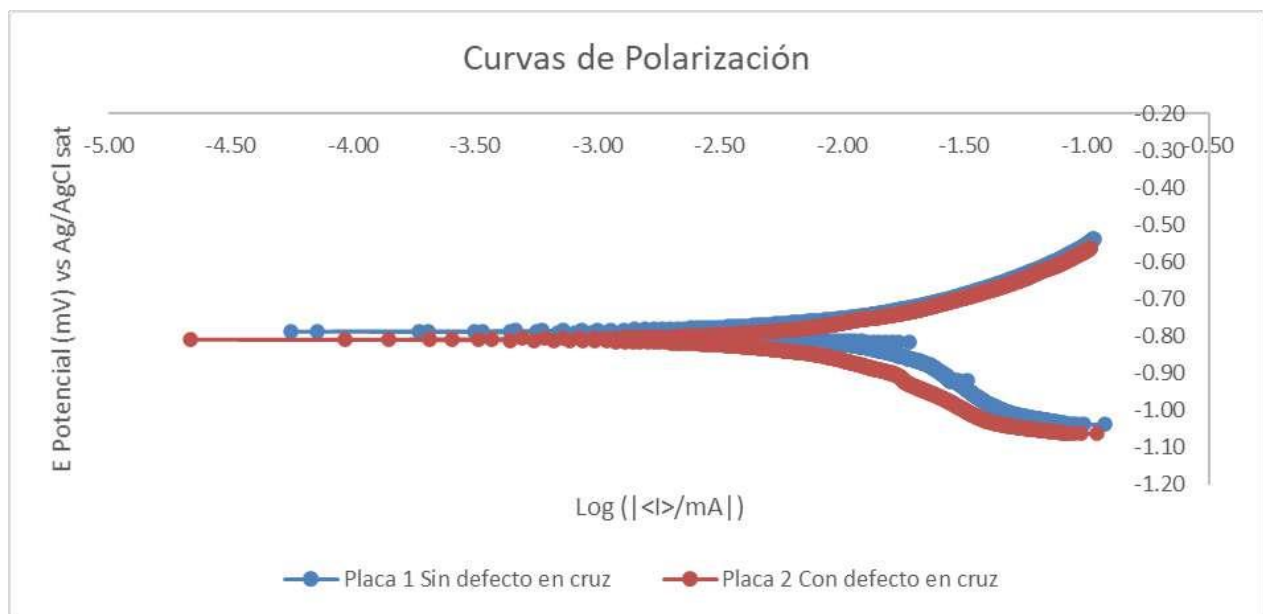


Figura 7. Diagrama de Curvas de Polarización al final del tiempo de exposición de las placas 1 y 2 en agua de lluvia.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentó la evaluación electroquímica de dos placas de acero galvanizado calibre 18 de grado comercial, en contacto directo con el electrolito de agua de lluvia de la región de Poza Rica de Hidalgo, Veracruz, con la presencia de un defecto en cruz en una de ellas simulando la cuarteadura superficial de alguna estructura, con el fin de comparar los resultados entre ambas placas.

Dentro de los primeros días de exposición se nota un aumento considerable en cuanto a la velocidad de corrosión, puesto que es entre los días 0 al 21 en el que se forma una película de productos pasivos sobre su superficie, haciendo que el metal se vuelva más resistente al proceso corrosivo.

Se logra concluir que en la placa sin defecto es mayor el índice de corrosión durante los primeros 21 días en comparación con la que presentaba un defecto en forma de cruz que tuvo un menor índice de corrosión dentro de este periodo, llegando antes a la zona de pasivación. Por consiguiente la presencia de productos corrosivos del zinc en la superficie del metal es eficiente en la de la estructura interna de acero al carbono. El recubrimiento de zinc sobre el acero al carbono le brinda una vista más agradable y cierta protección ante la humedad y los contaminantes del ambiente, cambiando sus propiedades fisicoquímicas, permitiendo conservar su estructura intacta por más tiempo en comparación con la del acero al carbono comercial.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Facultad de Ciencias Químicas de la Región Poza Rica – Tuxpan, dependiente de la Universidad Veracruzana, por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Stellman, J. M. (2012). *Enciclopedia de Salud y Seguridad en el Trabajo*. Madrid: Chantal Dufresne, BA.

- [2] Marínez , Y., & Hernández, R. (2004). *Electroquímica, Energía y Ambiente*. Mérida: Smart Service C.A.
- [3] Martín Saavedra, R. (2014). *Simulación Mediante Circuitos Equivalentes de la Impedancia Electroquímica de Armaduras de Acero Inoxidable en Mortero*. Laganés: Universidad Carlos III de Madrid.
- [4] Ramírez Reyes, J. L., Pereyra Díaz, D., García Navarro, N., Valencia Arguelles, L., & Juárez Rivera, V. (17 de mayo de 2022). *REVISTA DE DIVULGACIÓN CIENTÍFICA Y TECNOLÓGICA DE LA UNIVERSIDAD VERACRUZANA*. Obtenido de La corrosión atmosférica y su impacto en la economía veracruzana: <https://www.uv.mx/cienciahombre/revistae/vol24num1/articulos/corrosion/>

ESTUDIO COMPARATIVO DE UN RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE ZnO-MBD EN ACERO A36A DIFERENTES NIVELES DE pH

E. Zárate Virgen, A. Espinoza Vázquez, M. A. Martínez Cosío, R. Orozco Cruz
Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No.
3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.
E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

Las proyecciones futuras muestran que si las emisiones de CO₂ continúan sin disminuir (Evolución sin cambios), en el 2060, la acidez del agua de mar podría aumentar en un 120%, estos cambios propician ambientes más agresivos para las estructuras metálicas sumergidas en los océanos, un recubrimiento de carácter epóxico adicionado con ZnO nanoestructurado será evaluado como posible recubrimiento para combatir la corrosión de dichas estructuras, ya que, el óxido de zinc (ZnO) es un semiconductor inorgánico que posee propiedades de filtración ultravioleta, fotocatalíticas, antibacteriales, autocurables y anticorrosivas que incrementa la resistencia al rayado y al impacto del recubrimiento. Se utilizó acero A36 como muestra metálica al que se le adicionaron diferentes concentraciones de inhibidor MBD para ser analizado a diferentes niveles de pH propuestos debajo del promedio establecido de 8.2 en la escala del pH. Se demuestra que el MBD funcionó para proteger la superficie metálica desde bajas concentraciones.

1873

Palabras Clave: Acero A36, óxido de zinc, inhibidor de corrosión, recubrimiento nanoestructurado.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos 200 años, la acidez del agua de mar se ha incrementado en un 30%, Cabe señalar que el aumento de la acidez del agua de mar reduce el estado natural “básico” o “alcalino” de los océanos, lo cual afecta la vida marina y el medio en general. La tasa actual de cambio es 10 veces superior a cualquier cosa experimentada previamente en los últimos 55 millones de años [1].

Por otro lado, los océanos absorben alrededor del 27 % del CO₂ atmosférico derivado de la quema de combustibles fósiles y de los cambios en los usos del suelo. La emisión de cada vez más CO₂ en la atmósfera, conlleva a que los océanos absorban mayores cantidades de dióxido de carbono a un ritmo cada vez más rápido. Cuando el CO₂ adicional liberado en la atmósfera se disuelve en el agua de mar, tienen lugar una serie de reacciones químicas que resultan en el proceso conocido como la acidificación oceánica, también denominado “el otro problema del CO₂” o “el gemelo malvado del cambio climático”.

Al ser disuelto CO₂ en el agua de mar, esta forma ácido carbónico, este cambio químico producido altera la capacidad del sistema marino para ajustarse a otros cambios de CO₂ que se llevan a cabo naturalmente a lo largo de los milenios, cambiando significativamente la química de los mares y llevando a una acidificación progresiva, la cual aumenta la cantidad de protones en el agua de mar que a su vez propician la facilidad en que las reacciones catódicas pueden llevarse a cabo.

En este proyecto ante tal problemática se busca analizar el efecto de la acidificación de los mares, la eficacia y la eficiencia de un recubrimiento de carácter epóxico adicionado de ZnO nanoestructurado nanoestructurado y el compuesto 4,6-O-Bencilideno-alfa-D-glucopiranososa como agente inhibidor, aplicado sobre los aceros navales en la estructura de los cascos de barcos, de tal manera que se pueda proteger nuestro material objetivo de la corrosión llevada a cabo en los océanos, contemplando el inevitable cambio en el pH que se registra en la actualidad.

La alta densidad de reticulación que presentan los recubrimientos de carácter epóxico puede llegar a decrecer de manera significativa durante el periodo de contacto del recubrimiento al electrolito corrosivo. Esto es resultado de la baja resistencia que tiene el recubrimiento en contra de la degradación hidrolítica en exposición al electrolito corrosivo. La degradación hidrolítica puede generar una disminución de la densidad de reticulación y, por lo tanto, de las propiedades de barrera del recubrimiento. En la actualidad, se han llevado a cabo intentos para utilizar pigmentos anticorrosivos de carácter nanoestructurado para mejorar la resistencia del recubrimiento frente a la degradación hidrolítica. Se ha conseguido probar que la resistencia a la corrosión de los revestimientos se puede mejorar significativamente en presencia de pigmentos de tamaño nanométrico que tienen un tamaño pequeño y una gran área superficial. La alta resistencia a la corrosión de los recubrimientos reforzados con nanopartículas puede ser debido a las altas propiedades de barrera que estas partículas pueden producir [2].

En diferentes trabajos de investigación se ha examinado anteriormente la influencia de diferentes mecanismos desencadenantes del fenómeno de corrosión como lo es el cambio en los niveles de pH y se ha reportado que la velocidad de corrosión de tales mecanismos se ve afectada por la acidificación de la solución electrolítica al que nuestro sistema esté expuesto. La presencia de iones cloruro, la acidificación del medio acuoso y contaminantes atmosféricos son factores que agravan el estado de los metales y aceleran su deterioro, como respuesta a esta situación, se ha hecho uso de inhibidores de corrosión y recubrimientos protectores para la conservación de estructuras metálicas en ambientes marinos, sin embargo, es necesario analizar a fondo las características del recubrimiento propuesto en este proyecto para determinar si su uso es factible o no, sus efectos, posibles factores que intervengan en el proceso de protección y sus contraindicaciones.

El óxido de zinc nanoestructurado es un semiconductor inorgánico con diversas características que lo hacen una opción a considerar cuando de recubrimientos en ambientes marinos se habla, sus propiedades ópticas, fotocatalíticas, mecánicas y anticorrosivas hacen que la adición de este compuesto a recubrimientos orgánicos conlleve a la mejora de sus propiedades. La necesidad de mejorar los recubrimientos ya existentes debido a la alteración y contaminación de los medios marinos actuales conduce a estudiar al óxido de zinc como una manera de proteger

los materiales metálicos ante las nuevas condiciones creadas. Un compuesto que resulta interesante para proteger la superficie del acero A36 es el MBD con nombre IUPAC (4aR, 6S,7R, 8R, 8aS) – 6 – methoxy – 2 – phenyl - 4, 4a, 6, 7, 8, 8^a – exahidropirano [3, 2 - d] (Figura1), ya que, derivados se esté han mostrado protección contra la corrosión en aceros al carbono.

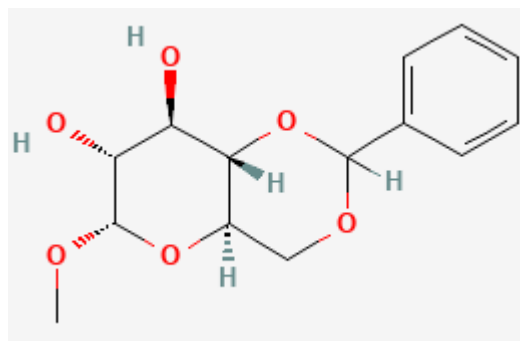


Figura 1. Descripción 2D de la molécula MBD.

2. METODOLOGÍA

2.1. Síntesis de nanopartículas de ZnO

Las partículas nanoestructuradas de ZnO se sintetizaron mediante una ruta de síntesis solvothermal. Se prepararon dos soluciones en las que como precursores se emplea acetato de zinc dihidratado (Sigma Aldrich, 98%) e hidróxido de sodio (NaOH, Meyer, 97%), ambos disueltos en metanol a 0.1 M y 0.5 M, respectivamente. Ambas soluciones se agitaron a 600 rpm durante 30 min. Mientras se agitaba, se añadió gota a gota la solución de NaOH a la solución de sal de zinc hasta que la mezcla final alcanzó un pH entre 8 y 9. Luego se llevó a cabo un tratamiento térmico de la solución a 200 °C durante 6 h en una autoclave. Las nanopartículas fueron lavadas en metanol en repetidas ocasiones y se centrifugaron a 4500 rpm durante 20 min. Finalmente, el producto resultante se secó a 60 °C durante 10 h con el fin de obtener nanopulvos. Los patrones DRX se recolectaron usando un difractómetro Philips X'pert. La caracterización por microscopía electrónica de barrido se realizó en un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL JSM-59000LV [3].

2.2. Evaluación de un inhibidor orgánico

2.2.1. Preparación de medios electrolíticos y electrodos de trabajo

El medio electrolítico preparado fue: agua de mar sintética de acuerdo con la norma ASTM D 1141 – 98. Para los electrodos de trabajo, se realizó la preparación superficial de cupones con el acero A36, se desbastó el metal con lijas de carburo de silicio marca TENAZIT® de 80, 120, 220, 400 y 600 en tamaño de grano esto de acuerdo con la normativa ASTM G1. El área del electrodo empleado para las pruebas fue de 2.4 cm².

Respecto a la preparación de la solución inhibidora de MBD con nombre IUPAC (4aR, 6S, 7R, 8R, 8aS) – 6 – methoxy – 2 – phenyl - 4, 4a, 6, 7, 8, 8^a – exahydropyrano [3, 2 - d] [1, 3] dioxine - 7, 8 - diol; con peso molecular de 282.29 g/mol., se prepararon las concentraciones indicadas de 20, 50 y 100 ppm, para un volumen de 40 mL de solución madre se sustrajeron 0.28, 0.71 y 1.42 mL para obtener 20, 50 y 100 ppm respectivamente. Con el fin de analizar el efecto de la disminución del pH se han hecho variaciones de pH 8.2 y 7.2.

El arreglo electroquímico de la celda que se utilizó constó de una celda de tres electrodos: electrodo de trabajo (Acero A36), electrodo de referencia (Ag/AgCl saturado), un contraelectrodo de grafito sinterizado y se empleó agua de mar sintética como electrolito corrosivo.

1877

2.2.2. Pruebas electroquímicas

La secuencia de pruebas, en condiciones estáticas, fue la siguiente: la medición de potencial a circuito abierto (OCP) durante 30 minutos (1800 segundos). Posteriormente, la prueba de impedancia electroquímica (EIE) se utilizó un voltaje de amplitud de ± 10 mV y el intervalo de frecuencias fue de 10000 Hz a 0.01 Hz y 10 puntos por década. Finalmente, las curvas de polarización (CP) se efectuaron a sobrepotenciales desde -300 mV (catódicos) hasta +300 mV (anódicos) con una velocidad de barrido 1 mV/s. Cabe resaltar que entre las técnicas se dio un seguimiento del OCP cuya duración fue de 1800 segundos y que estas pruebas electroquímicas se realizaron tanto para 0, 20 y 50 ppm en los tres medios electrolíticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Efecto de la concentración a diferentes pH

En la Figura 2, se muestran los diagramas de Nyquist en ausencia y presencia de inhibidor a un pH de 8.2. los diagramas de Nyquist se componían de un solo semicírculo a altas frecuencias y la pequeña formación de un bucle "pseudoinductivo" a bajas frecuencias. Además, se muestra que en presencia del inhibidor MBD aumentó el diámetro del semicírculo de 0 a 20 ppm, el diámetro de los semicírculos trazados aumentó, lo que denota la dependencia de la concentración del proceso de inhibición de la corrosión [6]. En el caso del metal sin inhibidor, el inductor formado se atribuye a la acumulación de productos de corrosión en la superficie del electrodo corrosivo, la no linealidad en la respuesta de frecuencia, la relajación de las especies cargadas adsorbidas como H^+_{ads} , Cl^-_{ads} . Sin embargo, a 100 ppm muestra que el diámetro del semicírculo es menor en comparación con las concentraciones más bajas, esto se puede atribuir a que el inhibidor sufre un proceso de adsorción-desorción más rápido provocando una deficiente protección contra la corrosión.

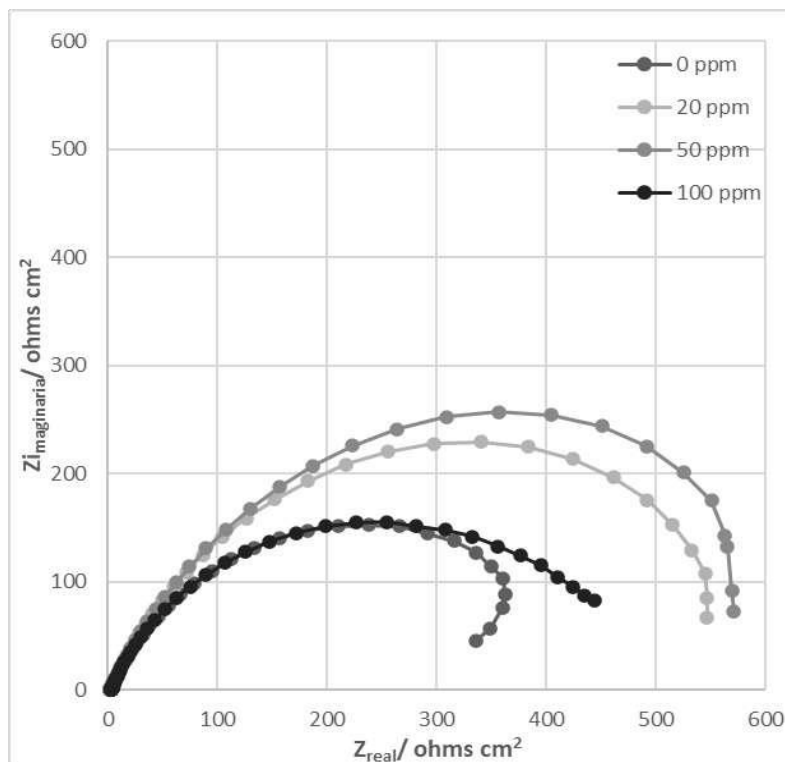


Figura 2. Diagrama de Nyquist para el acero A36 inmersas en una solución de agua de mar sintética con pH de 8.2 a 0, 20, 50, 100 ppm de inhibidor MBD.

Por otro lado, en la figura 3 se observa el diagrama de Nyquist utilizando agua de mar sintética a un pH de 7.2. Cabe mencionar, que los semicírculos están alargados por el cual se proponen dos constantes de tiempo: uno atribuido a la resistencia a la transferencia de carga y otro a la resistencia de la película del inhibidor [7]. De manera general, se observó que el valor de Z_{real} incrementó ligeramente con la presencia del inhibidor, por lo que se puede decir que para este pH el inhibidor de corrosión empleado no muestra buen desempeño en la protección contra la corrosión.

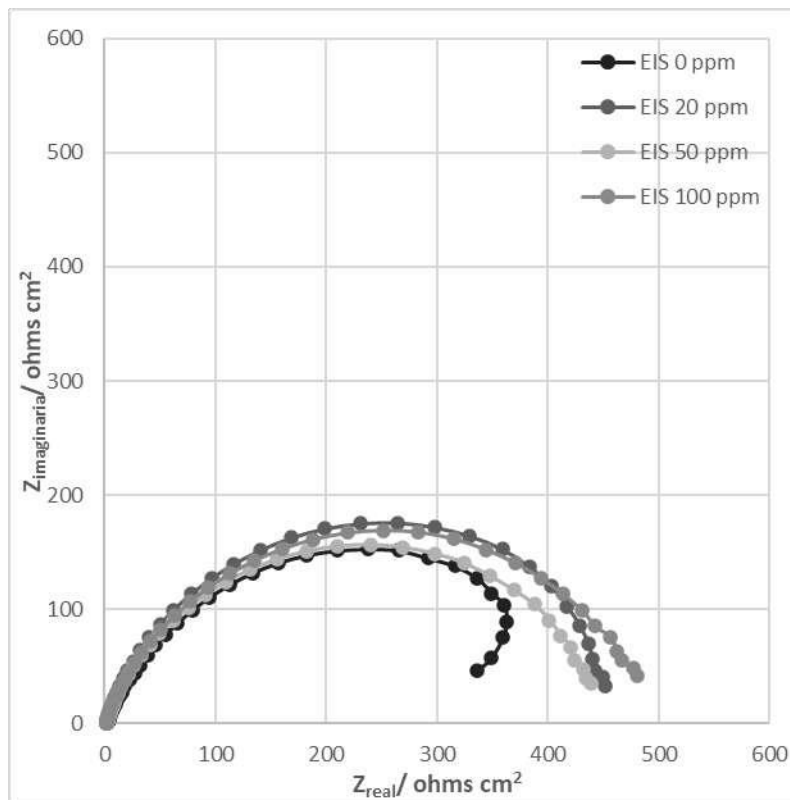


Figura 3. Diagrama de Nyquist para el acero A36 medidas en solución de agua de mar sintética con pH de 7.2 a 0, 20, 50, 100 ppm de inhibidor MBD.

Para calcular la eficiencia de inhibición se utilizó la siguiente ecuación:

$$EI (\%) = \frac{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{\text{blanco}} - \left(\frac{1}{R_p}\right)_{\text{inhibidor}}}{\left(\frac{1}{R_p}\right)_{\text{blanco}}} \times 100 \quad (1)$$

Donde R_p es la resistencia a la polarización con y sin inhibidor.

Después de analizar los diagramas de Nyquist de la figura 2 y 3 se utilizaron los circuitos eléctricos equivalentes para obtener los parámetros electroquímicos de la tabla I. se observó que el inhibidor tiene mayor protección contra la corrosión utilizando un pH de 8.2, siendo la mejor concentración en 20 ppm alcanzando un 44.7 % de eficiencia de inhibición. Finalmente, el aumento en el valor de la resistencia a la transferencia de carga (R_{TC}) se atribuye a que el inhibidor esta formando una película protectora en la superficie del metal [8].

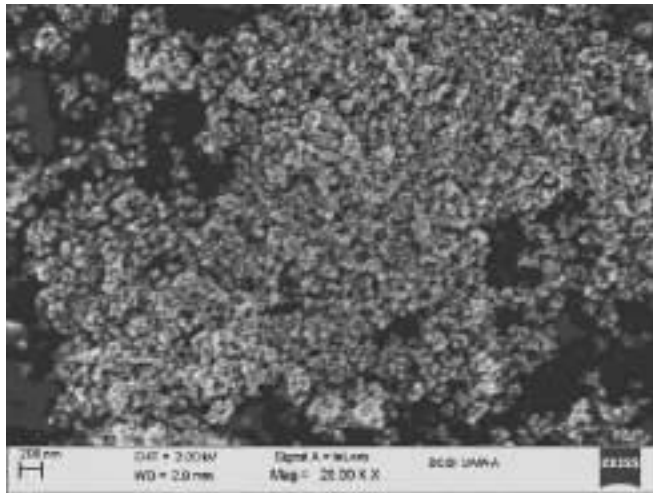
Tabla I. Parámetros electroquímicos del inhibidor MBD a diferentes concentraciones en un medio de agua de mar sintética con pH de 8.2 y 7.2.

pH	C (ppm)	R_s (ohms cm^2)	n	R_{TC} (ohms cm^2)	R_F (ohms cm^2)	R_{total} (ohms cm^2)	E_I (%)
8.2	0	1.5	0.8	492.2	1.5	493.7	-
	20	3.2	0.8	890.0	2.3	892.3	44.7
	50	2.1	0.8	761.9	12.7	774.6	35.4
	100	1.2	0.6	578.4	1.0	579.4	14.9
7.2	0	1.1	0.7	410.2	1.3	411.5	-
	20	2.2	0.9	462.3	3.9	466.2	13.2
	50	1.2	0.7	450.2	3.2	453.4	10.1
	100	1.5	0.8	503.3	3.1	506.4	23.0

3.2 Caracterización de nanopartículas

Los nanopolvos sintetizados se procedieron a caracterizar por microscopía electrónica de barrido (SEM) y su correspondiente análisis químico (EDS). La figura 4 y 5 muestra las micrografías SEM obtenidas en las cuales se puede apreciar el tamaño de las nanopartículas de ZnO a diferentes aumentos y su análisis químico en el proceso de síntesis quedan representados en la figura 6, en el cual se observa que la matriz del material si corresponde a las nanopartículas de zinc.

a)



b)

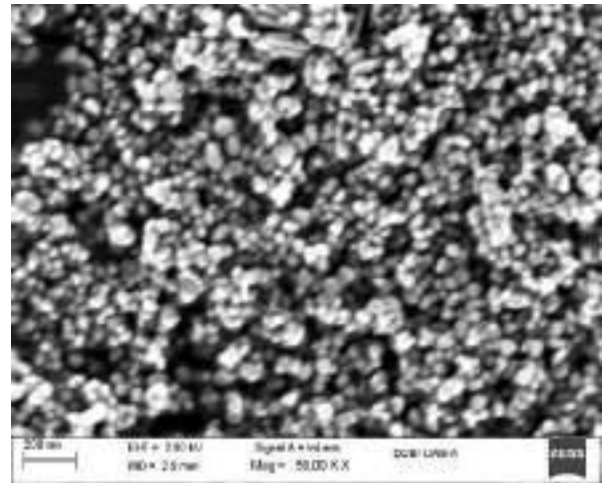
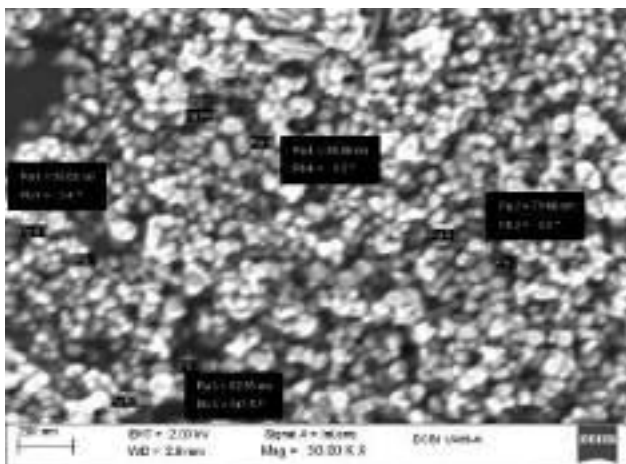


Figura 4. Micrografías SEM de las muestras de ZnO de tamaño nanométrico a) 20kX, b) 50kX.

a)



b)

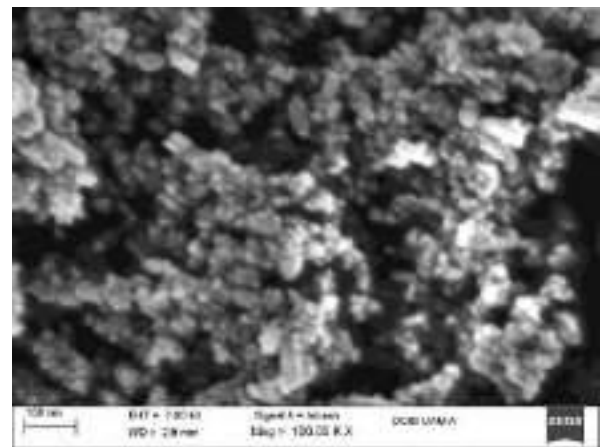


Figura 5. Micrografías SEM de las muestras de ZnO de tamaño nanométrico a) 50kX, b) 100kX.

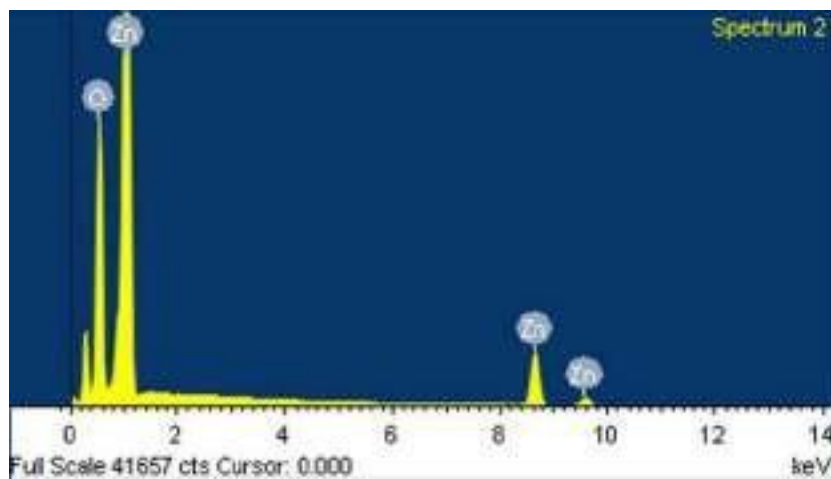


Figura 6. Análisis químico para la síntesis de ZnO.

4. CONCLUSIONES

El inhibidor MBD muestra protección contra la corrosión del acero A36 en una solución de agua de mar sintética a los pH estudiados. De acuerdo con los resultados, el aumento de la concentración de inhibidor de 20 a 50 ppm disminuyó efectivamente la velocidad de corrosión del acero A36. A continuación, se concluye que la síntesis de nanopartículas de ZnO a una temperatura de 150° C produce un tamaño de partícula óptimo para la realización de un recubrimiento epóxico reforzado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por la beca otorgada para la realización de esta investigación y al instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por el uso de los equipos para la obtención de los resultados, un agradecimiento especial a la Dra. Araceli Espinoza Vazquez por el apoyo y la atención prestada.

6. REFERENCIAS

- [1] J. M., Dan Laffoley, Introducción a la acidificación oceánica: Lo que es, lo que sabemos y lo que puede suceder. Gland, Suiza: UICN, (2017).
- [2] B. Ramezanzadeh, M. M. Attar, *Prog. Org. Coat.* **71**, 314 (2011).
- [3] J. C. Tinoco, S. A. Hernández, O. Rodríguez Bernal, A. G. Vega Poot, G. Rodríguez Gattorno, M. de la L. Olvera, A. G. Martínez López, *J. Mat. Sci. Mat. Electron.*, **31**, 7373 (2020)
- [4] V.S. Benitha, K. Jeyasubramanian, G. S. Hikku *J. Alloys and Compd.* **271**, 563 (2017).
- [5] Orozco Cruz, R. (n.d.). CONTROL Y PREVENCIÓN DE LA CORROSIÓN. Boca del río, Veracruz, México.
- [6] C. Machado Fernández, L. X. Álvarez, N. Escarpini dos Santos, A. C. Maldonado Barrios, E. A. Ponzio, *Corros. Sci.* **149**, 185 (2019).
- [7] Q. Ma, S. Qi, X. He, Y. Tang, G. Lu, *Corros. Sci.* **129**, 91 (2017).
- [8] C. Verma, J. Haque, M. A. Quraishi, E. E. Ebenso, *J. Mol. Liq.* **275**, 18, (2019).

EVALUACIÓN DE ÁCIDO NICOTÍNICO COMO INHIBIDOR DE CORROSIÓN PARA ACERO GALVANIZADO EN MEDIO SALINO

A. Mercado Castellanos, P. Roncagliolo Barrera, F. J. Rodríguez Gómez
Departamento Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad Universitaria, México.

E-mail: aljeangel@gmail.com

RESUMEN

Esta investigación tiene como propósito el estudio del pretratamiento del ácido nicotínico (niacina), como inhibidor de corrosión en placas de acero galvanizado en medio salino NaCl 3% en peso. El uso de un inhibidor de corrosión es fundamental para poder prolongar la vida útil de los materiales metálicos y su funcionamiento. En este estudio se probaron 4 concentraciones distintas en partes por millón, los resultados obtenidos en las curvas de polarización y resistencia a la polarización muestran que la concentración de 20 ppm de inhibidor resulta más efectiva para la protección contra la corrosión del acero galvanizado alargando su periodo de vida en 24.04 veces aproximadamente. Esto demuestra que la niacina funciona como un buen inhibidor de corrosión a concentraciones bajas o menores a 100 partes por millón.

1883

Palabras Clave: Niacina, inhibidor, corrosión atmosférica marina, acero galvanizado

1. INTRODUCCIÓN

Los revestimientos de zinc son comúnmente utilizados como medio de protección para el acero contra diversas formas de corrosión. Sin embargo, como el cinc es un metal electroquímicamente reactivo, normalmente es necesario aplicar un tratamiento superficial a los materiales galvanizados con el fin de aumentar la vida útil del sistema. Otro método para aumentar la vida útil de estos recubrimientos es el uso de inhibidores de la corrosión. Los esfuerzos dirigidos a la búsqueda de sustancias orgánicas de origen natural o materiales orgánicos biodegradables como un sustituto adecuado de los inhibidores de corrosión orgánicos/inorgánicos se han intensificado en las investigaciones. La niacina con fórmula química $C_6H_5NO_2$ es una vitamina hidrosoluble y que forma parte del complejo B el cuál se ha probado efectivamente en aleaciones de Zn y Zn-Al en medio ácido por lo que se propone como posible inhibidor de acero galvanizado como pretratamiento. [1],[2]

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de muestras

2.1.1. *Muestras de Niacina con Cloruro de sodio*

Todas las muestras de Niacina se diluyeron en una solución de cloruro de sodio 3% en peso. Cada muestra se peso en una balanza analítica para obtener la masa requerida a distintas partes por millón (ppm) (0, 10, 20, 50, 100).

2.1.2. *Placas de acero galvanizado*

Se realizo una limpieza a la placa de acero galvanizado con acetona, sobre un vaso de precipitados, retirandole la suciedad y grasa de la superficie, sin dañar o modificar la estructura de la placa para evitar la pérdida del cinc. Se dejo secar la placa al aire.

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. *Evaluación electroquímica*

Se utilizó una celda típica de tres electrodos, como electrodo de trabajo se utilizó la placa de acero galvanizado en la parte inferior de la celda de acrílico ajustándola con un tornillo, como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y un electrodo de referencia de calomel saturado

La evaluación electroquímica se realizó en una celda típica de tres electrodos: Electrodo de referencia de calomel y contraelectrodo de grafito en un potenciostato Gill AC. La secuencia de pruebas fue la siguiente:

- a) Medición de potencial a circuito abierto (OCP) durante 30 minutos.
- b) Resistencia a la polarización (R_p) con sobrepotenciales desde ± 30 mV con una velocidad de barrido 10 mV/segundo
- c) Polarización potenciodinámica cíclica (PPC) con sobrepotenciales desde ± 300 mV con una velocidad de barrido 1 mV/segundo.

Este método se utilizó para medir la eficacia de la inhibición de la niacina como pretratamiento en todas sus concentraciones, de acuerdo con los resultados, se obtuvo la concentración mas eficiente de niacina en medio salino.

2.3. Evaluación de corrosión atmosférica

2.3.1. Preparación de placas y composición de inhibidor como pretratamiento

Se cortaron 9 piezas de 2 cm x 6 cm de acero galvanizado, posteriormente se colocaron en un vaso de precipitados de 250 mL con acetona para eliminar toda la suciedad y grasa, el vaso se colocó en un equipo de limpieza por ultrasonido con agua destilada en su interior durante 30 minutos, se retiraron las piezas dejandose secar al aire y posteriormente se enmarcaron con una etiqueta para su distinción, T (testigo solución sin inhibidor) y N (solución con inhibidor). La cantidad de niacina calculada mediante el método matemático se adicionó a la superficie como un pretratamiento inhibidor, El inhibidor fue disuelto en acetona en una concentración de 50 g*cm², la concentración de niacina con mejor desempeño inhibidor sobre la superficie de acero galvanizado.

2.3.2. Corrosión atmosférica acelerada

El ensayo de corrosión atmosférica se realizó bajo un estandar MIL-STD-810G en la cual simulan la corrosión atmosférica marina en función del tiempo (24, 48, 120 horas) para las placas con y sin inhibidor. Las placas etiquetadas con "N", se les adicionaron 3 gotas del inhibidor cubriendo toda la superficie y dejando secar al aire. A todas las placas se le aplicó a través de un spray de la solución preparada de cloruro de sodio 3% sobre la superficie completa, dejandolas secar al aire., colocandose en la parte interna del desecador las 9 placas y sellandolo para que la simulación de corrosión atmosférica marina resulte efectiva.

2.3.3. Inspección visual

Se analizaron en un microscopio óptico las superficies de todas las placas comparandolas con las que no recibieron tratamiento de inhibición, enmarcadas con la letra "T" de su tiempo de experimentación. También una comparación general para evaluar el crecimiento de las zonas de corrosión en la superficie de la placa de acero galvanizado.[3]

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A continuación, se muestran los resultados de la evaluación electroquímica a través de curvas de polarización (Figura 1).

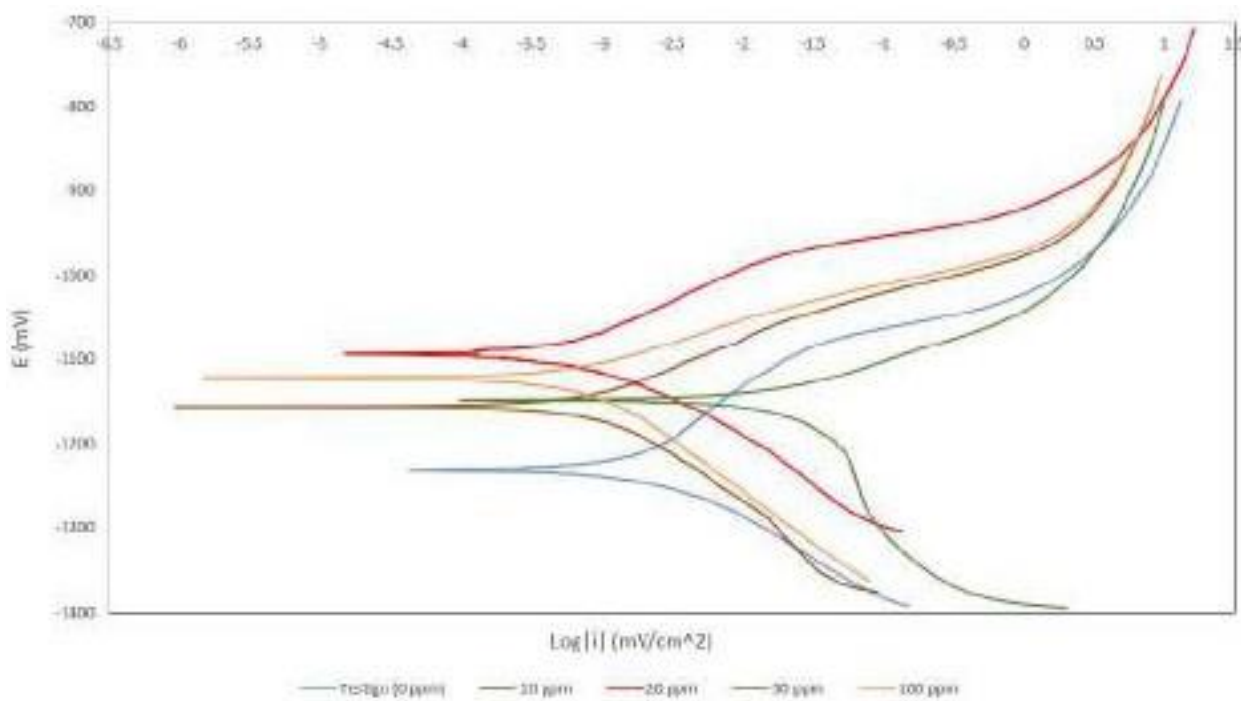


Figura 1. Curvas de polarización de todas las concentraciones de niacina (0, 10, 20, 50 y 100 ppm) en medio salino sobre acero galvanizado.

Las curvas muestran una mayor resistencia a la polarización comparadas con la muestra testigo (sin tratamiento de inhibición). La muestra con 20 ppm tiene un potencial de corrosión de -1100 mV aproximadamente, siendo esta concentración la cual presenta una mayor resistencia, lo

que indica que posiblemente tenga una mejor eficiencia contra la corrosión atmosférica acelerada como pretratamiento.

Dentro de la Tabla 1 se observan los valores obtenidos de la velocidad de corrosión y de la eficiencia del inhibidor en cada proceso.

Tabla 1. Velocidad de corrosión y eficiencia de la Niacina como agente inhibidor

Concentración	pendiente anódica ba	pendiente catódica bc	B experimental B(V/DEC)	densidad de corrosión I (mA/cm ²)	velocidad de corrosión V (mm/año)	potencial de corrosión E (mV/cm ²)	eficiencia del inhibidor (%)
0 ppm	61.25	134.4	18.26970654	0.00114	0.1707	-1149.9	
10 ppm	63.485	103.62	17.0935131	0.00058	0.0086	-1155.7	94.94
20 ppm	73.049	80.142	16.59385391	0.00048	0.0071	-1093.3	95.83
50 ppm	37.833	145.09	13.03004777	0.00057	0.0085	-1148.2	95.02
100 ppm	45.682	113.08	14.12831633	0.00042	0.0063	-1123.6	96.29

Para los valores de velocidad de corrosión la placa de acero galvanizado sin tratamiento se corroe a 0.1707 milímetros por año, siendo este el valor de comparación, los resultados obtenidos para las distintas concentraciones de niacina en el medio salino muestran una mejoría de reducción de corrosión significativa. Teniendo el mismo efecto en la eficiencia de inhibición todas las concentraciones muestran un efecto positivo para la protección del acero galvanizado, en ambos casos la concentración de 100 ppm muestra un mejor comportamiento no tan diferido de la de 20 ppm.

La variación de estos resultados en las que muestran que la concentración de 20 ppm es mejor para el caso de curvas de polarización y resistencia a la polarización, la concentración de 100 ppm es mejor en el cálculo de la velocidad de corrosión se puede deber a un cambio en la homogeneidad de la solución dentro de la celda electroquímica o a una posible alteración en la eficiencia de la niacina con respecto del tiempo. De cualquier manera, esto no afecta el resultado entre los 3 tipos de medición diferentes, ya que ambas muestran el mejor comportamiento de protección en las placas de acero galvanizado.

En la figura 2 se muestra la resistencia a la polarización de las 4 concentraciones de niacina analizadas en el potencióstato Gill AC por medio de la técnica de RP, la cual nos indica que la concentración de 20 partes por millón muestra una resistencia a la polarización mayor con un valor de 9755.2 Ω .

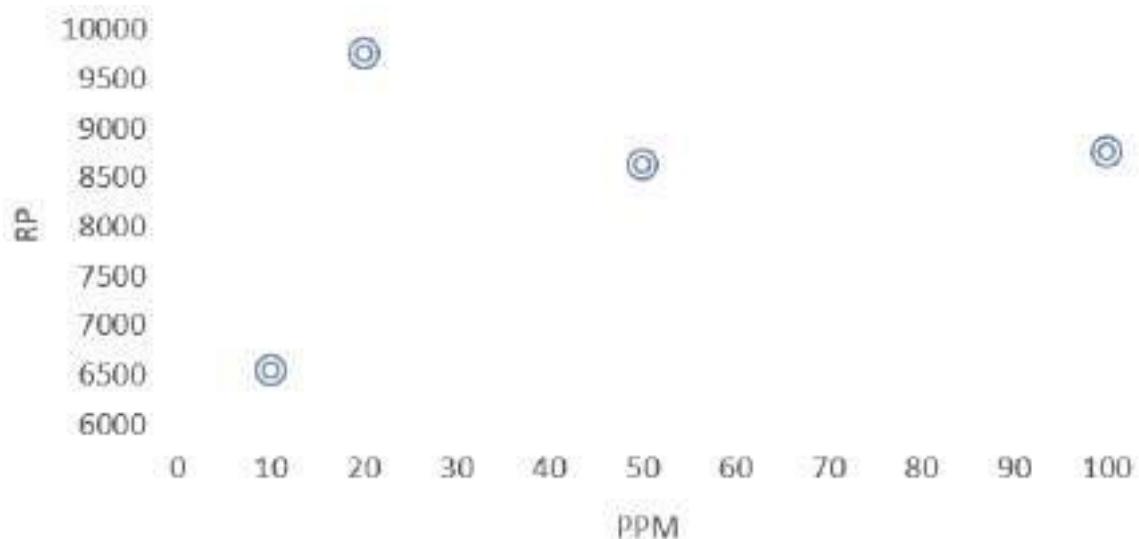


Figura 2. Resistencia a la polarización en función de la concentración de niacina en acero galvanizado en cloruro de sodio al 3% en peso

Además, se presentan los resultados obtenidos a partir de la técnica de resistencia a la polarización (R_p) en la tabla 2 la densidad de corriente ($I_{corr.}$) y la velocidad de corrosión obtenida a partir los valores B experimental obtenido del ajuste de las pendientes anódicas y catódica de la extrapolación de Tafel y de B teórica. Se obtiene una menor densidad de corriente para las concentraciones de 20 ppm y 100 ppm, así como un valor de B experimental más pequeño para dichas concentraciones ya que en ambas la presencia del inhibidor resulta ser más eficaz lo cual permite que el flujo de la corriente se vea más reducido para evitar la corrosión

Tabla 2. Resistencia a la polarización obtenida por método experimental a distintas concentraciones de Niacina en medio salino 3%

Concentración	R_p	I_{corr} (mA/cm ²)	B (V/dec)	V_{corr} (mm/año)
10	6551.9	3.97E-06	0.02402	3.666E-06
20	9755.2	2.67E-06	0.01599	1.639E-06
50	8644.2	3.01E-06	0.02480	2.869E-06
100	8767.3	2.97E-06	0.01509	1.721E-06

Una vez que se obtiene la concentración con las mejores condiciones de inhibición obtenida por la caracterización electroquímica se evaluó el comportamiento de la niacina como inhibidor de pretratamiento. En la Figura 3. Se muestra la inspección visual de las placas en el ensayo de corrosión atmosférica acelerada para piezas con y sin tratamiento de inhibición, con un tiempo de 24 horas.

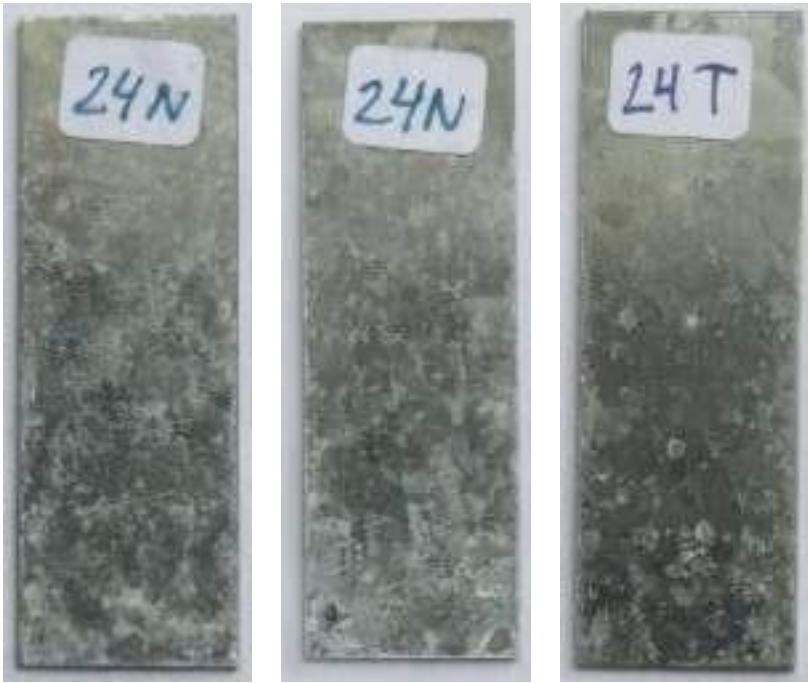




Figura 3. Corrosión atmosférica acelerada para piezas con y sin tratamiento de inhibición, con un tiempo de 48 horas.

Todas muestran existencia de zonas de corrosión y marcas de humedad en una cantidad baja. Las placas con inhibidor muestran una mayor formación de una película blanca la cual es efecto del contacto del Zn del galvanizado con el inhibidor. Para la placa sin tratamiento de

inhibición la capa del galvanizado comienza a reaccionar con el ambiente húmedo desgastándose con el paso del tiempo.

Las placas con tratamiento de inhibición muestran una mayor interacción del Zn con la Niacina. Para la placa del lado izquierdo se aprecia mas la existencia de esta película blanca que la del lado derecho la cual parece no haber reaccionado a pesar de tener el mismo tratamiento. La muestra testigo presenta muy poco rastro de presencia de corrosión en su superficie, un indicador de que el galvanizado comenzo a desgastarse y la humedad esta llegando a la superficie del acero para formar oxido de hierro.

Las piezas muestran una degradacion mas severa que las muestras anteriores por el tiempo de exposición dentro del desecador. Las dos piezas con inhibidor ya no muestran la película blanca formada por el Zn y la Niacina, lo cual indica que el galvanizado del acero ya se ha consumido y la humedad esta comenzando a reaccionar con el hierro, oxidandolo y formando corrosión a lo largo de la placa. La muestra sin tratamiento “120 T” se nota totalmente corroida y con una apariencia similar a las 2 placas con tratamiento, de la misma manera se aprecia la formación de óxido de hierro.

4. CONCLUSIONES

1891

La efectividad de la niacina no depende de la cantidad que se utilice, es decir, las 4 concentraciones mostraron un buen rendimiento en cuanto al efecto de inhibición, pero no por mas cantidad que se adicione sobre la superficie la protección va a resultar mejor.

La niacina mostro resultados favorables para la protección del acero en comparación de un acero no inhibido, la corrosión en milímetros por año disminuyo 24.04 veces con una concentración de 20 ppm alargando su periodo de durabilidad

5. AGRADECIMIENTOS

-Al Doctor Francisco Javier Rodríguez Gómez, gracias a su confianza para permitirme desarrollar el proyecto en el área de corrosión y al financiamiento educativo para hacerlo posible.

-A mi mentora y asesora la Doctora Paola Roncagliolo Barrera, gracias a todo su apoyo y dedicación para transmitirme su conocimiento para poder realizar este proyecto de investigación,

gracias a su confianza y tiempo para ayudarme a ser un mejor ingeniero y sobre todo un mejor ser humano. Le estaré eternamente agradecido

6. REFERENCIAS

[1] LUIS BILURBINA ALTER, FRANCISCO LIESA MESTRES, JOSÉ IGNACIO IRIBARREN LACO, *Corrosión y Protección*, p. 137, Edicions UPC, Universitat Politècnica de Catalunya, Barcelona. España (2003)

[2] VIRGINIA MELO, OSCAR CUAMATZI, *Bioquímica de los procesos metabólicos*, p. 329, 2nd edición, Ed., Reverté, barcelona. España (2007)

[3] WILLIAM D. CALLISTER, JR, *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, p. 588, Vol. 2, Ed., Reverté, barcelona. España (2007)

[4] CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS, *Introducción a los sensores: principales sensores electroquímicos*, p. 94, Ed., El museo Universal, septiembre (1987)

[5] DEPARTMENT OF DEFENSE, UNITED STATES OF AMERICA. (2008). ENVIRONMENTAL ENGINEERING CONSIDERATIONS AND LABORATORY TESTS. 31 October 2008, de DEPARTMENT OF DEFENSE TEST METHOD STANDARD Sitio web: <https://www.atec.army.mil/publications/mil-std-810g/mil-std-810g.pdf>

CARACTERIZACIÓN ANALÍTICA Y ELECTROQUÍMICA DE UNA RESINA EPÓXICA REFORZADA CON NANOCONTENEDORES DE ZnO

CON EL EXTRACTO DE *Mimosa tenuiflora*

H. Méndez Figueroa¹, M. Soria Castro², G. I. Hernández Bolio³, L. F. Hernández Pat³,
P. Quintana Owen³, R. Galván Martínez⁴, A. Espinoza Vázquez⁴, R. Orozco Cruz^{4*}

¹ Centro de Investigaciones en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Bv. Adolfo Ruíz Cortines 455, Costa Verde, 94294, Boca del Río, Veracruz, Mexico.

² PUNTA-UNAM, Vía de la Innovación 410, PIIT-Monterrey, Autopista Monterrey- Aeropuerto Km 10., 66629, Apodaca, Nvo. León, México.

³ CINVESTAV. Departamento de Física Aplicada, Unidad Mérida, México

⁴ CA-Ingeniería de Corrosión y Protección. Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Juan Pablo II S/N, Costa Verde, 94294, Boca del Río, Veracruz, México.

*E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo se presenta la caracterización analítica mediante Difracción de Rayos X, Microscopia Electrónica de Barrido y Análisis Termogravimétrico de nanocontenedores de ZnO con el extracto de *Mimosa tenuiflora*. Por otra parte, se presenta los diagramas de Bode obtenidos mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica de un recubrimiento epóxico adicionado con los nanocontenedores sobre acero A36 expuesto en NaCl (3.5%). Fue posible identificar que existe una interacción entre el ZnO mesoporoso y el extracto de *Mimosa tenuiflora*, los resultados electroquímicos sugieren que los nanocontenedores tienen un efecto positivo en la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

1893

Palabras Clave: Nanocontenedores, *Mimosa tenuiflora*, ZnO, Recubrimientos epóxicos

1. INTRODUCCIÓN

De acuerdo con la ISO 4618 *Pinturas y barnices: términos y definiciones*, un recubrimiento puede definirse como un producto líquido, licuable o pastoso, que se transforma en una película sólida con propiedades específicas al ser aplicado en una o más capas sobre un sustrato. Cuando el sustrato es un material metálico, el recubrimiento crea una barrera que impide el paso de la humedad y especies agresivas para protegerlo contra la corrosión [1,2]. Sin embargo, en ambientes muy agresivos suele ser necesario aplicar un sistema de recubrimientos robusto, el cual se compone de una superficie pretratada, una capa de primario, una capa intermedia, y un acabado. La capa de primario tiene la función de inhibir la corrosión y mejorar la adherencia de las capas posteriores. Por lo que, para aumentar su durabilidad, la cual debe ser mayor a la del sustrato, es de gran importancia considerar la compatibilidad entre la preparación superficial y la capa de primario, el espesor y las propiedades químicas del recubrimiento [3].

Un recubrimiento está conformado por compuestos volátiles y no volátiles. Los compuestos volátiles incluyen solventes orgánicos, agua, y agentes coalescentes, mientras que los compuestos no volátiles son los aglutinantes, resinas, plastificantes, aditivos, tintas, pigmentos, y extensores. El aglutinante es el elemento más importante en la formulación de un recubrimiento pues es el que determina el método de aplicación, el comportamiento de secado y endurecimiento, la adhesión al sustrato, las propiedades mecánicas y sobre todo la resistencia química y a la intemperie. En ese sentido, los recubrimientos pueden clasificarse de acuerdo con el tipo de aglutinante en alquídicos, acrílicos, de poliéster, de nitrocelulosa, epóxicos y a base de aceite.

Los recubrimientos epóxicos proporcionan una alta dureza, resistencia química, mecánica y gran adherencia al sustrato. Sin embargo, con la aparición de defectos, estas propiedades pueden perderse debido a la corrosión localizada. Así, entre las desventajas de este tipo de recubrimientos se encuentra la formación y propagación de microgrietas y, en consecuencia, la pérdida de adherencia. Debido a las cualidades únicas, incluyendo su excelente estabilidad química, biodegradabilidad, entre otras, el ZnO es un excelente material para ser adicionado en recubrimientos anticorrosivos pues aumenta las características sus protectoras [4].

En este trabajo se presenta la evaluación electroquímica de un recubrimiento epóxico sobre acero A36, expuesto a una solución de NaCl (3.5%). Asimismo, se presenta la caracterización, a partir de difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido, de partículas de ZnO

obtenidas por síntesis hidrotermal. Por otra parte, se muestra el procedimiento para la síntesis de nanocontenedores a base de ZnO y su caracterización mediante técnicas analíticas y electroquímicas.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención de nanocontenedores

La extracción de los compuestos activos de la *Mimosa tenuiflora* se realizó manteniendo en agitación la corteza pulverizada en etanol durante 72 h. Posteriormente se filtró, y el producto líquido se dejó secar durante 24 h a 45°C. Por otra parte, para la obtención de los nanocontenedores se sintetizó ZnO mesoporoso de acuerdo con lo reportado por Nundy *et al.* (2020) [5]. En donde el $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (6 mmol) y el $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ (8 mmol) se emplearon como precursores, y el $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (0.6 mmol) como agente de ensamblaje. Estos se mezclaron en 100 mL de agua desionizada y se mantuvieron en agitación constante durante 1 h. Posteriormente, se introdujeron en una autoclave de síntesis hidrotermal a 120°C, durante 7 h. Después de enfriar a temperatura ambiente, el producto se lavó con agua/etanol (1:1) y se centrifugó. El precipitado blanco se secó a 80 °C durante 10 h, y se calcinó a 500 °C durante 2 h. Como siguiente paso, se mezclaron el ZnO y el extracto de *Mimosa tenuiflora* en una relación 1:1 en una solución 70% etanol, la cual se mantuvo en agitación constante durante 24 h. Después de 2 h de reposo, una solución de FeCl_3 (0.1 mg mL⁻¹) y ácido tánico (0.4 mg mL⁻¹) se añadió a la solución de ZnO/Mt y se sometió a un agitador vórtex por 3 ciclos de 20 s [6]. Posteriormente, se lavó con agua, se centrifugó y se secó a temperatura ambiente.

2.2. Caracterización analítica de nanocontenedores

La cristalinidad del ZnO y los nanocontenedores se analizó mediante un Difractómetro de Rayos X D5000 Siemens, con una geometría de Bragg-Brentano y radiación monocromática de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$) usando un tamaño de paso = 0.02°, $t = 5 \text{ s}$, $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$. Por otra parte, la morfología y el tamaño de partículas se identificó con un microscopio electrónico de barrido de alta resolución (JEOL JSM-7600F). El Análisis Termogravimétrico (TGA) se llevó a cabo en un sistema modular Discovery TGA de TA-Instruments en conjunto con el software TRIOS (v

5.1.0), el cual operó a una velocidad de calentamiento de $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ en un rango de 30 a 700°C con un flujo de aire de 50 mL min^{-1} .

2.3. Evaluación electroquímica

La evaluación electroquímica se llevó a cabo en una celda de tres electrodos, con un electrodo de referencia de Ag|AgCl , un contraelectrodo de grafito, y Acero A36 como electrodo de trabajo (5 cm^2). En primer lugar, se realizó el seguimiento de potencial de circuito abierto del acero y el acero recubierto con los nanocontenedores expuestos en NaCl (3.5%) durante 21 días. Los sistemas se evaluaron mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica en un rango de frecuencia de 100,000 a 0.01 Hz, tomando 10 puntos por década, y una amplitud 20 mV con respecto al E_{corr} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización analítica de los nanocontenedores

En la Figura 1 se presenta el difractograma del ZnO, el extracto de la *Mimosa tenuiflora*, y los nanocontenedores. Debido a la ausencia de cristalinidad en el extracto de *Mimosa tenuiflora*, se observa una banda ancha en el rango entre 10° - 50° . Por otra parte, los picos característicos de la estructura hexagonal de tipo wurtzita del ZnO se observan en los nanocontenedores (NCs), al igual que un aumento en la intensidad en donde corresponde la banda del extracto natural.

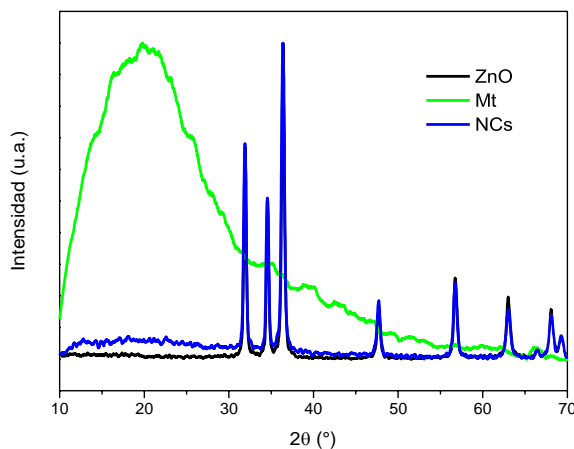


Figura 1. Difractograma de Rayos X de los Nanocontenedores y sus componentes.

La Figura 2 muestra los resultados del análisis termogravimétrico, el cual muestra la pérdida de peso, y la derivada del peso con respecto a la temperatura. La variación del peso en el rango de 30 a 145°C se debe a la pérdida del agua para todos los casos. Asimismo, para el caso de los nanocontenedores, la variación en el rango de 145 a 405°C se puede atribuir a las sustancias almacenadas en el ZnO. Los máximos en la derivada del peso con respecto al tiempo de los nanocontenedores sugieren la interacción entre el extracto de la *Mimosa tenuiflora*, y la capa de tanatos de hierro, con el óxido.

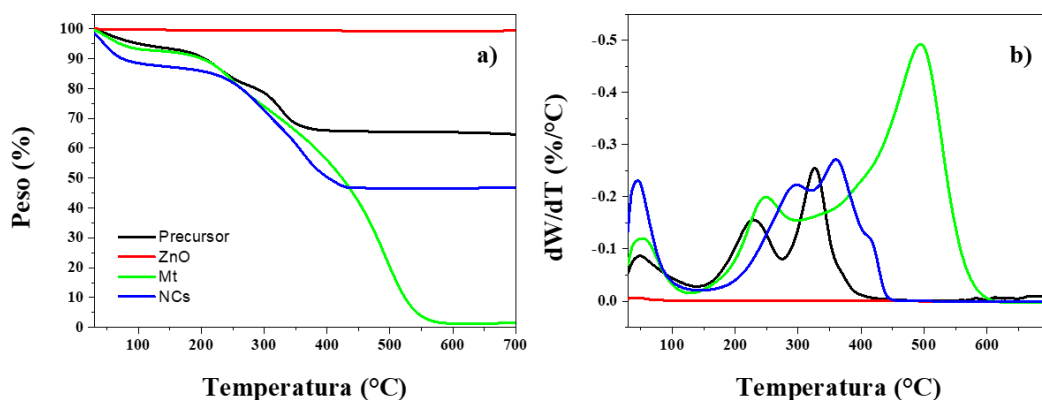


Figura 2. a) Analisis termogravimétrico y b) su derivada con respecto a la temperatura de los Nanocontenedores.

En la Figura 3 se presentan las imágenes por microscopia electrónica de barrido del ZnO en su estructura jerárquica y los nanocontenedores. Posterior a la adición del extracto de *Mimosa tenuiflora* y la capa de tanatos de hierro, se observa un ligero aumento en el tamaño de partícula, así como en la textura.

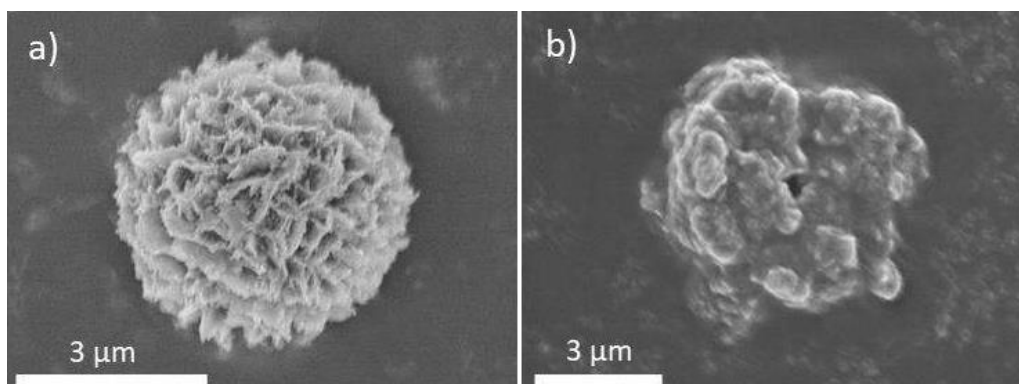


Figura 3. Microscopia Electrónica de Barrido del a) ZnO y b) los nanocontenedores.

3.2. Evaluación electroquímica

Los diagramas de Bode del Acero A36 en NaCl (3.5%) y una resina epóxica adicionada con los nanocontenedores obtenidos por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se presentan en la Figura 4. En ambos casos, se observan dos constantes de tiempo en el ángulo de fase. La constante de tiempo a bajas frecuencias se puede atribuir a la formación de la doble capa electroquímica. Por otra parte, en la Figura 4a, la cual corresponde al acero A36 en NaCl, se observan comportamientos característicos de sistemas de adsorción/desorción [7]. Esto último debido a la formación de productos de corrosión que se depositan sobre la superficie metálica.

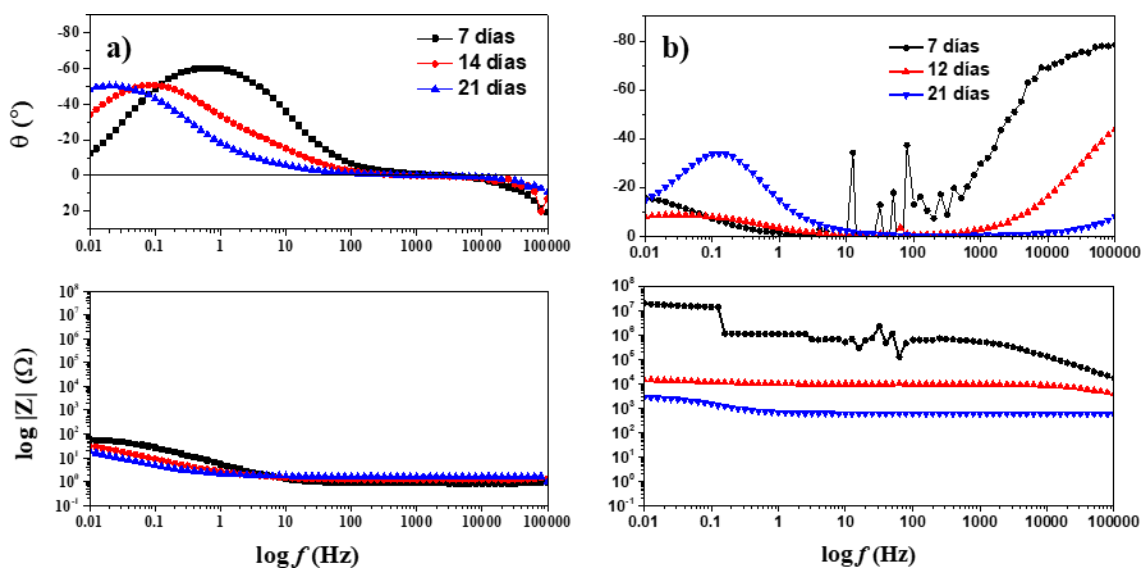


Figura 4. Diagramas de Bode del a) Acero A36 y b) una resina epóxica adicionada con NCs en NaCl (3.5%)

El sistema recubierto con los nanocontenedores, presenta valores negativos en el ángulo de fase a altas frecuencias, lo cual se atribuye a la presencia de la barrera protectora conformada por el recubrimiento epóxico y los nanocontenedores. Después de 7 días de exposición se observa un decremento en los valores del ángulo de fase, así como del módulo de la impedancia. Sin embargo, estos se mantienen en el orden de $10^3 \Omega$, por lo que, este comportamiento puede atribuirse al aumento en la porosidad del recubrimiento debido al transporte de los iones Cl^- . Asimismo, se ha reportado que la disminución en los valores del módulo de la impedancia

seguida del aumento a bajas frecuencia puede atribuirse a la buena adherencia entre el recubrimiento y el sustrato [8].

4. CONCLUSIONES

De acuerdo con los resultados presentados en este trabajo se puede concluir, a partir del Análisis Termogravimétrico, Difracción de Rayos X, y Microscopia Electrónica de Barrido, que existe una interacción entre el ZnO mesoporoso y el extracto de *Mimosa tenuiflora*. Asimismo, los resultados de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica sugieren que los nanocontenedores tienen un efecto positivo en la adherencia entre el recubrimiento y el sustrato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Instituto de Ingeniería en la Universidad Veracruzana, así como al Laboratorio Nacional de Nano y Biomateriales (LANNBio) del CINVESTAV Unidad Mérida por el apoyo técnico otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] S. A. Bradford and J. E. Bringas, *Corrosion control*, Van Nostrand Reinhold, USA, (1993).
- [2] A. Philip and P. Schweitzer, *Corrosion of linings and coatings-cathodic and inhibitor protection and corrosion monitoring*, CRC Press, USA, (2007).
CRC Press LLC, 2019
- [3] A. Tiwari, L. Hihara and J. Rawlins, *Intelligent coatings for corrosion control*, ELSEVIER, UK, (2014).
- [4] S. H. Sonawanec, A. Bhanvase, A. A. Jamali, S. K. Dubey, S. S. Kale, D. V. Pinjari, R. D. Kulkarni, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, *Chem. Eng. J.*, **189**, 464 (2012).
- [5] S. Nundy, T. Y. Eom, K. Y. Song, J. S. Park, and H. J. Lee, *Ceram. Int.*, **46(11)**, 19354 (2020).
- [6] Y. Ouyang, L. X. Li, Z. H. Xie, L. Tang, F. Wang, and C. J. Zhong, *J. Magnes. Alloys.*, **10**,
- [7] S. C. Udensi, O. E. Ekpe and L. A. Nnanna, *Sci. African*, **12**, e00791 (2021).
- [8] D. Song, H. Wan, X. Tu, and W. Li, *Prog. Org. Coat.*, **142**, 105558 (2020).

EVALUACIÓN DEL EXTRACTO DE LAS HOJAS *COCCOLOBA UVIFERA* COMO INHIBIDOR VERDE DE CORROSIÓN

N. del C. Huchin Chan¹, J. M. Sierra Grajeda¹, J. Porcayo Calderon², S. J. Figueroa
Ramírez^{1*}

¹Facultad de Ingeniería, Universidad Autónoma del Carmen, Campus III, Avenida Central S/N,
Esq. con Fracc. Mundo Maya, C.P. 24115, Ciudad del Carmen, Campeche, México.

²División de Ingeniería, Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, Universidad de
Sonora, Edificio 5B, Del Conocimiento Centro, C.P. 83000, Hermosillo Sonora, México.

*E-mail: sfigueroa@pampano.unacar.mx

RESUMEN

La corrosión es un fenómeno natural, que produce daños en las máquinas y estructuras, perjudicando las propiedades de los materiales; está problemática genera gran pérdida económica en el área industrial. Actualmente los sistemas implementados para el tratamiento de corrosión son dañinos para el medio ambiente y la salud, dando como pauta la búsqueda de nuevas alternativas a esta situación. El uso de inhibidores verdes para el tratamiento de corrosión es una alternativa de bajo impacto ambiental y económico. La particularidad de ser respetuosos con el medio ambiente, de fácil adquisición, económicos y seguros ha originado el desarrollo de los inhibidores de corrosión a partir de extractos de plantas. En este trabajo se presenta la evaluación del extracto etanólico de las hojas de la planta *Coccoloba uvifera* mediante pruebas fitoquímicas, espectroscópicas y electroquímicas. El extracto de hojas de *Coccoloba Uvifera* se evalúa como inhibidor de corrosión verde en el acero 1018 en medio ácido. Los resultados mostraron que el extracto contine compuestos polifenólicos y las pruebas electroquímicas indicaron que las concentraciones estudiadas tienen un porcentaje de inhibición alrededor del 95%.

1900

Palabras Clave: Corrosión, inhibidor verde, Acero 1018, *Coccoloba uvifera*.

1. INTRODUCCIÓN

El acero se encuentra conformado por propiedades mecánicas y físicas que son fundamentales para la industria petroquímica y otras industrias de producción; utilizan soluciones ácidas para el desincrustado con ácido, el decapado con ácido, la acidificación de pozos de petróleo, la limpieza industrial y los procesos petroquímicos [1]. Las condiciones ácidas son de índole desagradable, porque propicia el inicio de la corrosión en el acero [2].

La corrosión es un fenómeno que deteriora las propiedades de los metales; se genera debido a la interacción química que existe en su entorno de manera natural o artificial [3]. El daño que presenta el acero conduce a la degradación de la capacidad de servicio y seguridad de las estructuras[4]. Actualmente la corrosión es una problemática que genera pérdidas económicas para la industria, afectaciones de normas de seguridad, daño al medio ambiente y la salud.

Existen diversos métodos para prevenir la corrosión; los productos orgánicos e inorgánicos, se han empleado como agentes inhibidores de corrosión. Los inhibidores inorgánicos, son costosos y se encuentran conformados por compuestos químicos que son tóxicos para el medio ambiente y la salud[5]. Esta particularidad ha impulsado a los investigadores a emplear inhibidores, que sean fiables, rentables y sostenibles para el medio ambiente.

Una de las alternativas es aprovechar los recursos que se encuentran en la naturaleza, como son las frutas (cascaras, jugos), vegetales (hojas) y plantas (hojas, tallo, fruto, flor, etc.) para obtener extractos que puedan ser utilizados como inhibidores verdes de corrosión, ya que son biodegradables y no son tóxicos [6][7][8]. Particularmente, los extractos de plantas contienen una mezcla compleja de diferentes compuestos (flavonoides, alcaloides, catequinas, terpenoides y coenzimas), que pueden ayudar a prevenir la corrosión de los metales en diversos medios corrosivos. En el sureste mexicano se cuenta con una gran diversidad de flora, en específico se encuentra la planta de *Coccoloba Uvifera*, la cual se caracteriza por tener una amplia aplicación medicinal y contener diversos compuestos que pueden ser aprovechados para el uso de inhibición de metales, además que es accesible y no requiere condiciones ambientales específicas para su desarrollo y obtención[9]. Por esta razón, en el presente trabajo se evaluará el extracto de las

hojas de la planta *Coccoloba uvifera* como un inhibidor verde de corrosión en el acero 1018 en medio ácido mediante técnicas electroquímicas.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Obtención y caracterización fitoquímica del extracto*

Las hojas de planta *Coccoloba Uvifera* se recolectaron en Playa Norte, Ciudad del Carmen, Campeche, se lavan y se dejan escurrir por una hora. Seguidamente se cortan en pedazos y se secan en horno a 70 °C durante 4 días; posteriormente se trituran en un molino y tamizan con la malla No. 60 (250 µm). El extracto etanólico se obtuvo por maceración, se utiliza 25 g de polvo de la hoja en 250 ml de etanol, se deja en agitación por 72 horas. La concentración del extracto se realiza en un rotavapor a 40 ppm y 60 °C, durante 25 minutos. Para la caracterización del extracto se realizan pruebas fitoquímicas (Reacción con cloruro férrico 10%, reacción con grenetina, reacción hidróxido de sodio 10%, reacción Shinoda, prueba de estabilidad) [10][11], espectroscopia UV-Vis con el objetivo de determinar la presencia de polifenoles.

2.1.1. *Preparación de electrodos*

Se empleó una barra de acero AISI 1018, la cual fue cortada para obtener diferentes probetas de 1 cm de diámetro, posteriormente se soldó un alambre conductor de cobre y se encapsularon con resina epóxica. Finalmente, las probetas fueron lijadas mediante el empleo de lijas de carburo de silicio de grano creciente de 60- 600; posteriormente la muestra se enjuaga con agua destilada y acetona.

2.1.2. *Caracterización electroquímica*

Se utiliza una celda electroquímica típica de tres electrodos, como electrodo de referencia se utiliza un electrodo de calomel $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, Sat. KCl (SCE), como electrodo auxiliar una barra de grafito y como electrodo de trabajo las probetas de acero al carbono 1018 de ½” de diámetro. Se utilizó el medio corrosivo de 1 M HCl (blanco) y se emplearon diferentes concentraciones del inhibidor (200, 400, 600, 800 y 1000 ppm). Antes de iniciar las pruebas electroquímicas, se midió

el potencial de corriente nula (E_{opc}) por 30 minutos. Posteriormente, se realizaron las siguientes mediciones electroquímicas:

- Resistencia a la polarización Lineal (RPL): Se utiliza una velocidad de barrido de 0.125 mV/s en el intervalo de ± 10 mV vs E_{corr} .
- Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP): Se realiza un barrido de potencial de ± 400 mV vs E_{corr} ($\Delta E = 800$ mV) a la velocidad de barrido de 0.5 mV/s.

Para calcular las eficiencias del inhibidor con las dos técnicas electroquímicas, se emplearon las siguientes ecuaciones:

Resistencia a la polarización Lineal (RPL):

$$IE (\%) = \frac{Rp_{inh} - Rp_{blanco}}{Rp_{inh}} \times 100 \quad (1)$$

Curvas de polarización potenciodinámicas (CPP):

$$IE (\%) = \frac{I_{corr,blanco} - I_{corr,inh}}{I_{corr,blanco}} \times 100 \quad (2)$$

1903

Donde Rp_{inh} y Rp_{blanco} son la resistencia a la polarización en presencia y ausencia del inhibidor, respectivamente. $I_{corr,inh}$ y $I_{corr,blanco}$ son la densidad de corriente con y sin inhibidor, respectivamente.

La velocidad de corrosión se determinó mediante la siguiente ecuación:

$$Velocidad\ de\ corrosión = K_1 \frac{I_{corr}}{\rho} EW \quad (3)$$

Donde I_{corr} es la densidad de corriente corrosión ($\mu A/cm^2$), $K_1 = 0.00327$ mm/año, EW: Peso equivalente (g/eq), A= Área (cm^2) y ρ = Densidad (g/cm^3). Para el acero 1018 se consideró una $\rho = 7.87$ g/cm^3 , EW= 28.16 g/eq y el A= 1.2667 cm^2 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización del extracto etanólico de la *Coccoloba uvifera*.

En la figura 1 se muestra el espectro UV- Vis del extracto etanólico de las hojas de la planta *Coccoloba uvifera* en el intervalo de 190 a 750 nm. Se describen dos picos máximos en 203 nm y 273 nm. En la literatura se reportan el grupo fenol en valores cercanos a 270 nm y flavonoides en 250 [12]. Por lo tanto, el extracto etanólico contiene el grupo fenol.

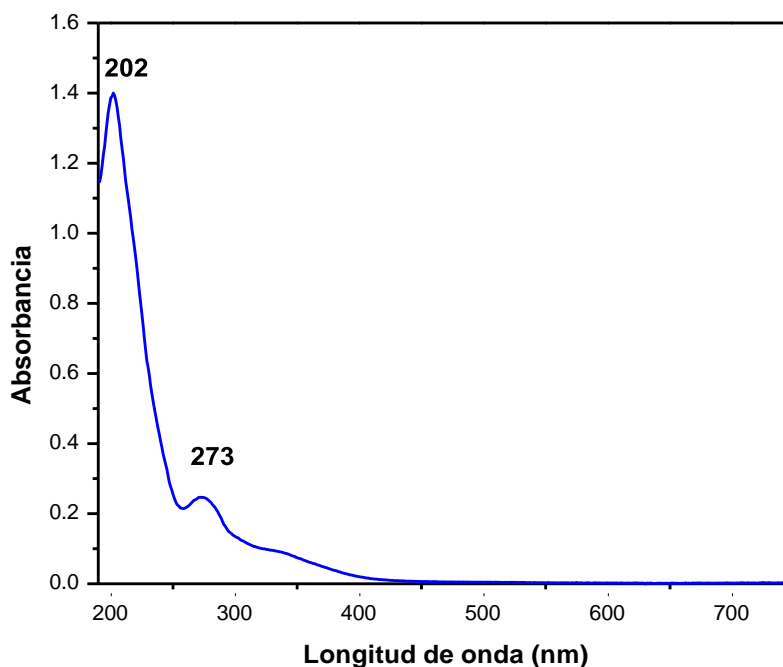


Figura 1. Espectro UV- Vis del extracto etanólico de la *Coccoloba Uvifera*.

3.2. Evaluación del extracto mediante técnicas fitoquímica.

Con la finalidad de identificar los compuestos orgánicos presentes en el extracto de etanólico de *Coccoloba uvifera* se realizaron diferentes pruebas fitoquímicas (Tabla I). La reacción con cloruro férrico, grenetina, hidróxido de sodio al 10%, reacción de acetato de plomo al 10%, Shbitda y saponinas mostraron cambio de coloración indicando la presencia de diferentes compuestos orgánicos indicados en la tabla. En resumen, se puede indicar que el extracto contiene polifenoles con estructura tipo flavonoide.

Tabla I. Resultados de las pruebas fitoquímicas realizadas al extracto de etanólico.

No.	Pruebas Fitoquímicas	Compuestos Orgánicos	Coloración	Resultado
1	Cloruro férrico al 10 %	Taninias gálicos	Azul obscuro	+

2	Grenetina	Taninos.	Verde Claro	+
3	Hidróxido de sodio al 10%	Antocianinas, chalconas, flavonas, flavonoles, xantonas.	Amarillo claro	+
4	Reacción de acetato de plomo al 10%	Flavonas, flavonoles o ácido cafeico.	Turbidez	+
5	Reacción de Shubitda	Flavonas	Naranja	+
6	Prueba de Saponina	Saponina.	N/A	+

3.3. Evaluación del extracto mediante técnicas electroquímicas

El extracto etanólico se evaluó utilizando las técnicas electroquímicas de resistencia a la polarización lineal (RPL) y curvas de polarización potenciodinámica (CPP), de igual manera se monitorea el potencial de circuito abierto. A continuación, se describen los resultados obtenidos en cada una de las técnicas.

La figura 2 muestra la comparación de los valores de Eocp obtenidos del acero 1018 en ausencia y en presencia del inhibidor a diferentes concentraciones (200 ppm a 1000 ppm) del inhibidor en 1 M HCl a temperatura ambiente durante 30 minutos. Comparando los resultados, se observa que el blanco (0 ppm) tiene un potencial negativo con respecto a las respuestas de las diferentes concentraciones. Para este caso, se observan potenciales positivos que oscilan entre 0.2 V y 0.5 V y se mantiene un poco inestable durante 30 minutos, excepto la concentración 200 ppm que mantiene un comportamiento de interacción estable con el área del metal. La concentración de 800 ppm presento una mayor inestabilidad durante los 30 minutos, debido a la interacción del inhibidor con el acero.

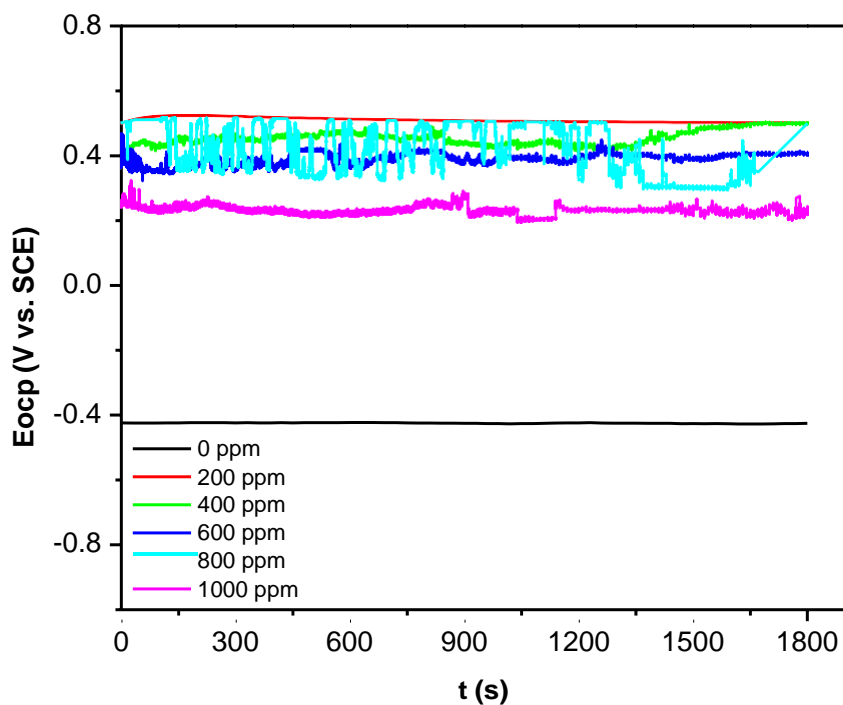


Figura 2. Comparación de los valores del Eocp obtenidas sobre el acero 1018 en ausencia y presencia del inhibidor en 1 M de HCl durante 30 minutos.

En la Tabla II se muestran los parámetros de R_p , I_{corr} , eficiencia del inhibidor (EI) y la velocidad de corrosión obtenidos de las respuestas de resistencia a la polarización lineal. Se observa un aumento de la R_p al incrementar la concentración del inhibidor esto se asocia con la disminución de la velocidad de corrosión, es decir, que el extracto etanólico está protegiendo al acero 1018 de la corrosión. Es importante mencionar que en todas las concentraciones se obtuvieron eficiencias arriba del 90%, excepto las concentraciones de 800 y 1000 ppm (92%).

Tabla II. Valores obtenidos de las curvas de resistencia a la polarización lineal.

Concentración del inhibidor (ppm)	R_p (Ω/cm²)	I_{corr} (A/cm²) ×10⁻³	EI (%)	Velocidad de corrosión (mm/año)
0	7.870	1.631	0	24.17
200	94.729	135.4	91.69	2.01
400	85.256	149.9	90.81	2.22
600	86.835	160.9	90.14	2.38
800	106.570	120.5	92.61	1.79
1000	99.465	118.0	92.76	1.75

En la Figura 3 se muestra las curvas de polarización potenciodinámicas obtenidas sobre el acero 1018 en ausencia y presencia del inhibidor en 1 M HCl a temperatura ambiente. Se observa que las curvas de polarización presentan un desplazamiento hacia densidad de corriente menor y hacia potenciales más activos (alrededor de -0.5 V). La curva de polarización del acero en ausencia del inhibidor muestra una tendencia hacia el proceso de oxidación, en cambio en presencia de las diferentes concentraciones del inhibidor en el medio de ácido clorhídrico, se observa que las reacciones catódicas y anódicas son retardadas. Por lo tanto, la presencia del inhibidor provoca una disminución de la velocidad de corrosión, desplazando tanto la curva catódica como anódica que a su vez disminuyen las densidades de corriente de corrosión.

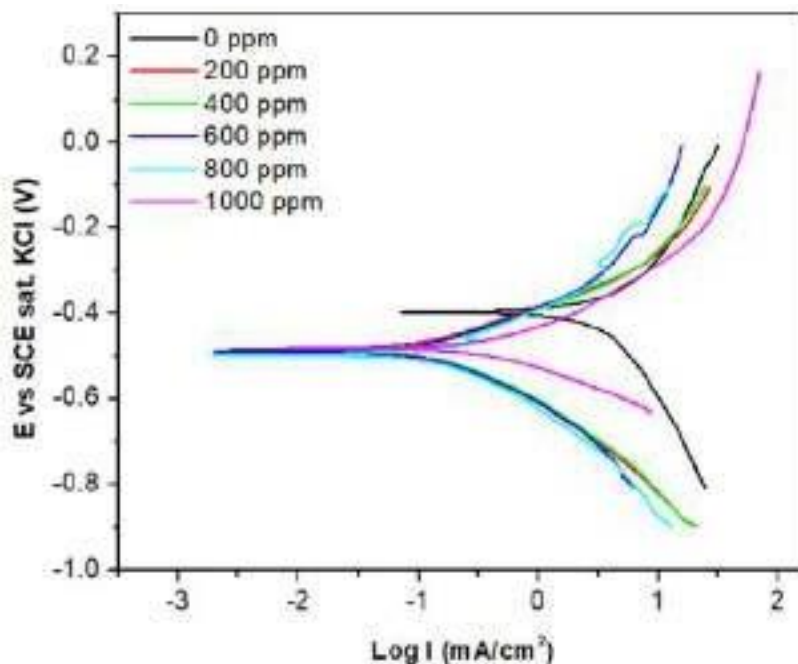


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámica obtenidas sobre el acero 1018 empleando diferentes concentraciones del inhibidor en 1 M HCl a 0.5 mV/s.

En la Tabla III se muestran los parámetros electroquímicos, de la densidad de corriente de corrosión (I_{corr}), el potencial de corrosión (E_{corr}), la pendiente de Tafel catódica (β_c) y la pendiente de Tafel anódica (β_a), resistencia y la eficiencia del inhibidor obtenidos de las curvas de polarización, considerando estos valores se muestra la velocidad de corrosión. Para todos los casos, se observa que el E_{corr} tiene un valor negativo y aumenta conforme incrementa la concentración del inhibidor. Comparando la I_{corr} se observa que disminuye mientras que la resistencia aumenta conforme aumenta la concentración, esto indica que el inhibidor está actuando sobre la superficie del material evitando que este se corra. Finalmente, se determinó la eficiencia del inhibidor considerando la velocidad de corrosión. Se observa, el incremento de la eficiencia en función de la concentración, logrando obtener el 85% de eficiencia utilizando la concentración de 500 ppm. Este parámetro es muy importante, ya que nos indica la concentración adecuada para lograr inhibir la corrosión en el material.

Tabla III. Parámetros de corrosión obtenidos a partir de las curvas de polarización para el acero 1018 empleando diferentes concentraciones del inhibidor en 1 M HCl.

Concentraciones del inhibidor (ppm)	E_{corr} (V)	R_p (Ω/cm)	I_{corr} ($A/cm^2 \times 10^{-3}$)	β (mV/dec)		Velocidad de corrosión (mm/año)	EI (%)
				β_c	β_a		
0	-0.3945	6.734	3.675	206.6	331.6	4.256	0
200	-0.4823	108.149	0.03638	83.4	69.4	0.5392	99.01
400	-0.4837	203.667	0.08440	127.7	92	1.251	97.70
600	-0.4842	206.036	0.04299	91.8	72.6	0.637	98.83
800	-0.5054	247.874	0.08738	119.5	186.3	1.295	97.62
1000	-0.4818	52.259	0.1310	59.2	63.5	1.942	96.44

La figura 4 se muestran las imágenes obtenidas del acero 1018 antes (muestra testigo del acero 1018) y después de las pruebas electroquímicas mediante el microscopio óptico. Se observa que la superficie del acero 1018 sin inhibidor, presenta niveles más altos de corrosión en comparación con las muestras que adicionan inhibidor; con base a lo anterior se manifiesta que a mayores concentraciones del inhibidor menor será la eficiencia de inhibición.



Figura 4. Imágenes obtenidas del acero AISI 1018 en 1 M HCl a 25°C antes y después de las técnicas electroquímicas mediante un microscopio digital.

CONCLUSIONES

La prueba de espectroscopia UV-Vis confirmó la presencia de grupos polifenólicos con estructuras de tipo flavonoide y las pruebas fitoquímicas indicaron la presencia de diferentes compuestos orgánicos como antocianinas, chalconas, flavonas, flavonoles, xantonas, saponina y taninos.

Por otro lado, las técnicas electroquímicas de Rp y CPP mostraron buenas eficiencias para las concentraciones de 200 a 1000 ppm, siendo la concentración de 200 ppm con mayor porcentaje de inhibición. Es importante mencionar, que el extracto etanólico obtenido de las hojas de la planta de la *Coccoloba uvifera* actúa como un buen inhibidor de corrosión para el acero 1018 en 1 M HCl.

4. AGRADECIMIENTOS

Nancy del Carmen Huchin Chan agradecen a CONACYT por la beca otorgada para realizar sus estudios de maestría. Los autores agradecen a M.C. César Antonio Cima Mukul del Centro de Excelencia de Investigación en Servicios Petroleros y protección Ambiental (CEISPPA)-Facultad de Ingeniería de la UNACAR por brindar los medios para realización de la síntesis del extracto y al Dr. Mohamed Abatal e Ing. Norberto Escobar Morales por su apoyo en la medición del espectrofotómetro UV-Vis.

1910

5. REFERENCIAS.

- [1] J. A. Aigbogun and M. A. Adebayo, "Green inhibitor from *Thaumatococcus daniellii* Benn for corrosion mitigation of mild steel in 1M HCl," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, Jan. 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100201.
- [2] N. Al-Akhras and Y. Mashaqbeh, "Potential use of eucalyptus leaves as green corrosion inhibitor of steel reinforcement," *J. Build. Eng.*, vol. 35, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.job.2020.101848.
- [3] N. Chaubey, Savita, A. Qurashi, D. S. Chauhan, and M. A. Quraishi, "Frontiers and advances in green and sustainable inhibitors for corrosion applications: A critical review," *Journal of Molecular Liquids*, vol. 321. Elsevier B.V., Jan. 01, 2021, doi: 10.1016/j.molliq.2020.114385.
- [4] S. Z. Salleh *et al.*, "Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A

- review,” *Journal of Cleaner Production*, vol. 304. Elsevier Ltd, Jul. 01, 2021, doi: 10.1016/j.jclepro.2021.127030.
- [5] Z. Shang and J. Zhu, “Overview on plant extracts as green corrosion inhibitors in the oil and gas fields,” *Journal of Materials Research and Technology*, vol. 15. Elsevier Editora Ltda, pp. 5078–5094, Nov. 01, 2021, doi: 10.1016/j.jmrt.2021.10.095.
- [6] N. O. Eddy *et al.*, “A Brief Review on Fruit and Vegetable Extracts as Corrosion Inhibitors in Acidic Environments,” *Molecules*, vol. 27, no. 9, p. 2991, 2022, doi: 10.3390/molecules27092991.
- [7] B. R. Fazal, T. Becker, B. Kinsella, and K. Lepkova, “A review of plant extracts as green corrosion inhibitors for CO₂ corrosion of carbon steel,” *npj Mater. Degrad.*, vol. 6, no. 1, 2022, doi: 10.1038/s41529-021-00201-5.
- [8] A. Miralrio and A. E. Vázquez, “Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: A review,” *Processes*, vol. 8, no. 8, pp. 0–27, 2020, doi: 10.3390/PR8080942.
- [9] T. K. Lim, “Coccoloba uvifera,” *CONABIO*, no. 1759, pp. 455–458, 2013, doi: 10.1007/978-94-007-5653-3_24.
- [10] M. S. Auwal, S. Saka, I. A. Mairiga, K. A. Sanda, A. Shuaibu, and A. Ibrahim, “Preliminary phytochemical and elemental analysis of aqueous and fractionated pod extracts of *Acacia nilotica* (Thorn mimosa).,” *Vet. Res. forum an Int. Q. J.*, vol. 5, no. 2, pp. 95–100, 2014, [Online]. Available: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25568701><http://www.pubmedcentral.nih.gov/articlerender.fcgi?artid=PMC4279630>.
- [11] U. C. Roopalatha and V. Mala Nair, “Phytochemical analysis of successive reextracts of the leaves of *Moringa oleifera* Lam,” *Int. J. Pharm. Pharm. Sci.*, vol. 5, no. SUPPL 3, pp. 629–634, 2013.
- [12] M. F. Faizi *et al.*, “Extracción y caracterización de los principios activos fenólicos con actividad antioxidante a partir de residuos de aguacate: epicarpio y semilla (persea americana),” Universidad de Nariño, 2017.

APLICACIÓN DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN LA CARACTERIZACIÓN DE UN BRONCE DE LA EDAD DE HIERRO

R. González Parra¹, E. Lopez¹, A. Covelo¹, A. Barba¹, M. Hernández^{1*}

¹División de Ingeniería Mecánica e Industrial, CENISA, Facultad de Ingeniería, UNAM Cd.
Universitaria, Av. Universidad 3000, Coyoacán, CDMX, 04510.

E-mail: mahdz2010@comunidad.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se realizó la caracterización de una aleación base Cu perteneciente a la edad de hierro usando ruido electroquímico (ENM), microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) y difracción de rayos X (XRD) con el objetivo de determinar la composición y las características morfológicas de la patina formada, además de la resistencia a la corrosión de la muestra. Los resultados obtenidos muestran que la pátina se encuentra formada por una aleación de bronce al plomo. La superficie se encuentra cubierta por una patina rugosa de diversa tonalidad, la cual muestra la presencia de productos asociados a la interacción del Cu, Sn, Pb y Cl. La composición elemental indica que esta capa se encuentra compuesta por elementos tales como Cu, Pb, Sn, Si, Fe, S y Cl. Además, se identificaron las fases $PbCO_3$, Pb_2SO_4 y $Pb_4(OH)_4CO_3ClO_4(H_2O)_6$ las cuales concuerdan con la composición elemental obtenida. Por otra parte, el comportamiento a la corrosión obtenido por ruido electroquímico muestra que la pátina ejerce un efecto barrera lo cual ralentiza la corrosión del sustrato. Sin embargo, los fenómenos de corrosión localizada permanecen a lo largo del tiempo de inmersión.

1912

Palabras Clave: corrosión, bronce, pátina, ruido electroquímico.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión de los metales es un fenómeno termodinámicamente estable que lleva a la degradación y pérdida de propiedades de los materiales metálicos, casi todos los metales se corroen [1]. Los materiales arqueológicos pueden ser vistos como documentos en los cuales se reúnen los desarrollos tecnológicos, históricos y artísticos de una cultura [2]. Además, la caracterización de los materiales metálicos arqueológicos permite entender de mejor manera los procesos de corrosión a largo plazo ya que son restos materiales de culturas de la antigüedad que han sido sometidos a procesos de corrosión natural a lo largo del tiempo.

La caracterización de aleaciones base Cu ha sido ampliamente estudiada desde hace al menos 200 años [1]. Los diversos estudios realizados han aportado un conocimiento general de las aleaciones base Cu identificándose diversos puntos como el hecho de la identificación de las diversas composiciones desarrolladas por distintas culturas [3], la formación y composición de la pátina [4] la cual consiste en la formación estratigráfica de diversos productos de corrosión mayoritariamente de Cu y Sn, generados por la interacción de los iones presentes en el medio de enterramiento o en el ambiente corrosivo al cual se encuentra expuesta la aleación. También se ha identificado el comportamiento a la corrosión, determinándose el efecto protector de la pátina hacia el sustrato, el proceso de formación controlado por difusión [5] y la evaluación de técnicas de conservación [2].

A pesar de la amplia cantidad de estudios realizados, la investigación en el campo sigue en desarrollo, ya que la importancia de nueva información recae en el hecho de que cada pieza es única y ha estado expuesta a condiciones muy peculiares de corrosión lo cual permite obtener información precisa del comportamiento bajo una condición particular. También, gran cantidad de trabajos han sido enfocados en el estudio de piezas con composiciones de la edad de bronce, dejando de lado composiciones de épocas posteriores como la edad de hierro. El objetivo de este trabajo consiste en la caracterización de una pieza arqueológica de la edad de hierro por medio de técnicas de superficie y electroquímicas. La información obtenida permitirá determinar la composición de la aleación y el estado de conservación de la pieza.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención de las probetas

2.1.1. *Corte y Preparación de las muestras*

Se obtuvieron probetas de un material arqueológico descubierto en el sureste de la península ibérica en el sitio arqueológico “ El Turuñuelo” [6], el cual ha sido datado alrededor del siglo V ac. Debido al estado de degradación y la pérdida de su apariencia original el objeto no presenta relevancia artística y no es adecuado para su exhibición en un museo por lo cual fue posible obtener un fragmento de esta pieza (Figura 1). La muestra exhibe una forma irregular con una longitud aproximada de 20 mm x 12 mm y se encuentra completamente cubierta por una capa de productos de corrosión de espesor variable. La muestra fue caracterizada sin ninguna preparación previa para mantener la pátina intacta.

2.2. Técnicas de caracterización

2.2.1. *Técnicas de Caracterización Superficial*

La pátina fue caracterizada por medio de microscopia electrónica de barrido (SEM-EDS) usando un equipo JEOL JSM 5900 con un voltaje de aceleración de 20 kV acoplado a una sonda EDS empleada para la determinación de la composición elemental. Además, los productos de corrosión fueron identificados por difracción de rayos X (XRD) usando un equipo Rigaku Ultima IV equipado con radiación de Cu ($\lambda = 0.1540$ nm) con un barrido de $2\theta = 10^\circ$ hasta $2\theta = 80^\circ$.

2.2.2. *Ruido Electroquímico*

El comportamiento a la corrosión fue evaluado por medio de ruido electroquímico (ENM), empleando un potencióstato ACM Gill aplicando una configuración de tres electrodos donde se usó un electrodo saturado de calomel (SCE) como referencia, la pieza como electrodo de trabajo (WE) y una lámina de grafito como electrodo de trabajo secundario (WE2). La disolución empleada fue 0.1 M NaCl. Para las series de tiempo fueron adquiridos 2048 puntos cada 0.5 s durante un tiempo total de inmersión de 480 hours en condiciones ambiente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la probeta arqueológica empleada, la cual se encuentra completamente cubierta por una pátina de espesor considerable y aparentemente bien adherida al sustrato metálico. La pátina muestra una apariencia rugosa y voluminosa de color verdoso la cual se extiende sobre toda la muestra. También, es posible identificar la presencia de zonas con aparentes tonos azules, amarillentos y blanquecinos los cuales pueden asociarse con los productos de corrosión formados y residuos del suelo [7]. Además, de evidenciar la existencia de procesos de corrosión localizada [2].

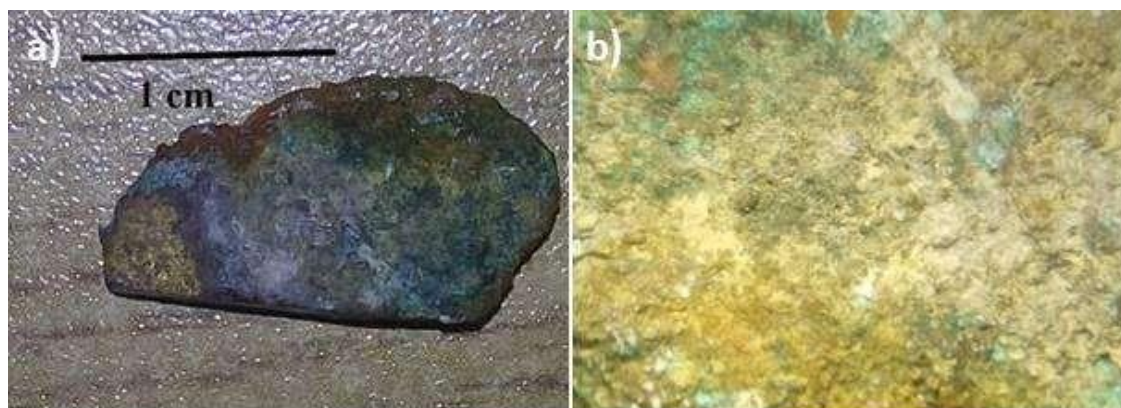


Figura 1. (a) Muestra arqueológica caracterizada (b) Apariencia de la pátina arqueológica.

La caracterización de la pátina por medio de técnicas de superficie se muestra en la Figura 2. La Figura 2(a) muestra que la pátina presenta productos de corrosión de diversa morfología lo cual se asocia con la presencia de distintas fases cristalinas. La composición elemental de la zona indicada fue obtenida por medio de EDS , determinándose de forma general la presencia de Cl, Cu, Sn, Pb, Fe, S y Si. Los elementos detectados concuerdan con la composición de la aleación y su interacción con los componentes del enterramiento arqueológico (Cl, Fe, S y Si) [8].

Al observar la probeta de manera transversal Fig. 2 (b), se observó la presencia de diversas fases siendo identificada la solución solida (Cu-Sn) la segregación de Pb y la existencia de restos del sustrato (Si,O). El análisis elemental de la pátina realizado de forma transversal, muestra la

presencia de los elementos que componen la aleación y aquellos presentes en el entorno concordando con lo obtenido para la Figura 2(a).

Posteriormente, las fases que componen la pátina fueron caracterizadas por XRD. La Figura 2 (c) exhibe las fases determinadas, indicando que los principales constituyentes de la pátina son productos de corrosión de plomo como la cerusita (PbCO_3), lanarkita ($\text{Pb}_2(\text{SO}_4)\text{O}$) y una fase compleja formada por $\text{Pb}_4(\text{OH})_4\text{3CO}_3\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$. Los compuestos identificados por XRD concuerdan parcialmente con la composición elemental determinada, notándose la falta de productos asociados a la interacción Cu, Sn y Cl. En resumen, se observa que la muestra se encuentra cubierta por una pátina la cual se ha formado debido a la disolución de los componentes de la aleación y su interacción con el medio circundante llevando a la formación de una capa de productos de corrosión compuesta principalmente por productos de corrosión de plomo. También fue identificada la presencia de cristales con una de composición elemental de Cu, Pb, Sn y Cl. Estos resultados concuerdan con la composición de la pátina determinada para bronce arqueológicos y modernos [9].

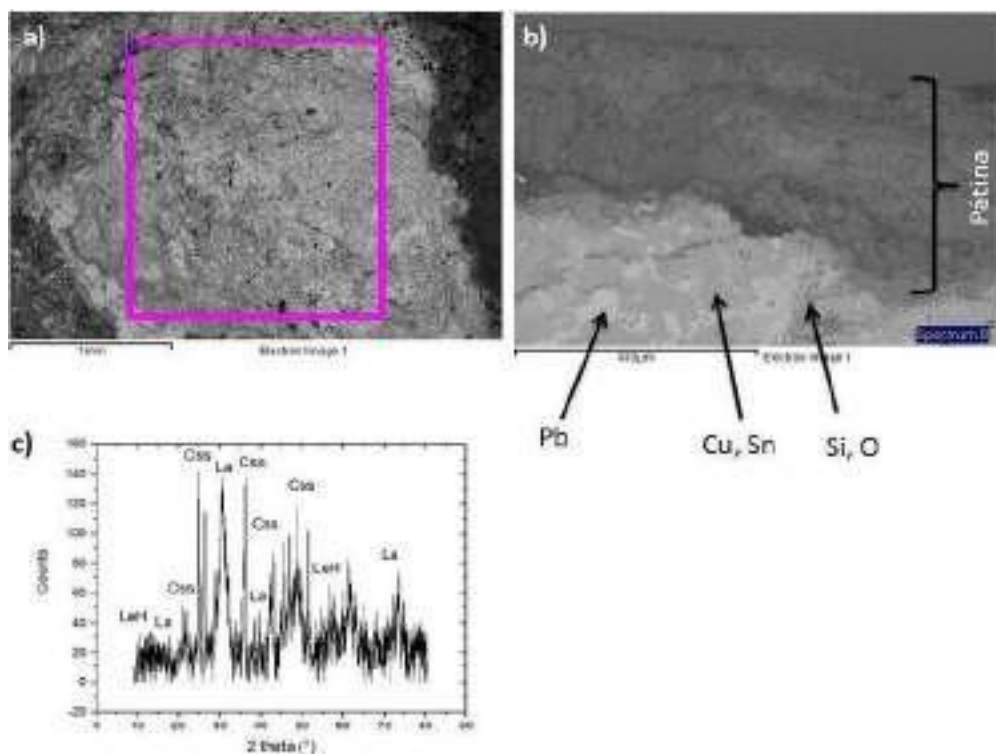


Figura 2. (a) Morfología, (b) vista transversal y (c) patrón de difracción de la probeta arqueológica, **CSS:** PbCO_3 , **La:** $\text{Pb}_2\text{SO}_4(\text{OH})_3$, **LeH:** $\text{Pb}_4(\text{OH})_4\text{3CO}_3\text{ClO}_4(\text{H}_2\text{O})_6$.

La Figura 3 muestra las series de tiempo de (a) potencial y (b) corriente obtenidas para la probeta. Las series de tiempo de potencial (Fig. 3a) muestra curvas con transientes de baja amplitud y baja repetibilidad con un comportamiento mixto anódico-catódico. Las series de tiempo obtenidas a 0 h muestran un sistema estable con bajas perturbaciones y una ligera tendencia catódica al final de la serie de datos adquirida. Para 96 h de inmersión, la curva muestra una marcada tendencia anódica durante los primeros 100 segundos seguido de una tendencia catódica. Para las 480 h de exposición al electrolito la muestra presenta un comportamiento cuasiestacionario similar al mostrado a 0 h. Las series de tiempo de corriente (Fig. 3b), presentan transientes de baja amplitud y baja repetibilidad. También se muestra un comportamiento mixto anódico-catódico, siendo registrada la corriente máxima para las 96 h de exposición al electrolito. Cabe destacar que la corriente obtenida para 0 h es menor que la obtenida para 480 h de inmersión constante. En la región aumentada de las series de tiempo se observa la disminución de la amplitud de los transientes conforme el tiempo de inmersión aumenta, lo cual se asocia con la disminución de la corrosión del sistema.

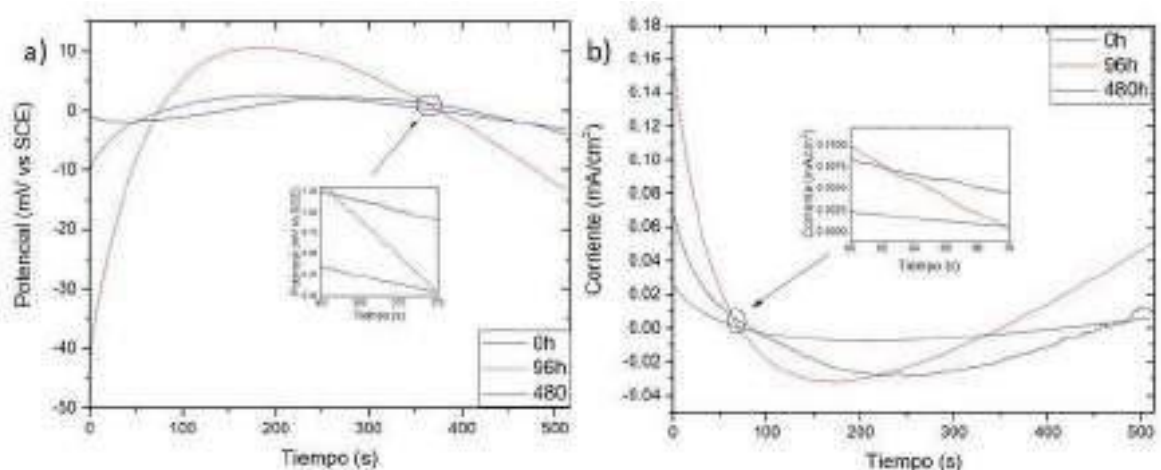


Figura 3. (a) Serie de tiempo de potencial y (b) Serie de tiempo de corriente del material arqueológico inmerso en 0.1 M NaCl durante 480 h.

Para analizar los resultados obtenidos por ruido electroquímico se empleó el método estadístico. Diversos parámetros como la resistencia al ruido, el índice de localización y la desviación estándar fueron determinados. La resistencia al ruido puede ser determinada del cociente entre la desviación estándar del potencial (σE) y de la corriente (σI) [10]:

$$R_n = \frac{\sigma E}{\sigma I} \quad (1)$$

Los resultados de los parámetros estadísticos se muestran en la Figura 4. La resistencia al ruido (Fig. 4a) exhibe un aumento en proporción con el tiempo de inmersión, mostrando una ligera tendencia estacionaria después de las 240 h de exposición. Dado que la resistencia al ruido puede interpretarse como la resistencia a la corrosión del material, el incremento de la R_n indica el aumento de la protección contra la corrosión del sistema, la cual se asocia con la formación de una capa protectora que disminuye la corrosión debido al aumento en la distancia que debe ser recorrida por las especies agresivas a través de la pátina [11].

La desviación estándar (Fig. 4b) provee información acerca del comportamiento de la pátina, de acuerdo con Botana et al. [12] la disminución de la desviación estándar se asocia con la formación de una capa de productos de corrosión protectora que permita la estabilización de la superficie. Por lo que durante las primeras 100 horas la corrosión se lleva a cabo, probablemente, debido a la reactivación de las picaduras representado por la alta variación del potencial (Fig. 3a) y la desviación estándar adquirida. Después de este tiempo, la formación de la capa protectora es evidenciada. El índice de localización (Fig. 4c) indica que la corrosión se lleva a cabo de forma localizada a lo largo del tiempo de evaluación.

La evaluación a la corrosión determinada por ruido electroquímico muestra que la pátina se comporta como una capa protectora la cual aumenta la resistencia a la corrosión del material base. También se observa que la corrosión se lleva a cabo de forma localizada, este comportamiento concuerda con la presencia de Cl y la apariencia superficial de la pátina.

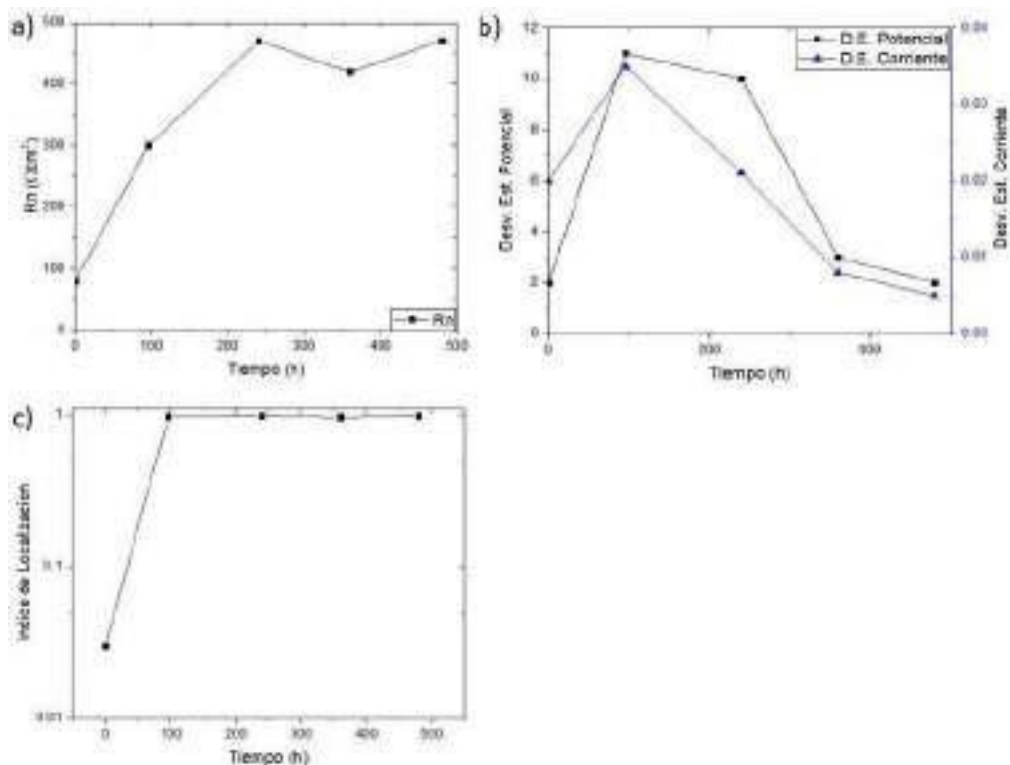


Figura 4. Parámetros estadísticos obtenidos (a) resistencia al ruido, (b) desviación estándar de potencial y corriente y (c) índice de localización.

En resumen, el material arqueológico se encuentra cubierto por una pátina de apariencia porosa y elevada rugosidad, la cual se encuentra compuesta por elementos de la aleación y del medio de enterramiento. Esta pátina provee protección contra la corrosión, sin embargo, muestra la reactivación de picaduras y la prevalencia de fenómenos de corrosión localizada en su superficie.

4. CONCLUSIONES

Se realizó la caracterización superficial y electroquímica de un fragmento de material arqueológico datado alrededor del siglo V a.c. La microestructura exhibe una morfología dendrítica asociada con la fundición, mostrando una solución sólida de Cu-Sn y la formación de islas de Pb. La pátina muestra la presencia de productos de corrosión de diversa tonalidad, los cuales han sido asociados a compuestos de Cu, Pb, Sn y Cl. También, se evidenció el intercambio iónico con el contexto de enterramiento, debido a la presencia de elementos como Cl, C, S, Si y Fe. El comportamiento a la corrosión, determinado por medio de ruido electroquímico, muestra

que la pátina ejerce un efecto protector que disminuye la corrosión del sistema. Sin embargo, la exposición a un medio agresivo con cloruros ayuda a la reactivación de picaduras y al mantenimiento de fenómenos de corrosión localizada.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al proyecto PAPIIT, DGAPA-UNAM (2020-2022) IN100920 “Investigación y caracterización morfológica de material metálico arqueológico – Desarrollo de una propuesta de datación” por los recursos para realizar esta investigación. También, se externa la gratitud al Dr. Joaquín Barrio del SECyR perteneciente a la Universidad Autónoma de Madrid por facilitar el acceso al material arqueológico.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Ghoniem, *Int. J. Conserv. Sci.*, **2**, 95 (2011).
- [2] H. Hassairi, L. Bousselmi, S. Khosrof, E. Triki, *Mater. Corros.*, **59**, 32 (2008).
- [3] P. Craddock, *J. Archaeol. Sci.*, **5**, 1 (1978).
- [4] L. Robbiola, JM. Blengino, C. Fiaud, *Corros. Sci.*, **40**, 2083 (1998).
- [5] R. González-Parra, A. Covelo, M. Hernández, *Mater. Lett.*, **309**, 131414 (2022).
- [6] A. Martín Sánchez, MJ. Nuevo, S. Celestino, *Radiat. Phys. Chem.*, **167**, 108341 (2020).
- [7] J. Barrio, L. Campanella, A.I. Pardo, *Proceedings of Metal 2004*, p. 173, National Museum of Australia Canberra, (2004).
- [8] J. R. González-Parra, *Determinación y Correlación del Tiempo de Datación de Bronces Arqueológicos Mediante Técnicas Electroquímicas y de Arqueometría*, Pg 101, Tesis Doctoral, Universidad Nacional Autónoma de México, (2020).
- [9] L. Pronti, A. Felici, M. Alesiani, M. Piacentini, *Appl. Phys. A*, **121**, 59 (2015).
- [10] I. Obot, I. Onyeachu, A. Zeino, S. Umoren. *J. Adhes. Sci. Technol.*, **33**, 1453 (2019).
- [11] E. Huttunen-Saarivirta, P. Rajala, L. Carpén, *Electrochim. Acta.*, **203**, 350 (2016).
- [12] JM. Sánchez-Amaya, F. Botana, M. Bethencourt, *Corrosion.*, **61**, 1050 (2005).

INFLUENCIA DE LA MICROESTRUCTURA RESULTANTE DE ALEACIONES BASE Cu CONTENIENDO Al-Ag COMO CONSECUENCIA DEL TRATAMIENTO TÉRMICO DE NORMALIZADO Y RECOCIDO SOBRE SU COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN

D. Flores-Sanchez^{1*}, M. A. Suárez-Rosales¹, M. Gutiérrez-Arzaluz², M. A. Romero-Romo¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Área de Ciencia de Materiales, Departamento de Materiales. Av San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, CDMX.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas. Av San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, CDMX.

E-mail: fs.daniel04@gmail.com^{1*}

RESUMEN

1921

El presente trabajo muestra la influencia que tienen los diferentes medios de enfriamientos relacionados a los tratamientos térmicos de normalizado y recocido, que dan como resultado la formación de diferentes microestructuras sobre aleaciones base Cu conteniendo Al- Ag. El control de las microestructuras obtenidas se analizó en un medio salino a 0.5M de NaCl a temperatura ambiente, dicha evaluación se realizó mediante curvas de polarización potenciodinámicas y voltamperometrías cíclicas.

Palabras Clave: Enfriamiento, Normalizado, Recocido, Microestructuras.

1. INTRODUCCIÓN

Las aplicaciones de las aleaciones base Cu se refleja ampliamente en la mayor parte de los sectores industriales debido a que se caracterizan por tener buenas propiedades tanto mecánicas como térmicas y eléctricas. Sin embargo, a pesar de esas características, cuando las aleaciones se encuentran trabajando bajo un ambiente corrosivo, se presenta una disminución del tiempo de servicio de los componentes. Por estas razones, se han llevado a cabo investigaciones que implica la fabricación de aleaciones base cobre, principalmente aquellas que se encuentran en la clasificación de bronce al aluminio, las cuales presentan una excelente resistencia a la corrosión debido al contenido de aluminio presente, el cual oscila entre 5 y 12% [1] [2].

De acuerdo con [3], las aleaciones Cu-Al poseen propiedades óptimas que le permiten ser empleadas en plantas de energía térmica, principalmente en intercambiadores de calor debido a su resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Dichas propiedades se presentan debido a la formación de una capa pasiva de Cu_2O y Al_2O_3 sobre la superficie cuando es expuesta a un ambiente corrosivo.

Sin embargo, diversas investigaciones [4] puntualizan que las aleaciones Cu-Al con contenidos mayores al 8% de Al, formaran la fase β , la cual caracteriza a la aleación con una buena resistencia a la corrosión, así como una mayor resistencia a la erosión en comparación con la fase α . Sin embargo, estas fases y propiedades se obtienen mediante un enfriamiento rápido, de lo contrario, si el enfriamiento es muy lento se obtendrá como resultado la formación de la fase γ_2 , la cual es altamente susceptible a la corrosión.

1922

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Tratamiento térmico

2.1.1. Normalizado y recocido

Para la realización del experimento se trabajaron tres muestras, de las cuales, una quedo como ejemplar, y las restantes, les fue aplicado el tratamiento térmico de normalizado y recocido de forma individual. Dichos tratamientos se realizaron en una mufla de laboratorio a una temperatura de 900 °C y con una duración de permanencia de 120 minutos. Una vez transcurrido el tiempo, la muestra a la cual se le aplico el normalizado fue sacada del horno y colocada sobre

una superficie plana hasta que tomara la temperatura ambiente. Por otro lado, la muestra recocida se dejó dentro del horno al cual se le programo un descenso de temperatura a 25 °C, con esto, se logró tener un enfriamiento controlado.

2.2. Metalografía

2.2.1. *Desbaste, pulido y ataque químico*

Las tres muestras fueron encapsuladas en baquelita, para posteriormente llevar a cabo el proceso metalográfico. Cada ejemplar se desbaste utilizando una desbastadora de disco giratorio a 300 rpm, empleando papel abrasivo con una granulometría de 80, 160, 220, 400, 600 y 1000. El proceso se considera finalizado cuando las asperezas contenidas inicialmente en las muestras han desaparecido. Siguiendo con el proceso, cada muestra se pulió usando un paño microcloth en conjunto con alúmina de 0.3 μm . El procedimiento finalizó hasta conseguir un acabado espejo en cada una de las muestras.

Finalmente, para poder observar los cambios microestructurales en cada una de las muestras tratadas térmicamente, se realizó un ataque químico utilizando la técnica de inmersión durante 2 segundos en el reactivo, el cual se fabrico empleando 150 ml de alcohol etílico, 25 ml de ácido clorhídrico y 10 g de cloruro de hierro (III). Con la finalidad de detener el ataque químico cada una de las muestras se sumergió en alcohol etílico después de haber sido inmersa en el reactivo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 a), muestra una microestructura de granos alargados (partes claras) compuesto principalmente por cobre, mientras que las partes oscuras, comprenden una matriz CuAl. Esto de acuerdo con la composición presentada en cada uno de los casos. Por otro lado, se tiene que este tipo de morfología se presenta usualmente como resultado de un proceso de fundición, como en este caso. La parte b), representa un acercamiento que comprende únicamente la sección de un grano (parte sólida sobresaliente) rodeado por la matriz CuAl.

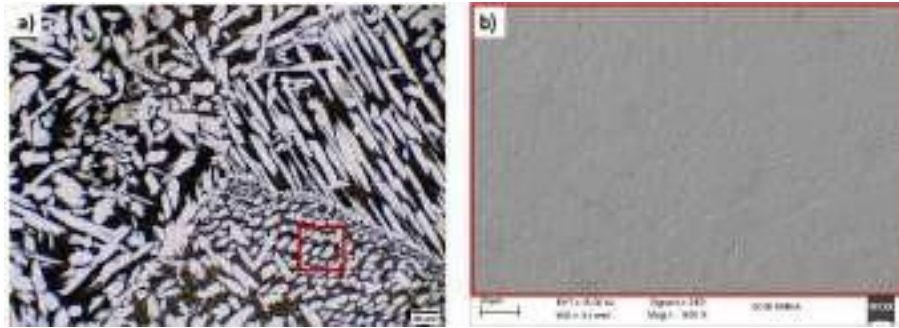


Figura 1. Microestructura de la muestra sin tratamiento térmico. La parte a) fue tomada mediante microscopía óptica a 5X, mientras que la parte b) fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido.

En la Figura 2 a) se ejemplifica la microestructura obtenida a partir del tratamiento térmico de normalizado. Así mismo, la parte b) representa un segmento de las fases presentes, las cuales, de acuerdo con el diagrama de fases Cu-Al [5], las partes claras representan la fase α mientras que el contorno comprende una mezcla de fases compuesta de $\alpha + \beta$. Sin embargo, se nota que el tratamiento térmico de normalizado refino a gran escala la microestructura proveniente del proceso de fundición, Figura 1 a), provocando así una redistribución de la fase α , ocupando más espacio del que inicialmente contaba.

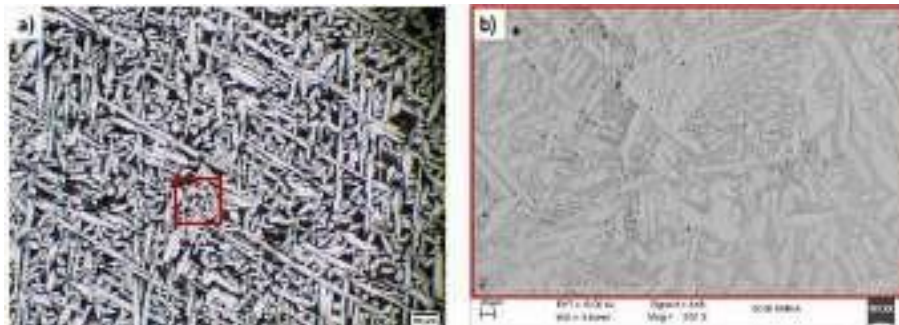


Figura 2. Microestructura de la muestra con tratamiento térmico de normalizado realizado a 900 °C durante 120 minutos y enfriado al aire hasta temperatura ambiente. La parte a) fue tomada mediante microscopía óptica a 5X, mientras que la parte b) fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido.

La figura 3 a) exhibe una microestructura resultante del tratamiento térmico de recocido. Ésta se obtuvo a partir de un enfriamiento controlado desde una temperatura a 900 °C hasta temperatura ambiente. A diferencia de las microestructuras presentes en las Figuras 1 y 2, aquí se puede apreciar el crecimiento y distribución de los granos. Como resultado del enfriamiento controlado, las fases claras corresponden a la fase α , mientras que las fases oscuras conciernen parcialmente a una mezcla de fase $\alpha + \gamma_2$, conocida como perlita [6].

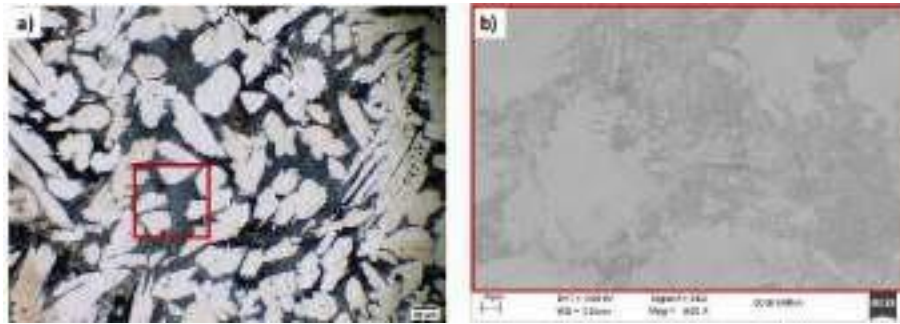


Figura 3. Microestructura de la muestra con tratamiento térmico de recocido realizado a 900 °C durante 120 minutos y enfriado dentro del horno hasta temperatura ambiente. La parte a) fue tomada mediante microscopía óptica a 5X, mientras que la parte b) fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido.

Con la finalidad de conocer el efecto de las microestructuras en el material al estar expuesto a un medio salino, se realizaron pruebas de corrosión llevando a cabo curvas de polarización potenciodinámicas en cada una de las muestras sometidas a los diferentes tratamientos térmicos. Dichas pruebas se realizaron en un volumen de celda de 50 ml utilizando una solución de 0.5M de NaCl. Los electrodos utilizados fueron de Ag/AgCl, carbono y las muestras de la aleación Cu- 9Al- 3Ag como electrodo de trabajo.

Las curvas de polarización resultantes se presentan en la Figura 4. Se observa una densidad de corriente similar entre las tres muestras, sin embargo, el potencial de pasivación de cada una de ellas es variable. Así mismo, se observa que cuanto más positivo es el potencial, la densidad de corriente disminuye para la muestra normalizada, mientras que para la muestra recocida ligeramente tiende a incrementarse, sin embargo, en todas se aprecia la aparición de potenciales de pasivación primario y secundario que después pasan a formar la transpasivación.

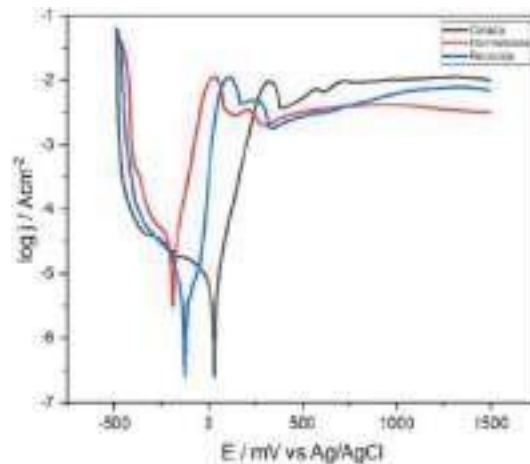


Figura 4. Curvas de polarización potenciodinámicas resultantes de las muestras sometidas a tratamientos térmicos de normalizado, recocido y muestra testigo. Las curvas se realizaron a una velocidad de barrido de 1mVs⁻¹ en una solución 0.5M de NaCl.

La figura 5 muestra las voltamperometrías cíclicas de la muestra normalizada, recocida, así como de la muestra testigo, la cual no fue tratada térmicamente. Todas las voltamperometrías se realizaron a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} . Se aprecia que las corrientes de oxidación de las muestras normalizada y recocida disminuyeron considerablemente en comparación con la muestra testigo. Cada muestra señala un pico anódico y catódico, en el primero se alude a la formación de una cubierta de CuCl sobre las superficies, sin embargo, en los picos catódicos se puede relacionar a la reducción de especies de Cu soluble [7].

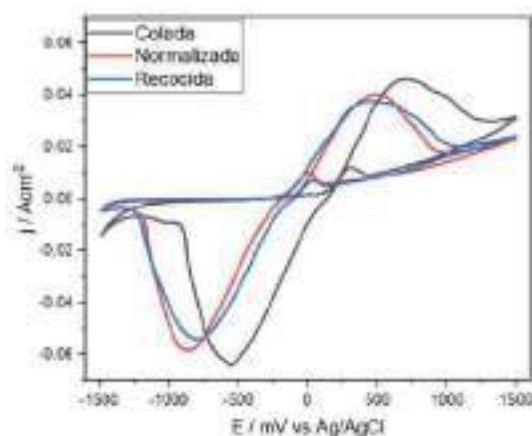


Figura 5. Voltamperometrías cíclicas de las muestras sometidas a tratamientos térmicos de normalizado, recocido y muestra testigo. Se realizaron a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} en una solución 0.5M de NaCl .

4. CONCLUSIONES

Las microestructuras resultantes del tratamiento térmico de normalizado en comparación de con la muestra de colada resulto ser semejante en gran magnitud, por lo que se observa, la muestra normalizada refino completamente los granos abarcando una mayor área de estos sobre toda la superficie. Por otro lado, la muestra recocida al tener un enfriamiento controlado dio pie a la formación de fases ($\alpha + \gamma_2$) que de alguna manera resultan perjudiciales principalmente en su resistencia a la corrosión. La afectación o beneficio de las microestructuras presentes se observa en las curvas de polarización, así como en las voltamperometrías.

En las curvas de polarización se observa un comportamiento similar entre la muestra recocida y testigo, sin embargo, la muestra normalizada evidenció que a potenciales más positivos la densidad de corriente decreció debido a la formación de una capa de pasivación generando así un efecto de protección del metal.

Mientras que, en las voltamperometrías cíclicas, las señales de los picos tanto anódicos como catódicos, mostraron la formación de una cubierta de CuCl sobre las superficies, sin embargo, en los picos catódicos se puede relacionar la reducción de especies de Cu soluble.

5. AGRADECIMIENTOS

DFS agradece la beca otorgada por parte del CONACyT para llevar a cabo los estudios de doctorado, así mismo, al departamento de CBI de la UAM-A por el apoyo con el uso del microscopio electrónico de barrido.

6. REFERENCIAS

- [1] X. Ge, W. Song, D. Jiang, S. Cao, H. Wang, S. Liu, *Int. J. Electrochem. Sci.* 17, 1, (2022).
- [2] R. Baboian, (Ed), *Corrosion tests and standards: Application and Interpretation 2nd Ed.*, p. 567, ASTM International, Baltimore MD, (2005).
- [3] M. A. Shaik, K. H. Syed, B. R. Golla, *Corrosion Science*, 153, 249, (2019).
- [4] R. Francis, *The corrosion of copper and its alloys: A practical guide for engineers.*, p. 10, NACE International, Houston, Texas, (2010).
- [5] J. R. Davis, (Ed), *Copper and Copper Alloys.*, p. 48, ASM International, Materials Park, OH, (2001).
- [6] G. C. Serra, A. V. Benedetti, R. D. Noce, *J. Braz. Chem. Soc.*, **21**, 1530, (2010).
- [7] M. Gojic, L. Vrsalovic, S. Kozuh, A. Kneissl, I. Anzel, S. Gudic, B. Kosec, M. Kliskic, *Journal Alloys and Compounds*, **509**, 9782, (2011).

INFLUENCIA DE LA FASE MARTENSÍTICA PRESENTE EN LA ALEACIÓN Cu-9Al-3Ag Y SU COMPORTAMIENTO DE CORROSIÓN EN MEDIOS SALINOS

D. Flores-Sanchez^{1*}, M. A. Suárez-Rosales¹, M. Gutiérrez-Arzaluz², M. A. Romero-Romo¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Área de Ciencia de Materiales, Departamento de Materiales. Av. San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, CDMX.

²Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco. Área de Química Aplicada, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo Xalpa 180, Reynosa Tamaulipas, Azcapotzalco, 02200 Ciudad de México, CDMX.

E-mail: fs.daniel04@gmail.com^{1*}

RESUMEN

La presente investigación muestra la influencia de la microestructura resultante del tratamiento térmico de betatizado sobre una aleación Cu-9Al-3Ag, en conjunto de una muestra que sin tratamiento térmico. Dicha influencia en ambas muestras fue analizada en una solución salina a 0.5M de NaCl a temperatura ambiente mediante las técnicas de polarización potenciodinámica, así como de voltamperometrías cíclicas. Los resultados obtenidos mediante las curvas de polarización mostraron que a potenciales más positivos la densidad de corriente disminuye considerablemente, lo cual se atribuye a la formación de productos de corrosión sobre la superficie del electrodo de trabajo.

Palabras Clave: Betatizado, Martensita, Aleación, Microestructura.

1. INTRODUCCIÓN

En las aleaciones Cu-Al en un rango de composición del 5 al 8% de Al, únicamente se tendrá solución sólida, lo que significa que los tratamientos térmicos que se pueden aplicar son los convencionales, como lo es el de homogeneización, que se emplea en piezas obtenidas a partir del proceso de fundición, o el tratamiento de recocido, el cual es utilizado en piezas que han sido trabajadas en frío [1].

Sin embargo, si el contenido de aluminio se encuentra por arriba del 8% y se aplica un tratamiento térmico por encima de 600 °C, se tendrá como resultado la formación de la fase β , por lo que, para mantenerla a temperatura ambiente es importante llevar a cabo un enfriamiento rápido. Con esto se presenta un efecto atractivo denominado memoria de forma y algunos de los sistemas que presentan esta característica en aleaciones base Cu son: Cu-Al, Cu-Zn, Cu-Zn-Sn[2].

La memoria de forma consiste en la habilidad que tienen los materiales de poder recuperar la forma original después de haber sido deformado plásticamente. Todo esto es a causa de la transición de la fase austenita (β) a martensita, la cual es el producto obtenido a partir del enfriamiento rápido [3]. Si al sistema Cu-Al se le adicionan elementos de aleación que puedan estabilizar la fase β se podría tener como resultado una mejora en algunas de las propiedades tanto físicas, mecánicas o químicas, todo dependiendo del elemento agregado.

Debido a la variabilidad de fases presentes en el sistema Cu-Al, [4] estudió el efecto de la Ag en el sistema Cu-Al, generando así un sistema ternario. Los resultados mostraron que a partir de diferentes tipos de calentamiento y enfriamiento se presentaba un efecto en las fases presentes al tener una variación de Al y Ag.

Por otro lado, [5] menciona que, al agregar pequeñas cantidades de Ag, por arriba del 1%, reforzará la memoria de forma proporcionando características en la aleación que la volverán adecuada para determinados propósitos. Además, también alude que para que se tenga estabilidad en la memoria de forma, se debe considerar como un factor importante la composición de esta, así como los rangos de temperatura en la cual se desea trabajar.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1. Tratamiento térmico

2.1.1. *Betatzado*

El tratamiento térmico de betatzado aplicado a la aleación consistió en someter a la muestra a una temperatura de 900 °C durante un periodo de 120 minutos. El tratamiento de betatzado lleva el nombre debido a la fase β que esta presente en dicho intervalo de composición y temperatura establecido en el diagrama de fases Cu-Al [6]. Por lo que, también se le puede conocer como temple, tratamiento homologa que se aplica en los aceros.

Por lo anterior, después de haber transcurrido el tiempo impuesto al tratamiento térmico de betatzado, la muestra fue retirada del horno y enfriada de forma rápida en agua a temperatura ambiente. Para poder observar los cambios microestructurales presentes en el tratamiento térmico, la muestra es comparada con una muestra denominada testigo, debido a que ésta no ha sido expuesta a ningún tipo de tratamiento térmico, se tiene que la microestructura presente corresponde a una microestructura de colada, es decir, aquella que se obtiene mediante un proceso de fundición.

2.2. Proceso de metalografía

2.2.1. *Desbaste, pulido y ataque químico.*

La muestra procedente del tratamiento térmico de betatzado, así como la probeta testigo, fueron encapsuladas en baquelita con la finalidad de facilitar el proceso de metalografía. Dicho proceso inicio con el desbaste utilizando papel abrasivo con los siguientes tamaños de partícula, 80, 160, 220, 400, 600 y 1000. Seguido a esto, se pulieron las muestras en una pulidora utilizando paño microcloth y alúmina de 0.3 μm . Finalmente se realizó el ataque químico mediante la técnica de inmersión en un reactivo compuesto de 150 ml de alcohol etílico, 25 ml de ácido clorhídrico y 10 g de cloruro de hierro (III), posteriormente, el área expuesta al reactivo fue sumergida en alcohol etílico con la finalidad de detener el ataque.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 1 a) muestra la microestructura obtenida mediante el proceso de fundición en molde en arena verde. La morfología consta de granos alargados (partes claras) compuestos principalmente de Cu, o también conocido como fase α , mientras que las partes oscuras que rodean a los granos presentes corresponden a un compuesto CuAl. Por otro lado, la figura b) muestra una representación más concreta de cada una de las fases presentes en dicha morfología, la cual se observó mediante microscopía electrónica de barrido.

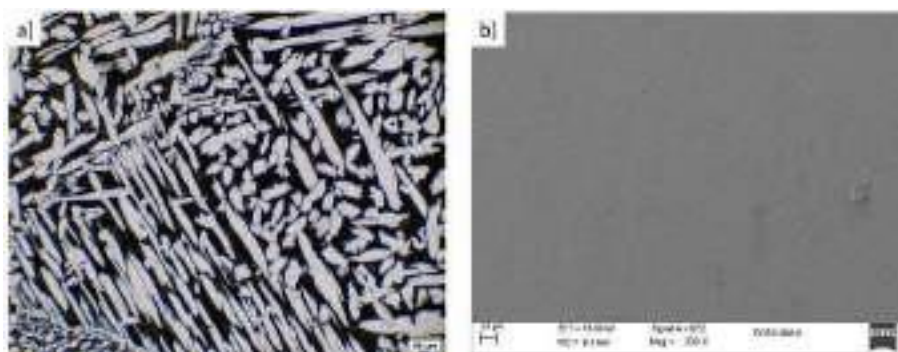


Figura 1. Microestructura de la muestra sin tratamiento térmico. La parte a) fue tomada mediante microscopía óptica a 5X, mientras que la parte b) fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido.

Por otro lado, la figura 2 a) muestra la morfología resultante del tratamiento térmico de betatizado. Debido al enfriamiento rápido aplicado se logró obtener la fase β , la cual tiene la característica de presentar una forma de agujas, atributo distintivo de la martensita. Por otra parte, la figura b) muestra un acercamiento a la forma y distribución de la martensita obtenida a partir del betatizado, esta observación se llevo a cabo mediante microscopía electrónica de barrido.

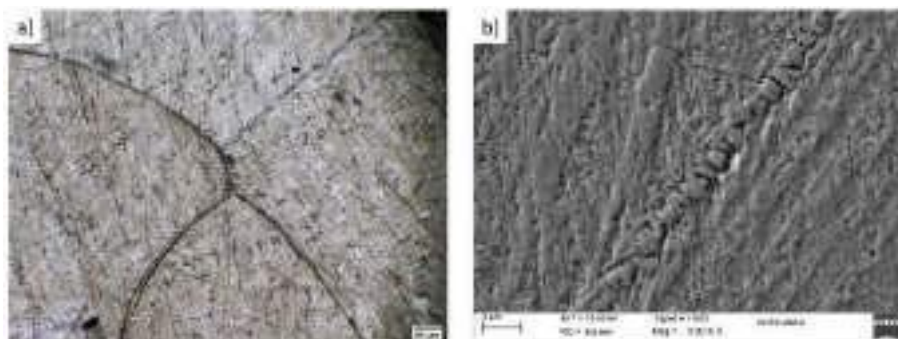


Figura 2. Microestructura de la muestra con tratamiento térmico de betatizado. La parte a) fue tomada mediante microscopía óptica a 5X, mientras que la parte b) fue hecha mediante microscopía electrónica de barrido.

De acuerdo con [7], cuando la fase β esta presente en una aleación Cu-Al con una cantidad mayor al 8% de Al, se tendrá una buena resistencia a la corrosión debido a la morfología obtenida. Por esta razón, se llevaron a cabo curvas de polarización potenciodinámicas realizadas en una celda de 50 ml mediante una solución de 0.5M de NaCl. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl, el contraelectrodo consistió en una barra de grafito mientras que el electrodo de trabajo consistió en la muestra testigo y betatizada.

Las curvas de polarización resultantes se presentan en la Figura 3. Los resultados muestran una densidad de corriente similar en ambas muestras, sin embargo, el potencial de pasivación de cada una de ellas es ligeramente variable. Así mismo, se observa la aparición de potenciales de pasivación primario y secundario en cada muestra, continuando con la transpasivación.

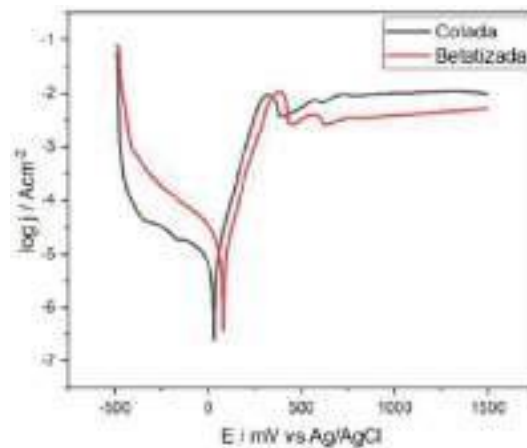


Figura 3. Curvas de polarización potenciodinámicas resultantes de la muestra testigo y la betatizada. Las curvas se realizaron a una velocidad de barrido de 1 mVs^{-1} en una solución 0.5M de NaCl.

Por otra parte, la figura 4 muestra las voltamperometrías cíclicas realizadas a una velocidad de barrido de 50 mVs^{-1} . Se observa como la corriente de oxidación disminuye en la muestra que ha sido tratada térmicamente, a diferencia de la muestra que fue tomada como testigo. Así mismo se observa como la corriente en el pico tanto anódico como catódico de la muestra betatizada son desplazados considerablemente. Con respecto al pico anódico se muestra la formación de una capa de CuCl sobre la superficie del metal, mientras que en los picos catódicos se relaciona la electroreducción de especies de Cu soluble [8].

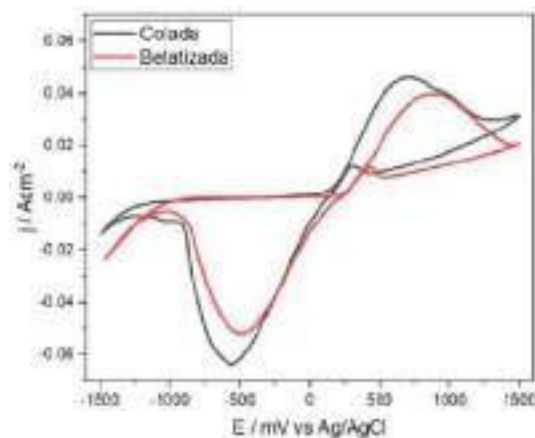


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas de la muestra testigo y la betatizada. Se realizaron a una velocidad de barrido de 50mVs^{-1} en una solución 0.5M de NaCl .

4. CONCLUSIONES

Los resultados mostraron que si se pudo estabilizar la fase β a temperatura ambiente aplicando el proceso de temple. La microestructura martensítica resultante mostro mediante las curvas de polarización la formación de una capa de pasivación al igual que la muestra de colada, sin embargo, esta capa se formó a densidades de corriente relativamente menores. En ambos casos, la similitud en cada muestra se debe a la disolución del cobre y sus aleaciones en soluciones de cloruros. En el caso de la voltamperometría cíclica se observa la formación de un pico anódico, el cual esta relacionado a la formación de una capa de CuCl en la superficie del metal. Por otra parte, los picos catódicos representan la electroreducción de las especies de cobre soluble, así como de las capas superficiales de CuCl .

1933

5. AGRADECIMIENTOS

DFS agradece la beca otorgada por parte del CONACyT para llevar a cabo los estudios de doctorado, así mismo, al departamento de CBI de la UAM-A por el apoyo con el uso del MEB.

6. REFERENCIAS

- [1] J. R. Davis (Ed), *Copper and copper alloys*, p. 51, ASM International, Materials Park, Oh. (2001).
- [2] V. G. Pushin, N. N. Kuranova, A. E. Svirid, A. N. Uksusnikov, Y. M. Ustyugov, *Metals*, **12**, 1289, (2022).
- [3] J. S, Souza, C. R. Martins, L.S, Silva, R. A. G. Silva, *Materials Chemistry and Physics*, **282**, 125945, (2022).

- [4] Z. S. Simsic, D. Manasijevic, D. Zivkovic, T. H. Grgurić, A. Kostov, D. Minic, Z. Zivkovic, *J. Therm. Anal. Calorim*, **120**, 149, (2015).
- [5] J. Fernández, A. Isalgue, R. Franch, *Materials Today: Proceedings*, **2S**, S805, (2015).
- [6] ASM Handbook, *Alloy Phase Diagrams*, p. 44, Vol. 3, ASM International, USA. (1992).
- [7] R. Francis, *The corrosion of copper and its alloys: A practical guide for engineers.*, p. 10, NACE International, Houston, Texas, (2010).
- [8] M. Gojic, L. Vrsalovic, S. Kozuh, A. Kneissl, I. Anzel, S. Gudic, B. Kosec, M. Kliskic, *Journal Alloys and Compounds*, **509**, 9782, (2011).

ÁCIDO CÍTRICO COMO ALTERNATIVA AL ÁCIDO SULFÚRICO PARA EL ANODIZADO DURO DE ALEACIONES EMPLEADAS EN LA INDUSTRIA AERONÁUTICA

C. N. Cabral Miramontes¹, C. Gaona Tiburcio², F. Estupiñan López², P. Zambrano Robledo², F. J. Olguin Coca³, L. D López León³, F. Almeraya Calderón², J.A Cabral Miramontes^{2*}

¹Tecnologico Nacional, Instituto Tecnológico de Durango.

²Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica.

³Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo

E-mail: jose.cabralm@uanl.edu.mx

RESUMEN

En la industria aeronáutica, las aleaciones Al-Cu son ampliamente utilizadas como material estructural en la fabricación de aeronaves comerciales debido a sus altas propiedades mecánicas y baja densidad. Uno de los principales problemas de estos sistemas de aleación Al-Cu es su baja resistencia a la corrosión en sustancias agresivas; como resultado, las aleaciones Al-Cu son tratadas superficialmente para aumentar su resistencia a la corrosión. Se realizó un anodizado duro en aleación de aluminio AA 2024 en una solución compuesta de ácido cítrico y sulfúrico durante 60 minutos con agitación constante utilizando densidades de corriente de 3 y 4.5 A/dm². Después del anodizado, se realizó un procedimiento de sellado por 60 minutos en agua a 95 °C. Se utilizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para caracterizar la microestructura y microdureza Vickers (HV) para la evaluación de las propiedades mecánicas del material anodizado duro. La evaluación electroquímica se llevó a cabo utilizando curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas (CPP). Los resultados indican que la resistencia a la corrosión de las aleaciones Al-Cu anodizadas en soluciones de ácido cítrico con una densidad de corriente de 4.5 A/dm² fue la mejor, con densidades de corriente de corrosión de 2×10^{-8} y 2×10^{-9} A/cm².

1935

Palabras Clave: Aleación de aluminio, Anodizado, Ácido cítrico, Proceso ambiental.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria aeronáutica, las aleaciones de aluminio son muy utilizadas por su bajo costo y combinación de propiedades [1]. Desde su invención en 1825, se sabe que las aleaciones de aluminio brindan beneficios significativos a la industria aeronáutica y, por lo tanto, son uno de los materiales más utilizados para estructuras de aeronaves donde se requiere resistencia a la fatiga y la corrosión [2, 3]. La serie 2XXX (Al-Cu) es una de las más utilizadas para fabricar estructuras sensibles a la fatiga, tolerantes al daño y que requieren una alta resistencia específica [4, 5-7]. Sin embargo, la presencia del alto contenido de Cu resulta en problemas de corrosión debido a la mala calidad del recubrimiento anódico [3, 8].

Además, el proceso de anodizado es la opción más popular y económica para mejorar la resistencia a la corrosión y lograr mejores propiedades para las aleaciones de aluminio [1, 9]. El anodizado consiste en un proceso electroquímico en el que se establecen varias condiciones para influir en las propiedades mecánicas, la composición química y la morfología mediante la creación de una película de óxido anódico en la superficie de la aleación de aluminio [10, 11].

Algunas ventajas del proceso de anodizado incluyen el aumento de la resistencia a la corrosión y la abrasión, la mejora de la apariencia decorativa, una mejor unión adhesiva y lubricación, y una mayor comprensión del aislamiento eléctrico [10].

Uno de los métodos de anodizado más importantes para AA 2024 en aplicaciones aeronáuticas es el anodizado duro (capas duras o anodizado tipo III). El anodizado duro crea un recubrimiento más pesado, que se espera que sea de hasta > 3 GPa con un espesor de película de $25 \mu\text{m}$ [10, 12, 13] y mejoran la resistencia a la corrosión [14].

Durante décadas, se ha necesitado optimizar el proceso de anodizado para minimizar todo tipo de corrosión y alcanzar la vida útil esperada del producto [11]. Desafortunadamente, para la mayoría de los recubrimientos duros tipo III, es común usar ácido sulfúrico y crómico, que es peligroso para la salud humana [15, 16]. Los ácidos orgánicos han demostrado ser una de las mejores opciones para reemplazar a los inorgánicos [17], siendo el ácido cítrico uno de los más predominantes y con un gran desempeño en general en las aleación de aluminio. Este trabajo tiene como objetivo desarrollar un tratamiento superficial para fabricar anodizado duro tipo III libre de ácido crómico y sulfúrico en una aleación de Al-Cu y evaluar sus propiedades de resistencia a la corrosión y microdureza.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales y métodos.

2.1.1. *Materiales.*

Se utilizó una aleación comercial AA2024 en forma de varilla de 50 mm de diámetro, y se cortaron discos de 5 mm de espesor para anodizar y evaluar mediante técnicas electroquímicas.

Las muestras AA 2024 se pulieron según las normas ASTM E3 y E407 [18,19] antes del proceso de anodizado con papeles de SiC de grados 180, 220, 320, 400 y 600. Seguido de 10 min. de limpieza ultrasónica y secado con aire.

2.1.2. *Anodizado (Preparación de Electroodos)*

El procedimiento de anodizado incluyó 5 segundos de decapado en una solución de HCl al 50% en peso, seguido de enjuagues en agua desionizada. El AA 2024 se anodizó usando una mezcla de soluciones de baño, que incluía lo siguiente: solución de ácido sulfúrico 1M como control, una solución compuesta por una concentración de ácido cítrico 1M con adiciones de 5 mL/L y 10 mL/L de ácido sulfúrico, y finalmente un baño compuesto por una concentración de ácido cítrico 1M. Para dar un total de cuatro soluciones utilizadas en la producción de anodizado duro del tipo III del aluminio AA 2024. Se utilizó como cátodo una barra de plomo debido a que tiene un comportamiento más noble que la aleación de aluminio AA 2024. Se utilizó una fuente de alimentación de CC como generador de corriente de alta potencia modelo XLN30052-GL con una capacidad de 300 Voltios (V) y 5 Ampers (A). Los parámetros utilizados en el proceso de anodizado fueron los baños de electrolito anodizante y las densidades de corriente de 3 y 4.5 A/dm² [20]. La anodización se realizó en baño de agua fría durante 60 minutos a una temperatura de 0 °C ± 2 °C con agitación constante de la solución. Después del anodizado, se enjuagaron las piezas durante 5 segundos en agua desionizada y se les aplicó un proceso de sellado el cual consistió en inmersión por 60 minutos en agua desionizada a 95 °C. El sellado con agua caliente reduce o elimina la porosidad en el anodizado y mejora la resistencia a la corrosión [21]. En la Tabla I se presentan los parámetros del proceso de anodizado y la nomenclatura de las muestras utilizadas en este trabajo.

Tabla I. Parámetros del proceso de anodizado y nomenclatura de las muestra.

Material	Anodizado				Proceso de sellado	Nomenclatura de las Muestras
	Densidad de Corriente	Tiempo en el baño	Solución de Anodizado			
			Ácido sulfúrico	Ácido cítrico		
AA 2024	3A/dm ²	60 minutos	5 ml/litro	1M	Agua desionizada	3A C1M S5
			10 ml/litro	1M		3A C1M S10
			---	1M		3A C1M
			1M	---		3A S1M
	4.5 A/dm ²	60 minutos	5 ml/litro	1M	Temperatura 95 °C	4.5A C1M S5
			10 ml/litro	1M		4.5A C1M S10
			---	1M		4.5A C1M
			1M	---		4.5A S1M
				Tiempo 60 minutos		

2.1.3. Caracterización microestructural.

La caracterización microestructural se realizó mediante microscopio electrónico de barrido con un equipo Jeol JSM 6510LV, para analizar la morfología superficial y el espesor de la capa de anodizado (sección transversal) de las muestras anodizadas a un aumento de 2000X, un voltaje de 20 kV, y una distancia de trabajo (WD) de 8.5 mm. Se utilizaron electrones retrodispersados (BSE) para observar la morfología y se utilizó espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDS) para determinar la composición química de las secciones transversales.

2.1.4. Mediciones de microdureza Vickers.

Las mediciones de microdureza Vickers se realizaron en la sección transversal de las muestras anodizadas en un microdurometro Wilson Tester 402 MVD usando una carga de 0.05 gf y un tiempo de permanencia de 15 segundos, con 15 lecturas por muestra.

2.1.5. Pruebas electroquímicas.

Las mediciones electroquímicas se realizaron utilizando una celda de tres electrodos y se utilizó un potencióstato/galvanostato/ZRA Solartron 1287A. Todas las pruebas fueron por inmersión en una solución de NaCl al 3.5% en peso a temperatura ambiente y se realizaron por triplicado. Se utilizó la prueba de polarización potenciodinámica cíclica (PPC). La PPC se midió

con un barrido potencial de -0.3 a 1.0 V frente al electrodo de calomel saturado (ECS) utilizando un ciclo de polarización completo a una velocidad de barrido de 0.06 V/min. Siguiendo la norma ASTM G61-11 [22-27].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Morfología de secciones transversales por SEM.

Las Figuras 1 y 2 muestran las micrografías transversales obtenidas por SEM y la composición química obtenida por EDS de la aleación AA 2024 anodizada bajo diferentes condiciones. Las Figuras 1(a), 1(b), 1(c) y 1(d) se muestra claramente la capa de recubrimiento anodizado, la cual tiene porosidad y agrietamiento, que en algunos casos se extiende desde la superficie del recubrimiento hasta el material base. Los recuadros rojos indican en todos los casos altas concentraciones de oxígeno el cual corresponde a la formación de la capa de Al_2O_3 .

En el caso de los cuadros verdes es el análisis por EDS realizado al sustrato con la finalidad de garantizar la formación de la capa de anodizado. Los puntos blancos presentes en todas las muestras corresponden a los precipitados de Al_2Cu (Figura 1).

En la superficie de las muestras anodizadas, 4.5A C1M S5 y 4.5A C1M S10 con $i = 4.5 \text{ A/dm}^2$, no se observó porosidad ni agrietamiento (Figuras 2a y 2b). En las muestras 4.5A C1M y 4.5A S1M (Figura 2(c) y 2(d)) se observó porosidad y agrietamiento que podría llegar al sustrato desde la superficie. Los precipitados de Al_2Cu se pueden ver en las Figuras 2(a), 2(b), 4(c) y 2(d). En estas mismas figuras se puede observar que estos recubrimientos son homogéneos y presentan menor fisuración que el resto de las muestras fabricadas con las dos densidades de corriente de anodizado de 3 A/dm^2 . Al igual que las muestras anodizadas con densidad de corriente de 3 A/dm^2 . Los recuadros en color rojo presentan altos contenidos de oxígeno, lo cual indica la formación de la capa de Alúmina (Al_2O_3) durante el proceso de anodizado y los recuadros verdes indican la composición química del sustrato, aplicados a las muestras anodizadas para los dos tipos de densidades de corriente empleados a 3 A/dm^2 y 4.5 A/dm^2 .

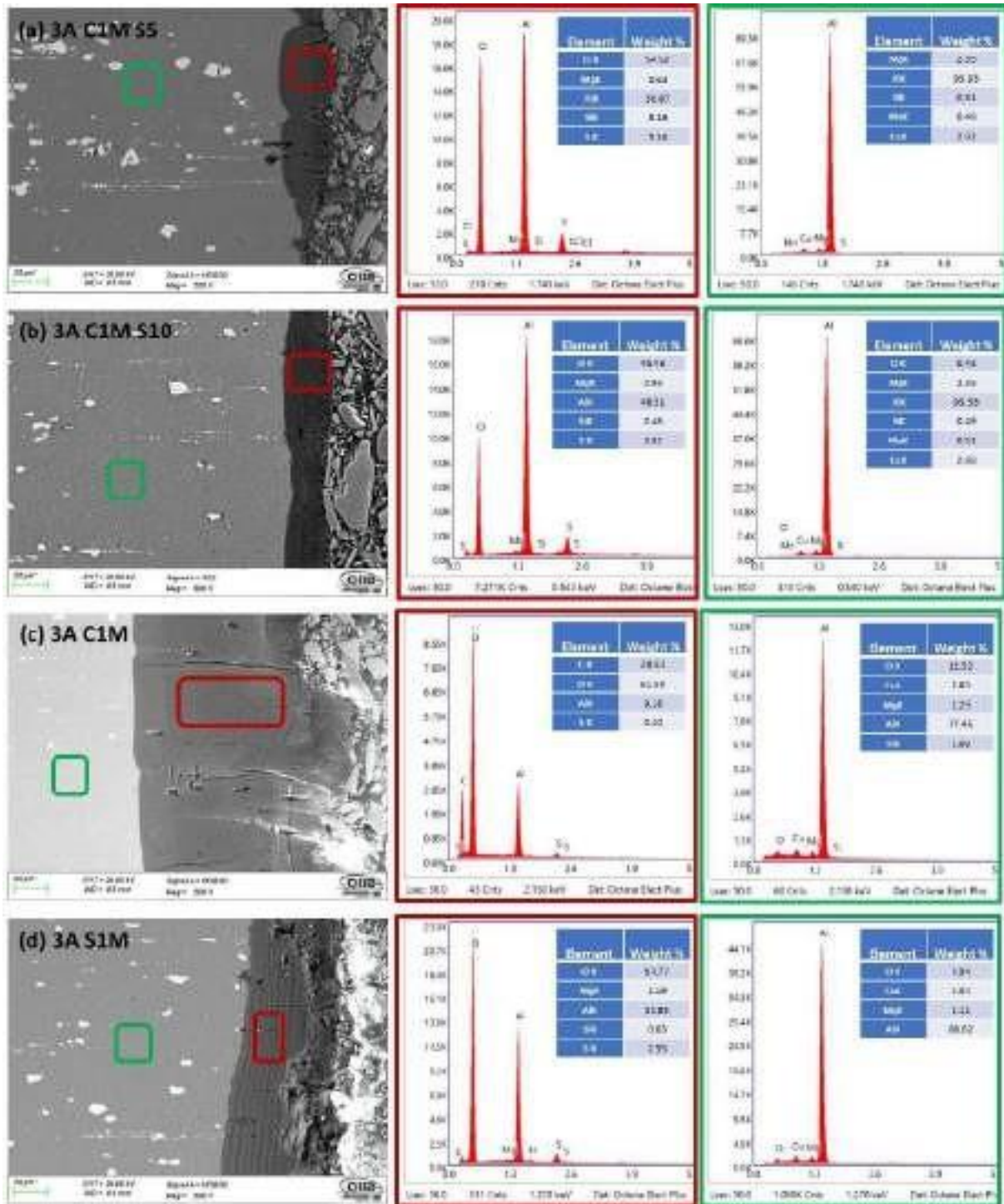


Figura 1. SEM transversal de muestras anodizadas de AA2024 a 3 A/dm²: (a) 3A C1M S5, (b) 3A C1M S10, (c) 3A C1M y (d) 3A S1M. Recuadro color rojo: formación de capa de Alúmina y recuadro verde: composición química del sustrato de las diferentes muestras anodizadas a 3 A/dm².

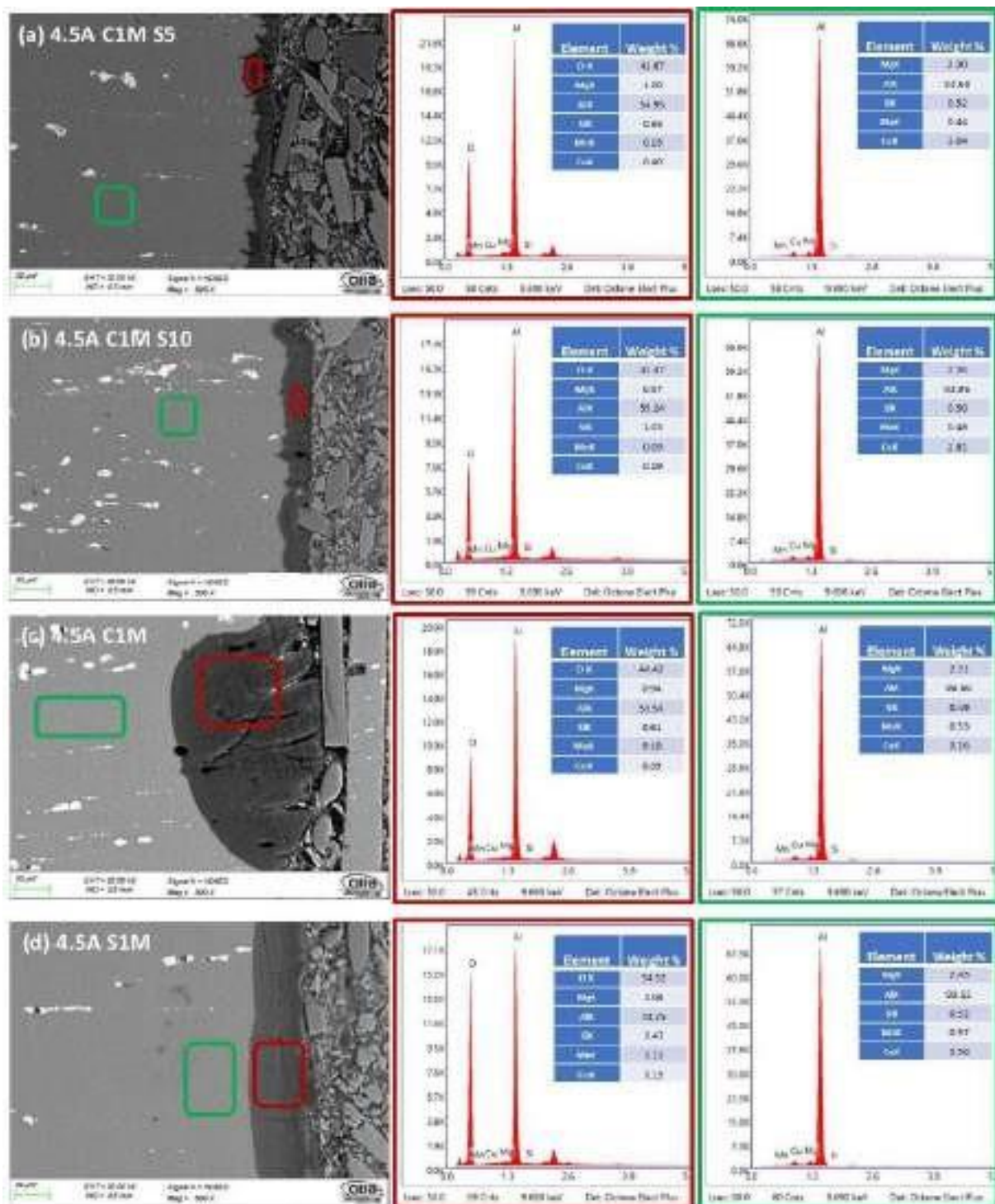


Figura 2. SEM transversal de muestras anodizadas de AA2024 a 3 A/dm²; (a) 4.5A C1M S5, (b) 4.5A C1M S10, (c) 4.5A C1M y (d) 4.5A S1M. Recuadro color rojo: formación de capa de Alúmina y recuadro verde: composición química del sustrato de las diferentes muestras anodizadas a 4.5 A/dm².

3.2. Espesor de muestras anodizadas de AA2024.

La Figura 3 muestra el espesor obtenido por SEM en muestras anodizadas de sección transversal de AA2024 a $i= 3$ y 4.5 A/dm^2 en diferentes soluciones de baño de ácido cítrico y sulfúrico. Las muestras anodizadas 3A C1M S5, 3A C1M S10 y 4.5A C1M S10 presentaron espesores de recubrimiento menores, con 11.57 , 19.95 y $20.41 \mu\text{m}$, respectivamente. El resto de los recubrimientos presentaron espesores superiores a $50 \mu\text{m}$, llegando en algunos casos a $120 \mu\text{m}$. Las muestras 3A C1M y 4.5A C1M presentaron los mayores espesores. Sin embargo, cabe señalar que estas muestras presentaron áreas sin anodizar. El recubrimiento se crea durante el proceso de anodizado en la superficie metálica y la corriente pasa a través de la capa creciente para llegar a la superficie metálica limpia según el espesor del recubrimiento.

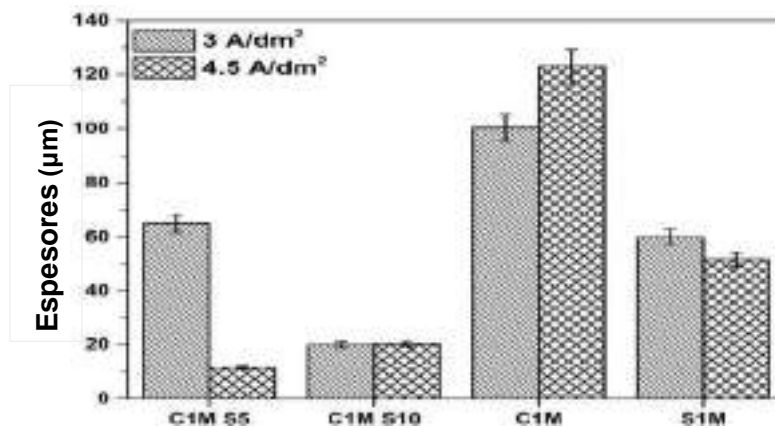


Figura 3. Espesores obtenidos vs muestras anodizadas de AA2024 a 3 y 4.5 A/dm^2 .

3.3. Mediciones de microdureza Vickers.

Los resultados de las mediciones de Microdureza Vickers se presentan en la Figura 4. Los valores más altos de microdureza se encontraron en las muestras 3A C1M S5, 4.5A C1M S5 y 4.5A S1M, con valores de 236 , 192 y 224 HV , respectivamente. Las muestras 4.5AC1M S5, 3A C1M S10, 4.5A C1M y 3A S1M presentaron durezas superiores a las mostradas por el material base AA 2024 (137 HV). Las muestras con menor dureza fueron 3A C1M y 4.5A C1M S10, con valores de 57 y 121 HV , respectivamente. En este trabajo no se obtuvieron valores de microdureza Vicker superiores a 300 HV , que son valores comunes para anodizado duro tipo III [1].

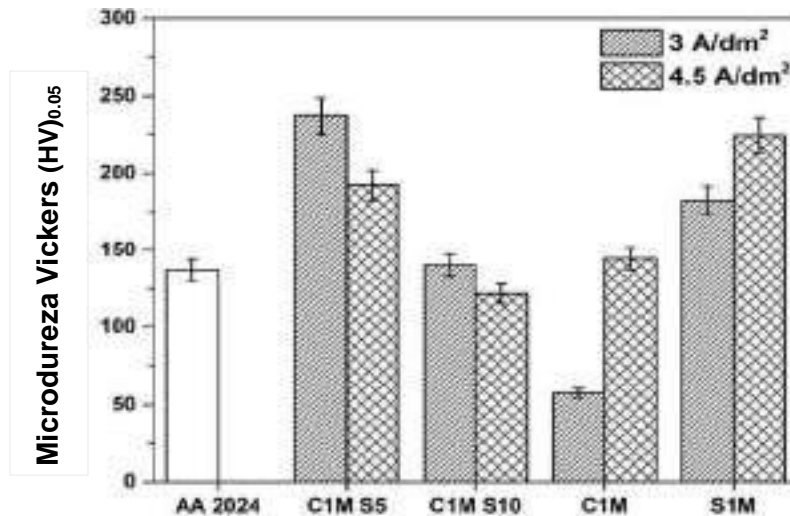


Figura 4. Mediciones de microdureza Vickers de muestras AA2024 anodizadas y no anodizadas a 3 y 4.5 A/dm².

3.4. Polarización potenciodinámica cíclica.

El proceso de corrosión se analizó a través de las curvas CPP, las cuales indican la información de las ramas anódicas, catódicas y la curva de histéresis de las muestras anodizadas.

La Figura 5 muestra el comportamiento frente a la corrosión de muestras no anodizadas y anodizadas en diferentes soluciones con $i = 3$ y 4.5 A/dm^2 sumergidas en una solución de NaCl al 3.5% en peso. La Figura 5a muestra que AA2024 sin anodizar tiene el potencial de corrosión (E_{corr}) más bajo. Todas las muestras anodizadas mostraron E_{corr} más electropositivo. La muestra 3A C1M presentó un $E_{\text{corr}} = -0.600 \text{ mV}$, ligeramente superior al potencial de la muestra AA2024 debido a que presentó áreas sin anodizar, como se observa en la Figura 1c. La muestra 3A S1M alcanzó una $E_{\text{corr}} = -0.293 \text{ mV}$, la más alta de las muestras anodizadas con una densidad de corriente de 3 A/dm^2 . Los valores más nobles de E_{corr} en las muestras anodizadas indican una menor susceptibilidad a la corrosión [28, 29]. El potencial de picaduras (E_{pit}) es el valor potencial en el que aumenta la corriente y se produce el ataque por picaduras.

Los bucles de histéresis fueron positivos en la mayoría de las muestras anodizadas con una $i = 3 \text{ A/dm}^2$, lo que indica corrosión localizada. Con esta densidad de corriente, solo la muestra 3A S1M presentó histéresis negativa; por lo tanto, esta muestra tendrá resistencia a la corrosión localizada (Figura 5a), lo que indica que la muestra no es susceptible a la corrosión por picaduras.

La Figura 5b muestra el CPP para muestras sin recubrimiento y anodizadas con una $i = 4.5 \text{ A/dm}^2$ sumergidas en 3.5% de solución de NaCl. Todas las muestras anodizadas con $i = 4.5 \text{ A/dm}^2$ en los diferentes baños tienen un potencial de corrosión más noble que el material no anodizado. Al igual que la muestra 3A C1M, la muestra 4.5A C1M presentó una $E_{\text{corr}} = -0.593 \text{ mV}$, que es ligeramente superior al potencial de la muestra AA2024 ($E_{\text{corr}} = -0.656 \text{ mV}$) ya que también presenta áreas sin anodizar. El potencial de corrosión de la muestra 4.5A S1M fue el más alto de todas las muestras ($E_{\text{corr}} = -0.180 \text{ mV}$), lo que indica que será la muestra menos susceptible a la corrosión. En el resto de las muestras no apareció E_{pit} , este comportamiento puede deberse a sitios activos en la película de óxido que se aparecen en la ruptura del óxido a causa de los iones Cl^- presentes en la solución donde se evaluaron las muestras. La muestra 4.5A S1M no será susceptible a la corrosión por picaduras porque tenía un $E_{\text{A-C}}$ más noble que E_{corr} . La protección proporcionada por la capa de óxido persistirá en las muestras 4.5A C1M S10 y 4.5A C1M ya que la $E_{\text{A-C}}$ es más negativa que la E_{corr} [30, 31]. En las muestras 4.5A C1M S5 y 4.5A S1M no apareció $E_{\text{A-C}}$. Para las muestras anodizadas AA2024 con una $i = 4.5 \text{ A/dm}^2$, se presentará corrosión localizada ya que las muestras 4.5A C1M S5, 4.5A C1M S10 y 4.5A C1M presentaron bucles de histéresis positivos, mientras que en la muestra 4.5A S1M se presentara corrosión generalizada, debido a que su bucle de histéresis es negativo (Figura 5b).

1944

Los parámetros de corrosión obtenidos del PPC (ver Tabla II), son E_{corr} , E_{pit} , $E_{\text{A-C}}$, densidad de corriente de pasivación (i_{pass}), densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y tipo de histéresis. Los valores obtenidos del i_{pass} indican que el anodizado duro con soluciones de ácido cítrico proporciona una mejor protección contra la corrosión. Este comportamiento también se ha observado en aleaciones AA7075 anodizadas con otros baños, y se debe al efecto barrera que proporciona la capa de anodizado [32]. La i_{corr} está directamente relacionada con la resistencia a la corrosión de diferentes materiales. En este trabajo, la i_{corr} más baja se obtuvo en las muestras 3A S1M y 4.5A S1M, las cuales fueron anodizadas en solución de ácido sulfúrico 1M. Luego, la muestra 3A C1M S10 y 4.5A C1M S10 la i_{corr} más baja apareció en estas muestras. Se usaron 10 mL/L de la solución de ácido sulfúrico en el baño, seguido de las muestras 3A C1M S5 y 4.5A C1M S5 en las que se determinó el contenido de ácido sulfúrico 5 mL/L y finalmente las muestras 3A C1M y 4.5A C1M en las que la solución de anodizado estaba completamente compuesta por ácido cítrico (192 g hasta 1L de agua), en estas muestras la mayor i_{corr} puede estar

relacionada con la formación de pares galvánicos entre las áreas anodizadas (sitios catódicos) y las áreas no anodizadas (sitios anódicos) (ver Tabla II).

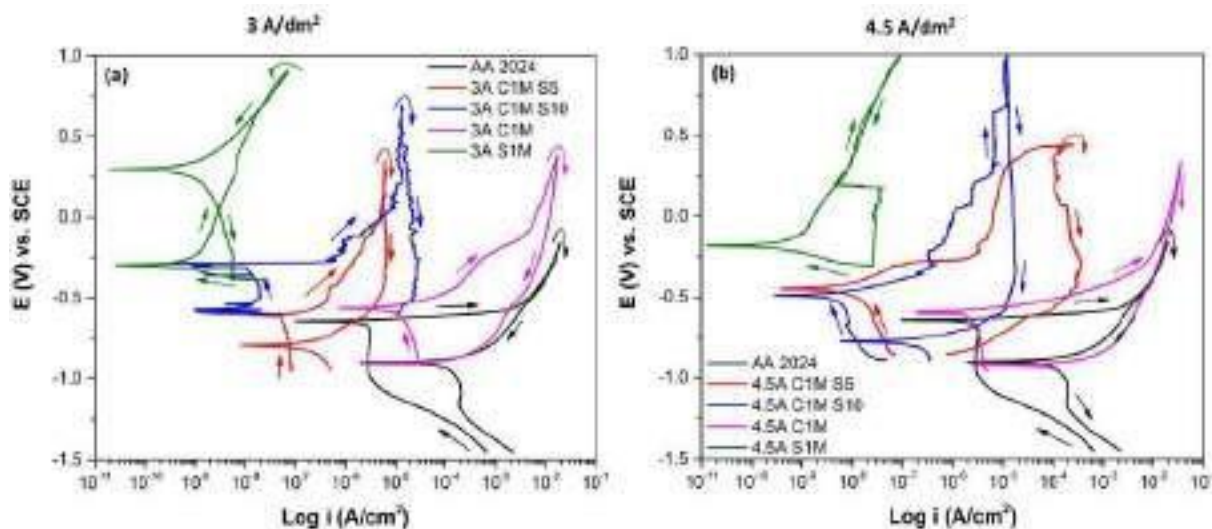


Figura 5. Polarización potenciodinámica cíclica de muestras anodizadas de AA2024 sumergidas en solución de NaCl.

Tabla II. Parámetros electroquímicos utilizando PPC de AA 2024 y diferentes muestras anodizadas e inmersas en solución de NaCl.

Muestra	E_{corr} (V vs ECS)	E_{pit} (V vs ECS)	E_{A-C} (V vs ECS)	i_{pass} (A/cm ²)	i_{corr} (A/cm ²)	Histéresis
AA2024	-0.656	-0.656	-0.895	----	$3,43 \times 10^{-7}$	Positivo
3A C1M S5	-0.600	-0.600	-0.791	----	$1,57 \times 10^{-7}$	Positivo
3A C1M S10	-0.598	0.308	----	$1,38 \times 10^{-8}$	$1,14 \times 10^{-8}$	Negativo
3A C1M	-0.563	-0.563	-0.903	----	$2,31 \times 10^{-5}$	Positivo
3A S1M	-0.293	-0.293	0.298	$6,77 \times 10^{-9}$	$1,36 \times 10^{-10}$	Negativo
4.5A C1M S5	-0.446	0.334	----	$7,52 \times 10^{-6}$	$2,35 \times 10^{-8}$	Positivo
4.5A C1M S10	-0.488	0.034	-0.774	$2,44 \times 10^{-6}$	$1,26 \times 10^{-9}$	Positivo
4.5A C1M	-0.593	-0.593	-0.917	---	$2,55 \times 10^{-6}$	Positivo
4.5A S1M	-0.180	-0.180	----	$1,87 \times 10^{-8}$	8.30×10^{-11}	Negativo

3.5. Discusión.

Todas las muestras anodizadas en los baños de ácido sulfúrico y cítrico presentaron porosidad superficial, fisuras y prácticamente se presenta la misma morfología para cada solución independientemente de la densidad de corriente. Aparecieron grietas en la película anódica

formada en AA2024 debido a la gran generación de oxígeno dentro de la película. Según su composición, las fases ricas en cobre de la aleación AA2024 actúan como zonas anódicas o catódicas.

Para describir las características de corrosión de las capas anódicas, se utilizan curvas de polarización potenciodinámicas cíclicas (PPC). Después de un anodizado severo, las densidades de corriente de corrosión de las aleaciones de Al caen considerablemente y sus resistencias de polarización aumentan (Figura 5 y Tabla II). Los diversos tipos de fallas de las fases intermetálicas y el grosor de la capa de óxido afectan las capacidades de corrosión de la capa anódica.

Las muestras anodizadas con densidades de corriente de 3 y 4.5 A/dm² en varias soluciones de ácido cítrico-sulfúrico exhibieron un rendimiento electroquímico aceptable, que puede atribuirse a las interacciones del carboxilato de iones duros con el Al³⁺ contenido en la solución de anodizado. Esta reacción da como resultado productos intrincados integrados en la superficie, evitando la corrosión [33].

Estos resultados muestran que las soluciones a base de ácido cítrico se pueden utilizar para fabricar anodizado duro del tipo III de aleaciones de aluminio AA2024, lo que da como resultado valores de resistencia iguales o superiores a los publicados en la literatura.

4. CONCLUSIONES

- Se produjeron con éxito películas de alúmina anódica porosa en condiciones de anodizado duro en aleación AA 2024. Las fases intermetálicas en las aleaciones de aluminio influyen en la tasa de crecimiento y la morfología de la capa anódica. Las capas de óxido formadas en aleaciones AA2024 con fases intermetálicas gruesas contenían grandes cavidades y defectos superficiales.
- El espesor y la microdureza Vicker obtenidos en los recubrimientos anódicos duros fueron bajos debido a fases secundarias ricas en cobre que impiden el crecimiento homogéneo de la película. Estas fases secundarias están asociadas a la generación de porosidad lateral que también disminuye propiedades.
- La técnica de polarización potenciodinámica cíclica indicó que en las muestras 3A CIM S5 Y 4.5A C1M S10 se presentaron E_{corr} más altas y densidades de corriente de corrosión

más bajas (i_{corr}), lo que representa que esta anodización dura proporciona una resistencia a la corrosión similar que la anodización con ácido sulfúrico convencional o la aleación.

- Es posible fabricar anodizado duro tipo III en aleaciones de aluminio AA 2024 con soluciones compuestas por mezclas de ácido cítrico-sulfúrico, que presentarán buenas propiedades mecánicas y mayor resistencia a la corrosión que el material sin anodizar.

5. REFERENCIAS

- [1] Kwolek, P. Hard Anodic Coatings on Aluminum Alloys. *Adv. Manuf. Sci. Tech.* 2017, 41, 35–46.
- [2] The history of aluminium industry. Available online: https://www.aluminiumleader.com/history/industry_history/ (Retrieved 11 July 2022).
- [3] Abdel-Salam, O. E.; Shoeib, M. A.; Elkilany, H. A. Characterization of the hard anodizing layers formed on 2014-T3 Al alloy, in sulphuric acid electrolyte containing sodium lignin sulphonate. *Egypt. J. Petrol.* 2017, 27, 4, 497-504.
- [4] Mouritz, P. A.; Aluminium alloys for aircraft structures. In *Introduction to Aerospace Materials*, 1st ed.; Mouritz P. A.; Editor. Woodhead Publishing: Boston. 2012, vol 1, pp. 173- 201.
- [5] Gloria, A.; Nontanari, R.; Richetta, M.; Varone, A. Alloys for Aeronautic Applications: State of the Art and Perspectives. *Metals* 2019, 9(6), 662-668.
- [6] Applications of 2024 Aluminum Alloy. Available online: <https://www.howardprecision.com/applications-of-2024-aluminum-alloy/> (Retrieved 11 July 2022).
- [7] Huda, Z.; Taib, N. I.; Zaharinie, T. Characterization of 2024-T3: An aerospace aluminum alloy. *Mater. Chem. Phys.* 2009, 113, 2-3, 515-517.
- [8] Bal Seal Engineering, Inc. Hard anodizing of aluminum alloys and its effect on Bal Seal performance. Technical report. U.S.A. 2016. historia de la industria del aluminio. Disponible en línea: https://www.aluminiumleader.com/history/industry_history/ (Consultado el 11 de julio de 2022).
- [9] Cotell, C. M.; *Surface Engineering of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Handbook, Volume 5: ASM International. 1994. pp 4-7.
- [10] Cotell C. M.; *Surface Engineering of Aluminum and Aluminum Alloys*. ASM Handbook, Volume 5: ASM International. 1994. pp 16.
- [11] Martínez, Viademonte, M.; Abrahami, S. T.; Hack, T.; Burchardt M.; Terryn, H. A Review on Anodizing of Aerospace Aluminum Alloys for Corrosion Protection. *Coat.* 2020, 10(11), 1106-1136.
- [12] Gabe, D. R. Hard anodizing—What do we mean by hard? *Met. Finish.* 2002, 100, 52–58.
- [13] Memerifard, S.; Rahimipour, M.; Mobashrpour, I. Investigation of organic additives on voltage rate in Aluminum hard-anodizing process. *Int. J. Bio-Inorg. Hybr. Nanomater* 2017, 6(2), 59-63.
- [14] Torrescano Alvarez, J. M. *Hard Anodic Films for Aluminum Alloys*. University of Manchester. Doctor of Philosophy, The University Manchester, School of Materials, Manchester UK, 2018.

- [15] Norek, M.; Wlodarski M. Morphological and chemical characterization of highly ordered conical-pore anodic alumina prepared by multistep citric acid anodizing and chemical etching process. *J. Porous Mater.* 2018, 25, 45-53.
- [16] Shoshan, T. A.; De Kok, J. M. M.; Terryn, H.; Mol, J. M. C. Towards Cr(VI)-free anodization of aluminum alloys for aerospace adhesive bonding applications: a review. *Front. Chem. Sci. Eng.* 2017,11(3), 465-482.
- [17] Nakajima, D.; Kikuchi T.; Natsui, S.; Suzuki R. O. Growth behavior of anodic oxide formed by aluminum anodizing in glutaric and its derivative acid electrolytes. *Appl. Surf. Sci.* 2014, 321, 364-370.
- [18] ASTM E3-95. Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1995.
- [19] ASTM E407-07. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2011.
- [20] Cabral-Miramontes, J.; Almeraya-Calderón, F.; López, F.E.; Lara Banda, M.; Olguín-Coca, J.; López-León, L.D.; Castañeda-Robles, I.; Alcalá, M.Á.E.; Zambrano-Robledo, P.; Gaona-Tiburcio, C. Citric Acid as an Alternative to Sulfuric Acid for the Hard-Anodizing of AA6061. *Metals* 2021, 11, 1838.
- [21] Franco, M.; Krishna, T. H.; Pillai, A. M.; Rajendra, A.; Sharma, A.K. A comparative study on the corrosion behavior of hard anodic coatings on aa 6061 obtained using dc and pulsed dc power sources. *Acta Metall. Sin. Engl. Lett.* 2013, 26, 647–656.
- [22] ASTM G61-86 (2018). Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel-, or Cobalt-Based Alloys; ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 2018.
- [23] Gaona-Tiburcio, C; Ramirez, A; Gonzalez-Rodriguez, J; Campillo, B. An Electrochemical Study of the Corrosion Behavior of a Dual Phase Steel in 0.5m H2SO4. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2010; 1786.
- [24] Martínez-Villafañe, A; Almeraya-Calderón, F; Gaona-Tiburcio, C; Gonzalez-Rodriguez, J; Porcayo-Calderón, J. High-Temperature Degradation and Protection of Ferritic and Austenitic Steels in Steam Generators. *J. Mater. Eng. Perform*, 1998; 7:108-113.
- [25] Lara-Banda, M.; Gaona-Tiburcio, C.; Zambrano-Robledo, P.; Delgado-E.M.; Cabral-Miramontes, J.A.; Nieves-Mendoza, D.; Maldonado-Bandala, E.; Estupiñan-López, F.; Chacón-Nava, J.G.; Almeraya-Calderón, F. Alternative to Nitric Acid Passivation of 15-5 and 17-4PH Stainless Steel Using Electrochemical Techniques. *Materials* 2020, 13, 2836, doi:10.3390/ma13122836.
- [26] Almeraya- Calderon, F; Montoya-R, M; Garza-Montes-de-Oca, N; Castorena, J; Estupiñan-Lopez, F; Miramontes, J; Gaona-Tiburcio, C. Corrosion behavior of multilayer coatings deposited by PVD on Inconel 718 in Chloride and Sulphuric Acid solutions. *Int. J. Electrochem. Sci.*, 2019; 14: 9596-9609. DOI: 10.20964/2019.10.45.
- [27] Jáquez-Muñoz, J.M.; Gaona-Tiburcio, C.; Chacón-Nava, J.; Cabral-Miramontes, J.; Nieves-Mendoza, D.; Maldonado-Bandala, E.; Delgado, A.D.; Flores-De los Rios, J.P.; Bocchetta, P.; Almeraya-Calderón, F. Electrochemical corrosion of titanium and titanium alloys anodized in H2SO4 and H3PO4 solutions. *Coat.* 2022, 12, 325.
- [28] Wang, L.W.; Tian, H.Y.; Gao, H.; Xie, F.Z.; Zhao, K.; Cui, Z.Y. Electrochemical and XPS analytical investigation of the accelerative effect of bicarbonate/carbonate ions on AISI 304 in alkaline environment. *Appl. Surf. Sci.* 2019, 492, 792–807.

- [29] Yang, Y. J.; Zhang, Z. P.; Jin, Z. S.; Sun, W. C.; Xia, C. Q.; Ma, M. Z.; Zhang, X. Y.; Li, G.; Liu, R. P. A study on the corrosion behavior of the in-situ Ti-based bulk metallic glass matrix composites in acid solutions. *J. Alloys Compd.* 2019, 782, 927–935.
- [30] Huang, Y.; Esra, K.; Mansfeld, F. Evaluation of the corrosion resistance of anodizing aluminum samples using electrochemical impedance spectroscopy. In *Proceedings of the Annual Graduate Student Research Symposium, Los Angeles, CA, USA; 2007.*
- [31] Dzhurinskiy, D. V.; Dautov, S. S.; Shornikov, P. G.; Akhatov, I. S. Surface Modification of Aluminum 6061-O Alloy by Plasma Electrolytic Oxidation to Improve Corrosion Resistance Properties. *Coat.* 2021, 11, 4.
- [32] Feliu, S. J. Electrochemical impedance spectroscopy for the measurement of the corrosion rate of magnesium alloys: brief review and challenges. *Metals* 2020, 10, 775-797.
- [33] Hidber, P. C.; Graule, T. J.; Gauckler, L. J. Citric Acid—A Dispersant for Aqueous Alumina Suspensions. *J. Am. Ceram. Soc.* 1996, 79, 1857–1867..

A SCIENTIFIC APPROACH TO CHROMIUM (III) PLATING. I. THE STANDARD POTENTIALS

J. C. Avalos, J. Torres, G. Orozco*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, S.C.

E-mail: javalos@cideteq.mx

ABSTRACT

Chrome hexavalent plating was synonymous of high quality for the consumers, but trivalent chromium bath electrodeposition yields poor deposits at low efficiencies than Cr(VI), but these baths are still studied in order to replace the Cr(VI). This work try to made an approach in the study of chrome trivalent baths and the electrodeposition of Cr(III) by understanding the fundamental thermodynamics of this process by recalculated the standard potentials suing the Nerts equation and also considering the ionic strength for a trivalent chromium bath proposed by our study group. The data obtained reveals that there is not much difference for the standard potential for the reduction step of $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ but there is a significant difference in the standard potential calculated in the $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ to Cr(s) reduction step.

1950

Palabras Clave: Chrome Plating, Cr(III), Nerst, ionic strength, activities coefficients.

1. INTRODUCTION

In the twenty century chrome plating was synonymous of durable, long-lasting, untarnishable and in the imagination of consumer was the standard of high quality metallic shine. In 1933 Kasper rewired 34 papers and patens about the Cr(III) electrodeposition and found articles from ninth century (1853, 1854, and 1899) [1]. It was conclude that trivalent chromium baths yield poor deposits at low efficiencies. It is notorious that the structure of hexa-aquo complex of chromium ($[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) was identified in this early review. In solutions more acidic than pH 4.0 Cr(III) this hexa-aqua (abbreviated as Cr^{3+}) is the predominat specie and in less acidic solution this complex undergoes hydrolysis to yield $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})^{2+}$ (abbreviated as $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$).

In 1984, Dubpernell revise 109 papers and patens from 1937 to 1983 and conclude that the properties of Cr(III) chromium deposits are distinctly different from those from Cr(VI) solutions. The Cr(III) deposits generally had a darker color due to impurities and resemble the appearance of stainless steel. In addition, the structure was weak and consequently not considered for wear resistance. This explain why the Cr(VI) was the dominant industrial process and only a few pilot plans using Cr(III) bath were constructed [2,3].

Our first step on scientific approach to study Cr(III) electrodeposition is based on fundamental thermodynamics (Nernst equations). The Pourbaix diagrams are usefully, but limited, because assume that the ionic strength (I) is zero. In the plating bath the I is equally to 4 or more, consequently is necessary to re-calculated the Nernst equations in these conditions.

1951

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

2.1. Ionic strength and activity coffetient in disolutions

Ionic strength was is a parameter defined by Lewis and Randall [5,6] which described the effect of the charges and interionic interactions on electrolyte activities. The original definition for ionic stengh ($I, o \mu$) was given by the following equation:

$$I = \mu = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 \quad (1)$$

Where m_i is the ionic concentration in units of molality or mol kg⁻¹, and z_i is the number of charges on the ion. Thus, ionic strength has units of mol kg⁻¹.

Another definition in which ionic strength is given by the following equation is:

$$I = \mu = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 \quad (2)$$

Where c_i is the ionic concentration in units of molarity (mol L⁻¹ or mol dm⁻³), and z_i is the charge number of the ion.

Both definitions of ionic strength can be used in the Debye-Hückel theory to arrive at the following expression for the mean ionic activity coefficient:

$$\log \gamma_{\pm} = -|z_+ z_-| \frac{N_A e^2 b}{8\pi \epsilon RT} = -|z_+ z_-| \frac{N_A e^2}{8\pi \epsilon RT} B I^{1/2} \quad (3)$$

Where the Debye length or the "thickness of the ionic atmosphere" $1/b$ is defined through the relation:

$$b = \left[\frac{N_A e^2}{\epsilon RT} \sum_i c_i z_i^2 \right]^{1/2} = \left[\frac{N_A^2 e^2 \rho_0}{\epsilon RT} \sum_i c_i z_i^2 \right]^{1/2} = B I^{1/2} \quad (4)$$

Where N_A is the Avogadro number, e is the electronic charge, ϵ is the permittivity of the medium, ρ_0 is the density of the solvent, and R and T have their reference values.

For an aqueous solution, substitution of the numerical values of the constant yields to the following results [7,8]:

$$B = 3.28 \times 10^9 \text{ (kg mol}^{-1} \text{ m}^{-2})^{1/2} \quad (5)$$

$$\log \gamma_{\pm} = -0.509 |z_+ z_-| I^{1/2} \quad (6)$$

The constant 0.509 has units of $(\text{kg mol}^{-1})^{1/2}$ when the ionic strength is defined in terms of mol kg, but equation 5 is valid also when ionic strength is defined in terms of mol L⁻¹

Thus the equations 1 and 2 are using in the simplified form of the extended Debye-Hückel expression for the activity coefficient as follow:

$$\log \gamma_i = \frac{-0.509 z_i^2 \sqrt{I}}{1 + B a_i \sqrt{I}} \quad (7)$$

Where γ is the activity coefficient and a is the hydrated ionic radius. This equation is for aqueous solutions at 25°C. As we can see, in equation 7, is introduced the hydration radius of the ions (a°) and B is a constant. Then we can determine the effective concentrations of Cr²⁺ and Cr³⁺ using the equation (7) in our experimental conditions.

In addition, we assume that there is charge-transfer equilibrium at the interface and consequently Nernst equation (8) can be applied:

$$E = E^\circ - \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Red}}{a_{Ox}} \quad (8)$$

1953

Where E° is the Standard half-cell reduction potential, R is the universal gas constant, T is the temperature in Kelvins, F is the Faraday constant, z is the number of electrons transferred in the reaction, a_{Red} is the activity of the reduced form and a_{Ox} is the activity of the oxidized form.

We can calculate the potential with basis in the activity coefficient on equation (9):

$$E = -0.378 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{Cr^{3+}}}{a_{Cr^{2+}}} \quad (9)$$

$$pH = -\log_{10} \gamma_{H^+} [H^+] \quad (10)$$

In equation (10) contain the usually notation of pH.

We suppose that the ionic force variation is lower in the pH in the range of 0-3.5. For water at 25 °C The Ion size parameters (a) for proton is $a=9$ [9].

2.2. Standard Potential

The Nernst potential of the reaction of hydrogen gas formation, S1 on Table I, was corrected by ionic force using equation (11), which in turn was calculated using equation (10). Ball and Nordstrom [4] reported various standard potentials E°_{S1} for the reaction S1 on Table I and we calculate the average value at - 0.396 V with standard deviation of 0.022 with their reported data. On the other hand, Ball and Nordstrom [4] also reported the standard potential E°_{S2} for the reaction S2 with average value at - 0.655 with standard deviation of 0.17699 V, and this case the dispersion is large. In our study, it was decided to calculate the potential of the reactions of interest considering the activity calculated with basis in equation (9).

Autors as You Hai-xia et al. [8] had reported Potential-pH diagrams of Cr-H₂O system different temperatures but it's not clear in which ionic strength are calculated these standard potentials, so we have the interest to calculate the Potential-pH diagram for our proposed bath for Cr(III).

Table I. Nernst equation

Number of equation	Reaction	Nernst equation
S1	$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	$E = -0.378 + 0.0591 \log \frac{a_{\text{Cr}^{3+}}}{a_{\text{Cr}^{2+}}}$
S2	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}^0$	$E = -0.838 + 0.02955 \log a_{\text{Cr}^{2+}}$

1954

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

Applying equation 2 we obtained the value of ionic strength of the chrome (III) plating bath, see results on Table II.

Table II. Ionic Strength and Activity Coefficients

Ion	Conc. (M)	z^2	z^2C
Cr	0.3	9	2.7
SO4	0.3	4	1.2
NH4	0.3	1	0.3
C2O4	0.3	4	1.2
Na	0.21	1	0.21
CH3COO	0.21	1	0.21
K	0.3	1	0.3
SO4	0.3	4	1.2
Na	0.3	1	0.3
SO4	0.3	4	1.2
H3BO3	0.97	1	0.97
Ionic Strength (μ)			4.895

Now, we calculate the mean activity coefficient using Debye-Hückel equation (7), and using \AA parameters of 9 and 6 for $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ respectively, we obtained the values for activities for these species which are shown in table III. Consequently, the E° calculated for the reduction step S1 is -0.408 V and -0.878 V for the S2 which are shown in table IV. A rapid comparison of the calculated potentials with the E° reported, where the standard potentials for reduction from $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$, and $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^0(\text{s})$ are -0.41 and -0.913 V respectively, we can observe a significant difference for the standard potentials reported at $I=0$ in the reduction step of $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^0(\text{s})$ with ours.

1955

Table III. Results for calculation of activities for Cr^{3+} and Cr^{2+} and the Standard electrochemical potential for $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$. $B = 3.288 \times 10^9 \text{ dm}^{3/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ m}^{-1}$ at 298 K in water [10]

Method of calculating γ	Equation	$\gamma_{\text{Cr}^{3+}}$	$\gamma_{\text{Cr}^{2+}}$
Debye-Hückel, $\text{\AA} = 9$ or 6	$\log \gamma = (-0.509 z^2 \sqrt{I}) / (1 + B \text{\AA} \sqrt{I})$	0.0135	0.0432

The high ionic strength affected the standard potential of reductions for Cr^{3+} to Cr^{2+} and these standard potentials can be used on future works to create a Pourbaix diagram related to ionic strength that could be more accurate to our plating solution.

Table IV. Potentials in the plating bath with $I = 4.895$

Reaction	Potential V
$\text{Cr}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0.408
$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}^0$	-0.878

4. CONCLUSIONS

The E° for reduction of $\text{Cr}^{3+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ remains somewhat ambiguous in literature [4]. However, a reasonable value for E° for this reduction is about -0.408 V ($I=4.895$ M), which is similar to $E^\circ = -0.41$ V at $I = 0$ M [4]. The electrode potentials for the equilibrium $\text{Cr}^{2+}(\text{aq})$ to $\text{Cr}^0(\text{s})$ had been calculated ($E^\circ = -0.878$ V at $I = 4.895$ M) and their value is distinctive from the value reported (-0.913) at $I=0$.

The E° derived from our study provide much better thermodynamic data for reduction of $\text{Cr}^{3+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^{2+}(\text{aq}) \rightarrow \text{Cr}^0$ than any previously available for solutions with a high ionic strength.

1956

5. ACKNOWLEDGMENTS

We want to thank to CONACYT for the scholarship for the doctorate studies.

6. REFERENCES

- [1] C. Kasper, B. S. J. Research, The deposition of chromium from solutions of chromic acid and chromous salts, 11, 515 (1933).
- [2] G. Dubpernell, History of chromium plating, Plat. Surf. Finish, 71, 84 (1984).

- [3] E. L. Smith, C. Fullarton, R.C. Harris, S. Saleem, A. P. Abbott and K. S. Ryder, Metal finishing with ionic liquids: scale-up and pilot plants from IONMET consortium. Transactions of the IMF 88, 285 (2010)
- [4] J. W. Ball and D. K. Nordstrom, Critical Evaluation and Selection of Standard State Thermodynamic Properties for Chromium Metal and Its Aqueous Ions, Hydrolysis Species, Oxides, and Hydroxides, J. Chem. Eng. Data 43, 895 (1998).
- [5] G. N. Lewis and M. Randall, Thermodynamics; revised by Pitzer, K. S.; Brewer, L.; McGraw Hill: New York, (1961).
- [6] T. Solomon, The definition and unit of ionic strength, J. Chem. Education 78, 1691 (2001).
Moore, W. J. Physical Chemistry, 5th ed.; Longmans: London, (1972).
- [7] I. N. Levine, Physical Chemistry, 3rd. ed.; McGraw Hill: New York, (1988).
- [8] H. X. You, H. B. Xu, Y. Zhang, S. L. Zheng, & Y. Y. Gao, Potential—pH diagrams of Cr-H₂O system at elevated temperatures. Trans.of Nonferrous Met. Soc. China, 20, s26-s31 (2010).
- [9] P.A. Domenico and F. W. Schwartz, Physical and Chemical Hydrogeology, p. 242, 2nd Ed. - 11.5, p 242, John Wiley & Sons, N. Y. (1998).
- [10] M .R. Wright, An introduction to Aqueous Electrolyte Solutions, p. 380, John Wiley & Sons, West Sussex, England (2007)

INFLUENCIA DE LA CORROSIÓN SOBRE EL ÍNDICE DE VULNERABILIDAD SÍSMICA DE EDIFICIOS ESCOLARES DE CONCRETO REFORZADO

J. Carrera Alvarado¹, F. A. Carpio Santamaria^{2*}, R. Salgado Estrada¹, S. Márquez Domínguez², J. E. Barradas Hernández², A. Carmona Hernández², S. F. González Márquez³, A. Vargas Colorado²

¹Facultad de Ingeniería de la Construcción y el Hábitat, Universidad Veracruzana.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana.

³Facultad de Ciencias Químicas, Universidad Veracruzana.

E-mail: fcarpio@uv.mx

RESUMEN

La Zona Conurbada Veracruz - Boca del Río, se caracteriza por sus altas temperaturas y concentraciones de ion cloruro que propician un ambiente agresivo con velocidades de corrosión altas, afectando la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado y comprometiendo su integridad. Los métodos de inspección rápida (MIR) son evaluaciones que permiten conocer la susceptibilidad que tiene un edificio de sufrir daño ante la ocurrencia de un sismo, empleando un índice de vulnerabilidad sísmica (IVS). En el presente trabajo el MIR de Benedetti – Petrini, es modificado para conocer el IVS de edificios afectados por corrosión, adaptando la manera en que se califica y pondera el estado de conservación. Para ello, se correlacionó el porcentaje de corrosión con el ancho de grieta en la superficie del concreto y de esta manera estimar el grado de conservación que guarda. Para probar su utilidad, se analizaron 39 edificios escolares cuya edad es menor o cercana a 50 años y se compararon los IVS del método original con los del modificado; para unos edificios el IVS aumentó de bajo a intermedio o de bajo a alta. Además, como se esperaba, los edificios más cercanos a la línea costera, y en las caras expuestas a los vientos del “norte” resultaron ser los más afectados. Estos resultados muestran que al emplear el IVS modificado se pueden tomar decisiones más racionales en cuanto a las acciones que deben tomarse para cada estructura.

1958

Palabras Clave: Índice de vulnerabilidad, inspección rápida, corrosión, concreto reforzado.

1. INTRODUCCIÓN

Los sismos son fenómenos naturales que no se pueden predecir y sus efectos pueden tener como consecuencias daños a la infraestructura de una ciudad y pérdida de vidas humanas [1]. Por ello es de suma importancia identificar los edificios que tienen riesgo de sufrir daños o colapso en caso de un sismo. Por otra parte, de acuerdo con el Instituto Nacional de la Infraestructura Física Educativa (INIFED) en México existen alrededor de 265,500 edificios escolares, de los cuales 22,704 tienen más de 50 años de haber sido construidos. Por ello, es muy probable que presenten un alto grado de deterioro, pudiendo llegar a afectar el acero de refuerzo y requerir atención inmediata, al igual que un reforzamiento para mejorar su respuesta estructural ante la ocurrencia de fenómenos naturales y otros peligros. Los edificios escolares se consideran estructuras esenciales, por lo tanto, deben permanecer funcionales incluso ante eventos sísmicos severos [2]. Por otro lado, los códigos de diseño establecen que los edificios deben tener una vida útil de al menos 50 años [3], no obstante, debido a un diseño por durabilidad deficiente o a la falta de mantenimiento, estos pueden deteriorarse rápidamente antes de cumplirla; lo que reduce su resistencia sísmica.

Un factor principal que afecta la durabilidad de las estructuras de concreto reforzado (CR) es la corrosión, ésta puede ser crítica en ambientes industriales y costeros, comprometiendo su integridad estructural. Estos deterioros pueden afectar la seguridad, la durabilidad y el funcionamiento de los edificios, al grado de requerir mantenimientos o rehabilitaciones costosas. La zona costera Veracruz - Boca del Río, se caracteriza por temperaturas y concentraciones de ion cloruro que propician un ambiente agresivo con velocidades de corrosión altas. Así, el deterioro por corrosión de la estructura combinado con la demanda sísmica puede llegar a comprometer la seguridad estructural y con ello la vida de sus ocupantes [4].

La susceptibilidad que tiene un edificio a sufrir daño debido a un sismo recibe el nombre de vulnerabilidad sísmica. Existen diferentes metodologías que permiten evaluar el índice de vulnerabilidad sísmica (IVS), una de ellas es la metodología de inspección rápida (MIR) que es de primer nivel. Dicha metodología consiste en realizar una valoración rápida de los edificios sin necesidad de estudios especializados, con el fin de estimar el estado de la estructura [5]. Sirve para tomar decisiones rápidas como: solicitar que se aplique un método nivel dos o superior, y así

conocer a más detalle y precisión el IVS. Los MIR, inicialmente se concibieron para revisar ciertas características fundamentales de una estructura, pero el daño por corrosión lo tomaban en cuenta de manera superficial.

El objetivo de este estudio es adaptar una MIR para evaluar edificios escolares de concreto reforzado afectados por corrosión. Se consideró como zona de estudio la conurbación Veracruz - Boca del Río donde se analizaron 39 edificios, construidos hace menos de 60 años que pertenecen a la Universidad Veracruzana. Se modificó el MIR de Benedetti – Petrini ya que una característica que evalúa se refiere al estado de conservación.

2. ANTECEDENTES

2.1. Descripción de la zona de estudio.

El Golfo de México ha sido considerado como una zona de baja o nula actividad sísmica, no obstante, algunos sismos han ocasionado pérdidas humanas y daño a los edificios en el centro y sur de Veracruz. Aunque los terremotos potencialmente destructivos son poco frecuentes en la región [6], se estima que pueden alcanzar una magnitud de 6.8. De acuerdo con el Manual de Obras Civiles de CFE, el estado de Veracruz tiene tres de las cuatro zonas sísmicas de la República Mexicana: las zonas A, B, y C, como se muestra en la Figura 1 [7].



Figura 1. Regionalización sísmica de México de la Comisión Federal de Electricidad [7].

Según Ramírez et al. [8], la zona conurbada Veracruz - Boca del Río (ZCVB) tiene características que aceleran la corrosión en las estructuras. La presencia de cloruros y dióxido de

azufre es alta en la zona, ocasionando que el acero de refuerzo en las estructuras se vea afectado, reduciendo su desempeño sísmico [9] y durabilidad. Este efecto es considerado la principal causa de deterioro en edificaciones [10]. Ramos y Carrazedo [11] mencionan que los costos de reparación y mantenimiento de estructuras dañadas por corrosión pueden rondar entre el 5% del producto interno bruto. La Figura 2 muestra que, en la ZCVB, la atmosfera corrosiva es extremadamente severa.



Figura 2. Corrosión de México, [12].

2.2. Métodos de inspección rápida.

Los métodos de inspección rápida (MIR) son evaluaciones que permiten conocer la susceptibilidad que tiene un edificio a sufrir daño ante la ocurrencia de un sismo, empleando un índice de vulnerabilidad sísmica (IVS). Este índice se calcula, calificando diferentes características estructurales y multiplicándola por su correspondiente ponderación, que toma en cuenta la importancia de la característica dentro del sistema integral que resiste fuerzas sísmicas. Finalmente se suman todos los productos para obtener el IVS y ubicarla como baja, intermedia o alta. Se han desarrollado varios MIR según las necesidades y condiciones locales, estos se adaptan de un lugar a otro dependiendo de las necesidades de la zona [13]. Inicialmente fueron utilizadas por sociedades civiles y gobiernos para la revisión de estructuras post sísmicas, posteriormente se han empleado para optimizar recursos al inspeccionar grandes cantidades de edificios, y destinarlos a

los más vulnerables [6], asimismo, una de sus ventajas es que permite evaluar una cantidad grande de edificios de manera rápida y eficiente [1].

Los MIR son considerados de primer nivel ya que permiten tomar una decisión rápida de continuar o no con un método más especializado, que puede ser de nivel II o III, lo que conllevaría a inspecciones más detalladas [14]. Siddharth y Sinha [1] compararon las ventajas y limitaciones de los MIR de diferentes países:

Tabla I. Métodos de inspección rápida [1].

MIR	Ventajas	Limitaciones
1.- Método de EE.UU. [15]	Método generalizado	Sin claridad sobre licuefacción
2.- Método de Canadá [16]	Método generalizado	Sin criterios para plantas débiles
3.- Método Italiano [17]	Considera menos características para la evaluación	Sin claridad en la clasificación de edificios y plantas débiles
4.- Método Nueva Zelanda [18]	Método generalizado	Es un método difícil de entender, requiere expertos
5.- Método BMTPC [19]	La ponderación se define en función del método Delphi	Método que consume mucho tiempo
6.- Método Sinha y Goyal [20]	Más claridad sobre el estado de daño de los edificios	No hay claridad en el patrón de puntuación
7.- Método Arya [21]	Más claridad sobre el estado de daño de los edificios	Sin patrón de puntuación
8.- UNDP [22]	Más claridad sobre el estado de daño de los edificios	No provee efectos de golpeteo
9.- Método de Japón [23]	Considera menos características	No hay claridad en el patrón de clasificación del edificio
10.- Euro código [24]	Método generalizado	No provee efectos por golpeteo

El MIR italiano desarrollado por el *Gruppo Nazionale per la Difesa dai Terremoti* (GNDT), se basa en el código propuesto por Benedetti – Petrini [25], que califica once características del inmueble, *KI*, (Tabla II), que son ponderados, *WI*, de acuerdo con su importancia y puede ser aplicado en edificios de mampostería y CR [4]. Se ha empleado principalmente en viviendas, edificios escolares y de gobierno, para optimizar recursos económicos destinados a mantenimientos o en revisiones post sísmicas, donde se requiere evaluar una gran cantidad de edificios en poco

tiempo. Sus principales ventajas son, su flexibilidad para adaptarse a circunstancias particulares que deseen evaluarse, y su simplicidad comparada con otros métodos [26].

En este método la característica “Estado de conservación” califica el agrietamiento por asentamiento [27], no obstante, para las características de la ZCVB, esta característica es modificada para calificar el agrietamiento provocado por corrosión en elementos estructurales. Para probar su utilidad se llevó a cabo una campaña de campo, en donde se revisaron 39 edificios escolares de CR, más adelante se explica a detalle la aplicación del método.

Tabla II. Características consideradas en la metodología italiana original para edificios de concreto reforzado [25].

Características	Valor KI según su categoría			WI
	A	B	C	
1.- Organización del sistema resistente	0	1	2	4.00
2.- Calidad del sistema resistente	0	1	2	1.00
3.- Resistencia convencional	-1	0	1	1.00
4.- Posición del edificio y cimentación	0	1	2	1.00
5.- Diafragmas horizontales	0	1	2	1.00
6.- Configuración en planta	0	1	2	1.00
7.- Configuración de elevación	0	1	2	2.00
8.- Conexión entre elementos	0	1	2	1.00
9.- Elementos de baja ductilidad	0	1	2	1.00
10.- Elementos no estructurales	0	0.5	1	1.00
11.- Estado de conservación	0	1.67	3.3	4.00

3. METODOLOGÍA DE LA INVESTIGACIÓN

3.1. Descripción general de los edificios estudiados.

Para el presente estudio, se inspeccionaron 9 facultades de la Universidad Veracruzana, cuyos edificios de CR tienen una edad entre 10 y 60 años, los cuales están ubicados en la ZCVB, la Figura 3 muestra su ubicación.

En la Tabla III se puede observar la cantidad de edificios que tiene cada facultad inspeccionada, su edad y la distancia que tienen con respecto a la costa.



Figura 3. Zona de estudio.

Tabla III. Facultades estudiadas.

Facultad	No. Edificios	Edad	Distancia a la costa
1.- Educación Física	5	50	670 m.
2.- Administración	5	42	2200 m.
3.- Ciencias y Técnicas de la Comunicación	3	30	800 m.
4.- Contaduría	4	44	740 m.
5.- Odontología	3	29	730 m.
6.- Ingeniería	12	59 - 10	310 m.
7.- Pedagogía	3	38	830 m.
8.- Centro de Idiomas Región Veracruz	1	42	800 m.
9.- Rancho Torreón del Molino	3	51	9050 m.

1964

3.2. Campaña de campo.

Para las campañas se utilizó flexómetro, distanciómetro, fisurómetro, cámara fotográfica y formatos para recabar los siguientes datos: edad, la distancia del edificio con respecto a la costa,

ubicación geográfica, sistema estructural, agrietamiento, deterioro debido a corrosión, trabajos de mantenimiento de los edificios, etc.

3.3. Características para evaluar el deterioro por corrosión.

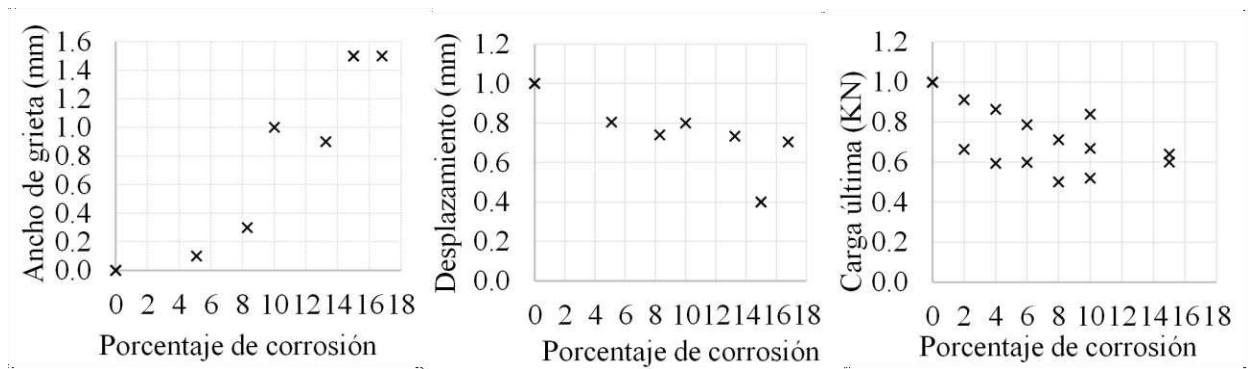
La MIR de Benedetti – Petrini asigna un valor KI para cada una de las características evaluadas, donde A corresponde al más seguro y C al más vulnerable. El peso de cada parámetro se aplica en la columna WI, entre un valor de 1.00 a 4.00, donde 1.00 indica menos peso y 4 mayor peso. El índice de vulnerabilidad con la MIR de Benedetti – Petrini modificada se evalúa mediante la siguiente ecuación (1):

$$IV = \sum_{i=1}^{11} kiWi \quad (1)$$

Dependiendo de la puntuación, el IV se clasifica como:

- Vulnerabilidad baja: 0.00 – 12.58,
- Vulnerabilidad intermedia: 12.59 – 25.29,
- Vulnerabilidad alta: 25.30 – 38.00.

De los resultados obtenidos de los trabajos realizados por Shu *et al.* [28], Aditya *et al.* [29] y Xia *et al.* [30], se analizó la correlación que existe entre el porcentaje de corrosión, el ancho de grieta (Figura 4a), el desplazamiento (Figura 4b) y la capacidad de carga (Figura 4c) en estructuras de CR. Con esto se validó el impacto de la corrosión en los edificios. En consecuencia, las calificaciones y ponderaciones del punto 11 en la Tabla IV, se obtuvieron al extrapolar los correspondientes a los de la Tabla II.



a) Correlación porcentaje de corrosión – ancho de grieta

b) Correlación porcentaje de corrosión – capacidad de carga

c) Correlación porcentaje de corrosión – desplazamiento

Figura 4. Correlación del porcentaje de corrosión y deterioro estructural.

Tabla IV. Características incorporadas a la metodología italiana adaptada para evaluar los efectos de la corrosión.

Características	Valor KI según su categoría			WI
	A	B	C	
1.- Organización del sistema resistente	0	1	2	4.00
2.- Calidad del sistema resistente	0	1	2	1.00
3.- Resistencia convencional	-1	0	1	1.00
4.- Posición del edificio y cimentación	0	1	2	1.00
5.- Diafragmas horizontales	0	1	2	1.00
6.- Configuración en planta	0	1	2	1.00
7.- Configuración de elevación	0	1	2	2.00
8.- Conexión entre elementos	0	1	2	1.00
9.- Elementos de baja ductilidad	0	1	2	1.00
10.- Elementos no estructurales	0	0.5	1	1.00
11.- Estado de conservación	0	1.5	3	4.00

3.4. Evaluación del índice de vulnerabilidad sísmica.

Una vez validada y modificada la MIR, se procede a la evaluación de los edificios escolares seleccionados. Para ello, se aplican los pasos siguientes: evaluar el edificio desde el exterior, revisión del sitio ante fallas y peligros de origen geotécnico e inspección del sistema estructural ante la presencia de daños. Los resultados de la aplicación de la MIR Benedetti – Petrini actualizada se presentan a continuación.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Al aplicar la MIR a los siete edificios mayormente corroídos, se encontró que el IVS incrementó 12 unidades en todos ellos, en comparación con la MIR tradicional, esto debido a los deterioros causados por corrosión. Se identificó que los edificios más cercanos a la línea costera, y cuya cara está expuesta al lado donde azotan los vientos del “norte” son los más afectados. En la Tabla V, se muestran los resultados de las inspecciones a los 7 edificios que presentan mayores daños. En estos se comparan el método tradicional [25] con el propuesto. Como podemos observar, en cinco casos el índice de vulnerabilidad pasa de bajo a intermedio, y en un edificio de nivel bajo a vulnerabilidad alta.

Tabla IV. Comparativa del método Benedetti-Petrini tradicional con el método modificado.

Facultad	Edificio	IVS Tradicional	Calificación	IVS Modificado	Calificación
1.- Odontología	B1	12.50	Baja	25.50	Alta
2.- Odontología	B2	10.50	Baja	22.50	Intermedia
3.- Comunicación	A	10.50	Baja	22.50	Intermedia
4.- Comunicación	B	10.50	Baja	22.50	Intermedia
5.- Comunicación	C	10.50	Baja	22.50	Intermedia
6.- Educación Física	A1	12.50	Baja	24.50	Intermedia
7.- Ingeniería	P-2	13.00	Intermedia	25.00	Intermedia

1967

En 85% de los casos evaluados, el IVS cambió drásticamente debido a los daños causados por corrosión, esto se debe a que en la metodología tradicional solo se consideran agrietamientos causados por asentamientos, sin embargo, al tomar en cuenta que el agrietamiento también puede ser causado por corrosión en edificios de CR, el IVS aumenta considerablemente (hasta en 31%). Vale la pena mencionar que los edificios que presentan vulnerabilidad intermedia y alta requieren una revisión inmediata con métodos más especializados.

Finalmente, como se observa en las Figura 4, donde se analizaron los resultados experimentales obtenidos de la literatura, el espesor de la grieta aumenta mientras mayor sea el porcentaje de corrosión ocasionando que la capacidad de carga disminuya considerablemente, con un 10% de corrosión disminuyo casi 50%, otro efecto es que entre mayor sea el porcentaje de corrosión la capacidad de desplazamiento del elemento disminuye.

5. CONCLUSIONES

La adaptación de la metodología demostró ser una herramienta adecuada para evaluar estructuras afectadas por corrosión.

Al modificar la MIR de Benedetti - Petrini para considerar los deterioros por corrosión en estructuras de CR, se conoce mejor el IVS, y puede cambiar la condición de vulnerabilidad sísmica del edificio y por tanto las acciones a tomar.

El estado de conservación tiene un peso importante en la vulnerabilidad de la estructura.

Relacionar semi empíricamente el espesor de grieta observado en estructuras de CR nos puede dar una idea del porcentaje de corrosión y del estado de conservación, sugiriendo que hace falta más investigación al respecto

El MIR es práctico y permite determinar el IVS de forma rápida, no obstante, está sujeto a los conocimientos del evaluador. Como es fácil advertir, estos resultados sirven de gran apoyo para las autoridades escolares en la toma de decisiones y optimación de recursos financieros.

6. AGRADECIMIENTOS

El primer autor de este artículo agradece al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca de maestría que permitió el desarrollo del presente trabajo.

1968

7. REFERENCIAS

- [1] Siddharth y A. K. Sinha, *Rapid visual screening vulnerability assessment method of buildings: a review*, *International Journal of Advanced Technology and Engineering Exploration*, p. 326, Vol. 9, (2022).
- [2] Instituto Nacional de la Infraestructura Física Educativa, en Liquidación (INIFED), *Rehabilitación sísmica de la infraestructura física educativa de México*, *Guia técnica*, p. 15, Vol. 1, Ciudad de México, (2021).
- [3] Gaseta de la Ciudad de México, *Normas Técnicas Complementarias para Diseño y Construcción de Estructuras de Concreto (NTC)*, p 47, México, (2017).

- [4] E. Maldonado Bandala, D. Nieves Mendoza, J. Vela Jumenez y P. Castro Borges , *Evaluation of pathological problems associated with carbonation and sulfates in a concrete tower with more than 50 years in service*, *ALCONPAT*, p. 95-96, (2018).
- [5] N. Bektas y O. Kegeyes-Brassai, *Conventional RVS Methods for Seismic Risk Assessment for Estimating the Current Situation of Existing Buildings: A State-of-the-Art Review*, *MDPI Sustainability*, p. 1-2, Vol. 14, (2022).
- [6] S. I. Franco, C. Canet, A. Iglesias y C. Valdéz-González, *Seismic activity in the Gulf of Mexico. A preliminary analysis*, *Boletín de la Sociedad Geológica Mexicana*, p. 447, Vol. 65, (2013).
- [7] Comision Federal de Electricidad (CFE), *MDOC-Sismos, Manual de Diseño de Obras Civiles. Diseño por Sismo*, p.25, (2015).
- [8] J. L. Ramírez Reyes, G. Galicia Aguilar, J. Genescá Llongueras, J. Eruchurtu Chavarín y G. Gonzalez Mancera , *The Atmosferic Corrosiveness in Veracruz México*, *Innovations in Corrosion and Materials Science*, p. 1, (2015).
- [9] C. Xiong, X. Deng, Y. Liang, Q. Li, J. Huang y X. Lin, *Regional Seismic Damage Simulation of Corroded RC Frame Structures: A Case Study of Shenzhen City*, *MDPI Applied Sciences*, p. 1, Vol. 10, (2020).
- [10] A. Poursae y B. Ross, *The Role of Cracks in Chloride-Induced Corrosion of Carbon Steel in Concrete—Review*, *MDPI Corrosion and Materials Degradation*, p. 1, Vol. 3, (2022).
- [11] É. S. Ramos y R. Carrazedo, *Numerical analysis of reinforced concrete beam subject to pitting corrosion*, *Ambiente Construido, Porto Alegre*, p. 202, Vol. 22, (2022).
- [12] D. C. Cook, A. C. Van Orden, J. Reyes, S. J. Oh, R. Balasubramanian, J. Carpio y H. E. Townsend, *Atmospheric Corrosion in Marine Environments along the Gulf of México*, *Marine Corrosion in Tropical Environments*, (2000).
- [13] M. C. Ningthoujam y R. P. Nanda, *Rapid visual screening procedure of existing building based on statistical analysis*, *International Journal of Disaster Risk Reduction*, p. 721, Vol. 28, (2018).
- [14] Instituto Nacional de la Infraestructura Física Educativa, en Liquidación (INIFED), *Evaluación postsísmica de la infraestructura física educativa de México*, *Metodología*, p. 19, Vol 1, Ciudad de México, (2021).

- [15] Federal Emergency Management Agency (FEMA), *FEMA P-154: Rapid Visual Screening of Buildings for Potential Seismic Hazards: A Handbook*; Applied Technological Council (ATC), (2015).
- [16] National Research Council (NRC), *Manual for Screening of Buildings for Seismic Investigation*, National Research Council of Canada: Ottawa, (1993).
- [17] Gruppo Nazionale per la Difesa dai Terremoti (GNDT), *Rischio Sismico di Edifici Pubblici—Parte I: Aspetti Metodologici*, CNR Gruppo Nazionale Difesa Terremoti, (1993).
- [18] New Zealand Society for Earthquake Engineering (NZSEE), *The Seismic Assessment of Existing Buildings: Technical Guidelines for Engineering Assessments—Initial Seismic Assessment—Part B*, (2017).
- [19] *Building Materials & Technology Promotion Council*, [En línea]. Available: <https://bmtpc.org/topics.aspx?mid=549&Mid1=552..> [Último acceso: 14 January 2022].
- [20] R. Sinha y A. Goyal, *A national policy for seismic vulnerability assessment of buildings and procedure for rapid visual screening of buildings for potential seismic vulnerability*, Report to Disaster Management Division, Ministry of Home Affairs, (s.f.).
- [21] A. Arya, *Rapid visual screening of RCC buildings*. New York: UNDP., (2003).
- [22] United Nations Development Program (UNDP/UNIDO), *Post-earthquake damage evaluation and strength assessment of buildings under seismic conditions*, (1985).
- [23] Japan Building Disaster Prevention Association (JBDPA), *Standard for Evaluation of Seismic Capacity of Existing Reinforced Concrete*, (1997).
- [24] European Committee for Standardization, *Eurocode 2: design of concrete structures-part 1-1: general rules and rules for buildings.*, (2004).
- [25] D. Benedetti y V. Petrini, *On the seismic vulnerability of masonry buildings: an evaluation method. a method for evaluating the seismic vulnerability of masonry buildings*, *The Construction Industry*, p. 66-74, (1984).
- [26] A. Preciado, A. Ramirez-Gaytan, J. C. Santos y O. Rodriguez, *Seismic vulnerability assessment and reduction at a territorial scale on masonry and adobe housing by rapid vulnerability indicators: The case of Tlajomulco, Mexico*, *International Journal of Disaster Risk Reduction*, p. 1, vol. 44, (2020).

[27] A. M. Quiroga Medina, *Evaluación de la Vulnerabilidad Estructural de Edificios del Centro de Bogotá Utilizando en Método del Índice de Vulnerabilidad*, Pg. 53, Trabajo de Grado, Pontificia Universidad Javeriana, Bogotá D.C., (2013).

[28] Y. Shu Yan, S. Xian Bing, J. Hong Xue, C. Xi y L. Xi La, *Experimental research on hysteretic behaviors of corroded reinforced concrete columns with different maximum amounts of corrosion of rebar*, *Construction and Building Materials*, p. 319-326, (2016).

[29] R. Aditya Singh y U. K. Sharma, *Corroded reinforced concrete columns under simulated seismic loading*, *Engineering Structures*, p. 453-463, (2018).

[30] J. Xia, W. Jin y L. Li, *Performance of Corroded Reinforced Concrete Columns under the Action of Eccentric Loads.*, *Journal of Materials in Civil Engineering*, p. 1-16, Vol. 28, (2015).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE TRASAR TRAC102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO API 5L X65

A. Espinoza Vázquez¹, F. J. Rodríguez Gómez², R. Galván Martínez¹, C. Arganis Juárez³, T. Pérez López⁴, A. Veloz Rodríguez⁵, A. Vázquez Márquez¹, R. Orozco Cruz¹

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Boca del Río, Veracruz 94292, México. ²Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México. ³Departamento de Sistemas nucleares, Carretera Mexico-Toluca S/N, La Marquesa, Ocoyoacac, Edo. De México, C.P. 52750, México. ⁴Centro de Investigación en Corrosión de la Universidad Autónoma de Campeche. ⁵Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia (CIMyM), Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo. Pachuca - Actopan, Campo de Tiro, 42039 Pachuca de Soto, Hgo.

E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

Se realizaron evaluaciones electroquímicas del inhibidor de uso comercial Trasar Trac102 en condiciones estáticas e hidrodinámicas del acero API 5L X65 inmerso en medio acuoso de NaCl 3% (wt) mediante las técnicas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE), obteniéndose la mejor eficiencia de 95.4 % en condiciones estáticas a una concentración de 20 ppm. Se detectó mediante electrodo de cilindro rotatorio que conforme se aumentaron las revoluciones por minuto de 100, 500 y 1000 rpm, la eficiencia de inhibición tendió a disminuir como resultado del proceso de adsorción-desorción de las moléculas orgánicas por la velocidad de rotación.

Palabras Clave: Inhibidores, Trasar Tract 102, EIS

1. INTRODUCCIÓN

Debido a la recuperación económica mundial y la creciente escala del desarrollo económico de los países en desarrollo, la energía y el transporte de energía ha entrado en un estado de extrema tensión en todo el mundo. Para aliviar esta situación, países de todo el mundo comenzaron a desarrollar un nuevo plan para la construcción de ductos de transporte. Por lo cual, el transporte seguro de hidrocarburos es de vital importancia para garantizar la disponibilidad del recurso. Para ello, se han desarrollado aceros para ductos de transporte cada vez más eficientes, como los aceros de alta resistencia, los cuales tienen una tendencia notable hacia el aumento de sus propiedades mecánicas, debido a que la aplicación de ductos de acero de alta resistencia es rentable, dado el aumento de presión del petróleo o gas transportado y la disminución del espesor de pared del ducto [1]. Sin embargo, es sabido que la pérdida de metal debido a corrosión interna es una de las principales causas de fallas en ductos de transporte [2].

Debido a diversas ventajas técnicas y económicas, el método más utilizado para controlar la corrosión interna de los ductos de transporte, que transportan hidrocarburos es la adición de compuestos químicos conocidos como inhibidores de corrosión. Sin embargo, estos productos químicos en algunas ocasiones son altamente tóxicos y costosos y sus propiedades de inhibición de la corrosión se han reportado en gran medida en condiciones estáticas sin mucha consideración por la condición real del campo petrolífero que generalmente involucra condiciones hidrodinámicas o de flujo turbulento. Con base en ello, el objetivo de este trabajo es, analizar el posible uso del inhibidor tipo comercial Trasar Trac102 [3], el cual tiene aplicación en sistemas de enfriamiento principalmente en la industria nuclear, como otra alternativa, para aplicarse en la industria petrolera, estudiando el efecto de la concentración y las condiciones hidrodinámicas sobre el acero API 5L X65 en medio salino.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de soluciones y evaluación

2.1.1. Medio Electrolítico.

Se preparó una solución de NaCl 3% (wt) como medio corrosivo, pesando 30 gr del reactivo agregándose en 1 lt. de agua destilada.

2.1.2. Inhibidor Trasar Trac102 y preparación de la superficie metálica.

El inhibidor Trasar Trac102 fue proporcionado por el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, el cual se pesó 0.1 gr en balanza analítica para ser disuelto en 1 lt. de solución de NaCl 3% (wt) y obtener una solución madre de 100 ppm. Una vez teniendo la solución madre se realizaron disoluciones para obtener concentraciones de 10, 20 y 50 ppm del inhibidor de corrosión. El material utilizado en la fabricación de las probetas fue acero al carbono API 5L X65 con un área expuesta de 1 cm². Para el caso de las muestras de forma cilíndrica presentaron un diámetro exterior de 1.2 cm y 0.9 cm de longitud, dando un área de exposición igual a 3.39 cm², para el caso de las probetas encapsuladas el área expuesta fue de 0.78 cm². La superficie fue pulida antes de cada serie de pruebas electroquímicas, con lijas de grados 80, 120, 220, 320, 400 y 600, cumpliendo con la norma ASTM G1 – 90.

2.1.3. Evaluación electroquímica.

Las técnicas electroquímicas de corrosión utilizadas en las mediciones para condiciones estáticas y para condiciones hidrodinámicas fueron: Potencial a circuito abierto (OCP). Las mediciones del potencial a circuito abierto fueron realizadas durante un tiempo de 30 minutos. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE). Se utilizó un rango de frecuencia de 0.01Hz – 10,000Hz y tomando 10 puntos/década. La amplitud del potencial fue de 10mV empleando potencióstato Potenciostato- Galvanostato Gamry Interface 1000 E, electrodo de referencia de plata/cloruro de plata y contraelectrodo de grafito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Potencial a Circuito Abierto (OCP)

Como primer paso se comenzó con la prueba de potencial a circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés) para las condiciones estáticas e hidrodinámicas. En la figura 1a) se puede

observar que para condiciones estáticas el potencial se estabiliza después de 1800 segundos para las diversas concentraciones, así como para la muestra testigo. Por otro lado, en condiciones dinámicas ocurre el mismo comportamiento en el mismo lapso. Así mismo, el E_{corr} , en condiciones estáticas, inicialmente presenta diferentes valores en las diferentes concentraciones, pero a medida que transcurre el tiempo de exposición, tiende a estabilizarse en un valor entre -0.58 V y -0.60 V. Para la condición de 100 rpm (figura 1b) presentó valores de E_{corr} más electropositivos a diferentes concentraciones de inhibidor que el E_{corr} sin inhibidor. El E_{corr} más electropositivo es para la solución con 10 ppm de inhibidor en flujo turbulento. El comportamiento presentado en la figura indica que las reacciones de oxidación y reducción del proceso de corrosión del acero, se ven afectados por el flujo turbulento. Al añadir flujo turbulento a las condiciones del sistema, los E_{corr} del acero en NaCl 3% (wt) con inhibidor se hacen más electronegativos que el E_{corr} de la muestra expuesta sólo en NaCl 3% (wt) para las condiciones de 500 rpm (Figura 1c) y 1000 rpm (Figura 1d).

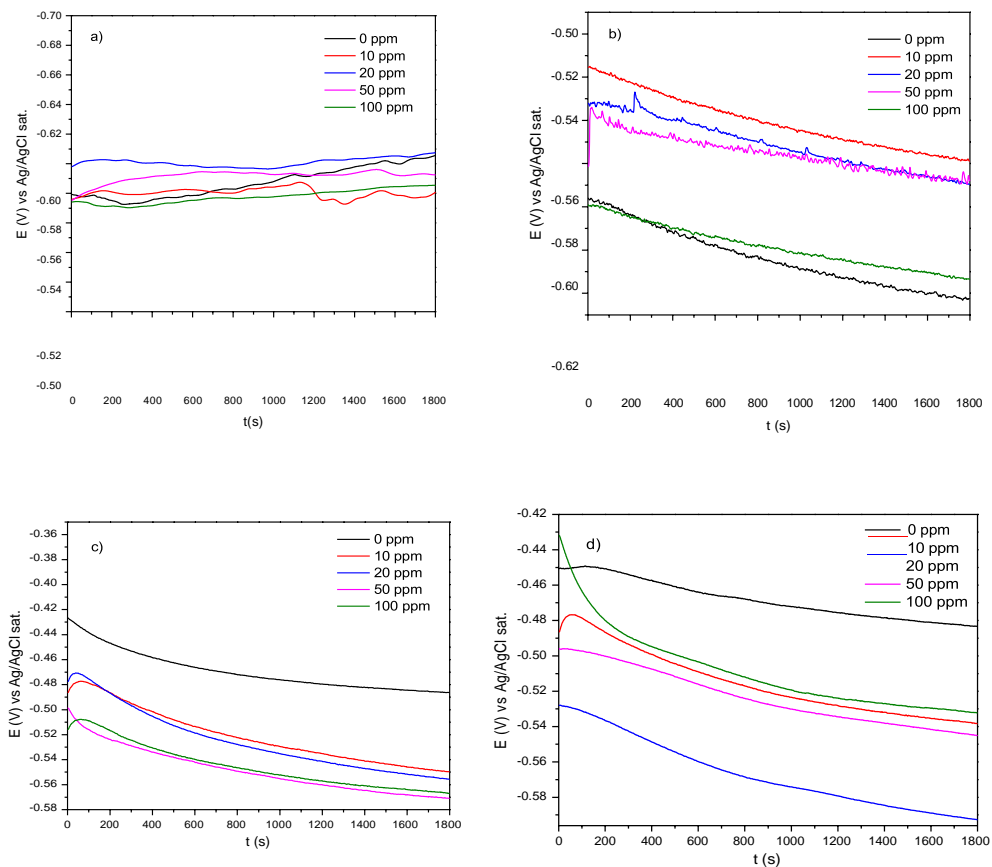


Figura 1. Potencial contra tiempo (OCP) en a) condiciones estáticas, b) 100 rpm, c) 500 rpm y d) 1000 rpm.

3.2 Efecto de la concentración en condiciones estáticas.

Para analizar los diagramas de Nyquist es necesario recurrir a circuitos equivalentes, estos se están conformados de elementos eléctricos tales como resistencias, inductores o capacitancias, los cuales se ajustan a los datos obtenidos. Para realizar lo anterior, se utilizó la herramienta Zsim. El circuito equivalente compatible con el diagrama de Nyquist obtenido en presencia del inhibidor se muestra en la figura 2 para condiciones estáticas en condiciones dinámicas.



Figura 2. Circuitos electricos equivalentes empleados en la simulación de datos experimentales

Los valores de la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se obtuvieron mediante la ecuación 25 [4]:

$$C_{dl} = Y_0^{1/n} \cdot [(1/R_s) + (1/R_{ct})]^{(n-1)/n} \quad (1)$$

donde Y_0 es la constante CPE (Q), n es el exponente de CPE, que se puede utilizar como heterogeneidad o rugosidad de la superficie. R_s es la resistencia de la solución y R_{ct} es la resistencia de transferencia de carga

Por otra parte, la eficiencia de inhibición para diferentes concentraciones del inhibidor se calcula utilizando la siguiente ecuación:

$$EI (\%) = \left(\frac{1/R_{tc\text{blanco}} - 1/R_{tc\text{inh}}}{1/R_{tc\text{blanco}}} \right) \times 100 \quad (2)$$

Para comprender el efecto del inhibidor comercial Trasar Trac 102 en la interfaz metal-solución de NaCl al 3% (wt), las mediciones de EIS se realizaron a temperatura ambiente. Los diagramas de Nyquist se muestran en la figura 3. Como se puede observar el diámetro de los semicírculos es mayor para las muestras con inhibidor que para el blanco (sin inhibidor, figura 3a). En la figura 3b) se puede observar que el valor de Z_{real} aumenta al disminuir la concentración. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 20 ppm con valor aproximado de 1300 ohm cm^2 . La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga [5].

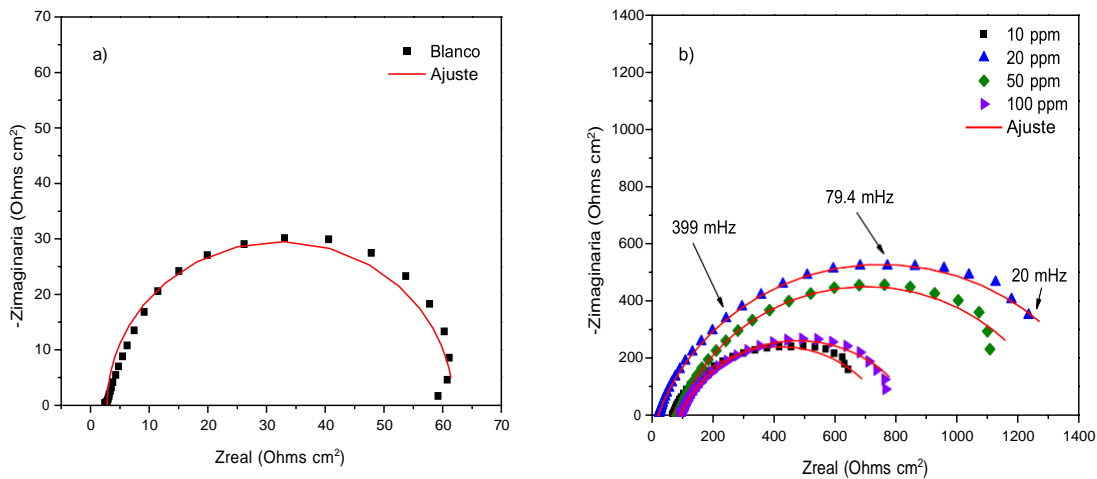


Figura 3. Diagramas de Nyquist para el sistema API 5L X65/ NaCl 3% sin inhibidor (a) y a diferentes valores de concentración del inhibidor (b) en condiciones estáticas.

La tabla I muestra los parámetros electroquímicos del inhibidor en condiciones estáticas. Para el caso de condiciones estáticas se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) disminuye con el incremento de la concentración de inhibidor. Los datos indican que el aumento de la resistencia a la transferencia de carga se asocia con una disminución de la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}). Esta disminución de los valores de C_{dl} es provocada por la adsorción del inhibidor indicando que el área de la superficie expuesta al medio corrosivo disminuye. Por otro lado, una disminución en C_{dl} , que puede resultar de una disminución en la constante dieléctrica local y/o un aumento en el espesor de la doble capa

eléctrica, lo que sugiere que el inhibidor actúa por adsorción en la interfase metal-solución y la formación de una capa protectora en la superficie del electrodo [6].

Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) con inhibidor Trasar Trac102 y sin inhibidor bajo condiciones estáticas

C (ppm)	R _s (Ω cm ²)	n	Cdl (μF / cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	EI (%)
0	26.2	0.9	626.3	67.23	-
10	66.4	0.8	214.3	704.5	90.5
20	19.9	0.8	181.4	1465.0	95.4
50	85.4	0.8	197.0	1233.0	94.5
100	91.3	0.8	236.0	774.3	91.3

3.3 Efecto de la velocidad de rotación

En la figura 4 se puede observar el diagrama de Nyquist sin inhibidor en condiciones hidrodinámicas (100 rpm, 500 rpm y 1000 rpm) del sistema API 5L X65/ NaCl 3% (wt), se puede observar dos constantes de tiempo. Una relacionada con la resistencia de transferencia de carga y la segunda a una resistencia de película (oxidación).

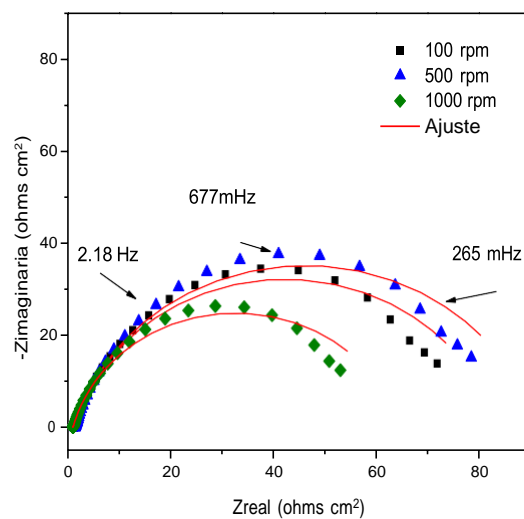


Figura 4. Diagrama de Nyquist del acero API 5L X65 sin inhibidor a diversas velocidades de rotación.

La figura 5 muestra los diagramas de Nyquist, para las mismas velocidades de rotación a diferentes concentraciones de inhibidor para el acero. De igual manera se muestra el semicírculo alargado proponiendo 2 constantes de tiempo utilizando el circuito eléctrico mostrado en la figura 24. A 100 rpm (figura 4a) se observa con un comportamiento en el cual aumenta el diámetro del semicírculo conforme incrementa la concentración del inhibidor. Por otro lado, a 100 ppm del inhibidor presentó el mayor valor del semicírculo de $Z_{real} \sim 350 \Omega \text{ cm}^2$, presentando un comportamiento similar a 50 ppm. Con respecto a la velocidad de rotación de 500 rpm, el comportamiento de los semicírculos corresponde a un incremento en su valor de Z_{real} conforme aumenta la concentración, teniendo el valor máximo de $\sim 190 \Omega \text{ cm}^2$ a la concentración de 100 ppm.

En la figura 5a) y 5b) se puede observar una reducción de los diámetros de los semicírculos conforme aumenta la velocidad de rotación de 100 rpm a 500 rpm, esto puede atribuirse a un proceso de desorción de la película del inhibidor en la pared del metal debido al aumento de la velocidad de rotación en el sistema [8]. Por otra parte, se puede observar que el valor de Z_{real} aumenta al aumentar la concentración del inhibidor de corrosión. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 100 ppm presentando el mayor diámetro del semicírculo para ambas velocidades de rotación con un valor de Z_{real} de $\sim 340 \Omega \text{ cm}^2$ (100 rpm) y $\sim 190 \Omega \text{ cm}^2$ (500 rpm (Figura 5b)). La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga. Así mismo, de acuerdo con la forma del semicírculo, se propusieron dos constantes de tiempo: una relacionada con la resistencia de transferencia de carga y la otra con la etapa inicial de formación de la película inhibidora para ambas velocidades de rotación [8]. Para una velocidad de rotación de 1000 rpm (figura 5c) se puede observar una reducción de los diámetros de los semicírculos, con respecto a 100 rpm y 500 rpm, atribuido al proceso de desorción de la película del inhibidor en la pared del metal debido a que existe una velocidad de rotación aun mayor en el sistema. Se puede observar también que, el valor de Z_{real} aumenta al aumentar la concentración del inhibidor de corrosión. Observándose que se obtuvo el mejor comportamiento del inhibidor a 10 ppm presentando el mayor diámetro del semicírculo para ambas velocidades de rotación con un valor aproximado de Z_{real} de

130 $\Omega \text{ cm}^2$. La forma similar de los semicírculos sugiere que el proceso de inhibición presenta el mismo mecanismo, controlado por la resistencia de transferencia de carga [9].

En la tabla II muestra los parámetros electroquímicos obtenidos para condiciones hidrodinámicas. Se puede observar que la resistencia a la transferencia de carga disminuye cuando se incrementa la velocidad de rotación, esto evidencia que el efecto del flujo turbulento completamente desarrollado tiene mayor contribución sobre la estabilidad de productos que se forman sobre la superficie del metal debido al esfuerzo de corte y a las fuerzas hidrodinámicas [8]. Las mayores eficiencias de inhibición alcanzadas se detectaron a una velocidad de rotación de 100 rpm.

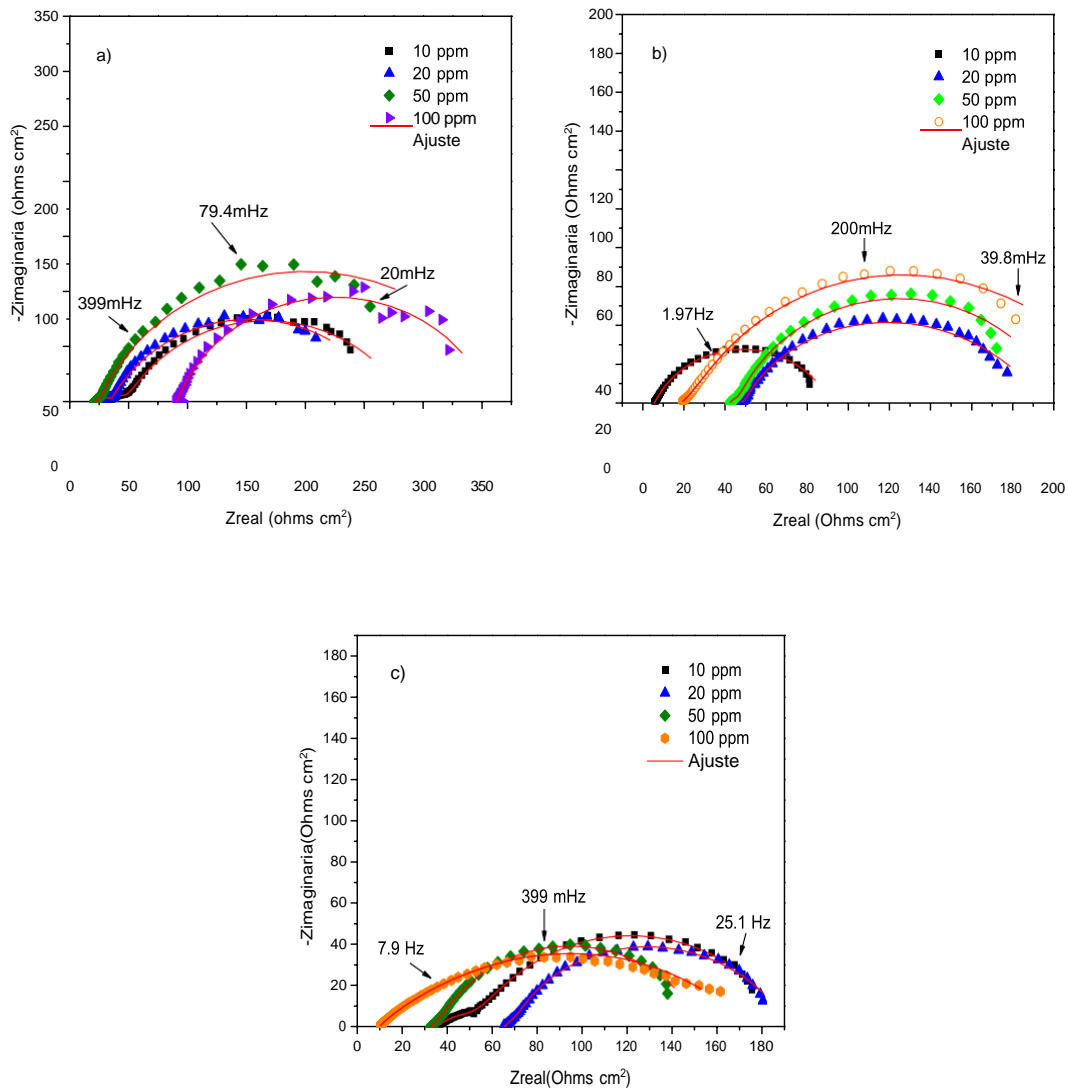


Figura 5. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de inhibidor y velocidades de rotación a)100, b)500 rpm y 1000 rpm.

Tabla II. Parámetros electroquímicos obtenidos de los diagramas de Nyquist para el acero API 5L X65 inmerso en NaCl 3% (wt) con inhibidor Trasar Trac102 y sin inhibidor bajo condiciones dinámicas de 100 rpm

C (ppm)	R _s (Ω cm ²)	n	C _{dl} (μF / cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{mol} (Ω cm ²)	EI (%)
0	0.7576	0.8	4223.9	81.81	0.58	-
10	34.16	0.7	602.2	237.4	14.18	66
20	26.59	0.7	627.9	236.4	8.75	65
50	21.97	0.8	613.8	347.9	6.35	77
100	91.6	0.8	212.4	249.2	109.80	67

4. CONCLUSIONES

Se pudo demostrar que, en condiciones estáticas, Trasar Trac102 mostró la mayor eficiencia de inhibición alcanzando un 95.4% a 20 ppm, por lo que se puede decir que, en estas condiciones, el inhibidor realiza un buen desempeño para la protección del acero API 5L X65 en medio salino. En condiciones hidrodinámicas, el inhibidor mostró una reducción general en su eficiencia sobre el acero; mostrando su mejor comportamiento en 50 ppm a 100 rpm con 77% de eficiencia, lo que atribuyó a una desorción-adsorción de las moléculas orgánicas sobre la superficie metálica.

1981

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores expresan su agradecimiento al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana y al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] S. A. X. Stango, U. Vijayalakshmi, *J. Asian Ceram. Soc.*, 6(1) 20, (2018).
- [2] S. A. Umoren, A. A. Ahmary, Z. M. Gasem y M. M. *Int. J. Biol. Macromol.* **117**, 1017 (2018).
- [3] [Msds Nalco Trasar Trac 102.pdf - Free eBook and User Guide Download \(wepdf.com\)](#). Consultado el día 10 de Julio 2022
- [4] C. Machado, L.X. Alvarez y N. Escarpini *Corros Sci.* **149**, 185 (2019).

- [5] M. Sahin, G. Gece, E. Karei, S. Bilgic, *J. Appl. Electrochem.*, **38**, 809 (2008).
- [6] O. Fatoba, R. Akid. *Procedia Engineering* **74**, 279 (2014).
- [7] C.Machado, L.X. Alvarez y N. Escarpini, *Corros Sci.* **149**,185 (2019).
- [8] M. M. E. Olvera, F. J. Mendoza y J. Genesca, *J. Loss Prev. Process Ind.* **35**, 19 (2015),
- [9] K. Tamalmani y H. Husin, *Appl. Sci.* **10**, 3389 (2020);

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE UN ACERO ASTM A36 CON RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON NANOPARTÍCULAS DE SiO_2

J. A. Ramírez Fernández¹, A. Espinoza Vázquez², J. E. Barradas Hernández², A.
Carmona Hernández², R. Orozco Cruz², R. Galván Martínez^{2*}

¹Centro de Investigación en Micro y Nanotecnología, Universidad Veracruzana, Veracruz, MX.

²Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, MX.

E-mail: a.ramfer05@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó el estudio de un acero estructural ASTM A36, a partir de las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal (R_p), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) y Ruido Electroquímico (EN). Las técnicas fueron aplicadas al sustrato desnudo, recubierto y recubierto con la adición de nanopartículas (NP) de SiO_2 . El recubrimiento aplicado consistió en un epóxico comercial de dos capas. Se utilizó el método Stöber para la síntesis de las NP, y se caracterizaron con Difracción de Rayos X (DRX). Se obtuvo una mejora del recubrimiento en los primeros días de inmersión, de acuerdo con la técnica de EIE, al observar una mayor impedancia comparada con el recubrimiento solo. Por otra parte, a partir de lo obtenido con RE, se obtuvo que el recubrimiento reforzado con NP presentó un mejor desempeño anticorrosivo y se mostró una morfología localizada y mixta.

1983

Palabras Clave: Recubrimiento, acero estructural, nanopartículas.

1. INTRODUCCIÓN

La aplicación de recubrimientos para proteger a los metales estructurales, como el caso del ASTM A36, es uno de los principales métodos de protección contra la corrosión. Estos funcionan al aislar al sustrato del medio que lo rodea, lo cual dificulta el paso de la especie que presenta la reacción de reducción, con lo cual se disminuye la cinética del proceso.

En México existe un importante uso de los metales estructurales inmersos en medio marino, por ejemplo, empresas como PEMEX, cuentan con aproximadamente 275 plataformas inmersas en medio marino, de acuerdo con su reporte del año 2019, las cuales están recubiertas con sistemas de poliuretanos, alquitrán de hulla, cintas termo contraíbles y epóxicos, siendo estos últimos una de las opciones más utilizadas [1].

Los recubrimientos epóxicos han sido utilizados de manera extensa gracias a sus propiedades aislantes al medio, su versatilidad, buena adherencia y su alto desempeño anticorrosivo, aunque aún existen estudios que buscan mejorar las propiedades electroquímicas de estos recubrimientos.

Una de las formas de aumentar el desempeño electroquímico de los recubrimientos epóxicos es adicionarlos con nanopartículas, por ejemplo, de ZnO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ y SiO₂, siendo estas últimas las más estudiadas, mezclando estos compuestos con la matriz epóxica para disminuir las porosidades de la película, y de este modo reduciendo la permeabilidad del medio al sustrato [2].

Por otro lado, a pesar de que la adición de NP de SiO₂ ha sido ampliamente estudiada, es importante mencionar que en pocos estudios se ha reportado la aplicación de un recubrimiento que incluya un primario y acabado, al igual que no se han tomado en consideración algunas características importantes para la aplicación de recubrimientos, como el espesor de película seca y perfil de anclaje del sustrato, además de que pocos trabajos han incluido el uso de la técnica de Ruido Electroquímico.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Síntesis de nanopartículas de SiO₂.*

Se utilizó el método Stöber para la obtención de las nanopartículas (NP) de dióxido de silicio (SiO₂), en donde se puso en agitación 20 ml de etanol absoluto con 3.6 ml de agua destilada y 0.6 ml de hidróxido de amonio. Después de 5 minutos se agregaron 5 ml de ortosilicato de tetraetilo (TEOS), disueltos previamente en 20 ml de etanol. Esta solución se agitó por 24 h y posteriormente se centrifugó lo obtenido 3 veces realizando lavados con etanol, para secar el producto a una temperatura de 90 °C por 3 h [3].

2.2. *Caracterización de nanopartículas por Difracción de Rayos X (DRX).*

La caracterización por DRX se llevó a cabo con un voltaje de 45 kV y una corriente de 40 mA, en un ángulo de difracción de entre 10 y 70 ° y un tamaño de paso de 0.026 °.

2.3. *Preparación de las placas.*

Para Se utilizaron placas de acero ASTM A36, con dimensiones de 7.5 x 7.5 cm, con un área de exposición de 23.75 cm², dando un acabado superficial con un disco laminado grano 60, para obtener un perfil de anclaje de 2.5 mils, medido con cintas réplica de acuerdo con la norma NRF-026-PEMEX [4].

Se aplicó un recubrimiento epóxico comercial por aspersion, el cual consiste en un primario y acabado epóxico, con un espesor de película seca de entre 27 y 29 mils, cumpliendo con la norma NRF-026-PEMEX.

Se agregó un 2 % p/p de NP de SiO₂ al recubrimiento (primario y acabado), dispersándolas previamente en un reductor para epóxicos, lo cual se mezcló posteriormente en la matriz epóxica de manera mecánica para asegurar una distribución homogénea.

2.4. *Caracterización Electroquímica.*

La evaluación electroquímica se llevó a cabo utilizando un potenciostato /galvanostato con un arreglo de 3 electrodos, en donde, para las técnicas de R_p y EIE, se utilizó un electrodo de

referencia (ER) de Ag/AgCl, un electrodo auxiliar de Grafito (EA) y una placa de acero A36 como electrodo de trabajo (ET). En el caso de la técnica de Ruido Electroquímico (RE), se utilizaron dos placas de acero A36 como electrodos de trabajo (ET1 y ET2), un ER de Ag/AgCl. El electrolito utilizado para las evaluaciones electroquímicas fue NaCl al 3.5 % p/p.

Se realizaron mediciones con las técnicas electroquímicas en el periodo de tiempo de 1, 7, 14, 21 y 28 días, a temperatura ambiente y presión del Puerto de Veracruz. Las técnicas electroquímicas utilizadas fueron:

-Resistencia a la Polarización Lineal. La polarización aplicada fue de ± 25 mV vs E_{corr} , con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s, de acuerdo con la norma ASTM G-59-97[5].

-Espectroscopia de Impedancia Electroquímica. Se utilizó una amplitud de voltaje de 10 mV para el metal desnudo y 20 mV para el recubierto, con un rango de frecuencias de 10 KHz a 10 mHz para el acero desnudo y 100 kHz a 10 mHz para el recubierto.

-Ruido Electroquímico. Se realizaron evaluaciones de 1200 segundos, con una frecuencia de medición de 1 Hz (un dato por segundo).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Difracción de Rayos X.

En la Figura 1 uno se muestra el espectro obtenido por DRX para las NP de SiO₂, en donde, de acuerdo con la literatura, se confirma una estructura amorfa, esto atribuido principalmente al pico ancho en el ángulo 2θ de 23 ° [6].

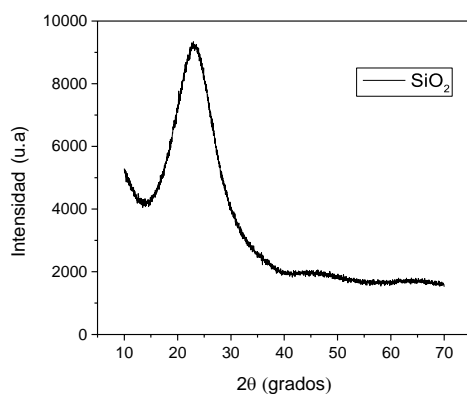


Figura 1. Espectro de Difracción de Rayos X de las nanopartículas de SiO₂.

3.2. Espectroscopia de Impedancia electroquímica.

3.2.1. Acero desnudo.

En la Figura 2a se muestra el Diagrama de Nyquist para el acero desnudo inmerso en NaCl al 3.5 %, en donde, en el día 1 se observa la mayor impedancia, lo cual ocurre debido a que el metal forma productos de corrosión en los primeros instantes de inmersión, suficientes para tener una mayor resistencia que en los días posteriores, además de estar en el proceso de estabilización.

En el día 7, el proceso ya se encuentra en un estado estable, en donde se han formado productos de corrosión más definidos, aunque la acción de los iones cloruro pueden provocar la ruptura de la película de productos de corrosión y precipitar al fondo de la celda electroquímica, dejando parte del sustrato expuesto, quedando al descubierto productos color negro [7].

En la Figura 2b se muestra el diagrama de bode, con un comportamiento capacitivo y una constante de tiempo, por lo cual es posible decir que el proceso está controlado por transferencia de carga.

El proceso de desarrollo y precipitación de productos de corrosión se puede observar hasta finalizar el tiempo de exposición, lo cual provee información de las interfaces que se pueden desarrollar en las partes expuestas del acero recubierto.

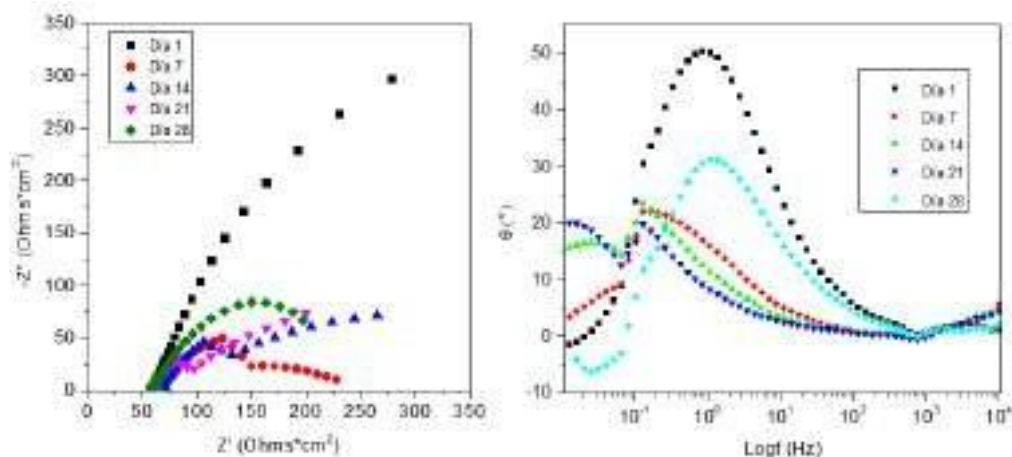


Figura 2. EIE de acero desnudo, a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode.

3.2.2. Acero recubierto.

En la Figura 3a se observa el Diagrama de Nyquist del acero recubierto, en donde se cuenta con dos constantes de tiempo, la correspondiente al recubrimiento y la del sustrato metálico, la cual corresponde a la menor impedancia y no se alcanza a apreciar debido a la alta resistencia del recubrimiento. Por otro lado, también se identifica un proceso de difusión finita, es decir, a través de una película con espesor definido. Es importante mencionar que el día 1 es el de menor impedancia, mientras que el semicírculo incrementa su diámetro conforme avanza el tiempo de exposición, posiblemente por el desarrollo de intercambio electrónico en los poros o zonas en donde el metal tiene contacto con el electrolito. En la Figura 3b se muestra el diagrama de bode de este sistema, en el cual se observa un comportamiento característico para los aceros recubiertos, con un desfase de aproximadamente 100° en altas frecuencias [8].

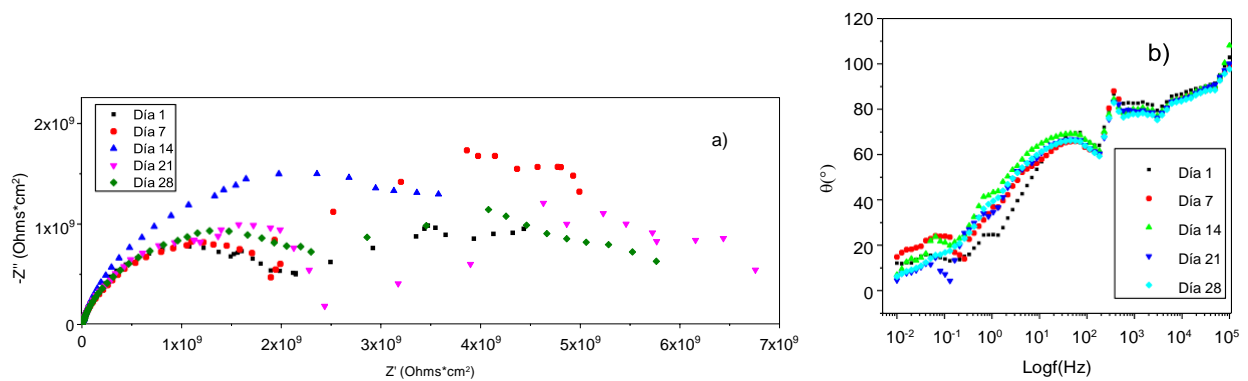


Figura 3. a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode para el acero A36 recubierto.

3.2.3. Acero recubierto con adición de NP de SiO₂.

En la Figura 4a se observa el diagrama de Nyquist para el acero recubierto + NP de SiO₂, destacando el aumento en la impedancia con respecto al recubrimiento solo en el día uno, aunque esta descende en los días posteriores, lo cual se atribuye a una pérdida de adherencia del recubrimiento atribuido principalmente a una posible aglomeración de nanopartículas. Se aprecia un proceso de difusión infinita a bajas frecuencias para el día uno y finita para el resto del tiempo de exposición.

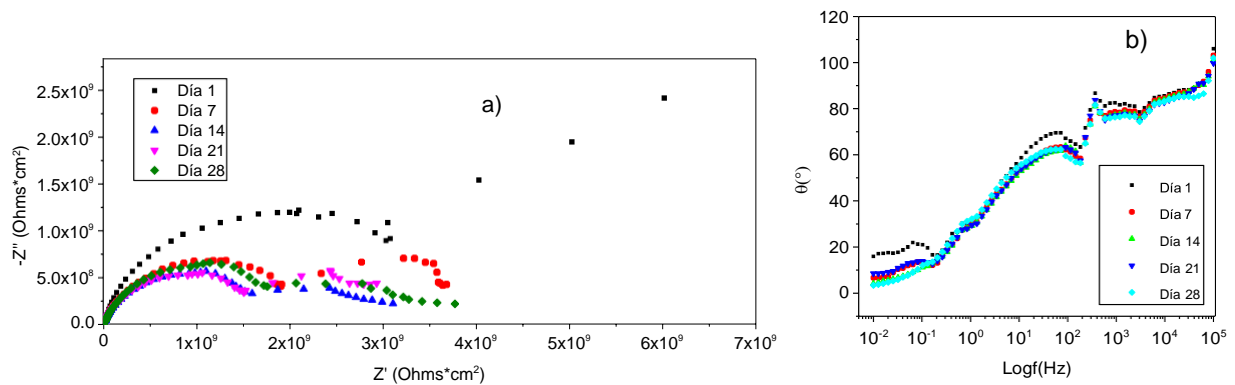


Figura 4. a) Diagrama de Nyquist y b) diagrama de Bode del acero recubierto con adición de NP de SiO₂.

En la Figura 4b se observa el comportamiento característico de los sustratos metálicos recubiertos, con un ángulo de desfasamiento mayor a 100°, lo cual corresponde al capacitor equivalente del recubrimiento epóxico, con al menos 3 constantes de tiempo que se pueden atribuir al a los poros de la primera y segunda capa del recubrimiento, y a la doble capa electroquímica en bajas frecuencias [9,10].

3.3. Ruido Electroquímico.

En la Figura 5 se presentan el análisis de transientes de E y I con respecto al tiempo de inmersión del acero A36 en la salmuera. Es importante mencionar que con la finalidad de analizar mejor los transientes del RE, se utilizaron solo los tiempos de exposición correspondientes al día 1(inicio de la experimentación) y 28.

Las mediciones de Ruido Electroquímico para el acero desnudo se muestran en la Figura 5a, en donde se observa la ausencia de transientes en potencial y corriente al inicio de la experimentación, destacando la disminución del potencial debido al proceso de estabilización, comportamiento que cambia con respecto al tiempo, como en la Figura 5b, en donde se presentan transientes en el RE del potencial. la amplitud de los transientes incrementa en potencial (E), pasando por un periodo de mayor estabilidad para el día 28 en donde se han desarrollado con mayor celeridad los procesos de intercambios de carga o activacionales, los cuales al precipitar se registra un incremento en las transientes.

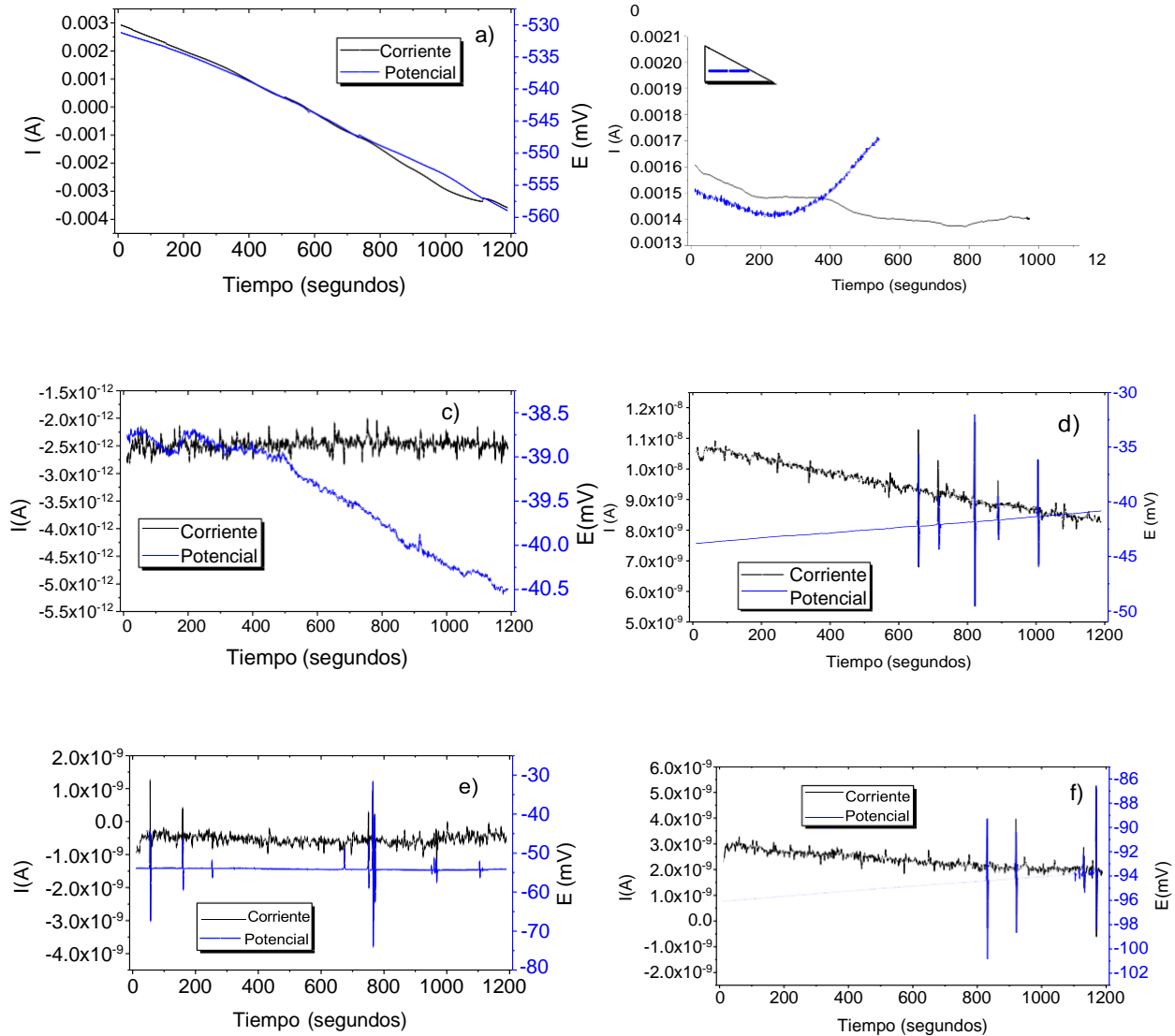


Figura 5. Transientes de RE de E y I en donde a) y b) corresponden al día 1 y 28 del acero desnudo, c) y d) del acero recubierto y e) y f) del acero con recubrimiento adicionado con SiO₂ inmerso en NaCl al 3.5 %.

En la Figura 5c se muestra la medición de RE del acero recubierto, en donde se destaca la presencia de transientes desde el inicio de la experimentación tanto para I, como para E. En el caso de la Figura 5d, a los 28 días es posible observar que los transientes de potencial aumentan en amplitud, formando el típico transiente de un proceso localizado.

Finalmente, en la Figura 5e se muestra la evolución del potencial y corriente por RE del acero recubierto adicionado con NP de SiO₂, en donde se observan transientes en la I y E, con una mayor frecuencia y amplitud en el día 1 en la parte e), lo cual puede indicar un proceso de

corrosión localizada. Mientras que en la Figura 5f, en el día 28, se observan transientes con menos frecuencia en E.

6.1.1 V_{corr} e Índice de Localización.

Los valores de Velocidad de Corrosión (V_{corr}) e índice de Localización (IL) fueron calculados a partir de las mediciones de Ruido electroquímico y se muestran en la Figura 6. En la Figura 6a, se observa que la adición de NP de SiO_2 tiene un efecto inhibitorio en la cinética del proceso en los días 1, 21 y 28. Por otro lado, en la Figura 6b se observa que para el acero desnudose presenta un proceso localizado a mixto, el acero recubierto se mantiene en una morfología mixta, mientras que el acero recubierto + NP de SiO_2 comienza como un proceso localizado que pasa a mixto conforme avanza el tiempo de inmersión, esto de acuerdo a los valores de referenciamostrados en la tabla 1 [11-12].

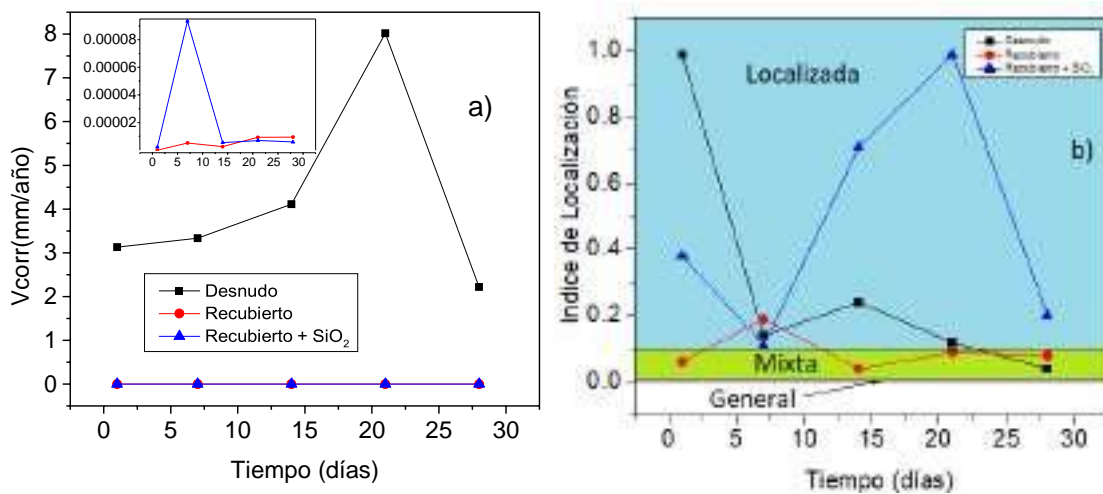


Figura 6. Velocidad de Corrosión (obtenida por R_n) e IL del acero A36 en función del tiempo.

Tabla I. Morfología de corrosión de acuerdo con el Índice de Localización.

Tipo de Corrosión	Índice de Localización
Localizado	De 0.1 a 1
Mixto	De 0.01 a 0.1
Uniforme	De 0.001 a 0.1

3.4. V_{corr} (R_p) y evolución del pH.

En la Figura 7a se presentan los resultados de la V_{corr} (obtenida mediante R_p) con respecto al tiempo y se correlaciona con las mediciones de pH. En esta Figura se puede observar que el acero con recubrimiento y nanopartículas muestra una V_{corr} mayor que el recubrimiento solo, esto, a partir del día 7, lo cual concuerda con las mediciones de impedancia.

En la Figura 7b se observa el seguimiento del pH durante el tiempo de exposición, en donde se observan valores alcalinos en los primeros días de inmersión por la liberación de iones OH^- debido a reacción de reducción del oxígeno, mismos que fueron consumidos por los iones metálicos para formar productos de corrosión, además de desarrollar compuestos que provocan liberación de iones H^+ , lo cual se traduce en una disminución en los valores de pH [7].

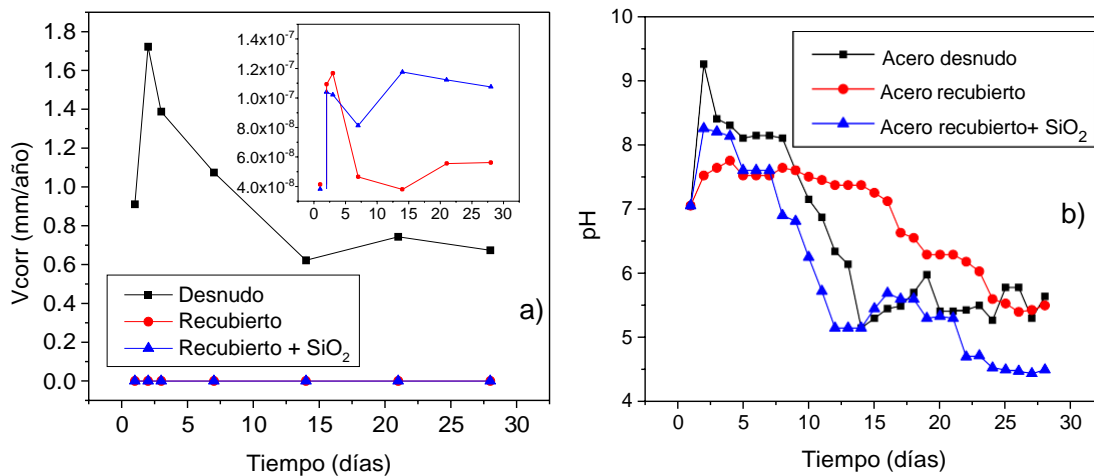


Figura 7. a) V_{corr} a partir de R_p y b) seguimiento del pH.

4. CONCLUSIONES

A partir de la aplicación de técnicas electroquímicas a un sustrato metálico desnudo, recubierto y recubierto con la adición de nanopartículas, se determinó un incremento en la impedancia del acero recubierto con adición de nanopartículas para el día 1, mostrando un comportamiento capacitivo en el acero desnudo, mientras que, en las correspondientes películas aplicada, un proceso de difusión.

Los resultados de Ruido Electroquímico muestran una morfología localizada y mixta para los tres sistemas dependiendo del intervalo de tiempo de la medición, teniendo cambios en el

Índice de Localización conforme se desarrollan productos de corrosión, para el caso del acero desnudo, mientras el recubrimiento pierde propiedades protectoras por el ambiente agresivo. Por otro lado, la V_{corr} obtenida con RE muestra que el recubrimiento adicionado con SiO_2 cuenta con un mejor desempeño electroquímico a partir del día 21.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT, al centro MICRONA y al Instituto de Ingeniería por el apoyo financiero y técnico otorgado al estudiante J. A. Ramírez-Fernández para el desarrollo del presente trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Informe Anual 2019 PEMEX.
- [2] X. Shi, T. A. Nguyen, Z. Suo, Y. Liu, R. Avci, *Surface and Coatings Technology*, 10, 204, (2014).
- [3] I.A. Ibrahim, A.A.F. Zikry, M.A. Sharaf. *Journal of American. Science*, 6, 985, (2010).
- [4] NRF-026 PEMEX-2001 *Protección con Recubrimientos Anticorrosivos para Tuberías Enterradas y/o Sumergidas*, (2001).
- [5] ASTM G59 – 97 *Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*, (2020).
- [6] U. Kalapathy, A. Proctor, J. Shultz, *Bioresource technology*, 85, 285, (2002).
- [7] H. Moller, E. Boshoff, *The journal of The South African Institute of Mining and Metalurgy*, 587, (2006).
- [8] A.L. Morales, D. Cartagena, J.L. Rendon, A. Valencia, *Physica Status Solidi*, 220, 351, (2007).
- [9] J.M. Sanchez-Amaya, R.M. Osuna, M. Bethencourt, F.J. Botana, *Progress in Organic Coatings*, 60, 248, (2004).
- [11] R. Cottis, M.A. Al-Awadhi, H. Al-Mazeedi, S. Turgoose, *Electrochimica Acta*, 46, 3665, (2001).
- [12] F. Mansfeld, Z. Sun, *Corrosion*, 55. 915, (1999).

EVALUACIÓN DE UN SURFACTANTE GEMINI NO IÓNICO COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN DULCE DEL ACERO X100 EN SOLUCIÓN SALMUERA DULCE

R. A. Sánchez Garrido¹, A. Espinoza Vázquez¹, C. Campechano Lira², E. Vázquez Vélez³, R. Orozco Cruz¹, R. Galván Martínez¹, A. Carmona Hernández^{1*}

¹ Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

² Centro MICRONA, Universidad Veracruzana, Veracruz, México

³ Instituto de Ciencias Físicas, UNAM Cuernavaca, Morelos, México.

E-mail: zs21023451@estudiantes.uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se analizó la evaluación de un surfactante gemini no iónico derivado del aceite de palma de nombre bis(2-((2-palmitoamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato como inhibidor ecológico de la corrosión del acero X100 inmerso en la solución de NaCl a 3.5% saturada con dióxido de carbono (CO₂). Las pruebas electroquímicas realizadas de Curvas de Polarización (CP) y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIE) demostraron que la eficiencia del inhibidor incrementó acorde al aumento en la concentración del inhibidor. Así mismo, los resultados de EIE mostraron que el desempeño del inhibidor se incrementó conforme transcurrió el tiempo de exposición.

1994

Palabras Clave: inhibidor, surfactante gemini, corrosión dulce, X100.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión en el campo petrolífero se manifiesta de varias formas, entre las formas más frecuentes se encuentra la corrosión por CO₂ (corrosión dulce) y por H₂S (corrosión amarga) en los fluidos producidos y la corrosión por oxígeno en los sistemas de inyección de agua son por mucho las formas más frecuentes de ataque en la producción de petróleo y gas. Las fallas de corrosión por CO₂, abarcan un 25% de todos los incidentes de seguridad. La industria petrolera emplea aceros de baja aleación, los cuales son capaces de cumplir los requisitos estructurales, mecánicos, fabricación y costos. Dentro de estos, el acero API X100 es un acero de nueva generación con una composición específica y tratamiento térmico no convencional que lo hace confiable para aplicaciones a alta presión para el transporte de hidrocarburos [1]. Uno de los métodos más eficaces para prevenir la corrosión es mediante el uso de inhibidores de corrosión. Chauhan et al.[2] realizó una extensa revisión de los inhibidores verdes usados para la prevención de la corrosión por CO₂, siendo parte de estos los surfactantes gemini.

Hay muchas formas de reducir la corrosión, especialmente la corrosión por CO₂, pero algunos métodos son más efectivos que otros cuando se considera el costo de la mano de obra, el costo de la mitigación y el retorno general de la inversión. Los inhibidores se usan ampliamente para mitigar la corrosión en la industria del petróleo y el gas debido a su costo relativamente bajo y su efectividad para reducir la corrosión.[3] El problema de la corrosión dulce surge del hecho de que el CO₂ es soluble en el agua que sale a la superficie con el fluido de producción y da como resultado la formación de ácido carbónico (H₂CO₃) que, aunque es un ácido débil, sigue siendo extremadamente corrosivo para el acero al carbón. La literatura identifica al carbonato de hierro (FeCO₃) como el principal producto de corrosión formado en el acero al carbono bajo ambientes corrosivos de CO₂. [4] Además, el éxito en la aplicación de los inhibidores depende de parámetros como la temperatura (que en materiales ferrosos, es óptimo a valores por debajo de 121° a 149°C) [5], el pH, la composición de los medios corrosivos, entre otros, evitando el uso excesivo de productos químicos o una aplicación insuficiente. [6] Los inhibidores tienen gran aceptación en industrias debido a sus propiedades corrosivas además que, a diferencia de otros procesos para combatir la corrosión, se aplica en pequeñas cantidades [7]. Sin embargo, el generar inhibidores cada vez más resistentes se deja de lado el daño que puede causarle al medio ambiente, por lo que

actualmente se busca la generación de inhibidores orgánicos a base de productos naturales que sean eficientes contra el proceso de la corrosión y al mismo tiempo sean amigables con el ambiente [8]. En el presente trabajo se evaluó el efecto de inhibición del un surfactante gemini en la corrosión dulce de un acero X100.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico.

En las evaluaciones electroquímicas se utilizó un medio electrolítico de cloruro de sodio (NaCl) al 3.5 %, a dicha solución se le añadió CO₂ gas durante 60 minutos, posteriormente se añadió la muestra y se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) hasta su estabilización estabilizó el potencial durante 30 minutos, después se añadió el inhibidor a la solución a concentraciones de 25ppm, 50ppm y 100ppm. Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional fabricada de vidrio con una capacidad de 250ml, el electrodo de trabajo fue un cupón de acero X100 con un área de exposición de 1 cm², electrodo de referencia fue un electrodo de Ag/AgCl saturado y como electrodo auxiliar se utilizó grafito. Es importante mencionar que la síntesis del inhibidor se describe a detalle en Carmona-Hernández et al. [9] Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica y a temperatura ambiente.

2.1.2. Técnicas electroquímicas.

Las técnicas electroquímicas se realizaron en un potenciostato/galvanostato. Se emplearon las técnicas de Curvas de Polarización (CP) con una velocidad de barrido 0.001 V/s, y una polarización de ± 0.500 V vs E_{corr} . Además, se realizó la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE) con una amplitud de voltaje de 0.010 V, y un barrido en frecuencia de 10000 – 0.01 Hz, se tomaron 10 puntos por década de frecuencia. Las mediciones de EIE se realizaron en diferentes tiempos de exposición: 0, 6, 12 y 24 h, mientras que en las CP, la medición se realizó a las 24h de exposición.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de polarización (CP)

En la figura 1 se presentan las curvas de polarización del acero X100 inmerso en la solución de NaCl a 3.5% saturada con CO₂ a distintas concentraciones del inhibidor. En comparación con el blanco, el E_{corr} se desplazó unos cuantos mV en sentido anódico en presencia del inhibidor en 25ppm con respecto al blanco. Asimismo, las densidades de corriente anódicas disminuyeron hasta un orden de magnitud, mientras las densidades de corriente catódicas disminuyeron únicamente a potenciales más negativos (<-850 mV vs Ag/AgCl). Lo anterior sugiere que el surfactante actúa como un inhibidor tipo mixto con un mayor efecto en el proceso anódico [10].

En la tabla I se muestran los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las CP, usando el método de extrapolación de Tafel. Tal como se muestra en la tabla I, la adición del inhibidor no tuvo un efecto significativo en el valor de las pendientes *ba* y un aumento en las pendientes *bc* lo cual sugiere que el inhibidor se adsorbió sobre la superficie metálica protegiéndola por principalmente cobertura sin modificar significativamente el mecanismo de las reacciones electroquímicas [11]. En el caso de los valores de la densidad de corriente de corrosión (*i*_{corr}), estos disminuyeron conforme se incrementó la concentración del inhibidor, por consecuencia, la eficiencia del inhibidor (*η*) obtenida a partir de los valores de *i*_{corr} con la ecuación (1), mejoró con respecto al aumento de la concentración, con excepción de la concentración de 25 ppm.

$$\eta(\%) = \left(\frac{i_{corr(0)} - i_{corr}^*}{i_{corr(0)}} \right) \times 100 \quad (1)$$

Donde *i*_{corr}(0) y *i*_{corr}* son las densidades de corriente de corrosión en ausencia y presencia del inhibidor, respectivamente.

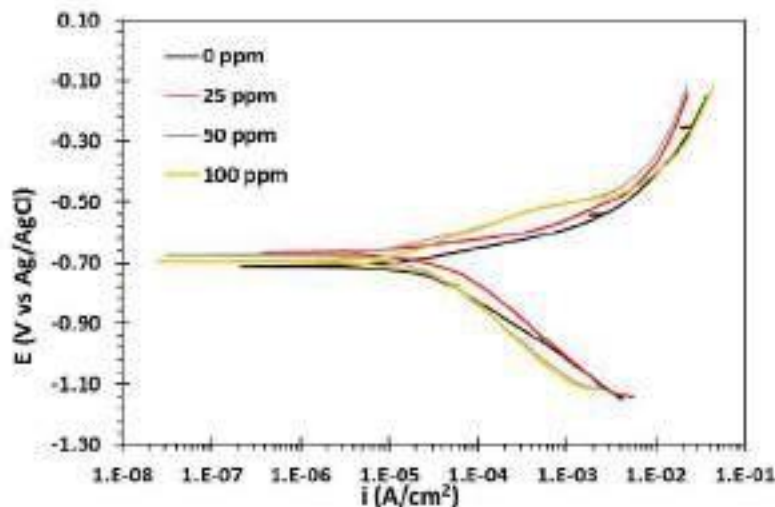


Figura 1. CPs del acero X100 en la solución de NaCl a 3.5% a diferentes concentraciones del surfactante gemini no iónico.

Tabla I. Parámetros electroquímicos obtenidos a partir de las CPs del acero X100 a diferentes concentraciones del surfactante gemini no iónico.

C_{inh} (ppm)	E_{corr} (mV)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)	η (%)
0	-708	68.82	-188.55	2.63E-02	---
25	-667.4	84.73	-238.1	3.10E-02	-17.96
50	-674.9	40.28	-245.2	1.60E-02	39.12
100	-701.85	70.586	-187.77	8.37E-03	68.16

3.2 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE)

En el análisis de los resultados de EIE, en la Figura 2 se presentan los diagramas de Nyquist de los sistemas sin inhibidor (blanco) y con 25ppm, 50ppm y 100ppm del inhibidor. En 0 ppm (Figura 2a), en todos los tiempos de inmersión se presentó un bucle capacitivo atribuido al proceso de transferencia de carga (una constante de tiempo) junto con un rizo inductivo a bajas frecuencias, el cual puede estar asociado a procesos de adsorción del H atómico generado durante el proceso catódico [12]. Además, el diámetro del semicírculo, el cual esta relacionado con la resistencia a la transferencia de carga, fue muy similar en todos los tiempos de exposición. En las concentraciones de 25 y 50 ppm (Figura 2b y 2c) en los tiempos 0, 6 y 12 h se presentó, además del bucle capacitivo,

un comportamiento que no fue definido a bajas frecuencias por el intervalo frecuencias empleado, pudiéndose atribuir ya sea al comienzo de una segunda constante de tiempo o bien a un proceso de difusión semi-infinita; mientras que a las 24h, se observó aparentemente un semicírculo capacitivo, es decir, una sola constante de tiempo atribuida al proceso de corrosión. Por último, a 100 ppm (Figura 2d), al inicio se presentaron dos bucles capacitivos, mientras que en los demás tiempos de exposición, se observó aparentemente un bucle capacitivo. En presencia del inhibidor, la resistencia a la transferencia de carga aumentó conforme transcurrió el tiempo de exposición. Indicativo de que un mayor número de moléculas del inhibidor fueron absorbidas durante el tiempo de exposición.

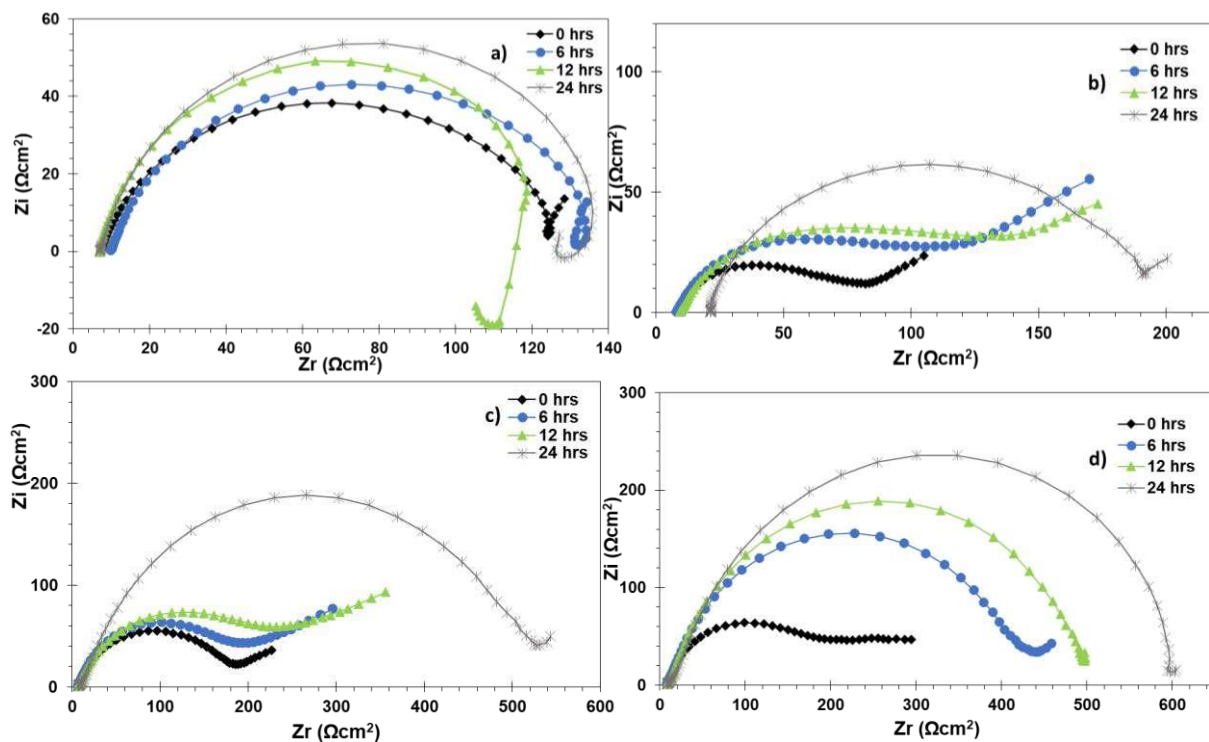


Figura 2. Espectros de EIE del acero X100 en la solución de NaCl a 3.5% a diferentes concentraciones del surfactante gemini no iónico. Diagrama de Nyquist a) 0ppm, b) 25ppm, c) 50ppm, d) 100ppm.

Con el fin de observar el efecto del inhibidor a diferentes concentraciones en el proceso de corrosión del acero en el medio dulce, en la figura 3 se muestran los espectros de EIE a las concentraciones de 0, 25, 50 y 100 ppm del inhibidor. En el Diagrama de Nyquist (figura 3a) se puede observar que el diámetro del semicírculo aumentó con respecto al incrementó la concentración del inhibidor, indicativo de que la absorción de las moléculas del inhibidor se vio favorecida por una mayor adición del inhibidor, formando una película protectora sobre la superficie del metal. Por otra parte, en el diagrama de Bode del ángulo de fase (figura 3b) se puede corroborar la existencia de una sola constante de tiempo asociada al proceso de corrosión en ausencia del inhibidor, mientras que en presencia del inhibidor, a altas frecuencias apareció una segunda constante de tiempo a altas frecuencias atribuida a la formación de la película del inhibidor.

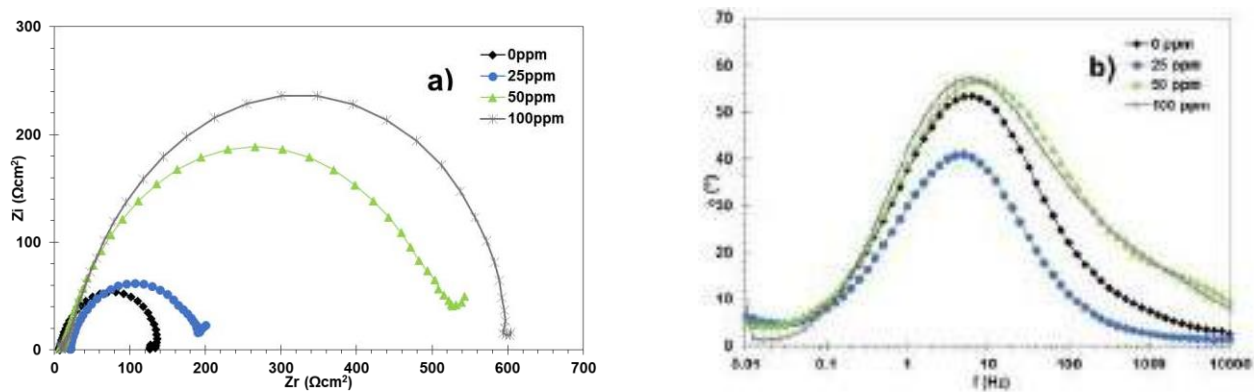


Figura 3. Espectros de EIE del acero X100 en la solución de NaCl a 3.5% T24 a diferentes concentraciones del surfactante gemini no iónico. a) Diagrama de Nyquist, b) Diagrama de Bode ángulo de fase (ϕ)

Los datos de los espectros de EIE de la Figura 3 se ajustaron mediante circuitos eléctricos equivalentes (CEE), los cuales se muestran en la figura 4. El CEE de la figura 4a se empleo para el sistema sin inhibidor y el CEE de la figura 4b para la solución en presencia del inhibidor, donde R_s representa la resistencia de electrolito, R_{ct} la resistencia a la transferencia de carga, Q_{dl} es la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica. Por ultimo, R_f y Q_f son la resistencia y la capacitancia no ideal de la película del inhibidor.

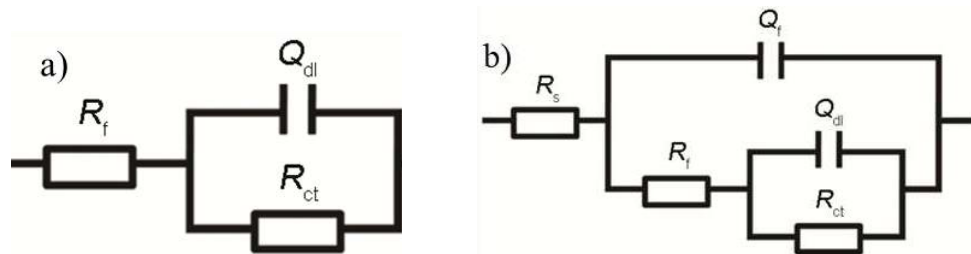


Figura 4. CEE utilizados para el ajuste de los datos de EIE: a) en ausencia y b) presencia del inhibidor

En la tabla II se muestran los valores de los parámetros de los circuitos obtenidos a partir del ajuste. A partir de la tabla, se puede observar el aumento del valor de la R_{tc} conforme se incremento la concentración del inhibidor. Por otra parte, el valor de Q_{dl} disminuyó hasta un orden de magnitud, consecuencia de la adsorción de las moléculas del inhibidor, las cuales disminuyen la constante dieléctrica local o aumentan el espesor de la doble capa electroquímica al sustituir a las moléculas de agua previamente adsorbidas en la interfase [13].

Tabla II. Parámetros electroquímicos derivados del ajuste de los datos de EIS con los CEE de la figura 4 del acero X100 en la solución salmuera saturada con CO_2 a diferentes concentraciones del inhibidor.

C_{inh} (ppm)	R_s (Ωcm^2)	R_f (Ωcm^2)	Q_f ($S^n/\Omega cm^2$)	n	R_{tc} (Ωcm^2)	Q_{dl} ($S^n/\Omega cm^2$)	n	η (%)
0	7.05			7.05	120.96	1.16E-03	0.84	
25	20.6	1.42	1.28E-03	0.66	179.83	2.77E-04	0.99	32.74
50	6.37	8.23	1.7E-04	0.77	524.13	4.02E-04	0.8	76.92
100	8.37	16.48	1.75E-04	0.79	596.64	3.04E-04	0.84	79.73

4. CONCLUSIONES

A partir del presente trabajo de investigación, en el que se evaluó un surfactante gemini como inhibidor de la corrosión de un acero API X100 en una solución saturada de CO_2 , se pueden enlistar las siguientes conclusiones:

- Los resultados de las CP indicaron que el inhibidor actuó como un inhibidor tipo mixto.
- Los resultados de las mediciones de EIE revelaron que el inhibidor alcanzó una eficiencia de inhibición cercana al 80% con una concentración de 100 ppm después de

24h de exposición, la cual pudo haber mejorado aún más, si se hubiese realizado un periodo de exposición más prolongado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su agradecimiento al CONACyT, a la Sociedad Mexicana de Electroquímica, a la unidad anticorrosión del Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana y al Instituto de Ciencias Físicas, UNAM Cuernavaca.

6. REFERENCIAS

- [1] F. F. Eliyan, E. S. Mahdi, & A. Alfantazi, *Corros. Sci.*, 58, 181-191. (2012).
- [2] D. S. Chauhan, M. A. Quraishi, & A. Qurashi, *J. Mol. Liq*, 326, 115-117, (2021).
- [3] M. Harris, *Effects of Corrosion Inhibitor on the Corrosion Behavior of Low Carbon Steel in CO2 Environment*, pp 5, Honors Research Project University of Akron (2017).
- [4] Fazal, B. R., Becker, T., Kinsella, B., & Lepkova, K. (2022). *NPJ Mater. Degrad.* 6, 1 (2022).
- [5] M. Finšgar, J. Jackson, *Corros. Sci.*, 86, 17-41 (2014).
- [6] E. Hart, *Corrosion Inhibitors: Principles, Mechanisms and Applications*, Nova Science Publishers, Inc., p. viii, (2017).
- [7] M. Znini, *Arab. J. medicinal & aromat plants*, 3, 106, (2019).
- [8] M. Shahid, *Adv. Nat. Sci.: Nanosci. Nanotechnol.*, 2, 2,(2017).
- [9] A. Carmona-Hernández, E. Vázquez-Vélez, J. Uruchurtu-Chavarin, J. G. Gonzalez-Rodriguez, & L. Martinez-Gómez, *Green Chem Lett Rev.*, 12(1), 89-99, (2019).
- [10] N. Soltani, N. Tavakkoli, M. K. Kashani, A. E. E. O. Mosavizadeh, E. E. Oguzie y M. R. Jalali, *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 20, n° 5, pp. 3217-3227, (2014).
- [11] M. Mehdipour, B. Ramezanzadeh y S. Y. Arman, *J. Ind. Eng. Chem.*, 21, 318 (2015).
- [12] Wang, X. Z., Liu, Z. Y., Ge, X., Zhan, X. L., Du, C. W., & Li, X. G. *Corrosion*, 70(9), 872-879, (2014).
- [13] Singh, A., Ebenso, E. E., & Quraishi, M. A.. *Int. J. Electrochem. Sci*, 7, 4766-4779, (2012).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE HIDROTALCITA Mg/Al CON CAFEÍNA EN LA PROTECCIÓN DE UNA ALEACIÓN AZ31

Y. Acosta Gordillo¹, A. Espinoza Vázquez^{2*}, F. J. Rodríguez Gómez¹, J. F. Flores Alvarez¹

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México

E-mail Responsable de la investigación: araespinoza@uv.mx

RESUMEN

El presente trabajo es una evaluación electroquímica de hidrotalcita Mg/Al impregnada con cafeína para la protección de la aleación AZ31, donde se evaluaron diferentes concentraciones del inhibidor para determinar el mejor resultado con el fin de ser aplicado como un recubrimiento en usos ortopédicos. Se determinó la eficiencia del recubrimiento de hidrotalcita en función de la concentración utilizando la espectroscopia de impedancia electroquímica y se demostró que la HT MgAl con 5 ppm de cafeína impregnada alcanzó un 99% de eficiencia de inhibición.

2003

Palabras Clave: hidrotalcita, inhibidor, solución de Hank's, corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de corrosión se define como la degradación que sufre un material, comúnmente metálico, debido a las interacciones químicas o electroquímicas con el medio. [1]

El Mg y sus aleaciones ofrecen una serie de ventajas sobre muchos de los materiales de implante actuales, como su baja densidad, su alta capacidad de amortiguación, su facilidad de mecanización, su módulo elástico cercano al del hueso, su biocompatibilidad y su osteogenicidad. Sin embargo, lo que realmente separa al Mg de los implantes metálicos actuales es su capacidad de biodegradación in vitro. Esto crea la posibilidad de que un implante dure tanto como su función prevista, sin necesidad de una recuperación quirúrgica. En las aplicaciones ortopédicas, los implantes existentes están dominados por diseños de carga basados en metales permanentes, como el acero inoxidable y el titanio. Con el Mg, las ventajas de un diseño de implante temporal y biodegradable son el ahorro para el paciente, para el proveedor, el tiempo y cualquier posible complicación asociada al retiro o revisión del implante. La aleación AZ31 tienen un contenido de aluminio (3%-12%), manganeso (0.1%-0.4%), zinc (0.5%-3%).[2] Para proteger estas aleaciones se hace el uso de inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son sustancias o mezclas en bajas concentraciones que al contacto con un ambiente agresivo inhibe, previene o minimiza la corrosión incluida la protección temporal durante el almacenamiento o el transporte, así como la protección localizada necesaria. La protección contra la corrosión se logra mediante la adherencia de una solución en la superficie y así ralentizar una o más reacciones electroquímicas. La cafeína (Figura 1) es empleada como inhibidores, en ocasiones, actúan como inhibidores catódicos, anódicos o juntos, sin embargo, actúan a través de un proceso de adsorción superficial, denominado formador de película. Los de origen natural son compuestos que muestran una buena eficiencia de inhibición y un bajo riesgo ambiental. Estos inhibidores forman una película hidrófoba protectora adsorbiendo moléculas en la superficie del metal, lo que proporciona una barrera para la disolución del metal en el electrolito. Deben ser solubles o dispersables en el medio que rodea al metal.[3, 4]

Finalmente, el uso de recubrimientos tipo hidrotalcitas se fundamenta en la brucita [Mg(OH)₂] que posee una geometría laminar de alta simetría, donde el catión Mg²⁺ está situado en el centro de un octaedro y coordinado a seis grupos OH. En este compuesto los octaedros comparten

los lados formando láminas planas e infinitas que se apilan unas sobre otras y que se mantienen unidas a través de interacciones de tipo puente de hidrógeno. Sin embargo, debido a que los aniones no ocupan todo el espacio entre las láminas, quedan espacios libres en los que se depositan moléculas de agua. [5]

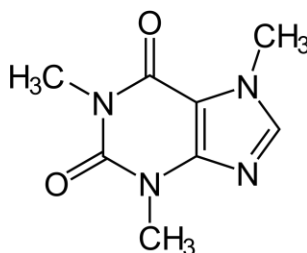


Figura 1. Estructura química de la cafeína

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional de tres electrodos: donde el electrodo de trabajo fue la aleación AZ31, como electrodo auxiliar se utilizó una barra de grafito y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Calomel saturado. Las soluciones de trabajo: solución de Hank's como electrolito, como inhibidor cafeína y la hidrotalcita Mg/Al como recubrimiento fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. La temperatura de trabajo se controló a 37 °C por medio de una parrilla eléctrica.

2005

2.1.2. Preparación de Electrodos con diferentes concentraciones de Cafeína e Hidrotalcita

Primero se tomaron 5 ml del gel de HT Mg/Al obtenido y se puso en agitación con las diferentes cantidades de cafeína (5ppm, 10ppm, 20ppm y 100ppm) por 2 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se preparó la pieza de la aleación AZ31, el cual se le sumergió en el gel

de la cafeína con la Hidrotalcita Mg/Al durante 1 minuto se prosigue a un secado para evaporar parte del agua y formar la capa de recubrimiento (esto se hacía por triplicado).

2.1.3 Evaluación electroquímica

El montaje del equipo consiste en colocar un soporte universal, una parrilla eléctrica, posteriormente se colocaba un vaso de precipitado de 100 mL al cual se agregaron 40 mL de la solución de Hank's como medio corrosivo a una temperatura de trabajo $36^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$.

Para la obtención de la respuesta electroquímica se utilizó un potenciostato Gill AC, los experimentos que se realizaron son: Potencial vs tiempo (OCP) [durante 1800 segundos con una lectura por segundo] para llegar al estado estacionario; Espectroscopia de Impedancia Electroquímica [con una amplitud de ± 10 mV e intervalos de frecuencia de 10^{-2} a 10^4 Hz]. Todas las pruebas se realizaron por triplicado.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 3 presenta los graficos de Nyquist obtenidos del ensayo de impedancia para las condiciones estudiadas de la aleación AZ31: metal desnudo (“blanco”) y tratado con inhibidor del tipo orgánico (cafeína). En la figura 3a se observa el comportamiento de la aleación AZ31 utilizada como testigo o blanco, donde se pueden distinguir dos constantes de tiempo, el comportamiento de alta frecuencia esta asociado con la penetración de electrolito, incluida la adsorción y penetración del electrolito en los poros [6], por lo tanto, a altas frecuencias se pueden determinar propiedades de los productos de corrosión y las modificaciones superficiales que se encuentren sobre el electrodo. Mientras que la segunda constante de tiempo esta asociada a una respuesta capacitiva da información sobre el proceso de corrosión sobre el electrodo que se produce cuando el electrolito interactúa con el metal a traves de lo que se forme en el óxido.

La figura 13b presenta el efecto del inhibidor de cafeína sobre la aleación AZ31 mostrando dos constantes de tiempo en todo el barrido de concentraciones, que incrementa a medida que se aumenta la concentración siendo 5 ppm la que a simple vista da un comportamiento

favorable en el efecto de prevenir el proceso de corrosión en la aleación con ello a mayor concentración mayor eficiencia de protección.

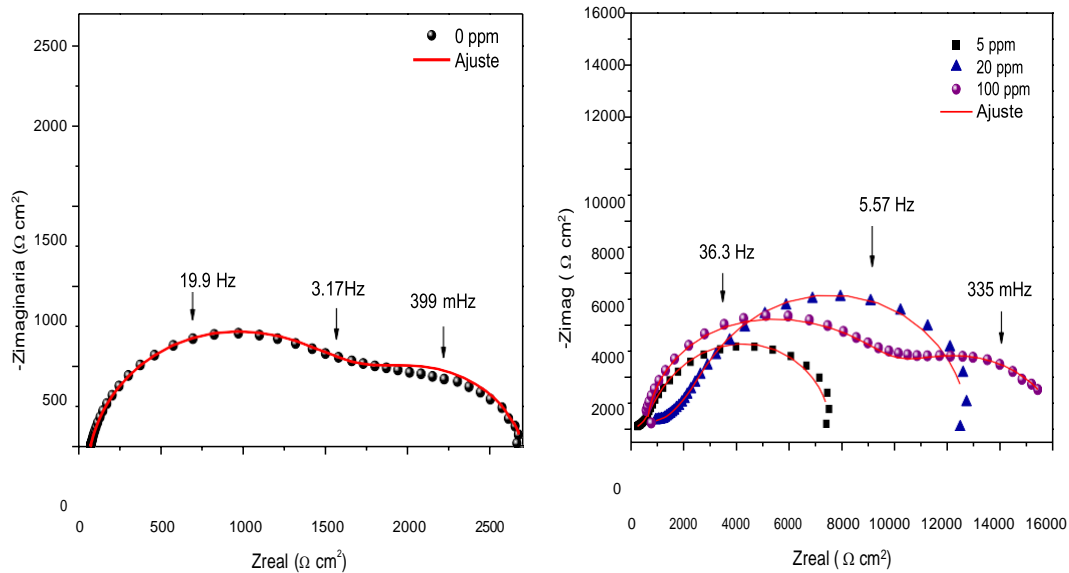


Figura 2. Diagrama de Nyquist de la corrosión en la aleación AZ31 a) sin inhibidor y b) diferentes concentraciones de cafeína inmerso en una solución de Hank.

La figura 3 presenta el efecto del recubrimiento HT Mg/Al sobre la aleación AZ31 impregnado con diferentes concentraciones de perezona. Para el caso del recubrimiento sin inhibidor (Figura 3a) la aleación presenta dos constantes de tiempo, una que se atribuye a la resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) y otra a la resistencia del recubrimiento (R_F) [7].

Mientras que en la Figura 3b se observa el efecto del inhibidor cafeína impregnado en el recubrimiento sobre la aleación AZ31, se puede confirmar el funcionamiento del inhibidor, ya que, el diametro del semicírculo incrementa notablemente (mas de 10 veces) en comparación con el sistema que no contiene inhibidor impregnado. Esto se puede atribuir a que la mejor concentración de perezona impregnado en la hidrotalcita presentó un efecto sinérgico para proteger la aleación AZ31, siendo la mejor la que contiene 20 ppm de inhibidor.

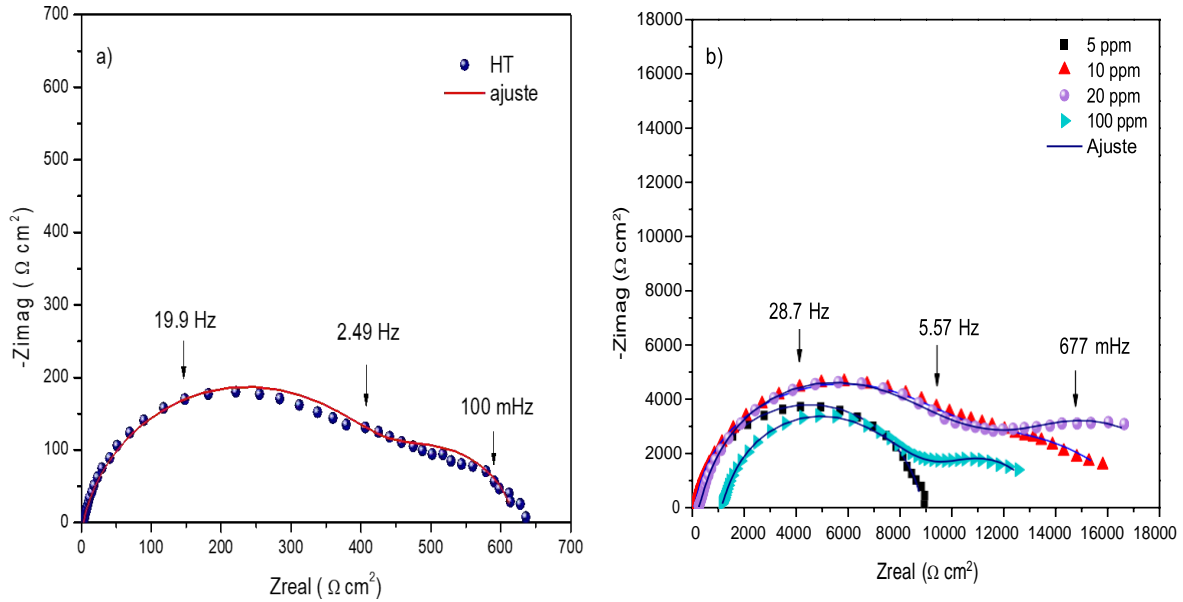


Figura 3. Diagrama de Nyquist de a) HT Mg/Al y b) cafeína + HT Mg/Al en la aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank's

Basado en los diagramas de impedancia y darles una respuesta física se propuso un circuito eléctrico equivalente para el ajuste de los datos obtenidos, para la muestra tratada solo con inhibidor y con inhibidor + recubrimiento, el circuito que los representa se muestra en la figura 4.

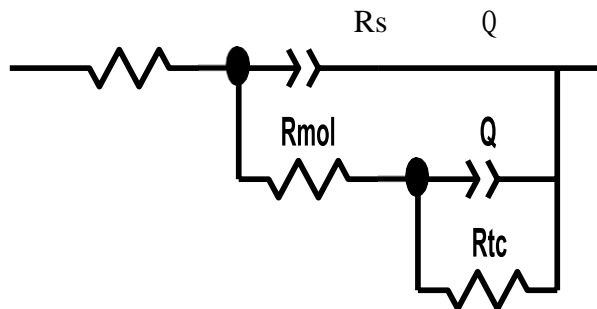


Figura 4. Circuito eléctrico equivalente.

En el circuito equivalente, la resistencia de la solución (fluido fisiológico simulado), R_s , está en serie con los elementos de fase y resistencias, correspondientes al recubrimiento o inhibidor en

contacto con la solución, R_{mol} , que está en paralelo con Q como elemento de fase, R_{tc} representa la transferencia de carga de la interfase metal/recubrimiento [8].

A partir de los parámetros obtenidos mostrados en la tabla 1 y 2, se calculó los parámetros electroquímicos y el cálculo de la eficiencia de inhibición (EI) utilizando la ecuación 1 [9]:

$$EI (\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc\text{blanco}}} - \frac{1}{R_{tc\text{inh}}}}{\frac{1}{R_{tc\text{blanco}}}} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde: R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor (blanco) y con inhibidor (inh)

A partir de los valores obtenidos del ajuste con los circuitos electricos mostrados, en las tablas 1 y 2 se puede confirmar la protección de la cafeína sin HT y del recubrimiento de la HT Mg/Al. Se observa que la cafeína sin HT presentó una protección contra la corrosión que va del 64.73 al 83.52 % en el medio fisiológico mientras que el recubrimiento con HT presentó una mayor protección contra la corrosión, ya que presenta los valores de eficiencia de inhibición son del ~90%.

Tabla 1. Parámetros electroquímicos de la cafeína en la protección con la aleación AZ31 inmerso en una solución Hank's.

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{mol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	n2	R_{total} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	74.94	0.8	1716	905.2	0.8	2621.2	-
5	118.9	0.9	6514	1073	0.9	7431.4	64.73
20	349.9	0.9	9737	3264	0.7	13001.0	79.84
100	567.3	0.9	7997	7905	0.7	15902.0	83.52

Tabla 2. Parámetros electroquímicos de la cafeína impregnada en HT Mg/Al en la protección con la aleación AZ31 inmerso en una solución de Hank's.

C (ppm)	Rs (Ω cm ²)	n	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{mol} (Ω cm ²)	n2	R _{total} (Ω cm ²)	EI (%)
0	2.2947	0.86	459.1	157.3	0.89	616.4	
5	65.5	1.0	8761.0	55.5	0.9	8816.5	93.01
10	53.3	0.9	7936.0	887.2	0.6	8823.2	93.01
20	60.0	0.8	9094.0	5916.0	0.8	15010.0	95.89
100	1058.0	0.8	8520.0	5791.0	0.8	14311.0	95.69

Para observar un mejor comportamiento de los resultados obtenidos, en la figura 5 se muestra la variación de la eficiencia de inhibición de ambos sistemas, en el cual se demuestra que desde bajas concentraciones la pezona con HT tienen un efecto sinérgico para proteger la superficie del magnesio.

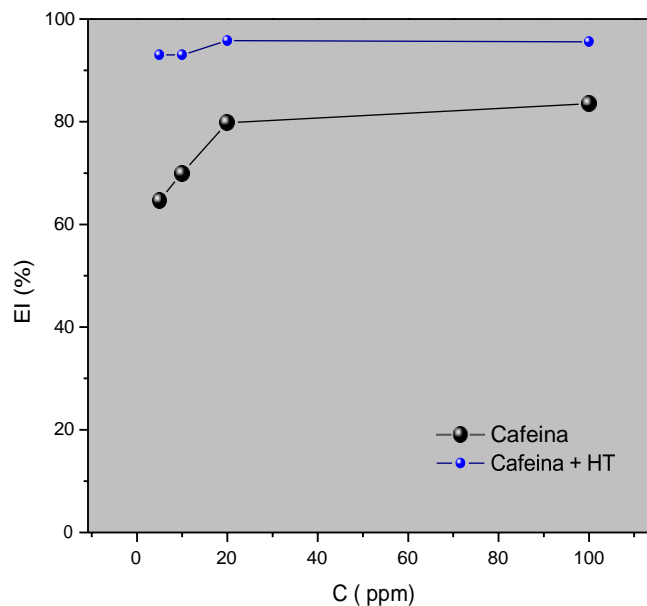


Figura 5. Variación de la eficiencia de inhibición de la cafeína con y sin HT Mg/Al inmerso en una solución de Hank's.

4. CONCLUSIONES

La cafeína muestra mayor protección a la corrosión a 100 ppm con 83.52% de eficiencia de inhibición.

El recubrimiento HT Mg/Al impregnado con cafeína tuvo buenos resultados en la protección contra la corrosión en una solución de Hank's desde bajas concentraciones.

5. AGRADECIMIENTOS

El autor externa su gratitud y confianza a la Dra. Araceli Espinoza Vázquez por el apoyo en la realización de dicho proyecto como al profesor Jose Fernando Flores Alvarez por su apoyo en cuestión a la supervisión y manejo en el laboratorio desde el material como manejo de equipo.

6. REFERENCIAS

- [1] P. Derek and W. Frank "Industrial Electrochemistry". Chapman and Hall. PP, **491**, 481 (1993).
- [2] Bioactivity analysis of the AZ31 Mg alloy coated by PEO (Plasma Electrolytic oxidation)
<https://www.redalyc.org/journal/496/49657889041/html/#B24>
- [3] T. Aniszewski "Chapter 1-Definition, topology and occurrence of alkaloids" Alkaloids (second Edition) Chemistry and Applications, (2015), pp. 1-97.
- [4] A. Espinoza, S. García, F. J. Rodríguez, *J. Anal. Bional. Tech*, **6:6**, 273 (2015)
- [5] J. T. Vazquez Rodríguez "Hidrotalcita Al/Mg como catalizadores en la síntesis de compuestos dicarbonilos", pp. 23-24 UAM Azcapotzalco, (2018).
- [6] Y. Qiu, X. Tu, X. Lu, J. Yang, *Corros. Sci.* **199**, 110177 (2022)..
- [7] X. Gao, D. Ma, Q. Huang, T. Ren, G. Li, L. Guo, *J. Mol. Liq.* **353**, 118769 (2022)..
- [8] J. Hu, D. Zeng, Z. Zhang, T. Shi, G.-L. Song, X. Guo, *Corros. Sci.* **74**, 35 (2013).
- [9] R.M. Hassan, S.M. Ibrahim, *J. Mol. Struct.* **1246**, 131180 (2021).

ESTUDIO DE LA SAL BBT PARA LA INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE UN ACERO API 5L X70 EN MEDIO SALINO

D. S. Jacobo Mora¹, F. J. Rodríguez Gómez¹, J. F. Flores Alvarez¹, R. González Olvera³, G. E. Negrón Silva⁴, R. Orozco Cruz², A. Espinoza Vázquez^{2*}

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.

³Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Batalla 5 de mayo s/n esquina Fuerte de Loreto, C.P. 09230, Ciudad de México, México.

⁴Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de México 02200, México

E-mail: araespinoza@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo se aplicaron pruebas electroquímicas en acero API 5L X70 en una solución de NaCl al 3% (p/v) para observar el efecto en el proceso de corrosión del material con la adición de un inhibidor orgánico conocido como sal BBT con la fórmula química $C_{17}H_{18}IN_3O$. Las piezas de acero fueron expuestas a pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP) con distintas concentraciones de inhibidor (5, 20 y 50 ppm); a partir de estas pruebas se observó la acción del inhibidor, su eficiencia, el efecto en la velocidad de corrosión y un análisis termodinámico para determinar el mecanismo de acción del inhibidor en condiciones estáticas e hidrodinámicas.

2012

Palabras Clave: Corrosión, inhibidor, OCP, EIS, CP.

1. INTRODUCCIÓN

El proceso de corrosión se refiere a la degradación de materiales metálicos debido a reacciones químicas y/o electroquímicas debido a que estos materiales buscan un estado de menor potencial eléctrico. “La fuerza impulsora de la corrosión es la disminución de energía asociada a la oxidación de un metal” [1]. La norma API (American Petroleum Institute) 5L muestra especificaciones de implementación de tubos de acero para los sistemas de oleoductos y gasoductos en donde la designación X70 presenta alta resistencia a la tracción, resistencia a altas temperaturas, resistencia a ataques localizados, entre otras; sin embargo, hay ataques comunes de corrosión que puede sufrir como es el agrietamiento por corrosión bajo tensión, corrosión por picaduras, corrosión general, agrietamiento por influencia de hidrógeno, etc. [4] Para solucionar los problemas de corrosión se emplean los inhibidores de corrosión.

Un inhibidor de corrosión se trata de una sustancia química que al añadirse en pequeñas concentraciones (<100 ppm) retardará la corrosión. Según la norma NRF-005-2009 entre los parámetros más importantes se remarca una eficiencia del 90%, debe ser térmicamente estable y formador de película. [2] Un compuesto orgánico derivado de triazol es 1-benzil-3-metil-4-(fenoximetil)-1H-1,2,3λ⁴-triazole hidriodide, la sal BBT (C₁₇H₁₈IN₃O), que “son materiales filmógenos que proporcionan un revestimiento eficaz a superficies metálicas o de óxidos metálicos de un sistema protegiéndolas así contra los elementos corrosivos presentes en un sistema acuoso.” [3] Por lo que el objetivo del trabajo es evaluar a este compuesto (Figura 1) en condiciones estáticas e hidrodinámicas mediante la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP).

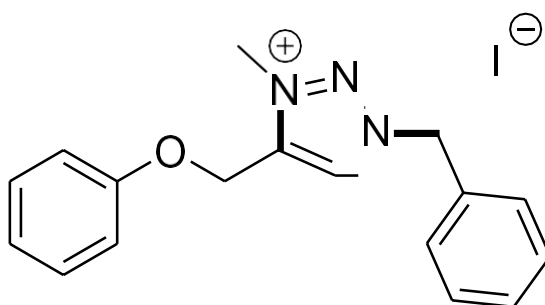


Figura 1. Estructura química de la sal de triazol

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Preparación de soluciones

Se utilizaron soluciones de NaCl en una concentración al 3% (p/v); el inhibidor Sal BBT ($C_{17}H_{18}IN_3O$) al 0.01M fue añadido en distintos volúmenes de acuerdo a la concentración de la prueba en donde se realizaron en 5, 20 y 50 ppm tanto para las pruebas en condiciones estaticas y 100 rpm.

Para la preparación de las piezas se utilizaron cilindros de acero API 5L X70 en donde se hizo el retiro de óxido con lijas #240, 320, 600, 1000 y 1200, y limpieza de impurezas con alcohol isopropílico.

2.1.2. Montaje de equipo

El equipo de cilindro rotatorio para 0 y 100 rpm se conecta al electrodo de trabajo en el cual se coloca el acero API 5L X70, posteriormente se introduce a la celda electroquímica utilizando el electrodo de Ag/AgCl saturado como electrodo de referencia y electrodo de grafito como el auxiliar. Los electrodos son conectados al equipo Gill para la ejecución de las pruebas de potencial a circuito abierto (OCP), espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y curvas de polarización (CP).

El Potencial vs tiempo (OCP) se registró durante 1800 segundos con una lectura por segundo; Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se aplicó con una amplitud de ± 10 mV e intervalos de frecuencia de 10^{-2} a 10^4 Hz. Las curvas de polarización (CP) se realizarán con sobrepotenciales desde -300 mV hasta +300 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente con una velocidad de barrido 1 mV/segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra la comparación del potencial a circuito abierto para cada concentración en condiciones estáticas y turbulentas. En primera instancia se observan tendencias similares además de la estabilización alrededor de 1500 segundos en adelante; en el caso turbulento las curvas se desplazan a valores más positivos de potencial. El efecto del inhibidor en ambas condiciones de 0 y 100 rpm en concentración de 5 ppm rebasa positivamente la curva del blanco, es decir, se comporta anódicamente mientras que en 20 y 50 ppm se mantienen por debajo del blanco comportándose como un inhibidor catódico.

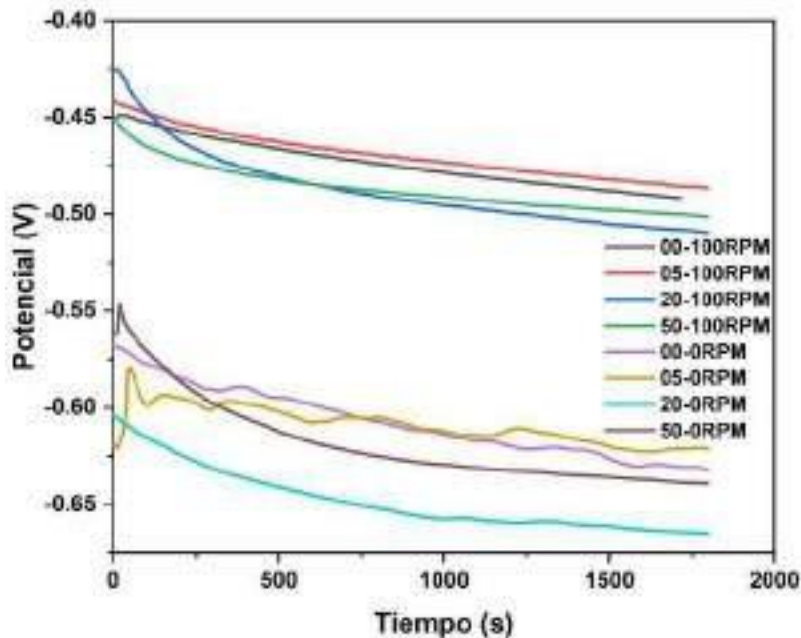


Figura 2. Potencial vs tiempo para concentración de inhibidor en condiciones estáticas (0 rpm) y turbulento (100 rpm) en solución NaCl 3% (p/v)

Los diagramas de Nyquist se presentan en la Figura 3; en ambos casos los semicírculos están alargados e incompletos reflejando dos constantes de tiempo sucesivas relacionadas con la transferencia de carga y la otra con la película del inhibidor.

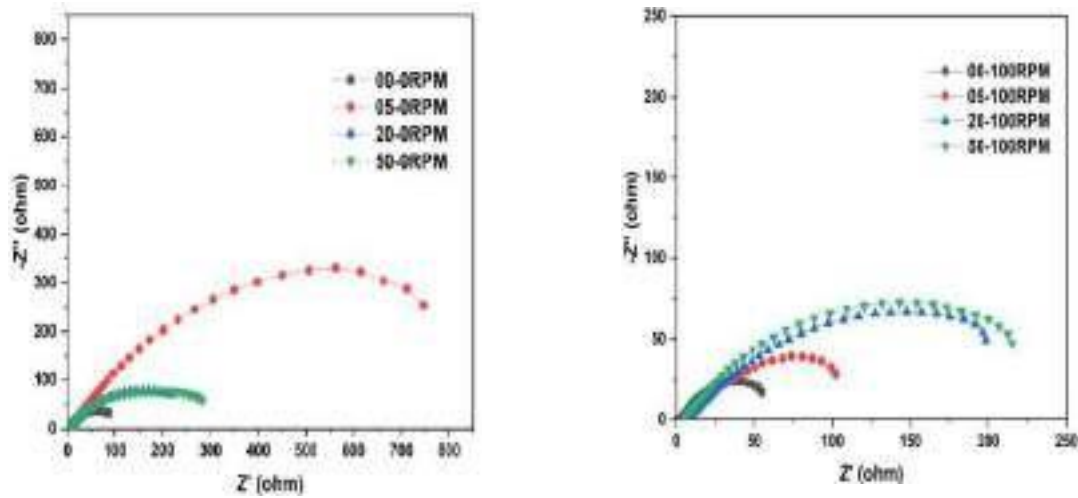


Figura 3. Diagramas de nyquist en condiciones estáticas y turbulento (100 rpm) para concentraciones de inhibidor en solución NaCl 3% (p/v)

Como se observa en condiciones turbulentas se observa un aumento continuo en el valor de Zreal a medida que se incrementa la concentración del inhibidor; por otro lado, comparando los semicírculos de 100 rpm con las condiciones a 0 rpm se observa un diámetro menor reflejando una protección contra la corrosión aceptable.

Para la interpretación de estos diagramas se aplican los circuitos eléctricos para el ajuste de datos, lo que proporcionó datos para la resistencia de la solución (R_s), resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y la resistencia de película de inhibidor (R_p) (Figura 3).

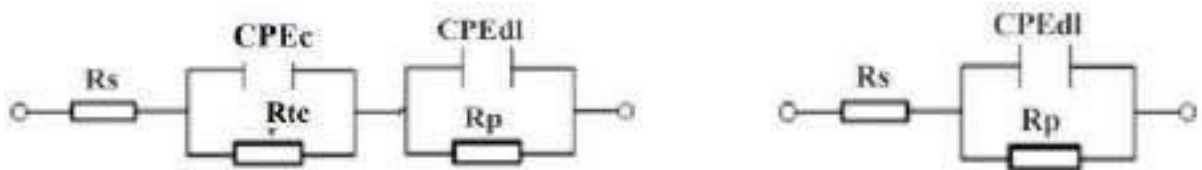


Figura 3. Circuitos equivalentes utilizados para el ajuste de parámetros electroquímicos

Para el cálculo de la eficiencia de inhibición se utilizó la ecuación 1:

$$EI (\%) = \left(\frac{\frac{1}{R_{tc\text{blanco}}} - \frac{1}{R_{tc\text{inhibidor}}}}{\frac{1}{R_{tc\text{blanco}}}} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde: R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga con y sin inhibidor.

Con el uso de la ecuación 1 y los valores de resistencias (Tabla I) se calculó la eficiencia del inhibidor obteniendo que en condiciones estáticas la mejor eficiencia es de 90.27 % en 5 ppm mientras que en flujo turbulento sólo se alcanza un 77.76 %. Ante estos valores y la revisión de la norma NRF-005-2009 se tiene que para que un inhibidor sea aceptado debe contar mínimo con una eficiencia del 90 % por lo que en condiciones estáticas cumple.

Tabla I. Parámetros ajustados mediante circuitos equivalentes para las distintas concentraciones

C [ppm]	Circuito equivalente	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_F ($\Omega \text{ cm}^2$)	n ²	R_{total} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0 RPM								
0	R(QR)	5.4	0.8	107.6	-	-	107.6	-
5	R(QR)	9.6	0.8	1106.0	-	-	1106	90.27
20	R(QR)(QR)	5.7	1	303.9	52.6	0.6	356.6	64.59
50	R(QR)(QR)	7.3	0.81	310.0	72.9	0.6	382.9	65.29
100 RPM								
0	R(QR)(QR)	2.5	0.84	60.37	37.52	0.6	97.89	-
5	R(QR)(QR)	5.7	0.8	137.1	4.967	0.8	142.067	55.96
20	R(QR)(QR)	7.782	0.8	268.1	0.1	0.8	268.2	77.48
50	R(QR)	5.256	0.8	271.5			271.5	77.76

2017

Como se ve en la figura 4, en las curvas de polarización en 0 rpm y 100 rpm se compara el desplazamiento de las curvas con inhibidor Sal BBT con respecto a los blancos. En condiciones estáticas como se observó en las otras pruebas la concentración de 5 ppm tuvo una mejor respuesta de protección contra la corrosión, mientras que en flujo turbulento se muestra un desplazamiento proporcional a la concentración del inhibidor. En ambos casos el material se protege ante la solución corrosiva y no se refleja algún ataque localizado; ante estos desplazamientos de curvas se aplicó la extrapolación de Tafel para obtener la velocidad de corrosión, los resultados se muestran en la Tabla II corroborando así que para condiciones

estáticas 5 ppm muestra una disminución en la velocidad de corrosión de 0.1019 mm/año y para condiciones turbulentas la concentración de 50 ppm disminuye a 1.24 mm/año.

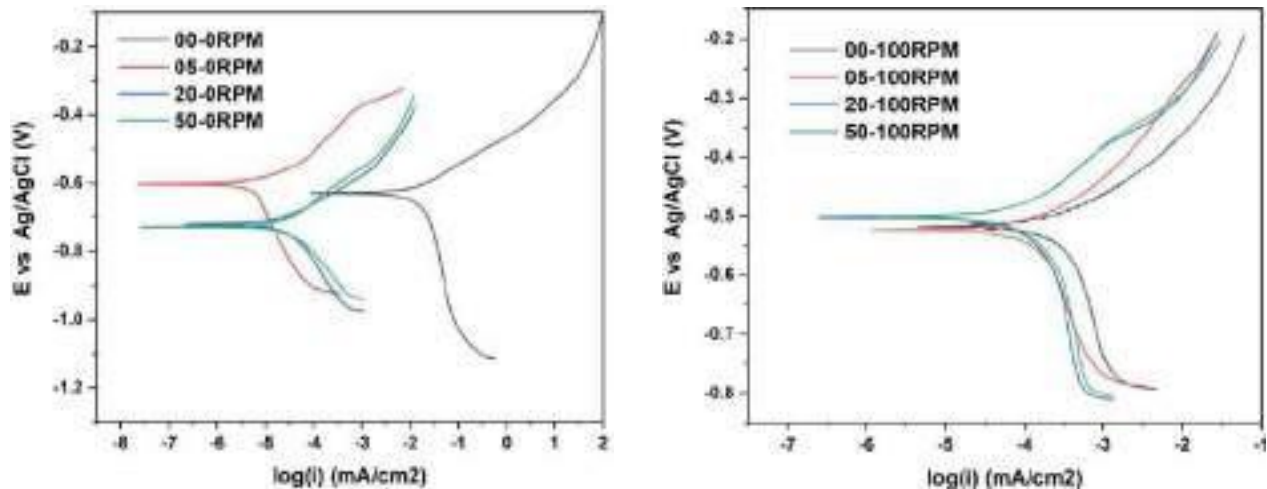


Figura 4. Curvas de polarización en condiciones estáticas (0 rpm) y turbulento (100 rpm) en distintas concentraciones de inhibidor en solución NaCl 3% (p/v)

Tabla II. Parámetros ajustados mediante circuitos equivalentes para las distintas concentraciones.

C [ppm]	E _{corr} [mV vs Ag/Ag Cl sat.]	i _{corr} [μ A/cm ²]	ba [mV/dec]	-bc [mV/dec]	i _{corr} [A/cm ²]	V _{corr} [mpy]	V _{corr} [mm/año]
0 RPM							
0	-629.53	31.253	141.2	1023.5	0.00003	14.434	0.3666
5	-602.05	8.692	76.5	609.4	0.000008	4.0145	0.1019
20	-719.2	30.173	99.1	217.6	0.00003	13.936	0.3539
50	-726.97	29.484	112.5	153.8	0.00002	13.617	0.3458
100 RPM							
0	-516.55	504.968	121.4	903.9	0.00050497	233.22	5.9238
5	-522.79	253.786	134.1	669.9	0.00025379	117.21	2.9772
20	-501.9	118.482	119	269.1	0.00011848	54.722	1.3899
50	-500.64	105.706	110.3	190	0.00010571	48.821	1.2400

3.2 Proceso de adsorción

La Figura 5 muestra finalmente el análisis termodinámico en donde se utilizó la isoterma de Langmuir (Ecuación 2) y del ajuste lineal se pudo determinar la energía libre de adsorción de Gibbs (ecuación 3).

$$\frac{C}{\theta} = \frac{1}{K_{ads}} + C \quad (2)$$

$$\Delta G_{ads} = -RTL(K_{ads}) \quad (3)$$

Se obtuvieron los valores correspondientes a los ΔG°_{ads} , siendo de -40.082 kJ/mol en condiciones estáticas reflejando un mecanismo de quimisorción y por otro lado en condiciones turbulentas da como resultado de -39.53 kJ/mol lo cual podría remarcar un mecanismo combinado entre quimisorción y fisorción, sin embargo, se apega un poco más a quimisorción por su proximidad a un valor de -40 kJ/mol.

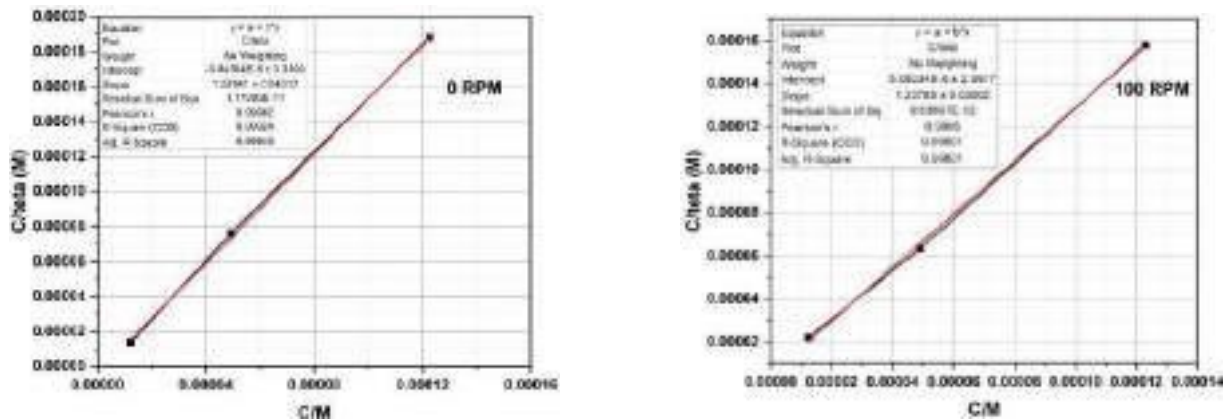


Figura 5. Isotherma de Langmuir en condiciones estáticas y turbulento (100 RPM)

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se determinó la acción del inhibidor en condiciones estáticas y de flujo turbulento de un acero API 5L X70 en una solución corrosiva de 3% de NaCl destacando que a 5 ppm de inhibidor BBT actúa de manera anódica mientras que a 20 y 50 ppm de manera catódica, siendo que en condiciones estáticas y 5 ppm presenta una mayor eficiencia con 90.27% y en flujo turbulento con 77.76% para retardar la velocidad de corrosión; de acuerdo a estas eficiencias se refleja la quimisorción como el mecanismo de adsorción del inhibidor.

5. AGRADECIMIENTOS

DSJM, AEV, FFA y FJRG expresan su agradecimiento a la Facultad de Química, UNAM, Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Finalmente, AEV, FJRG, ROV, ROC y GNS agradece al SNI (Sistema Nacional de Investigadores) por la distinción y el apoyo recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] ASM Handbook Vol 13A *Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection* (2003)
- [2] NRF-005-PEMEX-2009. *PROTECCIÓN INTERIOR DE DUCTOS CON INHIBIDORES*. (2009)
- [3] D. Reichgott, *Métodos para inhibir la corrosión utilizando N-haloazoles*. OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS. (2007)
https://patentimages.storage.googleapis.com/27/75/8b/0d6431d1908c04/ES2273344_T3.pdf
- [4] API 5L X70 Line Pipe, API 5L X70 Pipes, Carbon Steel API 5L X70 Pipe Supplier in India. (s. f.). Piyush steel. <https://www.piyushsteel-pipes.com/api-5l-x70-line-pipe-supplier-exporter.html>
- [5] J. A. Salazar-Jiménez, (2015, septiembre). *Introducción al fenómeno de corrosión: tipos, factores que influyen y control para la protección de materiales*. SciElo. Recuperado 6 de febrero de 2022, de https://www.scielo.sa.cr/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0379-39822015000300127#B5
- [6] A. Bahadori, *Corrosion and Materials Selection* (1.^a ed., Vol. 1). Wiley. (2014).
Papavinasam, S. *Corrosion And Materials: Corrosion Control In Oil And Gas Industry (English Edition)* (1.^a ed., Vol. 1). Elsevier. (2021).
- [7] API. (s. f.). API. <https://www.api.org/>
- [8] *Línea de tuberías API 5L Especificaciones*. (s. f.). OctalAcero. <https://www.octalacero.com/norma-api-5l>
- [9] BS EN ISO 3183:2012+A1:2018. Petroleum and natural gas industries - Steel pipe for pipeline transportation systems. UK (2018).
- [10] R. Soria, *EFFECTO Y CONTROL DE LA CORROSIÓN POR H₂S EN TUBERÍAS DE PRODUCCIÓN*. UNAM FI. (2016), de

<http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/bitstream/handle/132.248.52.100/9907/TesisH2S.pdf?sequ>

- [11] B. Intertec, Is Your Piping at Risk? When to be Concerned About Corrosion Under Insulation. Braun Intertec. (2021) de <https://braunintertec.com/insights/is-your-piping-at-risk-when-to-be-concerned-about-corrosion-under-insulation/>
- [12] V. L. P. Muleshkova, *Estudios experimentales de los inhibidores orgánicos de corrosión 2-mercaptobenzotiazol y 3-amino-1,2, 4-triazol en Cu, Au, Ag*. Cinvestav. (2021), de <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/3370>
- [13] Y. González, C. Martínez, D. Peña, & Peña, C. *Mediciones EIS para evaluación de inhibidores de corrosión por CO₂ bajo condiciones de flujo multifásico*. Universidad de Pamplona.(2009).
- [14] B. Reddy Nemallapudi, D. Reddy Guda, N. Ummadi, B. Avula, G. V. Zyryanov, C. Suresh Reddy, S. Gundala, *Polycycl. Aromat. Compd.*, **42**, 3874 (2021).

TRASAR TRAC 102 COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN PARA ALUMINIO INMERSO EN 3% p/v NaCl Y 0.5 M NaOH

J. C. Carreon Gómez, A. Espinoza Vázquez¹, R. Galván Martínez¹, A. Vargas Colorado², S. Marquez Domínguez², R. Orozco Cruz¹

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México. ²CA. Vulnerabilidad de suelos e integración estructural, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.

E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

El siguiente trabajo de investigación se enfoca generalmente en la corrosión y su efecto que tiene sobre los materiales, particularmente en el aluminio, cabe destacar que este fenómeno es un grave problema para las industrias, ya que, genera pérdidas monetarias muy altas que deben ser reducidas en la mayor cantidad posible por el bien de todos. El estudio realizado se enfoca en las generalidades de algunos compuestos químicos que pueden ayudar a disminuir el efecto de degradación en el material a lo largo del tiempo, como lo son, los inhibidores y los recubrimientos, obviamente, algunos con características más sobresalientes que otros. Mediante este análisis se buscó comparar el inhibidor Trasar Trac 102 con dos medios corrosivos como el cloruro de sodio e hidróxido de sodio, para poder así ofrecer una alternativa anticorrosiva al consumidor. Se demostró que el inhibidor Trasar Trac 102 protege la superficie del aluminio en un medio corrosivo de cloruros alcanzando un 84.5% en 10 ppm.

2022

Palabras Clave: Hidroxido de sodio, Cloruro de sodio, Inhibidor, Aluminio.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es el cambio de fase que se lleva a cabo en un material metálico, llevando al material de una zona de mayor energía a una zona de menor energía, teniendo en consecuencia la degradación o destrucción de este. Como bien se sabe, la corrosión es un problema que afecta a todas las industrias y a todos los metales, dándoles mayor o menor vida útil dependiendo del tratamiento anticorrosivo que se les haya dado, por eso, es de gran importancia el producto a aplicar, ya que, de este dependerá su desempeño [1].

El aluminio es un material resistente a la corrosión y es excelente conductor. No obstante, es un material que en condiciones normales tiende a la oxidación en un periodo de tiempo muy corto, sin embargo, esta capa de óxido actúa como película protectora al material, disminuyendo la probabilidad de corrosión, pero, en medios alcalinos esta capa perderá grosor y propiedades protectoras debido a la presencia de iones cloruros [2].

Un inhibidor de corrosión es un aditivo químico que se aplica en pequeñas cantidades sobre las superficies metálicas y crea una capa protectora que impide e interrumpe su deterioro. Es decir, esta solución puede evitar, minimizar o retardar los ataques corrosivos sobre estructuras. Recientemente, el uso de inhibidores de corrosión es una de las alternativas para la protección de superficies metálicas [3] Un inhibidor de corrosión que resulta ser interesante para probarlo en otros sistemas como el aluminio es el TRASAR TRACT 102, ya que, ha demostrado tener protección contra la corrosión en aceros al carbono.

2023

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Evaluación Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos, se preparó una solución de 3% NaCl (medio salino), 0.5 M NaOH como medio corrosivo y una solución madre: utilizando 1.8 ml de inhibidor adicionado a 1L del medio corrosivo para obtener una concentración de 200 ppm. Una vez teniendo la solución madre se prepararon disoluciones para obtener concentraciones de 10, 50, 100, 150 y 200 ppm del inhibidor de corrosión. La secuencia de pruebas en condiciones estáticas fue la siguiente:

Medición de potencial a circuito abierto (OCP) y Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS). La medición de OCP se realiza con un contra electrodo de grafito y un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata en un equipo Gill AC durante 30 minutos.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron tres electrodos, un electrodo de trabajo de aluminio, un contra electrodo de grafito y un electrodo de referencia de Ag/AgCl. Se utilizaron muestras de aluminio con un área expuesta de 0.78 cm^2 . Las muestras fueron desbastadas con lijas de 220, 320, 400 y 600. Se desengrasarán con metanol y acetona para poder ser utilizadas en la evaluación electroquímica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una comparativa de las gráficas de potencial de circuito abierto para el inhibidor trasar trac 102 con la solución de NaCl 3% p/v y NaOH 0.5 M, ambas soluciones disueltas con varias concentraciones del inhibidor (10 ppm, 50 ppm, 100 ppm, 150 ppm y 200 ppm). Así mismo, se puede visualizar que en la gráfica del potencial de circuito abierto para el cloruro de sodio se estabiliza pasando los 1800 s, mientras que, en la gráfica referente al hidróxido de sodio se estabiliza al paso de 800 s. Por otro lado, un aumento en el potencial a circuito abierto en presencia del inhibidor se debe a la formación de una película de óxido sobreel metal [4]

2024

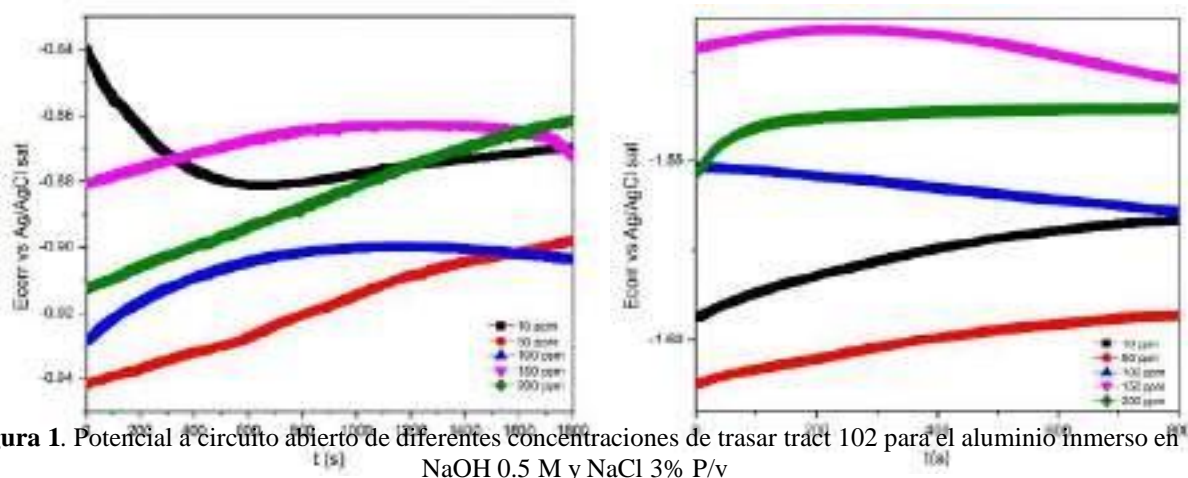


Figura 1. Potencial a circuito abierto de diferentes concentraciones de trasar tract 102 para el aluminio inmerso en NaOH 0.5 M y NaCl 3% P/v

En la Figura 2 se presenta el efecto de la concentración mediante EIS, donde se permite describir el comportamiento resistivo del aluminio inmerso en NaCl 3% y NaOH 0.5 M en condiciones estáticas. Para el medio de NaCl (Figura 2a) se puede notar que, la Z_{real} aumenta cuando se incrementa la concentración del inhibidor, obteniendo una resistencia similar para las concentraciones de 10, 50 y 150 ppm alcanzando valores de Z_{real} de $\sim 130,000 \Omega \text{ cm}^2$, en comparativa, el inhibidor funciona respecto al blanco, ya que, el blanco tiene una resistencia $\sim 25,000 \Omega \text{ cm}^2$. Cabe mencionar, que las formas de los semicírculos están alargadas, en el cual se proponen dos constantes de tiempo uno relacionado a la transferencia de carga y otra las moléculas del inhibidor adsorbidas [5]. A su vez, en la gráfica correspondiente a la describe el comportamiento del inhibidor Trasar Trac 102 en un ambiente de NaOH 0.5 M (Figura 2b), mostrando en ella que el inhibidor no tiene un buen efecto anticorrosivo en el aluminio, ya que, el diámetro de su semicírculo para cada una de las pruebas en diferentes concentraciones del inhibidor es muy similar al semicírculo de la prueba sin inhibidor, lo cual se puede atribuir a que en presencia del inhibidor para este sistema no muestra protección contra la corrosión. Es muy notorio observar una segunda constante de tiempo relacionada a la formación de productos de corrosión, en el cual los iones hidroxilo se adsorben y se incorporan a la película del óxido [6,7].

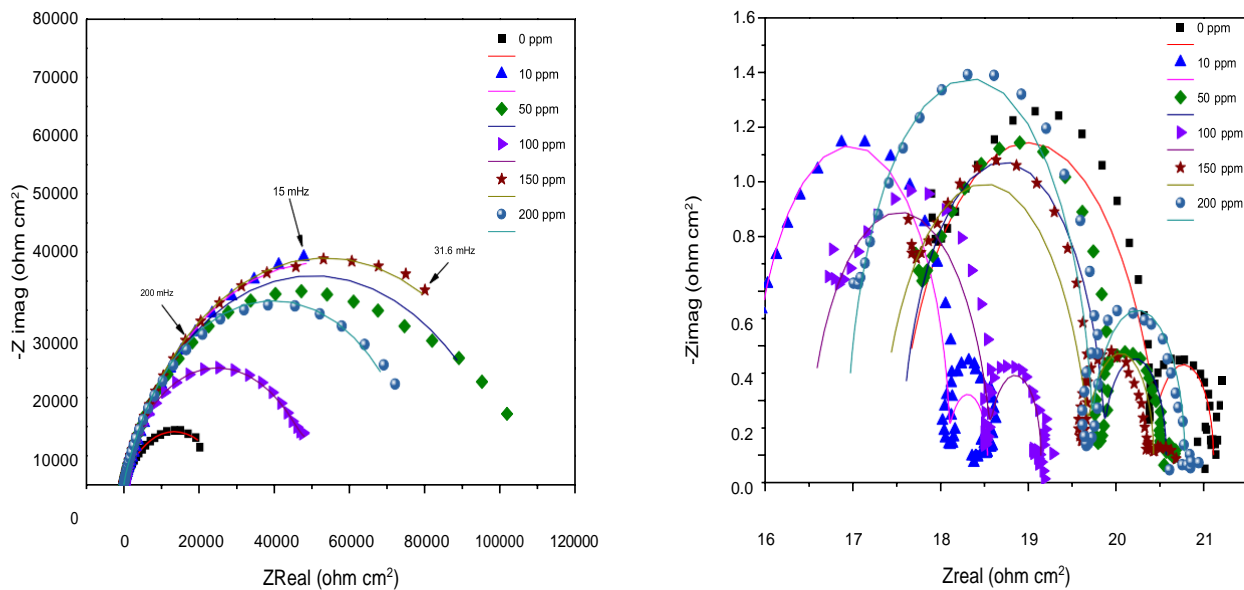


Figura 2. Diagrama de Nyquist demostrando efecto del inhibidor Trasar Trac 102 en diferentes concentraciones evaluadas con EIS en condiciones estáticas para NaOH 0.5 M y NaCl 3% P/v

En la figura 3 se puede observar los diagramas de bode correspondientes a las soluciones de NaCl y NaOH. En la figura 3A y 3 B para el cloruro de sodio, se observan dos constantes de tiempo, esto se puede corroborar con la figura 3A la cual gráficamente muestra dos cambios de pendiente, además de que muestra un aumento en el valor $|Z|$ en presencia del inhibidor. Mientras tanto, en la figura 3C se observa que la reacción del metal frente al medio de hidróxido de sodio actúa de una manera totalmente diferente, ya que en presencia del inhibidor el $\log |Z|$ disminuye conforme se incrementa la concentración del inhibidor y se atribuye a que este compuesto promueve la corrosión del aluminio.

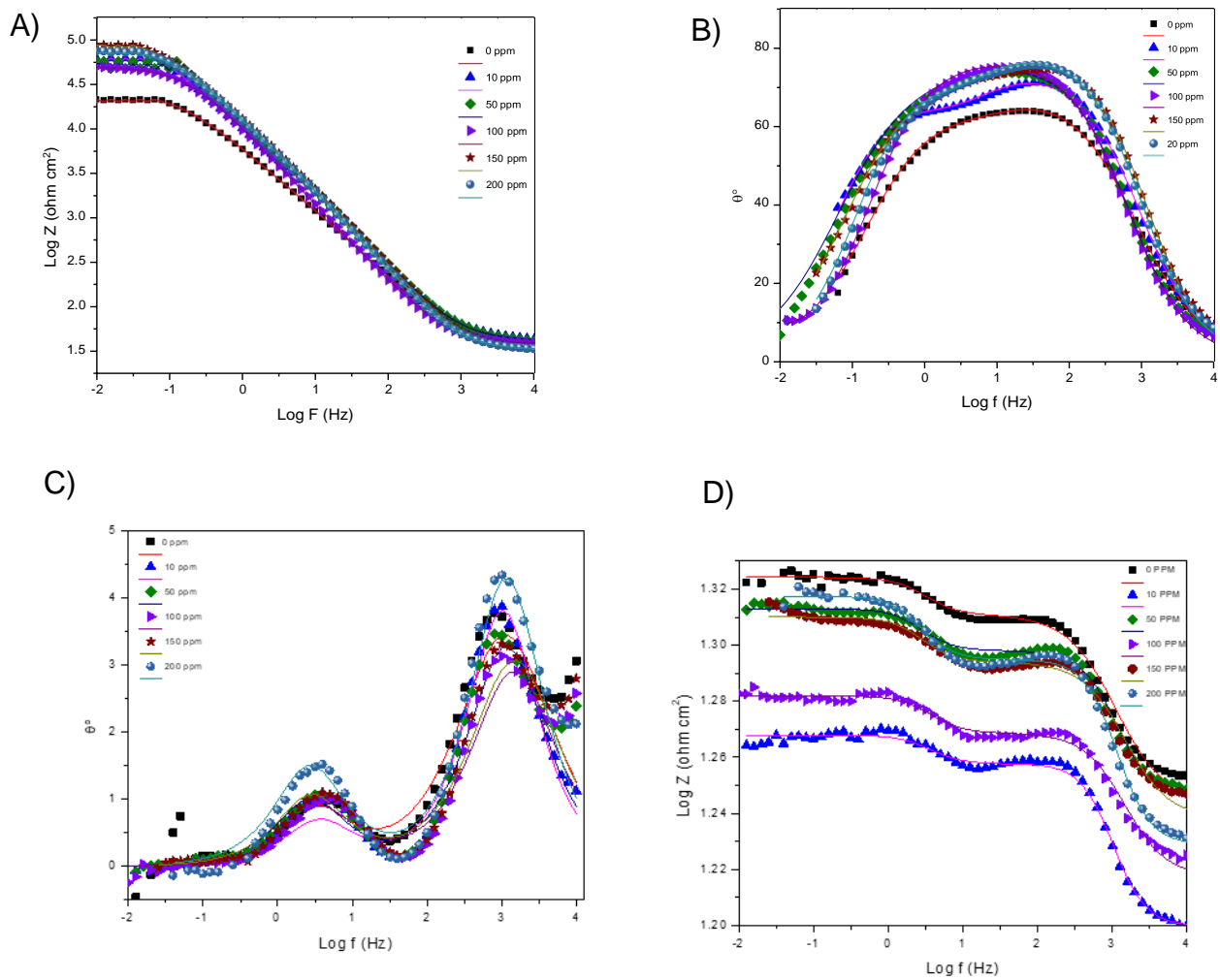


Figura 3. (A,B) Diagrama de Bode del inhibidor Trasar Trac 102 en diferentes concentraciones evaluadas con EIS en condiciones estáticas para NaCl 3% p/V, (C,D) Diagrama de Bode del inhibidor Trasar Trac 102 en diferentes concentraciones evaluadas con EIS en condiciones estáticas para NaOH 0.5 M

En la tabla I se muestran los parámetros electroquímicos del inhibidor Trasar Trac 102 a las diferentes concentraciones estudiadas para NaCl 3%, con los datos obtenidos, se puede observar que, en las concentraciones de 10, 50 y 150 ppm la resistencia a la transferencia de carga aumenta considerablemente y de forma similar, esto se puede atribuir a que el inhibidor se adsorbe sobre la superficie metálica, alcanzando una mayor resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) en 10 ppm. Por otro lado, se puede visualizar que, a 100 y 200 ppm el inhibidor es menos efectivo. También, la tabla nos muestra la tendencia de la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}), que disminuye en comparación a la muestra blanco, esto nos indica que las moléculas de la solución corrosiva son desplazadas por las del inhibidor y se forma una capa protectora sobre el metal para evitar que el material se corroa [8].

Tabla I. Parámetros electroquímicos del inhibidor Trasar Trac 102 en diferentes concentraciones evaluadas con EIS en condiciones estáticas para 3% NaCl

C (ppm)	R_s ($\Omega \text{ cm}^2$)	n	C_{dl} ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	R_{tc} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{mol} ($\Omega \text{ cm}^2$)	R_{total} ($\Omega \text{ cm}^2$)	EI (%)
0	38.30	0.80	176.32	20000	-	20000	-
10	41.32	0.85	95.90	120000	8745	128745	84.5
50	18.0	0.88	33.51	100065	10000	110065	81.8
100	38.31	0.87	32.00	48970	1030	50000	60.0
150	32.80	0.89	38.30	99250	9484	108734	81.6
200	32.89	0.89	21.78	61100	1692	62792	68.1

2027

En comparativa, la tabla II que es correspondiente a los parámetros electroquímicos del inhibidor Trasar Trac 102 a diferentes concentraciones estudiadas para NaOH 0.5M, se puede inferir que la solución es más agresiva y que el inhibidor no es funcional en las condiciones estudiadas, debido a que, la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) no varía considerablemente al aumentar la concentración del inhibidor respecto al blanco, tal como sucede con la capacitancia de doble capa electroquímica (C_{dl}). Sin embargo, la mayor eficiencia, ocurre al aumentar la concentración a 200 ppm obteniendo un 22.2% de eficiencia de inhibición.

Tabla II. Parámetros electroquímicos del inhibidor Trasar Trac 102 en diferentes concentraciones evaluadas con EIS en condiciones estáticas para NaOH 0.5 M

C (ppm)	Rs (Ω cm²)	n	Cdl (μF/cm²)	Rtc (Ω cm²)	Rmol (Ω cm²)	Rtotal (Ω cm²)	EI (%)
0	17.51	0.8	65.7	2.98	-	2.98	-
10	15.9	1.0	78.4	2.26	0.43	2.69	-
50	17.6	1.0	69.1	2.32	0.69	3.00	0.9
100	16.5	0.9	63.2	2.09	0.56	2.65	-
150	17.3	0.9	55.8	2.39	0.72	3.12	4.4
200	16.94	1.0	57.0	2.79	1.04	3.83	22.2

4. CONCLUSIONES

Se puede inferir que la corrosión es un problema muy grave en todas las industrias, el aluminio no se encuentra exento y como parte de esta investigación, se sabe que posee una cualidad muy particular, la resistencia a la corrosión en ambientes normales, debido a que, tiene en su superficie una capa de protección natural, la cual se le denomina como alúmina, sin embargo, en ambientes un poco más agresivos, su resistencia frente a este fenómeno decae, por ello, se buscaron alternativas con inhibidores de corrosión, en este caso, el Trasar Trac 102, el cual, mediante una serie de técnicas electroquímicas aplicadas a él, demostró una gran eficiencia en un ambiente controlado de NaCl 3% p/V con una concentración baja del inhibidor, lo cual es bueno porque con pequeñas dosis se pudo obtener una buena eficiencia y asegura un ahorro para los bolsillos de quien lo requiera.

Lamentablemente, para el aluminio en un ambiente con NaOH 0.5 M el inhibidor Trasar Trac 102 no es una opción para contrarrestar el fenómeno, puesto que, las técnicas electroquímicas aplicadas demuestran una baja efectividad contra la corrosión en el material en este ambiente.

Finalmente, el inhibidor es una buena opción para aplicarse en aluminio en ambientes similares a una concentración de 3% de cloruro de sodio, pues muestra una gran eficiencia a bajas concentraciones.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al instituto de ingeniería de la universidad veracruzana, región veracruz, por ser la sede de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Paseiro De Ciria, C. (2016). Tipos de corrosión en el aluminio. Qué aspecto y comportamiento presenta frente a diferentes agentes. proquimia.com. Recuperado de <https://www.proquimia.com/wp-content/uploads/2016/01/Tipos-de-corrosi%C3%B3n-enelaluminio.pdf>
- [2] Molera Solá, P. (2009). Metales resistentes a la corrosión. Barcelona, Spain: Marcombo. Recuperado de <https://elibro.net/en/ereader/biblioteca/v/45857?page=1>
- [3] A. Fateh, M. Aliofkhazraei, A. R. Rezvanian, *Arab. J. Chem.*, **13**(1), 481 (2020).
- [4] R. Padash, G. S. Sajadi, A. H. Jafari, E. Jamalizadeh, A. S. Rad, *Mater. Chem. Phys.*, **244**, 122681 (2020).
- [5] Y. Fernine, E. Ech-chihbi, N. Arrousse, F. El Hajjaji, F. Bousraf, M. Ebn Touhami, M. Taleb, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.*, **627**, 127232 (2021).
- [6] H. A. Mohamedien, S. M. Kamal, M. Taha, M. M.EL-Deeb, A. G. El-Deen, *Mater. Chem. Phys.*, **290**, 126546 (2022).
- [7] T. Huong Pham, W.H. Lee, J.-G. Kim, *J. Mol. Liq.*, **347**, 118269 (2022).
- [8] X. Lai, J. Hu, T. Ruan, J. Zhou, J. Qu, *Carbohydr. Polym.*, **265**, 118074 (2021).

INHIBICIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA SAL DE TRIAZOLIO FLUORADA EN EL ACERO API 5L X70 INMERSO EN NACL SATURADA CON CO₂

R. Mendoza Bando¹, A. Espinoza Vázquez^{1*}, R. González Olvera², G. E. Negrón Silva³, R. Orozco Cruz¹

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.

²Facultad de Estudios Superiores Zaragoza, Universidad Nacional Autónoma de México, Batalla 5 de mayo s/n esquina Fuerte de Loreto, C.P. 09230, Ciudad de México, México.

³Departamento de Ciencias Básicas, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Av. San Pablo No. 180, Ciudad de México 02200, México
E-mail: araespinoza@uv.mx

RESUMEN

La corrosión es un problema serio en la industria del petróleo, este problema presenta pérdidas económicas y en muchos casos resulta ser peligroso para la vida humana, por ello que el medio por donde se transportan los hidrocarburos debe ser bastante resistente y eficiente a este fenómeno. En este trabajo se empleó un nuevo compuesto como inhibidor orgánico de la corrosión, la sal de 1,2,3-triazolio fluorada. Para ello se usaron técnicas electroquímicas como espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), potencial circuito abierto (OCP). Mediante EIS se obtuvieron cada una de las resistencias utilizando circuitos eléctricos equivalentes para el ajuste de los datos experimentales y poder determinar el valor de la eficiencia de inhibición (EI), demostrando que el inhibidor disminuye el proceso de corrosión en el rango de concentraciones evaluadas.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión ocurre por reacciones químicas y electroquímicas con el medio al que está expuesto el metal y es un problema que hasta el día de hoy sigue siendo muy grande. Es por ello que se siguen buscando formas de poder evitar o retrasar este fenómeno. Actualmente, se está investigando el uso de compuestos orgánicos, ya que, no son tan tóxicos y costosos como los inhibidores comunes [1]. Con el desarrollo de esta investigación se podrá proponer nuevas alternativas de protección contra la corrosión en la industria petrolera. La industria petrolera usa los aceros al carbono para el transporte de hidrocarburos pesados y gases, tal como lo es el acero API 5L X70, el cual tiene excelentes propiedades mecánicas y de soldabilidad, pero este material metálico también presenta problemas de corrosión en la superficie [2]. Recientemente, se han estudiado a los heterociclos que contienen nitrógeno, los cuales han demostrado actividad inhibidora de la corrosión como es el caso del 1,2,3-triazolio fluorada (Figura 1). Con el desarrollo de este trabajo se pretende determinar las propiedades de inhibición de la corrosión de una sal derivada de 1,2,3 triazol. en el acero API 5L X70 inmerso en un medio salino con CO₂. Será necesario emplear técnicas electroquímicas con el fin de demostrar la inhibición de la sal de 1,2,3-triazolio en el acero API 5L X70 como la Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) y Curvas de polarización (CP).

2031

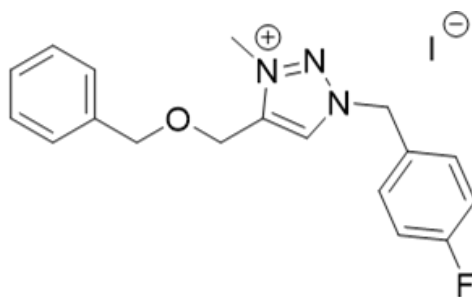


Figura 1. Estructura química de la sal de triazolío fluorada

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de Electrodo

Se usaron muestras de acero API 5L X70 con una superficie expuesta de 0.78 cm² para este caso se pasó por papel abrasivo de carburo de silicio mejor conocido como lija para desbastar la

superficie metálica, primero se devastó con lija de 80, posteriormente se fue aumentando los grados de lija, hasta conseguir el pulido espejo con lijas de 600, 1000 y 1500

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Sistema Electroquímico

Se colocó 40 ml de NaCl saturado con CO₂ hasta alcanzar un pH de 4, y se fueron agregando diferentes concentraciones que van desde 5 a 50 ppm. Posteriormente, para la prueba de potencial a circuito abierto (OCP) se realizó durante 30 min con un contra electrodo de plata/cloruro de plata.

En la prueba de EIS la amplitud de señal fue de 10 mV con intervalos de frecuencia de 10 kHz a 10 mHz usando el electrodo de referencia de plata/cloruro de plata saturado y un contra electrodo de grafito. Todos los ensayos de realizaron en triplicados

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La prueba de potencial a circuito abierto (OCP) para las condiciones evaluadas, como se observa en la Figura 2, en condiciones normales 25°C y también a 40°C y 50°C se valida que el potencial se estabiliza después de 800 segundos para las diversas concentraciones.

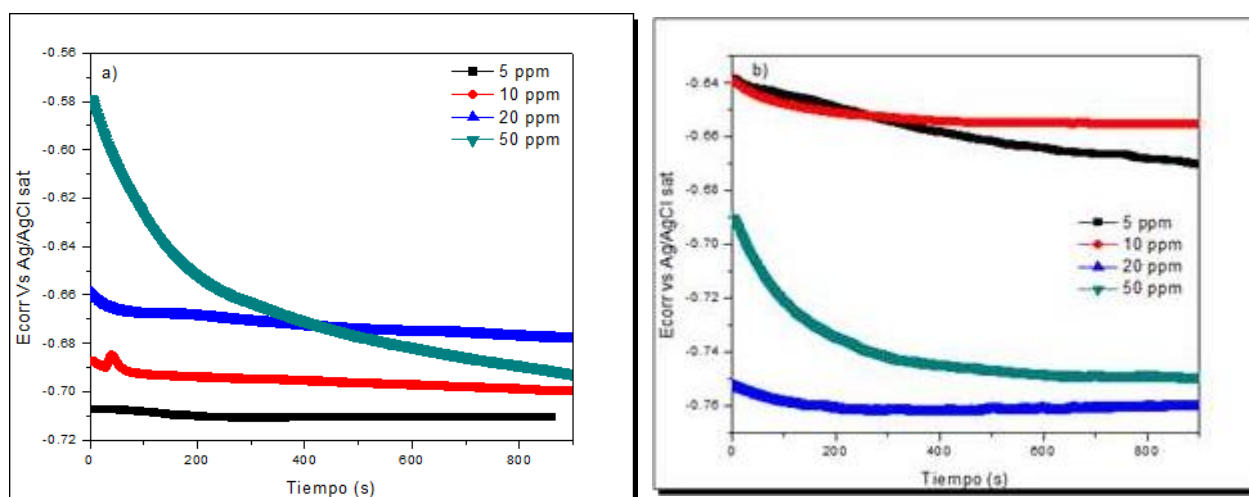


Figura 2. Potencial a circuito abierto y diferentes concentraciones de la sal de 1,2,3-triazolio fluorada a) 25°C, b) 40°C y c) 50°C en el acero API 5L X70 inmerso en una solución de NaCl saturada con CO₂.

En la figura 3 se puede observar el diagrama de Nyquist con inhibidor a concentraciones de 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm a temperaturas de a) 25°C, b) 40°C y c) 50°C. Sin embargo, para 5, 10, 20 y 50 ppm la forma del semicírculo se ve alargada e incrementa a temperatura ambiente (25°C), lo cual se atribuye a la presencia de dos procesos involucrados: uno relacionado a la transferencia de carga y el otro a un proceso de corrosión (Figura 3a).

Cuando el inhibidor fue evaluado en condiciones de temperatura (Figura 3 b y 3c) muestran que una disminución en el valor de Z_{real} a medida que se incrementa la concentración del inhibidor hasta 10 ppm en el caso de la Figura 3b y 10 ppm en el caso de la Figura 3c, lo cual se puede atribuir a que este compuesto se absorbe con mayor facilidad con el medio corrosivo cuando se incrementó la concentración. Estos diagramas muestran una constante de tiempo relacionada la resistencia a la transferencia de carga [3].

En la Figura 3b, se observó que el diámetro del semicírculo máximo se alcanzó hasta la concentración de 20 ppm. Sin embargo, si se compara con la Figura 3c, el diámetro del semicírculo máximo se alcanzó hasta la concentración de 10 ppm, lo cual se puede atribuir a que el inhibidor se adsorbe más débilmente, ya que, las moléculas orgánicas migran más lentamente [4].

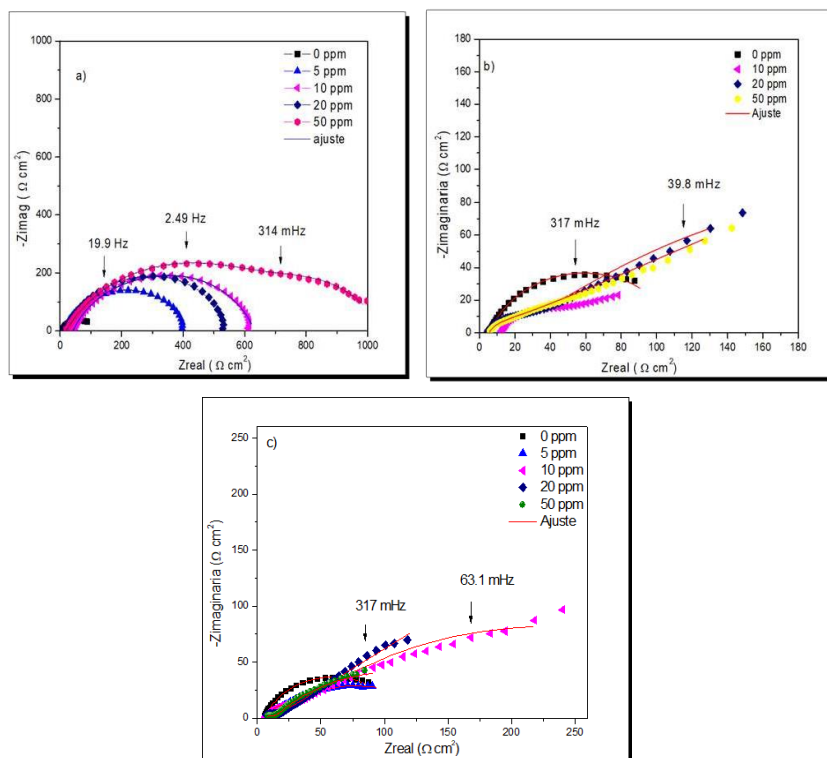


Figura 3. Diagrama de Nyquist a diferentes concentraciones de la sal de 1,2,3-triazolio fluorada y diferentes temperaturas a) 25°C, b) 40°C y 50°C en el acero API 5L X70 inmerso en una solución de NaCl saturada con CO₂.

Para calcular la eficiencia del inhibidor (EI) se utilizó la ecuación 1 [5]:

$$EI(\%) = \left(\frac{1}{R_{tc \text{ blanco}}} - \frac{1}{R_{tc \text{ inhibidor}}} \right) / \left(\frac{1}{R_{tc \text{ blanco}}} \right) * 100 \quad (1)$$

Donde: $1/(R_{tc \text{ blanco}})$: es la Resistencia a la transferencia de carga sin inhibidor y $1/(R_{tc \text{ inhibidor}})$: es la Resistencia a la transferencia de carga con inhibidor.

Por otro lado, la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) se calculó con la ecuación 2:

$$C_{dl} = Y_0^{\frac{1}{n}} * \left[\frac{1}{R_s} + \frac{1}{R_{ct}} \right]^{\frac{n-1}{n}} \quad (2)$$

Donde Y_0 es el elemento de fase constante, R_s es la resistencia de la solución y R_{tc} es la resistencia a la transferencia de carga.

En la Tabla I se muestran los parámetros electroquímicos de la sal de triazol fluorada a las diferentes concentraciones y temperaturas estudiadas. Se puede notar que a 25°C la resistencia a la transferencia de carga incrementa conforme se aumenta la concentración del inhibidor esto se puede atribuir a que el inhibidor se está adsorbiendo en la superficie metálica siendo 10 ppm y 50 ppm donde alcanzó su máximo valor de R_{tc} . Por otro lado, se muestra una disminución en el valor de C_{dl} como resultado de adsorción del inhibidor [6].

2034

Tabla I. Parámetros electroquímicos acero API 5L X70 inmersa en una disolución al 3% de NaCl saturada con CO₂ a 25°C, 40°C y 50°C.

T (°C)	C (ppm)	R _s (Ω cm ²)	n	C _{dl} (μF/cm ²)	R _{tc} (Ω cm ²)	R _{mol} (Ω cm ²)	R _{total} (Ω cm ²)	EI (%)
25	0	3.6	0.8	1219.4	122.6	-	122.6	-
	5	11.5	0.8	558.3	344.3	55.6	399.9	69.3
	10	42.1	0.7	389.4	529.4	61.8	591.2	79.3
	20	16.0	0.8	271.3	420.0	119.0	539.0	77.3
	50	19.3	0.7	202.3	767.8	256.0	1023.8	88.0
40	0	5.494	0.8	3476.5	101.5	-	101.5	-
	5	19.9	0.7	455.2	461.6	29.9	491.5	75.1
	10	12.0	0.8	171.7	134.9	34.2	169.1	27.5
	20	4.3	0.5	172.1	454.4	24.2	478.6	74.4
	50	5.7	0.8	271.3	500.0	0.0	500.0	75.5
50	0	5.4	0.8	2217.7	102	-	102	-
	5	5.0	0.8	450.3	145.6	3.5	149.2	17.8
	10	5.7	0.5	144.0	412.8	15.7	428.4	71.4
	20	4.0	0.8	241.7	560.3	8.8	569.1	78.5
	50	7.0	0.8	338.2	190.5	6.2	196.7	37.7

4. CONCLUSIONES

La corrosión en el acero API 5L X70 normalmente se presenta de forma uniforme y también de forma localizada, esto en la industria del petróleo genera problemas tanto económicos como estructurales en las tuberías encargadas del transporte de hidrocarburos a corto y largo plazo; de acuerdo a la hipótesis planteada en esta investigación se pudo demostrar la eficacia que tiene la sal de 1,2,3-triazolio fluorada como inhibidor de corrosión, utilizando diferentes técnicas electroquímicas con el fin de analizar su eficiencia en el medio corrosivo de NaCl al 3% a diferentes temperaturas. Evaluando las concentraciones de 0, 5, 10, 20 y 50 ppm a temperaturas de 25°C, 40°C y 50°C se obtuvo como resultado que conforme se aumenta la concentración del inhibidor mayor es su porcentaje de eficiencia, debido a que a temperaturas de 40°C alcanza su mayor eficiencia a la concentración de 50 ppm y a 50°C alcanza mayor eficiencia a 20 ppm, esto se atribuye a que las moléculas no se adhieren correctamente a la superficie del metal. Mediante la técnica electroquímica de curvas de polarización se obtuvo que la sal de 1,2,3-triazolio fluorada es inhibidor del tipo anódico. Las concentraciones de 20 y 50 ppm son las que mejor comportamiento presentaron siendo prácticamente iguales, por lo que es un inhibidor aceptable para su uso dentro de la industria petrolera.

5. AGRADECIMIENTOS

2035

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por ser mi alma mater y permitirme seguir desarrollándome. Los autores agradecen al SNI por el nombramiento y apoyo otorgado.

6. REFERENCIAS

- [1] S.A. Patil, H.M. Heras-Martinez, A.M. Lewis, S.A. Patil, A. Bugarin, *Polyhedron*, **194**, 114935 (2020).
- [2] E. Koh, S. Park, *Prog. Org. Coat.*, **109**, 61 (2017)
- [3] D. Figueroa, A. moreno, A. angelina, *Rev. Ing. Univ. Medellín*, **14**(26), 105 (2015).
- [4] H. Yang, R. Yan, Y. Jiang, Z. Yang, X. Zhang, M. Zhou, X. Wu, T. Zhang, J. Zhang, *Eur. J. Med. Chem.*, **187**, 111966 (2020).
- [5] R.M. Hassan, S.M. Ibrahim, *J. Mol. Struct.* **1246**, 131180 (2021).
- [6] Y. Wu, Y. Zhang, Y. Jiang, Y. Qian, X. Guo, L. Wang, J. Zhang, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* **115**, 35 (2020).

USO DE UNA SAL DE AMONIO CUATERNARIA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO INOXIDABLE DUPLEX LDX 2101 EN SALMUERA CON CO₂

A. Brito Franco^{1*}, E. Vázquez Velez², J. G. González Rodríguez¹

¹Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas, Universidad Autónoma del Estado de Morelos, Cuernavaca 62209, México.

²Instituto de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Autónoma de México, Cuernavaca 62209, México

E-mail: alfredo.britof@uaem.edu.mx

RESUMEN

Un surfactante catiónico, una sal de amonio cuaternaria derivado del aceite de aguacate, se ha utilizado como inhibidor de la corrosión por CO₂ en el acero inoxidable dúplex LDX 2101. Las técnicas empleadas fueron curvas de polarización potenciodinámica, resistencia a la polarización lineal y espectroscopia de impedancia electroquímica. Las probetas fueron analizadas por microscopia electrónica de barrido (SEM) y el inhibidor fue caracterizado por espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). Se encontró que el surfactante catiónico obtenido disminuye en gran medida la velocidad de corrosión del acero inoxidable al retardar las reacciones electroquímicas teniendo una eficiencia del 98% con una concentración de 25 ppm. Los resultados de SEM mostraron la disminución de daño en la superficie del acero inoxidable.

2036

Palabras Clave: Corrosión, CO₂, Inhibidor, Sal de amonio cuaternaria.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno que causa el deterioro de un material metálico a consecuencia del intercambio de iones, con el medio en el que se encuentra inmerso, lo que resulta en la pérdida de propiedades del material [1].

Este deterioro de los metales debido a la corrosión se traduce en grandes pérdidas económicas y la prevención o disminución de la velocidad del proceso de corrosión conlleva a importantes inversiones [2].

Existen diferentes alternativas para combatir el deterioro por corrosión como, es el uso de resinas epóxicas, uso de polímeros avanzados y el uso de nuevas aleaciones más resistentes por mencionar algunos; además del uso de sustancias químicas (orgánicas o inorgánicas) como los inhibidores de corrosión que se usan con mayor frecuencia en la industria [3].

La búsqueda de compuestos que sean cada vez más efectivos depende tanto de la facilidad con que éstos puedan ser obtenidos en grandes cantidades, así como del conocimiento del medio en el que se aplicarán dichos compuestos.

Los peligros de la mayoría de los inhibidores orgánicos sintéticos que se conocen comúnmente y las nuevas legislaciones ambientales, generan la necesidad de desarrollar inhibidores de corrosión ambientalmente amigables, que no contengan metales pesados como el cromo y plomo [4].

De las alternativas de inhibidores amigables con el ambiente se encuentran los inhibidores derivados de aceites y grasas de origen vegetal y animal los cuales son utilizados para proteger las estructuras de metálicas contra la corrosión, ya que estos actúan como una barrera física entre la superficie del metal y el ambiente corrosivo. El uso de estos inhibidores orgánicos no proporciona protección contra la corrosión a largo plazo debido a su escasa resistencia contra la difusión de electrolitos debido a que existen porosidades o defectos del recubrimiento [5].

En base a esta problemática, se han realizado investigaciones para el desarrollo de nanomateriales basados en óxidos metálicos [6]. Las nanopartículas, debido a su área específica alta y tamaño de partícula pequeño, pueden mejorar las barreras de los recubrimientos orgánicos al disminuir las porosidades y aumentar la longitud de las vías del medio corrosivo, además de proporcionar mayores propiedades de protección contra la corrosión que los recubrimientos orgánicos [7].

Por otra parte, los aceros inoxidable dúplex se emplean en aplicaciones diversificadas de manera industrial en artículos mecánicos y estructurales, así como también para la producción de intercambiadores de calor, procesos químicos, tuberías de petróleo y gas, en la industria de pulpa y papel [8].

El acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 tiene una alta resistencia mecánica debido a su microestructura y su alto contenido de nitrógeno. Además, su resistencia al agrietamiento por corrosión bajo tensión es superior a los grados austeníticos estándar, lo que lo hace candidato para aplicaciones en la industria del petróleo y el gas, en donde el CO₂ se encuentra presente en los procesos de las diversas plantas operativas tanto de producción como de refinación del petróleo y gas [9].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Material.

Se prepararon probetas de acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con dimensiones de 1 cm de largo, 1 de ancho y 0.5 cm de alto con un área expuesta de 1 cm².

La Tabla 1 muestra la composición química del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101.

2038

Tabla 1. Composición química del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 (wt%)

<i>Elementos</i>	<i>C</i>	<i>Si</i>	<i>Mn</i>	<i>Cr</i>	<i>Mo</i>	<i>Ni</i>	<i>N</i>	<i>Fe</i>
%	0.026	0.03	5.0	21.5	0.31	1.5	0.22	Balance

Las probetas obtenidas se unieron con alambre de cobre como contacto eléctrico, para posteriormente ser encapsuladas con resina epoxica. Una vez obtenida las probetas encapsuladas, estas fueron pulidas con papel carburo de silicio con grados de 120, 240, 320, 400, 500 y 600, después fueron lavadas con agua, etanol y acetona. Este procedimiento se realizó para cada una de las probetas utilizadas en cada prueba electroquímica.

2.2 Medio corrosivo.

El medio corrosivo fue una solución de 3.5% NaCl saturada con CO₂ a una temperatura de 50°. Para cada prueba electroquímica, la solución fue burbujeada con CO₂ durante una hora y se mantuvo el burbujeo durante toda la prueba que duro 24 h.

2.3 Inhibidor de la corrosión.

Para la extracción del aceite de aguacate se utilizó aguacate maduro, con 15 días de mayor maduración hasta el desperdicio, el cual fue deshidratado y prensado para obtener el aceite para después realizar el proceso de síntesis del surfactante catiónico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra la caracterización del aceite de aguacate, amidas grasas y la sal de amonio cuaternaria fue realizada por espectroscopia FTIR. Para el espectro del aceite de aguacate se observa las señales de vibración a 2930 y 2856 cm⁻¹ correspondientes al grupo metilo (CH₃) y metileno (CH₂) respectivamente. Se muestra la banda vibracional de estiramiento C-O del grupo éster a 1154 cm⁻¹ y la señal del carbonilo O-C=O a 1745 cm⁻¹. Para el espectro de amidas grasas se observa las señales de vibración a 1643 cm⁻¹ que corresponden al carbonilo de amida N-C=O, a 1460 cm⁻¹ aparece un estiramiento C-N del grupo amina y la señal vibracional de estiramiento de N-H del grupo amida a 3298 cm⁻¹. Por último, se muestra el espectro de la sal de amonio cuaternaria la cual presenta una señal vibracional a 963 cm⁻¹ un estiramiento C-N-CH₃.

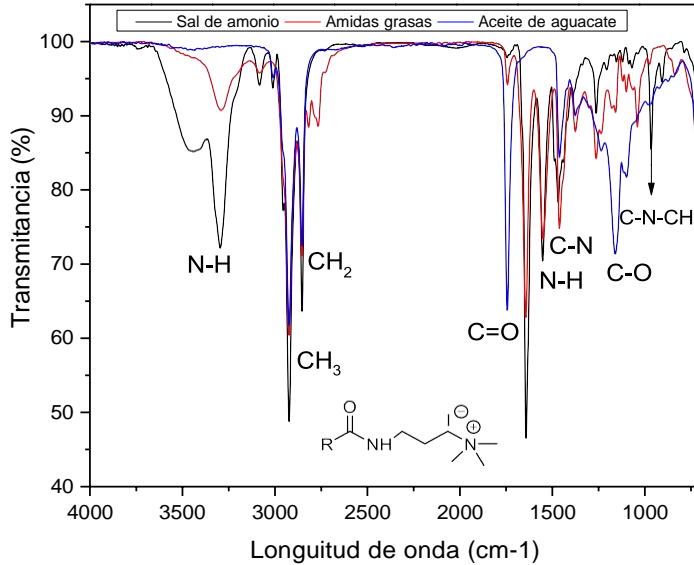


Figura 1. Espectro FTIR del aceite de aguacate, amidas grasas y la sal de amonio cuaternario.

En la Figura 2 se observa los resultados obtenidos para las curvas de polarización del acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 a diferentes concentraciones de inhibidor. En esta se observa un comportamiento activo-pasivo en la zona anódica con potenciales de corrosión alrededor de los -750 mV para las concentraciones de 0, 10, 50 y 100 ppm en la que se observa la formación de una zona pasiva más amplia y estable iniciando a potenciales cercanos a los -675 y terminando en un valor de potencial de picadura de -207 mV teniendo una amplitud de 450 mV aproximadamente, esto debido a la creación de una capa de productos de corrosión sobre la superficie del acero inoxidable. Para las concentraciones de 5 y 25 ppm de inhibidor se observase muestra un comportamiento activo-pasivo en el cual existe un aumento en la densidad de corriente anódica mientras el potencial aumenta seguido de la formación de una zona pasiva maso menos estable a potenciales de -505 a -314 mV teniendo una amplitud cercana a los 200 mV. La zona pasiva formada en acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 tenia una estructura dual, con una capa interna de oxido/hidróxido de cromo y una capa externa de oxido/hidróxido de hierro [10].

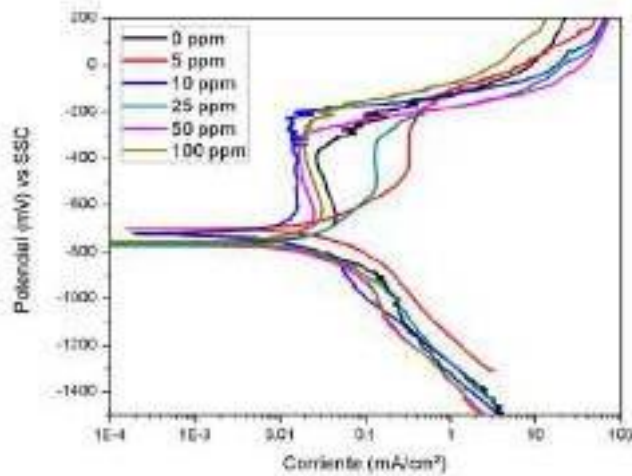


Figura 2. Curvas de polarización potenciodinámica para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 con y sin tratamiento térmico sumergido en una solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 50°C a diferentes concentraciones de inhibidor.

La Figura 3 muestra el comportamiento a la resistencia a la polarización en función del tiempo para el acero inoxidable a diferentes concentraciones de inhibidor.

Los valores de resistencia para el acero inoxidable sin inhibidor fueron los más bajos obtenidos los cuales oscilan alrededor de los 1200 ohm cm². Para los valores de R_p en presencia de inhibidor se muestra un incremento siendo la concentración de 25 ppm la cual obtiene los valores más altos llegando a tener una eficiencia 98.4% y manteniendo una eficiencia por arriba del 90% hasta las 18 horas, este incremento es asociado a la adsorción del inhibidor sobre la superficie metálica actuando como una barrera protectora entre el medio y el metal [11]. Después las 18 horas se observa una disminución drástica de los valores de R_p lo cual es asociado al proceso de desorción ocasionando un desprendimiento de la película protectora debido a las fuerzas de repulsión que ocasiona la sobresaturación de moléculas del inhibidor en la superficie.

Para la concentración de 100 ppm fue la que obtuvo comportamiento más estable durante las 24 horas de la prueba manteniendo sus valores de R_p y obteniendo eficiencias máximas del 80%.

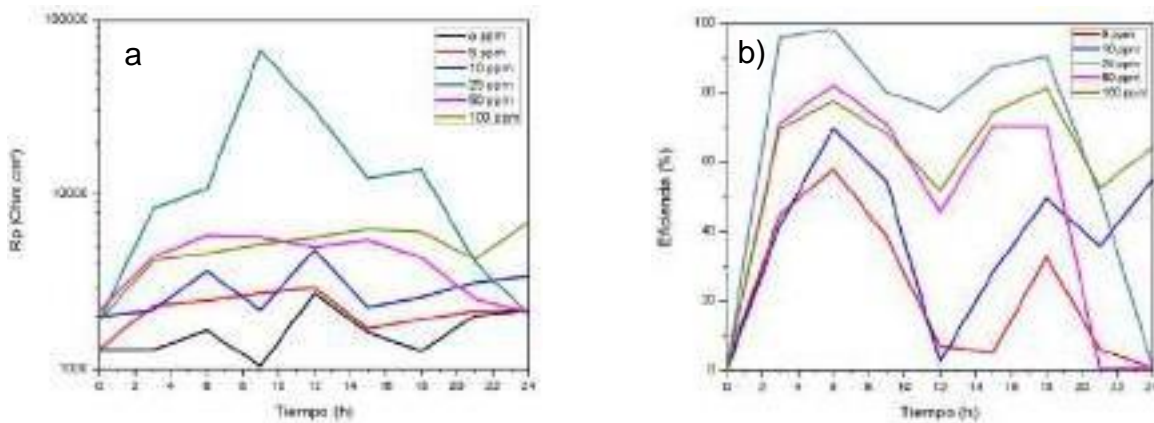


Figura 3. a) Resistencia a la polarización lineal y b) eficiencia de inhibición para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 50°C a diferentes concentraciones de inhibidor.

La Figura 4 muestra los diagramas de Nyquist y de bode en ausencia del inhibidor. En estos se pueden observar que los valores de resistencia van aumentando conforme va aumentando el tiempo de exposición. El aumento de los semicírculos deprimidos conforme aumente el tiempo de exposición en un indicio que la velocidad de corrosión disminuye teniendo valores de impedancia cercanos a los 5mil ohms cm², esto puede ser debido a que en la superficie del metal existen la formación de una película de productos de corrosión.

La grafica de Angulo de fase muestra la formación de dos picos, uno alrededor de un valor de frecuencia de 0.5 Hz y otro en valores de frecuencia superiores a 100 Hz además que se observa que los valores de ángulo de fase se muestran constantes en un intervalo amplio de frecuencias lo que indica la presencia de una capa protectora de productos de corrosión.

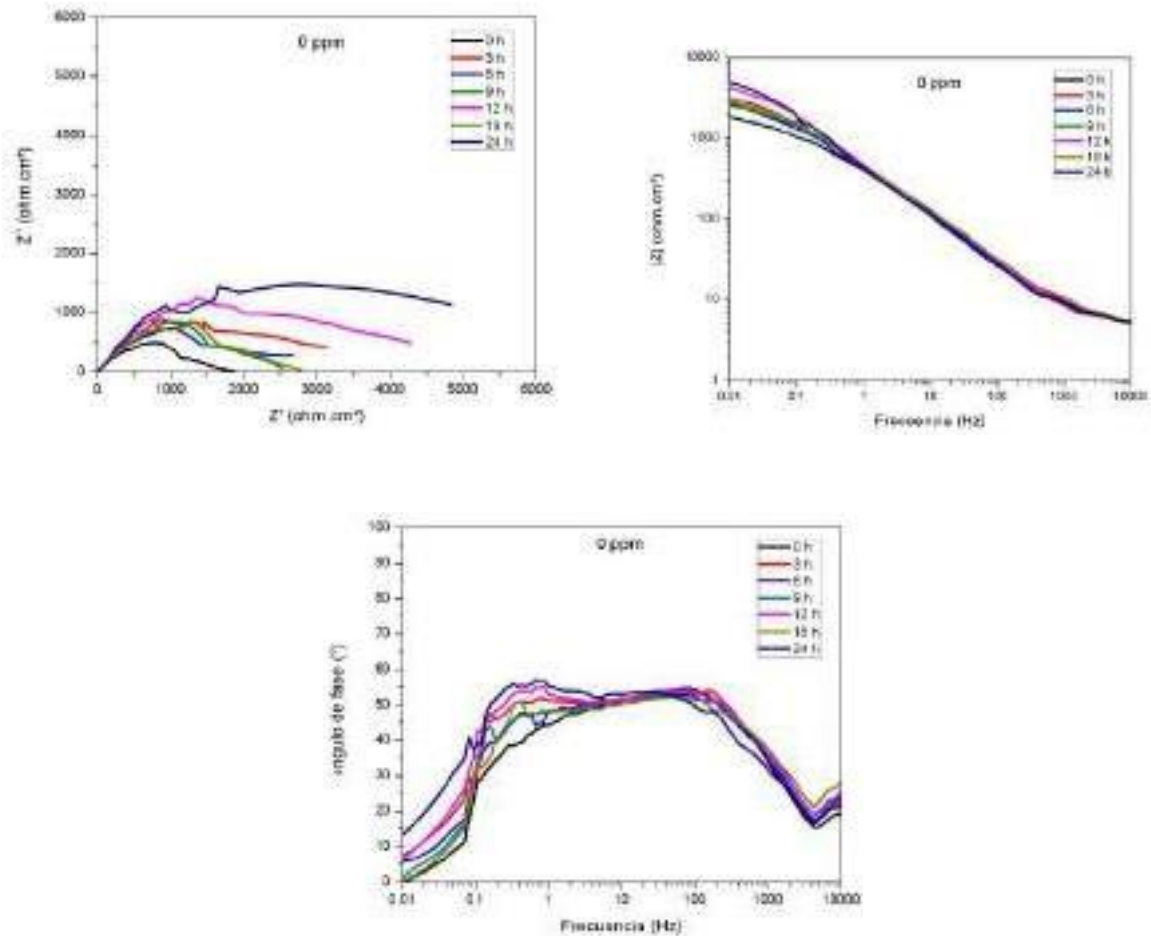


Figura 4. Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 50°C a una concentración de 0 ppm de inhibidor.

En la Figura 5 se observa los diagramas de Nyquist y de bode para la concentración de 25 ppm de inhibidor, la cual fue la concentración que mejor comportamiento de inhibición mostro de las concentraciones utilizadas, en la cual se observa un incremento considerable en el diámetro de los semicírculos indicando la absorción del inhibidor en la superficie metálica, teniendo valores máximos de impedancia cercanos a los 37 mil ohmscm² para las 9h de prueba. Después de este tiempo los valores de impedancia empiezan a disminuir considerablemente. También se observa para el diagrama de bode en ángulo de fase un incremento en los valores de ángulo de fase y un desplazamiento hacia frecuencias más bajas lo cual está asociado a un desprendimiento o adelgazamiento de las películas protectoras.

En el diagrama de bode para el módulo de impedancia se puede observar la formación de dos pendientes dos semicírculos en el que el primero se le atribuye a la transferencia de carga y el segundo a la formación de productos protectores debido a la adsorción de especies sobre la superficie del metal. La adsorción del inhibidor esta influenciada por la estructura química y del átomo donante de la molécula (N) como también de la carga de la superficie [12], donde los componentes activos de la sal de amonio cuaternaria dificultaron la reacción de corrosión al interferir en el proceso de transferencia de carga que se logra al bloquear los sitios activos [13].

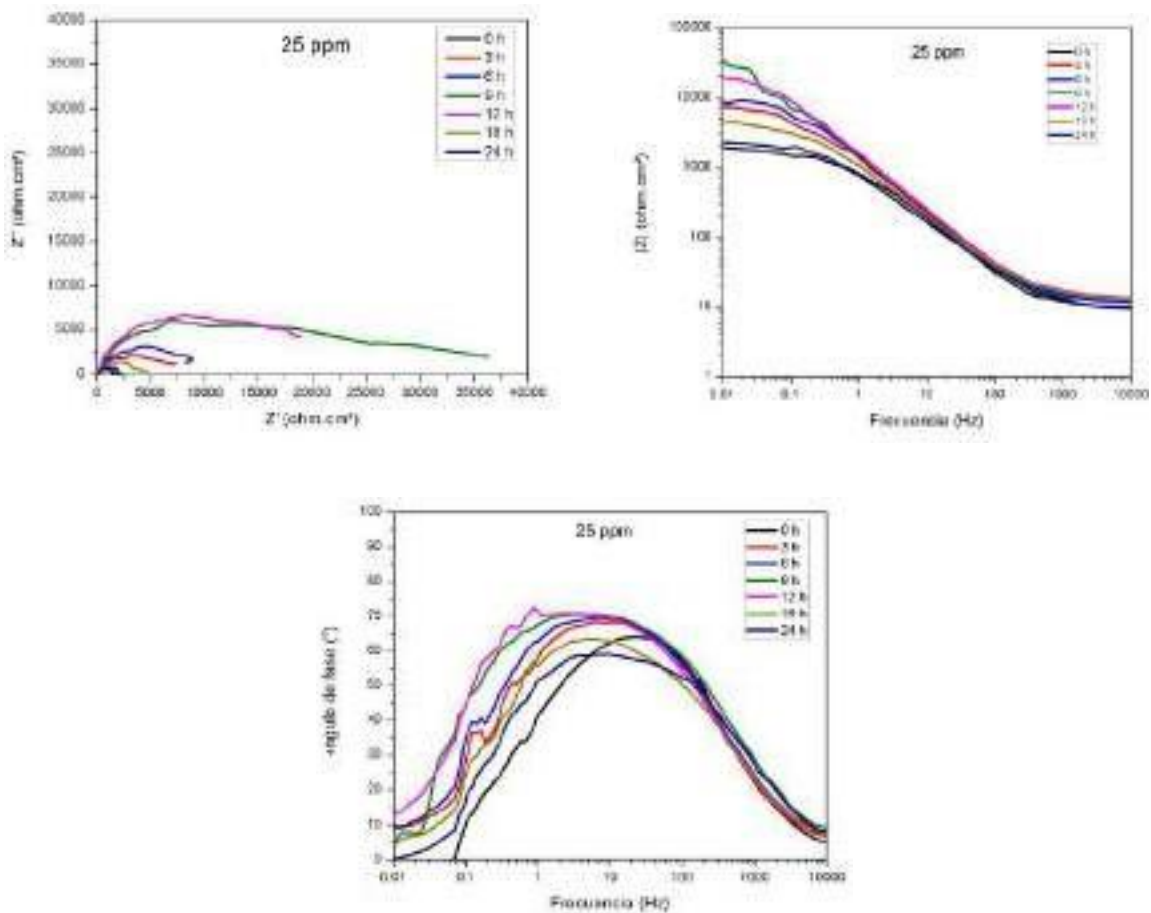


Figura 5. Diagrama de EIS para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturado con CO₂ a 50°C a una concentración de 25 ppm de inhibidor.

La figura 6 muestra las micrográficas del acero inoxidable dúplex LDX 2101 a concentraciones de 0 y 25 ppm de inhibidor. A una concentración de 0 ppm se muestra la presencia de picadura pocos profundas con un diámetro aproximado de 200 μm sobre la

superficie del acero indicando la presencia de corrosión localizada por picadura la cual se puede observar en las graficas de curvas de polarización donde se observa una película de pasivación estable en donde se espera la corrosión por picadura. Para la concentración de 25 ppm de inhibidor mostraron una menor cantidad de picadura con un diámetro menor al observado a 0 ppm de inhibidor. Estas picaduras tienen diámetros desde los 25 hasta los 150 μm aproximadamente indicando una menor susceptibilidad a la corrosión por picadura cuando se utilizó esta concentración de inhibidor.

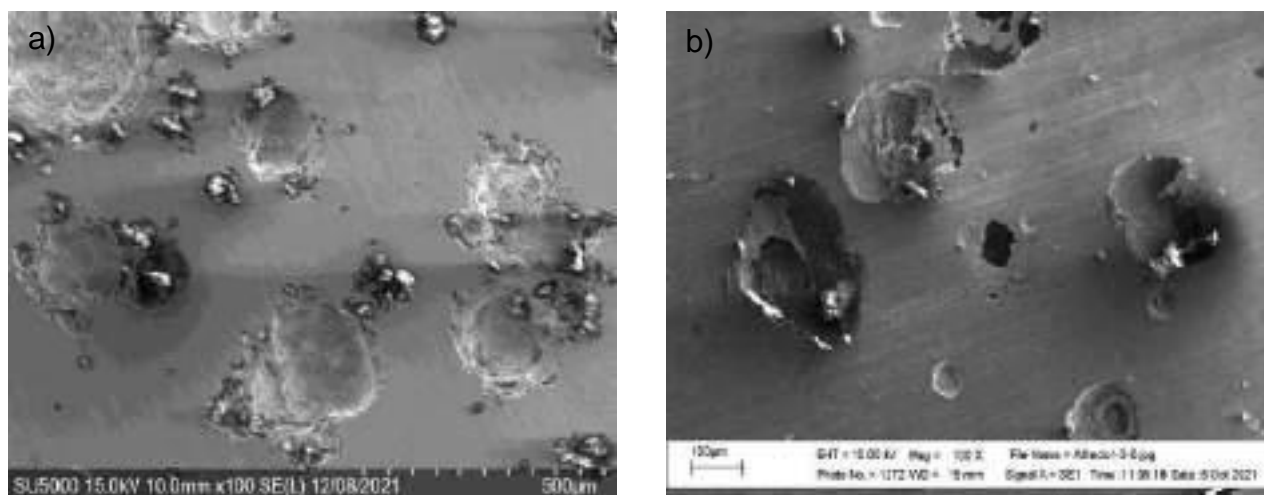


Figura 6. Micrografía SEM para el acero inoxidable tipo dúplex LDX 2101 sumergido en una solución 3.5% NaCl saturado con CO_2 a 50°C a una concentración de a) 0 ppm y b) 25 ppm de inhibidor.

4. CONCLUSIONES

Un surfactante catiónico, una sal de amonio cuaternaria derivado del aceite de aguacate, se ha utilizado como inhibidor de la corrosión por CO_2 en el acero inoxidable dúplex LDX 2101.

La sal de amonio cuaternaria disminuye la cinética de los procesos de corrosión actuando como un inhibidor de tipo mixto con mayor efecto en la zona anódica. Los valores de R_p muestran una eficiencia máxima de 98% para una concentración de 25 ppm de inhibidor para las primeras horas de prueba. Los valores de EIS tuvieron sus valores máximos para las primeras 9 horas de prueba para después ir disminuyendo conforme pasaba el tiempo de prueba esto debido a la desorción de productos de corrosión. Los estudios de espectroscopia SEM mostraron una

disminución en el daño en la superficie del metal tanto en la cantidad como en el tamaño de las picaduras cuando se utilizó la concentración de 25 ppm en comparación con el blanco.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto “USO DE UNA SAL DE AMONIO CUATERNARIA COMO INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN EL ACERO INOXIDABLE DÚPLEX LDX 2101 EN SALMUERA CON CO₂”.

6. REFERENCIAS

- [1] M. I. Tronco, Estudio electroquímico de las interacciones formadas por el extracto activo de las hojas de *Morinda citrifolia* en la inhibición de la corrosión de acero estructural. Tesis Doctoral, Universidad Autónoma del Estado de México (2017).
- [2] Orozco Cruz, R., Martínez Martínez, E., Galván Martínez, R., Ramírez Reyes, J., & Fernández Gómez Imelda. *Revista de divulgación científica y tecnológica de la universidad veracruzana*, Veracruz, Mex (2007).
- [3] Tejada Benitez , L. P., Meza Castellar, P. J., Altamiranda Percy, E. D., & Berrocal Bravo, M., *Informador Técnico SENA*, p. 155-165, Colombia (2014).
- [4] M.A. Dar, *Industrial Lubrication and tribology*, p. 227-233, Vol.63, (2011).
- [5] González Garcia, Y., González, S., & Souto, R. M., *Corrosion Science*, p. 3514-3526, (2007).
- [6] Wang, G., Mu, Q., Chen, T., & Wang, Y, *Journal of Alloys and Compunds*, 493, p. 202-207, (2010).
- [7] Rostami, M., Rasouli, S., Ramezanzadeh, B., & Askari, A., *Corrosion Science*, p. 387-399, (2014).
- [8] Gunn, R., *Duplex Stainless Steels: Microstructure, Properties and Applications*. Woodhead Publishing, (1997).
- [9] Zonotto, F., Grassi, V., Balbo, A., Monticelli, C., & Zucchi, F., *Corrosion Science*, p. 205-212, (2014).
- [10] Oltra, R., Keddani, M., *Electrochimical Acta*, 35, p. 1619–1629, (1990).

- [11] Porcayo Calderon, J., Martínez de la Escalera, L. M., Canto, J., & Casales-Diaz, M., *International Journal of Electrochemical science*, p. 3160-3176, (2015).
- [12] I. Ahamad, R. Prasad & M. A. Quraishi, *Corrosion Science*, p. 1472-1481, (2010)
- [13] Mehdipour, M., Ramezanzadeh B., Arman, SY., *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, p. 10-20, (2010).

PROTECCIÓN DEL PAVONADO DE UN HIERRO CLASE 45 CON CERAMICROCRISTALINA.

D. Zapata Valdez¹, E. F. Hernández Molina¹, P. Rocangliolo Barrera¹,
A. Espinoza Vázquez², F. J. Rodríguez Gómez¹,

¹Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México, Ciudad de México, 04510, México.

²Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No. 3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México
iqm.ericmolina@quimica.unam.mx

RESUMEN

Se caracteriza química y metalográficamente una pieza de hierro, por composición nominal que se cataloga como Hierro A48 clase 25. Posteriormente, con inmersión en caliente se genera un recubrimiento similar a un pavonado comercial, el cual refiere una capa de óxido que sirve como anclaje para tratamiento con cera microcristalina de ozoquerita. Mediante esta cera es posible sellar los poros del óxido y tener una protección efectiva contra la corrosión en solución salina 3%. El tratamiento se realiza en una solución de NaOH 5M en mezcla con cloruro de potasio KNO₃ 3M, durante una hora a 90°C con el propósito de generar una película de óxido (proceso de pavonado), se estabiliza con ácido tánico y se recubre con cera microcristalina de ozoquerita. La muestra se evaluó en solución salina 3% m/m con Espectroscopia de impedancia electroquímica EIS, y microscopia de barrido electrónico SEM.

2048

Palabras clave: pavonado, cera micro-cristalina, ácido tánico.

1. INTRODUCCIÓN

En el mundo existe una gran variedad de estructuras de hierro colado que, dado a su valor artístico o histórico, deben ser preservados. Un tratamiento comúnmente empleado en objetos de hierro y acero es el pavonado, cuyo objetivo es brindar una protección pasiva contra la corrosión, además de que le ofrece un acabado que le da una apariencia estética. Complementariamente en el ámbito de la restauración y conservación se agrega ácido tánico en el proceso de pavonado [1]. Un método de pasivación puede disminuir la corrosión, ya que, se comporta en algunos casos

como un recubrimiento, porque aísla la superficie metálica de los medios agresivos como la humedad, los ácidos y sales, etc.

Por otra parte, un tipo de recubrimiento usado en la conservación es la cera microcristalina, ya que, ofrece buena protección anticorrosiva, pero implica la renovación periódica de dicha cera por el poco anclaje entre la interfaz metal-cera. En este trabajo se demuestra que, agregando una fase intermedia de óxido de hierro, se puede tener un sistema que aumenta notablemente el desempeño anticorrosivo, y por lo tanto hay menor daño de las piezas que se desean preservar.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Como preparación previa al tratamiento se lijó la superficie de la muestra con diferentes lijas con distintos tamaños de grano, 120, 300, 400, 600 y 900, posteriormente se desengrasó con acetona y se realizó una limpieza ultrasónica durante 15 minutos en alcohol etílico y acetona.

La pieza se sometió a inmersión en caliente en una solución acuosa de sosa caustica NaOH a 5M, y KNO₃ 3M con agitación constante de 2000 rpm, a 90°C durante una hora. Posteriormente, se sumerge durante un minuto en ácido tánico 5% m/m en alcohol etílico, el exceso se seca con flujo de aire. Finalmente, se somete a un proceso de secado durante 24 hrs a 74°C en horno eléctrico. Para sellar las piezas se pesaron 500 mg de cera micro cristalina, se fundieron a 60°C con aire caliente y se esparcieron en 3.9 cm² de área de la muestra. Para el análisis electroquímico se montó la pieza con un arreglo de celda de 3 electrodos, que consta de un electrodo de referencia de Ag/AgCl, un contra electrodo de grafito, y el electrodo de trabajo (muestra). Se realizan mediciones de potencial a circuito abierto y evaluaciones de impedancia electroquímica (EIS), para la pieza con tratamiento con y sin cera. Las pruebas electroquímicas que se utilizaron son potencial vs tiempo [duración de 1800 segundos con una lectura por segundo] y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica [amplitud de ±10 mV e intervalos de frecuencia de 10⁴ a 10⁻² Hz].

3. RESULTADOS

La tabla I muestra los resultados del análisis químico por espectrómetro de emisión de chispa, los valores de concentración, ubican a la pieza como un hierro colado, ya que, presenta un contenido de carbono mayor al 2%. También se encuentra dentro de los rangos de composición química catalogados así por la norma ASTM A 48-41. Los elementos aleantes: carbono (C) y silicio (Si), son determinantes para ubicar clasificar la pieza como un hierro gris clase 25.

Tabla I. Composición química de la pieza de estudio (hierro gris) obtenida por Espectrómetro de emisión por chispa y composición química del hierro gris clase 25 Nominal bajo la norma ASTM A 48-41.

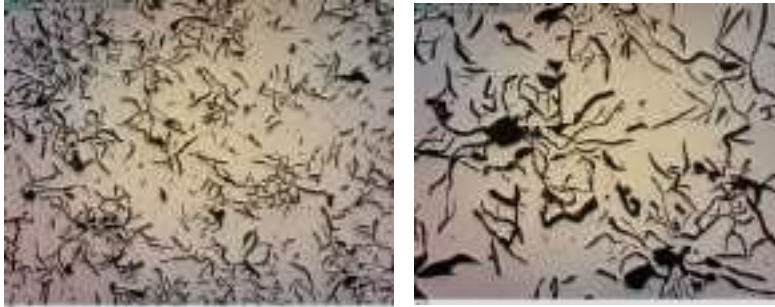
Elemento	C %	Si%	P%	Mn%	S%
Pieza muestra de hierro gris	3.31	2.37	0.65	0.62	0.03
Hierro clase 25 Nominal ASTM	3.2-3.5	2-2.4	0.2 Max	0.6-0.9	0.15 Max

3.1 Caracterización metalográfica

La cantidad de Si mejora la distribución del grafito como se muestra en figura 1, también ayuda a que la aleación sea más resistente a la corrosión adicionalmente el alto contenido de fósforo (P) forma fosfuro de hierro (Fe_3P) [2], el cual es uno de los componentes del eutéctico ternario que junto con la cementita y ferrita, un constituyente conocido como esteadita (figura 2), estas especies se ven mejor después de un revelado de la superficie con nital 10% v/v durante 30 segundos.

De acuerdo con la norma ASTM A 247, el grafito en un hierro gris puede precipitar en 5 tipos de morfología laminar. La figura 1 a muestra la microestructura del hierro gris sin atacar. Se observa un hierro gris con grafito en forma de hojuelas con mayor tendencia a tipo B, ya que, el

grafito precipita formando grupos en forma de rosetas, con una orientación aleatoria. La figura 1 muestra las hojuelas de carbón en formar de rosetas.



Figuras 1. Microestructura del hierro gris sin atacar: a) 5X b) 10X.

En la microestructura del hierro gris con ataque donde se ven los microconstituyentes que lo conforman. Los hierros pueden presentar en su microestructura una matriz ya sea perlítica o ferrítica. Para el caso del hierro gris, si el carbono se disuelve muy poco en la ferrita, entonces habrá más grafito libre, esto es, más hojuelas y presentará una matriz ferrítica [4]. Cuando hay una matriz perlítica, hay menor cantidad de grafito libre (hojuelas), esto se debe a que parte del carbono se une con la ferrita formando cementita, la cual constituye parte del conjunto perlítica.

En la figura 2b se ve una matriz perlítica y también se observa la esteadita (parte blanca), formándose el eutéctico ternario con la cementita y la ferrita [5]. Por otro lado, la figura 2b muestra mejor la esteadita que es un constituyente de naturaleza eutéctica, pareciera ser ledeburita, pero si fuera así, se observarían como esferas pequeñas o islas. A 100 aumentos se observa con detalle la perlita gruesa y fina.



Figuras 2. Micrografía óptica Microestructura del hierro gris con ataque izquierda 5X aumentos, derecha a 100X

3.2 Evaluación electroquímica

Los análisis EIS permiten ajustar los resultados experimentales a un modelo matemático con un circuito equivalente (figura 3), la simulación se realiza mediante el software Z-SIM para obtener las mediciones resistivas y de capacitancia que son representadas en diagramas de Nyquist y Bode, los resultados corresponden a la pieza de metal desnudo (figura 4) y adicionalmente se muestran los resultados de una pieza que ha sido cubierta con cera después de ser oxidada (figura 5).

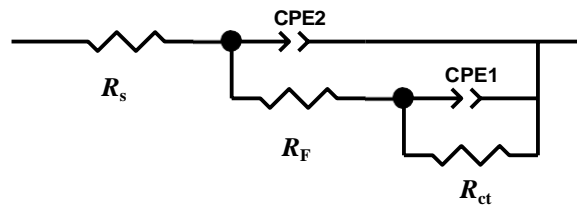


Figura 3. Circuito Equivalente

El diagrama de Nyquist de la figura 4 muestra un aumento en el valor de Z_{real} indicando que el metal presentó una película pasiva que indica que los productos de corrosión son estables hasta las 36 horas de inmersión.

2052

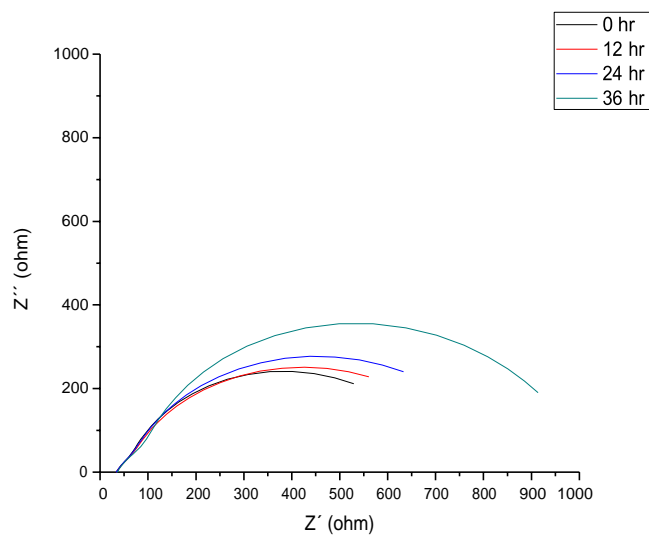


Figura 4. Diagrama de Nyquist. EIS Hierro Gris Clase 45.

La Figura 5 corresponde a la pieza que tiene un valor resistivo mayor por el tratamiento con la ozoquerita, por lo tanto, se demuestra que el sistema óxido-cera puede usarse para mejorar la vida útil del material, ya que aparece un arco capacitivo (2×10^{14} ohm) que representa una evidente protección contra la corrosión.

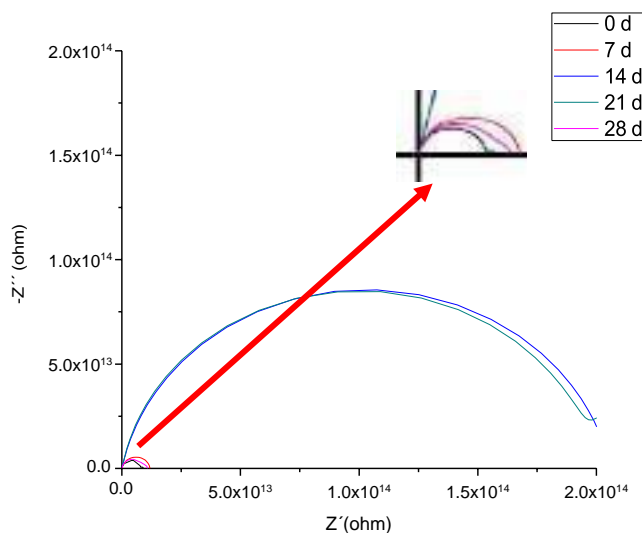


Figura 5. Diagrama de Nyquist. Efecto del anclaje de la cera sobre óxido. Pruebas a lo largo de 28 días de inmersión en solución 3% NaCl.

Una reacción significativa del sustrato metálico ocurre después de los 21 días de inmersión en solución salina al 3%, a partir de ese tiempo existe una corrosión observable asociada a la caída de resistencia, el recubrimiento se degrada y pierde sus propiedades protectoras. La evolución desde $\log |Z|$ a 0.01 Hz para muestras con cera sometidas a 28 horas de inmersión sugiere que el daño a la adhesión que existe entre la cera intermedia con óxido decae, en el diagrama de la figura 6 se puede observar el proceso de adsorción del electrolito, la impedancia decae en la zona de los 1000 Hz.

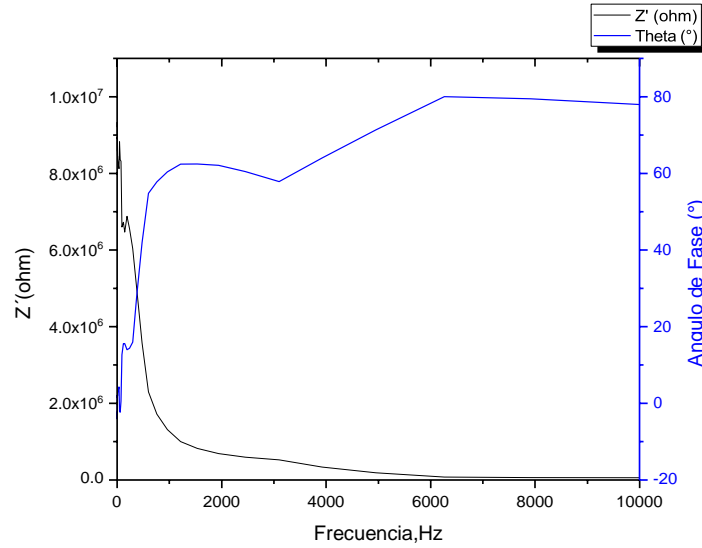


Figura 6. Diagrama de Bode, pieza tratada después de 28 días.

3.3 Análisis SEM

Para el análisis SEM se usó un microscopio JEOL modelo JCM-6000, con análisis de electrones retrodispersados con aceleración de 15KV. La figura 7 es una micrografía de la superficie de óxido metálico con una morfología rugosa que exhiben múltiples sitios de fisisorción [6] se asume que se forma óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4) [7], molecularmente la ozoquerita tiene una parte polar (figura 8), que como en otros hidrocarburos [8] proveen propiedades naturales de adhesión sobre la superficie oxidada, paralelamente la cola de la molécula contribuye a la repelencia al agua por su propiedad apolar.

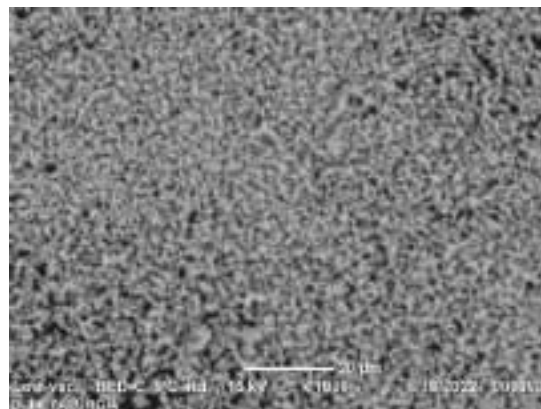


Figura 7. SEM superficie del metal después del tratamiento químico.

En la figura 8 se muestra la micrografía del recubrimiento después de 21 días de inmersión en solución salina, la superficie está en gran parte intacta (sin daños por hidratación o por efecto de los cloruros), la muestra a este tiempo de inmersión no sufre corrosión local significativa. La propiedad más importante del recubrimiento es su capacidad para impedir el flujo de corriente entre las áreas anódica y catódica del metal sustrato.

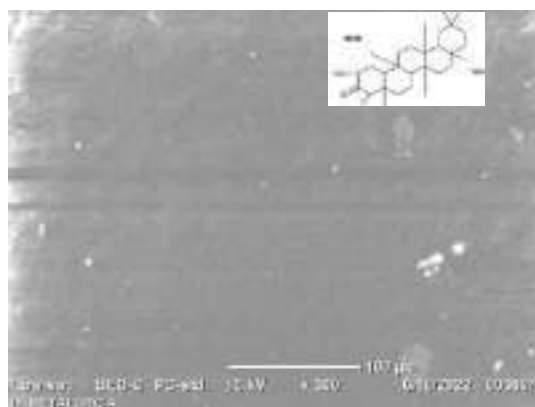


Figura 8. SEM a 300X de la superficie de la cera anclada en el óxido. En la esquina superior derecha molécula de Ozoquerita

4. CONCLUSIONES

Las interacciones que se dan entre las cabezas del polímero con el óxido ferroso-diférrico (Fe_3O_4), favorecen la permanencia de la película de cera en inmersión. Hay un comportamiento de un mecanismo altamente resistivo presentado por un recubrimiento híbrido, y otro asociado a una difusión del ion Cl^- muy lenta a través de dicha película 21 días aproximadamente. La cera ozoquerita puede utilizarse en complemento con una oxidación como un recubrimiento efectivo en el campo de protección de piezas de hierro.

5. AGRADECIMIENTOS

La autora externan su gratitud a las doctoras: P. Rocangliolo Barrera, A. Espinoza Vázquez, y al doctor F. J. Rodríguez Gómez de por el apoyo técnico otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Montiel-García, *Cem. Concr. Compos.* **90**, 202 (2018):.
- [2] Muñoz Bello, N. (2019). Implementación de un protocolo de fabricación para la obtención de fundición gris con base en la norma ASTM A48 clase 30 de piezas de alcantarillado.
- [3] G. Moladje, F. Bouobda, *Int. J. Plast.* **134**, 102810 (2020):.
- [4] L. Collini, G. Nicoletto, R. J. M. S. Konečná. *Mat. Sci. Eng.A* **488**, 529 (2008).
- [5] R. W. Heine, C. R. Loper, P. C. Rosenthal. "Principles of metal castings, 26th reprint." (2003).
- [6] M. A.San-Miguel, P. M Rodger, *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 506 (2000).
- [7] S. Ueda, K. Yamaguchi, and Y. Takeda. "Phase equilibrium and activities of Fe-SO melts." *Mater. Trans.* **49**, 572 (2008).
- [8] Z. Li, K. Li, X. Li, Y. Feng, H. Li, H. Wang, *Chem. Eng. J.*, **437**, Part 1, (2022).

EFFECTO DEL TRATAMIENTO TÉRMICO EN EL COMPORTAMIENTO A LA CORROSION DE UN ACERO INOXIDABLE SUPERMARTENSITICO EN MEDIO AMARGO

A. Carmona Hernandez^{1*}, R. Orozco Cruz¹, A. Espinoza Vazquez¹, F. A. Carpio
Santamaria¹, S. A. León Sánchez², R. Galván Martínez¹

¹ Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

² Facultad de Ciencias y Técnicas de la Comunicación, Universidad Veracruzana, Veracruz,
México.

E-mail: andcarmona@uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se estudió la influencia del tratamiento térmico (TT) en el comportamiento de la corrosión de un acero inoxidable supermartensítico en medio amargo (se sustituyó el H₂S gas por tiosulfato de sodio) mediante las técnicas electroquímicas de curvas de polarización (CP) y Espectroscopia de Impedancia electroquímica (EIS), así como la caracterización microestructural mediante microscopía óptica y difracción de rayos X (XRD). Los resultados de CP revelaron que el TT de templado y revenido mejoraron la protección de la capa de productos de corrosión, sin embargo, las mediciones de EIS evidenciaron que esta capa aceleró el proceso de corrosión con respecto al periodo de exposición. Por último, mientras menor fue el porcentaje de austenita retenida en el acero, mayor fue la resistencia a la corrosión.

2057

Palabras Clave: corrosion amarga, supermartensítico, tratamiento térmico, austenita retenida.

1. INTRODUCCIÓN

Las condiciones de operación más severas de alta presión y temperatura, así como medios agresivos en presencia de H_2S , CO_2 y cloruros que imperan en la industria petrolera, condujo al desarrollo de los aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS) [1, 2]. En comparación con sus antecesores, los aceros inoxidables martensíticos, los SMSS contienen Ni, Mo, lo que les confiere una mejor resistencia a la corrosión general y localizada y una mayor resistencia a la corrosión asistida por esfuerzo y sulfuro (SSC) a temperatura ambiente [3]. Además, los SMSS tienen un menor contenido de C lo que les confiere una mejor soldabilidad [4]. Por otra parte, los SMSS poseen mayores valores de resistencia a la tensión y son aproximadamente un 25% más baratos que los aceros inoxidables dúplex (DSS). Esta combinación de factores convierte a los SMSS en una de las mejores alternativas para la fabricación de tuberías en líneas de flujo y de perforación para aguas profundas en la industria petrolera [2]. Los valores de algunas propiedades mecánicas de los SMSS están comprendidos dentro de los siguientes rangos: 25–32 HRC de dureza, 650–750 MPa de esfuerzo de cedencia σ_{YS} , 880–950 MPa para resistencia a la tracción máxima (σ_{UTS}) [5]. La microestructura de los SMSS consiste principalmente de una matriz martensítica con austenita retenida finamente dispersa [6]. El tratamiento térmico (TT) típico de estos aceros, es la austenitización y el templeado, seguido de un tratamiento de revenido para obtener un equilibrio entre dureza, resistencia mecánica y ductilidad [7]. La gran mayoría de las investigaciones consideran el efecto del TT o la microestructura en las propiedades mecánicas del acero, dejando de lado la resistencia a la corrosión. Por ejemplo, Mesquita et al [8] estudiaron dos grados diferentes de SMSS considerando los efectos de la microestructura y diferentes etapas del tratamiento térmico en la resistencia a SSC en presencia de H_2S . Ellos encontraron que el alto contenido de austenita retenida (γ_R) no tuvo una influencia significativa en su resistencia a la corrosión, sin embargo, una mayor concentración de Mo, mejoró la resistencia a SSC y un menor pH de desapasivación. En el presente trabajo, se estudió la influencia del tratamiento térmico (TT) en la corrosión en una solución que simula una solución en presencia de H_2S mediante técnicas electroquímicas y caracterización microestructural mediante SEM y XRD.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Material y solución de prueba

El metal bajo estudio es el acero UNS S41425 y su composición química se muestra en la tabla 1. La composición química del acero se muestra en la tabla I.

Tabla I. Composición química del UNS S41425.

Elem.	C	Mn	Si	Cr	Ni	Mo	S	P	Cu	N	Fe
%w	0.02	0.75	0.3	13.5	4.7	1.7	0.0003	0.016	0.07	0.07	Balance

El TT del acero UNS S41425 en condiciones de llegada (LL) fue austenitización a 932°C por 30 min/pulgada, seguido de 1h de enfriamiento en aire por debajo de los 32°C, posteriormente se realizó un revenido a 611°C durante 11 h y enfriamiento en aire [9]. especímenes del acero UNS S41425 fueron embebidos en resina epoxica y el área de exposición fue de 0.7854 cm².

El electrólito de prueba fue la solución A señalada en la norma NACE TM177-96 [10]. Sin embargo, se sustituyó H₂S por tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) a una concentración de 1x10⁻³M, debido a que el H₂S es difícil de manipular por ser un gas toxico e inflamable.

2.2 Aplicación de los TT.

Especímenes del acero UNS S41425 fueron sometidos a diferentes TT mediante una mufla. En primera instancia, se llevó a la mufla a la temperatura de austenitización (T_{aus}) de 940 °C y se colocaron 4 especímenes del acero dentro de la mufla con un tiempo de permanencia de 15 minutos. Al haber transcurrido dicho el tiempo, un espécimen fue templado en agua (WQ) y otro en aceite mineral (OQ). Posteriormente, los especímenes WQ y OQ fueron revenidos desde una temperatura de 600 °C hasta 50 °C dentro de la mufla. En el normalizado (N), se descendió la temperatura de la mufla a 740 °C y posteriormente se extrajo el espécimen y se dejó enfriar en aire. Para el recocido (R), uno de los especímenes se dejó enfriar dentro de la mufla desde T_{aus} hasta 50 °C. En la figura 1 se resumen los TT aplicados.

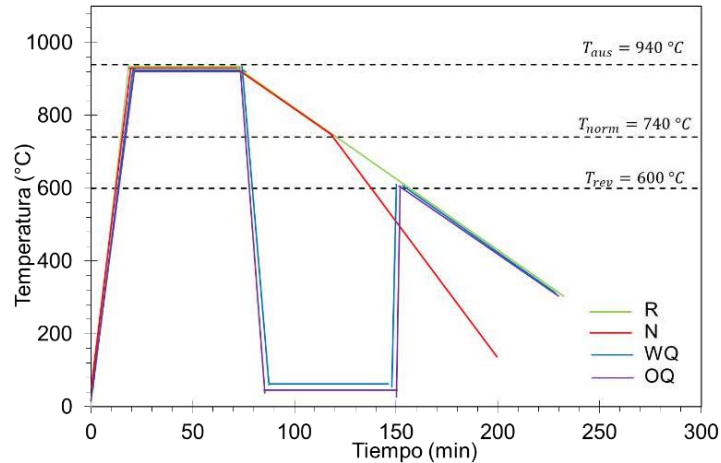


Figura 1. Diagrama esquemático de los TT aplicados.

2.3 Caracterización microestructural mediante MO y XRD

Se realizó la preparación metalográfica de los especímenes del acero inoxidable supermartensítico UNS S41425 sometido a los diferentes TT en base a la norma ASTM E-407 [10] y se observó la microestructura en un microscopio óptico. Para la obtención de las fases presentes en la microestructura se realizaron mediciones de XRD en un difractómetro de rayos X 2D Phaser Bruker, en un intervalo 2θ de 35 a 100° y una velocidad de barrido de 0.5 $2\theta/\text{min}$. Las fracciones en volumen de martensita y austenita se determinaron a partir de los patrones de difracción de XRD mediante el método de Rietveld utilizando el software MAUD [11].

2.4 Mediciones electroquímicas

Las pruebas electroquímicas se efectuaron en un potencióstato en una celda electroquímica con un arreglo típico de 3 electrodos donde los especímenes del acero UNS S41425 fueron los electrodos de trabajo, como electrodo auxiliar se usó grafito y como electrodo de referencia un electrodo de Ag/AgCl. Antes de cada prueba electroquímica, la solución se burbujeó con N_2 durante una hora para remover el oxígeno del sistema. Después se colocó el electrodo de trabajo en la solución y se dejó precorroer durante 30 min y posteriormente se midió el potencial de corrosión (E_{corr}). Las Curvas de Polarización (CPs) se realizaron aplicando un sobrepotencial de -

0.8 a +1 V vs E_{corr} con una velocidad de barrido de potencial de 1mV/s. Para la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) se aplicó una amplitud de perturbación de ± 10 mV en un intervalo de frecuencias de 10000 a 0.01 Hz.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis microestructural

La microestructura del acero LL (figura 2a) consistió en martensita en forma de listón revenida y austenita finamente dispersada en la matriz martensítica. La austenita retenida es difícil de observar en el microscopio óptico mientras la microestructura sea predominantemente martensítica. El acero R (figura 2b) presentó granos más gruesos, con forma alargada (tipo bandas) producidos por la segregación de los componentes que constituyen al acero, ya que el recocido no produce una microestructura uniforme. En el acero N (figura 2c) se observó una microestructura más uniforme, con granos más pequeños, en comparación con las condiciones de llegada. Por último, las micrografías del acero QW (figura 2d) y OQ (figura 2e), al igual que en las condiciones de llegada, mostraron pequeños puntos luminosos que se pueden atribuir a formación de carburos. De acuerdo con la literatura [12] (Bramfitt & Benschoter, 2002) durante el proceso de revenido, los carburos comienzan a precipitar desde la microestructura martensítica que inicialmente se encuentra libre de carburo. En el caso específico de la microestructura del acero OQ, aparecieron formas de grano esferoidal o globular de martensita (o carburos). Una diferencia marcada entre la microestructura en LL y WQ, es que, en la primera, la martensita tiene una forma de aguja más fina y en la segunda, a medida que se realiza el revenido, la microestructura cambió ligeramente a un tipo arbustivo.

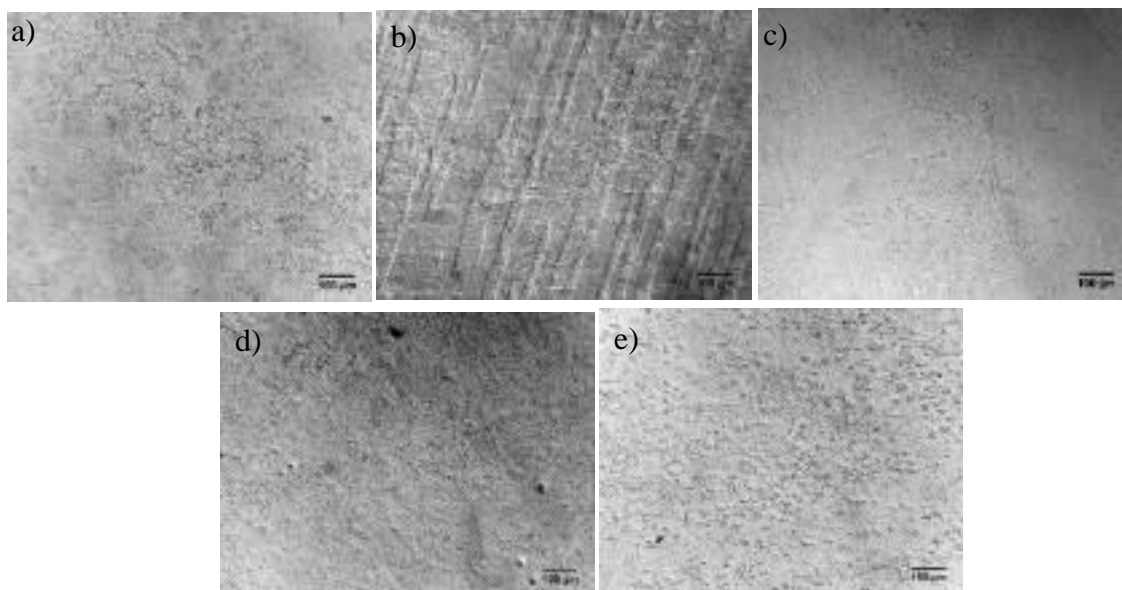


Figura 2. Micrografía del acero UNS S41425 a los diferentes TT: a) Llegada (LL), Recocido (R), Normalizado (N), Templado en agua (WQ) y Templado en aceite (OQ)

3.2 Determinación de la austenita retenida (γ_R) mediante XRD.

En la figura 3 se presentan los difractogramas de XRD del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT. Los picos corresponden a las fases de martensita y austenita y los planos fueron identificados de acuerdo con la literatura [13, 14]. La cantidad de ferrita delta δ no se puede determinar con espectro XRD ya que su patrón de difracción es igual a la martensita. En comparación del difractograma del acero LL, se observa que el pico presente en el $2\theta=43.7$ disminuye en intensidad con la aplicación de los TT, siendo imperceptible para los aceros templados. Lo anterior es señal de que el porcentaje de γ_R dentro de la matriz martensítica disminuyó con la aplicación del TT. En la tabla II se muestran los porcentajes de fracción de γ_R del acero sometido a diferentes TT, estimados a partir de los difractogramas de la figura 3, mediante el método de Rietveld. De acuerdo con la literatura [6], para un material tratado térmicamente correctamente con una γ_R que es estable, en el acero de aleación media (Ni 4.5% y Mo 1.5 % en peso) existe 10-20% de γ_R , razón por la cual el % de austenita es de 16% en condiciones de llegada. En los TT de N y OQ, la austenita disminuyó entre 8 y 9% y en los aceros WQ y R, disminuyó hasta un 2 a 3%. De acuerdo a Rehan et al [15], la transformación de γ_R a martensita puede ocurrir

durante el enfriamiento después del revenido en un amplio intervalo de tiempos de permanencia a una temperatura de 525 °C, mientras que mientras que la γ_R se transforma ferrita y carburos durante el revenido por un largo tiempo a 600 °C. Por lo que, el contenido de γ_R fue menor en los aceros WQ y OQ por el tratamiento de templado y por el revenido.

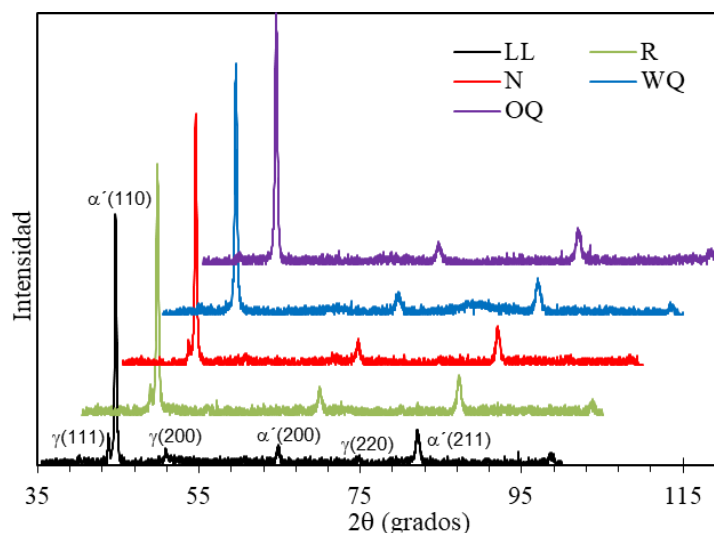


Figura 3. Difractograma de XRD del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT.

Tabla II. Porcentaje de austenita retenida (γ_R) en cada uno de los diferentes TT.

TT	γ_R
LL	16.22696
R	8.395411
N	8.601396
WQ	3.342361
OQ	1.874632

3.3 Resultados de las pruebas electroquímicas a los diferentes TT.

En la figura 4 se muestran las curvas de polarización (CP) del acero UNS sometido a diferentes TT, en la solución de prueba. El acero presentó un comportamiento activo-pasivo, con un intervalo de potencial (E) de pasivación estrecho (20-100 mV), lo cual indica la dificultad de que se forme la capa pasiva de cromo en las presentes condiciones. En la rama catódica se pudo observar una densidad de corriente límite a potenciales más negativos. De acuerdo con Kappes

[17], a potenciales muy negativos, el transporte de masa puede estar controlado por la difusión del ácido acético no dissociado en la solución. Las CPs del acero sometido al TT de R y N fueron muy similares a la CP en condiciones de llegada. No obstante, las CPs de los TT de templado y revenido presentaron una disminución del potencial primario de pasivación (E_{pp}) y la densidad de corriente de pasivación (i_p), y un aumento del intervalo del E de pasivación. Esto puede sugerir que el TT realizado pudo haber favorecido en la formación de una capa de productos de corrosión mas protectora. En la tabla III se presentan los parámetros cinéticos obtenidos a partir de las CPs, donde los valores de la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) obtenida mediante el método de extrapolación de Tafel fue muy cercanos en todos los TT, obteniéndose el menor valor de i_{corr} en el acero OQ.

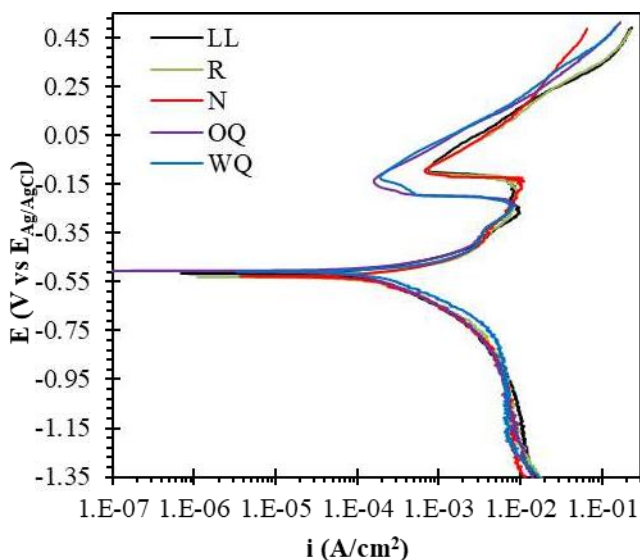


Figura 4. CPs del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

Tabla III. Parametros electroquimicos obtenidos a partir de las CPs del acero A36 a diferentes concentraciones del extracto PSRM

C_{inh} (ppm)	E_{corr} (mV)	b_a (mV/dec)	b_c (mV/dec)	i_{corr} (mA/cm ²)
LL	-520.8	112.5	-209.7	2.13E-01
OQ	-503	119.7	-173.4	1.91E-01
WQ	-511.9	141.7	-154.8	2.2E-01
R	-529.8	106.4	-173.8	2.25E-01
N	-526.8	120	-201	2.55E-01

Por otra parte, en los resultados de EIS, la figura 5 muestran los diagramas de Nyquist y Bode del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT expuesto durante 4hrs en la solución amarga, junto con el circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los datos de EIS. En los diagramas de Nyquist (figura 5a) se observó un solo bucle capacitivo atribuido al proceso de transferencia de carga. La presencia de una sola constante de tiempo a pesar de la formación de una capa gruesa y oscura de productos de corrosión sobre la superficie se puede constatar en el diagrama de Bode de la figura 5b.

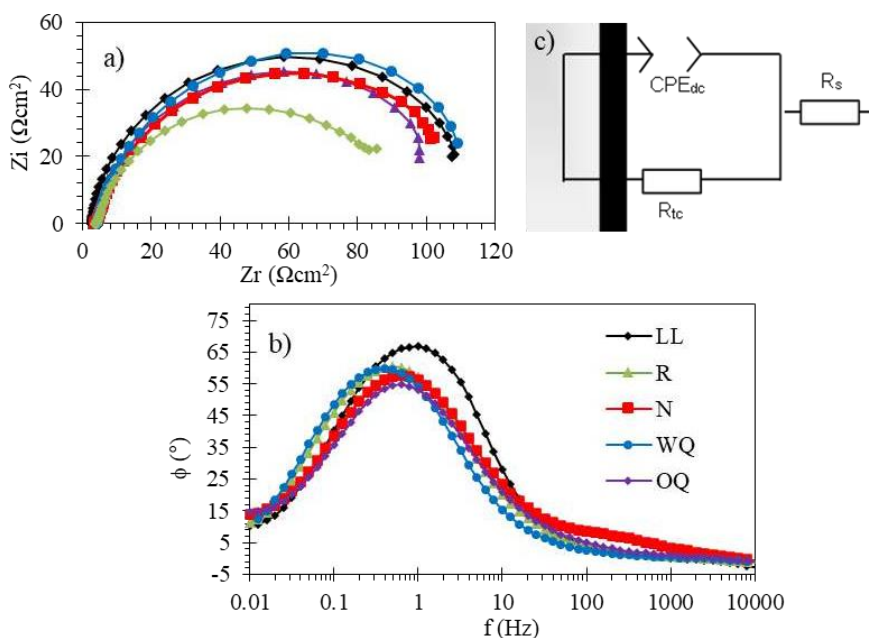


Figura 5. a) Diagrama de Nyquist b) Diagrama de Bode (ϕ vs $\log f$) del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT, expuesto durante 4 has en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} M$ de $Na_2S_2O_3$. c) Circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los datos de EIS.

El circuito eléctrico utilizado para el ajuste de los datos de EIS se muestra en la figura 5c, donde R_s es la resistencia de la solución, CPE_{dc} es la capacitancia no ideal de la doble capa electroquímica, debido a la heterogeneidad del electrodo y C_{dc} la capacitancia de la doble capa y R_{tc} la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia real (C_{dc}) se obtuvo a partir de la ecuación de Brug et al [16].

$$C_{dc} = Y_0^n (R_s^{-1} + R_{tc}^{-1})^{\frac{n-1}{n}} \quad (1)$$

Donde n y Y_0 son parámetros del CPE.

En la figura 6 se muestra el comportamiento de R_{tc} y C_{dc} durante 24h de exposición. Los valores de la R_{tc} disminuyeron mientras que los valores de C_{dc} aumentaron hasta 3 ordenes de magnitud con respecto al tiempo. El aumento significativo en la C_{dc} puede estar relacionado con la formación de una capa de productos de corrosión conductora y poco protectora [17]. Monnot et al [18], en su estudio de un SSMS en una solución con H_2S , reportaron una capa gruesa y oscura de productos de corrosión porosos ricos en sulfuros de Ni y Mo, la cual redujo la resistencia a la corrosión por ser porosa y tener la capacidad de catalizar la reducción de H^+ . Cabe señalar que al final del periodo de exposición, los mayores valores de R_{tc} se presentaron en los aceros sometidos al TT de templado y normalizado.

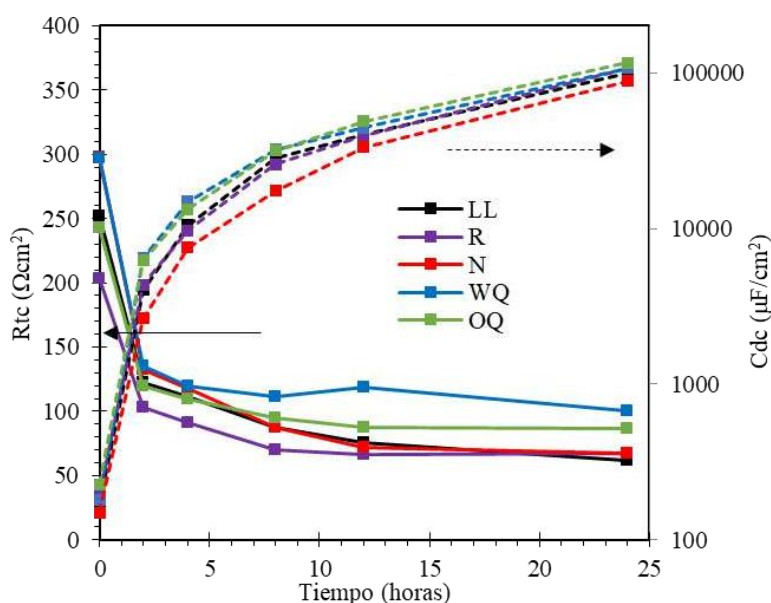


Figura 6. Valores de R_{tc} y C_{dc} del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT, expuesto durante 24 hrs en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Un aspecto que se debe tomar en cuenta es la influencia del contenido de γ_R en la resistencia a la corrosión, debido a que los aceros que contenían un menor porcentaje de γ_R registraron los mayores valores de R_{tc} en la solución amarga después de 24 h de exposición. Estos resultados están en concordancia con el estudio de Mehner et al [19], en el cual evaluaron la resistencia a la corrosión en medio ácido de 3 aceros avanzados de alta resistencia (AHSS), con diferentes contenidos de γ_R . Ellos sugieren que la microestructura de fase dual (martensita/austenita retenida) puede formar un gran número de celdas de corrosión galvánica microscópicas, por la distribución altamente dispersa

de la fase austenítica, lo cual produce un aumento de la velocidad de corrosión. Además, los átomos de carbono se difunden en defectos (por ejemplo, dislocaciones) en la γ_R , formando celdas de corrosión adicionales y sitios con un sobrepotencial de hidrógeno reducido, lo que conduce a un favorecimiento local de la reacción catódica.

4 CONCLUSIONES

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto del TT en la corrosión amarga del acero UNS S41425 sometido a diferentes TT en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Las principales conclusiones extraídas de los resultados obtenidos son las siguientes:

- El tratamiento térmico modificó la microestructura del acero y por ende el contenido de γ_R .
- Las pruebas electroquímicas de CPs y EIS demostraron que el TT tuvo un efecto en la resistencia a la corrosión del acero, influyendo en la formación de productos de corrosión un poco más protectores en los aceros con un menor porcentaje de γ_R .

5 AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por el uso de las instalaciones para la realización de la presente investigación, así como al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la Universidad autónoma del estado de Morelos (UAEM).

2067

6 REFERENCIAS

- [1] L. Cao, A. Anderko, F. Gui and N. Sridhar, *Corrosion.*, 72(5), 636 (2016).
- [2] D. N. Zou, R. Liu, J. Li, W. Zhang, D. Wang and Y. Han, *J. Iron Steel Res. Int.*, 21(6), 630 (2014).
- [3] N. Sridhar, R. Thodla, G. F. L. Cao and A. Anderko, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, 53, 75 (2018).
- [4] D. Carrouge, *Phase transformations in welded supermartensitic stainless steels*, doctoral dissertation, Cambridge, UK, (2002).
- [5] C. A. D. Rodrigues, R. M. Bandeira, B. B. Duarte, G. A. M. J. Tremiliosi-Filho and A. M. Jorge

Jr, *Mater. Sci. Eng. A.*, **650**, 75 (2016).

[6] E. Taban, E. Kaluc and O. O. Ojo, *Mater. Test.*, **58**(6), 501 (2016).

[7] M. M. Schwartzman, D. R. Lopes, L. Esteves, W. R. C. Campos and V. F. C. Lins, *J. Mater. Eng. Perform.*, **27** (7), 3723 (2018).

[8] T. J. Mesquita, E. Chauveau, M. Mantel, N. Bouvier y D. Koschel. *Corros. Sci.*, **81**, 152 (2014).

[9] Z. S. Guzmán Escobedo, *Corrosión Bajo Tensión de Aceros Inoxidables Súper Dúplex (UNS 32750) y Súper Martensítico (UNS S41425) Sometidos a Tratamiento Térmico de Envejecido.*, Chihuahua, Mexico, (2015).

[10] ASTM E 407, *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*. West Conshohocken, PA, (2015).

[11] C. Gayton, *Mécanismes de fragilisation de l'acier inoxydable super-martensitique X4CrNi16-4. VirgoTM38 : Effets couplés des traitements thermiques et des milieux corrosifs contenant Na₂S ou H₂S*, Doctoral dissertation, Université de Lyon, France (2018).

[12] NACE TM0177-96, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, Houston, TX., (1996).

[13] A. Bojack, L. Zhao, P. F. Morris and J. Sietsma, *Mater. Charact.*, **71**, 77 (2012).

[14] F. L. Sicupira, M. J. R. Sandim, H. R. Sandim, D. B. Santos and R. A. Renzetti, *Mater. Charact.*, **115**, 90 (2016).

[15] M. A. Rehan, A. Medvedeva, L. E. Svensson and L. Karlsson, *Metall. Mater. Trans.*, **48**(11), 5233 (2017).

[16] G. J. Brug, A. L. G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters, *J. Electroanal. Chem. Interf. Electrochem.*, **176**(1-2), 275 (1984).

[17] M. A. Kappes, *Evaluation of thiosulfate as a substitute for hydrogen sulfide in sour corrosion fatigue studies*, The Ohio State University, (2011).

[18] M. Monnot, R. P. Nogueira, V. Roche, G. Berthomé, E. Chauveau, R. Estevez and M. Mantel, *Appl. Surf. Sci.*, **394**, 132 (2017). 15TH MEETING OF THE MEXICAN SECTION OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY

[19] T. Mehner, R. Morgenstern, P. Frint, I. Scharf, M. F. Wagner y T. Lampke, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **373**, 1 (2018).

EVALUACIÓN DE LA PELÍCULA DE LIGNINA OBTENIDA DEL OLOTE MEDIANTE DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS PARA PROTECCIÓN ANTE LA CORROSIÓN

C. Hernández Perusquia¹, A. Cruces De la Rosa¹, W. Sánchez Ortiz^{1*}, J. I. Aldana González², M. E. Palomar Pardavé², M. A. Romero Romo²

¹División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Edo. de Mex

²Área de Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, CDMX

E-mail: williamso@tese.edu.mx

RESUMEN

A partir de los disolventes eutécticos profundos (DES) es viable a generar alternativas para generar inhibidores de corrosión a partir de desechos agrícolas, en este caso el olote que posee dentro de su composición química elementos que con propiedades antioxidantes como es la lignina, el cual se realizó lixiviación en el DES de Cloruro de colina – urea, obteniendo voltamperométrías cíclicas para el lixiviado procesos redox de especies que se obtuvieron en el mismo. Se analizó el lixiviado como inhibidor de corrosión en una solución de 3.5 % w de NaCl con diferentes concentraciones del lixiviado, obteniendo mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) un 80 % de inhibición a una concentración de 200 ppm.

2069

Palabras Clave: Corrosión, Lignina, Disolventes Eutécticos, Impedancia.

1. INTRODUCCIÓN

En nuestro país la actividad agrícola es muy importante y la industrialización de sus productos para aumentar el valor agregado, deja generalmente una gran cantidad de desechos que en el mejor de los casos se utiliza en forma parcial. Un caso específico es el maíz, este producto se utiliza para alimentación humana y animal dejando entre sus desechos la tusa y el olote, estos desechos contienen proporciones importantes de lignina y celulosa [1, 2].

Estos desechos se utilizan para una gran cantidad de productos industriales de suma importancia para la vida moderna como materiales farmacéuticos, cosméticos, aditivos alimentarios y plásticos [3]. Los derivados de la lignina principalmente son utilizados como combustible interno para la recuperación de la energía y reactivos inorgánicos en la producción de papel [4.] Como material antioxidante [5,6] o como componente en termoplásticos naturales como almidón [7], derivados de celulosa y en mezclas con materiales como polihidroxialcanoatos (PHB, PHBV), polipropileno, polietileno y poliuretano, entre otros [8-10].

Es por ello, que se ha buscado alternativas de la extracción de la lignina, generando sistemas acuosos, mezclas alcohólicas, disolventes inorgánicos y orgánicos [11], soluciones ácidas y básicas, entre otras. En la actualidad la búsqueda de solventes verdes es una de las principales actividades de investigación en la química verde. Los solventes eutécticos profundos (DES, por sus siglas en inglés, Deep Eutectic Solvent), han sido recientemente descritos como solventes alternativos potenciales a diferencia de los solventes convencionales, con muchas propiedades interesantes, como baja volatilidad, amplio rango de líquidos, alta temperatura estabilidad y conductividad, pero su diferencia radica en la química en el proceso de formación y en la fuente de sus materiales de partida. Con el objetivo de generar una alternativa de obtención de la lignina con sistemas de extracción a bajo costo, con la aplicación de una química verde y condiciones de operación sencillas, se ha desarrollado la propuesta de utilizarlos [12-16]. Siendo los DES una alternativa en diferentes campos de la química, como la electroquímica, biocatálisis, extracción de metales, síntesis de materiales y pretratamiento de biomasa, como por ejemplo (celulosa).

Otras de las grandes ventajas es la aplicación de métodos electroquímicos es la variedad de electrodos o sustratos de trabajo que se pueden emplear, así como también poder trabajar a temperatura ambiente, se realiza in situ, pueden controlarse parámetros como la corriente eléctrica,

la concentración, incluso el grosor de la película. Por lo que, en la actualidad, gran parte de las investigaciones se realizan sobre materiales sintetizados electroquímicamente [17-19].

Por esta razón, este proyecto aprovechará los desechos agrícolas, las nuevas tecnologías en el desarrollo de solventes verdes, utilizando DES como medio para la extracción de la lignina y la generación de películas poliméricas mediante técnicas electroquímicas.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de los sistemas lixiviados y corrosivos

2.1.1. Sistema Lixiviados

En la preparación de los sistemas lixiviados se preparó el disolvente eutéctico profundo de Cloruro de Colina (ChCl) y Urea (U), con una relación 1:2 M, ambos reactivos de Sigma Aldrich con 99% y 90% de pureza, respectivamente. Se calentarán cada una de las mezclas a 90 °C con una agitación constante durante 24 h.

El olote se pasó por un molino de bolas para pulverizarlo, a 30 ml DES se adiciono 0.25 g de olote pulverizado, con una temperatura de 60 °C con agitación constante durante 24 h. Para validar que se genere una lixiviación del olote se dejará una muestra sin adicionar olote (blanco).

2071

2.2. Evaluación electroquímica y corrosiva

2.2.1. Preparación de Electroodos

Para el estudio electroquímico se utilizará una celda típica de tres electrodos, como electrodo de trabajo (EW) – acero de bajo carbono, contra-electrodo (CE) una barra de grafito y como electrodo pseudo referencia (ER) un alambre de plata.

En la técnica de voltamperometría cíclica se realizará el análisis en el sentido catódico, para determinar los procesos de reducción. A un intervalo de velocidad de barrido desde 10 hasta 100 mV/s. Determinando la ventana de trabajo donde se observen claramente los procesos redox.

A partir de los procesos redox se analizarán mediante la cronoamperometría las zonas de potenciales de reducción encontrados en el análisis voltamperométrico, con una duración de 60 segundos para cada transitorio. Para la realización se ocupó un equipo

2.2.2. Evaluación en un sistema corrosivo

Para la evaluación de la protección ante sistemas corrosivos, se empleó NaCl 3.5 % w, en una celda electroquímica de tres electrodos, como electrodo de trabajo acero al carbono 1045, como electrodo de referencias Ag/AgCl sat y contra electrodo una barra de grafito. La técnica aplicada fue Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), con un potencial sinusoidal de 10 mV, con un intervalo de frecuencia de 200 KHz hasta 100 mHz. En un equipo Zhaner- Zennium con software.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el sistema de ChCl-U, se determinó mediante la voltamperometría cíclica los picos de oxidación y reducción para la extracción de la lignina a partir del olote, en un rango de -0.7 a 1.2 V. Obteniendo para los procesos de oxidación dos picos en 0.25 y 0.8 V, para el proceso de reducción se encontró un solo pico en -0.4 V (Figura 1). Donde se observaron desde 0.1 hasta 0.3 V para el primer pico, para el segundo pico se realizó a partir de 0.6 hasta 1 V.

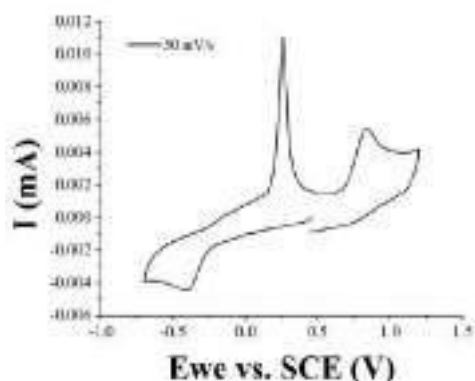


Figura 1. a) voltamperograma cíclica de lignina extraída del olote mediante ChCl-U

Para la evaluación del sistema de corrosión se tiene un comportamiento que se muestra en la Figura 2a, mostrando en casi todas las muestras un mismo comportamiento excepto en el blanco y el lixiviado del olote, se observa que al ir incrementando la concentración del lixiviado la resistencia del material crece. En el diagrama de Bode (Figura 2b) se observa dos cambios de pendiente esto nos da indicios que son dos procesos los que están ocurriendo, esto debido a la transferencia de carga y del lixiviado. Sin embargo, se tiene que todas las muestras presentan el mismo orden de magnitud en el valor de $|Z|$, es decir, que el inhibidor ayuda a proteger de mejor manera al material a comparación de la muestra sin inhibidor.

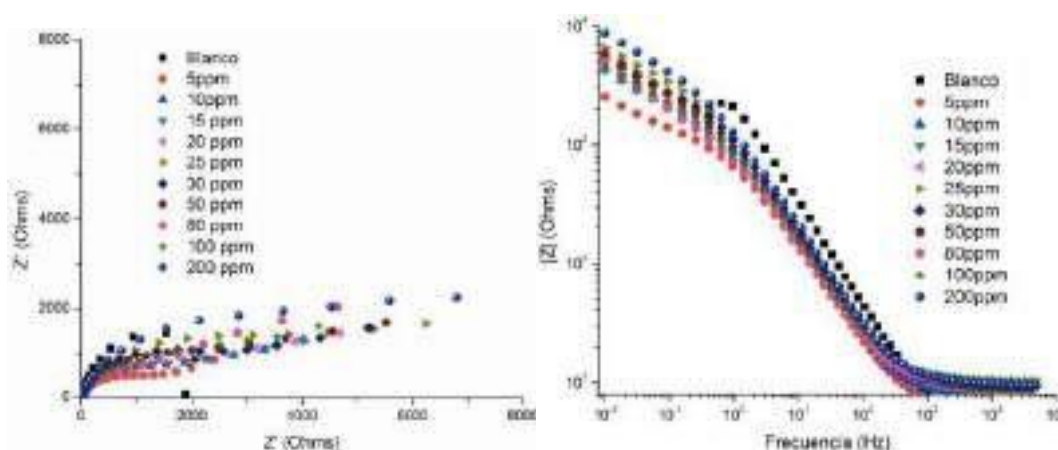


Figura 2. a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode frecuencia (f) vs módulo de impedancia ($|Z|$), para el acero de bajo carbono sumergido en NaCl 0.5 % w, con diferentes concentraciones del lixiviado del olote.

Ya que se identificaron los procesos del circuito equivalente (CE) que se propone para el acero de bajo carbono está constituido de una R_{sol} , un elemento de fase constante por la doble capa electroquímica (CPE_{dl}) y resistencia debido a la formación de la película de transferencia de carga (R_{tc}) y un ($CPE-R$) un elemento de fase constante del inhibidor (CPE_{inh}) y se respectiva resistencia (R_{inh}), con un arreglo en paralelo (Figura 3) para las muestras con inhibidor, en el caso del blanco solo un arreglo $R_{sol}-CPE_{dl}(R_{tc})$.

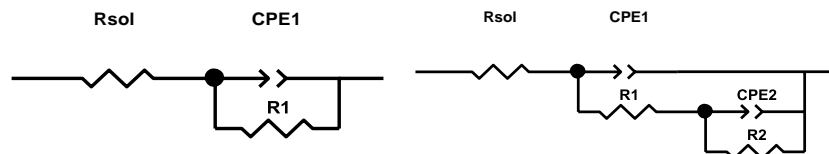


Figura 3. a) Diagrama de Nyquist y b) Diagrama de Bode frecuencia (f) vs módulo de impedancia ($|Z|$), para el acero de bajo carbono sumergido en NaCl 0.5 %w, con diferentes concentraciones del lixiviado del olote.

De los CE, se obtuvieron los siguientes datos que se muestran en la Tabla I, donde se observa que las eficiencias de inhibición para los sistemas con el lixiviado de olote presentan con valores pequeños. Mediante la ecuación de $((1/\text{resistencia del blanco}) - (1/\text{resistencia del lixiviado})) / (1/\text{resistencia del blanco})$, esto determino que la mayor eficiencia lograda es a 80 % en una concentración de 200 ppm, siendo buenas para la aplicación en inhibición de corrosión a partir de moléculas orgánicas y en solventes verdes.

Tabla I. Valores de los elementos de los circuitos de equivalentes para las muestras con y sin lixiviado de olote.

concentraciones [ppm]	R_{sol} [Ohms]	CPE_{dl}	n	R_{tc} [ohms]	CPE_{inh}	n	R_{inh} [ohms]	% Efi
0	3.96	5.39E-05	0.90	1887	---	---	---	---
5	6.05	2.24E-04	0.82	749	2.60E-03	0.81	3360	44%
10	7.76	2.11E-04	0.84	870	5.30E-04	0.83	3550	47%
15	8.75	1.93E-04	0.85	880	4.98E-04	0.83	3431	45%
20	9.90	1.90E-04	0.84	832.2	3.99E-04	0.85	3836	51%
25	8.50	1.58E-04	0.85	848	2.94E-04	0.86	4960	62%
30	9.88	1.44E-04	0.87	922.4	3.56E-04	0.86	6042	69%
50	9.05	1.74E-04	0.85	976.7	2.93E-04	0.87	6691	72%
80	9.59	2.18E-04	0.84	981.4	4.23E-04	0.88	6843	72%
100	10.30	1.92E-04	0.83	1124	5.71E-04	0.88	7834	76%
150	10.5	1.57E-04	0.86	1189	2.87E-04	0.87	8974	79%
200	9.39	1.10E-04	0.85	1200	2.36E-04	0.89	9490	80%

4. CONCLUSIONES

Se concluyó que el efecto de inhibición del lixiviado de olote en un disolvente eutéctico profundo es una alternativa viable, aunque en este trabajo se presentan eficiencias por debajo del 80 % de eficiencia en la mayoría de las concentraciones. Esto permitiendo generar un acercamiento

para trabajar con extractos naturales y los DES, como una herramienta de bajo costo, amigable con el ambiente, de fácil preparación. Solo considerando la mejora o determinar la cantidad correcta del olote para incrementar los valores de eficiencia de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a CONACyT por los apoyos, WSO, JAG, MRR y MPP agradecen al SNI por la distinción de su membresía y el estipendio recibido.

6. REFERENCIAS

- [1] Takada, M., et al., Characterization of three tissue fractions in corn (*Zea mays*) cob. *Biomass and Bioenergy*, 2018. 115: p. 130-135.
- [2] Singh, H., et al., Isolation of microcrystalline cellulose from corn stover with emphasis on its constituents: corn cover and corn cob. *Materials Today: Proceedings*, 2020. 27: p. 589-594.
- [3] Biswas, B., et al., Pyrolysis of agricultural biomass residues: Comparative study of corn cob, wheat straw, rice straw and rice husk. *Bioresource technology*, 2017. 237: p. 57-63.
- [4] Miranda, M., et al., Analysis of pelletizing from corn cob waste. *Journal of environmental management*, 2018. 228: p. 303-311.
- [5] Vazquez-Olivo, G., et al., Antioxidant capacity of lignin and phenolic compounds from corn stover. *Waste and Biomass Valorization*, 2019. 10(1): p. 95-102.
- [6] Dastpak, A., et al., From waste to valuable resource: Lignin as a sustainable anti-corrosion coating. *Coatings*, 2018. 8(12): p. 454.
- [7] Pérez, I.P., et al., Use of lignin biopolymer from industrial waste as bitumen extender for asphalt mixtures. *Journal of Cleaner Production*, 2019. 220: p. 87-98.
- [8] Sharma, S., et al., Lignin as potent industrial biopolymer: an introduction. *Lignin, Biosynthesis and Transformation for Industrial Applications*, Springer Series on Polymer and composite materials. Springer, 2020: p. 1-15.
- [9] Sáenz, I.P., et al., Estudio de dispersión de la lignina en polietileno de alta densidad. *Revista Iberoamericana de Polímeros*, 2015. 16(4): p. 179-184.

- [10] Cui, L., et al., Corn cob lignin-based porous carbon modified reduced graphene oxide film for flexible supercapacitor electrode. *Journal of Wood Chemistry and Technology*, 2019. 39(5): p. 343-359
- [11] Dastpak, A., et al., Solubility study of lignin in industrial organic solvents and investigation of electrochemical properties of spray-coated solutions. *Industrial Crops and Products*, 2020. 148: p. 112310
- [12] Tan, Y.T., G.C. Ngoh, and A.S.M. Chua, Effect of functional groups in acid constituent of deep eutectic solvent for extraction of reactive lignin. *Bioresource technology*, 2019. 281: p. 359-366.
- [13] Lou, R., et al., Facile extraction of wheat straw by deep eutectic solvent (DES) to produce lignin nanoparticles. *ACS sustainable chemistry & engineering*, 2019. 7(12): p. 10248-10256.
- [14] Malaek, H., et al., Deep eutectic solvent as an efficient molecular liquid for lignin solubilization and wood delignification. *Journal of molecular liquids*, 2018. 263: p. 193-199.
- [15] Chen, Z., A. Ragauskas, and C. Wan, Lignin extraction and upgrading using deep eutectic solvents. *Industrial Crops and Products*, 2020. 147: p. 112241.
- [16] Cronin, D.J., et al., Deep eutectic solvent extraction of high-purity lignin from a corn stover hydrolysate. *ChemSusChem*, 2020. 13(NREL/JA-5100-77536)
- [17] Sadki, S., et al., The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chemical Society Reviews*, 2000. 29(5): p. 283-293.
- [18] Cosnier, S. and A. Karyakin, *Electropolymerization: concepts, materials and applications*. 2011: John Wiley & Sons.
- [19] Tanaka, K., et al., A study of the electropolymerization of thiophene. *Synthetic metals*, 1988. 24(3): p. 203-215.

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE SISTEMAS ACERO- CONCRETOS TERNARIOS EXPUESTOS A CLORUROS A LA EDAD DE 2 AÑOS

D. E. Jiménez Martínez¹, A. E. Landa Gómez², G. Fajardo San Miguel³, G. Delgado Reyes,
R. Orozco Cruz⁴, R. Galván Martínez⁴

¹Facultad de ciencias químicas e ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

²Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana,
Veracruz, México.

³Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza,
Nuevo León, México.

⁴Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

* Email: zS17023220@estudiantes.uv.mx

RESUMEN

La presente investigación muestra que la sustitución de un porcentaje de cemento por materiales cementantes suplementarios (MCS) desarrolla efectos positivos en la reducción de la permeabilidad y la difusión de iones de cloruro. Los indicadores del proceso de pasivación de los sistemas acero-concretos ternarios fueron la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}). Se utilizaron barras de acero de refuerzo AISI 1018 (AC) para realizar sistemas aceros-concreto ternario, cuya relación agua/cemento fue del 0.45, teniendo a su vez sustituciones al cemento portland ordinario (CPO) del 10, 20 y 30% por ceniza volante (CV) y ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA). Con la sustitución parcial de MCS en los concretos ternarios se logró observar en el sistema AC-20SF una disminución del 43% de la V_{corr} respecto al de referencia, lo que representa una menor difusión de los iones cloruro a través de la microestructura del concreto.

Palabras Clave: Corrosión, Resistencia a la Polarización, Concretos Ternarios.

1. INTRODUCCIÓN

El concreto reforzado es uno de los materiales de construcción más utilizados. Sin embargo, las estructuras pueden ser susceptibles a la corrosión. El deterioro de las estructuras de concreto debido a los procesos de corrosión es serio y de implicaciones económicas mayores [1]. Se informa que el costo de reparación de la infraestructura dañada debido a la corrosión es de hasta el 3% del producto interno bruto (PIB) de los países desarrollados, y es de hasta un 5% en el Medio Oriente, donde se encuentran climas severos como alta temperatura, humedad y cloruros en el aire [2]. Como consecuencia, este fenómeno se ha convertido en uno de los principales detonadores de deterioro de estructuras de concreto reforzado (ECR), generando consecuencias como grandes pérdidas económicas e incluso de vidas humanas [3].

Uno de los puntos más importantes a tratar, es su elevada alcalinidad, gracias a esto, las barras de acero generan una película pasiva que las protege frente a riesgos de oxidación (o corrosión). Uno de los factores de mayor riesgo es la corrosión inducida por cloruros, que se considera una de las principales causas de daño en la ECR [5]. Cuando la concentración de cloruro alcanza un límite umbral en la superficie del refuerzo, se produce la despasivación y se inicia la corrosión. La entrada de cloruros a través de la microestructura del concreto depende de la porosidad de este y de las condiciones ambientales circundantes. La corrosión en entornos con alto contenido de cloruro generalmente se manifiesta en forma de corrosión localizada generando picaduras, por lo que en un área local del refuerzo se convierte en el cátodo en la celda de corrosión y la capa pasiva adyacente se convierte en el ánodo [6].

Aunque la fabricación de concreto reforzado consume una gran cantidad de recursos no renovables es uno de los materiales de construcción más utilizados en la industria de la construcción, debido a que posee propiedades físicas, mecánicas y de durabilidad aceptables, además de que su costo es relativamente más bajo [7]. Sin embargo, debido a la alta demanda del concreto se estima que las emisiones generadas por la industria cementera constituyen alrededor del 7% de las emisiones totales de gases de efecto invernadero en el mundo. Como resultado, la mayoría de la industria de la construcción está buscando formas de minimizar el uso de cemento portland y mejorar la sostenibilidad de este [7]. Esto de pauta para estudiar las diversas alternativas para disminuir el consumo del cemento. El uso de materiales de desecho o

subproductos de las industrias manufactureras se pueden utilizar como un reemplazo parcial del cemento para la elaboración del concreto sin reducir sus propiedades físicas y mecánicas.

Aunado a esto, se han creado varios métodos para disminuir las emisiones y prevenir la corrosión inducida por cloruros en ECR, como protección catódica, inhibidores de corrosión y recubrimientos epóxicos. Sin embargo, estos métodos son costosos o no son efectivos. La sustitución parcial del cemento por MCS es otra opción viable y ecológica para prevenir la corrosión. La ceniza volante es un material de desecho de la combustión del carbón, se utilizan en el concreto como reemplazo parcial del cemento para mejorar la resistencia y durabilidad por acción puzolánica y efectos de relleno. Se ha reportado que los MCS disminuyen la porosidad y permeabilidad del concreto debido a la generación de compuestos cementosos [5].

Franco Lujan et al., determinaron que la adición MCS reduce claramente la probabilidad de corrosión en las mezclas, mostrando un efecto beneficioso en la reducción de los potenciales de corrosión a valores más electropositivos. Las propiedades deseadas se pueden lograr utilizando un alto volumen (> 40%) de cenizas volantes en el concreto [8]. Esta investigación busca demostrar que cuando se agregan MCS al concreto, ayuda al mejoramiento de la pasividad inicial del acero AISI 1018 lo que contribuye al comportamiento electroquímico. Para ello se aplica la técnica electroquímica de resistencia a la polarización (R_p) en un periodo de evaluación de 732 días.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Materiales

2.1.1. *Concretos ternarios*

Los concretos ternarios fueron diseñados con una relación agua-cemento de 0.45. Se empleó CPO con clase resistente 40, su composición química cumplió con las especificaciones de la norma ASTM C150 y NMX-C-414-ONNCCE. Se utilizaron agregados de caliza triturados, cuyo tamaño máximo nominal de agregado grueso y fino fue de 12 mm y 4.75 mm, respectivamente, los cuales cumplieron las especificaciones de la norma ASTM C33/C33M. Se llevaron a cabo sustituciones parciales al CPO en 10, 20 y 30% de MCS, teniendo en cuenta una relación de 50% de CBCA y CV. Se utilizaron especímenes con dimensiones de 150 x 70 x 150 mm de acuerdo con los procedimientos de la designación ASTM C192/192M.

2.1.2. Sistema acero-concreto ternarios

Los sistemas acero-concretos estuvieron constituidos por un electrodo de trabajo (ET) embebido en concreto. Los ET evaluados fueron barras de acero de refuerzo corrugadas grado 42 de acero AISI 1018 (AC). Las barras cumplieron las especificaciones de la designación ASTM A615/615M. Por otra parte, los ET se embebieron a 100 mm de profundidad. Se realizó un recubrimiento libre de refuerzo de 30 mm, de acuerdo con ACI 318.

2.1.3. Exposición

Se realizaron ciclos prolongados de humectación y secado, los cuales consistieron en introducir los especímenes en sustituto de agua oceánica por 96 h y el secado a una temperatura de $40\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2$ por 72 h. El sustituto de agua oceánica se elaboró de acuerdo con la especificación de la designación ASTM D1141.

2.1.4. Identificación de los sistemas acero-concretos ternarios

2080

En la tabla 1 se presenta la identificación de los sistemas acero-concretos ternarios que se elaboraron en la presente investigación.

Tabla 1. Identificación de los sistemas acero-concreto ternarios.

Identificación del Concreto	Descripción
AC-REF	100% CPO
AC-10SF	90% CPO / 5% CBCA / 5% CV
AC-20SF	80% CPO / 10% CBCA / 10% CV
AC-30SF	70% CPO / 15% CBCA / 15% CV

2.1.5. Estudio electroquímico

Se aplicó la técnica electroquímica de Rp con un potenciostato-galvanostato. Para las mediciones de las pruebas electroquímicas, se utilizó un sistema de tres electrodos, como electrodo de trabajo (ET) se utilizó una varilla de acero embebida en el concreto, un electrodo de calomel saturado (ECS) como electrodo de referencia (ER) y un electrodo auxiliar (EA) de grafito sinterizado. Se monto un sistema de concreto ternario, utilizando especímenes con dimensiones 150 x 70 x 150.

La prueba Rp se llevó a cabo de manera periódica cada 15 días, se ejecutó con una velocidad de barrido de 0.16 mV/s con una polarización de ± 30 mV de acuerdo con a la norma ASTM G59. Los resultados correspondientes se analizaron en el software ACM Analysis V4. Los valores de i_{corr} , se obtuvieron a partir de la fórmula Stern Geary, los valores de B para los sistemas acero-concretos ternarios fue de 26 mV cuando el sistema está activo y de 52 mV cuando está pasivo [11].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la tabla 2 se presentan los valores para la interpretación de resultados de los valores de E_{corr} de acuerdo con lo establecido en la norma ASTM C876 [13].

Tabla 2. Condición de la corrosión (ASTM C876) para los concretos estudiados

Potencial de corrosión, E_{corr} (V vs ECS)	Probabilidad de corrosión
Más negativo que -0.270	Alta probabilidad
Más positiva que -0.270	Baja probabilidad

En la Figura 1 se observan los resultados de E_{corr} en función del tiempo de los sistemas acero-concreto ternarios, durante los primeros 30 días se mostró un potencial de pasivación del acero, más positivos que -270 mV vs ECS. De acuerdo con los resultados se obtuvo que los sistemas acero-concreto ternarios después de la edad de 50 días y hasta los 720 días se posicionaron en una zona de baja probabilidad de corrosión. Comparando los resultados obtenidos de E_{corr} del AC- REF con las obtenidas en las sustituciones parciales con los MCS, se produjo una disminución del 43 y 23% respectivamente para los sistemas AC-20SF y AC-30SF. Por otra parte, se mostró

que con un nivel de reemplazo del 10% (AC-10SF), de CBCA y CV, se mantiene por encima al obtenido en el AC-REF.

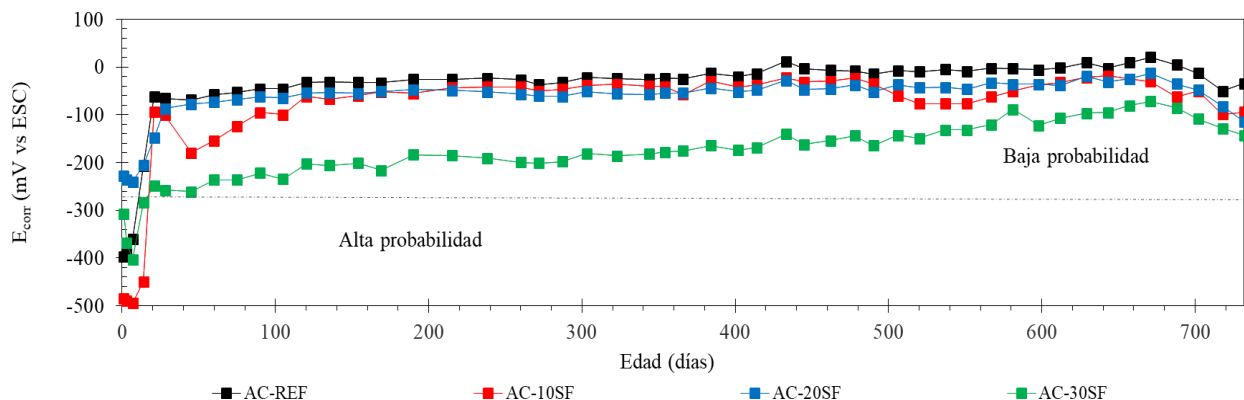


Figura 1. E_{corr} de los sistemas AC-concreto ternario en función del tiempo.

Pillai et al., [14] reportó que el comportamiento presentado con los sistemas acero-concreto ternario se debe al grado de saturación de los poros, cuando el concreto se encuentra saturado, la disolución de oxígeno es mayor, lo que provoca la reducción de este en la superficie metálica. Debido a la estructura de poros refinada, los concretos con MCS también exhiben una menor permeabilidad y un potencial más positivo.

Para la interpretación de resultados de i_{corr} se consideraron los criterios establecidos en el Manual Durar [15] y descritos en la Tabla 3.

Tabla 3. Criterios de evaluación de la densidad de corrosión

i_{corr} $\mu A/cm^2$	Nivel de corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1 – 0.5	Moderado
0.5 – 1.0	Elevado
> 1	Muy elevado

Los resultados de i_{corr} determinados, se presentan en la Figura 2, permitiendo verificar la resistencia a la corrosión de los sistemas acero-concreto de este estudio. Se establece que valores de i_{corr} por debajo del rango de 0.1 - 0.2 $\mu A/cm^2$ indican una corrosión despreciable, en términos de vida útil de la estructura [12].

Por otra parte, la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) del acero de refuerzo presenta valores que se encuentran por debajo de $0.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, estos valores representan, tal como se visualiza, un nivel estable de pasivación y un nivel bajo de riesgo de corrosión.

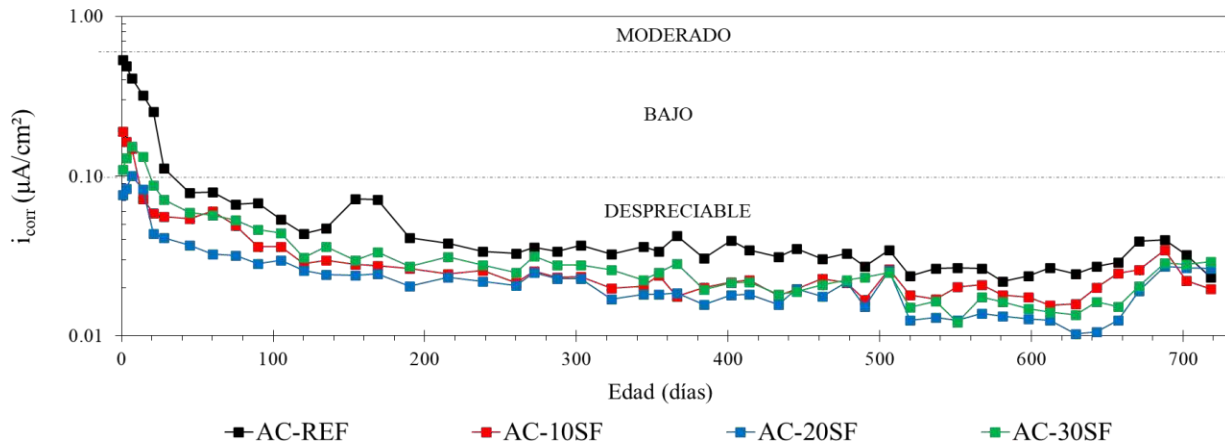


Figura 2. i_{corr} de los sistemas AC-concreto ternario en función del tiempo.

De acuerdo con los resultados que se obtuvieron, encontramos que la mezcla con mayores i_{corr} es la que contiene 20% de CV y CBCA, pero a largo plazo presenta menores velocidades de corrosión que la de 10%.

2083

Según Corral H. et al., [16] Cuando la resistencia a la corrosión se mantiene en el mismo orden de magnitud, esto se atribuye al alto contenido de Al_2O_3 de la FA que contribuye a la formación de sal de Friedel o cloroaluminato tricálcico ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$). Por lo tanto, la adición de CV y CBCA genera, en la matriz cementante, un contenido más alto de sal de Friedel, y en consecuencia niveles más bajos de cloruros libres, los cuales son responsables en este caso de la corrosión localizada del acero de refuerzo.

En la Figura 3 se presenta la velocidad de corrosión en milímetros por año (mm año^{-1}) de los sistemas acero-concreto ternario. Se aprecia una disminución de la velocidad de corrosión en (mm/año) respecto a un tiempo prolongado de 732 días.

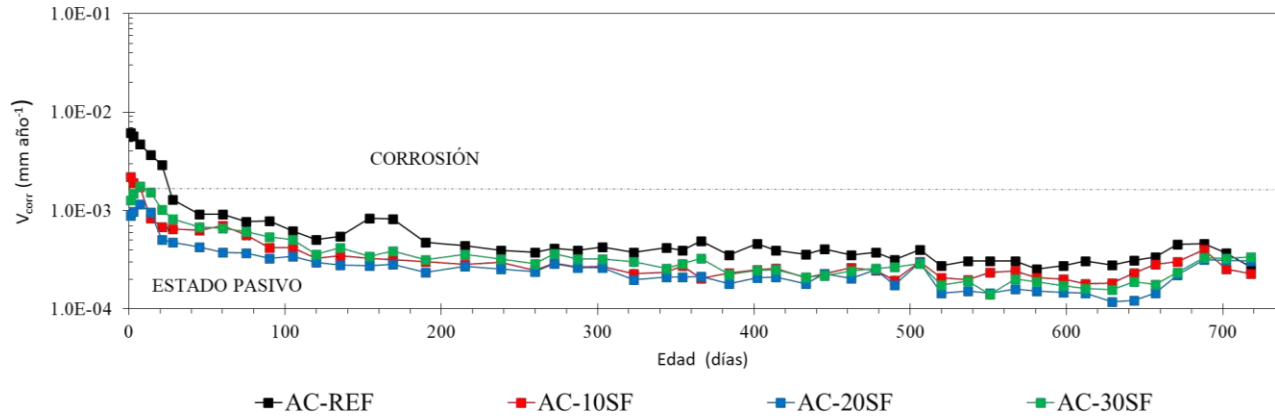


Figura 3. Velocidad de corrosión del acero de refuerzo vs tiempo.

Durante la obtención de los resultados proporcionado en las pruebas de Rp se realizó una interpretación de acuerdo con una limitación de 3 zonas, según C Andrade y C. Alonso, los umbrales se representan de la siguiente manera: estado pasivo ($< 1.1 \text{ E-3 mm/año}$), corrosión ($1.1 \text{ E-3} - 1.1 \text{ mm/año}$) y máxima intensidad de corrosión ($> 1.1 \text{ mm/año}$) [17]. Se obtuvo una mejora de la estabilización de i_{corr} presente, se puede observar que durante la fase inicial los valores se encontraban aun en un estado neto de corrosión, sin embargo, durante los siguientes días dicho valor disminuyó hasta llegar al estado pasivo. Debido a la estructura de poros refinada, las ECR con SCM exhiben una menor permeabilidad. La evolución de la V_{corr} de los AC embebidos en los especímenes disminuyó conforme al contenido de los MCS presentes en la matriz cementante.

4. CONCLUSIONES

Se observó que el sistema AC-20SF cuya sustitución parcial del CPO por CBCA-CV fue de un 20%, logró tener un mejoramiento de la microestructura del concreto, ayudando así a una mejora en la densificación de la matriz cementante, con este proceso se logró inhibir el flujo de iones cloruros hasta la superficie de los aceros de refuerzo. De acuerdo con los resultados obtenidos, el sistema AC-20SF respecto al AC-REF, redujo un 43% la densidad de corriente de corrosión, lo que indica que la actividad y la velocidad del proceso de corrosión disminuyó. La introducción de MCS como mecanismo de prevención de corrosión en los sistemas acero-concreto tuvo una respuesta efectiva, mejorando la densificación del concreto y la pasivación de

los aceros AISI 1018 embebidos, siendo así un método efectivo para prolongar la vida útil de las ECR expuestos a los ambientes con alto contenido de cloruros.

5. AGRADECIMIENTOS

D.E. Jiménez Martínez agradece formalmente al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo económico y técnico proporcionado.

6. REFERENCIAS

[1] J. M. Bockris and A. K. N. Reddy, *Modern Electrochemistry: Electrode Processes in Chemistry, Engineering, Biology and Environmental Science*, p. 561, Vol. 2B, 2nd Ed., Kluwer Academic/Plenum Publishers, N. Y. (2000).

[2] M. K. Ravikumar and K. Shukla, *Journal of Electrochemical Society*, **143**, 2601 (1996).

[3] M. P. Gurrola, D. S. Torres–Amaya, I. L. Escalante–García, S. M. Durón–Torres y L.G. Arriaga–Hurtado, *Memorias en extenso del XXIV Congreso de la Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p. 125, Puerto Vallarta, Jal, Mex, (2009).

[4] I. L. Escalante García, *Estudio Cinético De La Electrocatálisis De Oxígeno Molecular Sobre Un Catalizador De RuFeSe*, Pg. 106, Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Zacatecas,(2005).

[1] O. Poupard, V. L’Hostis, et al. *Corrosion damage diagnosis of a reinforced concrete beam after 40 years natural exposure in marine environment*. Cement and Concrete Research, 36(3), 504–520. (2006).

[2] M. Sohail, R. Kahraman, N. Alnuaimi, et al. *Electrochemical behavior of mild and corrosion resistant concrete reinforcing steels*. Construction and Building Materials, 232, 117205, (2020).

[3] M. Sosa, T. Pérez, F. Corvo, A. Torres, O. Troconis, *Revista CENIC. Ciencias Químicas*, vol. 46, pp. 81-89, (2015).

[4] A. Dhawan, N. Gupta, R. Goyal, K. Saxena. *Evaluation of mechanical properties of concrete manufactured with fly ash, bagasse ash and banana fibre*. Materials Today: Proceedings, 44, 17–22, (2021)

[5] V. Franco, M. Maldonado, J. Mendoza, P. Montes, *Chloride-induced reinforcing steel corrosion in ternary concretes containing fly ash and untreated sugarcane bagasse ash*. Construction and Building Materials, 198, 608–618, (2019).

[6] A. El Fattah, I. Al-Duais, K. Riding, F. Thomas, *Field evaluation of corrosion mitigation on reinforced concrete in marine exposure conditions*. Construction and Building Materials, 165, 663–674, (2018)

[7] W. Wang, & C. Lu, *Time-varying law of rebar corrosion rate in fly ash concrete*. Journal of Hazardous Materials, 360, 520–528, (2018).

- [8] S. Uthaman, V. Vishwakarma, R. George, et al. *Enhancement of strength and durability of fly ash concrete in seawater environments: Synergistic effect of nanoparticles*. Construction and Building Materials, 187, 448–459, (2018).
- [9] V. Ríos, Jiménez, P. Valdez, & P. Montes, *Characterization and use of an untreated Mexican sugarcane bagasse ash as supplementary material for the preparation of ternary concretes*. Construction and Building Materials, 157, 83–95, (2017).
- [10] M. Stern, & A. Geary, *Electrochemical polarization: I. a theoretical analysis of the shape of polarization curves*. Journal of the electrochemical society, 104(1), 56, (1957).
- [11] J. González, J. Albéniz, & S. Feliu, *Valores de la constante B del método de resistencia de polarización para veinte sistemas metal-medio diferentes*. Revista de Metalurgia, 32(1), 10–17, (1996).
- [12] S. Feliu, & C. Andrade, *Manual inspección de obras dañadas por corrosión de armaduras*. Instituto Eduardo Torroja de Ciencias de la Construcción, 96, (1989).
- [13] ASTM C876, Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete, (2009).
- [14] R. Pillai, R. Gettu, M. Santhanam, *Use of supplementary cementitious materials (SCMs) in reinforced concrete systems – Benefits and limitations*, ALCONPAT, 10 (2), pp. 147-164, (2020)
- [15] Programa iberoamericano de ciencia y tecnología para el desarrollo (CYTED), *Manual de Inspección, Evaluación y Diagnostico de Corrosión en Estructuras de Concreto Reforzado*. DURAR, 1a Edición, (2007).
- [16] R. Corral, S. Arredondo, J. Almaral, J. Gómez, *Chloride corrosion of embedded reinforced steel on concrete elaborated from recycled coarse aggregates and supplementary cement materials*, Revista Ingeniería de Construcción Vol. 28 N°1, (2013).
- [17] C. Andrade, c. Alonso, & F. Molina, *Cover cracking as a function of bar corrosion: Part I- Experimental test*. Materials and structures, 26(8), 453-464, (1993).

ESTUDIO DE LA CORROSIÓN BAJO TENSIÓN DE UN ACERO INOXIDABLE EN MEDIO AMARGO EN PRESENCIA DE UN INHIBIDOR MEDIANTE RUIDO ELECTROQUÍMICO

A. Carmona Hernandez^{1,2*}, E. Vazquez Velez³, J. Uruchurtu Chavarin², J. G. Gonzalez Rodriguez², R. Orozco Cruz¹, R. Galván Martínez¹

¹ Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

² CIICAp-UAEM, Cuernavaca, Morelos, México.

² Instituto de Ciencias Físicas, UNAM, Cuernavaca, Morelos, México.

E-mail: andcarmona@uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evaluó el efecto de inhibición de un surfactante gemini no iónico derivado del aceite de palma de nombre bis(2-((2-palmitoamidoetil) amino) etil) 1H-imidazol-4,5-dicarboxilato sobre el proceso de la corrosión asistida por esfuerzo (SCC) de un acero inoxidable supermartensítico inmerso en la solución A de la norma NACE TM-177 modificada (se sustituyó el ácido sulfhídrico (H₂S) por tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) en una concentración de 1x10⁻³M). Los resultados de las pruebas de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT) y el análisis fractográfico indicaron que el inhibidor de corrosión fue capaz de inhibir el proceso de SCC con una concentración mayor o igual a 25 ppm. En concentraciones de 0 y 5 ppm la fractura fue frágil y el acero fue susceptible a SCC, mientras que, en las concentraciones de 25 y 100 ppm, la fractura fue dúctil y el acero fue prácticamente inmune a SCC. Los resultados de las mediciones de EN indicaron que el proceso de SCC fue dominado por el mecanismo de fragilización con hidrógeno, sin descartar la contribución de la disolución anódica preferencial de alguna de las fases presentes en el acero inoxidable.

2087

Palabras Clave: corrosión amarga, supermartensítico, tratamiento térmico, austenita retenida.

1. INTRODUCCIÓN

Los aceros inoxidables supermartensíticos (SMSS) son aleaciones de alta resistencia a la corrosión empleadas para la fabricación de tuberías en líneas de flujo y de perforación para aguas profundas en la industria petrolera [1]. Sin embargo, a pesar de su resistencia a la corrosión debido a su pasividad, los SMSS puede sufrir corrosión localizada dependiendo de sus condiciones metalúrgicas y ambientales [2]. Una de estas formas de corrosión localizada es la corrosión asistida por esfuerzo (SCC), La SCC se caracteriza por la iniciación y propagación de grietas en un material susceptible y se lleva a cabo bajo la acción simultánea de esfuerzos de tensión constantes y un medio corrosivo específico [3]. Cuando el agrietamiento sucede en presencia de H_2S en solución acuosa, al proceso se le conoce como agrietamiento asistido por esfuerzo y sulfuro (SSC), el cual es un mecanismo que implica la fragilización localizada por el ingreso del hidrógeno atómico (H) proveniente de la reacción catódica al interior del metal [4]. El uso de inhibidores de corrosión es uno de los métodos más prácticos para la protección contra la corrosión en la industria del petróleo y el gas, particularmente los basados en surfactants por su naturaleza anfifílica [5, 6]. Los surfactante gemini son un tipo de surfactante que contienen dos grupos hidrófilos y dos cadenas hidrófobas, unidas por un espaciador [7]. Se ha demostrado que este nuevo surfactante presenta propiedades superiores a las de los surfactantes convencionales [8]. Por otra parte, existen pocos trabajos en la literatura sobre la inhibición de SCC del acero inoxidable en diferentes medios mediante inhibidores de corrosión. Los primeros estudios sobre este tema se realizaron en salmueras acidas [9, 10]. Asimismo, se han realizado algunos estudios [11, 12] en medios ácidos utilizando altas concentraciones de inhibidores. La técnica electroquímica de ruido electroquímico (EN) consiste en el registro de las fluctuaciones espontáneas de potencial (E) y corriente (I) que se producen cuando un electrodo se corroe libremente [13]. Las señales de EN se han empleado para estudiar el agrietamiento de varias aleaciones en diferentes medios [14]. El objetivo de este estudio es evaluar mediante la técnica ruido electroquímico (EN) electroquímicas, el rendimiento de un surfactante gemini derivado del aceite de palma como inhibidor de la corrosión para inhibir el proceso de SCC de un acero SMSS en un ambiente que contiene H_2S .

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Material y solución de prueba

El metal bajo estudio es el acero UNS S41425 con la siguiente composición química en porcentaje en peso (w%): 0.02 C, 0.75 Mn, 0.3 Si, 13.5 Cr, 4.7 Ni, 1.7 Mo, 0.016 P, 0.07 Cu, 0.07 N y el restante Fe. El electrolito de prueba es la solución A señalada en la norma NACE TM177-96 [15]. El H₂S gas se sustituyó por tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃) a una concentración de 1x10⁻³M. El inhibidor de corrosión fue un surfactante gemini derivado del aceite de palma. La síntesis del inhibidor se describió en un trabajo previo [16]. Las concentraciones del inhibidor empleadas fueron 0, 5, 25, 100 ppm.

2.2 Prueba de tensión de velocidad de deformación lenta (SSRT).

Las pruebas SSRT se realizaron en una máquina M-CERT. La velocidad de deformación empleada fue de 1x10⁻⁶ s⁻¹ y las probetas cilíndricas de tensión del acero inoxidable UNS S41425 fueron maquinadas de acuerdo con la norma NACE TM 198 [17]. La prueba SSRT se llevó a cabo tanto en aire como en la solución de prueba a las diferentes concentraciones del inhibidor con el fin de determinar la susceptibilidad a SCC en términos del porcentaje de reducción de área (RA) del acero de acuerdo con la norma NACE antes mencionada siguiendo las ecuaciones (1) y (2).

$$RA_{(S,0)} = (D_i^2 - D_f^2) / D_i^2 \quad (1)$$

$$I_{RA} = RA_S / RA_0 \quad (2)$$

Los subíndices S y 0 indican que la prueba se realizó en la solución de prueba y en aire, respectivamente. D_f y D_i son los diámetros finales e iniciales de la zona delgada de los especímenes respectivamente, I_{RA} es el índice de susceptibilidad en función de RA.

2.3 Mediciones de Ruido Electroquímico (EN)

Antes de cada medición de EN, la solución se burbujeó con N_2 durante una hora para remover el oxígeno. El arreglo experimental de las mediciones de EN consistió en un arreglo de 3 electrodos, donde dos especímenes de tensión nominalmente idénticos se emplearon como electrodo de trabajo WE1 y electrodo de trabajo WE2 y un electrodo de referencia (ER) de Ag/AgCl. Las mediciones de EN consistieron en el registro de del potencial entre WE1 y ER y de corriente entre WE1 y WE2 durante el transcurso de la prueba SSRT. La frecuencia de muestreo y longitud de las series de tiempo fue 1 Hz y 1024 segundos, respectivamente. Se utilizó el programa ECG-COMON.exe para el tratamiento de los datos en el dominio de la frecuencia [18].

2.4 Observaciones de SEM

Después la prueba SSRT, los especímenes fracturados se limpiaron por decapado de acuerdo con la norma ASTM G1-90 [19], para su posterior examinación en el microscopio electrónico de barrido para determinar el tipo de fractura y el agrietamiento secundario del espécimen.

2090

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Análisis fractográfico y agrietamiento secundario mediante SEM

En la figura 1 se muestra las imágenes de SEM de la morfología de la superficie de fractura del acero después de la prueba SSRT. En aire (figura 1a), el acero presentó una fractura con una morfología típica de hoyuelos, mientras que en el blanco (figura 1b) se observaron superficies facetadas las cuales son características de una fractura tipo clivaje de un material que sufre fragilización [20]. A 5 ppm del inhibidor (figura 1c), la morfología de la fractura fue de hoyuelos solo que más pequeños y menos profundos que los producidos por la fractura dúctil en aire. Además, se presentaron grietas internas las cuales se han relacionado con la difusión de hidrógeno en el material y su atrapamiento en las dislocaciones, lo que provoca el debilitamiento de los enlaces interatómicos y facilita la decohesión [21]. Por último, a las concentraciones de 25, y

100ppm (figura 1d y 1e) se observó un aumento de la ductilidad del material con respecto al blanco, y la morfología de la fractura fue de hoyuelos característica de una fractura dúctil.

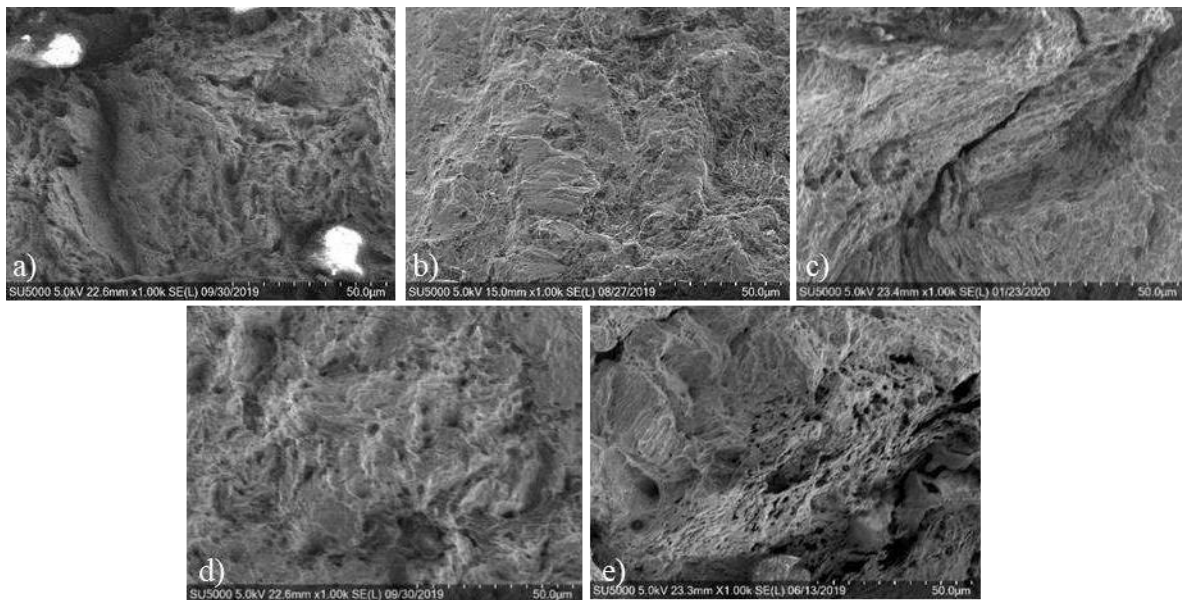


Figura 1 Imágenes de SEM de la superficie de fractura del acero UNS S41425 en: a) Aire; y en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con concentraciones del inhibidor de: b) 0 ppm, c) 5 ppm, d) 25 ppm y e) 100 ppm.

En el análisis superficial del agrietamiento secundario, en 0 y 5 ppm (figura 1a y 1b) las grietas tuvieron longitudes similares entre 90 y 150 μm , con la diferencia de que las grietas observadas en 5 ppm fueron más anchas y próximas entre sí. Li et al [22] obtuvieron grietas con morfología similar a las obtenidas a la concentración de 5 ppm en la presente solución. En 5 ppm, se pudieron haber formado picaduras que fueron puntos de iniciación de grietas, por tal motivo, las grietas fueron más anchas debido a la anchura de la picadura. En 25 ppm (figura 1c), las grietas fueron angostas y de menor profundidad. Por su parte, en 100 ppm (figura 1d), no se observaron grietas sino picaduras en forma de plato o semielíptica. Las picaduras formadas en esta concentración no alcanzaron dimensiones críticas para que se transformaran en grietas.

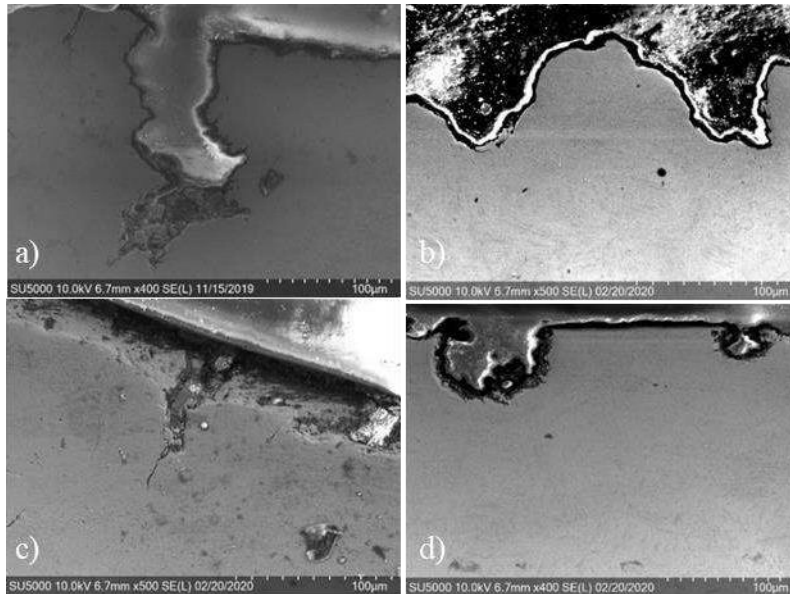


Figura 2. Imágenes de SEM de la sección transversal de la probeta SSRT del acero UNS S41425 en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones del inhibidor: a) 0, b) 5, c) 25 y d) 100 ppm.

3.2 Suceptibilidad a SCC

En la figura 3 se muestra que la susceptibilidad a SCC basada en RA tuvo una dependencia compleja con respecto a la concentración del inhibidor, obteniéndose una máxima susceptibilidad a la concentración de 5 ppm y una menor susceptibilidad a la concentración de 25 ppm.

2092

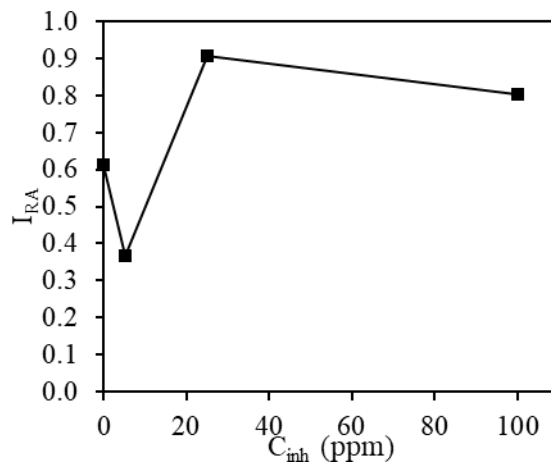


Figura 3. Valores de I_{RA} en función de la concentración del inhibidor.

De acuerdo con los valores de I_{RA} , y en base a la clasificación propuesta por McIntyre, et al [23], se determinó que el acero fue susceptible a SCC en las concentraciones de 0 y 5 ppm, mientras que en las demás concentraciones del inhibidor, el acero fue prácticamente inmune a SCC.

3.3 Análisis visual de las series de tiempo de EN durante la prueba SSRT.

Se realizaron mediciones de EN al inicio (T0), en la zona elástica (ZE), punto de cedencia (YS), zona plástica (ZP), resistencia a la tracción máxima (UTS) y antes de la fractura (AF) durante la prueba SSRT acero en la solución amarga a diferentes concentraciones del inhibidor. Sin embargo, en la figura 4 únicamente se muestran las series de tiempo de potencial y corriente en los tiempos YS y ZP para el análisis visual, en los cuales se presentó un mayor número de transientes. A partir de la figura 4 se puede observar que en ausencia del inhibidor, en las series de E, en YS los transientes fueron de baja amplitud (0.08mV) y alta frecuencia, mientras que en las señales de I, se presentó un nivel de ruido muy bajo con ausencia de transientes. Este tipo de señales son típicas de un proceso de corrosión uniforme [24]. Sin embargo, en el punto ZP, ambas series de tiempo (E e I) presentaron un comportamiento ondulatorio. Wang et al [25], en sus mediciones de EN un acero inoxidable 304 preagrietado obtuvieron series de tiempo similares durante el proceso de la propagación de la grieta. En 5 ppm en YS, la amplitud de los transientes de E fue de 0.2-0.3 mV, mientras que las series de I mostraron un nivel de ruido muy bajo, con transientes de baja frecuencia y amplitud (0.2 mA). Mientras que en ZP, en ambas series aparecieron dos transientes de diferente amplitud (0.1 y 0.9 mV en E y 2 y 7 mA en I) con la forma típica de un evento de corrosión localizada, es decir, con un aumento repentino del valor, seguido de una recuperación lenta, indicativo de que eventos de corrosión localizada de diferente escala pueden estar ocurriendo simultáneamente sobre la superficie del metal [26]. En 25 ppm en el YS, los transientes de E fueron bidireccionales de amplitud de 0.2 mV y en ZP, los transientes se intensificaron (0.3 mV de amplitud), lo cual se puede atribuir a un mayor número de eventos de corrosión localizada, sin embargo, no se puede distinguir si son asociados a la corrosión localizada por la presencia del inhibidor o al proceso de agrietamiento. En las series de I, aparecieron transientes de baja amplitud (0.1μA), atribuido a la disminución de la actividad anódica producto del efecto del inhibidor. Por último, en 100 ppm en YS aparecieron transientes discretos de baja frecuencia y mayor amplitud

(0.5 mV en E y 0.5 μ A en I) y en el punto ZP, aparecieron transientes de E de duración media y mayor amplitud (3 mV). Este tipo de señales de E se han registrado en sistemas de corrosión por picaduras [27].

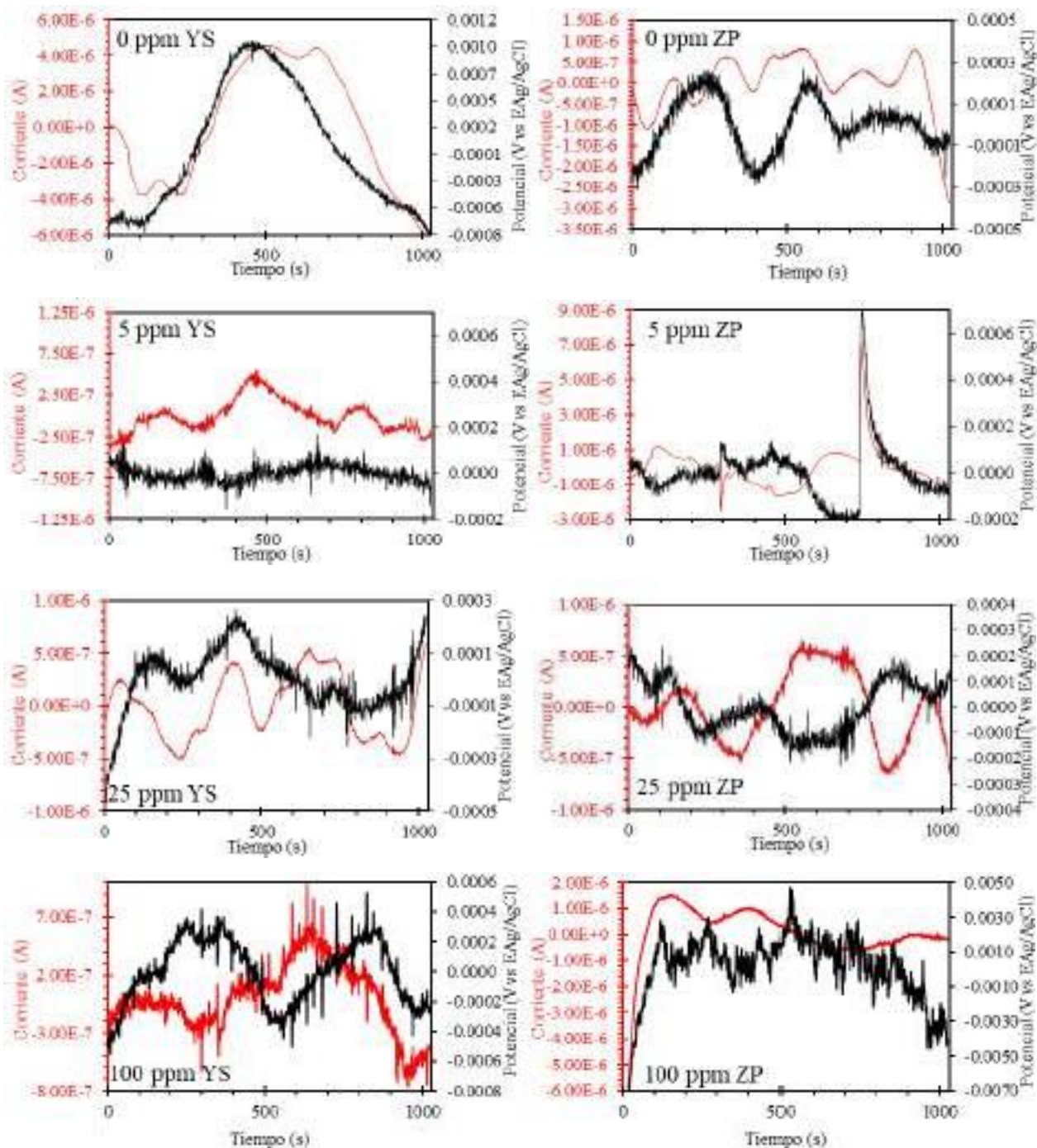


Figura 4. Series de tiempo de potencial y corriente en los tiempos YS y ZP durante la prueba SSRT del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1×10^{-3} M de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor.

3.3.1 Análisis estadístico de EN.

En la figura 5 se muestra la variación de los valores de los parámetros estadísticos de la resistencia de ruido (R_n) y el Índice de localización del acero (IL) en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT. En la figura 5a, R_n es un parámetro inversamente proporcional a la velocidad de corrosión, los valores de R_n fueron mayores al incrementarse la concentración del inhibidor. Sin embargo, los valores de R_n no tuvieron una tendencia marcada durante la prueba SSRT. En cuanto a los valores de IL (Figura 5b), la mayoría estuvieron comprendidos dentro del intervalo de corrosión mixta (corrosión general y localizada), debido a que la corrosión general ocurrió en la superficie metálica no agrietada y la corrosión localizada se presentó principalmente en la punta de la grieta principal y en la aparición de microgrietas secundarias y picaduras.

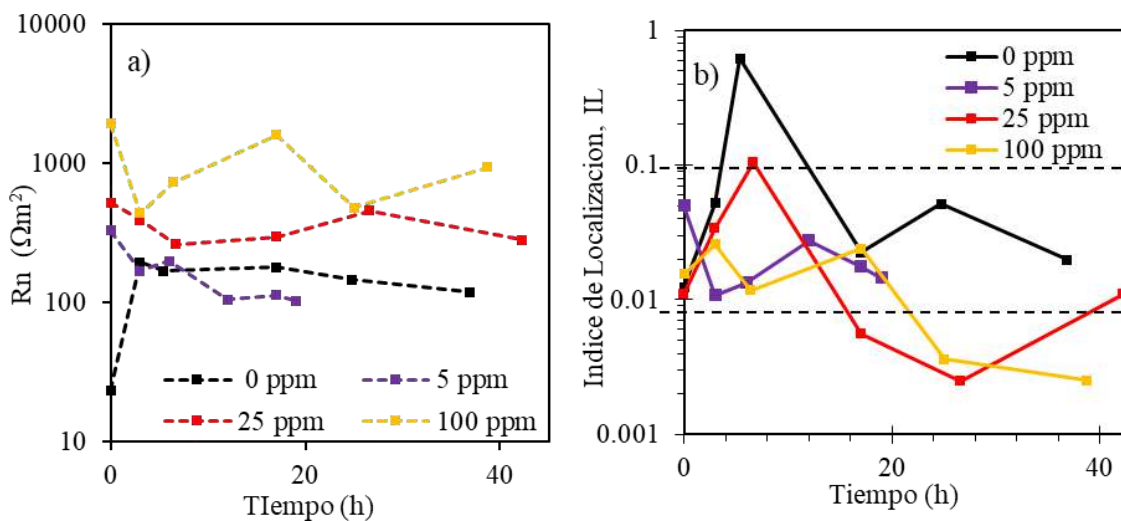


Figura 5. Variación de los valores de a) R_n e b) IL del acero UNS S41425 en la solución A NACE con 1×10^{-3} M de $Na_2S_2O_3$ a diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT.

3.3.2 Parámetros de la teoría del ruido de disparo

Una alternativa para obtener información relacionada con la naturaleza del proceso de corrosión en el dominio de la frecuencia es mediante la aplicación de la teoría del ruido de disparo.

Los parámetros derivados de esta teoría son la carga característica (q) y frecuencia característica (f_n) los cuales se obtienen a partir de las ecuaciones (2) y (3) [28].

$$q = \frac{\sqrt{PSD_E PSD_I}}{B} \quad (3)$$

$$f_n = \frac{B^2}{PSD_E A} \quad (4)$$

Donde PSD_E y PSD_I son el valor del PSD en potencial y corriente en baja frecuencia donde el PSD es independiente de la frecuencia, B es la constante de Stern-Geary, la cual se consideró un valor de 0.026 V y A es el área del electrodo en cm^2 .

En la figura 6 se presentan los valores de q vs f_n correspondientes al acero inmerso en la solución amarga con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT. Además, en este gráfico se incluyen los valores de q y f_n obtenidos en condiciones estáticas correspondientes a las series de tiempo reportadas en un trabajo previo [29] con el fin de comparar entre condiciones estáticas y de esfuerzo. En condiciones estáticas, q tendió a valores menores (10^{-6} a 10^{-9} C) y f_n a valores mayores (1 a 10 Hz/cm^2) conforme se incrementó la concentración del inhibidor, lo cual sugiere que la presencia del inhibidor protegió al metal produciéndose una corrosión leve o pseudopasivación sobre la superficie, sobre todo en la concentración de 100 ppm. Por su parte, durante la prueba SSRT se obtuvieron valores de q mayores (10^{-6} a 10^{-4} C) y valores de f_n menores (1 a 0.1 Hz/cm^2) en comparación con la misma concentración del inhibidor en condiciones estáticas. Específicamente, en las concentraciones de 0, 5 y 100 ppm, algunos puntos durante la prueba SSRT, las coordenadas de q y f_n se ubicaron hacia valores que corresponden a corrosión localizada. Cabe señalar que en las concentraciones de 0 y 5 ppm el material fue susceptible a SCC, lo cual se puede asociar a valores de q más altos debido a la presencia de eventos de corrosión localizada como la aparición de picadura, las cuales fungieron como precursoras de grietas. En el caso de 100 ppm se presentaron picaduras en la zona no agrietada de la muestra. Lo anterior se pudo confirmar con el análisis superficial de SEM de la sección delgada de la probeta fracturada.

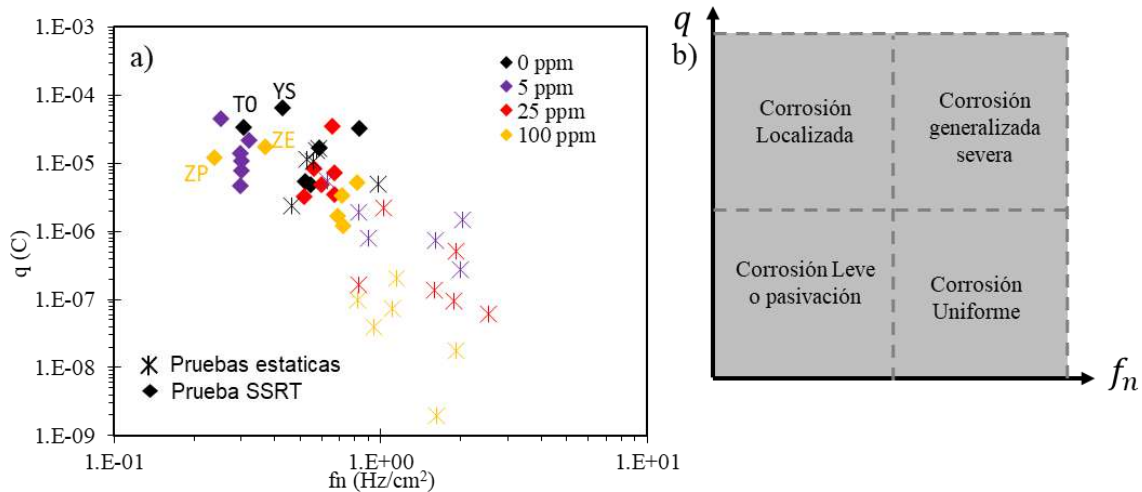


Figura 6. a) Gráfico q vs f_n obtenidos a partir de los espectros PSD correspondientes a las mediciones de EN del acero UNS S41425 inmerso en la solución A NACE con $1 \times 10^{-3} \text{M}$ de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ con diferentes concentraciones del inhibidor durante la prueba SSRT y en condiciones estáticas. b) Esquema de la determinación del tipo de corrosión en base al análisis de ruido de disparo.

4 CONCLUSIONES

Las siguientes conclusiones se derivaron del presente trabajo de investigación:

- Los resultados de las pruebas SSRT y las observaciones de SEM indicaron que el acero fue susceptible a SCC en la solución amarga, siendo el principal mecanismo de SCC la fragilización por hidrógeno. En presencia del inhibidor, una concentración insuficiente (5 ppm) agravo el proceso de SCC, mientras que a concentraciones mayores a 25 ppm, el surfactante fue capaz de inhibir el proceso de SCC. Sin embargo, a concentraciones muy altas (100 ppm), el acero fue propenso a corrosión por picaduras.
- La técnica de EN fue efectiva para monitorear el proceso de SCC y determinar el inicio del agrietamiento (entre los tiempos YS y ZP), principalmente en las concentraciones donde el material fue susceptible a SCC.

5 AGRADECIMIENTOS

El autor A. Carmona expresa su gratitud al CONACYT por el apoyo de la beca nacional del doctorado, al Centro de Investigación en Ingeniería y Ciencias Aplicadas (CIICAp) de la

Univerisdad Autónoma del Estado de Morelos (UAEM) y al Dr. Antonio Contreras Cuevas por el apoyo para el uso de la maquina CERT.

6 REFERENCIAS

- [1] J. Li, C. Qu, S. Zhu, L. Liu and Z. Gao, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **61**(6), 387 (2014).
- [2] M. Iannuzzi, C. Mendez, L. Avila-Gray, G. Maio and H. Rincón, *Corrosion*, **66**(4), 045003-1 (2010).
- [3] A. Contreras, S. L. Hernández, R. Orozco-Cruz and R. Galvan-Martínez, *Mater. Des.*, **35**, 281 (2012).
- [4] S. A. Chapgaon, *Material Selection in Oil and Gas Environments, Corrosion and Materials in the Oil and Gas Industries*, p. 284, R. Javaherdashti, C. Nwaoha and H. Tan, Edits., Boca Raton, FL. , CRC Press. (2013).
- [5] M. A. Migahed and A. M. Al-Sabagh, *Chem. Eng. Commun.*, **196**(9), 1054 (2009).
- [6] Y. Zhu, M. L. Free, R. Woollam and W. Durnie, *Prog. Mater. Sci.*, **90**, 159 (2017).
- [7] A. E. Elkholy and F. E. T. Heakal, *J. Mol. Struct.*, **1156**, 473, (2018).
- [8] M. Motamedi, A. R. Tehrani-Bagha and M. Mahdavian, *Electrochim. Acta* **58**, 488 (2011).
- [9] Y. L. Huang, C. N. Cao, M. Lu and H. C. Lin, *Corrosion*, **49**(8), 644 (1993).
- [10] L. Niu, C. N. Cao, H. C. Lin and G. L. Song, *Corros. Sci.*, **40**(7), 1109 (1998).
- [11] Y. F. Zhang and B. Q. Gu, *Key Eng. Mater.*, **353**, 2467 (2007).
- [12] Y. M. Qi, J. Q. Yang, C. X. Zhang and Z. H. Zhang, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **51**(7), 507(2016).
- [13] R. A. Cottis, *Corrossion*, **57**(3) 265, (2001).
- [14] R. A. Cottis, *Russ. J. Electrochem.*, **42**(5), 497 (2006).
- [15] NACE TM0177, *Laboratory testing of metals for resistance to sulfide stress cracking and stress corrosion cracking in H₂S environments*, Houston, TX (2005).
- [16] A. Carmona-Hernandez, E. Vazquez-Velez, J. Uruchurtu-Chavarin, J. G. Gonzalez-Rodriguez, and L. Martinez-Gomez, *Green Chem. Lett. Rev.*, **12**(1), 89 (2019).
- [17] NACE TM0198, *Slow Strain Rate Test Method for Screening Corrosion-Resistant Alloys for Stress Corrosion Cracking in Sour Oilfield Service*, Houston, TX (2004).

- [18] Ritter, S., Huet, F., and Cottis, R. A. (2012). *Mater. Corros.*, **63**(4), 297.
- [19] ASTM G1-90, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, de Annual Book of ASTM Standard, Philadelphia (1999).
- [20] S. Lynch, *Corros. Rev.*, **30** (3-4), 105 (2012).
- [21] R. Case, A. Shadravan and A. Rumann, *Nanostructured Steel Susceptibility to Sulfide Stress Corrosion Cracking.*, de CORROSION 2018. , Houston, Texas (2018).
- [22] X. Li, J. Song, K. Gan, D. H. Xia, Z. Gao, C. Liu and Y. Liu, *J. Electroanal. Chem.*, **876**, 114480 (2020).
- [23] McIntyre, D. R., Kane, R. D., and Wilhelm, S. M., *Corrosion*, **44**(12), 920 (1988).
- [24] D. H. Xia, S. Z. Song and Y. Behnamian, *Corros. Eng. Sci. Technol.*, **51**(7), 527 (2016).
- [25] X. Wang, J. Wang, C. Fu and Y. Gao, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **8**(5), 7211 (2013).
- [26] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana and M. Marcos, *Electrochim. Acta*, **44**(26), 4805 (1999).
- [27] A. Aballe, M. Bethencourt, F. J. Botana, M. Marcos and R. M. Osuna, *Electrochim. Acta*, **47**(9), 1415 (2002).
- [28] J. M. Sanchez-Amaya, R. A. Cottis and F. J. Botana, *Corros. Sci.*, **47**(12), 3280 (2005).
- [29] A. Carmona-Hernandez, E. Vazquez-Velez, J. Uruchurtu-Chavarin and J. G. Gonzalez-Rodriguez, *ECS Trans.*, **94**(1), 41 (2019).

ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO DE LA INCORPORACIÓN DE NANOPARTÍCULAS HIDROFÓBICAS DE SiO₂ A UN CONVERTIDOR DE ÓXIDO VERDE

D. E. Arceo Gómez¹, J. Reyes Trujeque², Y. Pérez Padilla³, A. Espinoza Vazquez⁴, R.
Galván Martínez⁴, R. Orozco Cruz^{4*}

¹Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA

²Centro de Investigación en Corrosión-Universidad Autónoma de Campeche, (CICORR-
UACAM)

³Facultad de Química-Universidad Autónoma de Yucatán, (UADY)

²UV-CA-245. Ingeniería de Corrosión y Protección. Instituto de Ingeniería, Universidad
Veracruzana

E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

El hierro y sus aleaciones que pertenecen al Patrimonio Cultural Metálico y a la industria tienen graves problemas de corrosión, pero algunos tratamientos suelen ser muy costosos, contaminantes y tóxicos. Una opción viable son los convertidores de óxido, ya que están diseñados para su aplicación en una superficie oxidada para convertirla en una capa protectora adherente e inofensiva, sin embargo, en presencia de humedad, oxígeno y radiación UV se degradan rápidamente, lo que provoca que las aleaciones de hierro sean nuevamente susceptibles al proceso de corrosión. Las propiedades de un convertidor de óxido pueden mejorarse con la nanotecnología. Para ello, en este trabajo se combinó la sinergia de un convertidor de óxido verde obtenido a partir de la *Mimosa tenuiflora* añadiéndole nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas (HSNPs) con MTMS, PDMS y HDTMS. La película de convertidor de óxido con HSNPs se caracterizó por Espectroscopía de Infrarrojo (IR), Ángulo de Contacto (AC) y su capacidad protectora fue mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

Palabras Clave: Convertidor de óxido, HSNPs, EIE, hidrofobicidad.

1. INTRODUCCIÓN

El Patrimonio Cultural Metálico está constituido por una inmensa variedad de artefactos de gran valor histórico que abarcan desde la prehistoria hasta la actualidad. El hierro y sus aleaciones son algunos ejemplos, y son susceptibles a la corrosión atmosférica ya que se forma sobre su superficie una capa de productos de corrosión sobre la superficie metálica. Los componentes principales de la capa de óxidos son la lepidocrocita (γ -FeOOH) y la goethita (α -FeOOH), aunque si hay ausencia de oxígeno debajo de estas capas, se forma la magnetita (Fe_3O_4), la cual no suele ser protectora, ya que en su presencia la corrosión del hierro puede acelerarse mediante un efecto de acoplamiento galvánico entre el sustrato y el óxido [1]. En realidad, la formación de una capa de óxido compacta, altamente adhesiva y por lo tanto protectora sobre la estructura de hierro no es común [2], y pueden dificultar la aplicación de pinturas y por tanto, su rendimiento, pues genera una mala adherencia al sustrato metálico [3].

Una de las medidas que se ha utilizado durante décadas es la aplicación de convertidores de óxido a objetos del Patrimonio Metálico e industrial. Los convertidores de óxido son tratamientos mínimamente invasivo a diferencia de métodos convencionales de eliminación de óxido, ya que están diseñados para su aplicación en una superficie oxidada para convertirla en una capa protectora adherente e inofensiva [4]. El éxito de un tratamiento de conversión del óxido depende de la naturaleza y las propiedades tanto de la capa de óxido (óxido total adherido adherida, espesor de la película de óxido, estructura y composición del óxido, etc.) y el compuesto de conversión del óxido (estructura, concentración, solubilidad, pH, capacidad de quelación con los iones férricos). Sin embargo, la capa convertida es sensible al contacto con la humedad y el oxígeno de la atmósfera provocando su ruptura, esto sin mencionar la radiación UV y los iones cloruro provenientes de una atmósfera marina [5].

Para mejorar las propiedades de un convertidor de óxido, en este trabajo se utilizó el método de sol-gel utilizando como precursor el tetraetilortosilicato (TEOS) con el fin de obtener nanopartículas, y posteriormente funcionalizarlas para otorgarles propiedades hidrofóbicas. De lo anterior, surgió la idea de combinar las propiedades un convertidor de óxido verde (extracto de *Mimosa tenuiflora*) con la incorporación de nanopartículas de sílice hidrofóbicas (HSNPS, por sus siglas en inglés). Por lo tanto, el objetivo fue el análisis electroquímico de la incorporación de HSNPs a un convertidor de óxido verde. La caracterización superficial se llevó a cabo por

Espectroscopía de Infrarrojo (IR) y Ángulo de Contacto (AC). Por su parte, la capacidad protectora de las películas del convertidor de óxido con HSNPs fueron evaluadas mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de electrodos

Se prepararon probetas circulares de hierro colado mediante decapado químico que consistió en una solución de HCl y hexametilentetramina 0.1 M, posteriormente las probetas se lavaron con agua y acetona. Finalmente, las probetas circulares se expusieron a la intemperie para la formación de productos de corrosión durante 90 días en la ciudad de Boca de Río, Veracruz.

2.2. Preparación del extracto de *Mimosa tenuiflora* y películas de convertidor de óxido con HSNPs

El convertidor de óxido se obtuvo de la extracción por maceración dinámica de la corteza del árbol *Mimosa tenuiflora*. Las condiciones del proceso de maceración fueron a 40 °C durante 72 h. Una vez obtenido el extracto se procedió a calentar en una estufa a 60 °C por 48 h hasta obtener partículas. Para obtener nanopartículas de SiO₂ de aproximadamente 150 nm, fueron sintetizadas por el método de Stober con algunas modificaciones [6]. En una solución de 25 ml de etanol que contiene 2.67 ml de TEOS (0.1 mol), 1.34 ml NH₄OH (0.1 mol) y 14.4 ml de agua desionizada fueron agitados vigorosamente. Después de 24 h, las partículas fueron precipitadas por centrifugación por 10 min a 9600 rpm. Las nanopartículas fueron lavadas con etanol-agua 1:1. El precipitado fue secado a 60 °C durante 4 h.

Las nanopartículas de sílice sintetizadas con el método de Stober presentaron propiedades hidrofílicas, por lo que se realizó una funcionalización con MTMS (metiltrimetoxisilano), PDMS (polidimetilsiloxano) y HDTMS (hexadeciltrimetoxisilano) para impartirles hidrofobicidad. Por último, las HSNPs, se incorporaron a la formulación del convertidor de óxido al 1%, para aplicarse por aspersión sobre los productos de corrosión.

2.3. FTIR

El análisis mediante Infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR), se realizó sobre las películas de TEOS-MTMS y TEOS-PDMS para identificar los grupos funcionales formados en la superficie. Para este estudio se utilizó un espectrofotómetro FTIR Alpha Bruker que contaba con el software OPUS versión 7.2. Los espectros fueron registrados en modo de absorbancia en el rango de infrarrojo medio ($500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) a 16 barridos por minuto y una resolución de 4 cm^{-1} .

2.4. Ángulo de Contacto

Las mediciones de Ángulo de Contacto se realizaron por el método de gota sésil empleando un instrumento de medición ESR-N (Dataphysics) y agua destilada. El equipo contiene un sistema óptico y una unidad de dosificación automática. Se administraron gotas de $5\text{ }\mu\text{L}$ en cinco puntos diferentes de cada espécimen y desde una altura lo cercana posible al sustrato, de modo que la aguja permaneciera en contacto con la gota de líquido, enseguida, se retiró la aguja cuidadosamente e inmediatamente se capturó la imagen de la gota para medir el ángulo de contacto estático. El software SCA20 permitió la medición del ángulo de contacto.

2.5. Caracterización electroquímica

2.5.1. Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Para el análisis electroquímico se utilizó una celda convencional de tres electrodos que consistía en un electrodo de trabajo, un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito. El área de análisis fue de 1 cm^2 , empleando una solución de NaCl al 3.5% en peso. Para estabilizar el sistema se midió el potencial de corrosión (E_{corr}) durante 1200 s. Una vez alcanzada la estabilidad, se aplicó la técnica de EIE con los siguientes parámetros de medición: amplitud sinusoidal de 10 mV, con un intervalo de barrido de frecuencias de 10 kHz-1 mHz a partir del E_{corr} . La adquisición de los datos electroquímicos se realizó en un potenciostato Gamry Reference 600.

2 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros IR de las nanopartículas de sílice hidrofóbicas (HSNPs) incorporadas a la matriz polifenólica del convertidor de óxido se presentan en las Figura 1 y 2. En los espectros las señales características del convertidor de óxido fueron débiles, pero la presencia de las HSNPs mostró señales más intensas. Las bandas de absorción entre $1070\text{-}1100\text{ cm}^{-1}$ se asocian a las vibraciones simétricas del enlace Si-O-Si [7-8]. La película de convertidor de óxido con HSNPs funcionalizadas con MTMS, tiene una banda de absorción en 1005 cm^{-1} que corresponde al enlace CH_3 de la película convertida por acción de los componentes del extracto de *Mimosa tenuiflora*. Por otra parte, utilizando HSNPs funcionalizadas con HDTMS, se identificaron bandas de absorción asociados a los enlaces Si-OH (960 cm^{-1}) y Si- CH_3 (1150 y 2905 cm^{-1}), siendo esta última la que otorga hidrofobicidad por los grupos no hidrolizables del HDTMS.

Por lo tanto, la presencia de estas bandas de adsorción sobre la superficie de la nanopartícula de SiO_2 indican el reemplazo del H de los grupos Si-OH por los grupos apolares nohidrolizables Si(CH_3) que dan como resultado propiedades hidrofóbicas durante la síntesis empleando PDMS y HDTMS, sin embargo, con MTMS esto no ocurrió. Por otro lado, la falta de hidrofobicidad empleando MTMS para las SNPs puede deberse a la que solo presenta un grupo hidrolizable [9-12].

2104

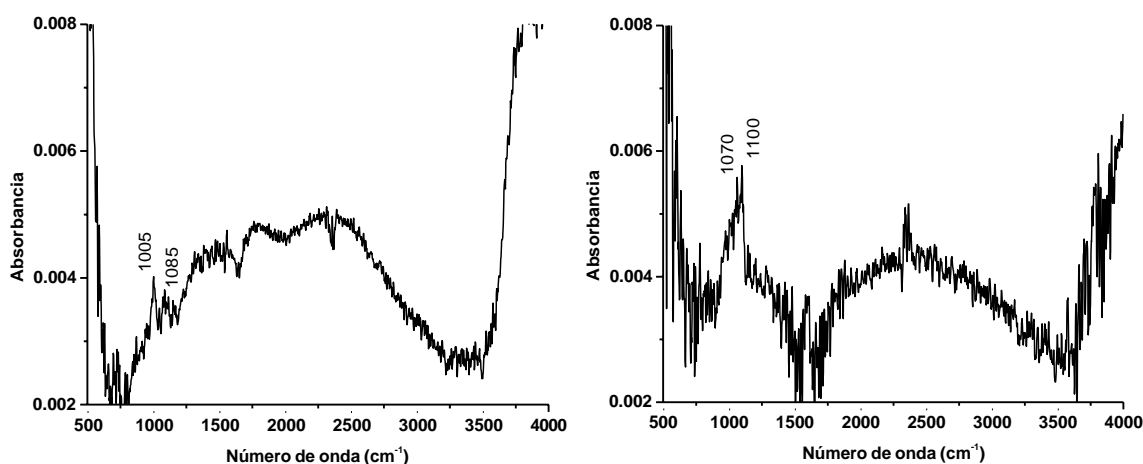


Figura 1. Espectros de IR de las películas de convertidor de óxido con HSNPs con MTMS (izquierda) y PDMS (derecha).

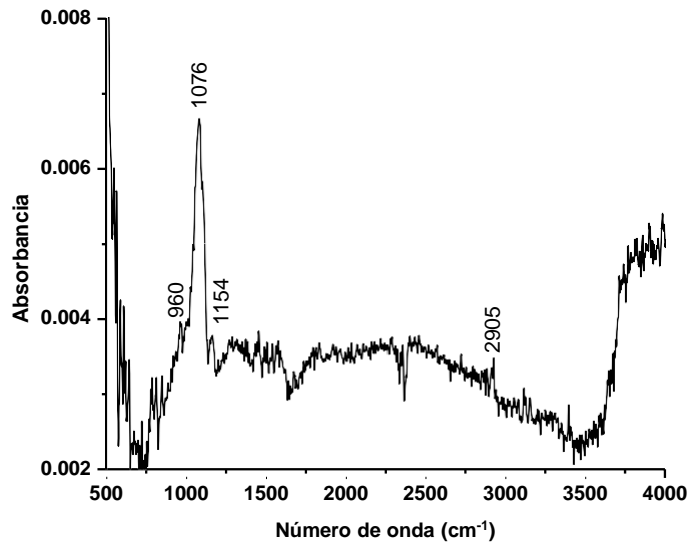


Figura 2. Espectros de IR de las películas de convertidor de óxido con HSNPs con HDTMS

Los resultados del ángulo de contacto de las películas de convertidor de óxido con HSNPs se presentan en la Figura 3. La silanización o funcionalización con MTMS no formó una película hidrofóbica, ya que obtuvo un valor de 62.3° . Previamente en IR se observó la ausencia de señales de grupos metilo, debido a que el MTMS solo tiene un grupo hidrolizable. Por su parte, con HSNPs con PDMS, el valor de ángulo de contacto incrementa hasta 81.4° , sin embargo siguesiendo una película hidrofílica ($<90^\circ$). Funcionalizando con HDTMS las nanopartículas de SiO_2 se incrementa el ángulo de contacto a 103.4° , considerándose una película hidrofóbica ($>90^\circ$).

Parece evidente que con HSNPs con HDTMS se obtiene un convertidor de óxido con propiedades hidrofóbicas y de conversión química por la presencia de los polifenoles en el extracto de *Mimosa tenuiflora*.

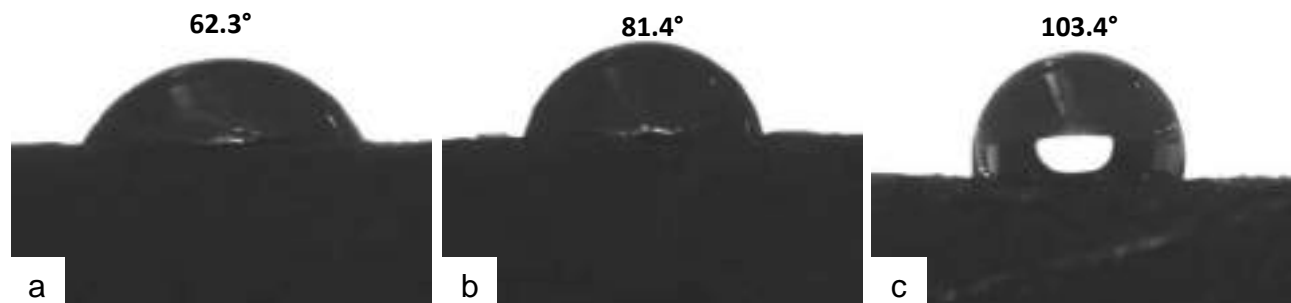


Figura 3. Ángulo de Contacto Estático obtenido sobre la superficie de las películas de convertidor de óxido con HSNPs a) MTMS, b) PDMS y c) HDTMS

El análisis electroquímico por EIE de las películas del convertidor de óxido con HSNPs funcionalizadas con MTMS, PDMS y HDTMS, se presentan en las Figuras 4-9. En los diagramas de Nyquist se presentan inicialmente semicírculos característicos de procesos de transferencia de carga para todas las películas evaluadas. En las primeras horas de inmersión en la solución de NaCl al 3.5% en peso, la película de convertidor de óxido con HSNPs-MTMs fue la que presentó valores mayores de Z_{real} en comparación con HSNPs-PDMS y HSNPs-HDTMS. Sin embargo, después de 24 h de exposición, es evidente una disminución en los valores de impedancia de las películas con HSNPs. A pesar de lo anterior, la película de HSNPs-HDTMS fue la que mantuvo una mejor capacidad protectora y una menor disminución del semicírculo después de 72 h de exposición. Esto último, demuestra la estabilidad de las nanopartículas con el HDTMS ante la agresividad de los iones cloruro. Cabe mencionar que, en los diagramas de Nyquist en las películas de convertidor de óxido con HSNPs-MTMS y HSNPs-PDMS se aprecia un comportamiento de transferencia de masa o difusión a bajas frecuencias después de 48 h de evaluación.

En el diagrama de Bode del ángulo de fase, se observan dos constantes de tiempo, la primera en altas frecuencias se relaciona al convertidor de óxido con HSNPs; mientras que a bajas frecuencias se observa una pendiente que va aumentando con el tiempo de exposición, indicativo de un proceso de difusión. La presencia de las películas de convertidor de óxido con HSNPs se observan en el diagrama de Bode en altas frecuencias, donde inicialmente alcanzan su máximo valor disminuyéndose conforme transcurre el tiempo de exposición. La presencia de las nanopartículas han demostrado una mejor protección que al usar únicamente el convertidor de óxido, donde inicialmente se ha demostrado que tiene un valor de Z_{real} de $150 \Omega \cdot \text{cm}^2$ empleando *Mimosa tenuiflora* como convertidor de óxido sobre un acero 1018 [1].

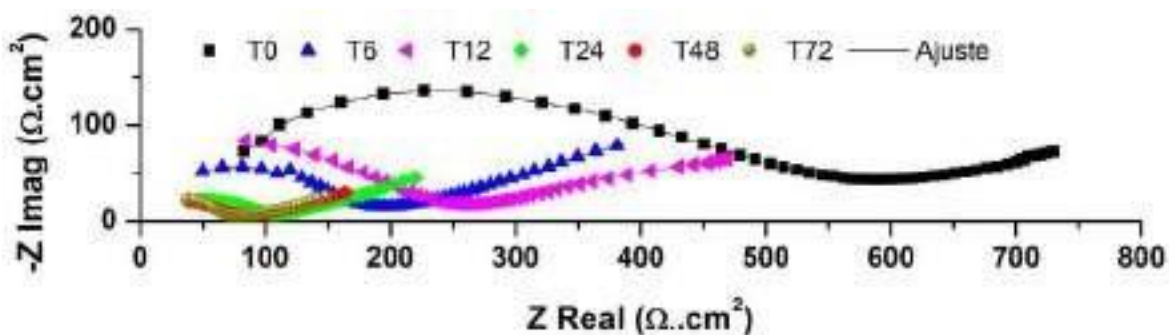


Figura 4. Diagramas de Nyquist de la película de convertidor de óxido con HSNPs con MTMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

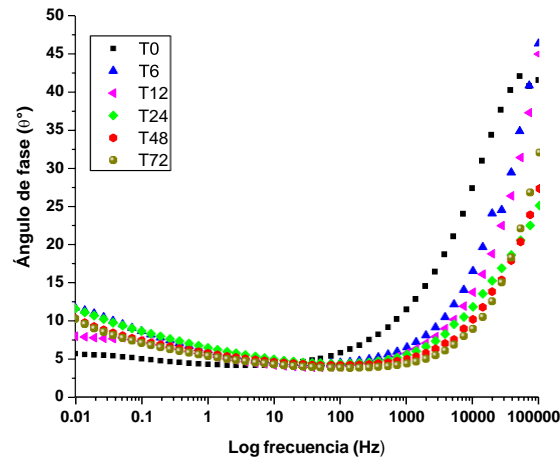


Figura 5. Diagramas de Bode del ángulo de fase vs log de la frecuencia de la película de convertidor de óxido con HSNPs con MTMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

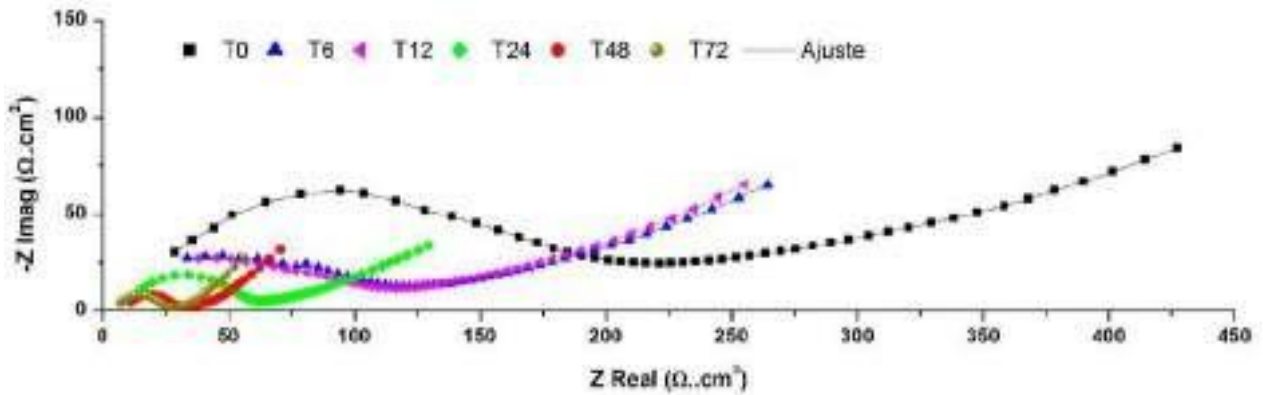


Figura 6. Diagramas de Nyquist de la película de convertidor de óxido con HSNPs con PDMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

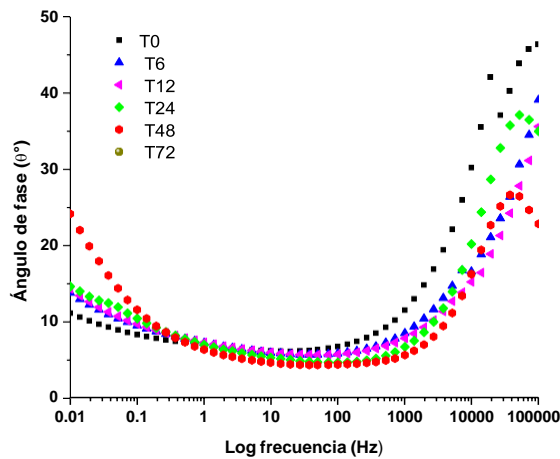


Figura 7. Diagramas de Bode del ángulo de fase vs log de la frecuencia de la película de convertidor de óxido con HSNPs con PDMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

A pesar de que se observó una disminución en la capacidad protectora durante las 72 h de exposición a la solución de NaCl al 3.5%, el añadir HDTMS a la superficie hidrofílica de la nanopartícula de SiO₂ se obtuvo un material híbrido hidrofóbico que consiste en polifenoles del extracto de Mimosa tenuiflora y nanopartículas de SiO₂ funcionalizadas, teniendo así, las propiedades de conversión de quelatos de hierro, óxidos más estables y propiedades hidrofóbicas.

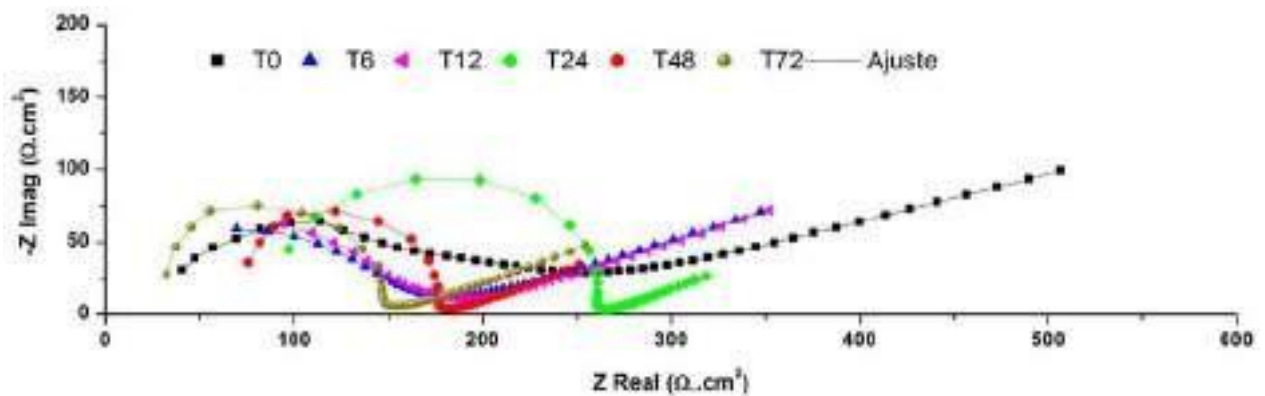


Figura 8. Diagramas de Nyquist de la película de convertidor de óxido con HSNPs con PDMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

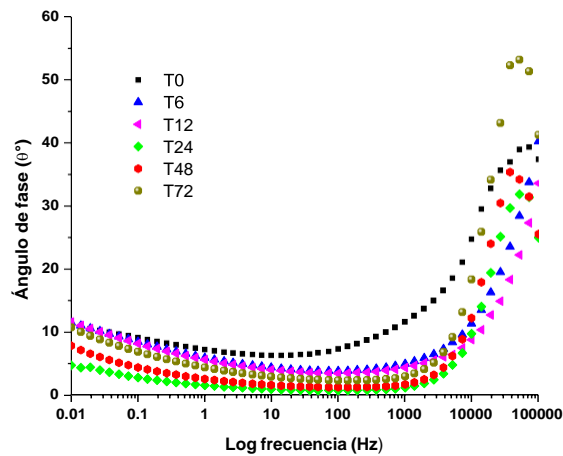


Figura 9. Diagramas de Bode del ángulo de fase vs log de la frecuencia de la película de convertidor de óxido con HSNPs con HDTMS durante 72 h de exposición en una solución de NaCl al 3.5% en peso.

3 CONCLUSIONES

En el análisis de IR se identificó una señal intensa en 1080 cm⁻¹ atribuida al enlace Si-O-Si para las películas de convertidor de óxido con HSNPs. Sin embargo las HSNPs con HDTMS fueron las únicas con la presencia de grupos CH₃ que otorgan un carácter hidrofóbico. A través del Ángulo de Contacto, se pudo demostrar que con el aumento de la estructura alifática de los

grupos no hidrolizable de los silanos empleados para la silanización se aumentaba el ángulo de contacto estático al incorporarlo sobre la matriz polifenólica, siendo con HDTMS la que presentó propiedades hidrofóbicas (103.4°). Por EIE, se observaron que las películas con convertidor de óxido presentaron un aumento en su capacidad protectora con HSNPs, aunado a esto, se pudo obtener una película de convertidor de óxido con HSNPs con propiedades anticorrosivas, hidrofóbicas y de conversión química. De acuerdo a lo anterior, el convertidor de óxido con HSNPs es una opción viable y prometedora para su aplicación en objetos del Patrimonio Cultural Metálico y en la industria.

4 AGRADECIMIENTOS

Se agradece al Laboratorio Nacional de Ciencias para la Investigación y Conservación del Patrimonio Cultural, LANCIC-CICORR de la Universidad Autónoma de Campeche por el uso de los equipos de caracterización de materiales (Proyecto CONACYT-LANCIC LN314886). Los autores agradecen de igual manera, a la Q. Mariela Lope y al Laboratorio de Análisis Instrumental por el uso del equipo de medición de Ángulo de Contacto. Por último, se reconoce al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, donde se permitió realizar el análisis electroquímico.

2109

5 REFERENCIAS

- [1] D. Arceo, J. Reyes, R. Galván and R. Orozco. *Nova Scientia.*, **13** (3), 381 (2021).
- [2] X. Zhao, Y. Cheng, W. Fan, C. Vladimir, V. Volha and T. Alla. *J. Mater. Eng. Perform.*, **23** (11), 4102 (2014).
- [3] C. Byrne, O. D'Alessandro, G. Selmi, R. Romagnoli, and C. Deyá. *Prog. Org. Coat.*, **130**, 244 (2019).
- [4] E. Kiele, J. Lukseniene, A. Griguceviene, A. Selskis, J. Senvaitiene, R. Ramanauskas and A. Kareiva. *J. Cult. Her.*, **15** (3), 242 (2014).
- [5] V. Saji. *Prog. Org. Coat.*, **127**, 88 (2019).
- [6] N. Sahiner, S. Sagbas and N. Akta. *Micropor. Mesopor. Mate.*, **226**, 316 (2016).
- [7] S. Latthe, H. Ganesan and A. Rao. *Micropor. Mesopor. Mat.*, **130**, 115 (2010).
- [8] M. Yu, Z. Cui, F. Ge, H. Tian and X. Wang. *Prog. Org. Coat.*, **46** (6), 1401 (2018).

- [9] J. Xie, J. Hu, X. Lin, L. Fang, F. Wu, X. Liao and L. Shi. *Appl. Surf. Sci.*, **457**, 870 (2018).
- [10] V. Ganbavle, S. Latthe, S. Mahadik and A. Rao. *Surf. Coat. Tech.*, **205 (23-24)**, 5338 (2011).
- [11] S. Latthe, H. Imai, V. Ganesan and A. Rao. *Appl. Surf. Sci.*, **256 (1)**, 217 (209).
- [12] S. He, Z. Li, X. Shi, H. Yang, L. Gong and X. Cheng. *Adv. Powder Technol.*, **26 (2)**, 537 (2015).

DESARROLLO Y EVALUACIÓN DE UN INHIBIDOR DE CORROSIÓN DE EXTRACTOS NATURALES DE RESIDUOS SÓLIDOS ORGÁNICOS

J. C. Vicencio-Reyes¹, W. Sanchez-Ortiz^{1*}, J.I. Aldana-Gonzalez², D. Hernández Pérez², M. E. Palomar-Pardavé², M. A. Romero-Romo²

¹División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Edo. de Mex. J.I.AG,M.E.P.P

²Área de Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, CDMX
E-mail: williamso@tese.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se evaluará la eficiencia de un lixiviado como inhibidor de la corrosión a partir de cáscaras de naranja con diferentes disolventes eutécticos profundos (DES) como etilenglicol (Et) con cloruro de colina (ChCl) y urea (U) con cloruro de colina (ChCl), para disminuir las velocidades redox (oxido-reducción) por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un potenciostato/galvanostato montado a una celda electroquímica con una configuración de tres electrodos, como electrodo de trabajo (WE) el acero 1045, cloruro de plata (AgCl_{sat}) como electrodo de referencia (RE) y barra de grafito como electrodo auxiliar (AE). Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en un sistema corrosivo 3.5% w de cloruro de sodio (NaCl). Se logró obtener una eficiencia hasta del 94% de la inhibición en el sistema de ChCl-Et.

2111

Palabras Clave: Corrosión, Inhibidor, Disolventes eutécticos profundos, EIS.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es una reacción interfacial irreversible de un material (metal, cerámica, polímero) con su entorno que da como resultado el consumo del material o la disolución de un componente [1]. Este fenómeno presenta un gran impacto económico debido a los altos costos de la corrosión, según estudios de la Asociación Nacional de Ingenieros de Corrosión (NACE), estiman que el costo de la corrosión a nivel mundial es de \$2.5 billones de dólares estadounidenses lo que equivale 3.4% del producto interno bruto mundial en 2013[1,2]. Según NACE, mediante el uso de las prácticas de control de corrosión disponibles como el diseño, protección catódica, protección anódica, recubrimientos y los inhibidores, se podría estar ahorrando entre un 15 y 35 % de los costos de corrosión [2,3].

Una de las alternativas para prevenir la corrosión mencionada en el párrafo anterior es el uso de inhibidores debido que son sustancias añadidas en pequeñas cantidades y concentraciones sobre la superficie del metal y el medio corrosivo para disminuir las velocidades redox (oxido- reducción) [4]. Estos inhibidores se pueden obtener a partir de extractos naturales como partes de plantas, hojas, semillas, frutas, cascara, etc., ya que presenta propiedades químicas capaces de inhibir sobre la superficie metálica [4,5]. Las moléculas presentes de estos extractos en general tienden a absorberse en la superficie del metal generando una barrera molecular evitando el contacto en la interfaz (solución/metal) [6]. Una forma de extraer los extractos es el uso de solventes como metanol, etanol, agua, entre otros, ya que son unos de los solventes que extrae con mayor cantidad de propiedades químicas [7].

2112

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Preparación de disolventes eutécticos profundos DES*

Para la extracción de lixiviado se utilizaron los disolventes eutécticos profundos (DES) en la combinación de etilenglicol (Et) con cloruro de colina (ChCl) y urea (U) con cloruro de colina (ChCl) en una relación 2:1 M. Para etilenglicol se utilizó al 99.8% de pureza con una densidad 1.113g/ml, para la urea y cloruro de colina al 98% de pureza. Posteriormente, se calentó el cloruro de colina a 90°C en una estufa por 2 horas para perder el exceso de humedad. Por último, se mezclan las sustancias etilenglicol (Et) con cloruro de colina (ChCl), urea (U) con cloruro de

colina (ChCl) y pasan a una placa de calentamiento a 60°C con constante agitación por 24 horas para disolverse completamente las sustancias.

2.2. *Extracción de lixiviado con DES*

Se preparo el lixiviado a partir de cascaras de naranja con diferentes DES. Las cascaras se utilizó en tamaños pequeños, y se llevaron a calentamiento en una estufa a 80°C durante dos horas, para eliminar el alto contenido de humedad. Por último, se tomó 20 ml de cada DES y se mezcló con 20g de cascara de naranja.

2.3. *Pruebas electroquímicas*

El lixiviado obtenido a partir de cascaras de naranja con diferentes DES se evaluó como inhibidor de la corrosión, por la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para determinar la eficiencia del inhibidor en un potenciostato/galvanostato de la serie zahner zennuim montado a una celda eletroquimica con una configuracion de tres electrodos, como electrodo de trabajo (WE) el acero 1045, cloruro de plata (AgCl_{sat}) como electrodo de referencia (RE) y barra de grafito como electrodo auxiliar (AE). Las condiciones de trabajo, se aplicó un barrido de frecuencia de 200 kHz a 100 mHz y potencial sinusoidal 10mV. Las pruebas se llevaron a cabo a temperatura ambiente y en un sistema corrosivo 5% W de cloruro de sodio (NaCl).

2113

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se obtiene el diagrama de Nyquist (Figura 1), donde se puede observar que la resistencia a la polarización del inhibidor a partir de cascara de naranja con Et-ChCl aumenta con respecto al blanco. Se nota que los valores para blanco esta aproximadamente en los 180 Ohms, mientras que el inhibidor presenta un efecto positivo desde los 0.25 ml con una resistencia 1100 Ohms, sin embargo, también se observa que a partir de 3.5 ml el sistema tiende alcanzar su límite y a partir 4 ml disminuye la resistencia a la corrosión.

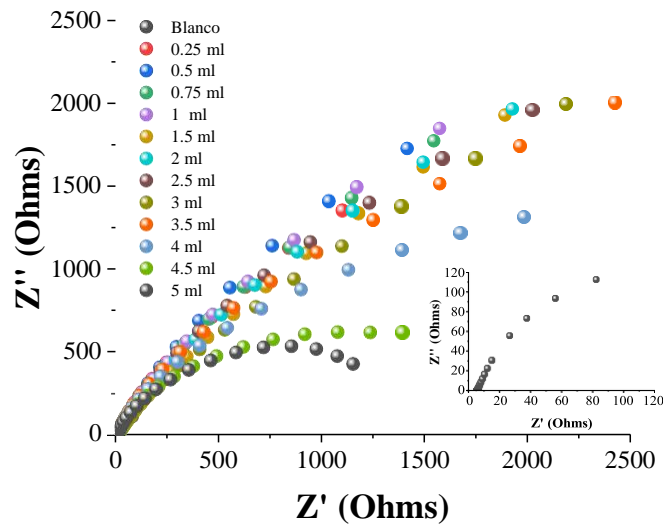


Figura 1. Diagrama Nyquist para diferentes cantidades de inhibidor de extracto natural de cascara de naranja mediante Et-ChCl 2:1 M.

En la (Figura 2), representa el diagrama de Nyquist para diferentes cantidades de inhibidor a partir de cascara de naranja con ClCh-U, donde se puede observar que la resistencia a la solución aumenta conforme se va incrementando la cantidad de inhibidor. Presentando un comportamiento similar al anterior sistema, sin embargo, en este caso el volumen límite para este sistema es 1.5 ml y posterior la resistencia a la transferencia de carga disminuye. Aun así, para el sistema de ChCl-U presenta menores resistencia que en el caso de ClCh-Et.

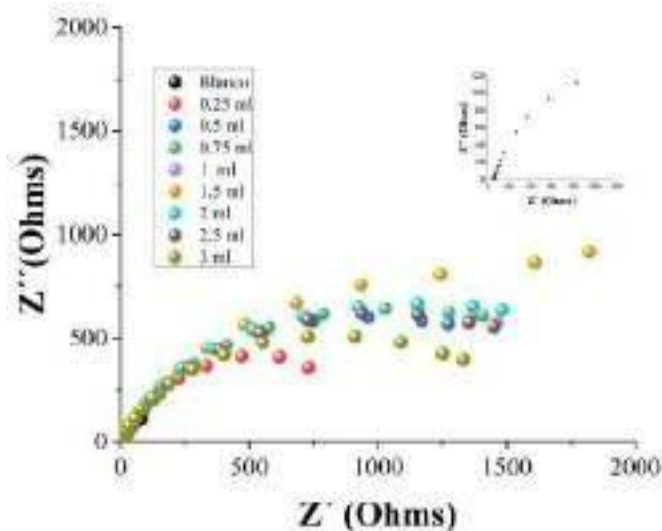


Figura 2. Diagrama Nyquist para diferentes cantidades de inhibidor de extracto natural de cascara de naranja mediante U-ChCl 2:1 M.

Para determinar los valores de resistencia para los sistemas analizados se emplearon circuitos eléctricos equivalentes. En la Figura 3, se propone para la muestra sin inhibidor (blanco) un arreglo de resistencia de la solución R_{sol} y en paralelo un elemento de fase constante por la doble capa electroquímica (Q_{dl}) con su resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) (Figura 3a). El circuito equivalente para el inhibidor a partir de cascara de naranja con para los sistemas de DES se utilizó, de igual manera una R_{sol} , Q_{dl} - R_{tc} con un arreglo en paralelo de un Q-R del inhibidor (Figura 3b).

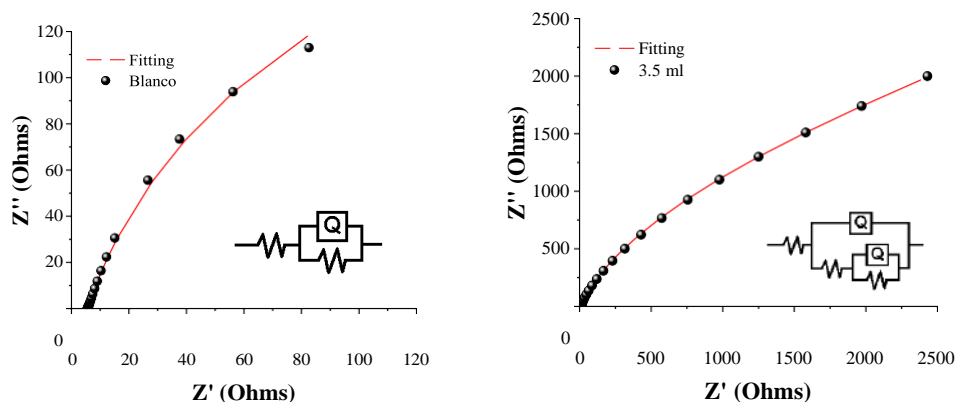


Figura 3. a) Circuito equivalente para las muestras que no contienen inhibidor b) Circuito y ajuste para las muestras con inhibidor de corrosión

En la siguiente Tabla 1 se muestra los valores de los ajustes a partir circuitos eléctricos equivalentes donde se utiliza los mismos modelos para ajustar los dos sistemas de DES. En este caso solamente se muestran los datos del sistema de $ChCl-Et$, donde se observa que a partir de 1 ml alcanzó valores considerados como buenos para inhibidores de corrosión y como se observó en la Figura 1, se alcanzó el máximo en el volumen de 3.5 ml el mayor diámetro, así como el porcentaje de eficiencia obteniendo el 94%; posteriormente cae a valores por debajo de lo permitido para considerar un buen inhibidor.

Tabla 1- Valores ajustados a partir de los circuitos eléctricos

Muestra	R_{sol}	CPE_{dl}	n	R_{tc}	CPE_{inh}	n	R_{inh}	% IE
Blanco	5.649	1.89E-04	0.841	388.2	---	---	---	---
0.25 ml	6.533	4.30E-04	0.758	710	1.59E-04	0.8404	817.3	52.5021412
0.5 ml	7.417	1.97E-04	0.773	456	3.91E-04	0.7899	1539	74.7758285
0.75 ml	8.301	2.04E-04	0.735	798	3.13E-04	0.7409	1781	78.2032566
1ml	9.185	2.68E-04	0.722	539	2.35E-04	0.7384	1818	78.6468647
1.5 ml	10.069	3.58E-04	0.735	526	2.62E-04	0.7942	2318	83.2528041
2 ml	10.953	2.49E-04	0.856	845	3.22E-04	0.6967	2687	85.552661
2.5 ml	11.837	2.21E-04	0.988	835	4.56E-04	0.7705	2955	86.8629442
3 ml	12.721	8.30E-04	0.913	889	5.98E-04	0.7785	3273	88.1393217
3.5 ml	13.605	3.47E-05	0.924	884	5.05E-04	0.7247	7007	94.4598259
4 ml	14.489	3.19E-04	0.901	906	5.69E-04	0.7121	1867	79.2072844
4.5 ml	15.373	3.12E-04	0.906	923.1	5.93E-04	0.6892	1680	76.8928571
5 ml	16.257	3.05E-04	0.910	940.2	6.17E-04	0.6663	1241	68.7187752

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se observó que la generación de inhibidores de corrosión a partir de residuos agrícolas y disolventes eutécticos profundos como nueva alternativa. Observando también que el efecto del DES es importante para la generación de lixiviados para la obtención de inhibidores naturales.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Sociedad Mexicana de Electroquímica (SMEQ), por el apoyo financiero otorgado en la beca para poder asistir al congreso, de la misma manera a la UAM-AZC por la infraestructura, a los Dr(s) W. S. O, J.I.AG y M.E.P.P, por el apoyo en el desarrollo de la investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Marzorati, S., Verotta, L., & Trasatti, S. P. (2018). Green corrosion inhibitors from natural sources and biomass wastes. *Molecules*, 24(1), 48.
- [2] Pinilla Bedolla, J. A., Garcés López, D., & Segura Giraldo, B. (2017). El Aguacate como Inhibidor Natural de Corrosión. *Instituto de Estudios Ambientales (IDEA)*.
- [3] Askeland, Donald R., Fulay, Pradeep P., y Wright, Wendelin J. (2011). Ciencia e ingeniería de materiales. Cengage Learning.
- [4] Benítez, L. P. T., Castellar, P. J. M., Percy, E. D. A., & Bravo, M. J. B. (2014). Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión. *Informador técnico*, 78(2), 155-164.

- [5] Miralrio, A., & Espinoza Vázquez, A. (2020). Plant extracts as green corrosion inhibitors for different metal surfaces and corrosive media: a review. *Processes*, 8(8), 942.
- [6] Franco, M., Herrera-Hernández, H., García-Orozco, I., & Herrasti, P. (2018). Extracto acuoso natural de Morinda Citrifolia como inhibidor de corrosión del acero AISI-1045 en ambientes ácidos de HCl. *Revista de Metalurgia*, 54(4), e128-e128.
- [7] Salleh, S. Z., Yusoff, A. H., Zakaria, S. K., Taib, M. A. A., Seman, A. A., Masri, M. N., ... & Ter Teo, P. (2021). Plant extracts as green corrosion inhibitor for ferrous metal alloys: A review. *Journal of Cleaner Production*, 304, 127030.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA INTERFASE METAL- MEDIODE UNA ALEACIÓN BASE AL CON FORMACIÓN CALCÁREA E INMERSA EN UNA SOLUCIÓN DE AGUA DE MAR SINTÉTICA

J. P. Bohorquez Rico, R. Galván Martínez, A. Espinoza Vázquez, M. A. Hernández
Pérez, R. Orozco Cruz*

Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería. Universidad Veracruzana Boca del Río, Veracruz,
México.

E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

La corrosión se da en todo ambiente donde una estructura metálica interactúa con el medio que lo rodea, siendo el medio marino de los ambientes más corrosivos y por lo tanto que más deteriora los metales. Los sistemas de protección catódica son la principal forma de proteger las estructuras metálicas en ambientes marinos siendo un método altamente efectivo, además que como producto de reacción del sistema de protección catódica se forman sobre las estructuras los depósitos calcáreos (CaCO_3 y $\text{Mg}(\text{OH})_2$). Un tipo de sistema de protección catódica son los ánodos de sacrificio, dentro de los cuales los ánodos de base Al han sido ampliamente usados. Las aleaciones Al-Zn-X (In-Hg-Sn) han presentado un óptimo rendimiento como ánodos de sacrificio en agua de mar, pero con una limitante la cual es la contaminación medio ambiental que puede llegar a generar alguno de sus componentes.

El propósito del presente trabajo está enfocado en la investigación de la variación del comportamiento electroquímico que puede llegar a presentar una aleación de Al-Zn-Mg con depósito calcáreo. Evaluando esta variación por medio de las técnicas Rp y EIS, obteniendo preliminarmente que la formación de los depósitos calcáreos genera una barrera protectora natural sobre la estructura de la aleación.

Palabras Clave: Corrosión, protección catódica, depósitos calcáreos, aleación.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un proceso electroquímico que se desarrolla en la totalidad de los ambientes en los que interviene el ser humano, y debido a las afectaciones que tiene sobre las estructuras metálicas su comprensión y mitigación es de gran interés para toda la industria.

La industria marina es una de las más afectadas por la corrosión, pues el medio en el cual se desarrollan sus labores es altamente agresivo por los iones cloruro (Cl^-) provenientes del agua de mar [1]. Una de las formas más usadas para proteger las estructuras mar adentro y los barcos, son los sistemas de protección catódica por corriente impresa o ánodos de sacrificio estableciéndose como una técnica eficaz para el control de la corrosión desde 1933 [2].

La protección catódica por ánodos de sacrificio consiste en crear una pila galvánica donde la estructura o barco a proteger actúe como cátodo, mientras que el metal o aleación seleccionado conectado en la pila, actúe como ánodo descomponiéndose iónicamente [3]. Dentro de los principales metales usados como ánodos de sacrificio se encuentran las aleaciones de base aluminio, resaltando las aleaciones Al-Zn-In, Al-Zn-Hg o Al-Zn-Sn, las cuales han reportado una alta eficiencia de alrededor de 80%, pero con un alto grado de contaminación medioambiental [4]. En años recientes se ha desarrollado una nueva aleación a base de Al-Zn-Mg la cual se encuentra libre de contaminantes en su estructura, además que ha demostrado tener una aceptable eficiencia electroquímica, permitiéndole a la aleación Al-Zn-Mg ser presentada como prospecto de ánodo de sacrificio [5].

Uno de los productos de la protección catódica es la precipitación de depósitos calcáreos (CaCO_3 y Mg(OH)_2) sobre la superficie metálica, los cuales se generan a partir de la composición química del agua de mar (Ca^+ y Mg^+) más la interacción con los productos provenientes del sistema de control de pH marino (HCO_3^-) y los productos de la reacción catódica del sistema de protección catódica (OH^-), generando los principales productos calcáreos CaCO_3 y Mg(OH)_2 [6].

La formación de productos calcáreos (CaCO_3 y Mg(OH)_2) sobre estas aleaciones (Al-Zn-Mg) ha sido de interés en los últimos 10 años, ya que este tipo de formaciones contribuye al aumento o disminución de la capacidad de drenaje de corriente. Ante eso, en este trabajo se ha realizado el crecimiento de productos calcáreos sobre la aleación Al-Zn-Mg y a través de técnicas electroquímicas, como la EIS, se ha caracterizado la interfase metal-medio, hallándose en primera

instancia un efecto de aumento de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) cuando la aleación presenta en su superficie la formación de productos calcáreos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de Electroodos

Se realizó la preparación de la superficie de la aleación Al-Zn-Mg en forma de trapecio, las piezas fueron cortadas del lingote original usando una esmeriladora angular de 4-1/2". Una vez cortadas las piezas se realizó la preparación superficial siguiendo lo estipulado en la norma ASTM G 1-03 [7].

2.2. Preparación de la solución

Todos los experimentos fueron realizados en una solución de agua de mar sintética, siguiendo lo estipulado en la norma ASTM D 1141-98 [8], usando una cantidad significativa de solución de 500 ml con el fin de evitar variaciones en la concentración de la solución al presentarse los depósitos calcáreos [9].

2.3. Precipitación de los productos calcáreos

Para realizar la precipitación de los productos calcáreos se utilizó una celda electrolítica convencional de dos electrodos y una fuente de poder GW: GPR-3510HD, se llenó la celda con solución de agua de mar sintética y se introdujeron un electrodo de malla de titanio conectado al terminal positivo y la pieza de la aleación Al-Zn-Mg conectada al terminal negativo, los valores configurados en la fuente de poder fueron: $i=0.10$ A y $V=2.0$ V en corriente constante, por un tiempo de 24 horas.

2.4. Caracterización electroquímica

Para la caracterización electroquímica de las muestras sin producto calcáreo y con producto calcáreo se utilizó una celda convencional de tres electrodos. Los experimentos fueron realizados utilizando un potencióstato Squidstat Plus. Las técnicas electroquímicas empleadas fueron R_p y

EIS. Iniciando las pruebas con una estabilización del potencial de corrosión (E_{corr}) durante 30 minutos para posteriormente realizar la medición de R_p a un sobrepotencial de ± 30 mV vs Ag/AgCl a una velocidad de barrido de 0.16 mV/s [10], seguido de otro E_{corr} durante 5 minutos y finalmente realizar la medición EIS en un intervalo de 10kHz – 0.01Hz con una amplitud de 10 mV y 10 puntos por década.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el comportamiento grafico obtenido de la técnica R_p para las muestras de la aleación base Al sin producto calcáreo (SPC) y con producto calcáreo (CPC) en una solución de agua de mar sintética a un sobrepotencial de ± 0.030 V respecto al OCP. Se observa una evidente diferencia entre las dos muestras, pues en la muestra sin producto calcáreo se puede observar una significativa variación en la densidad de corriente lo cual se traduce en una cinética rápida de interacción entre el electrodo y el medio, mientras en la muestra con producto calcáreo se observa un comportamiento altamente resistivo por su casi nula variación en la densidad de corriente, dando a entender que existe un factor nuevo que impide la interacción del electrodo con el medio, una barrera protectora.

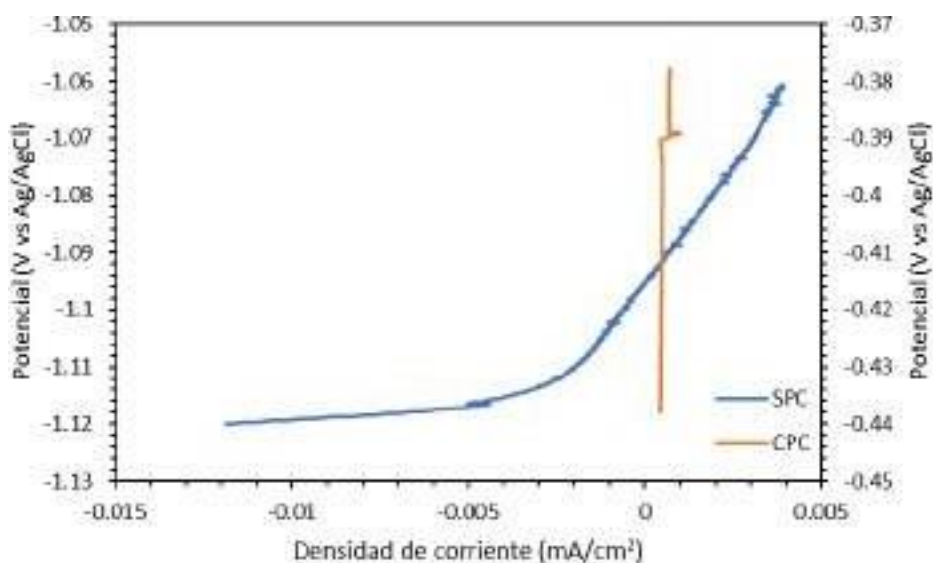


Figura 1. Resistencia a la polarización (RP) para la muestra sin producto calcáreo (SPC) y con producto calcáreo (CPC) eje Y secundario.

Los resultados de la técnica Rp realizada a las dos muestras se presentan en la Tabla I. Para realizar el cálculo de la Rp se trazó una línea tangente en la zona de la gráfica donde existe una relación lineal entre la densidad de corriente y el voltaje, para posteriormente obtener la pendiente de esta línea la cual representa el valor de Rp del sistema. Con el valor de Rp, usando la ecuación de Stern y Geary [11] y estableciendo un valor predeterminado de B igual a 0.026V se hizo el cálculo de icorr y posteriormente Vcorr.

Tabla I. Rp, icorr y Vcorr de las muestras de aleación base Al sin y con producto calcáreo durante la evaluación electroquímica.

Muestra	Rp (Ω/cm^2)	icorr (A/cm^2)	Vcorr (mm/año)
Aleación sin producto calcáreo	8223.2	3.16179×10^{-06}	3.44×10^{-02}
Aleación con producto calcáreo	517746	5.02177×10^{-08}	5.47×10^{-04}

Los valores de Rp de cada muestra presentan una variación significativa, pasando de un valor de $8223.2 \Omega/\text{cm}^2$ sin producto calcáreo a $517746 \Omega/\text{cm}^2$ con producto calcáreo, siendo esto congruente con la Vcorr de cada muestra, observando que es menor para la muestra con producto calcáreo lo que indica que se está generando una barrera protectora sobre la aleación que impide la difusión de las especies del seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Esta barrera generada proviene de la interacción del electrolito con la superficie del metal como lo señala Humble [13] a través de las siguientes reacciones:

Primero se da la reacción de reducción de oxígeno disuelto, para la superficie catódica en agua aireada:



Como es conocido en el agua de mar el pH es controlado por el sistema de dióxido de carbono por medio de las siguientes reacciones:



Ahora bien, si el OH^- generado por las reacciones catódicas interactúa en el electrolito, entonces se generan las siguientes reacciones:



Siendo estas últimas reacciones las responsables de la formación de los depósitos calcáreos sobre la superficie de la aleación en agua de mar sintética. Cabe resaltar que el CaCO_3 no es el único depósito calcáreo formado, también se ha demostrado la presencia de iones magnesio los cuales están presentes en la forma de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ [6].

A su vez estos resultados de R_p son congruentes con los obtenidos por la técnica de EIS observando el aumento de la resistencia del sistema con producto calcáreo.

El análisis por EIS se presenta en las Figuras 2 y 3. En la Figura 2., se observa el diagrama de Nyquist para la muestra sin y con producto calcáreo, para las gráficas SPC y CPC se puede observar la formación de dos semicírculos: el primer semicírculo se observa a valores de altas y medianas frecuencias, el cual si se compara con el primer semicírculo para la gráfica SPC se puede observar el aumento significativo en presencia de los productos calcáreos esto relacionado con una alta resistencia de la capa de depósitos calcáreos formados sobre la superficie del metal. Ahora bien, el segundo semicírculo para la gráfica CPC formado a bajas frecuencias está asociado a los fenómenos que tiene lugar en la doble capa electroquímica, pues al existir la capa de depósitos calcáreos el proceso estará controlado por la difusión de las especies a través de esta capa, además se observa la tendencia de este segundo semicírculo a hacer contacto con el eje real Z' lo cual según la literatura se puede tratar de un proceso de difusión limitada.

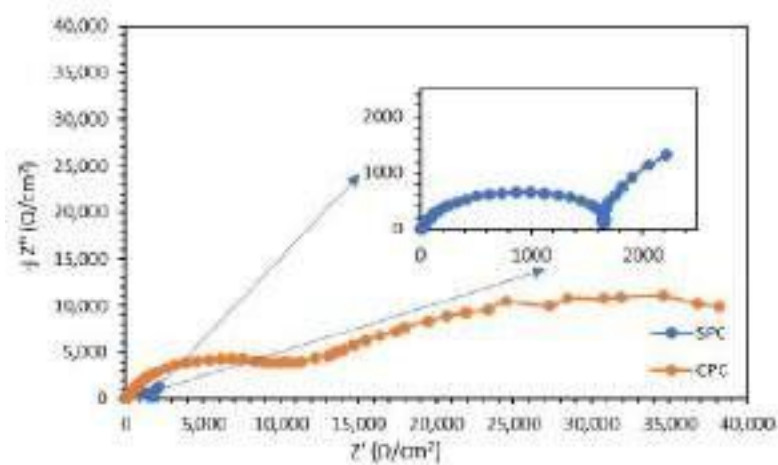


Figura 2. Diagrama de Nyquist para la aleación Al-Zn-Mg con producto calcáreo (CPC) y sin producto calcáreo (SPC).

En la Figura 3., se observan los diagramas de Bode para ambas muestras, se observa la variación en los valores de resistencia de la solución (R_s) pasando de $14.4 \Omega/\text{cm}^2$ sin producto calcáreo a $126.4 \Omega/\text{cm}^2$ con producto calcáreo, además del aumento de la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) el cual para SPC es de $2588.6 \Omega/\text{cm}^2$ y para CPC es de $39464.1 \Omega/\text{cm}^2$ lo cual es un indicativo del crecimiento de los producto calcáreos con una óptima compactación sobre la superficie de la aleación lo cual reduce el acceso de los iones presentes en la solución conllevando a una disminución de la corrosión y/o degradación de la aleación en solución.

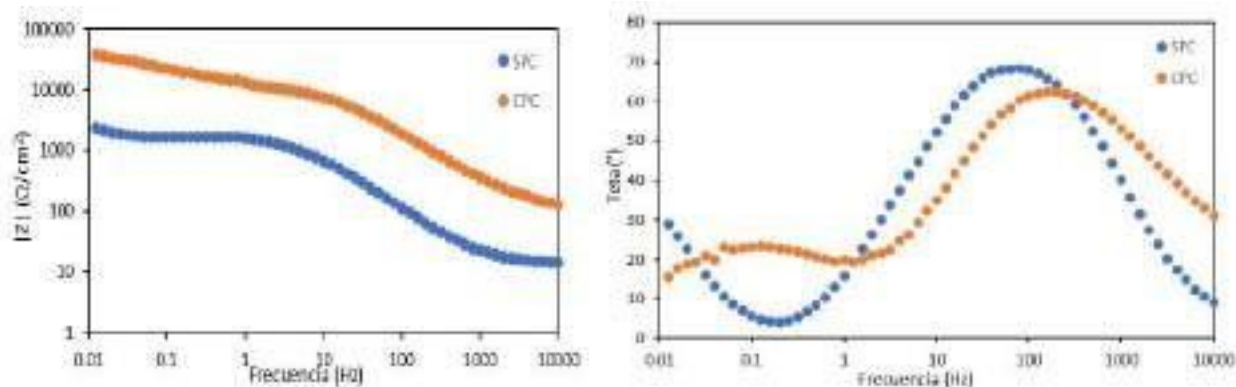


Figura 3. Diagrama de Bode muestra con producto calcáreo (CPC) y sin producto calcáreo (SPC).

Para el ajuste de los datos obtenidos experimentalmente sobre la muestra con producto calcáreo se utilizó el circuito equivalente presentando en la Figura 4., este circuito es

comúnmente utilizado para describir el comportamiento de películas o recubrimientos. Se encuentra compuesto por la resistencia de la solución (R_s) donde la migración de iones representa un comportamiento óhmico, la capacitancia de la capa aislante (C_c) formada sobre la superficie del metal, actuando como un dieléctrico que separa algunas de las cargas del electrolito de aquellas que son inducidas en el metal. Los otros elementos representan la porosidad presente en el depósito calcáreo a través de la cual las especies presentes en solución entran en contacto con la superficie del metal, la resistencia del poro (R_p) conectado en paralelo con la sección C_{dl} y R_{tc} la cual es la interface formada por la solución que entra en contacto con el metal, presentando la capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}) y la resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}).

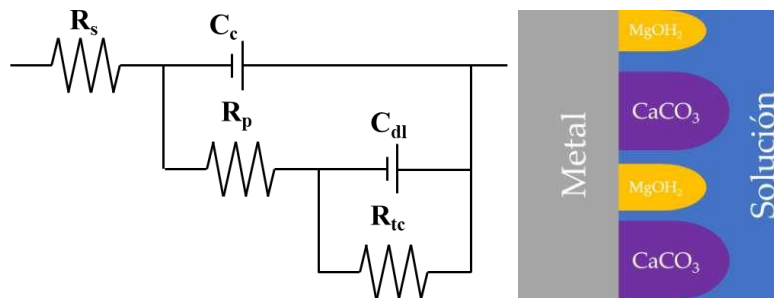


Figura 4. Circuito equivalente empleado para la muestra con producto calcáreo (CPC).

Los valores de cada componente del circuito equivalente se presentan en la Tabla II., obteniendo valores de R_s y R_{tc} con un porcentaje de error que no supera el 7% comparado con el valor real medido. El circuito permite conocer la capacitancia de la capa aislante de los productos calcáreos formados (C_c), y haciendo uso de la siguiente ecuación se puede calcular el espesor de la capa de los depósitos [12].

$$C_c = \frac{\epsilon * \epsilon_0 * A}{d} \tag{7}$$

Donde:

C_c : Capacitancia de la película (F)

ϵ : Constante dieléctrica del recubrimiento (adimensional)

ϵ_0 : Permisividad eléctrica del vacío (8.854×10^{-10} F/cm)

A: Superficie recubierta (cm^2)

d: Espesor de la capa (cm)

Estudios anteriormente realizados han utilizado una constante dieléctrica relativa $\epsilon = 6.0$ para el caso de la deposición calcárea de CaCO_3 [9], y considerando constante la superficie recubierta estudiada con un área ($A = 1.7671 \text{ cm}^2$) se logra reducir la ecuación (7) a la siguiente expresión:

$$d(\mu\text{m}) = \frac{9.3877 \times 10^{-5}}{C_c} \quad (8)$$

Encontrando que el espesor de la capa es de $10.1996 \mu\text{m}$. Al existir este espesor de capa formado sobre la estructura de la aleación se produce el aumento de la resistencia de la aleación al no acceder las especies oxidantes a la superficie de la aleación.

Tabla II. Valores de ajuste del circuito equivalente para la muestra con producto calcáreo.

Muestra	$R_s (\Omega/\text{cm}^2)$	$C_c (\text{F})$	$R_p (\Omega/\text{cm}^2)$	$C_{dl} (\text{F})$	$R_{tc} (\Omega/\text{cm}^2)$
Aleación con producto calcáreo	100.2	9.204×10^{-6}	9708	0.0002197	3.861×10^4

4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se realizó la evaluación electroquímica de la interfase metal-solución sin y con producto calcáreo de una aleación Al-Zn-Mg por medio de las técnicas de resistencia a la polarización (R_p) y espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). Obteniendo del análisis por R_p el aumento significativo de la resistencia de la aleación al presentar el producto calcáreo, impidiendo la interacción con las especies oxidantes presentes en solución. Del análisis por EIS se pudo encontrar el aumento de la resistencia a la transferencia de carga del sistema con producto calcáreo, pasando de $2588.6 \Omega/\text{cm}^2$ a un valor de $39464.1 \Omega/\text{cm}^2$ lo cual indica que la barrea de productos calcáreos generada sobre la aleación impedirá la oxidación de esta y por consiguiente se puede generar una disminución en la capacidad de drenaje de corriente.

Haciendo uso del circuito equivalente generado para la muestra con producto calcáreo se pudo calcular el espesor de la película calcárea generada después de 24 horas usando una fuente de poder externa, encontrando que el espesor es de $10.199 \mu\text{m}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Se extiende una gratitud primeramente al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana, donde se desarrolló la totalidad de esta investigación la cual hace parte del proyecto de investigación de Maestría. También se extiende un agradecimiento al CONACYT por el apoyo económico otorgado en la beca de posgrado.

6. REFERENCIAS

- [1] S. C. Dexter, *ASM Metals Handbook*, p. 893-902, Vol 13: Corrosion, 9 ed. Materials Park, OH, ASM International, (1987).
- [2] K. Jung-Gu and K. Yong-Wook, *Cathodic protection criteria of thermally insulated pipeline buried in soil*, p. 2011 – 2021, No. 43, Corrosion Science, (2001).
- [3] British Standard, *Cathodic protection. Part 1: Code of practice for land and marine applications*. BSI.7361-1. (1991).
- [4] R. Orozco-Cruz, J. Genesca y J. A. Juárez-Islas, *Electrochemical behavior of new ternary aluminum alloys as sacrificial anodes. Corrosion Behaviour and Protection of Copper and Aluminium Alloys in Seawater*. European Federation of Corrosion (EFC), p. 159-172, Series 10, (2005).
- [5] R. Orozco-Cruz, J. Genesca y J. A. Juárez-Islas, *Effect of Mg Content on the Performance of Al-Zn-Mg Sacrificial Anodes*. J. of Materi Eng and Perform, p. 229-235, Vol 16, (2007).
- [6] J. C. Hudson, *The corrosion of iron and steel*, Van Nostrand Company, Inc., New York, p. 158-175, (1940).
- [7] American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*. ASTM G1-03, (2017).
- [8] American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for the Preparation of Substitute Ocean Water*. ASTM D 1141-98, (2003).
- [9] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, S. Touzainc y B. Tribollet, *Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques - I. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$* . Electrochimica Acta, p. 1891 – 1901, Vol. 43, Issues 12 – 13, (1998).
- [10] American Society for Testing and Materials, *Standard Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements*. ASTM G 59-91, (2003).

- [11] M. Stern, A. L. Geary, *Electrochemical polarization. I. A theoretical analysis of the shape of the polarization curves*. J. Electrochem. Soc., p. 56-63, Vol. 104, (1957).
- [12] R. Baboian, *Corrosion test and standards: application and interpretation*. ASTM International, US. (2005).
- [13] H. A. Humble, *Efecto de la densidad de corriente en la corrosion*. Corrosion, p. 358, Vol. 4, No. 7, (1948).

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE UN RECUBRIMIENTO EPÓXICO ADICIONADO CON EXTRACTO DE *MIMOSA* *TENUIFLORA*

S. Olán Hernández¹, H. Méndez-Figueroa², A. Espinoza Vázquez³, R. Galván
Martínez³, R. Orozco Cruz^{3*}

¹ Facultad de Ciencias químicas. Universidad Veracruzana, 94294 Boca del Río, Veracruz,
México

² Doctorado en Materiales y Nanociencia-MICRONA, Universidad Veracruzana, 94294 Boca del
Río, Veracruz, Mexico

³Ingeniería de Corrosión y Protección. Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, 94294,
Boca del Río, Veracruz. México.

*E-mail: rorozco@uv.mx

RESUMEN

La corrosión es el fenómeno que tiene muchas repercusiones a nivel económico, de seguridad y de conservación de materiales, por lo que su estudio y mitigación es de suma importancia. Los inhibidores y recubrimientos pueden ser de gran alternativa para retrasar el deterioro del material, sin embargo, la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan dañinos para el medio ambiente y el ser humano, de modo que, los extractos de plantas los cuales son biodegradables y representan una fuente renovable de compuestos químicos, poseen un alto potencial como inhibidores, un ejemplo de ello, es la *Mimosa tenuiflora*, que es un arbusto de gran follaje. En este trabajo se presenta la caracterización del acero A36, así como su evaluación electroquímica en NaCl (3.5% en peso) bajo 3 condiciones diferentes: desnudo, con el extracto de *Mimosa tenuiflora* y con un recubrimiento epóxico durante 48 h; siendo de gran interés el comportamiento del acero A36 en conjunto con el extracto de la *Mimosa tenuiflora* para conocer el comportamiento ante la corrosión, en comparación con la placa desnuda y el recubrimiento epóxico.

Palabras Clave: *Mimosa tenuiflora*, epóxico, acero A36 extracto.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión se define como el deterioro y la pérdida de un material y sus propiedades críticas debido a reacciones químicas, electroquímicas y de otro tipo de la superficie del material expuesto con el entorno circundante [1]. La corrosión tiene muchas repercusiones a nivel económico, de seguridad y de conservación de materiales, por lo que su estudio y mitigación es de suma importancia. Los metales desnudos o sin protección tienen un ciclo de vida útil mínimo debido a la corrosión y el desgaste. Sin embargo, si se aplican recubrimientos se puede brindar una protección a la superficie del material y brindarle propiedades que puedan ayudarlo.

El uso de inhibidores es el método más común y generalizado para evitar o disminuir la reacción que existe entre la superficie del metal y el oxígeno del medio que lo rodea [2]. De igual forma, los convertidores de óxido funcionan como una primera capa de recubrimiento que permite mejorar la adherencia y el sellado de los sistemas protectores.

Los inhibidores de corrosión son ampliamente utilizados en el control y prevención de este fenómeno, la mayoría de los compuestos usados para este fin resultan dañinos para el medio ambiente y el ser humano, por lo que, los extractos de plantas los cuales son biodegradables y representan una fuente renovable de compuestos químicos, poseen un alto potencial como inhibidores, un ejemplo, es la *Mimosa tenuiflora*, que es un arbusto de gran follaje [3].

Mimosa tenuiflora (Willd.) Poir. forma parte de la familia *Fabaceae-Mimosoideae*, sección *Habbasia* y pertenece a la serie *Leiocarpae* Benth del género *Mimosa* por presentar las flores arregladas en espigas y el fruto dividido en artejos. Son árboles o arbustos de 1-8 m de alto, armados con aguijones dispuestos irregularmente en los entrenudos o inermes; ramas acostilladas, puberulentas a glabras, con pelos glandulares en las ramas jóvenes, con glándulas sésiles abundantes en las ramas más gruesas [4].

La utilización del polvo de la *Mimosa tenuiflora*, así como los estudios en anatomía patológica a nivel genético realizados por el doctor Artemio Carranza Solís, médico cirujano, entrevistado por Genis (1987), demostraron que la piel nueva no sufría ninguna degeneración, obteniendo las mismas células sin alteraciones patológicas. Por lo que, la hace una excelente candidata para la formación de recubrimientos [5].

En este trabajo, se utilizó como inhibidor de corrosión el extracto de la *Mimosa tenuiflora* para el acero A36 inmerso en una solución de NaCl al 3.5%. Posteriormente, la concentración de inhibidor idónea se agregó como pigmento en un recubrimientos epóxicos. Por lo tanto, el

objetivo fue evaluar el comportamiento electroquímico de un recubrimiento epóxico con extracto de *Mimosa tenuiflora*. La caracterización electroquímica como inhibidor y pigmento del extracto de *Mimosa tenuiflora* se realizó mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIE).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Extracción de sustancias activas de la corteza de *Mimosa tenuiflora*

Para la extracción de la *Mimosa tenuiflora*, se colocaron 10 g de la corteza pulverizada en 100 mL de etanol con agitación constante a 40°C durante 66h. Posteriormente, la solución se filtró, se colocó en una estufa durante 24 h a 50°C y se pulverizó con un mortero de ágata.

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Preparación de la celda

La evaluación electroquímica se realizó en una celda electroquímica de tres electrodos, un electrodo de referencia de Ag|AgCl, un contraelectrodo de grafito y un electrodo de trabajo de acero de bajo carbono de área de exposición de 1 cm². Estos fueron inmersos en una solución de NaCl 3.5% en peso. Posteriormente, fueron desbastadas con papel SiC No. 120, 220, 400 y 600 de acuerdo a la norma ASTM G1 y por último desengrasó con acetona.

La evaluación del extracto de la *Mimosa tenuiflora* se realizó al agregar 25, 50 y 200 ppm. Así mismo, se evaluó un recubrimiento epóxico de altos sólidos con un defecto de 1 mm de diámetro cuyo espesor fue de 11 milésimas de pulgadas (mil).

Las técnicas electroquímicas de Resistencia a la Polarización Lineal y Espectroscopia de Impedancia Electroquímica se llevaron a cabo durante 0 h, 6 h, 24 h y 48 h, para el Acero A36, Acero 36/Recubierto, mientras que para el acero/*Mt* los datos fueron recolectados a las 0 h y 24 h.

Las condiciones experimentales para Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se llevaron a cabo empleando un intervalo de frecuencia de 100 kHz a 1 mHz, tomando 10 puntos por década y con una amplitud sinusoidal de 20 mV con respecto al E_{corr} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Extracción de sustancias activas de la corteza de *Mimosa tenuiflora*

Los diagramas de Nyquist del acero A36 inmerso en la solución de NaCl al 3.5% en peso se presenta en la Figura 1 a. Se puede observar un incremento en el diámetro del semicírculo conforme transcurre el tiempo de exposición. El semicírculo es característico de un proceso de transferencia de carga, por lo tanto, se deduce que a un mayor tiempo de exposición la resistencia a la transferencia de carga es mayor. En el diagrama de Bode del ángulo de fase (Figura 1b), se observa únicamente una sola constante de tiempo, característica del sustrato metálico.

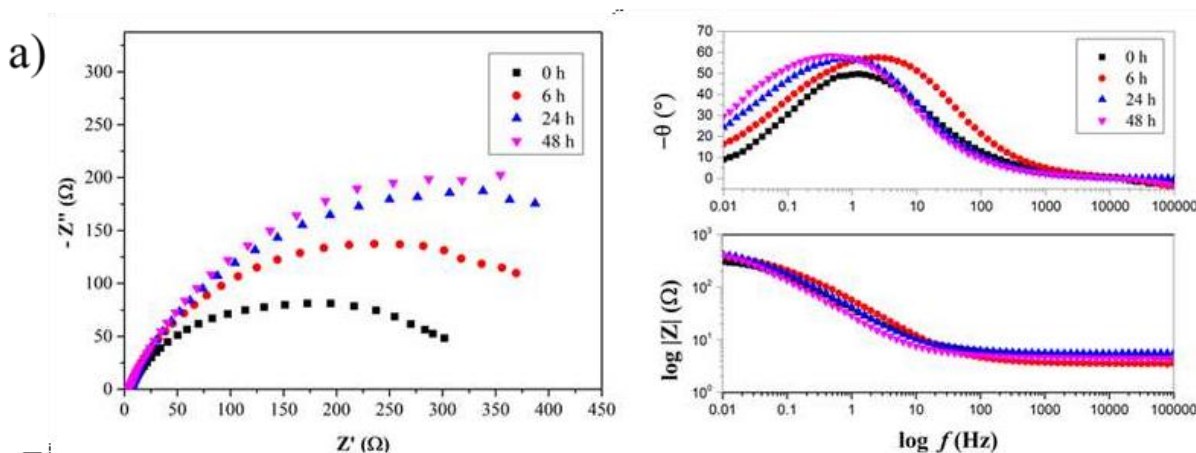


Figura 1. EIS del Acero A36

En esta Figura 1 a se puede observar el comportamiento del acero A36 inmerso en NaCl (3.5%) en diferentes tiempos de exposición, donde el comportamiento a las 48 horas de exposición es mayor respecto a las otras horas establecidas, deduciendo que a un mayor tiempo de exposición la resistencia a la transferencia de carga del acero inmerso en NaCl aumenta.

3.2 Acero A36 con inhibidor de extracto de la *Mimosa tenuiflora*

En la Figura 2, se observan los diagramas de Nyquist del acero A36 inmerso en NaCl al 3.5% a diferentes concentraciones del extracto de *Mimosa tenuiflora* (EMt); 25 ppm, 50 ppm y 200 ppm. Inicialmente es evidente que el aumento en los valores de impedancia cuando se agrega el inhibidor en comparación al sustrato metálico. En presencia de 25 ppm de inhibidor a la hora 0 de exposición, obtuvo altos valores de Z_{real} de aproximadamente $600 \Omega \cdot cm^2$, que con 50 y 200 ppm, donde fueron menor a los $500 \Omega \cdot cm^2$. Por lo tanto, se sugiere que, a menor concentración de

inhibidor de EMt contribuye a una mayor transferencia de carga. Transcurridas las 24 h de inmersión el comportamiento fue diferente, ahora se observa un comportamiento favorable al tener una concentración de 50 ppm en el diagrama de Nyquist, consta de un semicírculo capacitivo a altas frecuencias y un semicírculo inductivo a bajas frecuencias, siendo este último observado a 200 ppm [6].

En el diagrama de Bode, el semicírculo capacitivo se atribuye a la constante de tiempo de la transferencia de carga y a la capacitancia de la doble capa [7]. En diagrama de Bode del ángulo de fase vs logaritmo de la frecuencia, se exhibe un desplazamiento de la constante de tiempo a frecuencias intermedias en comparación al acero sin inhibidor. Esto es debido a la absorción de las especies orgánicas del inhibidor como son los polifenoles, propiciando un efecto barrero o de protección.

Después de 24 h de exposición (Figura 3b), se observó una mayor resistencia de la solución al agregar el EMt, sugiriendo que el EMt modificó el electrolito y una disminución del ángulo de desfaseamiento, lo cual indica un comportamiento menos capacitivo.

En la Tabla 1 se muestra la eficiencia del EMt como inhibidor, la cual fue obtenida mediante la Ecuación 1.

$$\epsilon(\%) = \frac{i_{corr,0} - i_{corr,inh}}{i_{corr,0}} \cdot 100 \quad \text{Ecuación 1}$$

Para todos los casos se observó un aumento en la eficiencia después de 24 h de exposición. La mayor eficiencia se presentó al agregar 50 ppm alcanzando un valor de 52.9% y una menor eficiencia a 200 ppm con un porcentaje de 25.04% debido a que, los valores de la intensidad de corrosión que se presentan fueron mucho mayores en comparación con las concentraciones de EMt a 25 ppm y 50 ppm.

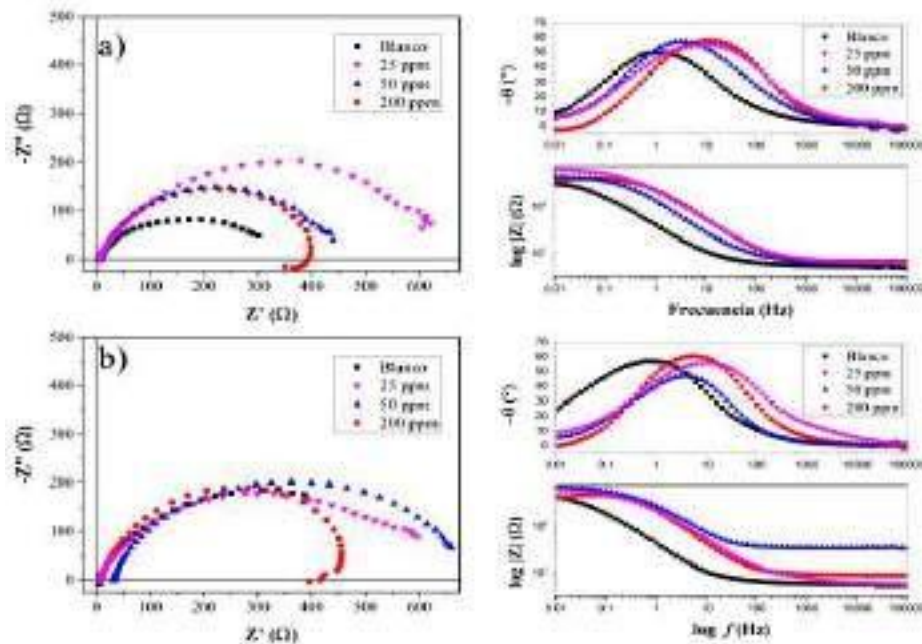


Figura 2. EIS del Acero A36 en NaCl (3.5%) al agregar diferentes concentraciones del extracto de Mimosa tenuiflora después de a) 0 h y b) 24 h de inmersión.

Tabla 1. Eficiencia del EMt obtenida mediante valores de i_{corr} (técnica de R_p).

Tiempo de inmersión (h)	[EMt] (ppm)	i_{corr} ($1 \times 10^{-5} \text{ A cm}^{-2}$)	ϵ (%)
0	0	4.78	--
	25	3.20	32.97
	50	4.21	11.89
	200	5.94	-24.40
24	0	6.22	--
	25	3.32	46.70
	50	2.93	52.90
	200	4.66	25.04

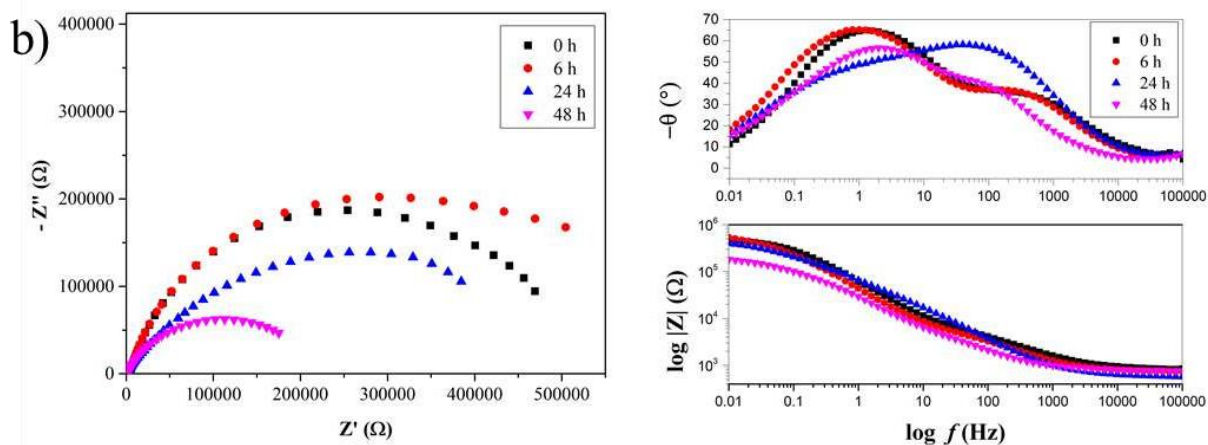


Figura 3. EIS Acero A36 recubierto

En la Figura 3b se puede observar un aumento en el diámetro de cada uno de los semicírculos del diagrama de Nyquist, principalmente a las 6 h de exposición y un comportamiento capacitivo en los diagramas de Bode. Así mismo, a partir de las 24 h el valor del ángulo de fase disminuyó indicando el deterioro del recubrimiento.

4. CONCLUSIONES

Se encontró que el extracto de *Mimosa tenuiflora* podría mitigar en un 52% la densidad de corriente del Acero A36 inmerso en NaCl (3.5%) durante 24 h al ser agregados en 50 ppm.

Por otra parte, en la evaluación electroquímica, el Acero A36 inmerso en NaCl (3.5%) durante 48 h aumenta su resistencia a la transferencia de carga debido a la formación de productos de corrosión sobre su superficie. Sin embargo, estos productos no son lo suficientemente resistentes para provocar una disminución significativa en la velocidad de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por el apoyo técnico proporcionado para el desarrollo de este trabajo.

6. REFERENCIAS

- [1] Jiménez, J. A. *Revista Tecnológica en Marcha. SciELO*, Pág. 127-136, (2015).
- [2] Benítez, L. P., Castellar, P. J., Percy, E. D., & Bravo, M. J. *Plant extracts used as corrosion inhibitors, Dialnet*, p. 156, Vol. 78, Universidad de Cartagena, (2014).
- [3] Gómez, D. E., Trujeque, J. R., Martínez, R. G., & Cruz, R. O., *Protección anticorrosiva de un convertidor de óxido natural (Mimosa tenuiflora) aplicado sobre productos de corrosión de un acero AISI 1018, Nova Scientia*, Vol. 13. Universidad de la Salle Bajío, (2021).
- [4] Ricalde, S. L. *Revista de Biología Tropical - SciELO*. Vol. 48, Universidad de Costa Rica. (2018).
- [5] Asseleih, E. J. *Revista la Ciencia y el Hombre – Divulgación científica y tecnológica de la Unviversidad Veracruzana*, Vol. XXVII, Universidad Veracruzana.(2014)
- [6] B. Díaz, R. F., *The corrosion protection afforded by a commercial rust converter. ELSEVIER*, Vol. 342, Universidad de Vigo, (2020).
- [7] Xua, W., Hana, E.-H., & Wanga, Z. *Effect of tannic acid on corrosion behavior of carbon steel in NaCl solution. EL SEVIER*, Vol. 35, Universidad de la Academia China de Ciencias, Beijing (2019).
- [8] Valles, L. G. *Estudio del desprendimiento catódico de recubrimientos orgánicos aplicados en superficies de acero*, Pg. 6, Tesis de Licenciatura, Universidad de Piura, (2008).

ELECTRODEPOSICIÓN DE ÓXIDO DE CERIO PARA LA PROTECCIÓN DE LA CORROSIÓN DE LA ALEACIÓN AL 6061 MEDIANTE EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

A. V. Basilio Brito¹, D. Hernández Pérez¹, J. I. Aldana González¹, M. Romero Romo¹, E. M. Arce Estrada², M. Palomar Pardavé¹

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Departamento de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, CP 02200, CDMX, México.

²Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESQIE-IPN, UPALM Ed. /, CP 07638, CDMX, México

RESUMEN

En este trabajo se electropositaron nanopartículas de cerio sobre carbón vitreo a partir de la disolución de iones de Ce (III) en el disolvente eutéctico formado por cloruro de colina-etilenglicol, para establecer condiciones electroquímicas donde se observó la electrorreducción del Cerio. Se caracterizó la superficie del carbón vitreo mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopia de energía dispersiva de rayos X (EDX) para corroborar su electrodeposición. Posteriormente se llevó a cabo la electrodeposición de Cerio sobre la superficie de la aleación Al 6061, a partir del análisis de los transitorios experimentales de densidad de corriente, se observó un electrodepósito hasta un 38.08% de Ce aplicando un potencial de -1.15V por 60 segundos sobre la aleación de Al 6061, además se caracterizó la superficie con SEM y EDX para comprobar el electrodepósito. Con la finalidad de incrementar la protección a la corrosión en medio salino (3.5% NaCl) se determinó la resistencia a la corrosión del material modificado, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), se calculó una eficiencia del 97.87% en relación con el blanco.

2137

Palabras Clave: Corrosión; DES, Acero; Inhibidor; Pulque.

1. INTRODUCCIÓN

En la industria se utiliza al aluminio y sus aleaciones para un sinnúmero de aplicaciones, como son: piezas para vehículos, construcciones navales, oleoductos, herramientas, etc. Sin embargo, con el paso del tiempo este tiende a desgastarse y corroerse, por esto se busca fortalecer el material para prolongar su tiempo de vida útil. Para ello, generalmente se recubre su superficie mediante un tratamiento adecuado para incrementar su resistencia a la corrosión. El proceso más común para esto es el cromado electrolítico, pero su uso se está restringiendo progresivamente, debido a cuestiones de riesgos ambientales y de salud. En las últimas décadas algunos investigadores han demostrado que los tratamientos en soluciones acuosas de sales de cerio inhiben eficazmente la corrosión en este metal. En este trabajo se presenta un estudio para electrodepositar cerio sobre el aluminio utilizando disolventes eutécticos profundos (DES) ya que son considerados una alternativa viable por ser amigables con el ambiente debido a su baja toxicidad y elevada biodegradabilidad.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Elaboración del disolvente eutéctico profundo

El DES se obtuvo mezclando en un vaso de precipitado, cloruro de colina (ChCl) y etilenglicol en una proporción molar 1:2, a temperatura ambiente. Se agregó la sal de Cerio previamente secada al DES, ChCl: Etilenglicol mejor conocido como Ethaline, utilizando una parrilla eléctrica se mantuvo una agitación constante y 70°C por aproximadamente 24 horas para obtener un electrolito de 20 mM CeCl₃.

2.2 Electrodeposición de cerio

Se montó una celda electroquímica de tres electrodos: carbón vítreo (GC) como electrodo de trabajo, una barra de grafito como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de referencia. La celda se conectó al equipo Biologic utilizando el software EC-Lab donde se realizaron voltamperometrías cíclicas (CV) y cronoamperometrías (CA), con una temperatura

controlada. Se realizaron voltamperometrías cíclicas desde -1.5 a 1 V para estudiar los intervalos de potencial donde se electrodeposita el Ce a 70°C con diferentes velocidades de barrido para conocer el tipo de control del sistema (difusión, adsorción o mixto), también se buscó el potencial en donde el cerio se reduce para posteriormente realizar los estudios potencioestáticos. Las cronoamperometrías se realizaron en carbón vítreo (GC) a 70°C con el fin de analizar la familia de transitorios potencioestáticos de corriente y realizar ajustes no lineales con modelos de nucleación y crecimiento de cúmulos metálicos, para determinar la frecuencia de nucleación (A), densidad de sitios activos (N_0) y el coeficiente de difusión (D). Los estudios potencioestáticos se repitieron un mínimo de tres veces para garantizar la reproducibilidad y obtener una desviación estándar.

2.3 Caracterización de la superficie

El electrodeposito de Ce sobre la aleación 6061 se caracterizó por microscopia de barrido (SEM) y espectroscopia de energías dispersivas de rayos X (EDX) a partir de un equipo SEM JEOL 7000 equipado con un detector EDX (Oxford a 15 mm de distancia de trabajo y 15 kV). Las mediciones de inhibición de la corrosión en la aleación Al 6061 se realizaron mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS).

2139

2.4 Evaluación electroquímica.

Para la evaluación se utilizó la celda electroquímica típica de tres electrodos, como electrodo de referencia el de plata/cloruro de plata saturada, contraelectrodo una barra de grafito y las probetas de acero API 5L X52 fungiendo como electrodo de trabajo. Como sistema corrosivo se utilizó solución NaCl 3.5% en peso, preparada con agua des ionizada y reactivo NaCl de Sigma Aldrich. Se evalúa con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), con un intervalo de frecuencia de 1MHz hasta 1mHz, con un potencioestato/galvonastato Zahner Zennium.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra una familia de transitorios potenciostáticos obtenidos a tiempos cortos, aplicando un pulso de 1 min a un potencial de -1.55 V, se puede observar cómo comienza a crecer la corriente al potencial de -1.05 V, mientras más negativo fue el potencial creció la corriente hasta llegar a un pico máximo al potencial de -1.12 V lo cual indica el proceso de nucleación y crecimiento. La Figura 2, muestra los ajustes correspondientes, a diferentes potencial el sistema Al/Ce en el DES, a partir de estos ajustes obtenidos respecto a los datos se obtuvieron parámetros cinéticos y termodinámicos. Con estos datos se obtuvo D el coeficiente de difusión.

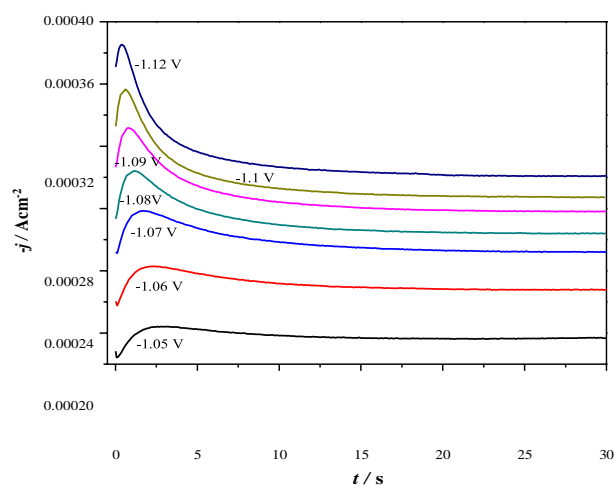


Figura 1. Familias de transitorios experimentales de densidad de corriente potenciostática obtenidos a diferentes potenciales mostrados en la figura, registrados en el sistema Al/ 20 mM CeCl_3 en el DES Ethaline, a 343 K.

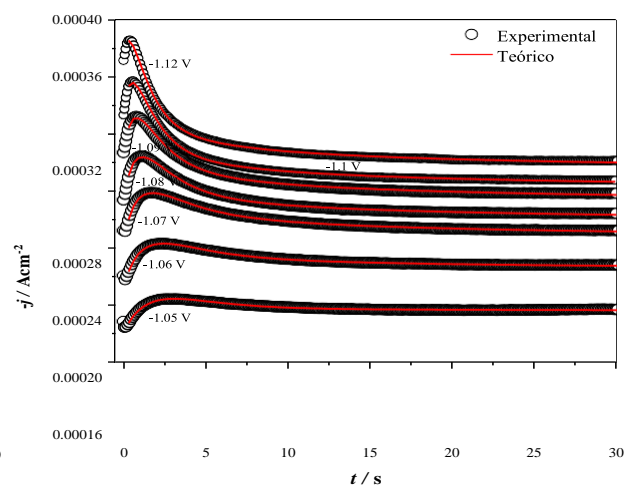


Figura 2. Comparación entre los transitorios experimentales de densidad de corriente potenciostática obtenidos en la Figura 1 (círculos) y los transitorios teóricos (línea sólida roja) obtenidos tras ajustar los datos experimentales.

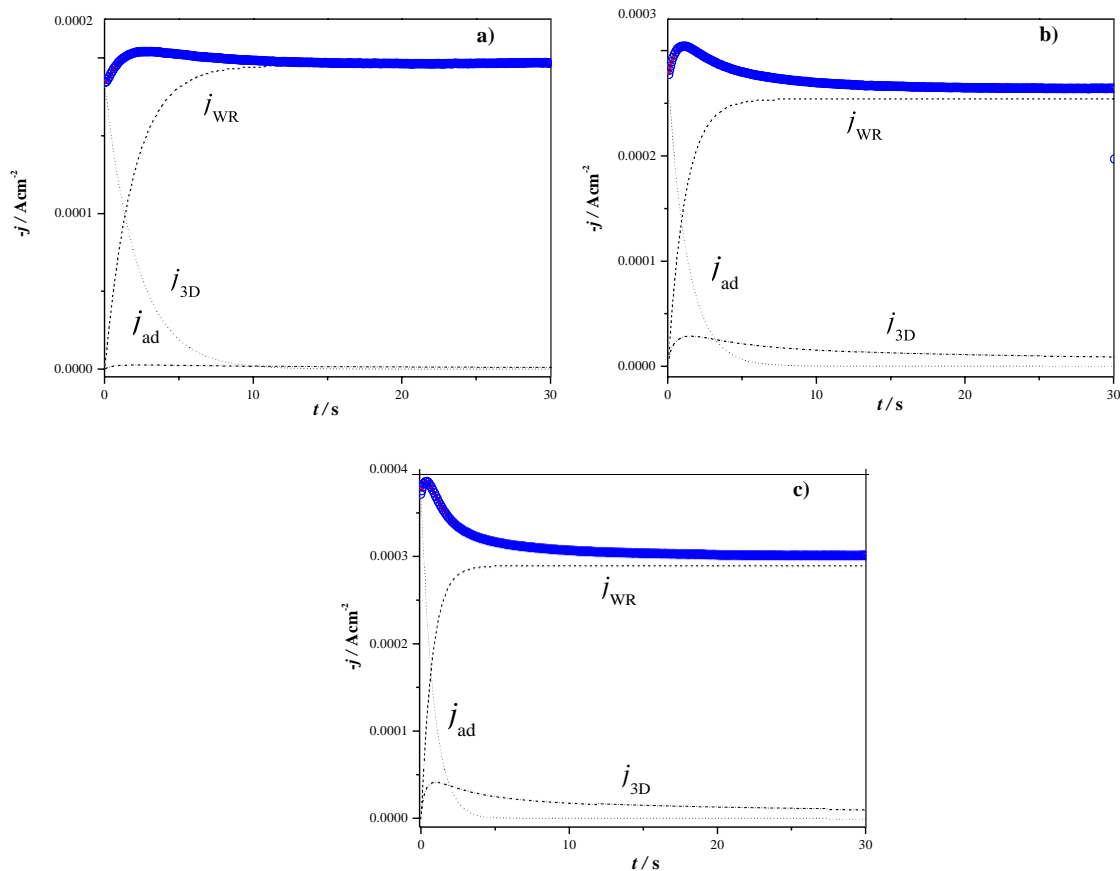


Figura 3. Contribuciones individuales a la corriente total debidas a la adsorción (j_{ad}), a la difusión (j_{3D}) y a la reducción del agua residual (j_{WR}) a partir de los ajustes presentados en la Tabla 1 a diferentes potenciales: a) -1.05 V, b) -1.08 V y c) -1.12 V.

Tabla 1. Densidad de carga obtenida a partir de la integración de los gráficos obtenidos en la Figura 3, y el porcentaje de la densidad de carga total Q_t , correspondiente a Q_{ad} , Q_{3D} y Q_{WR} .

Cargas	-1.05 V	% Q_t	-1.08 V	% Q_t	-1.12 V	% Q_t
Q_{ad} (mCcm ⁻²)	0.40	6.76	0.35	4.32	0.32	3.46
Q_{3D} (mCcm ⁻²)	0.05	0.86	0.44	5.44	0.54	90.71
Q_{WR} (mCcm ⁻²)	5.48	92.37	7.33	90.23	8.45	5.83

La Figura 4, muestra una imagen SEM de la superficie del Al 6061 donde se llevó a cabo la electrodeposición de Cerio, al potencial de -1.15 V en un tiempo de 60s alcanzando un porcentaje de 38.08% de Cerio depositado, así su mapeo elemental correspondiente, se puede observar la presencia de diferentes sustratos como el Oxígeno en color azul y el Cerio en color amarillo, esto puede indicar la formación de CeO₂.

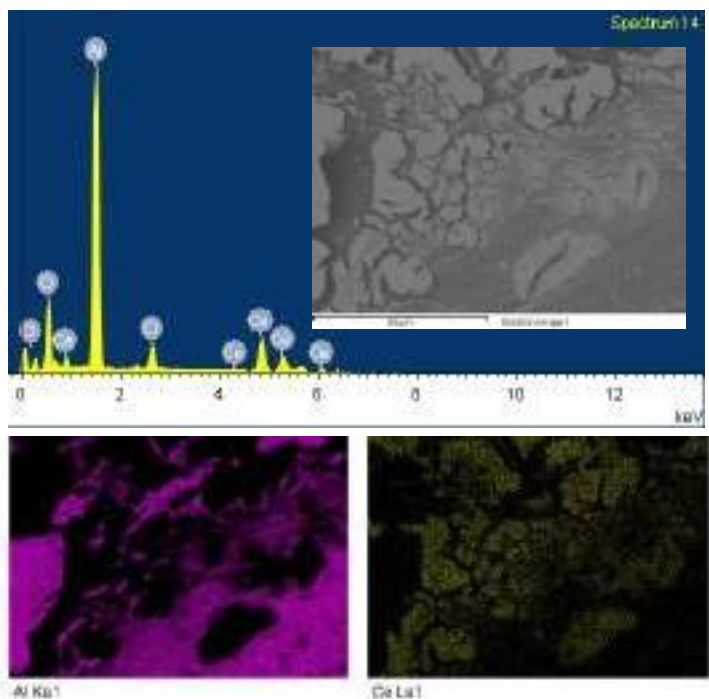


Figura 4. Caracterización por SEM de la superficie del Al6061 con Ce electrodepositado, y el mapeo elemental correspondiente.

La evaluación de la inhibición de la corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio se llevó a cabo mediante la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) en una solución de 3.5% NaCl. La Figura 5, muestra los diagramas de Nyquist correspondientes a las probetas de aluminio con y sin modificación. Se observa para el blanco un semicírculo pequeño inicial, en comparación de las probetas modificadas. Las cuales muestran un segundo semicírculo que nos indica un aumento en la resistencia a la transferencia de carga.

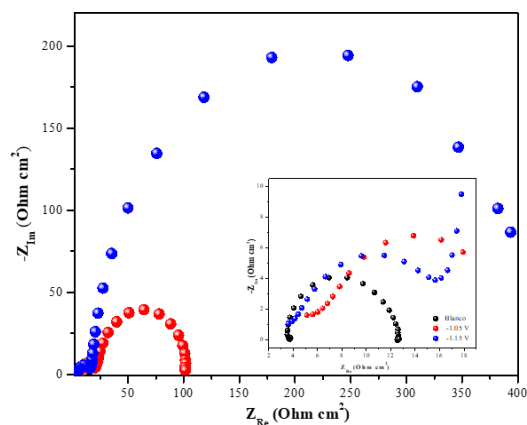


Figura 5. Diagrama de Nyquist obtenidos en el sistema Al 6061.

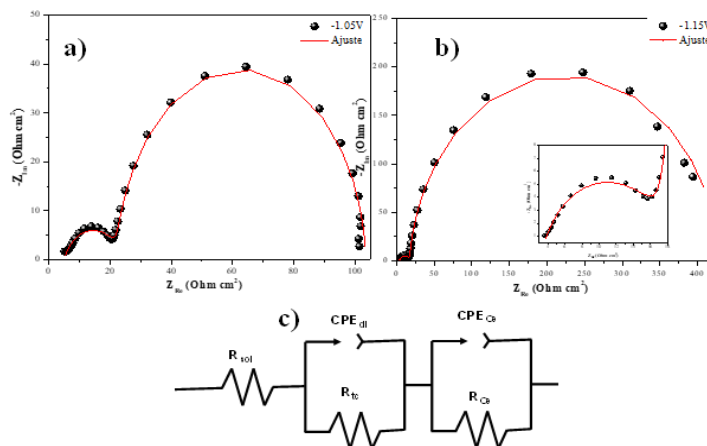


Figura 6. Diagramas de Nyquist en el sistema Al 6061-Ce / 3.5% NaCl. Potencial a a) -1.05 V, b) -1.15 V. c) Circuito electrónico propuesto para modelar los datos experimentales.

4Con base a los datos obtenidos de los ajustes experimentales, mostrados en la Tabla 2 se calculó la eficiencia de inhibición utilizando R_{ce} . Se observa que al potencial de -1.05 V se alcanzó una eficiencia del 49.92% con respecto al blanco, pero a un potencial un poco más negativo como -1.15 V se alcanza una eficiencia del 97.83%.

Tabla 2. Datos obtenidos a partir de los ajustes a los datos experimentales.

Probeta	R_{sol}	CPE_{dl}	n	R_{tc}	n	R_{ce}	%Eficiencia
Blanco	0.008224	4.15E-09	0.05	3.575	0.98	8.924	--
-1.05 V	4.923	2.17E-05	0.97	80.76	0.73	17.82	49.92
-1.15 V	3.411	4.51E-06	0.78	13.97	0.95	411.7	97.83

4. CONCLUSIÓN

A partir de los resultados obtenidos con el DES Ethaline se determinaron las condiciones de potencial donde se realiza la electroreducción del Cerio sobre el carbón vítreo, esto sirvió para determinar las condiciones óptimas para el electrodeposición del Cerio sobre el aluminio. Es así como se determinó que a un potencial de -1.15 V en un tiempo de 60s alcanzando un porcentaje de 38.08% de Cerio depositado sobre el Al 6061, mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDX) esto indica la probable formación de CeO_2 . Finalmente, para la evaluación de la capacidad de inhibición de la corrosión del Al 6061 modificado con la película de cerio mediante la técnica de Espectroscopia de

Impedancia Electroquímica (EIS) se calcularon dos eficiencias la primera fue de 49.92% a un potencial de -1.05 V y la segunda de 97.83 % a un potencial de -1.15V ambas con respecto al blanco en 3.5% NaCl. Dicho lo anterior se observa una mayor eficiencia a un potencial más negativo, mejorando la resistencia de la aleación en medio de cloruros.

5. REFERENCIAS

- [1] W. G. Fahrenholtz, M. J. O’Keefe, H. Zhou, and J. T. Grant, “Characterization of cerium-based conversion coatings for corrosion protection of aluminum alloys,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 155, no. 2–3, pp. 208–213, 2002.
- [2] W. G. F. Berny F. Rivera, Benedict Y. Johnson, Matthew J. O’Keefe, “Deposition and characterization of cerium oxide conversion coatings on aluminum alloy 7075-T6,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 97, pp. 719–722, 2003.
- [3] K. Brunelli, M. Dabalà, I. Calliari, and M. Magrini, “Effect of HCl pre-treatment on corrosion resistance of cerium-based conversion coatings on magnesium and magnesium alloys,” *Corros. Sci.*, vol. 47, no. 4, pp. 989–1000, 2005.
- [4] J. Tang, Z. Han, Y. Zuo, and Y. Tang, “A corrosion resistant cerium oxide based coating on aluminum alloy 2024 prepared by brush plating,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 257, no. 7, pp. 2806–2812, 2011.
- [5] M. Lavanya, V. R. Murthy, and P. Rao, “Erosion corrosion control of 6061 aluminum alloy in multi-phase jet impingement conditions with eco-friendly green inhibitor,” *Chinese J. Chem. Eng.*, vol. 28, no. 2, pp. 340–347, 2020.
- [6] F. King, *El aluminio y sus aleaciones*. Editorial Limusa S.A. De C.V., 1992.
- [7] R. W. Revie and H. H. Uhlig, *Corrosion and Corrosion Control: An Introduction to Corrosion Science and Engineering*. 2008.
- [8] Q. Zhang, K. De Oliveira Vigier, S. Royer, and F. Jérôme, “Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications,” *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, no. 21, pp. 7108–7146, 2012.
- [9] E. L. Smith, A. P. Abbott, and K. S. Ryder, “Deep Eutectic Solvents (DESs) and Their Applications,” *Chem. Rev.*, vol. 114, no. 21, pp. 11060–11082, 2014.

[10] M. Palomar-Pardavé, J. Mostany, R. Muños-Rizo, L.E. Botello, J.I. Aldana-González, E.M. Arce-Estrada, M.G. Montes de Oca-Yemha, M.T. Ramírez-Silva, M. Romero-Romo. "Electrochemical study and physicochemical characterization of iron nanoparticles electrodeposited onto HOPG from Fe(III) ions dissolved in the choline chloride-urea deep eutectic solvent," *J. Electroanal. Chem.*, vol. 851, 2019.

[11] A. Espinoza-Vazquez, G.E. Negron-Silva, D. Angeles-Beltran, H. Herrera-Hernandez, M. Romero-Romo, M. Palomar-Pardave, EIS Evaluation of Pantoprazole as Corrosion Inhibitor for Mild Steel Immersed In HCl 1 M. Effect of Pantoprazole , Hydrodynamic Conditions, Temperature and Immersion Times, *International Journal of Electrochemical Science*, 9 (2014) 493-509.

[12] P.T. Kissinger, and W.R. Heineman, Cyclic voltammetry. *Journal of Chemical Education*, 1983. 60(9): p. 702.

[13] R.P. Baldwin, K. Ravichandran, and R.K. Johnson, A cyclic voltammetry experiment for the instrumental analysis laboratory. *Journal of Chemical Education*, 1984. 61(9): p. 820.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL RM4 COMO AGENTE INHIBIDOR DE LA CORROSIÓN EN MEDIO SALINO

O. J. Hernández Olivé¹, A. Espinoza Vazquez¹, E. Mejía Sanchez², A. Pérez Vasquez³, R. Mata³,
R. Orozco Cruz¹

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Av. Universidad No.
3000, Boca del Río, Veracruz 94292, México.

²Facultad de Ingeniería- Universidad Veracruzana Campus Ixtaczoquitlán-Veracruz México

³Departamento de Farmacia, Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México,
Ciudad de México, 04510, México.

E-mail: araespinoza@uv.mx

RESUMEN

En este trabajo se evaluó al compuesto 3'-(2'',6''-dimethoxybenzoyl)-benzyl 2,6-dimethoxybenzoate (RM4) su capacidad como sustancia inhibidora de la corrosión en un medio de cloruro al 3% y utilizando un electrodo de trabajo de acero API 5L X70. El sistema electroquímico fue evaluado mediante técnicas electroquímicas como curvas de polarización y espectroscopia de impedancia electroquímica encontrando que la eficiencia del inhibidor a 50 ppm alcanzó un 73.2 % frente al fenómeno de la corrosión. El estudio de cinética de inhibición demuestra que el compuesto orgánico evaluado mantiene su protección contra la corrosión en un periodo de 120 horas de inmersión.

2146

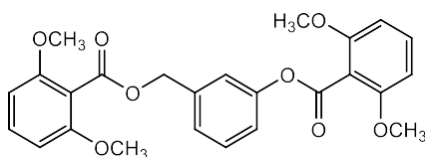
Palabras Clave: RM4, técnicas electroquímicas, corrosión, inhibidor.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es uno de los principales problemas que causan pérdidas económicas en el ámbito industrial. La industria petrolera no está exenta de este fenómeno; la pérdida de una pequeña porción de material representa una pérdida millonaria anualmente por el efecto que tiene la corrosión en las tuberías, codos, equipos y cualquier otro material metálico que se encuentre en contacto con un medio agresivo [1]. Se debe a las reacciones químicas y electroquímicas que se desarrollan entre un material y el medio en que se encuentra, se considera como uno de los fenómenos de oxidación-reducción más perjudiciales, pues presenta costos anuales multimillonarios debido a la destrucción de equipo y estructuras metálicas [2].

Los costos debidos a este fenómeno son enormes y se estima que corresponde entre el 2 y el 4 % del producto interno bruto de un país industrializado, y se calcula que al menos el 40 % de las perdidas pueden evitarse utilizando las tecnologías de prevención disponibles; esta es la razón principal que motiva a investigadores a usar y desarrollar técnicas para la prevención y control de la corrosión [3] como son los inhibidores de corrosión.

Los inhibidores de corrosión son compuestos químicos que se incorporan, en bajas concentraciones, al ambiente en que se encuentran las piezas metálicas a proteger. Es importante hacer notar que, ya que los inhibidores deben integrarse al medio en que se encuentra la pieza metálica a proteger, su uso está restringido a sistemas cerrados o semicerrados [4]. Son sustancias químicas, que forman películas sobre los metales y aleaciones adicionados en bajas concentraciones (ppm) y de esta forma disminuyen la velocidad de corrosión y la agresividad del medio[5]. Por lo tanto, el objetivo principal es evaluar al 3'-(2",6"-dimethoxybenzoyl)-benzyl 2,6-dimethoxybenzoate "RM4" (Figura 1) su capacidad como agente inhibidor de la corrosión mediante técnicas electroquímicas con la finalidad de determinar una nueva alternativa de sustancia inhibidora del fenómeno de la corrosión.



3

Figura 1. Inhibidor de corrosión a evaluar

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Evaluación Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Las pruebas efectuadas durante la experimentación se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio, con una capacidad de 50 ml del vaso de precipitado, utilizando un potenciostato Gamry. Las soluciones usadas fueron preparadas utilizando reactivos químicos de grado analítico y agua destilada. La temperatura de trabajo se sometió a 25 °C, manteniendo la temperatura ambiente en todo momento durante los ensayos. Además de que todas las pruebas elaboradas fueron efectuadas a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación de Electrodos

La preparación de la superficie del acero API 5L X70 se llevó a cabo por medio del lijado utilizando lijas de grado 80 hasta 600. Las soluciones de trabajo que se prepararon fueron las siguientes; cloruro de sodio al 3% y la disolución del compuesto RM4 en base alcohol para su homogenización, preparación y su posterior utilización. El volumen preparado de cloruro de sodio fue de 1000 ml con la finalidad de poseer el volumen suficiente para realizar la reproducibilidad de las pruebas y la disolución del RM4 se llevó a cabo en base alcohol, utilizando 0.013 g de RM4 y 6 ml de alcohol para lograr la homogenización de ambos.

2.1.3 Pruebas electroquímicas

Para la obtención de los resultados de las pruebas electroquímicas realizadas, se utilizaron como electrodo de trabajo el acero API 5L X70 con un área de 3.3 cm², un electrodo de referencia de plata/cloruro de plata saturado y un contraelectrodo de grafito. La medición de potencial a circuito abierto (OCP) se realiza contra electrodo de plata/cloruro de plata en un equipo Gamry durante 30 minutos. La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIE) se utilizó un rango de frecuencias de 10⁻² a 10⁴ Hz con una amplitud de 10 mV. Las CP se realizarán con sobrepotenciales desde -300

mV hasta +300 mV con el mismo arreglo experimental ya descrito anteriormente con una velocidad de barrido 1 mV/segundo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 2 muestra la medición de potencial de circuito abierto del blanco del acero API 5L X70 y de las diferentes concentraciones utilizadas de inhibidor RM4 en la solución de cloruro de sodio. La grafica demuestra cómo se estabiliza el potencial a lo largo del tiempo, además de la funcionabilidad de la aplicación del inhibidor, generando una disminución en la lectura del potencial como resultado de la estabilización del metal inmerso en la solución.

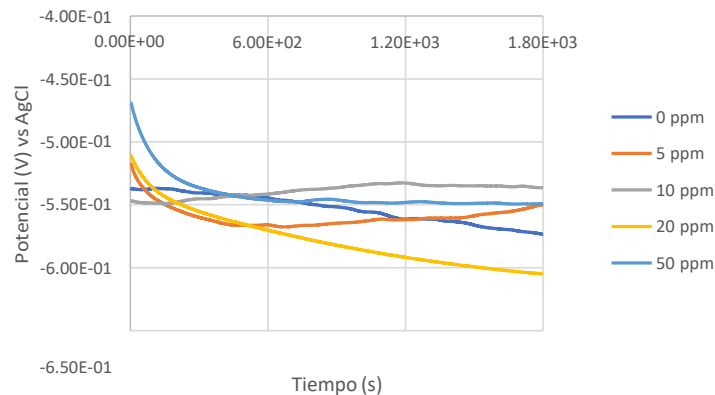


Figura 2. Medición de potencial de circuito abierto del acero API 5L X70 en diferentes concentraciones de inhibidor (0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm).

Las curvas de polarización a diferentes concentraciones de inhibidor RM4 (5,10, 20 y 50 ppm), del acero API 5L X70 se muestran en la figura 3. Para calcular la eficiencia de inhibición se utilizó la ecuación 1:

$$Eficiencia (\%) = \frac{V_{corr\ sin\ inh} - V_{corr\ in\ hi}}{V_{corr\ sin\ inh}} \times 100 \quad (1)$$

Donde V_{corr} es la velocidad de corrosión con y sin inhibidor.

Por otro lado, las curvas de polarización demuestran que en presencia del inhibidor RM4 el $\log i_{corr}$ se desplaza más hacia la izquierda, lo que se atribuye a que el inhibidor está protegiendo la superficie metálica.

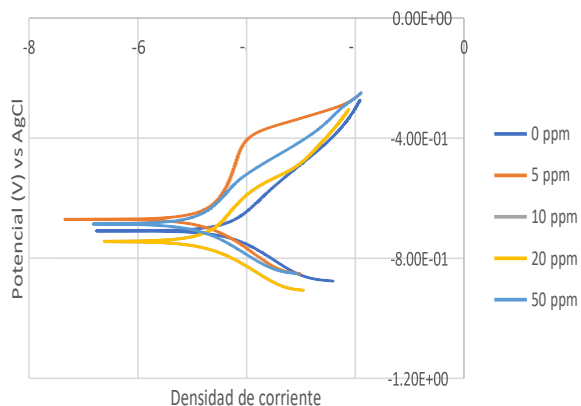


Figura 3. Curvas de polarización del acero API 5L X70 a diferentes concentraciones de inhibidor (0 ppm, 5 ppm, 10 ppm, 20 ppm y 50 ppm).

A continuación, en la tabla 1 se muestran los valores obtenidos a las diferentes concentraciones evaluadas, además de mostrar los cálculos realizados para la determinación de la eficiencia del compuesto RM4 como sustancia inhibidora de la corrosión.

Se puede notar que en presencia del inhibidor la densidad de corriente de corrosión disminuye conforme se incrementó la concentración del inhibidor demostrando que a 50 ppm alcanzó la mejor protección contra la corrosión y en consecuencia la velocidad de corrosión, de acuerdo a los parámetros electroquímicos obtenidos mediante el método de extrapolación de Tafel y que se enlistan en la tabla I.

Tabla I. Determinación de valores de i_{corr} , E_{corr} , RPL y V_{corr} de cada una de las concentraciones evaluadas durante la experimentación.

C (ppm)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	RPL (W cm^2)	V_{corr} (mpy)	EI (%)
0	0.018670	-707.5	-7.9	0.008611	-
5	0.005952	-688.7	-36.8	0.002744	68.1
10	0.006863	-744.0	-13.7	0.003165	62.8
20	0.006777	-741.9	-25.7	0.003126	63.9
50	0.004987	-683.0	-69.6	0.002300	73.2

3.1.2 Efecto de la concentración mediante EIE

La figura 4 muestra el diagrama de Nyquist del inhibidor de corrosión evaluado. Se observa el aumento del diámetro del semicírculo en las diferentes concentraciones. Se observa de manera gráfica como es el aumento del diámetro del semicírculo de las diferentes concentraciones evaluadas, lo que se atribuye a que forma una película protectora en la superficie metálica [6]. Mediante la interpretación del gráfico se puede determinar que la concentración de 50 ppm del compuesto RM4 presenta el mayor diámetro del semicírculo, siendo esta la mejor para proteger la superficie metálica del acero.

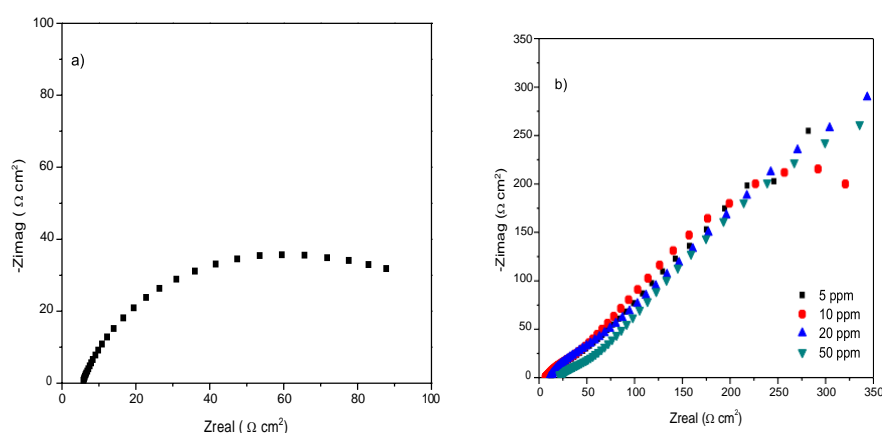


Figura 4. Diagrama de Nyquist del acero API 5L X70 inmerso en una solución de cloruro de sodio al 3% a diferentes concentraciones de inhibidor RM4.

El compuesto RM4 con la concentración de 50 ppm, la cual fue la que mostró un mejor comportamiento respecto a la disminución de la velocidad de corrosión, obteniendo un porcentaje de eficiencia de 74.4%, obteniendo un porcentaje aceptable, además de demostrar una buena capacidad de inhibición de la corrosión (Tabla II). A partir de estas pruebas realizadas, se puede partir para profundizar en el área y mejorar el rendimiento de dicho compuesto como inhibidor de la corrosión.

Tabla II. Determinación de la R_{tc} de los semicírculos de las diferentes concentraciones evaluadas de inhibidor RM4.

Concentración (ppm)	R_{tc} (ohm cm^2)	EI (%)
0	130	-
5	464	72.0
10	442	70.6
20	397	67.3
50	507	74.4

3.1.3 Cinética de inhibición a 50 ppm del RM4

Posteriormente, se realizaron las diferentes pruebas a las diversos tiempos de estar inmerso el material en la solución de cloruro de sodio al 3%, los tiempos evaluados fueron los siguiente; 1 h, 3 h, 5 h, 8 h, 24 h, 48 h, 72 h y 120 h, con la finalidad de evaluar el comportamiento y funcionamiento del compuesto RM4 en su mejor concentración presentada, la cual fue la concentración de 50 ppm. Como se puede apreciar en la figura 7 la evolución del potencial de circuito abierto mediante el paso del tiempo, la tendencia del potencial es hacía valores más negativos conforme aumenta el tiempo de inmersión, lo que se atribuye a que las moléculas del inhibidor se está adhiriendo conforme incrementa el tiempo de inmersión, partiendo en el tiempo de 1 hora de -0.560 V hasta el tiempo respectivo de 120 horas con un valor de potencial de -0.647 V.

2152

**Figura 5.** Potencial a circuito abierto del acero API 5L X70 inmerso en una solución de cloruro de sodio al 3% con una concentración de inhibidor de 50 ppm en el tiempo de 0 h.

En la figura 6 es posible observar el comportamiento de los semicírculos con respecto al tiempo, esto es posible con la representación gráfica de la espectroscopia de impedancia electroquímica, en donde se puede interpretar que en el tiempo de 120 horas presenta el semicírculo de mayor diámetro, además de que el comportamiento a lo largo de los diferentes tiempos de inmersión se mantuvo constante en todo momento.

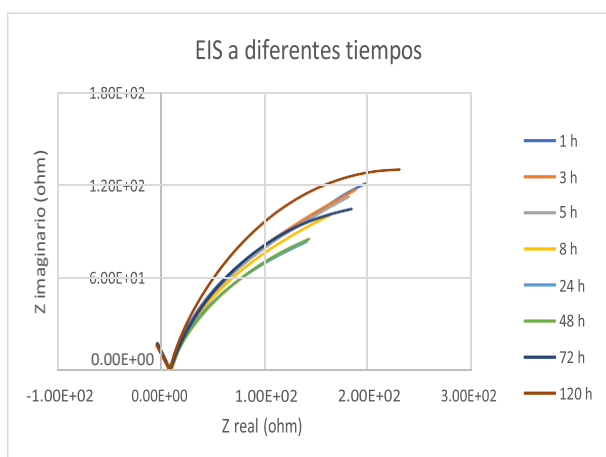


Figura 6. Espectroscopía de impedancia electroquímica del acero API 5L X70 inmerso en una solución de cloruro de sodio al 3% con una concentración de inhibidor de 50 ppm sometido a diferentes tiempos de exposición.

4. CONCLUSIONES

Los resultados presentados en este trabajo permiten sentar las bases para desarrollar investigaciones referentes al compuesto RM4 como sustancia inhibidora de la corrosión, cabe señalar, que el compuesto RM4 presentó buenos resultados en las primeras pruebas experimentales que se desarrollaron en torno a su funcionalidad como inhibidor de la corrosión, dando resultados favorables y esperanzadores con el motivo de encontrar una nueva alternativa en este entorno, además de generar mayor conocimiento en cuanto al compuesto, con la finalidad de delimitar su aplicabilidad y funcionalidad en condiciones específicas.

El compuesto RM4 mostró su mejor comportamiento con la concentración de 50 ppm, esta aseveración se fundamenta en los resultados obtenidos mediante curvas de polarización e impedancia de espectroscopia electroquímica, dichos resultados sustentan esta afirmación con los

valores obtenidos en cada una de las pruebas. El rendimiento obtenido por el RM4 es algo ilusionante por el porcentaje alcanzado de eficiencia durante esta experimentación realizada.

La evaluación realizada para determinar los efectos que tiene el tiempo en el control y la prevención de la corrosión se realizó con la solución de cloruro de sodio que poseía la concentración de RM4 con el mejor rendimiento obtenido, estas evaluaciones se llevaron a cabo con el fin de observar y determinar cómo se comporta el sistema al estar inmerso en dichas condiciones durante esos tiempos definidos, en donde en la medición del potencial de circuito abierto se observó como la estabilización del material se realizó con tendencia a valores más electronegativos del potencial.

Es importante seguir desarrollando investigaciones referentes al compuesto RM4 con el fin de generar mayor conocimiento en torno a su comportamiento como sustancia inhibidora, además de generar mayores testimonios al respecto a sus características, propiedades y demás factores de interés con la finalidad de tener más información al respecto del compuesto. Esperando y deseando generar mejores resultados, con la finalidad y el objetivo de que surja como una alternativa de alto impacto para el uso como sustancia inhibidora de la corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

2154

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por su invaluable apoyo durante mis estudios de maestría y a su vez permitirme estudiar en un programa de calidad.

A la Sociedad Mexicana de Electroquímica por su apoyo y facilidades otorgadas para poder participar en este importante congreso.

Al Instituto de Ingeniería de la Universidad Veracruzana por ser mi alma mater y permitirme seguir desarrollándome como profesional.

A la Dra. Araceli Espinoza Vázquez por todo el apoyo y atención dada hacía mi persona en todo momento con la finalidad de la resolución de dudas y dotar de conocimiento.

A mi familia por su soporte en todo momento de mi vida profesional, académica y personal.

6. REFERENCIAS

- [1] V. Gómez Chacón, *Eficiencia de un inhibidor verde extraído de cáscara de manzana mediante el sistema soxhlet en la corrosión del acero 1018 en medio ácido*, p. 13, Tesis Maestría, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, (2016).
- [2] S. Loaiza Fernández and A. Vidales Manrique, *Evaluación de la capacidad inhibidora de la corrosión de los extractos del árbol de neem en medio salino*, p.15, Tesis Licenciatura, Universidad de Cartagena, (2013).
- [3] R. Fernández, R. Sánchez, B. Lucas and J. García, *Corrosión*, p.73, Universidad Politécnica de Valencia, (2013).
- [4] R. Ortega Borges, A. Corona, Y. Meas and L. Godínez, *Revista de Metalurgia*, p. 140-157, Madrid, España, (2003).
- [5] L. Cárdenas Pinzón and D. López Cárdenas, *Análisis del uso de inhibidores para mitigar la corrosión interna en tuberías de aguas de formación*, Pg. 34, Tesis Licenciatura, Fundación Universidad de América, (2020).
- [6] A. Umoren and A. Madhankumar, *J. Mol. Liq.*, **224**, 72 (2016).

MÉTODOS DE ANÁLISIS EN EL DOMINIO TIEMPO-FRECUENCIA CON LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO EN DISTINTAS ALEACIONES

J. M. Jáquez Muñoz, C. Gaona Tiburcio, C. Martínez R., F. H. Estupiñán López, J. A. Cabral
Miramontes, M. R. Lara Banda, F. Almeraya Calderón
Universidad Autónoma de Nuevo León. Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica.
Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronautica
E-mail: manueljaquez.22@gmail.com

RESUMEN

La técnica de ruido electroquímico (RE) ha sido ampliamente usada para caracterizar distintos tipos de procesos de corrosión en aleaciones y recubrimientos. La técnica de RE puede ser analizada por distintos métodos, desde análisis visual, estadístico, densidades espectrales por transformada de Fourier (PSD), transformadas de Wavelets, Hilbert-Huang y mapas de recurrencia, por mencionar algunos. El propósito de esta investigación es caracterizar distintos tipos de aleaciones (Al, Ti, acero y superaleaciones) con la técnica de RE basados en la norma ASTM G199-2020 en NaCl y H₂SO₄ al 3.5% para así determinar el tipo y la cinética de corrosión que ocurren en el sistema. También ver cual método es más efectivo en cada sistema de corrosión. Los resultados muestran que los mapas de recurrencia son buena opción para determinar el tipo de corrosión por medio de los sistemas determinísticos, pero en algunos sistemas pasivos pueden limitarse algo y es necesario apoyarse en los datos calculados y en los recursos gráficos. Además, el método de Z_n es una de las mejores opciones para determinar la cinética de corrosión de un sistema.

2156

Palabras Clave: Ruido Electroquímico, Analisis estadístico, PSD, Wavelets, Hilbert-Huang, Mapas de Recurrencia.

1. INTRODUCCIÓN

La técnica de ruido electroquímico (RE) ha sido utilizada para caracterizar procesos de corrosión (tipo, mecanismos, cinética). RE puede ser empleado para monitoriar distintos procesos de corrosión, pero se especializa en procesos localizados, según el tipo de señal es el análisis que se puede realizar, ya que los transitorios dependen directamente de la cinética de procesos anódicos. Una ventaja de la técnica de RE sobre otras es que esta puede medir procesos de corrosión localizada mientras que otros métodos solo miden corrosión uniforme, siendo una técnica muy eficiente [1-4].

El análisis de RE se puede dividir en distintos tipos, desde análisis en dominio del tiempo, de la frecuencia, frecuencia-tiempo y sistemas caóticos. En sus inicios el análisis de las señales era mediante el método visual, muchos autores lo siguen utilizando, pero para hacer el análisis correcto es necesario poseer gran experiencia. A las series de tiempo se les empezó a realizar un análisis estadístico, donde con la colaboración de diversos investigadores como Mansfeld, Cottis, Turgosse, Eden, por mencionar algunos, colaboraron para poder relacionar el tipo de corrosión con parámetros estadísticos como el índice de localización (calculado a partir de las desviaciones estándar de la corriente). Además, se obtiene un parámetro como resistencia al ruido (R_n) que se ha considerado homologa al R_p , por lo que muchos autores la consideran como la variable cinética. Además, para mejorar limitaciones del IL se implementó el uso de Curtosis y Sesgo para determinar el tipo de corrosión en un sistema [5-12].

El análisis de dominio de la frecuencia parte de una transformada rápida de Fourier para obtener la señal de densidad de potencia espectral (PSD). La interpretación de esta señal se basa en la frecuencia límite a cero Ψ^0 se analiza en la PSD de corriente ya que en base a la energía consumida se relaciona con la disolución de material. Además, diversos autores han sugerido un parámetro de la pendiente para determinar el tipo de corrosión de un sistema. Otros autores sugieren el uso de la impedancia al ruido (Z_n) para determinar la cinética de corrosión asociándose con R_n y R_p [13-14].

Intentando mejorar el análisis se desarrolló el uso de la transformada de Wavelets, con esta la señal se filtra hasta obtener una relación de dispersión de energía. La gráfica muestra distintas zonas llamadas cristales, Cuando se tienen cristales del D1 al D8, diversos autores manejan el tipo de proceso de corrosión que ocurre dentro de él. En los cristales primarios, D2 y

D3 están asociados a procesos de picaduras metaestables, los cristales del D4 al D6 representan la corrosión localizada, mientras que los cristales de larga escala de tiempo (D7 y D8) se asocian a la difusión o un proceso controlado (corrosión generalizada) [15-16]. El cristal S8 (aproximación) va relacionado a la tendencia que se presenta en la señal original [17]. También es posible encontrar un proceso de pasivación cuando la energía se encuentra acumulada en los últimos dos cristales de detalle (D7 y D8) con un gran aumento de energía en S8, ya que los últimos cristales son de rangos de frecuencia muy bajas [18-20].

Dentro de los análisis de tiempo-frecuencia se presentan la transformada de Hilbert- Huang. Esta funciona . El método de descomposición de modo empírico (EMD) permite analizar señales no estacionarias obteniendo las funciones intrínsecas de la función estudiada y un residuo, siendo este residuo la tendencia de la señal estudiada. La grafica de tiempo-frecuencia- energía que se genera se conoce como espectro de Hilbert, este ayuda a detectar el tipo de corrosión presente en el sistema, y hasta mecanismos de corrosión, puesto que autores como Homborg, Mol, y Zhao entre otros sugieren que si la mayor cantidad de energía se encuentra a bajas frecuencias se presenta un proceso de corrosión generalizada o difusión, si es en frecuencias medias se manifiesta un proceso de localización de picaduras y a altas frecuencias son procesos de localización metaestable [21-22].

Por ultimo se tienen los analisis de sistemas no lineales, ya conocidos como sistemas caoticos. Estos comportamientos no pueden ser expresados por una función simple, por lo que es necesario recurrir a otros metodos alternativos como los mapas de recurrencia. En estos mapas se obtienen parametros de sistemas deterministicos y recurrentes, donde estos dos se asocian a procesos localizados y por picaduras. Si el determinismo (D) es mayor, se relaciona con procesos localizados, mientras que si la recurrencia tiene mayor presencia, esto se asocia con procesos uniformes. El detalle de este sistema es que en sistemas pasivos el comportamiento se puede relacionar con sistemas localizados [23-24].

El proposito de esta investigación es utilizar los metodos mencionados para a partir de aquí determinar el tipo de proceso de corrosión que se tiene apoyado en un analisis de microscopia óptica. Al corroborar los datos con la microscopia optica se podrá determinar que método es más eficiente para cada material.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de materiales

2.1.1. *Materiales*

Los materiales utilizados fueron las siguientes aleaciones de titanio: AISI 1018, SS304, SS316, Inconel 718, Al 2024, Al2055, Al6061, AM350, Custom 450, Ti-6Al-4V, Ti CP2, Ultimec y Waspaloy

2.1.2. *Preparación de Electrodo*s

Para la preparación de los electrodos en las pruebas electroquímicas fue utilizando la técnica de metalografía basándose en la norma ASTM E3 [25], que consiste en: corte de material (disco de carburo de silicio), Desbaste en diferentes grados de lijas, hasta el grado 600 fue para las muestras que se utilizaron en los ensayos de corrosión.

2.2 Caracterización electroquímica

Los ensayos electroquímicos fueron en una celda de tres electrodos con la técnica de RE ruido electroquímico (RE) basados en la norma ASTM G199-09 [26]. La caracterización de RE fue a 4096 datos a una velocidad de 1 dato por 0.5 segundos. El medio de exposición fue NaCl y H₂SO₄ al 3.5%. El análisis de datos se llevo a cabo por MATLAB 2020a.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Series de tiempo y análisis estadístico.

La Figura 1 muestra el conglomerado de las series de tiempo en potencia y corriente. Al tener tantas señales es necesario apoyarse en la tabla I donde se encuentran los parámetros obtenidos mediante el análisis estadístico. La R_n muestra una mayor resistencia para las aleaciones de titanio. Los materiales que presentaron una resistencia a la corrosión más baja fueron los AISI 1018 y el SS304 [27]. Cuando se compara el índice de localización, no existe

ningún proceso uniforme, todos son localizados y mixtos. Cuando se analiza el curtosis se presentan sólo procesos localizados, pero al estudiar el sesgo presentan procesos localizados y uniformes, todo en cloruro de sodio. Posiblemente en los cálculos de R_n exista concordancia en los datos obtenidos, pero al calcular el tipo de corrosión, estos resultados discrepan creando una insertidumbre respecto al proceso de corrosión dominante por lo que es necesario analizar por otro método. Este fenómeno se presenta de igual manera al estudiar el sistema en H_2SO_4 .

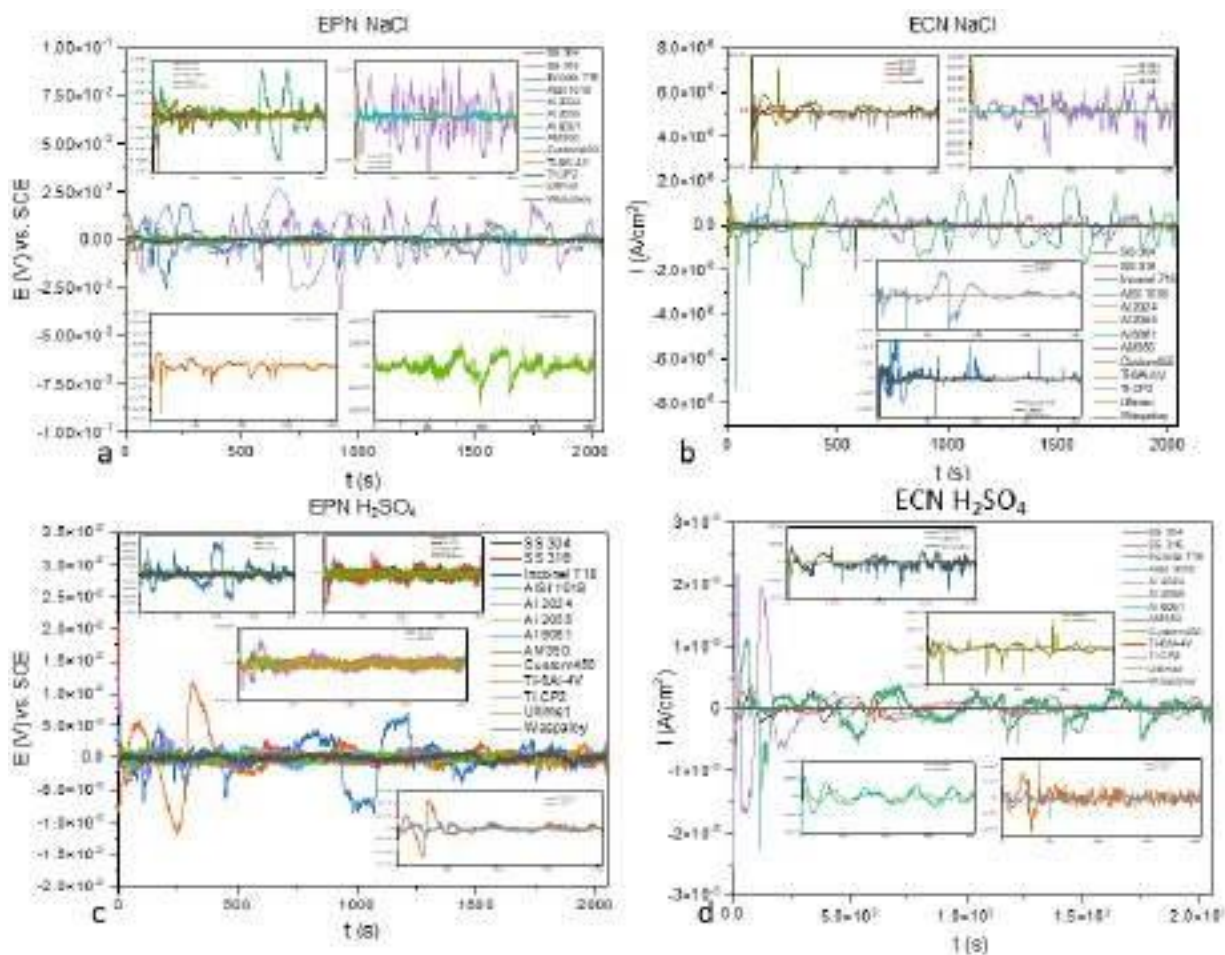


Figura 1. Series de tiempo en potencial (EPN) y en corriente (ECN) para las muestras en NaCl (a-b) y H_2SO_4 (c-d).

Tabla I. Parametros de analisis estadistico de las series de tiempo cuando se exponen en NaCl y H₂SO₄.

NaCl							
<i>Alloy</i>	<i>Rn</i> ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	<i>LI</i>	<i>Tipo de corrosion</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Corrosion type</i>	<i>Sesgo</i>	<i>Tipo de corrosion</i>
SS 304	54772	0.07	Mix	4.52	Loc	-0.93	Uni
SS 316	66621	0.2	Loc	26.3	Loc	-29	Loc
Inconel 718	57745	0.12	Loc	12	Loc	1.26	Loc
AISI 1018	2817	0.03	Mix	3.6	Loc	0.21	Uni
Al 2024	43856	0.28	Loc	4	Loc	-0.73	Uni
Al 2055	15212	0.18	Loc	72	Loc	-4	Loc
Al 6061	170057	0.06	Mix	22	Loc	-2	Loc
AM350	76329	0.02	Mix	69	Loc	-4	Loc
Custom450	17038	0.16	Loc	87	Loc	5	Loc
Ti-6Al-4V	175051	0.01	Mixt	188	Loc	-0.42	Uni
Ti CP2	204605	0.36	Loc	6	Loc	-0.34	Uni
Ultimet	75342	0.13	Loc	538	Loc	13	Loc
Waspaloy	14451	0.05	Mix	10	Loc	-17	Loc
H ₂ SO ₄							
<i>Alloy</i>	<i>Rn</i> ($\Omega\cdot\text{cm}^2$)	<i>LI</i>	<i>Corrosion type</i>	<i>Kurtosis</i>	<i>Corrosion type</i>	<i>Sesgo</i>	<i>Corrosion type</i>
SS 304	326	0.0163	Mix	2.61	Uni	0.066	Uni
SS 316	1208	0.059	Mix	6.04	Loc	-0.35	Loc
Inconel 718	90112	0.39	Loc	32.28	Loc	-4	Loc
AISI 1018	130	0.059	Mix	14	Loc	-1.5	Loc
Al 2024	249	0.097	Mix	15	Loc	0.93	Uni
Al 2055	3564	0.009	Uni	2.56	Uni	-0.16	Uni
Al 6061	2384	0.45	Loc	6	Loc	-0.24	Loc
AM350	12563	0.024	Mix	14	Loc	0.39	Uni
Custom450	4484	0.03	Mix	15	Loc	-2	Loc
Ti-6Al-4V	325751	0.39	Loc	6	Loc	-0.36	Uni
Ti CP2	271851	0.044	Mix	4	Loc	0.11	Uni
Ultimet	25560	0.48	Loc	28	Loc	-2.8	Loc
Waspaloy	6356	0.01	Mix	16	Loc	-1.37	Loc

3.2 Densidades de potenciales espectrales (PSD) e impedancia al ruido (Z_n)

La figura 2 muestra las densidades espectrales y la impedancia al ruido de las aleaciones. En la grafica de impedancia al ruido y apoyados en la tabla II, se observa que las aleaciones con menor Z_n es el AISI 1018, seguido de los aceros Customs, SS 304, SS 316 y la superaleacion Waspaloy [28]. Este comportamiento se presenta en los dos medios y empata con lo obtenido en

la R_n . Los valores de la frecuencia limite cero arroja resultados que no empatan con la impedancia al ruido, esto debido a la relación del potencial y corriente. Autores clasifican esto como correcto, pero en sistemas microbianos, es preferible utilizar la PSD en corriente como parametro directo de cinetica de corrosión en lugar de factores que impliquen contemplar el potencial. Por su parte, la pendiente muestra valores de localización y uniforme, pero de igual manera estos no empatan con lo obtenido por el analisis estadístico, por lo que es necesario emplear otros análisis.

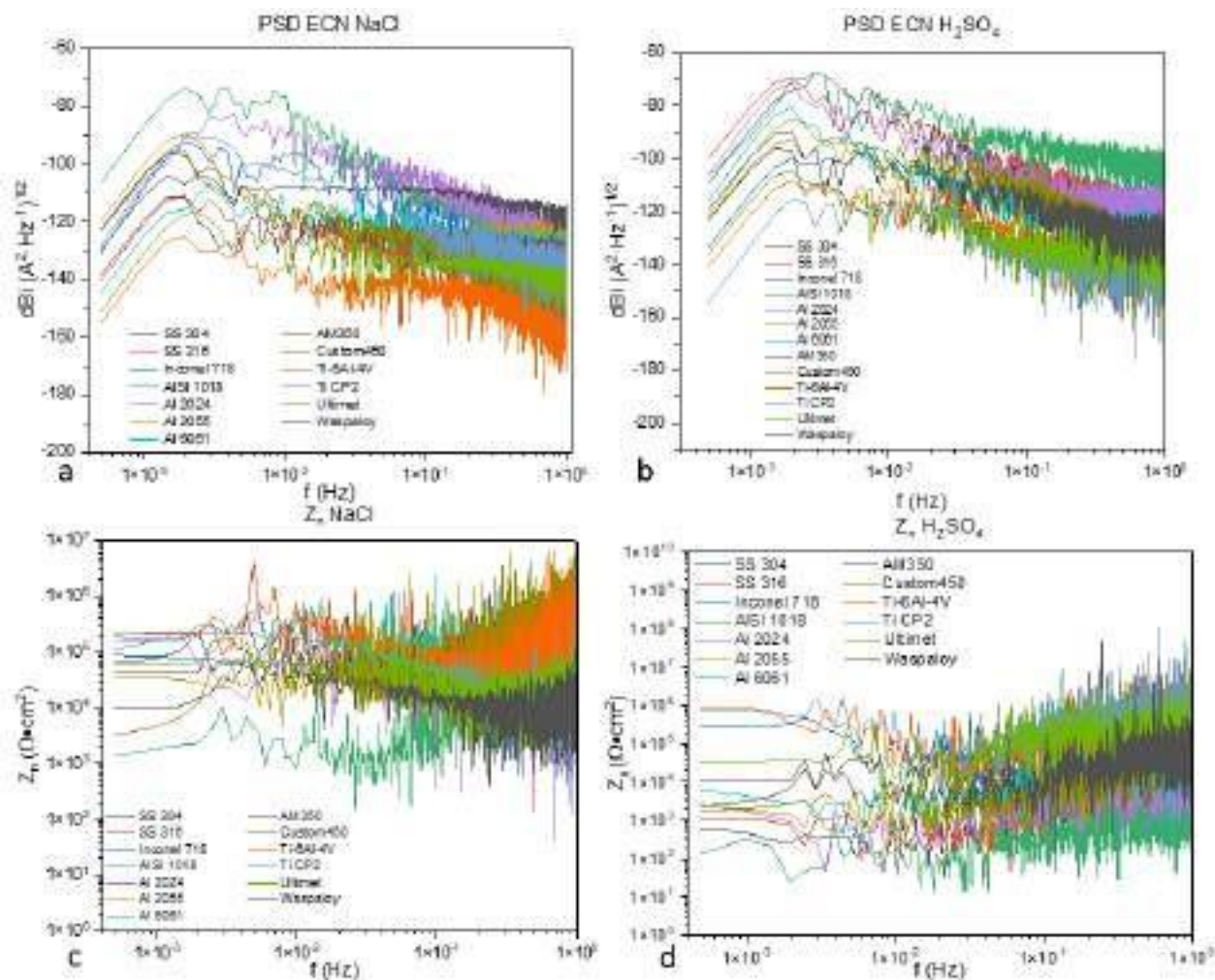


Figura 2. PSD e impedancia al ruido (Z_n) para las muestras en NaCl (a, c) y H₂SO₄ (b, d)

Tabla II. Parametros del analisis de PSD cuando se exponen en NaCl y H₂SO₄.

<i>NaCl</i>				<i>H₂SO₄</i>			
Alloy	Slope (dBi)	limit frequency 0	Zn0	Alloy	Slope (dBi)	limit frequency 0	Zn0
<i>SS 304</i>	-14	-130	63123	SS 304	-15	-109	612
<i>SS 316</i>	-12	-140	183756	SS 316	-17	-100	1129
<i>Inconel 718</i>	-13	-130	85956	Inconel 718	-10	-133	268894
<i>AISI 1018</i>	-17	-106	1342	AISI 1018	-9	-106	136
<i>Al 2024</i>	-15	-122	109304	Al 2024	-11	-107	2493
<i>Al 2055</i>	-2	-119	36459	Al 2055	-15	-121	2567
<i>Al 6061</i>	-6	-145	162779	Al 6061	-10	-115	5983
<i>AM350</i>	-5	-138	46864	AM350	-7	-123	11072
<i>Custom450</i>	-2	-123	3242	Custom450	-19	-122	1793
<i>Ti-6Al-4V</i>	-12	-155	223794	Ti-6Al-4V	-12	-140	939575
<i>Ti CP2</i>	-13	-128	222411	Ti CP2	-9	-154	742824
<i>Ultimet</i>	-4	-151	59992	Ultimet	-4	-135	34595
<i>Waspaloy</i>	-5	-123	9656	Waspaloy	-11	-119	2328

3.3 transformada de Wavelets

La figura 3 muestra la dispersión de energía calculado mediante el metodo de Wavelets. En la figura 3 a y b se muestran los resultados cuando se exponen en NaCl. En esta fivura se observa como en su mayoría están dominados por procesos de corrosión uniforme o sifusión. Sólo la aleación Ti-6Al-4V y Ti CP2 presentaron un proceso de pasivado ya que la energía que consumieron es sumamente baja. Por su parte el SS 316 tiene acumulación de energía en cristales medios, relacionandolo con localziación, y luego empieza a acumlarse más energía en los ultimos potenciales, esto se debe una difusión de picaduras. El AISI 1018 tuvo un comportamiento similar en H₂SO₄, donde empieza a acumular energía en cristales medios y ultimos, iniciando proseso de difusión de picaduras. El SS 316 es susceptible a picaduras solo en NaCl.

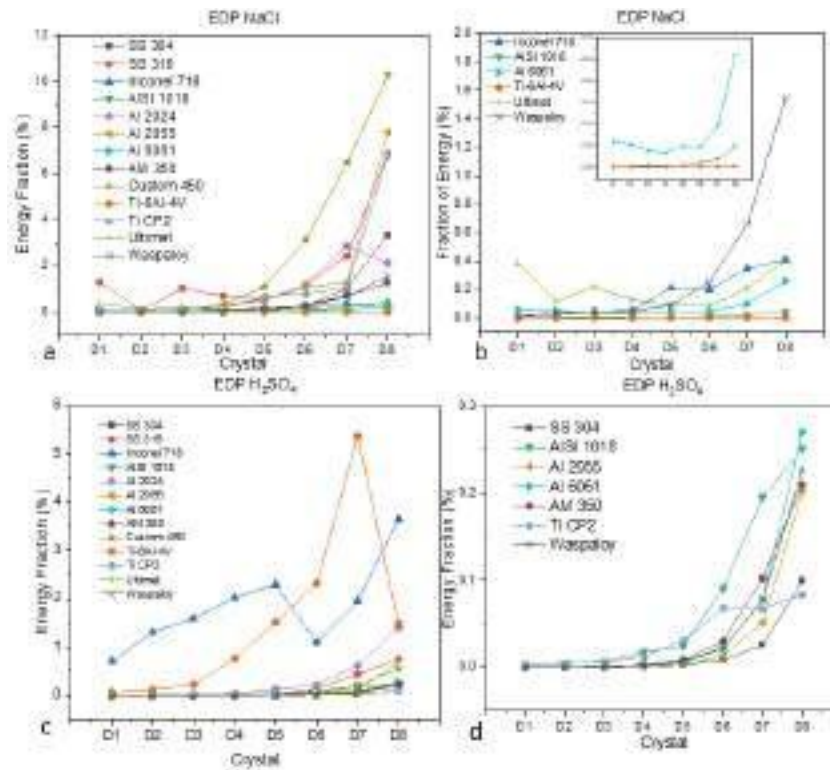


Figura 3. EDP en NaCl (a-b) y H₂SO₄ (c-d).

3.4. Transformada de Hilbert-Huang y mapas de recurrencia.

Para este análisis se tomaron en cuenta las muestras más significativas por el número de gráficos tomados. En la figura 4 a,c y f se tiene procesos uniformes, estos se respaldan lo obtenido en el espectro de Hilbert y en el mapa de recurrencia, donde la corrosión ocurrida es uniforme y las imágenes de microscopio lo respalda. Por su parte las figuras 4 b y d reflejan un sistema dominado por picaduras o sistema uniforme, respaldado por las imágenes del SEM.

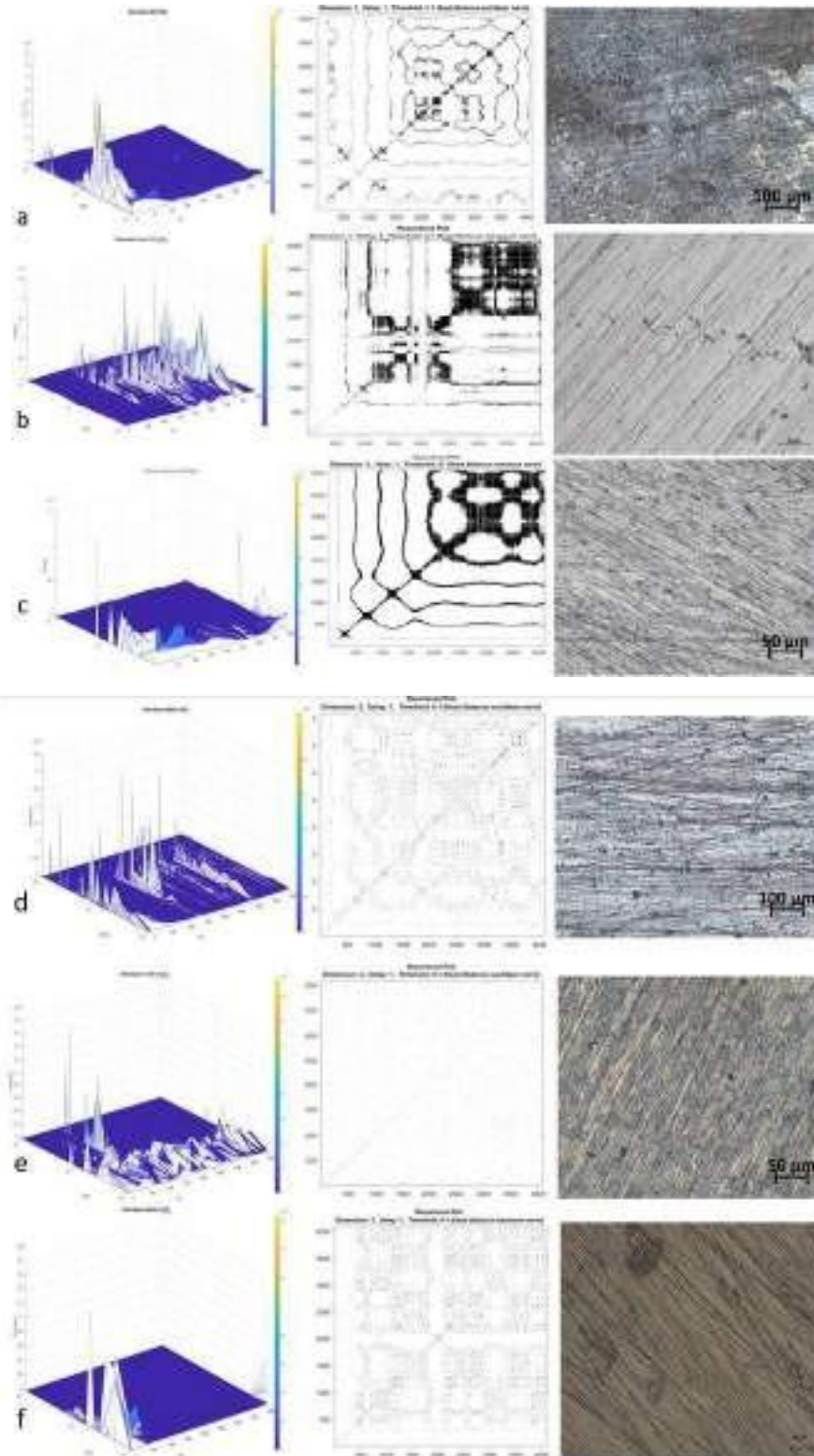


Figura 4. Analisis de HHT y mapas de recurrencia para las muestras más significativas (a) SS 304 NaCl, (b) Inconel 718 en H_2SO_4 , (c) Al 2025 en H_2SO_4 , (d) AM350 en NaCl, (e) Ti CP2 en H_2SO_4 y Ultimet en H_2SO_4 .

Por ultimo, la figura 4 e muestra un sistema pasivo, pero este sistema presenta una ruptura de capa pasiva. El sistema de la 4 e se puede confundir con el de 4 f, pero la distribución en el mapa de recurrencias es menos determinística.

Tabla III. Parametros de analisis estadistico de las series de tiempo cuando se exponen en NaCl y H₂SO₄.

<i>Material</i>	<i>NaCl</i>			<i>H₂SO₄</i>			
	RR	Det	RR/Det	Alloy	RR	Det	RR/Det
<i>SS 304</i>	0.067	0.9856	0.0679789	SS 304	0.0284	0.9534	0.02978813
<i>SS 316</i>	0.1553	0.9899	0.15688453	SS 316	0.0412	0.9704	0.04245672
<i>Inconel 718</i>	0.1014	0.9753	0.10396801	Inconel 718	0.0569	0.9125	0.06235616
<i>AISI 1018</i>	0.0428	0.9636	0.04441677	AISI 1018	0.0114	0.6424	0.01774595
<i>Al2024</i>	0.0178	0.8097	0.02198345	Al2024	0.17	0.99	0.17171717
<i>Al2055</i>	0.1719	0.9921	0.17326882	Al2055	0.0264	0.9295	0.02840237
<i>Al6061</i>	0.0012	0.2692	0.00445765	Al6061	0.0285	0.9321	0.03057612
<i>AM350</i>	0.0293	0.8022	0.03652456	AM350	0.058	0.9563	0.06065042
<i>CUSTOM450</i>	0.0956	0.9902	0.09654615	CUSTOM450	0.0489	0.9581	0.05103851
<i>Ti-6Al-4V</i>	0.0766	0.9601	0.07978336	Ti-6Al-4V	0.017	0.7597	0.02237725
<i>Ti CP2</i>	0.0857	0.9865	0.08687278	Ti CP2	0.0024	0.3935	0.00609911
<i>Ultimet</i>	0.0392	0.9079	0.04317656	Ultimet	0.0138	0.5444	0.02534901
<i>Waspaloy</i>	0.0993	0.9672	0.10266749	Waspaloy	0.008	0.06456	0.12391574

4. CONCLUSIONES

Por los metodos de analisis realizados se obtuvo que los metodos de analisis estadisticos y por pendientes pueden llegar a presentar limitaciones para calcular el tipo de corrosión de algunos sistemas. Sin embargo el calculo de la cinetica de corrosión por impedancia al ruido esde lo más certero que hay. Los análisis realizados por metodos alternativos como Wavelets, HHT y mapas de recurrencia presentaron mejores resultados para determinar el tipo de corrosión en varios sistemas. Los mapas de recurrencia y la HHT presentan resultados muy similares para el calculo de los tipos de corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan el agradecimiento por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto A1-S-8882 y al cuerpo cademico UANL-CA-316.

6. REFERENCIAS

- [1] D.C. Silverman, *Practical Corrosion Prediction Using Electrochemical Techniques*, John Wiley, and Sons, 2011.
- [2] D.C. Silverman, *Corrosion*, 1 (1998) 21.
- [3] J.R. Kearns, D.A. Eden, M.R. Yaffe, J.V. Fahey, D.L. Reichert, D.C. Silverman, *Electrochemical Noise Measurement for Corrosion Applications*, ASTM International, Estados Unidos, 1996.
- [3] J. Botana Pedemonte, M.M. Bárcena, Á.A. Villero, *Ruido Electroquímico: Métodos de Análisis*, Septem Ediciones, España, 2002.
- [4] R. Cottis, S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, Nace International, Estados Unidos, 1999.
- [5] U. Bertocci, J. Krugger, *Surface Science*, 101 (1980) 608.
- [6] I. Al-Zanki, J.S. Gill, J.L Dawson, *Material Science*, 8 (1986) 463.
- [7] D.A. Eden, A.N. Rothwell, *Corrosion/98*, 292, Estados Unidos, 1992.
- [8] F. Huet, U. Bertocci, C. Gabrielli, M. Keddam, *Corrosion/97*, (1998) 11.
- [9] D.A. Eden, D.G. John, J.L. Dawson, *WO87/07022*, Reino Unido, 1987.
- [10] F. Mansfeld, Z. Sun, *Corrosion*, 55 (1999) 915.
- [11] S.A. Reid, D.A. Eden, *US9264824B1*, Reino Unido, 2001.
- [12] R. Cottis, *Corrosion*, 57 (2001) 265.
- [13] U. Bertocci, F. Huet, B. Jaul, P. Rousseau, *Corrosion*, 57 (2000) 675.
- [14] C.C. Lee, F. Mansfeld, *Corrosion Science*, 40 (1998) 959.
- [15] A.M Homborg, P.J. Oonincx, J.M.C. Mol, *Corrosion*, 48 (2018) 1001.3
- [16] L. Lentka, J. Smulko, *Measurement*, 131 (2019) 569.
- [17] P.J. Brockwell, R.A. Davis, *Introduction to Time Series and Forecasting*, Springer, Estados Unidos, 2002.
- [18] F. Huet, P. Rousseau, U. Bertocci, R. Nogueira, *Corrosion/2001*, 1291, Estados Unidos, 2001.
- [19] F. Mansfeld, Z. Sun, C. Hsu, A. Nagiub, *Corrosion Science*, 43 (2001) 341.
- [20] A.M. Hombotg, R.A. Cottis, J.M.C. Mol, *Electrochimica Acta*, 222 (2016) 627.
- [21] U. Bertocci, F. Huet, R.P. Nogueira, P. Rousseau, *Corrosion Journal*, 58 (2002) 337.

- [22] A. Aballe, *Avances en la evaluación de procesos corrosivos mediante ruido electroquímico. Aplicación Wavelets*, Tesis Doctoral, Universidad de Cádiz, 2001.
- [23] S. Saini, J. Banerjee, *J. Petro. Sci. Eng.* 204 (2021) 108758.
- [24] E. Garcia-Ochoa, *J. Electroana. Chem.* 864 (2020) 114092
- [25] ASTM E3, *Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens*, ASTM International, Estados Unidos (1995).
- [26] ASTM G199, *Standard Guide for Electrochemical Noise Measurement*, ASTM International, Estados Unidos, 2009.
- [27] F. Almeraya-Calderón, F. Estupiñan, P. Zambrano R., A. Martinez-Villafañe, A. Borunda T., R. Colás O., C. Gaona-Tiburcio, *Rev. Metal*, 48 (2012) 2.
- [28] J.M. Jáquez-Muñoz, C. Gaona-Tiburcio, J. Cabral-Miramontes, D. Nieves-Mendoza, E. Maldonado-Bandala, J. Olguín-Coca, F. Estupiñan-Lopez, L.D. López-Leon, J. Chacón-Nava, *Facundo*

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA PASIVACIÓN DE LOS ACEROS AISI 1018 INMERSOS EN HORMIGONES TERNARIOS.

A.J. García- Pérez^{1*}, A.E. Landa-Gómez², G. Fajardo-San Miguel³, E. Mejía⁴, R. Orozco-Cruz¹, R. Galván-Martínez¹.

¹Unidad Anticorrosión, Instituto de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

²Doctorado en Materiales y Nanociencia, Centro MICRONA Universidad Veracruzana, Veracruz, México.

³Facultad de Ingeniería Civil, Universidad Autónoma de Nuevo León, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México.

⁴Facultad de Ingeniería, Universidad Veracruzana, Orizaba, Veracruz, México.

* Email: zs21023448@estudiantes.uv.mx

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se realizó la elaboración de hormigones ternarios sustituyendo al cemento portland por ceniza de bagazo de caña de azúcar (CBCA) y ceniza volante (CV) con el objetivo de disminuir la porosidad y la difusión de iones agresivos hacia el metal de refuerzo del hormigón armado. El diseño de la muestra y la mezcla fue de acuerdo con lo que establece el Instituto Americano del Concreto (ACI 211.1) con concentraciones de 10 y 30% de CV y CBCA, ambos a un 50% de cada sustitución. El acero utilizado fue AISI 1018, al cual se le realizó el seguimiento de los potenciales de corrosión (E_{corr}), y como evaluación de corrosión se usó la técnica de ruido electroquímico (RE) para realizar los análisis de sus transitorios, determinar la densidad de corrosión (i_{corr}) y la velocidad de corrosión (V_{corr}) a partir del IL y R_n ; valores por los que se determinó el comportamiento electroquímico de las muestras durante las primeras 24 horas de fraguado. Los resultados muestran que los concretos adicionados con sustituciones puzolánicas, presentaron un mejor comportamiento ante la corrosión, al mostrar valores de V_{corr} como fue el del AC-10 inferior en un 27% a la V_{corr} del AC-REF.

Palabras Clave: Corrosión, Acero AISI 1018, Hormigón armado, Hormigón ternario.

1. INTRODUCCIÓN

El hormigón armado es el material de construcción más usado en el mundo. Gracias a la excelente relación entre hormigón y acero este material posee excelentes características de resistencia, por un lado, la resistencia a compresión se atribuye en su mayor parte al hormigón y por otro lado el acero brinda una gran resistencia a esfuerzos de tensión. Esta no es la única ventaja del trabajo en conjunto de dichos materiales, pues es sabido que el hormigón brinda una excelente protección al acero contra ataques exógenos que podrían perjudicar su “durabilidad”, característica que ha venido ganando importancia en los últimos años, pues no es rentable contar con una estructura que satisfaga las necesidades de resistencia si no se garantiza una vida útil adecuada.[1]

En este trabajo se pretende estudiar el comportamiento del acero AISI 1018 embebido en hormigones ternarios durante sus primeras 24 horas de fraguado en muestras con y sin agregados puzolánicos con diferentes concentraciones para conocer el proceso de pasivación del acero y su comportamiento electroquímico. Con este objetivo se aplicó la técnica de ruido electroquímico en la medición de la corrosión en las barras de refuerzo. El momento del fraguado del hormigón es uno de los más importantes para lograr que el material tenga las características deseadas, es por esto que es necesario conocer su comportamiento electroquímico y su respuesta ante agregados puzolánicos para así mejorar su durabilidad. Los MCS pueden ser CV o puzolanas naturales como la CBCA debido a que poseen propiedades puzolánicas que generan una mejora en la microestructura del concreto y desarrollan un aumento en sus propiedades mecánicas, físicas y de durabilidad [2]. La presente investigación, tiene como objetivo demostrar que los MCS contribuyen a la disminución del fenómeno de corrosión debido a que la microestructura de los concretos ternarios promueven la formación de una película estable durante el proceso de hidratación. Para ello se realizó una evaluación de los sistemas acero-concreto fueron evaluados con la técnica de RE, y un análisis de la E_{corr} , I_L , R_n , i_{corr} , y V_{corr} en un periodo de evaluación de 24 h.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. *Diseño de mezclas de concreto ternarios*

Se sustituyeron en dos de las tres muestras preparadas de hormigón con concentraciones de un 10 y 30% de CBCA y CV respectivamente, (50% de CBCA y 50% de CV para cada concentración). El hormigón que se utilizó se obtuvo realizando la mezcla con cemento portland tipo I y agregados de caliza triturados. El tamaño máximo nominal del agregado grueso y fino es de 12 mm y 4.75 mm, respectivamente. El diseño de mezclas se ejecutó de acuerdo con las especificaciones del método ACI 211.1. La relación agua-cemento fue de 0.45 con la finalidad de obtener un concreto de uso estructural. Posteriormente, el concreto elaborado se caracterizó y evaluó de acuerdo con las especificaciones de la designación ASTM C94/C94M. Finalmente se elaboraron especímenes de hormigón de acuerdo con la norma ASTM C192/192M.

2.2. *Diseño de los sistemas acero-concreto ternarios.*

Los sistemas acero-hormigón que se fabricaron para las pruebas electroquímicas constaron de dos barras de acero 1018 corrugada de grado 42 de acuerdo con la nomenclatura de la ASTM A615/615M, los cuales fueron introducidos en el molde antes de la colada, haciendo función de electrodos de trabajo (ET). El diámetro y la longitud de las barras son de 9.5 mm y 120 mm respectivamente.

Los electrodos de trabajo se prepararon aplicando una pintura epóxica, como aislante, para delimitar el área de exposición a 14.9 cm² ubicada en la longitud media de la barra. Luego, se realizó el contacto eléctrico con un conductor de tipo THW calibre 12. Posteriormente, las barras se protegieron con tubos de policloruro de vinilo clorado (CPVC) de 12.5 mm diámetro para posteriormente rellenarlas con resina epóxica y encapsularlas. Se colocó una tapa desmontable para proteger el cable. Se obtuvieron 3 especímenes prismáticos con dimensiones de 150 x 70 x 150 mm, con ET introducidos a 100 mm de profundidad. El recubrimiento obtenido de las muestras fue de 30mm, de acuerdo con ACI 318. Estos se delimitaron con recubrimiento epóxico para controlar el área de exposición. En la Figura 1 se muestran dos barras de ET introducidas en el molde prismático antes de verter la mezcla de concreto ternario.



Figura 1: Dos electrodos de trabajo (ET) de acero AISI 1018 introducidos en el molde prismático antes de verter mezcla de concreto ternario. Nótese que se cumplen las características mencionadas.

2.3. Pruebas electroquímicas para la evaluación de los sistemas acero-concretoternarios

Se aplicó la técnica electroquímica de RE durante 24 horas que corresponde a una parte del período de fraguado de los sistemas aceros-hormigones ternarios. Para esta técnica, se utilizó un arreglo de tres electrodos, dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos (ET1, ET2) y un electrodo de referencia (ER-electrodo Ag/AgCl). El seguimiento del potencial y corriente se llevó a cabo durante 1200 segundos con un intervalo de muestreo de datos de 1 segundo (1 Hz). Los métodos estadísticos empleados para el análisis del dominio del tiempo fueron: resistencia al ruido electroquímico (Rn) e índice de localización (IL). El Rn se calculó a partir de los registros obtenidos de potencial y corriente, como la relación de la desviación estándar del potencial entre la desviación estándar de la corriente [3]. El IL fue determinado con la relación de la desviación estándar de la corriente entre la raíz cuadrada de la media de la corriente [4].

2172

Para realizar las pruebas se utilizó un potenciostato/galvanostato. De acuerdo con la ecuación de Stern y Geary, la velocidad de corrosión se calculó como un factor de conversión obtenido tras conocer el valor de i_{corr} . Para determinar la i_{corr} , se asume un valor de $B=26000 \mu V$, el cual corresponde a un valor de 120 mV/década de las pendientes anódica y catódica de Tafel. Este valor ha sido encontrado razonable. La velocidad de corrosión se expresó en mm/año.

Para calcular la velocidad de corrosión de las muestras se aplicó la 2da ley de Faraday teniendo en cuenta la densidad del hierro al aplicar la ecuación en cada caso. Se obtuvo la expresión, $V_{\text{corr}}=0.0166 \times i_{\text{corr}}$, para obtener V_{corr} en unidades de penetración (mm/año)

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potenciales de corrosión, E_{corr} .

En la Figura 2, se presentan los resultados de E_{corr} de los sistemas acero-hormigón ternario en un periodo de evaluación de 24 horas. Se observó que el E_{corr} en las primeras horas evolucionó a valores más electronegativos, asociados a las reacciones de óxido-reducción. Posteriormente, presentaron un punto de inflexión con tendencia a potenciales más electropositivos, donde se identificó que el sistema AC-REF en 16 h y los sistemas AC-10 y AC-30, en un tiempo de 19 h, respectivamente.

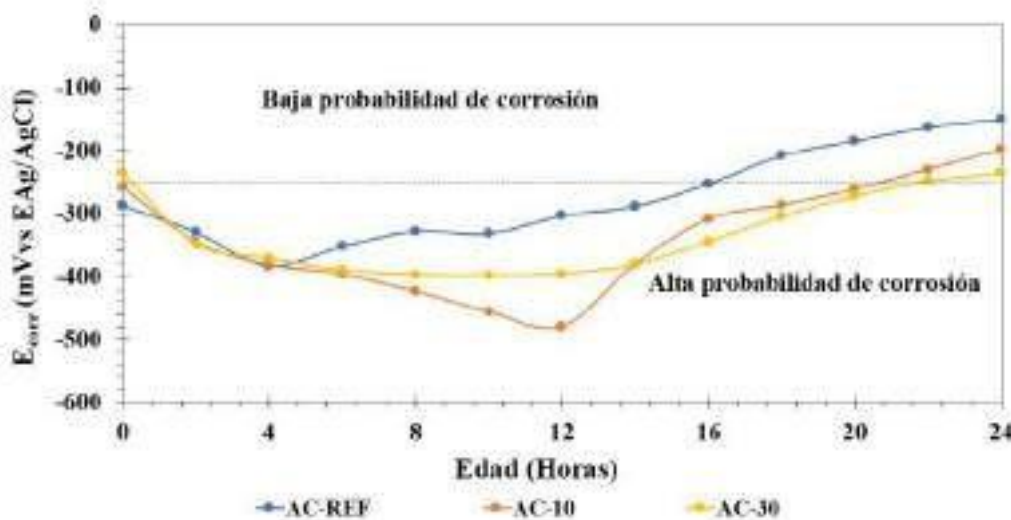


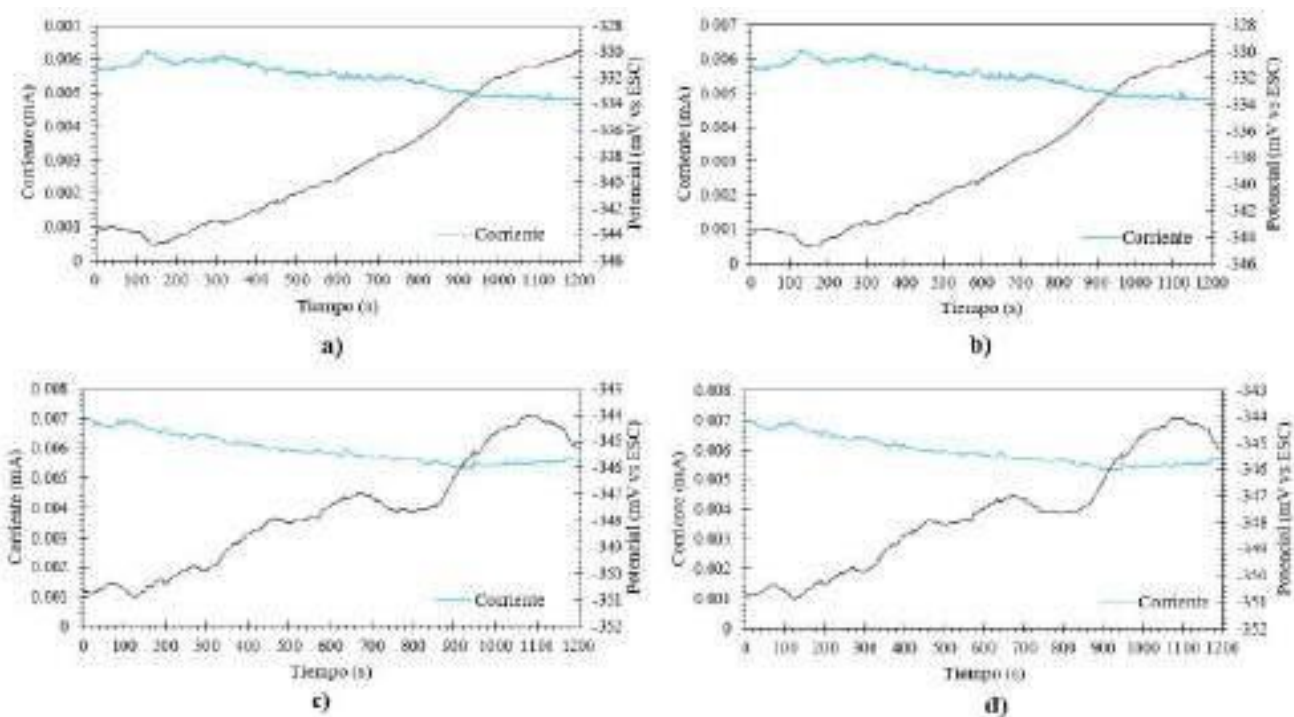
Figura 2. Comportamiento del E_{corr} durante 24 horas de fraguado de las muestras.

Los sistemas hormigón- acero que poseen un potencial en el rango de + 150 a - 250 mV frente a un electrodo de Ag/AgCl, se considera que los sistemas están en estado pasivo, por consiguiente, hay una baja probabilidad de corrosión [5]. Por otra parte, durante el proceso de hidratación (curado), se induce la formación de una capa pasiva protectora en la superficie del acero, provocada por la presencia de especies alcalinas, como son KOH, NaOH y Ca(OH)₂. [6]

Como se muestra en la figura anterior el AC-REF se pasiva 3 horas antes que las que tienen agregados puzolánicos. Al sustituirse un 10 y un 30% de hormigón por MCS, se reducen las concentraciones de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ en los sistemas, por lo que se tiene una menor concentración de las sustancias causantes de la pasivación del acero durante el fraguado.

3.2. Series de tiempo.

En la Figura 3 se muestran gráficos de los análisis transitorios de las muestras analizadas para los intervalos de 2 y 24 horas de iniciado el barrido. Los análisis a), c) y e), refieren el comportamiento de las especies AC-REF, AC-10 y AC-30 respectivamente a las 2 horas de iniciado el estudio. De igual manera las b), d) y f) corresponden a AC-REF, AC-10 y AC-30 respectivamente a las 24 horas



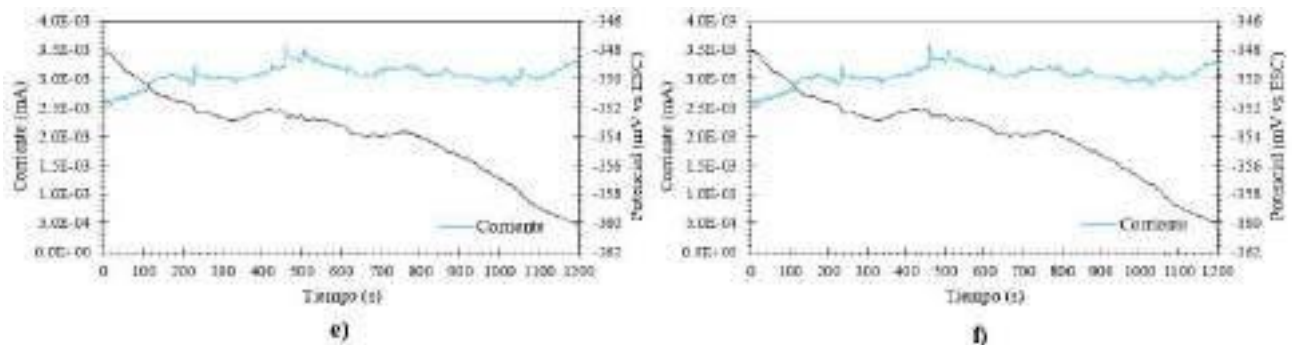


Figura 3. Series de tiempo de voltaje y corriente para refuerzo de acero 1018 en hormigón después de un ciclo de 24 horas con intervalos de 1200 segundos. Análisis. Las especies a), c) y e) pertenecen a las especies AC-REF, AC-10 Y AC-30 respectivamente a las dos horas del análisis. Las especies b), d) y f) pertenecen a las muestras AC-REF, AC-10 Y AC-30 a las 24 horas.

Si se comparan los resultados arrojados por los gráficos de corriente para cada muestra en la hora 2 y 24 se nota una leve disminución inferior a 0.001 mA/cm^2 . Para AC-REF existe una variación de $4.72 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$; AC-10, $4.0 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$ y AC-30, $1.25 \times 10^{-3} \text{ mA/cm}^2$. De igual manera se aprecia la disminución de la densidad de corriente de cada especie en sus intervalos de 2 a 24 horas. Esto significa que en el transcurso del tiempo los aceros se están pasivando.

Cuando se produce la rotura de una capa protectora como consecuencia de un proceso de corrosión por picaduras, en la señal de voltaje, se observan transitorios con forma característica; donde la caída de potencial está asociada a la reacción anódica, mientras que la recuperación se debe a una catódica que restablece el equilibrio eléctrico del sistema. En otros casos, los transitorios observados son de forma inversa a los mencionados anteriormente, es decir, se produce una lenta caída del potencial seguida de una rápida recuperación. Este tipo de transitorios se asocian a una lenta activación de una capa parcialmente protectora seguida de una rápida repasivación.[7].

Realizando un análisis visual de los registros de ruido electroquímico generado por las especies presentadas en los mismos rangos de tiempo y aplicando electrodos idénticos, se puede decir que experimentan un proceso de corrosión uniforme o de un estado pasivo. El cual se caracteriza por mostrar pocos eventos individuales, es decir, es difícil encontrar transitorios. No obstante, se presentan transitorios de menor amplitud y con tiempos de relajación muy cortos.

La corriente en los análisis no presenta unas variaciones considerables ya que son valores inferiores a $0.01 \mu\text{A}$ y presentan tendencias estables. Se aprecia como mejor comportamiento el caso del sistema AC-10, como se muestra en los valores anteriormente mostrados.

3.3. Índice de localización (IL)

Según W. Sánchez-Ortiz et al [8], la clasificación del índice de localización se divide en 3 grupos en base al carácter localizado, es decir, corrosión generalizada, mixta o localizada. Esta clasificación se muestra en la tabla II.

Tabla II. Correlación entre el índice de localización y el tipo de corrosión.

Tipo de corrosión	IL
Localizada	1 - 0.1
Mixta	0.1 - 0.01
Generalizada	0.01 - 0.001

Se obtuvieron los resultados mostrados en la Figura 4 con el objetivo de conocer el carácter localizado del proceso de corrosión de los sistemas en estudio.

El índice localizado se encuentra en las zonas de corrosión mixta durante la mayor parte del tiempo de estudio. Los aceros presentan valores correspondientes a este tipo de corrosión. Se debe destacar el comportamiento de AC-REF, el cual estuvo aproximadamente 10 horas en la zona de corrosión localizada mientras que la especie AC-10 mostró el comportamiento más estable ubicándose durante todo el barrido en la zona de corrosión mixta. En este caso se puede decir que los hormigones ternarios mostraron una corrosión general y localizada. Esto se debe a

la disolución del acero formando productos de corrosión sobre la superficie seguido de formaciones de películas pasivantes.

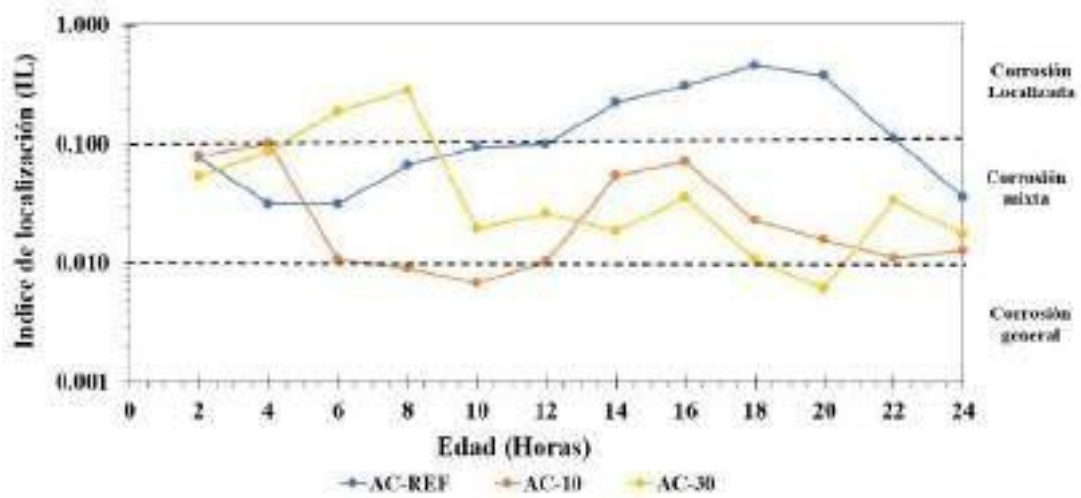


Figura 4. Índice de localización en función del tiempo de exposición para los aceros AISI 1018.

3.4. Densidad de corriente de corrosión (I_{corr}).

En la Ilustración 5 se muestra el gráfico de i_{corr} para los sistemas en intervalos de 2 horas.

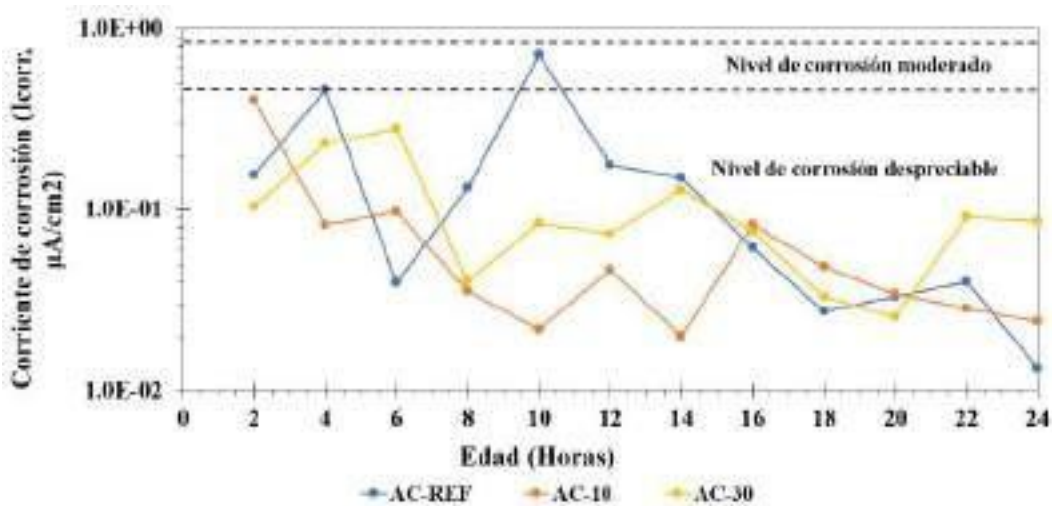


Figura 6. I_{corr} en función del tiempo de exposición de los aceros AISI 1018.

Los sistemas se encontraron dentro de las zonas de nivel de corrosión moderada y despreciable, ya que presentaron valores de densidad de corrosión en un rango de 0.019 a 0.7 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El acero del espécimen de referencia presentó picos de corriente más elevados por lo que presenta menos estabilidad que las muestras ternarias. El promedio de corriente de los especímenes fue de 0.17, 0.08 y 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ para la AC-REF, AC-10 Y AC-30 respectivamente, lo cual demostró que los sistemas hormigón acero ternarios tuvieron una densidad de corriente más baja durante las 24 horas. Destaca la muestra AC-10 por tener una diferencia promedio con respecto al de referencia de 0.09 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. El sistema AC-30 disminuyó en un 38% respecto al promedio del AC-REF, mientras que el AC-10 fue en un 45%. Esta diferencia se atribuye a la adición de las puzolanas que tienen un efecto benéfico en el concreto al modificar los poros disminuyendo la permeabilidad de estos, y por ende la corrosión de los aceros [9].

3.5. Velocidad de Corrosión (V_{corr}).

La Figura 7 muestra el gráfico de velocidad de corrosión para los sistemas.

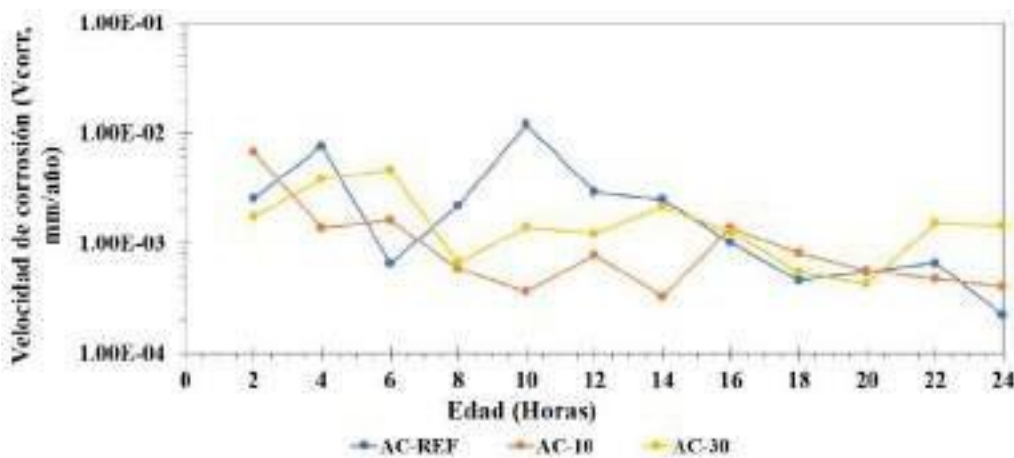


Figura 7. V_{corr} obtenida por R_n , en función del tiempo de exposición de los aceros AISI 1018.

Los valores de V_{corr} se presentan en un rango de 0.012 a 3.298E^{-04} mm/año. Los promedios de velocidad obtenidos para los sistemas AC-REF, AC-10 y AC-30 fueron de 2.76E^{-03} , 1.28E^{-03} y 1.73E^{-03} mm/año respectivamente. Con esos resultados se resalta la velocidad

promedio del sistema AC-10 teniendo una diferencia de $1.48E^{-03}$ menos con respecto al de referencia. La media de las velocidades de las muestras indicó que disminuyeron con respecto a la de referencia en un 55 y 38% para la AC-10 y AC-30 respectivamente.

La reactividad puzolánica inicia en el momento que las moléculas de SiO_2 absorben el cristal de CH.[10]. La primera reacción de hidratación en la primera producción de CSH es la siguiente [11]:



En la fase acuosa del cemento, los compuestos termodinámicamente estables del hierro son óxidos e oxihidróxidos de hierro. Cuando el acero al carbono es embebido al concreto se forma espontáneamente una capa protectora fina de óxidos, esto atribuido a que en el proceso de hidratación del cemento se genera una solución de poro altamente alcalina ($pH=12.5$), debido a la presencia de hidróxido de sodio, de potasio y en reserva el hidróxido de calcio. La generación de esta película pasiva promueve un desplazamiento de E_{corr} a valores mas nobles.

El proceso de corrosión de los sistemas acero-concreto ternario fueron controlados por la difusión del oxígeno a través de la microestructura del concreto y de la interfaz acero-concreto, y así mismo, por la capa pasiva [12]

Realizando un análisis de los resultados experimentales y de las bases bibliográficas antes expuestas es posible asegurar q este comportamiento se atribuye a el efecto que tienen las adiciones puzolánicas al densificar el concreto y por lo tanto disminuir su permeabilidad.

Es importante mencionar que los resultados obtenidos con la técnica de ruido electroquímico presentaron buena correlación con los resultados obtenidos en investigaciones anteriores reportadas por Franco Lujan et al., (2019).

4. CONCLUSIONES

La presente investigación muestra el mejoramiento en el comportamiento electroquímico de los hormigones al sustituirse cemento Portland por MCS a concentraciones variables aplicando la Técnica de RE. Lo antes mencionado se evidencia con el aumento de la R_n a causa de la formación de películas pasivas. A su vez a las características de la solución de poros y a su estructura. Estando en presencia de sistemas que dependen del mecanismo de difusión y al lograr una disminución en las concentraciones de oxígeno en el sistema se evidencia también una caída de la i_{corr} . Los sistemas AC-10 y AC-30 desarrollaron un estado de pasividad estable con respecto al AC-REF. Es importante añadir que la menor V_{corr} fue la de la especie AC-10 disminuyendo en un 55% su cinética con respecto al AC-REF.

5. REFERENCIAS

- [1] D. A. Koleva, *PhD Thesis Delft University of Technology*, (2007).
- [2] G. C. Cordeiro, L. M. Tavares, & R. D. Toledo Filho, R. D., *Improved pozzolanic activity of sugar cane bagasse ash by selective grinding and classification. Cement and Concrete*, (2016)
- [3] R. Galván-Martínez, A. Carmona, M. Baltazar, A. Contreras, R. Orozco-Cruz, *Afinidad*, 76 (585), (2019)
- [4] R. Cottis, & S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, p. 35, , Syrett B.C Series Editor, Houston. USA, (1999)
- [5] American Society for Testing and Materials.: "*Standard Test Method for Half-Cell Potentials of Uncoated Reinforcing Steel in Concrete*". ASTM C-876-87, (1987).
- [6] C. Andrade, P. Merino, Nóvoa, XRR, Pérez, MCC, & L. Soler, *Pasivación del acero de refuerzo en el hormigón*, p192, Foro de ciencia de materiales (1995).
- [7] R. Cottis, & S. Turgoose, *Electrochemical Impedance and Noise*, p. 265, Syrett B.C Series Editor, Houston. USA, (1999)
- [8] W. Sanchez-Ortiz, H. Puebla, M. Palomar-Pardavé, H. Herrera-Hernández, M. Romero-Romo, J. Uruchurtu Chavarín. *Memorias en extenso del XXV Congreso De La Sociedad Mexicana de Electroquímica*, p.319, Zacatecas, Mex, (2010).
- [9] J. M. Paris, J. G. Roessler, C.C. Ferraro, H.D. Deford, & T.G. Townsend, *In Journal of Cleaner Production* , 121, (1), (2016)
- [10] Zhao, et al, *Electrochimica Acta*, **52**, 12, (2007).
- [11] B. Elsener, & A. Rossi, *In Encyclopedia of Interfacial Chemistry*. Elsevier. (2018)
- [12] A. M. Oliveira, & O. Cascudo, *Construction and Building Materials*, **192**, 467, (2018).

FORMACIÓN DE NANOTUBOS DE ÓXIDO DE TITANIO MEDIANTE OXIDACIÓN ANÓDICA Y SU RELACIÓN ENTRE DIÁMETRO Y TIEMPO

I. P. Torres Avila^{1*}, E. Hernández Sánchez², P. A. Ruíz Trabolsi², A. Chino Ulloa²

¹ Centro Universitario UAEM Valle de México, Blvd. Universitario s/n Predio San Javier,
Atizapán De Zaragoza, C.P. 54500, Estado de México, México.

² Instituto Politécnico Nacional, UPIBI, Avenida Acueducto s/n, Barrio La Laguna Ticomán,
Zacatenco, C.P. 07340, Ciudad de México, México.

E-mail: itzelpam_9318@hotmail.com

RESUMEN

En este trabajo se obtuvo la formación de nanotubos de óxido de titanio cristalinos sobre la superficie de la aleación Ti-6Al-4V. La formación de estos nanotubos fue realizada mediante la técnica llamada oxidación anódica. El anodizado se llevó a cabo por tiempos de 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min todos a 60 V con el objetivo de evaluar el efecto del tiempo de tratamiento sobre las características de los nanotubos. Una mezcla de etilenglicol (EG), agua y fluoruro de amonio (NH₄F) fue usada como electrolito. La microscopía electrónica de barrido (MEB) se utilizó para determinar la morfología de los nanotubos. Los resultados por MEB muestran que se obtiene una matriz definida de nanotubos de óxido de titanio con un diámetro promedio de 53 ± 6 nm a un tiempo de 60 min.

2181

Palabras Clave: anodizado, nanotubos, titanio, diámetro.

1. INTRODUCCIÓN

El titanio y sus aleaciones tienen una gran importancia en aplicaciones biomédicas por su buena biocompatibilidad, resistencia específica, bajo módulo de elasticidad y resistencia a la corrosión al generar una capa delgada de óxido protectora. Sin embargo, esta capa lisa protectora puede ser su gran ventaja cuando es utilizado como implante al limitar la adhesión celular. Por lo tanto este trabajo se concentra en la modificación superficial de este metal, mediante la técnica llamada oxidación anódica.

Dicha técnica nos permite la formación de micro- nano estructuras tubulares obteniendo así una capa porosa de óxido de titanio [1,2]. La morfología, composición y espesor de las capas de óxido pueden modificarse en función de los parámetros del proceso de anodizado tales como el electrolito utilizado (orgánico o acuoso) y su composición, el pH, el tiempo de tratamiento y el voltaje aplicado. Dependiendo de estas condiciones de crecimiento se pueden obtener dos tipos de capas, la primera es una capa compacta mejor conocida como capa barrera formada de óxido de titanio libre de poros y la segunda es una capa dúplex donde se forma una capa porosa o tubular en la parte externa de la película, dependiendo de si se han formado o no espacios inter- tubulares entre los poros [3].

2182

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de muestras

Se utilizaron muestras cilíndricas de la aleación Ti-6Al-4V, con un diámetro de 19 mm y un espesor de 4 mm. Las muestras fueron preparadas mediante un proceso de acabado superficial conocido como metalografía. La preparación metalográfica es un proceso de remoción de material utilizando una secuencia de papel abrasivo desde grado 80 y hasta 1000.

Finalmente se realiza un pulido mecánico utilizando óxido de aluminio (alúmina) y un paño micro-cloth para alcanzar un acabado espejo con rugosidades del orden $0.02 \mu\text{m}$. Previo al proceso de oxidación anódica los especímenes se sometieron a una limpieza ultrasónica por 5 min en etanol y agua destilada para eliminar las impurezas adquiridas después de la preparación metalográfica.

2.2. Oxidación anódica

La anodización se llevo a cabo en una celda electroquímica donde el cátodo era el electrodo de grafito y el ánodo los seis especímenes de Ti-6Al-4V a los siguientes tiempos 10, 20, 30, 40, 50 y 60 min aplicando 60 V con la finalidad de obtener una información más detallada de la influencia del tiempo de tratamiento sobre el crecimiento de la película de los nanotubos. El electrolito utilizado esta basado en EG con 1% peso de agua con 0.5% en peso de NH_4F .

2.3. Caracterización

Después del tratamiento electroquímico sobre las superficies de la aleación utilizada, se realizó la caracterización morfológica mediante microscopio electrónico de barrido (MEB) (JSM-6360LV, JEOL) para evidenciar la presencia de la matriz de nanotubos de óxido de titanio. Se procedió a medir el diámetro de los nanotubos detectados a partir de cada micrografía mediante el procesamiento de imagen con la ayuda del programa Image Pro Plus V.6

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En el primer espécimen mostrado en la Figura 1 se sometió a un tratamiento electroquímico de corta duración (10 min); sin embargo, se obtuvo una superficie porosa con poca definición de la pared de los nanotubos y sin espacios inter-tubulares con un diámetro promedio de 95 ± 12 nm, en esta superficie se logra apreciar los residuos de óxido debido al desprendimiento de material.

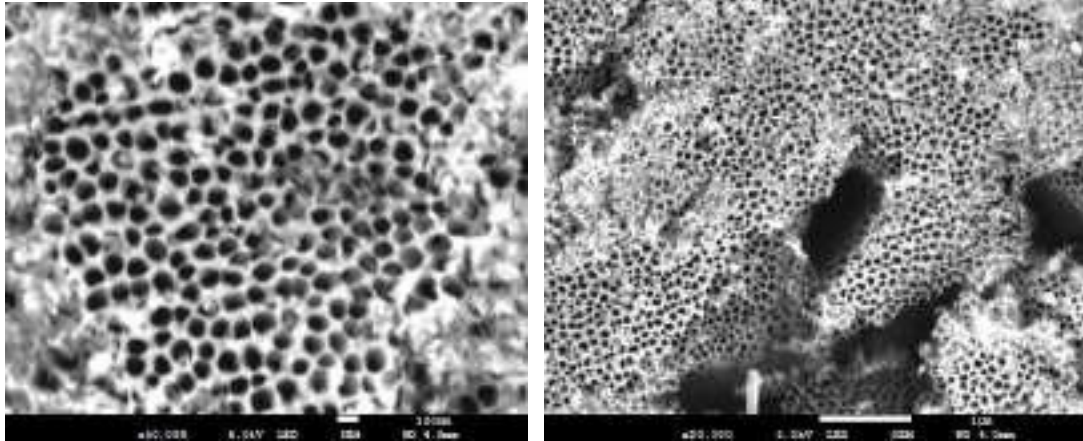


Figura 1. Pieza de Ti-6Al-4V modificada mediante oxidación anódica en EG 1% peso agua y 0.5% peso de NH_4F a 60 V durante 10 min.

Por otro lado, en el espécimen modificado a 60 min Figura 2 se obtuvo una superficie con mayor uniformidad como un panal de abejas ya que se puede observar con claridad los poros de los nanotubos formados. A partir de la Figura 2b se pudo medir el diámetro de los nanotubos obteniendo promedio de 53 ± 6 nm; además se pueden observar el desprendimiento de nanotubos en la Figura 2c los cuales alcanzaron hasta una longitud de 1.30 μm .

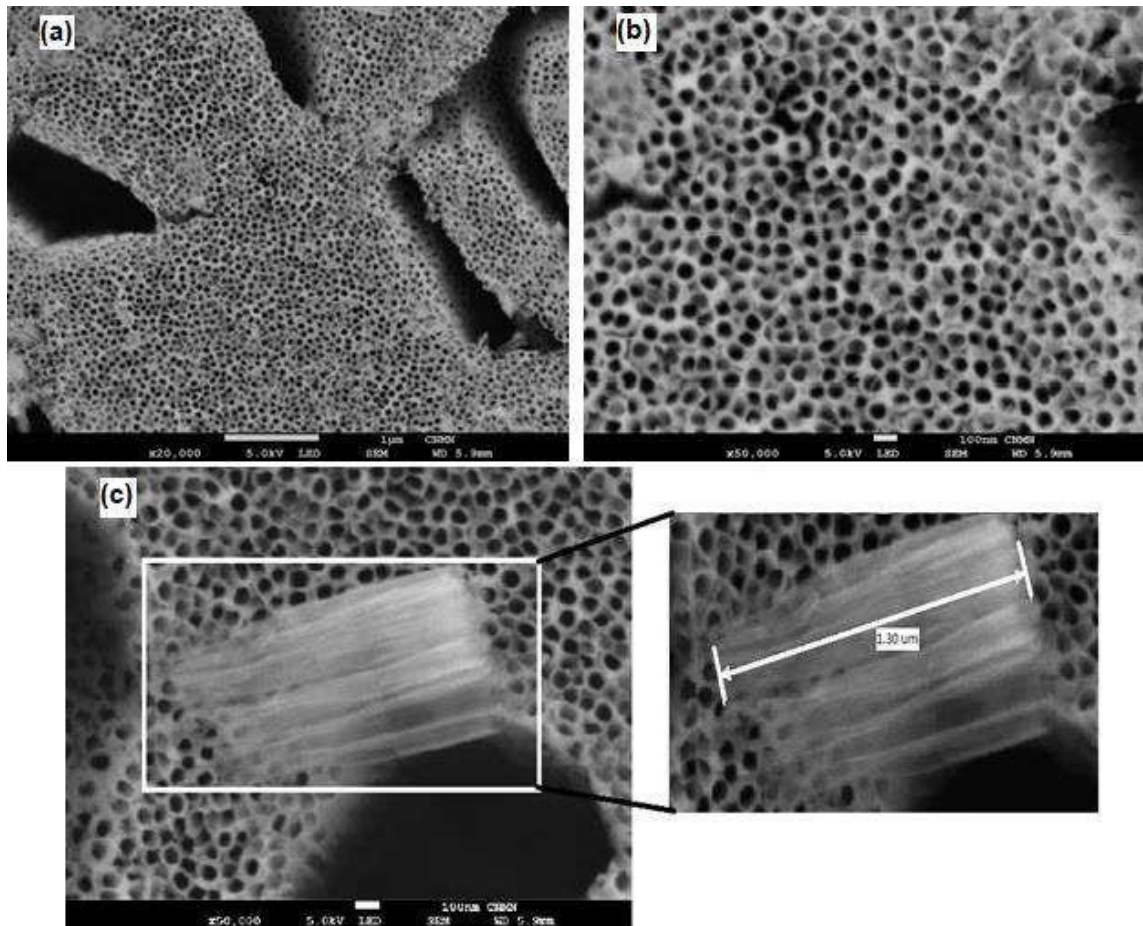


Figura 2. Pieza de Ti-6Al-4V modificada mediante oxidación anódica en EG 1% peso agua y 0.5% peso de NH_4F a 60 V durante 60 min.

Conforme aumenta el tiempo de anodizado se puede observar el desprendimiento de nanotubos de forma arbitraria dejando expuestos a los que se van formando por debajo. En resumen los diámetros obtenidos a diferentes tiempos de oxidación que se observa en la Figura 3, se muestra una clara tendencia en la que disminuye sus dimensiones en relación al aumento del tiempo. El diámetro de los nanotubos depende de la aplicación del potencial, de la concentración de F⁻ del contenido de agua y la base del electrolito [4].

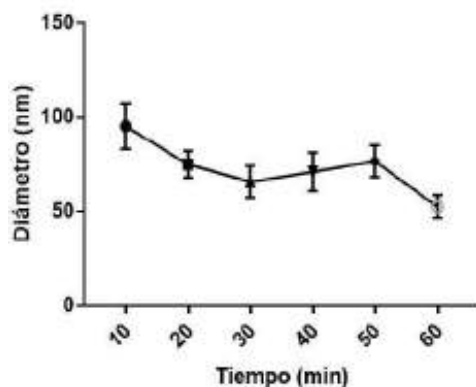


Figura 3. Tendencia de la dimensión de los diámetros en relación con el tiempo de oxidación anódica

4. CONCLUSIONES

En este trabajo el efecto del tiempo es visible sobre la formación de la matriz de nanotubos así como las dimensiones de los mismos. Dadas las condiciones experimentales donde la oxidación anódica se produce en un electrolito base etilenglicol el cual contribuye a una mayor población de estas nanoestructuras a diferencia de un electrolito de base acuosa las cuales se han reportado en otros trabajos como una oxidación agresiva. Así, mismo se comprueba que se obtiene una superficie más limpia al aumentar el tiempo de anodizado [5].

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT y BEIFI-IPN por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 20200748, así mismo con Centro de Nanociencias y Micro y Nanotecnologías.

6. REFERENCIAS

- [1] Z.Lin, J. Wang, *J Physc Chem C*, **113**, 4026, (2009).
- [2] D. Buser, D.L. Cochran, H.P. Hirt, L.P. Nolte, T. Nydegger, T. Oxland, R.K. Schenk, D. Snetivy, *J Biomed Mater Res*, **45**, 75, (1999).
- [3] A. Ghicov, J.M. Macak, P.Schmuki, H. Tsuchiya, *Electrochem Comm*, **7**, 505, (2005).
- [4] J.M. Macak, P. Schmuki, *Electrochimica Acta*, **52**, 1258, (2006)
- [5] L.F.P. Dick, J.M. Macak, P. Schmuki, L.V. Taveira, H, Tsuchiya, *J Electrochem Soc*, **152**, 405, (2005).

EFICIENCIA ANTICORROSIVA DEL ACERO AISI 316 EMBEBIDO EN CONCRETOS ECO-AMIGABLES SISTEMA CPC-CBCA-HS EXPUESTOSA SULFATO DE MAGNESIO

C. Gaona-Tiburcio¹, A.N. Paredes-Hernández², M.A. Baltazar-Zamora^{2*}, B.P. Baltazar-García³, D.F. Baltazar-Zamora⁴, L. Landa-Ruiz², C. Méndez², R. Solorzano⁵, F.H. Estupiñan López¹, F. Almeraya-Calderón^{1*}

¹Universidad Autónoma de Nuevo León. FIME – CIIIA. Av. Universidad S/N. Ciudad Universitaria. San Nicolás de los Garza, Nuevo León, México

²Facultad de Ingeniería Civil - Xalapa, Universidad Veracruzana,

Circ. G. Aguirre Beltrán S/N, Lomas del Estadio, Xalapa, Veracruz, México, CP 91000

³Facultad de Ciencias Químicas, Ingeniería Ambiental-Xalapa, Universidad Veracruzana.

⁴CITRO, Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz, México

⁵FIME-Xalapa, Universidad Veracruzana. Xalapa, Veracruz, México

E-mail: mbaltazar@uv.mx

RESUMEN

En la presente investigación se evaluó la eficiencia anticorrosiva del acero inoxidable AISI 316 como refuerzo en Concretos Eco-amigables (CEA) elaborados a base del sistema CPC- CBCA- HS como materiales cementantes en porcentajes de 90-5-5, 80-10-10 y 70-15-15 respectivamente, expuestos a una solución al 3.5% de MgSO₄, simulando cimentaciones de Obras Civiles contruidas en suelos contaminados con sulfatos. El diseño de las mezclas de concretos fue acorde al método del ACI 211.1. Se evaluó el comportamiento de la corrosion empleando las tecnicas de potencial de corrosión E_{corr} y la velocidad la corrosión I_{corr} del acero inoxidable AISI 316 en Concreto Convencional (CC) y en los CEA durante un periodo de 180 días de exposición al medio agresivo. Los valores de E_{corr} indican en el acero AISI 316 un 10% de riesgo de corrosión e incertidumbre, de acuerdo a la norma ASTM C-876-15, en todas mezclas, pero la I_{corr} presenta los valores mas bajos en los especimenes de CEA.

2187

Palabras Clave: Corrosión, AISI 316, Concretos Eco-amigables, Sulfatos

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es un fenómeno que deteriora de forma destructiva a las estructuras de concreto reforzado, siendo uno de los principales factores causantes de la disminución o acortamiento de la vida útil, durabilidad y funcionamiento de las mismas [1]. Este problema obedece a la exposición de las estructuras en ambientes en donde se encuentren los iones agresivos o despasivantes como los son los sulfatos y los cloruros [2].

Cuando los sulfatos se encuentran en diferentes niveles de concentración en la naturaleza, se consideran prácticamente inofensivos, pero a medida que incrementan su nivel de concentración, su presencia se vuelve una condición de riesgo para las estructuras de concreto ya que puede producir cambios volumétricos en los elementos, de tal forma que ocurra un deterioro prematuro del concreto. Cabe mencionar que la condición más desfavorable cuando existen sulfatos es cuando éstos se encuentran solubles en agua. El ión sulfato (SO_4^{2-}) puede estar presente en las aguas residuales industriales en forma de solución diluida de ácido sulfúrico; en las aguas del subsuelo [3].

En general, la prevención de la corrosión del acero de refuerzo empieza desde la fase de diseño y producción del concreto, selección de materiales, preparación, compactación y curado. Para producir un concreto de calidad se deben seguir las normas estipuladas para su durabilidad frente a ambientes agresivos. Adicionalmente, existen otros tipos de prevención, entre los cuales está el uso de adiciones puzolánicas que actúan como reductores de permeabilidad [4], como loes la Ceniza De Bagazo De Caña De Azúcar (CBCA) y el Humo de Sílice (HS).

El objetivo de la presente investigación fue analizar el la eficiencia anticorrosiva del acero de refuerzo AISI 316 en comparación al acero AISI 1018 al estar embebidos en Concreto Eco-amigables (CEA) elaborados a base elaborados a base del sistema CPC-CBCA-HS como materiales cementantes en porcentajes de 90-5-5, 80-10-10 y 70-15-15 respectivamente, contribuyendo en el uso de desechos agroindustriales e industriales, y en la disminución de cemento lo que impactará en la disminución de emisión de CO_2 por la industria cementera, la cual es responsable del 6 a 8% de las emisiones de CO_2 a nivel mundial. Con los resultados obtenidos de potenciales de corrosión E_{corr} y velocidad de corrosión, I_{corr} , de los aceros del presente estudio, se podrá identificar la mezcla de concreto CEA que brinde una mayor protección o mayor durabilidad contra la corrosión por la presencia en el medio de sulfato de magnesio.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1. Dosificación y Proporcionamiento de la Mezcla de Concreto

En el diseño de una mezcla de concreto intervienen un gran número de variables que determinan su comportamiento en servicio, desde su concepción, pasando por su mezclado, fraguado y endurecimiento, hasta su madurez, dichas variables son, entre otras, el costo, la resistencia, la trabajabilidad, la durabilidad y la apariencia. El diseño consiste en optimizar estas variables según unos materiales previamente seleccionados o escogiendo los que mejor se ajusten a cada caso específico [5].

El método utilizado para el diseño de las mezclas de los concretos CEA fue el del ACI 211.1 [6], el cual tiene como basa la caracterización física de los agregados finos y gruesos que se utilizarán en la elaboración de las mezclas de concreto hidráulico, debido a que de acuerdo a los valores obtenidos se puede realizar la dosificación de los materiales de acuerdo a la calidad del concreto requerido. Los ensayos para determinar las propiedades físicas de los agregados se realizaron bajo la normas de la ONNCCE, y los resultados se muestran en la tabla I.

2189

Tabla I. Resumen de resultados de la caracterización de los agregados.

Propiedades físicas	Agregado fino	Agregado grueso
Masa volumétrica suelta (kg/m ³)	1492	1332
Masa volumétrica varillada (kg/m ³)	1695	1433
Absorción (A) %	1.80	1.70
Densidad relativa (Dr SSS)	2.20	2.60
Módulo de finura	2.94	-
TMN	-	3/4"

En la presente investigación se tomaron en cuenta los siguientes parámetros para la dosificación de las mezclas de los concretos CEA:

- Resistencia mecánica $f'c = 250 \text{ kg/cm}^2$
- Revenimiento de 10 cm

- TMN de 19 mm
- Concreto sin aire incluido
- Relación agua/cemento (a/c) = 0.65
- Cemento Portland Compuesto 30R (CPC 30R)

De acuerdo a los parámetros anteriores y a las propiedades físicas de los agregados (tabla I), se obtuvo la dosificación de las mezclas de los concretos ternarios sustentables, misma que se muestra en la tabla II.

Tabla II. Proporcionamiento de las mezclas de concreto para 1 m³.

Mezcla	Cemento (Kg)	CBCA (Kg)	Humo de Sílice (Kg)	Agua (Kg)	Agregado Fino (Kg)	Agregado Grueso (Kg)
CC	315	-	-	205	746	881
CEA10	283.50	15.75	15.75	205	746	881
CEA20	252	31.50	31.50	205	746	881
CEA30	220.50	47.25	47.25	205	746	881

2.2. Caracterización del Concreto Fresco y Endurecido

2190

De acuerdo a los ensayos de la normativa ONNCCE y ASTM [7-10], se determinaron las características del los concreto CC y CEA en estado fresco y en estado endurecido, las pruebas y los resultados de ellas se presentan en la Tabla III.

Tabla III. Propiedades físicas y mecánica de los concretos empleados.

Mezcla	Temperatura (°C)	Revenimiento (cm)	Masa volumetrica (kg/m³)	Resistencia a la compresion (28 dias) (kg/cm²)
CC	24	7	2345.83	318
CEA10	23.5	6	2307.29	292
CEA20	23.5	5.5	2301.24	306
CEA30	22.5	5	2276.04	246

2.3. Especificaciones de los Especímenes de Prueba

2.3.1. Características del Acero de Refuerzo



Figura 1. Acero Inoxidable AISI 316 y Acero AISI 1018 de 3/8" de diámetro

Los aceros de refuerzo utilizados en esta investigación de acuerdo a American Iron and Steel Institute (AISI) fueron el AISI 1018 y acero inoxidable AISI 316. Las barras de acero fueron cortadas de 15 cm de longitud. Se realizó la limpieza correspondiente a cada una de las barras hasta obtener una superficie limpia de cualquier impureza. Se delimitaron las zonas donde se colocaría una pintura primaria y una capa de pintura anticorrosiva. Estas áreas fueron, de la parte inferior de la barra se pintaron 4 centímetros, después se dejaron descubiertos una longitud de 5 centímetros donde esta área será la que entrara en contacto con la matriz de concreto hidráulico, después se pintaron 4 centímetros siguientes y al final se dejaron 2 centímetros descubiertos para la conexión del arreglo experimental. Así mismo se utilizaron dos barras de acero inoxidable 316 de 1/8 de pulgada utilizadas como electrodos auxiliares con una dimensión de 15 centímetros de longitud, este arreglo lo han utilizado la comunidad científica en el estudio de la corrosión de concreto reforzado [11]. En la Figura 1 se pueden observar las barras de acero y las características mencionadas de área de exposición para evaluar el comportamiento de la corrosión.

2.3.2. Nomenclatura de los Concretos Convencionales (CC) y Concretos Eco-amigables (CEA) para la evaluación de la corrosión del acero de refuerzo

Para realizar un manejo adecuado de los resultados de la presente investigación, se asignó una nomenclatura a las cuatro mezclas elaboradas de acuerdo a sus características la cual se resume en la tabla IV.

Tabla IV. Nomenclatura de las mezclas de estudio.

Nomenclatura	Características de la mezcla
CC	Concreto Convencional – 100% CPC 30R -
CEA10	Concreto Eco-amigable a base del sistema 90% de CPC 30R, 5%CBCA y 5%HS
CEA20	Concreto Eco-amigable a base del sistema 80% de CPC 30R, 10%CBCA y 10%HS
CEA30	Concreto Eco-amigable a base del sistema 70% de CPC 30R, 15%CBCA y 15%HS

La nomenclatura utilizada para el monitoreo de potencial de corrosión E_{corr} y velocidad de corrosión I_{corr} del acero AISI 316 y AISI 1018 en los CC y CEA, expuestos en agua (Medio Control) y en Solución al 3.5% de $MgSO_4$ (Medio agresivo) se muestra en la tabla V.

Table V. Nomenclatura para la evaluación de la corrosión en los medios de exposición

Medio Control-Agua		Solution al 3.5 % de $MgSO_4$	
AISI 1018	AISI 316	AISI 1018	AISI 316
CC-MC-1018	CC-MC-316	CC-SM-1018	CC-SM-316
CEA10-MC-1018	CEA10-MC-316	CEA10-SM-1018	CEA10-SM-316
CEA20-MC-1018	CEA20-MC-316	CEA20-SM-1018	CEA20-SM-316
CEA30-MC-1018	CEA30-MC-316	CEA30-SM-1018	CEA30-SM-316

2192

- CC, CEA10, CEA20, CEA30, indican la mezcla de concreto de acuerdo a la tabla IV
- MC - Medio Control (Agua)
- SM - Medio Agresivo (Solución al 3.5% de $MgSO_4$)
- 1018, 316 el tipo de acero AISI 1018 y AISI 316 respectivamente.

2.3.3. Exposición de los especímenes a Medio Agresivo

Con el objetivo de evaluar el comportamiento electroquímico de los concretos ternarios, los especímenes fueron expuestos durante un lapso de tiempo de 180 días a dos diferentes medios, uno como medio de control, para este caso agua y el medio agresivo, una solución al 3.5% de Sulfato de Magnesio ($MgSO_4$), simulando un medio agresivo en donde se desplantan estructuras de concreto reforzado como suelos

donde se hayan utilizado agroquímicos, suelos contaminados con aguas residuales, obras como plantas de tratamiento de aguas residuales, así como ambientes industriales etc.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Potencial de corrosión (E_{corr})

En la Tabla VI se muestran los rangos de valores de E_{corr} indicados en la norma ASTM C876-15 [12], para interpretar y evaluar los resultados obtenidos del monitoreo del Potencial de Corrosión del acero de refuerzo de estructuras de concreto reforzado, por lo que los resultados obtenidos en los especímenes de estudios serán interpretados acorde a esta norma, añadiendo un rango más, el de corrosión severa, de acuerdo a la literatura [13].

Tabla V. Potencial de corrosión en concreto reforzado.

Potenciales de corrosión mV vs Cu/CuSO₄	
< -500	Corrosión Severa
< -350	90% de probabilidad de corrosión
-350 a -200	Incertidumbre
> -200	10% de probabilidad de corrosión

En la figura 2 se puede observar el comportamiento de los potenciales de corrosión E_{corr} de todos los especímenes de estudio cuando fueron expuestos al medio control (agua), tanto los reforzados con acero AISI 1018, CC-MC-1018, CEA10-MC-1018, CEA20-MC-1018 y CEA30-MC-1018, así como los reforzados con acero inoxidable AISI 316, CC-MC-316, CEA10-MC-316, CEA20-MC-316 y CEA30-MC-316.

Como se indicó en los apartados anteriores, son cuatro mezclas de estudio, una mezcla control denominada concreto convencional (CC) con 100% CPC 30R, y tres mezclas de Concretos Eco-amigables en base al sistema cementante CPC-CBCA-HS, en donde se realizó una sustitución parcial del CPC 30R en un 10, 20 y 30% por combinaciones de Ceniza de Bagazo de Caña de Azúcar (CBCA) y Humo de Sílice (HS).

En lo que corresponde a la etapa de curado, los especímenes con acero 1018 presentan valores de E_{corr} más negativos que -200 mV, para con el paso del tiempo reportar valores más positivos, manteniendo durante todo el periodo de monitoreo el espécimen CC-MC-1018 y el

CEA20-MC-1018 los valores cercanos a -100 mV, lo que de acuerdo con la norma ASTM C- 876-15 indica 10% de riesgo de corrosión. Por lo que se refiere a los especímenes con 10 y 20% de sustitución de CBCA-HS después de los 150 días presentan valores más negativos a -200 mV lo que de acuerdo con la norma indicaría Incertidumbre de riesgo de corrosión, pero en el último monitoreo el espécimen con 30% de sustitución de CPC por el sistema CBCA-HS, espécimen CEA30-1018 se mantiene con un E_{corr} de -224 mV.

Para los especímenes con acero AISI 316, todos presentan desde la etapa de curado hasta el final del monitoreo potenciales más positivos que -200 mV, lo que indica un 10% de riesgo de corrosión, no se observa influencia del tipo de concreto en donde se encuentran embebidos, ya sea Concreto Convencional (CC) o Concreto Eco-amigable (CEA).

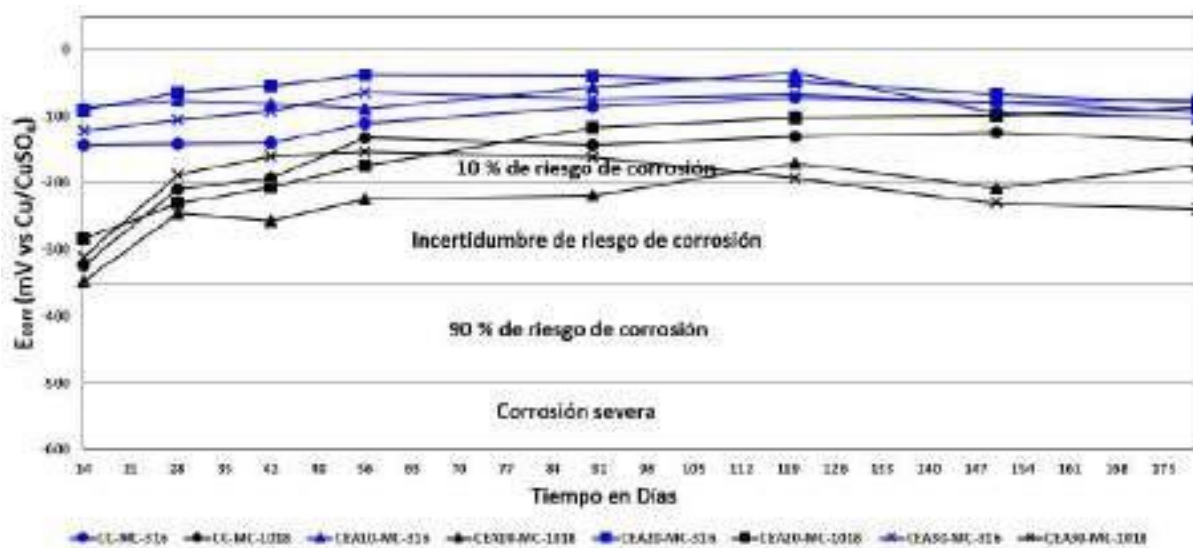


Figura 2. E_{corr} de especímenes expuestos en medio control (Agua).

En la figura 3, se presentan los valores obtenidos de los potenciales de corrosión de los especímenes de estudios al ser expuestos durante más de 180 días a sulfatos, solución al 3.5% de Sulfato de Magnesio como medio agresivo. Se presenta el comportamiento de los especímenes reforzados con acero AISI 1018, CC-SM-1018, CEA10-SM-1018, CEA20-SM-1018 y CEA30-SM-1018, así como los reforzados con acero inoxidable AISI 316, CC-SM-316, CEA10-SM-316, CEA20-SM-316 y CEA30-SM-316.

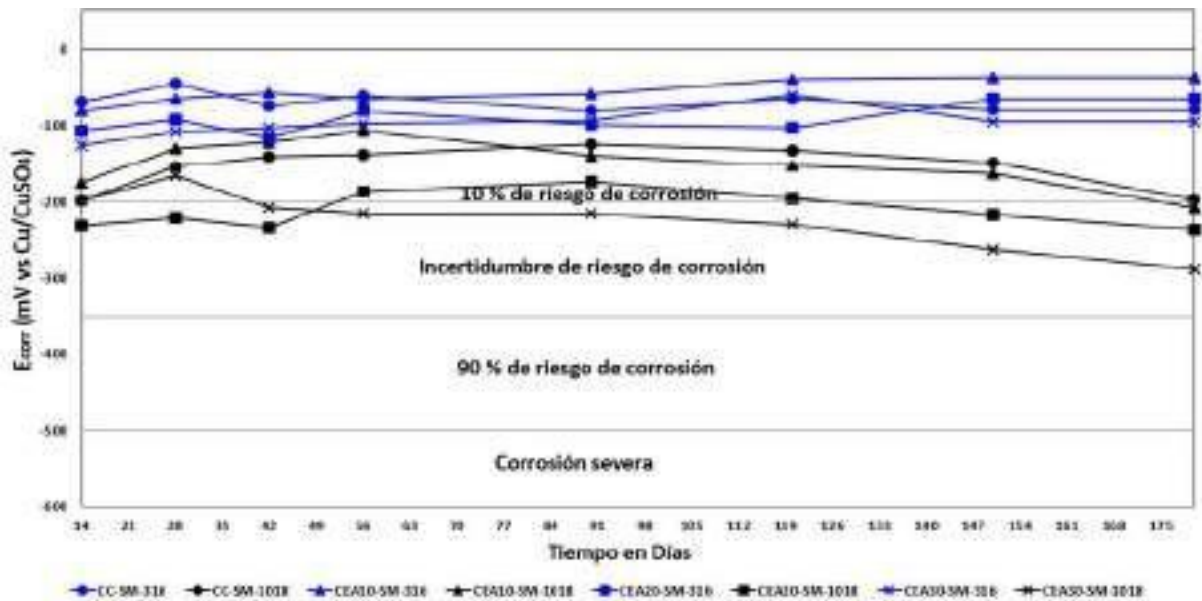


Figura 3. E_{corr} de especímenes expuestos al medio agresivo (Solución al 3.5% de $MgSO_4$)

Se tiene que para todos los especímenes con acero AISI 1018 se presenta un comportamiento al observado en los especímenes expuestos al medio control desde la etapa de curado hasta el día 90, con una tendencia de ir de valores más negativos a más positivos que -200 mV, lo que indica tan solo un 10% de riesgo de corrosión de acuerdo a la norma ASTM C-876- 15, sin embargo después del día 100 de exposición en el medio agresivo se tiene que los potenciales de corrosión presentan una ligera tendencia a valores más negativos, con valores al final de monitoreo cercanos a pasar la barrera de -200mV, para el caso de los especímenes CC- SM-1018, CEA10-SM-1018, aun en zona de 10% de riesgo de corrosión, y para los especímenes con 20 y 30% de CBCA-HS, CEA20-SM-1018 y CEA30-SM-1018, con valores de E_{corr} de -226 mV y -275 mV respectivamente, indicando incertidumbre de riesgo de corrosión.

Para el caso de los especímenes reforzados con acero inoxidable AISI 316, CC-SM-316, CEA10-SM-316, CEA20-SM-316 y CEA30-SM-316, presentan los valores de E_{corr} un comportamiento muy similar a los expuestos al medio control, con valores en la etapa de curado que van de -136 mV a -73 mV, comportamiento que se mantiene durante todo el tiempo de exposición al medio agresivo, con valores menores a -100 mV en todos los especímenes, valores de E_{corr} que acorde a la norma ASTM C-876-15 indican un 10% de Riesgo de corrosión, no identificándose una influencia del tipo de concreto, pero se asocia a la gran protección que ofrece

el acero AISI 316 contra la corrosión por sulfatos, los valores reportados en la presente investigación coinciden con los reportados en la literatura [14-15].

3.2 Cinética de corrosión

Los resultados obtenidos de la cinética de corrosión I_{corr} , fueron interpretados de acuerdo al criterio del Manual de la red DURAR [16]:

Tabla VI. Nivel de corrosión de acuerdo a la I_{corr} .

Velocidad de Corrosión (I_{corr}) $\mu\text{A}/\text{cm}^2$	Nivel de corrosión
< 0.1	Despreciable
0.1 - 0.5	Moderada
0.5 - 1	Alta
> 1	Muy alta

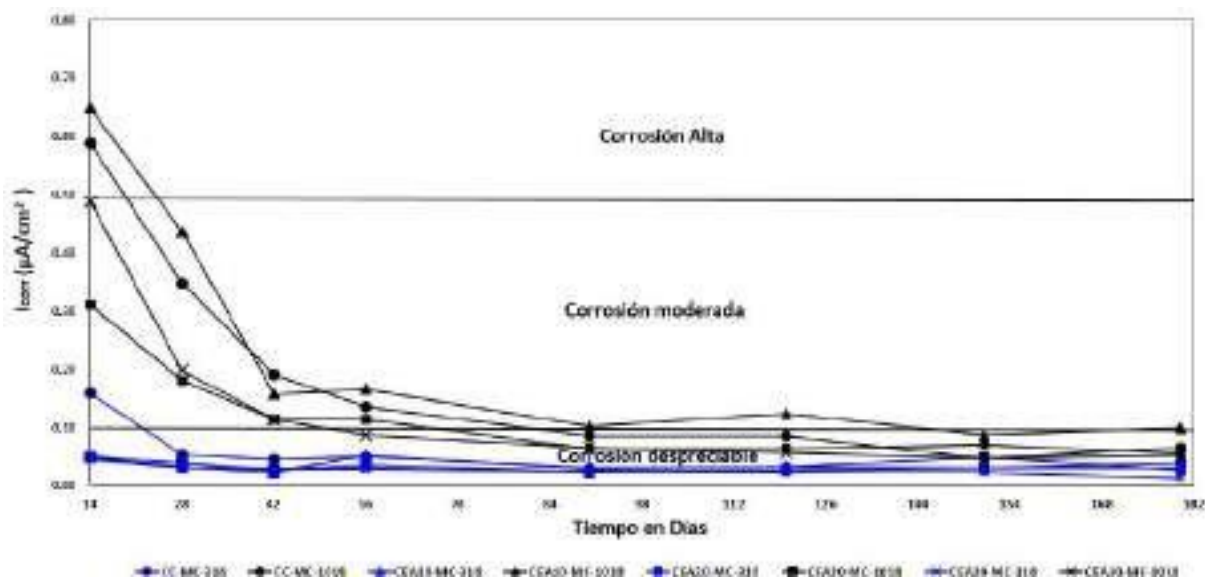


Figura 4. I_{corr} de especímenes expuestos al medio control (Agua)

En la figura 4 se observa el comportamiento de la velocidad de corrosión o intensidad de corriente, I_{corr} para los especímenes reforzados con acero AISI 1018, CC-MC-1018, CEA10-MC-1018,

CEA-MC-1018 y CEA30-MC-1018, así como los reforzados con acero inoxidable AISI 316, CC-MC-316, CEA10-MC-316, CEA20-MC-316 y CEA30-MC-316, de concreto convencional y concretos eco-amigables inmersos en un medio control (Agua). Los especímenes con acero AISI 1018 presentan valores de entre 0.65 a 0.31 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, en la etapa de curado día 14 a 28, para disminuir a valores de entre 0.19 a 0.11 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ en el día 42, concordando los valores con diversos trabajos reportados en la literatura asociado a la formación de la capa pasiva del acero embebido en el concreto en su etapa de curado, la tendencia a valores más nobles de I_{corr} con el paso del tiempo se observa en los cuatro especímenes, CC-MC-1018, CEA10-MC-1018, CEA20-MC-1018 y CEA30-MC-1018. Se tiene que los especímenes que presenta un mejor desempeño o menor valor de I_{corr} son los especímenes elaborados con 20 y 30% de sustitución de CPC por CBCA-HS, CEA20-MC-1018 y CEA30-MC-1018, Concreto Eco-amigables, dado que desde el día 56 presenta valores por debajo de 0.10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica un nivel de corrosión despreciable de acuerdo a lo indicado en el Manual de la RED DURAR, tendencia que mantienen hasta el final del monitoreo llegando a valores de 0.055 y 0.051 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente; así también para los especímenes CC-MC-1018, CEA10-MC-1018, los cuales después del día 120 presentan valores menores a 0.10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, manteniendo valores muy similares llegando al final del monitoreo a valores de I_{corr} de 0.065 y 0.098 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, indicando un nivel de corrosión despreciable.

Para el caso de los especímenes acero inoxidable AISI 316, CC-MC-316, CEA10-MC-316, CEA20-MC-316 y CEA30-MC-316, el comportamiento es muy similar con valores altos de I_{corr} al inicio de la etapa de curado, con valores al día 14 de entre 0.16 y 0.05 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, pero alcanzando en el día 28 valores por de entre 0.05 a 0.03 0.10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, resultados que son congruentes debido a la protección de la capa de protección del acero inoxidable y más en la etapa de curado o medio no agresivo, todos los especímenes con acero AISI 316 presentan valores menores a los especímenes con acero AISI 1018, observándose también un mejor desempeño en los especímenes con 20 y 30% de CBCA-HS, especímenes CEA20-MC-316 y CEA30-MC-316 en comparación con los especímenes del concreto convencional y el concreto eco-amigable con 10% de CBCA-HS, CC-MC-316 y CEA10-MC-316. Sin embargo, todos los especímenes presentan valores de I_{corr} que indican un nivel de corrosión despreciable o de no corrosión, lo que coincide con lo reportado en otras investigaciones [17-18], cuando se evalúa la cinética de la corrosión en el medio control.

En la figura 5 se presenta el comportamiento de la velocidad de corrosión I_{corr} de los especímenes expuestos al medio agresivo (solución al 3.5% de MgSO_4), para los especímenes reforzados con acero AISI 1018, así como los reforzados con acero inoxidable AISI 316. Se tiene que los especímenes reforzados con acero AISI 1018, CC-SM-1018, CEA10-SM-1018, CEA20-SM-1018 y CEA30-SM-1018

presentan en la etapa de curado un comportamiento muy similar a los reportados en los especímenes de referencia expuestos al medio control, con valores en el día 14 de I_{corr} de entre 0.54 y 0.13 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para llegar en el día 28 a valores de entre 0.31 y 0.06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, asociado a la formación de la capa pasiva.

Al ser expuestos al medio agresivo, continúan con una tendencia a valores más bajos de I_{corr} , alcanzando para el día 90 valores entre 0.03 y 0.06 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, lo que indica en ese instante un nivel de corrosión despreciable, concordando con resultados similares de reportados en la literatura, donde indican un beneficio aparente contra la corrosión en los primeros meses de exposición a sulfatos [19]. Sin embargo después del día 120 de exposición se presenta una tendencia de incrementos en los valores de I_{corr} para los cuatro especímenes CC-SM-1018, CEA10-SM-1018, CEA20-SM-1018 y CEA30-SM-1018, lo que concuerda con los valores de E_{corr} reportados en la figura 3, para dichos especímenes, la tendencia a valores más positivos de I_{corr} se mantiene hasta el final del monitoreo, alcanzando casi la activación del sistema para el día 180 dos especímenes, el CC-SM-1018 y el CEA30-SM-1018, con valores cercanos a 0.10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, y manteniéndose los especímenes CEA10-SM-1018, CEA20-SM-1018 al final del monitoreo con de 0.05 y 0.03 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ respectivamente, lo que indica que en las condiciones del presente estudio los Concretos Eco-amigables con 10 y 20% de sustitución de CPC por la combinación de CBCA- HS presentaron una mayor protección contra la corrosión al acero AISI 1018.

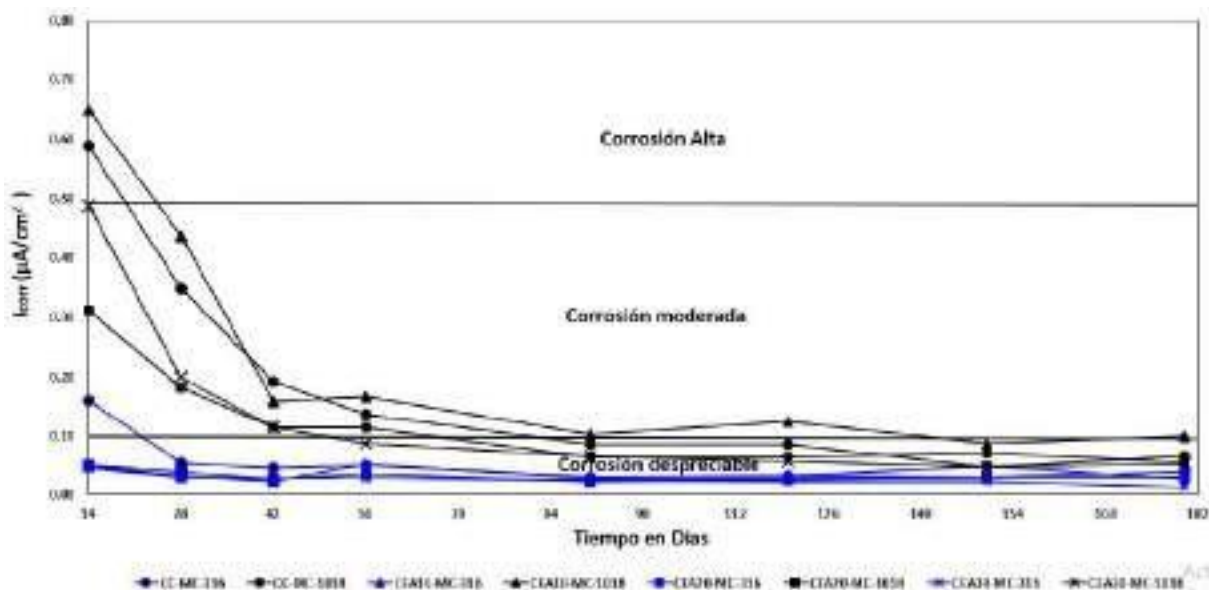


Figura 5. I_{corr} de especímenes expuestos al medio agresivo (Solución al 3.5% de MgSO_4)

Se tiene que los especímenes con Acero AISI 316, CC-SM-316, CEA10-SM-316, CEA20-SM-316 y CEA30-SM-316, se presentó también en la etapa de curado un comportamiento muy similar al

analizado en los especímenes expuestos al medio control, con valores de I_{corr} de entre 0.04 y 0.02 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, en la etapa de curado, con una tendencia de disminución del nivel de corrosión presente en el sistema, alcanzando valores de entre 0.022 y 0.013 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para el día 90 y manteniéndose en ese rango hasta el final del monitoreo alcanzando valores para el día 180 todos los especímenes con acero AISI 316 de hasta 0.016 y 0.010 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sin mostrar algún indicio de incremento de la velocidad de corrosión, demostrándose el beneficio del acero AISI 316 contra la corrosión por sulfatos, observándose que los Concretos Eco-amigables presentaron valores más bajos que el concreto convencional, comportamiento observado en los reforzados con acero AISI 1018. En resumen, los especímenes con acero AISI 316 presentan durante todo el periodo de exposición al sulfato de magnesio un excelente desempeño, reportando valores de I_{corr} de hasta 0.010 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, velocidad de corrosión o intensidad de corrosión diez veces menor a 0.1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, frontera que indica el Manual de la RED DURAR para considerar la presencia de corrosión en el sistema acero-concreto-medio agresivo evaluado.

4. CONCLUSIONES

Los especímenes elaborados con Concretos Eco-amigables presentaron una mayor protección contra la corrosión al acero AISI 1018 al ser expuestos a sulfato de magnesio al 3.5% de concentración que el concreto convencional, esta protección contra la corrosión se ve favorecida e incrementada muy significativamente al utilizar el acero inoxidable AISI 316, por lo que se recomienda el uso combinado del Concretos Eco-amigables a base del sistema Cemento Portland Compuesto, Ceniza de Bagazo de Caña de Azúcar y Humo de Sílice, hasta un porcentaje de sustitución del Cemento Portland del 30% por la CBCA y el HS, para elaborar estructuras de concreto que estarán expuestas a sulfatos, y si fuera necesario incrementar dicha resistencia y durabilidad se recomienda el uso de acero inoxidable AISI 316, garantizando una resistencia mucho mayor.

En base a los resultados se recomienda ampliamente el uso de materiales cementantes suplementarios como sustitutos parciales del Cemento Portland hasta en un 30%, para elaborar Concretos Eco-Amigables, lo que permitiría la reducción del mismo porcentaje de sustitución de las emisiones del CO_2 por la fabricación del Cemento, además de que se incrementan sus propiedades tanto mecánicas como de durabilidad, como el incremento en la resistencia a la corrosión en presencia de sulfatos como se observó en el presente trabajo. Por lo tanto su uso de los Concretos Ecoamigables incrementarían la sustentabilidad de la industria de la construcción en beneficio de nuestra sociedad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a PRODEP por el Apoyo otorgado por la SEP, al Cuerpo Académico UV-CA-458 "Sustentabilidad y Durabilidad de Materiales para la Infraestructura Civil", en el marco de la Convocatoria 2018 para Fortalecimiento de Cuerpos Académicos con IDCA 28593.

6. REFERENCIAS

- [1] G. Santiago-Hurtado, M.A. Baltazar-Zamora, J. Olguín-Coca, L. D. López L, R. Galván-Martínez, A. Ríos-Juárez, C. Gaona-Tiburcio, F. Almeraya-Calderón, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, 2994 (2016).
- [2] L. Landa-Ruiz et al. *Applied Sciences*. **11**, 1, (2021).
- [3] G. Santiago-Hurtado, M.A. Baltazar-Zamora, R. Galván-Martínez, L. D. López L, F. Zapata G, P-Zambrano, C. Gaona-Tiburcio, F. Almeraya-Calderón, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, 4850 (2016).
- [4] A. Landa-Sánchez et al. *Materials*. **13**, 1, (2020).
- [5] L. Landa-Ruiz et al. *Crystals*. **11**, 1, (2021).
- [6] Comité ACI 211.1, *ACI. Proporcionamiento de Mezclas, Concreto Normal, Pesado y Masivo ACI 211.1*, IMCYC, México, D.F. (2004).
- [7] ONNCCE, S.C., "NMX-C-156-ONNCCE-2010", México (2010)
- [8] ASTM C 1064 / C1064M – 08 Standard, (2008). Standard Test Method for Temperature of Freshly Mixed Hydraulic-Cement Concrete. American Society for Testing and Materials, USA.
- [9] ONNCCE, S.C, "NMX-C-105-ONNCCE-2010", México (2010)
- [10] ONNCCE, S.C, "NMX-C-083-ONNCCE-2002", México (2002)
- [11] M.A. Baltazar-Zamora, G. Santiago-Hurtado, V.M. Moreno L, R. Croche B, M. de la Garza, F. Estupiñan L, P. Zambrano R, C. Gaona-Tiburcio, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **11**, 10306 (2016).
- [12] Standard Test Method for Corrosion Potentials of Uncoated Reinforcing steel in Concrete, ASTM C 876-09, ASTM Volume 03.02, (2009).
- [13] H. Won-Song and V. Saraswathy, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **2**, 1 (2007).
- [14] M.A. Baltazar-Zamora, Hilda Ariza-Figueroa, Laura Landa-Ruiz, and René Croche. *European Journal of Engineering Research and Science*. **5**, 353 (2020).
- [15] D. Wang, X. Zhao, Y. Meng, Z. Chen. *Construction and Building Materials*. **147**, 398 (2017).
- [16] O. Trocónis et. al. Manual de Inspección, Evaluación y Diagnóstico de Corrosión en Estructuras de Hormigón Armado, p. 134. Red DURAR. CYTED. Venezuela (1997).
- [17] M.A. Baltazar-Zamora, D.M. Bastidas, G. Santiago-Hurtado, J.M. Mendoza-Rangel, C. Gaona-Tiburcio, J.M. Bastidas, F. Almeraya-Calderón. *Materials*. **12**, 1 (2019).
- [18] M.A. Baltazar-Zamora, A. Landa-Sánchez, L. Landa-Ruiz, H. Ariza-Figueroa, P. Gallego-Quintana, A. Ramírez-García, R. Croche, S. Márquez-Montero. *European Journal of Engineering Research and Science*. **5**, 127 (2020).
- [19] H.A. Ariza-Figueroa et. al. *Materials*. **13**, 1 (2020).



XXXVII CONGRESO NACIONAL DE LA SOCIEDAD
MEXICANA DE ELECTROQUÍMICA
15th MEETING OF THE MEXICAN SOCIETY OF
THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY
Puebla, México
20 al 24 de octubre del 2012



FERMENTADO NATURAL DE AGAVE SALMIANA (PULQUE) COMO INHIBIDOR VERDE DE LA CORROSIÓN DEL ACERO API 5L X52 EN MEDIO SALINO PROFUNDO.

J. Aldana-González^{1}, M. Silva-Rosales¹, D. Hernández-Pérez¹, W. Sánchez-Ortiz², M. Romero-Romo¹,
E.M. Arce-Estrada³, M. Palomar-Pardavé¹*

¹ Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco, Depto. de Materiales, Av. San Pablo 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C.P. 02200, Ciudad de México.

² Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, División de Ingeniería Química y Bioquímica. Av. Tecnológico S/N, 55210 Ecatepec de Morelos, Méx.

³ Departamento de Ingeniería Metalúrgica. Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, ESQIE-IPN, UPALM Ed. /, C.P. 07638, Ciudad de México.

*jiag@azc.uam.mx

RESUMEN

Se llevó a cabo la extracción del concentrado del fermentado de agave salmiana (Pulque) a partir de evaporación en condiciones controladas de P y T para eliminar cerca del 90% del agua contenida en el pulque. Considerando diferentes adiciones del concentrado (inhibidor), se evaluó la resistencia a la corrosión del material modificado mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), alcanzando un 88% de eficiencia de inhibición a la corrosión en 3.5% NaCl.

2201

Palabras Clave: Corrosión, DES, Agave salmiana, API 5L X52.

BUAP.



BUAP. Facultad de Ingeniería



1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es el deterioro de un metal debido a reacciones químicas y electroquímicas con el medio que lo rodea [1]. La corrosión se genera en las industrias químicas, petroquímicas, petroleras, transporte, aerogeneradores, plataformas marinas, planta de tratamientos de agua, tuberías, puentes, construcción civil, edificios, etc. Pero la industria petrolera en general, ha tenido que sucumbir al alto costo de la corrosión que, según estudios realizados por NACE International, es la causa de más del 25% de las fallas y en términos económicos, puede representar entre el 3-4% del producto interno bruto (PIB) global. El estudio reveló, que la aplicación de las mejores prácticas en prevención de la corrosión podría ahorrar hasta un 15 y 35% del costo de daños, que equivale un ahorro de US\$ 375 mil y US\$875 mil millones [2].

En la búsqueda de alternativas para disminuir el impacto de este fenómeno se han desarrollado recubrimientos (metálicos y no metálicos), protección catódica y anódica, diseño, selección de los materiales y los inhibidores [1].

Unos de los métodos para prevenir la corrosión, es el uso de inhibidores, lo cuales son sustancias (sintéticos y de origen natural) proporcionadas en pequeñas concentraciones al medio corrosivo, disminuye o previenen la reacción entre el metal y el medio. Estas sustancias retardan el proceso de corrosión incrementa el comportamiento de la polarización anódica, catódica y mixto. Reducen el movimiento o difusión de los iones hacia la superficie metálica y acrecienta la resistencia eléctrica de la superficie [3, 4].

Los inhibidores de extractos naturales están teniendo un gran interés en campo de la corrosión gracias a su seguridad, biodegradabilidad, aceptabilidad ecológica, y capacidad de renovación, bajo costo, facilidad de preparación [5-7]. Son obtenidos de partes de plantas como corteza, raíz, hojas, frutas y en otros casos como la reutilización de desechos agrícolas [3, 4]. La composición química de los extractos naturales es muy variada y presentan una gran cantidad de moléculas con átomos de C, N, O, P así como anillos aromáticos. Estos átomos contiene, electrones libres desapareados proporcionando a estas moléculas cargas negativas y la formación de enlace tipo π , por lo que favorece al adsorción sobre la superficie metálica [8]. Los cuales han generado alternativas de aplicación como en la medicina, en la industria de metal mecánica, fármacos, industria extractiva y de hidrocarburos, en este último de gran importancia debido [9].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Para el desarrollo de este trabajo de investigación se realizó en tres etapas: la primera en pretratamiento del fermentado de agave (pulque), la segunda la preparación de las probetas (API 5L X52) y por último la evaluación electroquímica.

2.1. Preparación Fermentado

Se vertió 100 ml de pulque en un matraz de fondo redondo y se pondrá sobre el soporte del rotovapor, de marca BÜCHI R-114. Se realizó la evaporación del mayor contenido de agua, a una temperatura de 90°C durante 5 hr, con agitación constante. Permitiendo concentrar los compuestos orgánicos a los que se atribuye la inhibición de la corrosión.

2.2. Preparación de las probetas

Se realizaron cortes para obtener probetas de material de 1.2 cm de ancho y de 1 cm largo y 2 cm de profundidad. Las probetas obtenidas (6 piezas) se montaron en baquelita en una prensa XQ-2B Laihua durante 15 minutos. Se insertó un tornillo de acero en la baquelita, que permitió generar contacto directo con el acero, y se determinó un área de trabajo de 1.2 cm².

Se realizó un desbaste a la superficie de la probeta con papel abrasivo de carburo de silicio grado: 80, 120, 220, 320, 400, 600, 800, 1000 y una posterior limpieza con alcohol a presión y secado con aire forzado.

2.3. Evaluación electroquímica

Para la evaluación se utilizó la celda electroquímica típica de tres electrodos, como electrodo de referencia el de plata/cloruro de plata saturada, contraelectrodo una barra de grafito y las probetas de acero API 5L X52 fungiendo como electrodo de trabajo. Como sistema corrosivo se utilizó solución NaCl 3.5% en peso, preparada con agua des ionizada y reactivo NaCl de Sigma Aldrich. Se evalúa con la técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), con un intervalo de frecuencia de 1MHz hasta 1mHz, con un potencióstato/galvonastato Zahner Zennium.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la evaluación del fermentado de agave (pulque), se propusieron dosis de microlitros en el sistema corrosivo de NaCl 3.5% en peso. Al realizar las pruebas de EIS se obtuvieron los siguientes diagramas de Nyquist (Figura 1a). Donde se observó el efecto de inhibición del pulque en el acero API 5L X52, donde para el sistema sin pulque (blanco) presento un semicírculo de diámetro de siendo en más pequeño de los sistemas evaluados.

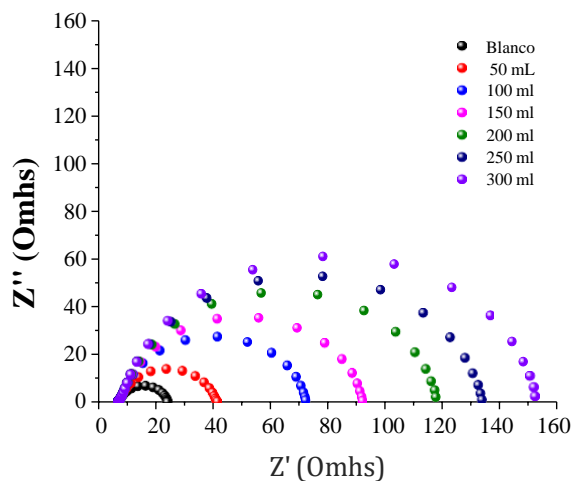


Figura 1. Diagrama de Nyquist para diferentes concentraciones de pulque en un medio de NaCl 3.5 % en peso, para un acero API 5L X52

Para ello se realizó el ajuste de los datos experimentales mediante circuitos eléctricos equivalentes. Para el blanco se propone un circuito que presenta una resistencia a la solución (R_{sol}), un arreglo en paralelo de un elemento de fase constante debido a la doble capa electroquímica (Q_{dl}) y una resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}), que se muestra en la Figura 2a. Para los sistemas que se les adiciono pulque se tiene la R_{sol} , con un arreglo de Q_{dl} - R_{tc} y un arreglo de un elemento de fase constante y una resistencia dependiente del pulque (Q_{pulque} - R_{pulque}).

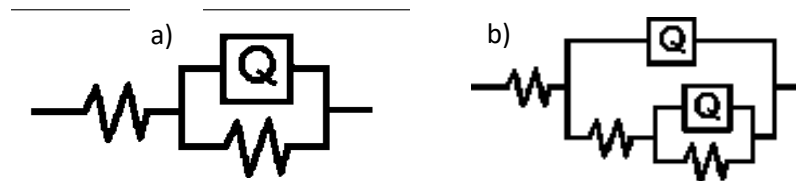


Figura 2. Circuitos equivalentes a) Resistencia a la solución (R_{sol}), elemento de fase constante de la doble capa electroquímica (Q_{dl}) y resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) y b) Arreglo de R_{sol} , Q_{dl} - R_{tc} y elemento de fase constante y resistencia debido al inhibidor de pulque (Q_{pulque} - R_{pulque})

En la Tabla 1, se muestran los valores obtenidos a partir de los circuitos eléctricos equivalentes. Donde se observa que para el blanco presenta una resistencia de 25 Ohm, observando que desde los 100 μL se presentan valores de resistencia mayor al blanco obteniendo un orden de magnitud mayor a partir de las muestras de los 200 μL . Presentando una eficiencia de inhibición del 73 % desde los 100 μL y alcanzando un 88% en los 300 μL .

Tabla 1. Valores de los parámetros de EIS para un sistema de 3.5 % en peso de NaCl a diferentes

MUESTRA (mL)	R_{sol} (Ohm)	Q_{dl} (F) $\cdot 10^{-4}$	n	R_{tc} (Ohm)	Q_{pulque} (F) $\cdot 10^{-4}$	n	R_{pulque} (Ohm)	Eficiencia (%)
Blanco	7.252	2.202	0.8511	17.03	---	---	---	---
50	6.86	1.032	0.8964	3.025	1.463	0.8775	31.04	45
100	6.847	1.028	0.9025	3.385	1.484	0.8861	62.42	73
150	6.996	1.07	0.9038	3.616	1.488	0.8856	81.82	79
200	7.088	10.01	0.7369	4.393	2.561	0.8952	107	84
250	6.776	11.12	0.72	4.49	2.611	0.8941	121.7	86
300	6.984	13.92	0.6999	4.628	2.728	0.891	142.1	88

4. CONCLUSIONES

Se determinó que el fermentado de agave (pulque), es una alternativa viable para ser un inhibidor verde para reducir el efecto de la corrosión, permitiendo generar nuevas alternativas e indicios de posibles inhibidores de la corrosión verdes. Donde se puedan obtener eficiencias mejores al presentado en este trabajo o generar un nuevo desarrollo para obtener los componentes activos del

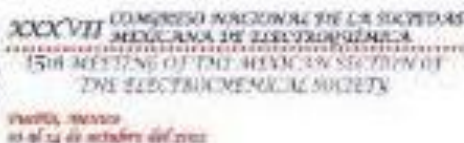
pulque para elevar la eficiencia de inhibición. Sin embargo, desde las 150 μL puede considerarse una buena concentración para la inhibición de la corrosión.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT y SIN por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] Askeland, D.R. and W.J. Wright, *Essentials of materials science and engineering*. 2018: Cengage Learning.
- [2] Valdivia, A.E.O. and E.D.L. Hernández, *¿ Qué tanto sabemos de la corrosión?* Fisicoquímica (FISQ ISSN 2448-914X: p. 9.
- [3] Benítez, L.P.T., et al., *Uso de extractos de plantas como inhibidores de corrosión*. Informador técnico, 2014. 78(2): p. 155-164.
- [4] Delbianco, N., et al., *Extractos orgánicos de plantas como inhibidores de corrosión del acero*. 2020.
- [5] Santamaría Galvis, P.L., *Análisis de inhibidores de corrosión elaborados con extractos de plantas como alternativa para la mitigación de problemas de corrosión en sistemas de transporte y almacenamiento de crudo y sus derivados*. 2206
- [6] Mandujano-Ruíz, A., et al., *Evaluación del comportamiento electroquímico del extracto de nopal (Opuntia Ficus-Indica) como posible inhibidor de corrosión*. Revista de Metalurgia, 2017. 53(4): p. e108-e108.
- [7] López-León, L.D., et al., *Electrochemical evaluation of mucilage and cochineal pigments as a hybrid film coating on aluminum surfaces*. *Materials Research Express*, 2022. 9(6): p. 065306.
- [8] Franco, M., et al., *Extracto acuoso natural de Morinda Citrifolia como inhibidor de corrosión del acero AISI-1045 en ambientes ácidos de HCl*. Revista de Metalurgia, 2018. 54(4): p. e128-e128.
- [9] Aldana-González, J., et al., *Experimental and theoretical study on the corrosion inhibition of API 5L X52 steel in acid media by a new quinazoline derivative*. *Journal of Molecular Liquids*, 2020. 320: p. 114449.



EVALUACIÓN DE LA CINÉTICA DE CORROSIÓN DE UN ACERO AISI304 SENSITIZADO EN DISOLVENTES EUTÉCTICOS PROFUNDOS

J. C. Guadarrama -Torres¹, W. Sanchez-Ortiz^{1*}, J.I. Aldana-Gonzalez², D. Hernández Pérez², M. E. Palomar-Pardavé², M. A. Romero-Romo²

¹División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Mex.

²Área de Ingeniería de Materiales, Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana- Azcapotzalco, CDMX

E-mail: williamso@tese.edu.mx

RESUMEN

El uso de los Disolventes Eutecticos Profundos (DES) Pretende ser más frecuente, gracias a sus beneficios como disolvente de extracción, por lo que su almacenamiento será necesario, por lo que necesitamos donde almacenar grandes cantidades para su uso industrial, esto nos lleva a analizar el acero inoxidable AISI 304 que por sus características y durabilidad es perfecto para ser usado en el recipiente de almacenamiento.

Sin embargo, estos aceros también pueden presentar fenómenos de corrosión como la localizada o por picadura la cual impacta en su vida útil, y en la actualidad esto se refleja en el PIB de los países, la corrosión principalmente afecta cuando los aceros son sometidos a altas temperaturas en soldaduras o por el tiempo expuesto a altas temperaturas en un proceso industrial, esto provoca que aparezca el fenómeno de la sensitización, el cual provoca la precipitación de fases en el límite de grano(LG), disminuyendo la cantidad de cromo contenido, llamado cromita que da mayor soporte a la estructura y estabilidad termodinámica.

El fenómeno que se presentara en este trabajo consiste en sensitizar el material, y analizar su comportamiento a diferentes tiempos al exponer el acero a la misma temperatura, analizando sus propiedades despues de ser sensitizadas.

Palabras Clave: DES, Corrosion, localizada, Picadura, Sensitización. Limite de Grano.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es una reacción química, del tipo oxido-reducción, en la cual intervienen tres factores: la pieza en cuestión, el ambiente y el agua. La corrosión también puede lograrse mediante una reacción electroquímica. La corrosión más común es aquella causada por alteraciones químicas de los metales a causa del aire.

El fenómeno de corrosión consiste en el proceso de deterioro de materiales metálicos mediante reacciones químicas y electroquímicas, debido a que estos materiales buscan alcanzar un estado de estabilidad.[1]

A nivel industrial, la corrosión es una preocupación constante, ya que puede causar accidentes, una ruptura de una pieza, por ejemplo, el desgaste de un material formado por metales y puede llevarse a cabo por diferentes condiciones, como la temperatura, diferencia de potencial, la erosión, el tiempo y por estar en contacto con otro material que lo contamina. Este defecto puede hacer que un material falle en cualquier momento causando pérdidas materiales y también la pérdida de vidas. por lo que, el estudio de la corrosión es relevante en varios sectores como, los estudios económicos indican, que los países invierten grandes cantidades de dinero, lo cual impacta directamente en el PIB.

Durante los últimos 50 años, se han llevado a cabo varios estudios sobre los costos de la corrosión. Usando diferentes enfoques, todos los estudios llegaron a costos de corrosión equivalentes a alrededor del 3% al 4% del producto interno bruto (PIB) de cada nación. Usando un 3,4 % del PIB mundial (2013), el costo global de la corrosión se puede estimar en 2,5 billones de dólares estadounidenses. Utilizando las prácticas de control de la corrosión disponibles, se estima que se podrían lograr ahorros de entre el 15 % y el 35 % del costo de la corrosión, es decir, entre US\$375 y \$875 mil millones anuales a nivel mundial.

En la mayoría de las ocasiones, la corrosión es vista como un factor que ataca únicamente a determinadas industrias, sin embargo, ese pensamiento limita la perspectiva y el efecto que tiene en la economía.[2]

La corrosión se presenta generalmente de dos maneras, la localizada o por picaduras. En la industria existen diferentes tipos de metales que por sus características pueden ser utilizados para diferentes fines, uno con grandes características es el acero inoxidable austenítico 304 que contiene 18% de cromo (Cr) y 8% de níquel (Ni), con contenido de carbono(C) limitado a un

máximo de 0.08% sin embargo, cuando este acero es sometido a temperaturas de entre 400°C y 800°C por algún tratamiento térmico o por soldadura del material, ocurre un fenómeno. El Sensitizado el cual modifica su estructura precipitando los carburos de cromo (formando Cromita) en los límites de grano austeníticos, empobreciendo de cromo en las regiones circundantes y esto modifica su resistencia a la corrosión.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de Probetas

Se cortaron 18 muestras de acero inoxidable 304 de 1cm de espesor en una cortadora metalográfica Metacome T260, una vez cortadas se limpiaran de rebabas para poder someterlas a 600°C en una Mufla, por lo cual primero se hará el precalentamiento y así poder introducir las 16 muestras, las primeras 2 muestras serán sacadas a las 7 horas de estadía dentro de la mufla, las segundas 2 muestras se sacaran a las 24 horas y así sucesivamente se sacaran dos muestras cada 24 horas hasta llegar a las 168 horas logrando el defecto de Sensitizado en el material.

2.1.1. Sistema Electroquímico y preparación de DES

Todas las muestras se sometieron en un sistema electroquímico, los experimentos se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos donde tenemos como electrodo de referencia (WE) una lamina de plata, de contraelectrodo Graficto (AE) y como electrodo de trabajo nuestras muestras de acero inoxidable ASIS 304 (WE).

Para la preparación de las soluciones DES se prepararan con sales Cuaternarias como una combinación de Urea (U) con Cloruro de colina (ChCl) con una relación molar de 2:1 y Etilenglicol (Et) con Cloruro de colina (ChCl), con una relación molar de 2:1 una vez hecho esto se tienen que poner las sales en una mufla a 90°C por una hora para que pierdan la humedad que puedan contener y finalmente se mezclan en parrilla de calentamiento a 80°C con agitación constante por 24 horas para disolver por completo una vez bien disueltas,

2.1.2. Pruebas Electroquímicas.

Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron los electrodos mencionados anteriormente montados en un potenciostato- galvanostato de la marca. Admiral Instrument Squidstat plus donde se realizaron las pruebas de impedancia electroquímica.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el diagrama de Nyquist para diferentes tiempos de sensitizado donde podemos observar para el sistema de ChCl-Et la muestra blanco tiene una resistencia mayor en comparación con las muestras sensitizadas con un comportamiento inversamente proporcional, es decir, que conforme incrementa el tiempo de sensitizado la resistencia es menor. Aun presentando un comportamiento difusivo dentro de la forma del diagrama de Nyquist.

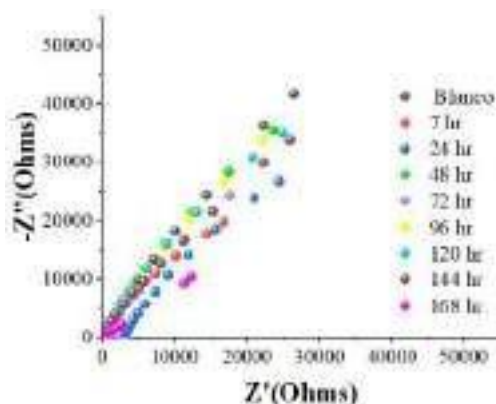


Figura 1. Diagrama de Nyquist para diferentes tiempos de sensitizado en un sistema de etilenglicol (Et) con cloruro de colina (ChCl) y de cloruro de colina (ChCl), Urea(U) en la derecha.

Para la oxidación en un sistema de Urea- Cloruro de colina podemos observar que la muestra blanco presento un comportamiento contrario que en el DES de ChCl-Et (Figura 2). En este caso favorece que el acero inoxidable este sometido al DES de ChCl-U, tiene una menor resistencia a la oxidación la muestra de blanco que las sensitizadas. Presentando un comportamiento similar en las formas de los semicírculos, indicando una posible difusión sobre la superficie del material.

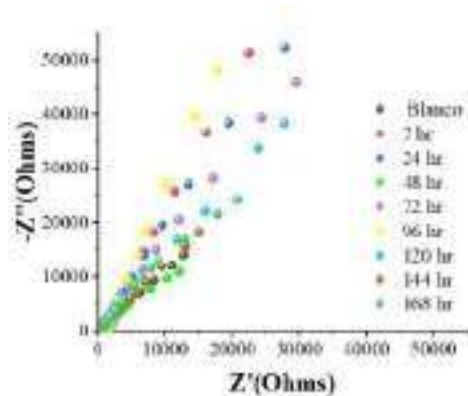


Figura 2. Diagrama de Nyquist para diferentes tiempos de sensitizado en un sistema de cloruro de colina (ChCl), Urea(U)

En la Figura 3 se propone para la muestra sin sensitizar un arreglo de resistencia de la solución R_{sol} y en paralelo un elemento de fase constante por la doble capa electroquímica (Q_{dl}) con su resistencia a la transferencia de carga (R_{tc}) (Figura 3a). El circuito equivalente para las muestras sensitizadas a partir de cascara de naranja con para los sistemas de DES se utilizó, de igual manera una R_{sol} , Q_{dl} - R_{tc} con un arreglo en paralelo de un Q-R del proceso corrosión en particular de la susceptibilidad del material en contacto con el DES (Figura 3b).

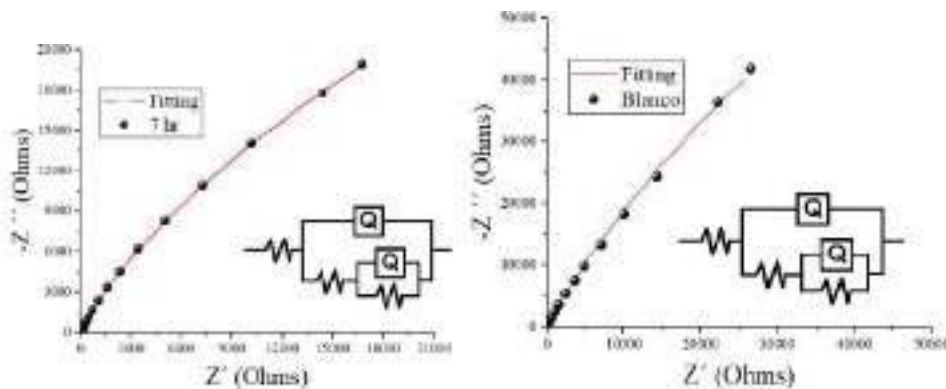


Figura 3. Ajuste de impedancias con diagramas de circuitos electronicos equivalentes modelo $R(Q(R(QR)))$ sistema Etilenglicol ($C_2H_6O_2$) con Cloruro de colina ($C_5H_{14}NOCl$)

En la siguiente Tabla 1 se muestra los valores de los ajustes a partir circuitos eléctricos equivalentes, el caso que se muestra son los datos del sistema de ChCl-U, donde se observa el incremento de la resistencia de corrosión en función con el tiempo de sensitización. La sensibilidad del material incremento generando que por si mismo o por el DES utilizado.

Tabla 1- Valores a partir de los circuitos eléctricos

Muestra	R sol	CPE	n	R	CPE	n	R
Blanco	51.21	3.37E-05	0.7277	3.74E+03			
7	49.61	1.56E-05	0.8471	5.48E+04	8.03E-06	0.690	1.19E+05
24	48.01	1.45E-05	0.8269	6.01E-01	4.32E-06	0.584	2.58E+05
48	46.41	6.14E-05	0.8998	6.96E+03	2.05E-05	0.605	1.95E+05
72	44.81	2.27E-05	0.8494	2.06E+03	1.95E-06	0.641	3.01E+05
96	43.21	2.65E-05	0.8990	3.27E+03	1.96E-06	0.599	1.16E+06
120	41.61	5.58E-06	0.8486	2.55E+03	2.63E-05	0.656	1.84E+06
144	40.01	2.52E-05	0.8167	5.76E+03	3.63E-05	0.641	1.19E+06
168	38.41	1.38E-05	0.8478	1.04E+04	3.58E-05	0.637	8.12E+06

4. CONCLUSIONES

Se concluye que el efecto del DES puede ser positivo o negativo dependiendo el medio, en este trabajo si se utiliza urea o etilenglicol que es la diferencia entre los medios. Donde uno genera un ataque considerable al material, mientras el otro genera una protección superficial, hasta podría determinar este proceso como un inhibidor de la corrosión. Es por ello, que es preciso ir analizando de mejor manera para determinar las consideraciones pertinente para indicar que tipo de DES, es posible almacenar en materiales como el acero inoxidable.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a La Sociedad Mexicana de Electroquímica por el apoyo financiero otorgado en la beca para poder asistir al congreso, de la misma manera agradezco a mi asesor por el apoyo intelectual para el desarrollo de esta investigación.

2212

6. REFERENCIAS

1. Ahmed, E. I., Ryder, K. S., & Abbott, A. P. (2021). Corrosion of iron, nickel and aluminium in deep eutectic solvents. *Electrochimica Acta*, 397, 139284.
2. Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., & Tambyrajah, V. (2003). Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures. *Chemical communications*, (1), 70-71.15TH
3. Kim, H. P., Hwang, S. S., Rhee, C. K., Kim, K. M., & Kim, J. S. (1998). A Review of sensitization of stainless steel. *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, 27(1), 52-64.
4. CHEN, Haining, et al. Efficient iron sulfide counter electrode for quantum dots-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2014, vol. 245, p. 406-410.
5. Pateli, I. M., Abbott, A. P., Jenkin, G. R., & Hartley, J. M. (2020). Electrochemical oxidation as alternative for dissolution of metal oxides in deep eutectic solvents. *Green Chemistry*, 22(23), 8360-8368.
6. POVICH, M. J. Low temperature sensitization of type 304 stainless steel. *Corrosion*, 1978, vol. 34, no 2, p. 60-65.

CORROSIÓN EN CONCRETO PERMEABLE CON JAL COMO ADITIVO MINERAL

V. P. Correa Castro¹, F. J. Olguín Coca¹, I. E. Castañeda Robles¹, V. Volpi León¹, A. González de la Fuente¹, J. Cabral Miramontes², F. Almeraya Calderón², L.D. López León^{1*}

¹ Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ingeniería y Arquitectura, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, Hidalgo 42082, Mexico

² FIME-Centro de Investigación e Innovación en Ingeniería Aeronáutica (CIIA), Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, Universidad Autónoma de Nuevo León, 66455 San Nicolás de los Garza, Mexico

E-mail: olguinc@uaeh.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo de investigación se estudia una alternativa de reutilización de materiales de desecho industrial en concreto permeable buscando determinar parámetros experimentales mecánicos y de resistencia a la corrosión de los distintos sistemas de concreto en comparación a un concreto permeable convencional. El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica muestra que la interacción del jal como cementante no modifica el proceso de corrosión, ya que se observa que el uso de residuo minero hasta un 10%, no favorece la llegada de los agentes corrosivos a la superficie de la varilla comparado a un sistema convencional mostrando valores de R_p muy similares para los distintos sistemas. La interacción de cloruros con el metal se ve aumentada al usar 15% en la dosificación de jal como cementante modificando considerablemente la velocidad de corrosión del sistema. El concreto permeable elaborado con jal como cementante tiene un comportamiento electroquímico muy similar a un concreto convencional hasta una dosificación de 10%.

2213

Palabras Clave: Corrosión, concreto permeable, jal, impedancia electroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente en el ámbito de la construcción se busca innovar de manera ecológica, empleando materiales existentes y otorgándoles un nuevo uso, contemplando que presenten un bajo costo en su producción y que cumplan con las normas de calidad establecidas. De esta forma la estrategia principal será incorporar residuos mineros como complemento cementante para la generación de mezclas de concreto permeable [1].

Los cambios climáticos registrados a nivel mundial son el resultado del aumento progresivo de la urbanización de espacios que han contribuido a la problemática. Además de desaprovechar el recurso hídrico al no contar con un sistema de captación de agua de lluvia eficiente, que no ayuda a la evacuación y genera problemas en la población.

En Pachuca, Hidalgo, se cuenta con jales de mina resultado de la acumulación de más de 200 años, muchos habitantes de la ciudad desconocen el problema ambiental; mientras que las condiciones meteorológicas (vientos de hasta 65 km/h durante nueve meses del año) ayudan a dispersar las partículas finas presentes en la superficie de los sedimentos [2].

La NOM-141-SEMARNAT-2003, establece el procedimiento para caracterizar los jales y la caracterización del sitio, así como los criterios para la mitigación de los impactos ambientales por la remoción de la vegetación para el cambio de uso del suelo. Asimismo, señala especificaciones y criterios ambientales para las etapas de preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales, y para el monitoreo [3].

Uno de los fenómenos que puede dañar gravemente la vida útil de los inmuebles, así como las características funcionales del concreto tales como adherencia y resistencia mecánica, además de inducir la formación de agrietamientos y desprendimientos de trozos de concreto comprometiendo la integridad estructural es el efecto de la corrosión [4]. Por ello, el análisis de los efectos de corrosión en las estructuras es de vital importancia pues genera pérdidas millonarias en todo el mundo [5,6].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Diseño del espécimen

Se elaboraron especímenes de concreto permeable con varilla de refuerzo como se muestra en la figura 1, cuyas dimensiones tienen la finalidad de garantizar el mismo espesor de recubrimiento para todo el acero (especímenes de 15*15 cm), y para tener facilidad de manejo al colocarlos en la cimbra, para su curado y monitoreo.

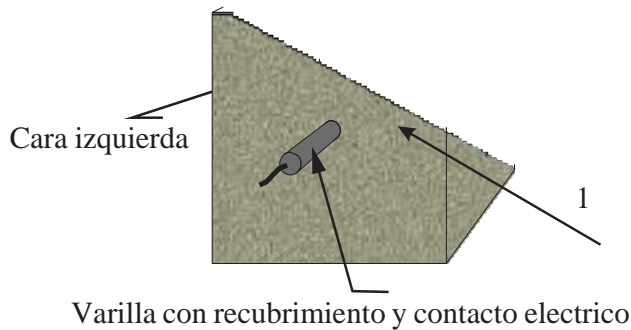


Figura 1. Especímenes de concreto

2.2. Arreglo experimental

Para las técnicas electroquímicas se usó una celda típica de tres electrodos, con un electrodo de cobre-sulfato de cobre como referencia y una barra de grafito como contra electrodo [7], (Figura 2).

2215

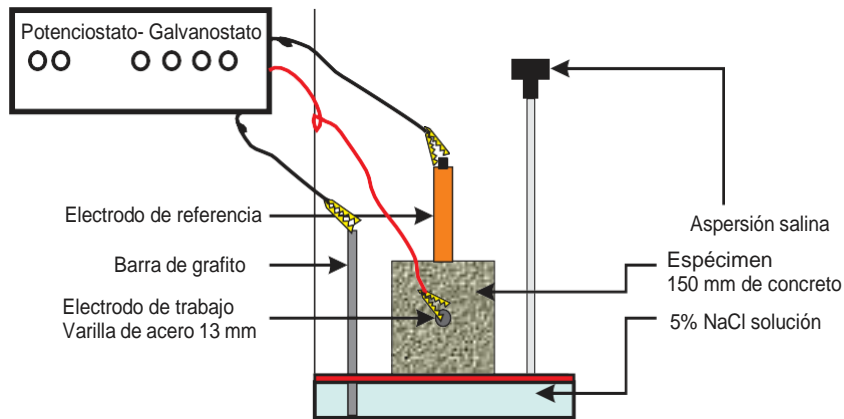


Figura 2. Esquema representativo para la conexión de la celda para monitoreo

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Potenciales de media celda

La grafica 1 muestra los resultados de potenciales de media celda para el sistema con la cara directamente expuesta a la aspersión salina y al evaluar las distintas dosificaciones de jal como cementante, en función del tiempo de exposición (28 días) en la cámara de aspersión salina. Los sistemas muestran un comportamiento similar en comparación al espécimen con 0% de jal, a los 10 días de exposición dentro de la cámara de aspersión los potenciales muestran un comportamiento lineal (potenciales de 700 ± 30 mv) no mostrando un cambio significativo en los potenciales. Por lo que la resistencia a la corrosión es muy similar a la de un concreto permeable convencional en las dosificaciones estudiadas.

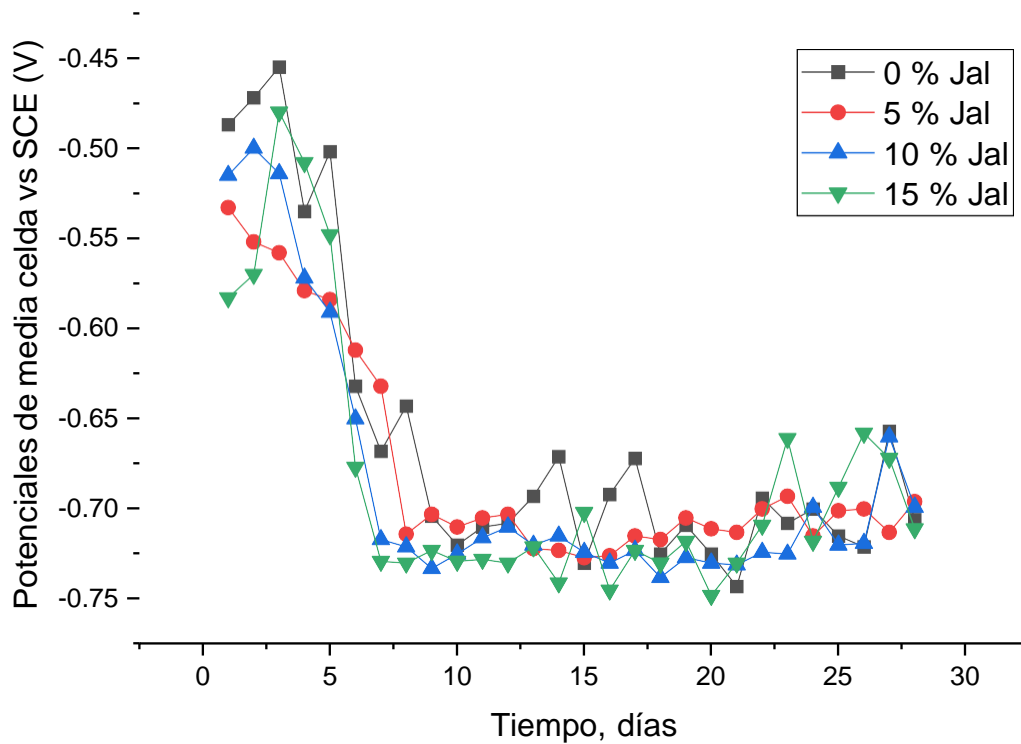


Figura 1. Potenciales de media celda para la cara directamente expuesta del espécimen

3.2. Impedancia electroquímica

La Gráfica 2 muestra los diagramas de Nyquist, como resultado de las mediciones de espectroscopia de impedancia electroquímica para los sistemas en estudio y en función del tiempo de exposición hacia medio corrosivo (28 días), en ellas se muestran semicírculos abiertos con una ligera tendencia lineal con bajas frecuencias de una tendencia lineal hacia frecuencias más bajas. Esto se puede atribuir principalmente a la transferencia de carga y posterior a la difusión especies corrosivas en la superficie, se observa una disminución en los valores reales e imaginarios de impedancia al incrementar el porcentaje de jal como cementante al 15%, ya que para los sistemas con 5% a 10% de jal no muestran un cambio significativo en comparación al concreto convencional (0% jal).

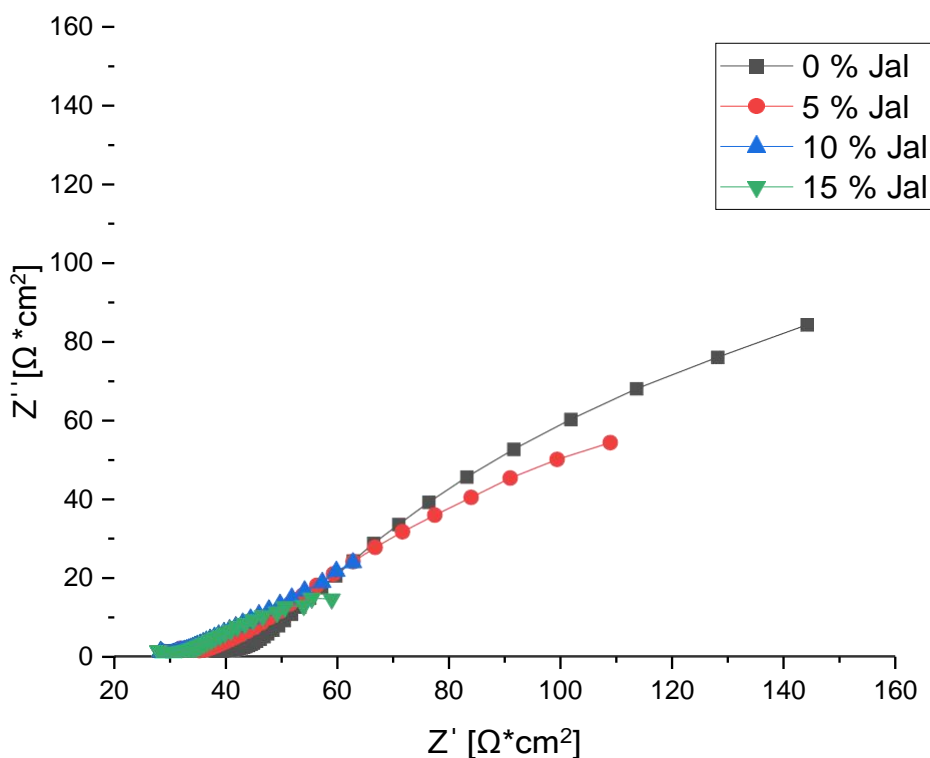


Figura 2. Diagramas de Nyquist para el sistema concreto permeable-acero al carbono AISI 1018 en función de la concentración de jal a 28 días de exposición.

4. CONCLUSIONES

Los resultados de potenciales de media celda no muestran un cambio significativo en comparación al de un concreto convencional hasta el 10% de dosificación de residuo de mina en el concreto permeable.

El uso de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica muestra que la interacción del jal como cementante no modifica el proceso de corrosión, ya que se observa que el uso de residuo minero hasta un 10%, no favorece la llegada de los agentes corrosivos a la superficie de la varilla de refuerzo en el concreto comparado a un sistema convencional mostrando valores de R_p muy similares para los distintos sistemas.

La interacción de cloruros con el metal se ve aumentada al usar 15% en la dosificación de jal como cementante modificando considerablemente la velocidad de corrosión del sistema.

El estudio corrosivo del empleo de jal como cementante, en la elaboración de concreto permeable, muestra que los parámetros de corrosión no sufren un cambio significativo, comparados con un concreto permeable convencional.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la UAEH por el apoyo y uso de los laboratorios para el desarrollo de esta investigación.

2218

6. REFERENCIAS

[1] REMON, E.; BOUCHARDON, J. L.; CORNIER, B.; GUY, B.; LECLERC, J. C.; FAURE O. 2005. Soil characteristics, heavy metal availability and vegetation recovery at a former metallurgical landfill: Implications in risk assessment and site restoration. *Environmental Pollution* 137: 316–323.

[2] Bulu Pradhan, *Construction and Building Materials*, 72, 398, (2014).

[3] Caracterizar, Q. E. E. P. P. norma oficial mexicana nom-141-semarnat-2003, que establece el procedimiento para caracterizar los jales, así como las especificaciones y criterios para la caracterización y preparación del sitio, proyecto, construcción, operación y postoperación de presas de jales.

[4] ACI Committee, 222, Protection of Metals in Concrete Against Corrosion, ACI 222R-01, ACI Manual of Concrete, Practice, 2010.

[5] H. Akita, T. Fujiwara, Y. Ozaka, A practical procedure for the analysis of moisture transfer within concrete due to drying, Mag. Concr. Res. 49 (1997) 129–137.

[6] K.Y. Ann, H.W. Song, Chloride threshold level for corrosion of steel in concrete, Corros. Sci. 49 (2007) 4113–4133.

[7] ASTM B117 Standar practice for operating salt spray (Fog) Apparatus.

EVALUACIÓN ELECTROQUÍMICA DE PIGMENTOS DE MUCÍLAGO Y COCHINILLA COMO RECUBRIMIENTO DE PELÍCULA HÍBRIDA SOBRE SUPERFICIES DE ALUMINIO

L. D López León¹, W. Sánchez Ortiz², J. A. Ruiz Ochoa³, L. Lizárraga Mendiola¹,
I. E. Castañeda Robles^{1*}, F. J. Olguin Coca¹

¹ Cuerpo Académico de Ingeniería Civil Sustentable y Tecnología de Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5, 42184, Mineral de la Reforma, Mexico

² División de Ingeniería Química y Bioquímica, Tecnológico de Estudios Superiores de Ecatepec, Av. Tecnológico S/N, 55210, Ecatepec, Mexico

³ Facultad de Ciencias de la Ingeniería y Tecnología. Universidad Autónoma de Baja California. Blvd Universitario 1000, Unidad Valle de las Palmas, 22260 Tijuana, Baja California, Mexico
E-mail: olguinc@uaeh.edu.mx

RESUMEN

Este trabajo aborda la evaluación electroquímica de un recubrimiento híbrido a base de mucílago y cochinilla (*Dactylopius coccus*) para aplicaciones de protección contra la corrosión. El mucílago fue obtenido del Nopal de variedad *Opuntia streptacantha*, la cochinilla se extrajo mediante molienda, a partir de esos pigmentos, se formularon tres recubrimientos que contenían mucílago (CM), cochinilla-mucílago (CMC) y cochinilla-mucílago sin Tween80 (CMC-T). Los electrodos de trabajo de aluminio (WE) se recubrieron por inmersión y luego se dejaron secar durante 72 horas a temperatura ambiente. Los recubrimientos aplicados sobre el WE, se evaluaron mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, ruido electroquímico y curvas de polarización potenciodinámica después de 24, 72 y 168 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3.5% en peso. Estas mediciones electroquímicas, se realizaron por triplicado para verificar la reproducibilidad. El recubrimiento híbrido a base de mucílago y cochinilla sin plastificante Tween 80 revela la mejor protección contra la corrosión de los recubrimientos evaluados y el aluminio sin recubrimiento. Se utilizaron micrografías ópticas para diferenciar las condiciones del recubrimiento híbrido después de su valoración, las cuales muestran la protección de la superficie metálica sobre la que no se recubrió.

Palabras Clave: recubrimientos verdes, electroquímica, corrosión.

1. INTRODUCCIÓN

El fenómeno de la corrosión tiene consecuencias importantes que pueden afectar a dos ámbitos:

a) Costes económicos: los costes directos se estiman en un 3,5% del producto interior bruto (PIB) del país, además de las interrupciones de la producción, las fugas, la contaminación de los productos y la aplicación de coeficientes de seguridad como costes indirectos. Se considera que pueden obtenerse ahorros de entre el 20% y el 30% si se aplica adecuadamente la tecnología existente para el control de la corrosión y los métodos de protección [1-3]. El aluminio es uno de los materiales más utilizados en las construcciones industriales ligeras [4]. La corrosión inducida por el cloruro es una de las causas comunes de degradación de las estructuras metálicas. Del mismo modo, los métodos para retardar el inicio de la corrosión reducen las tasas de corrosión, como los inhibidores electroquímicos de la corrosión diseñados, y podrían aplicarse para permitir cambios funcionales en toda la superficie del aluminio [5,6]. La aplicación de recubrimientos es uno de los métodos más comunes en el aluminio [7]. El ejemplo más representativo de los inhibidores de corrosión utilizados en los recubrimientos son las especies de Cr(VI), pero tienen un inconveniente: son tóxicos y perjudiciales para el medio ambiente y los seres humanos[8]. Debido a estos problemas de toxicidad, es posible sustituirlos por compuestos orgánicos naturales como las semillas [9,10], extractos vegetales [11], compuestos sintéticos no tóxicos (colorantes) [12], elementos de tierras raras [13] y compuestos orgánicos [14]. Por consiguiente, es necesario investigar métodos alternativos para mejorar la resistencia a la corrosión del aluminio. Sin embargo, existe una creciente demanda de productos más económicos, funcionales y respetuosos con el medio ambiente que identifiquen posibles sustitutos de los recubrimientos que contienen plomo, mercurio, cadmio y cromo hexavalente [15].

El nopal (*Opuntia ficus indica*) es un cactus de gran importancia agronómica en México; hay 3 millones de hectáreas de nopal y aproximadamente 233,000 hectáreas de nopal cultivado; de éstas, 150,000 hectáreas se destinan al consumo humano, con una producción anual de 139,193 toneladas [16,17]. Se han estudiado diferentes especies de nopal para determinar los compuestos químicos presentes en la planta y conocer sus propiedades y aplicaciones. Hanetal(2002) [18] evaluó y relacionó los mecanismos de antioxidación y actividad de *Opuntia ficus indica* var. *Saboten*, encontrando una alta concentración de compuestos fenólicos (180.3 mg/g). Camarena- Rangeletal (2017) [19] encontró flavonoides y compuestos fenólicos a través de un estudio

fitoquímico de *Opuntia ficus-indica*, *Opuntia megacantha* y *Opuntia streptacanthacallus*. Mazri (2018) [20] estudió el jugo *Opuntia ficus indica*, encontrando ácido corbácico, polifenoles y flavonoides entre sus componentes, los cuales presentaron una actividad antioxidante, ya que los compuestos fenólicos fueron eficaces eliminadores de radicales libres. El mucilago de nopal actuó como un inhibidor de la corrosión para la solución de acero en pulgadas [21]. Suárez y González et al. (2014) [22] evaluaron el extracto de *Opuntia ficus indica* como inhibidor de corrosión para la media de carbono el *índica*, alcanzando eficacias de 94%. Torres Acosta et al. (2007) [23] evaluó el mucílago de *Opuntia ficus indica* (Nopal) como inhibidor de corrosión para las soluciones de acero en clorado contaminadas. Según los autores, la mejora de la resistencia a la corrosión se debió aparentemente a la formación de una película de hidróxido/óxido en el acero de refuerzo cuando el mucílago de Nopal reaccionó químicamente con el metal, lo que, a su vez, inhibió la formación de fosas cuando los cloruros se añadieron al electrolito. En general, los polímeros naturales tienen dos grupos: polisacáridos y proteínas [24,25].

El ácido carmínico, extraído de la grana cochinilla, se utiliza como colorante natural para obtener tonos púrpura en la industria alimentaria, cosmética y farmacéutica. El colorante natural es un insecto fitófago del orden de los *Homópteros*, de la familia *Dactylopiidae*, que pertenece al género *Dactylopius*, vive en los géneros *Opuntia* y *Nopalea* y es conocido por sus propiedades cromáticas. Se cultiva para obtener carminaciones comerciales en relación con la cochinilla silvestre que se utiliza a mano [26]. El ácido carminico se extrae del insecto *Dactylopius coccus* (cochinilla) y cristaliza en alcoholes en forma de prismas rojos; su punto de funcionamiento no esclaro, se oscurece a 120°C y tiene un Rf 0.17 en 1-propanol:amoníaco (d.8809): agua (6:3:1) y 0.12 en 1-butanol: piridina: H₂O (3:1:1:1). Tiene un color predeterminado en agua y un color amarillo en soluciones ácidas. UV máximo (agua): 500nm (ϵ 6800); (0.12 N HCl): 4900-500 nm (ϵ 5800); (0.0001NaOH): 540nm (ϵ 3450). Prácticamente insoluble en éter de petróleo, benceno y cloroformo [27, 28].

La eficacia de los materiales poliméricos como revestimientos resistentes a la corrosión de los metales aumenta cuando los ligandos poliméricos se modifican utilizando inhibidores de la corrosión. Los compuestos inhibidores en una red polimérica podrían utilizarse para crear un grupo de revestimientos que respondan a los cambios en el entorno del revestimiento. El objetivo es crear inhibidores activados por el propio proceso de corrosión, evitando la salida de especies corrosivas del revestimiento. Con esta restricción, es posible alcanzar el doble objetivo de

protección contra la corrosión mediante una barrera y la inhibición de elementos metálicos. Se utilizaron curvas de polarización, espectroscopia de impedancia electroquímica, espectro infrarrojo e inspección visual. El presente trabajo informa del efecto de los extractos de mucílago y cochinilla como inhibidores en la formulación de recubrimientos de protección contra la corrosión en aluminio sumergido. Se emplea una solución de NaCl al 3.5% en peso mediante técnicas electroquímicas, proponiendo un recubrimiento ecológico y respetuoso con el medio ambiente, ya que no contiene disolventes orgánicos ni contaminantes tóxicos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Este trabajo se basa en un estudio sobre el comportamiento de recubrimientos híbridos orgánico-inorgánicos, utilizando mucílago y grana cochinilla del nopal sobre aluminio como barrera protectora contra la corrosión por cloruros. El proceso experimental consistió en la preparación de una superficie metálica a recubrir y un blanco; obtención y caracterización del mucílago y la grana cochinilla del nopal; formulación de los recubrimientos, aplicación, evaluación y análisis del recubrimiento sobre la superficie de aluminio en una solución rica en iones cloruro. Se utilizó un electrodo de aluminio con un porcentaje de pureza del 99%, con una superficie expuesta de 1 cm². Se pulió con papel de lija CSi de tamaño de grano creciente hasta el #320, se enjuagó primero con agua destilada y luego con alcohol metílico, y se secó con corriente de aire. Este procedimiento se llevó a cabo antes del recubrimiento por inmersión de la superficie metálica, el posterior secado del recubrimiento en el medio ambiente durante 72 horas y la posterior prueba electroquímica.

2223

2.1 Obtención del mucílago, tratamiento de la cochinilla y formulación de los recubrimientos

En este estudio se utilizó el cactus *Opuntia streptacantha*, originario del centro de México. Se consideraron cladodios de entre 2 y 3 años de edad, ya que contienen las mayores concentraciones de mucílago, según estudios previos [29]. La extracción del mucílago se realizó según Sepúlveda et al. [30]. Una vez extraídos, tanto el mucílago como el *Dactylopius coccus* (cochinilla) se molieron por separado en morteros de porcelana sin esmaltar hasta obtener un polvo fino. Posteriormente, la formulación del recubrimiento se llevó a cabo con el siguiente proceso: en un matraz Erlenmeyer, 0,5 g de mucílago, 0,5 g de cochinilla, 20 g de agua

desionizada ($18 \text{ M}\Omega \text{ cm}^{-1}$) y se añadieron 4 g de glicerol; la mezcla se calentó a $90 \text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 minutos con agitación constante a 1.200 rpm; a continuación se enfrió a $25 \text{ }^\circ\text{C}$, seguida de la adición de Tween 80 ($\text{C}_{64}\text{H}_{124}\text{O}_{26}$); por último, la mezcla se agitó durante 5 minutos a $70 \text{ }^\circ\text{C}$ y 2.000 rpm. Se obtuvieron tres recubrimientos con variaciones en el elemento activo de interés (Tabla 1): CM (recubrimiento con mucílago), CMC (recubrimiento con mucílago y cochinilla) y CMC-T (recubrimiento con mucílago, cochinilla y sin Tween 80).

Tabla 1. Formulations of coatings based on mucilage and cochineal for aluminum.

Coating	Deionized water, (g)	Mucilage, (g)	Carminic acid, (g)	Tween 80, (g)	Glycerol, (g)
CM	20	0.5	-	0.4	0.4
CMC	20	0.5	0.5	0.4	0.4
CMC-T	20	0.5	0.5	-	0.4

2.2 Técnicas electroquímicas y solución de ensayo

Para los ensayos electroquímicos se utilizó una celda electroquímica de vidrio Pyrex® de tres electrodos, ASTM G-5 [31], con un electrodo de referencia de calomelano saturado (SCE) y un contraelectrodo de grafito. Todos los potenciales en el trabajo se refieren al SCE, que se midió hasta que alcanzó un valor estable, normalmente 30 minutos. Se empleó una solución de NaCl al 3,5% en peso. Como solución electrolítica para los ensayos se empleó una solución de NaCl al 3 % en peso, preparada con reactivos de grado analítico y agua destilada, mantenida a temperatura ambiente, naturalmente aireada, y con un pH igual a 6. Las medidas electroquímicas se realizaron en un Potenciostato-Galvanostato modelo BioLogic 150.

2.2.1 Curvas de polarización potenciodinámica

Para las curvas de polarización potenciodinámica, el aluminio se polarizó de $-2,5 \text{ V}$ a $+2,5$ para el valor del potencial de corrosión E_{corr} a una velocidad de barrido de 1 mV/s . Las velocidades de corrosión se determinaron relacionando la densidad de corriente de corrosión, i_{corr} , con la

resistencia de polarización, R_p , a partir de la ecuación de Stern-Geary [32], para reacciones controladas por transferencia de carga (Ecuación 1).

$$I_{corr} = \frac{b_a \times b_c}{2.303 (b_a + b_c)} \frac{1}{R_p} = \frac{B}{R_p} \quad (1)$$

Donde b_a y b_c son las pendientes de Tafel anódica y catódica, respectivamente, y $B=(b_a*b_c)/[2,303 (b_a+b_c)]$.

La determinación de las pendientes de Tafel y las curvas de polarización potenciodinámica se obtuvieron en una categoría reducida de potenciales, es decir, +/- 60 mV, con respecto al E_{corr} , tanto en las zonas catódicas como anódicas.

2.2.2 Electrochemical impedance spectroscopy (EIS)

A signal of ± 10 mV was applied to E_{corr} , in the frequency range between 200 kHz and 0.01 Hz, obtaining 6 points per decade. Inhibitor efficiency values were calculated using Eq. 2:

$$I.E. (100\%) = \frac{R_{ct2} \times R_{ct1}}{R_{ct2}} \times 100 \quad (2)$$

2225

donde R_{ct2} y R_{ct1} son los valores de la resistencia de transferencia de carga con y sin la adición del revestimiento, respectivamente.

2.2.3 Ruido electroquímico

Para las mediciones de ruido electroquímico según la norma ASTM-G199 [33], se utilizó la disposición de dos electrodos de trabajo nominalmente idénticos y un electrodo de referencia SCE en un rango de potencial de +/- 2.5 para E_{corr} . Los valores de potencial y corriente se registraron a una velocidad de 1 muestra/segundo; se obtuvieron series de potencial y corriente en función del tiempo y se calcularon las desviaciones estándar medias de cada serie.

Para determinar la resistencia en el ruido, R_r , se calculó la desviación estándar del ruido en la corriente, σI y del voltaje, σV de cada serie, y se aplicó la ecuación 3 (Cottis et al. 1996, [34]):

$$R_r = \frac{\sigma V}{\sigma I} \quad (3)$$

2.3 *Análisis microscópico*

El aluminio recubierto y no recubierto se analizó bajo un microscopio de luz con un aumento de 40X antes y después de las pruebas electroquímicas. Las superficies se fotografiaron con una cámara adaptada al microscopio. Se estudiaron las micrografías de los segmentos y se hicieron comparaciones.

2.4 *Formulaciones de recubrimiento*

Se realizaron tres recubrimientos diferentes (ver Tabla 1), variando la presencia de cochinilla y Tween 80. El hidocoloide obtenido se colocó en tubos Eppendorf para su posterior colocación sobre la superficie de aluminio. Las secciones de aluminio se recubrieron por inmersión y luego se secaron a temperatura ambiente para controlar el espesor del recubrimiento durante tres días.

La alternativa propuesta fue formulada a base de fuentes renovables como el mucílago de nopal y la cochinilla. La formulación considerada adecuada es la que se muestra en la Tabla 1. No fue posible incorporar diferentes proporciones del orden de las añadidas de mucílago, cochinilla, glicerol y Tween 80, debido a que los recubrimientos obtenidos fueron demasiado frágiles y no pudieron ser manipulados, posiblemente debido a las interacciones de los polisacáridos celulósicos con las moléculas de la matriz que modifican el grado de agregación de las cadenas y la resistencia de la red polimérica.

2.5 *Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier*

La espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR) se llevó a cabo utilizando un espectrómetro PerkinElmer Frontier con la técnica de reflectancia totalmente atenuada ATR utilizando una resolución espectral de 4 cm⁻¹ (PerkinElmer, Waltham, MA, USA).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Curvas de polarización

Se midió la curva de polarización para examinar la cinética de corrosión de las muestras de aluminio en una solución de NaCl al 3,5% en peso. NaCl, en ausencia y presencia de recubrimientos. La figura 1 presenta las curvas de polarización de las muestras de Al (blanco, sin recubrimiento), CM, CMC y CMC-T a 298 K. Los parámetros electroquímicos obtenidos mediante el análisis de Tafel se enumeran en la tabla 2 como información de apoyo. Se puede observar que la adición de CM, CMC y CMC-T cambió notablemente la pendiente de las curvas de polarización de la figura 1. Es decir, las reacciones de oxidación-reducción se restringen al incorporar los recubrimientos de CM, CMC y CMC-T. T en la solución de NaCl. Este efecto implica que los recubrimientos dificultan las reacciones de evolución del hidrógeno. Sin embargo, los fenómenos de supresión de CM, CMC y CMC-T también se trasladan a la zona catódica, lo que indica que las reacciones de oxidación-reducción se bloquean en los recubrimientos. Los recubrimientos CMC y CMC-T muestran una reducción más significativa de los potenciales de corrosión, E_{corr} , especialmente para el CMC.

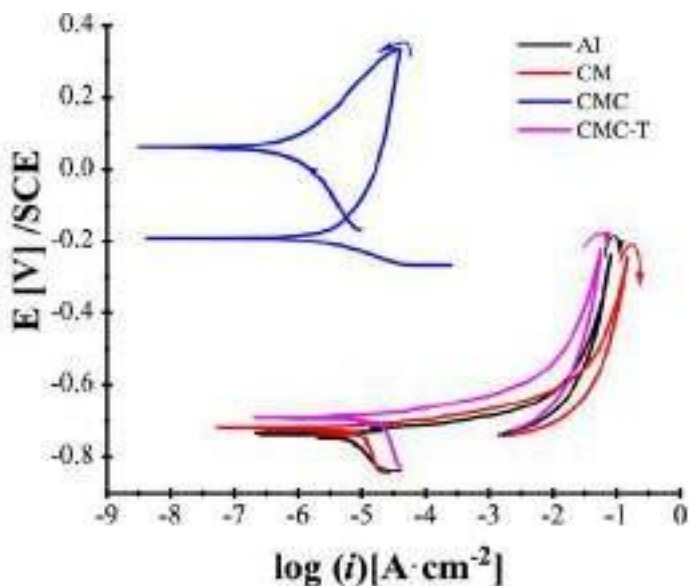


Figura 1. Efecto de los recubrimientos híbridos de origen natural en las curvas de polarización del aluminio en solución de NaCl al 3,5% en peso a 23° C.

Para los casos de Al, CM y CMC-T (Kelly et al., 2003), al aplicar el barrido inverso, la curva que vuelve por el mismo camino o por un valor de corriente menor establece que el material no presenta tendencia a la corrosión localizada [35], es decir, que el aumento de la corriente no se debe a la corrosión localizada. Sin embargo, alguna otra reacción anódica ya que el área permanece constante. Sin embargo, en el caso del recubrimiento de CMC, el retorno de la curva es desde el frente, lo que indica que la capa no se rompe sino que llega a la reacción de oxidación potencial del agua a ocurrir. Esta reacción se ve apoyada por la extensión del mayor potencial de corrosión observado para el barrido de vuelta debido a la ralentización de la cinética de disolución anódica.

En la Tabla 2, se dan como parámetros electroquímicos el potencial de corrosión (E_{corr}), la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}), la resistencia de polarización (R_p) y los correspondientes valores de eficiencia de inhibición (IE) para diferentes concentraciones de inhibidor. Las diferentes concentraciones de inhibidores calcularon las eficiencias de inhibición a partir de la ecuación (1). Aunque las curvas anódicas y catódicas no son simétricas, las curvas catódicas también tienen regiones con una relación lineal entre el potencial y el logaritmo de la densidad de corriente y zonas llamadas regiones de Tafel. Extrapolando estos segmentos lineales de las curvas anódicas y/o catódicas, e intersectándolos con el E_{corr} , se puede determinar el valor del i_{corr} para el metal en un medio agresivo.

Tabla 2. Parámetros obtenidos a partir de las curvas de polarización del aluminio sumergido en una solución de NaCl al 3,5% en peso con diferentes recubrimientos.

Muestra	E_{corr} (V)	b_c (V/decada)	b_a (V/decada)	i_{corr} experimental (A). 10^{-7}	i_{corr} teórica (A)* 10^{-7}	%Error i_{corr}	IE % de i_{corr}	IE % de R_p
Al (blanco)	-0.73	0.19	0.03	61.65	61.74	0.09	-	-
CM	-0.71	0.07	0.01	32.15	32.89	0.02	27.68	46.73
CMC	-0.19	0.03	0.09	14.13	14.89	0.05	87.14	75.88
CMC-T	-0.68	0.12	0.02	11.86	12.00	0.01	85.91	80.56

Los resultados de cada muestra se calcularon como la media \pm desviación estándar de las determinaciones por triplicado. El porcentaje de error de la densidad de corriente se halló utilizando la ecuación 1, y la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) se calculó para validar los

datos obtenidos de las curvas de la resistencia de polarización lineal y las pendientes de Tafel de las zonas catódica y anódica. El coeficiente de Stern-Geary (B) está relacionado con las pendientes de Tafel anódicas (b_a) y catódicas (b_c).

Tras realizar los cálculos correspondientes para hallar los valores teóricos de los parámetros aplicando la ecuación 1, se calcula el porcentaje de error teniendo en cuenta la ecuación (6).

$$\%Error = [Theoretical\ value - Experimental\ value / Theoretical\ value] \times 100\% \quad (6)$$

La mayor eficiencia fue la del recubrimiento CMC-T según los parámetros determinados, seguido por el CMC y el CM. La menor densidad de corriente fue para el CMC-T. El mejor comportamiento frente a la corrosión en ambientes con cloruros en el caso de estudio fue para el recubrimiento que incluye cochinilla y mucílago en su formulación sin la presencia de Tween 80.

3.2 Ruido electroquímico

El sistema corrosivo se observa inmediatamente en la Figura 2, que muestra la respuesta de la resistencia al ruido electroquímico, R_n , para los diferentes enfoques, donde se observa inmediatamente el comportamiento de cada uno de ellos. A través de las técnicas de ruido electroquímico y de las curvas de polarización potenciodinámica, se demostró que la presencia del recubrimiento en el sistema analizado reveló una rápida acción sobre las superficies metálicas. Para el aluminio no protegido, se observa la serie de resistencia, R_n , con una pequeña amplitud de los transitorios debido a la velocidad de generación de la película natural, y se protege de forma acelerada. En las primeras 24 h, el comportamiento del CMC comenzó con mayor amplitud de los transitorios, generando un ataque más significativo que las otras muestras; sin embargo, la amplitud se reduce sin alcanzar el comportamiento del Al. En comparación con los resultados obtenidos en R_p , se muestra que la muestra presenta un potencial de corrosión activo (más negativo). El comportamiento en los sistemas CM y CMC-T es muy similar con un sutil ataque donde los transitorios presentan pequeñas amplitudes al pasar. La actividad superficial es más activa en el tiempo, presentando transitorios con mayor amplitud en intervalos cortos. Comparando con Al son muy similares, corroborándose claramente con la técnica R_p .

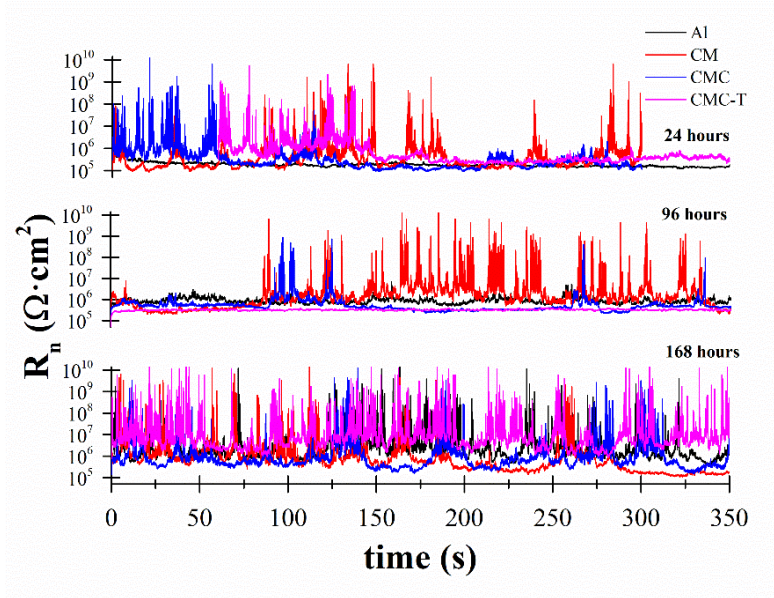


Figura 2. Serie de ruido electroquímico de la resistencia del Al en una solución de NaCl al 3,5% en peso.

3.2.1 Resistencia al ruido

Se determinaron los valores de resistencia para cada uno de los casos estudiados (Ecuación 3): Al, CM, CMC y CMC-T, así como en los diferentes tiempos de inmersión. En la Figura 3 se muestran los valores obtenidos, corroborando lo mostrado en los gráficos (Figura 2) en cuanto al comportamiento de la serie de resistencias. Los casos estudiados con recubrimiento presentaron valores de resistencia más altos a las 24 horas que el aluminio sin recubrimiento. Durante esta investigación, el comportamiento del aluminio presenta un avance creciente del tiempo de inmersión con un máximo de 96 horas y mantiene una magnitud similar en el valor a las 168 horas. En los casos de los recubrimientos CM y CMC, los valores máximos de resistencia sobre el aluminio sin recubrimiento se dieron a las 24 horas. Durante las horas de inmersión, estos valores se redujeron, presentándose el más bajo a las 168 horas. Los mayores valores de resistencia se presentan para el caso del recubrimiento CMC-T. Los valores de resistencia más altos se presentan para el caso del recubrimiento CMC-T. Esto indica que la contribución del mucílago, la cochinilla y la eliminación del polisorbato 80 (CMC-T), mejora el comportamiento y la resistencia en los valores de resistencia al ruido, cuando se compara con el aluminio sin recubrimiento.

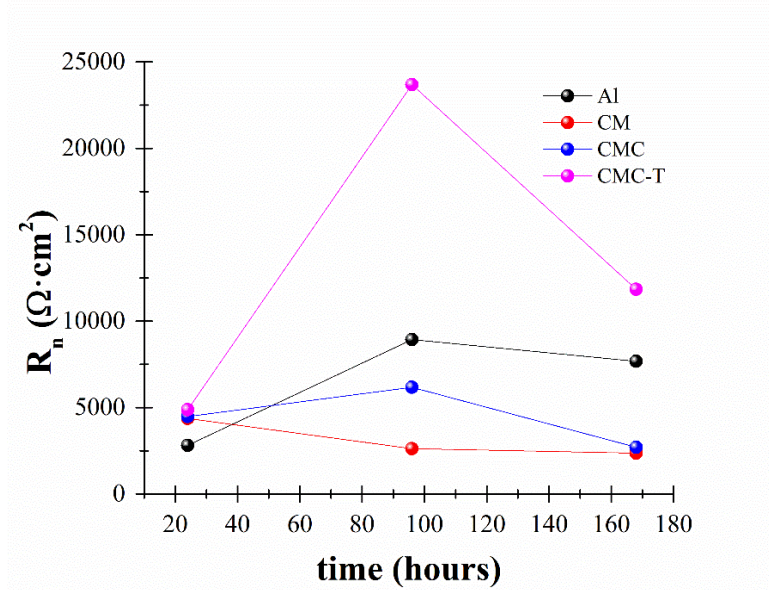


Figura 3. Valores de resistencia al ruido electroquímico (R_n) en la cinética de corrosión en NaCl al 3.5% en peso.

3.2.2 Índice de localización

El índice de localización Ecuación (4) es un parámetro que evalúa la variación del ruido en la corriente y lo compara con el valor medio. Este índice fue calculado a través de la relación entre la desviación estándar en la corriente (σ_i) y la raíz cuadrada media de la corriente (I_{rms}) [36].

$$IL = \sigma_i / I_{rms} \quad (4)$$

La tabla 3 muestra el índice de localización (IL) para los casos de los recubrimientos. Identifica el tipo de corrosión presente en la superficie según los rangos de valores reportados en la literatura [37]: Valores de IL; entre 0-.01 corrosión localizada presente; 0.1-0.01 corrosión mixta presente; y 0.01-0.001 corrosión generalizada presente. En el caso del aluminio sin recubrimiento, presentó inicialmente un valor correspondiente a la corrosión mixta, y al aumentar el tiempo de inmersión, presentó valores cercanos a 1 correspondientes a la corrosión localizada. El recubrimiento CM presentó valores cercanos a la corrosión localizada durante todo el tiempo de inmersión. El recubrimiento CMC presentó un valor cercano a la corrosión localizada a la mitad del tiempo total de inmersión en corrosión mixta y aumentando el tiempo en corrosión localizada. Sin

embargo, para el recubrimiento CMC-T, el fenómeno de corrosión comenzó con un valor cercano a la corrosión mixta, a las 96 horas a la corrosión generalizada. A las 168 horas, presentó un valor correspondiente a la corrosión localizada. Así pues, la eliminación del componente Tween 80 de la formulación del recubrimiento provocó un efecto más significativo en los fenómenos de resistencia a la corrosión superficial.

Para las muestras CMC y CMC-T a las 96 h, al realizar el análisis, se observa una disminución considerable debido a fenómenos superficiales como la protección del recubrimiento y generando que las series temporales de densidad de corriente presenten una menor amplitud; esto se observa en la Fig. 2. Las series temporales de resistencia para estos dos sistemas se observan como una línea recta continua, indicando este proceso y permitiendo la modificación del fenómeno de corrosión diferente al inicial. Posteriormente, las series temporales de resistencia presentaron mayor amplitud en los transitorios obtenidos, por lo tanto, el aumento del valor del IL para estos casos.

Tabla 3. Valores del índice de localización (IL) de la superficie de aluminio con y sin recubrimiento, a las 24, 96 y 168 horas de inmersión en NaCl al 3,5% en peso.

Tiempo (h)	Índice de localización (IL)			
	Al	CM	CMC	CMC-T
24	0.144	0.921	0.804	0.391
96	0.326	0.964	0.385	0.087
168	0.731	0.791	0.945	0.891

3.3 Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica EIS se utilizó para obtener las características electroquímicas del proceso de corrosión; además, se empleó para separar las contribuciones de los diferentes fenómenos que interfieren y controlan el proceso de corrosión del aluminio con y sin el recubrimiento.

Para realizar un análisis cuantitativo de los espectros de impedancia se obtuvieron los diagramas de Nyquist del EIS de los diferentes sistemas en estudio, que se muestran en los gráficos (Figura 5). Estos fueron simulados con el circuito análogo mostrado en la Figura 4.

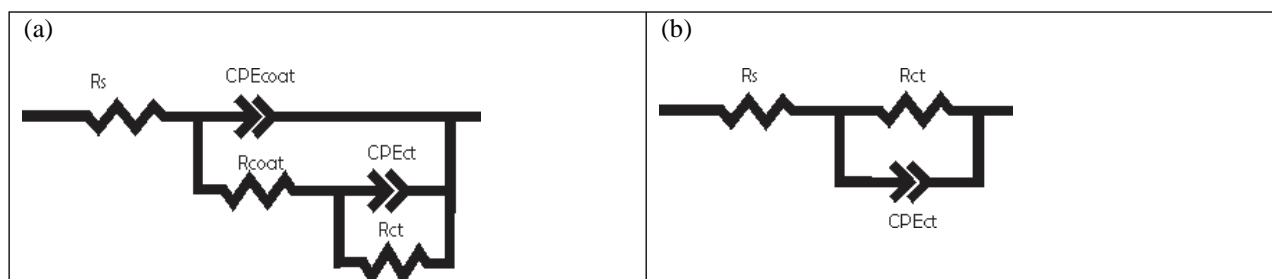


Figura 4. Modelo de circuito análogo, (a) el acero recubierto y (b) el aluminio sin recubrimiento.

Los resultados EIS del sistema sin recubrimiento orgánico pueden presentarse con elementos físicos en un circuito equivalente. El circuito de la figura 4b comprende una resistencia, R_s , que representa la resistencia de la solución, y un elemento de fase constante, CPE_{ct} , conectado en paralelo con la resistencia de transferencia de carga R_{ct} . Este circuito se asocia con el aluminio no recubierto en reacciones redox en medios agresivos. El circuito análogo que se muestra en la figura 4a describe en general el proceso en la interfaz metal-solución. La figura 4a muestra la resistencia de la solución representada por R_s , la resistencia de transferencia de carga por R_{ct} , y una capacitancia de doble capa por CPE_{ct} . Estas están asociadas a la película formada por el recubrimiento orgánico, además de una resistencia ligada al recubrimiento R_{coat} , conectada en paralelo a un condensador de fase constante CPE_{coat} que representa la heterogeneidad de la superficie que se produce por la disolución de especies agresivas [38]. Los parámetros de impedancia se determinaron por un método adecuado de medio círculo mediante el software EC-Lab (EC-Lab®) utilizando un generador numérico simple-aleatorio y se presentan en la Tabla 5.

Las mediciones EIS se realizaron en un potenciostato BioLogic SP-150 aplicando una señal de ± 10 mV alrededor del valor E_{corr} en un intervalo de frecuencia entre 10 kHz y 0,5 Hz. Para obtener los valores de eficiencia del recubrimiento, se calcularon mediante la ecuación (5):

$$I.E. (100\%) = \frac{R_{ct2} \times R_{ct1}}{R_{ct2}} \times 100 \quad (5)$$

donde R_{ct2} y R_{ct1} son los valores de la resistencia de transferencia de carga con y sin la adición del revestimiento, respectivamente.

Los valores de los elementos de fase constante obtenidos para el mejor ajuste de los datos experimentales al circuito análogo de la Figura 4 se muestran en la Tabla 5. Se observa que los valores de recubrimiento de los CPEcoats obtenidos para los diferentes recubrimientos en estudio en función de los tiempos de inmersión son muy similares (alrededor de 0,75-0,85) y pueden atribuirse principalmente a la heterogeneidad de la superficie del electrodo. En el caso del CPEct, es fundamental señalar que todos los n_{ct} calculados son comparables en magnitud, lo que valida la suposición de que estos elementos están asociados a la difusión de especies [39]. El sistema CMC-T presenta valores más altos de resistencia y eficiencia del recubrimiento orgánico en función del tiempo de inversión que los otros sistemas estudiados CM, CMC, y el blanco (sin recubrimiento).

2234

Tabla 5. Datos de impedancia electroquímica del acero con y sin recubrimiento en una solución de NaCl al 3.5%.

Sistema	R_s (Ω)	R_{coat} (Ω)	CPE_{coat} [$mF \cdot s^{(n-1)}$]	n_{coat}	R_{ct} (Ω)	CPE_{ct} [$\mu F \cdot s^{(n-1)}$]	n_{ct}	I.E. (%)
Al 24 h	20.91	4202	0.16	0.87	-	-	-	-
Al 96 h	21.22	3777	0.16	0.83	-	-	-	-
Al 168 h	20.43	3165	0.15	0.89	-	-	-	-
CM 24 h	2.91	850	0.16	0.83	1856	7.08	0.85	54.20
CM 96 h	4.47	396.4	0.37	0.75	1085	14.11	0.85	63.47
CM 168 h	5.00	377.2	0.32	0.75	915.3	38.84	0.83	58.79
CMC 24 h	5.85	2104	0.12	0.76	4792	0.26	0.85	56.09
CMC 96 h	4.29	1653.2	0.26	0.83	4256	7.44	0.85	61.16
CMC 168 h	5.21	966.8	0.21	0.80	2001.8	32.17	0.81	51.70
CMC-T 24 h	3.20	4946	0.25	0.69	10795	0.31	0.85	54.18
CMC-T 96 h	5.35	3144	0.12	0.79	7664	12.33	0.87	58.97
CMC-T 168 h	4.20	2045	0.21	0.75	5756	26.5	0.85	64.47

En el caso del CPect, es fundamental señalar que todos los nct calculados son similares en magnitud, lo que valida la suposición de que estos elementos están asociados a la difusión de especies [39]. Los sistemas CMC y CMC-T presentan valores más altos de resistencia y eficiencia del recubrimiento orgánico en función del tiempo de inversión que el sistema CM estudiado y la referencia sin recubrimiento. Se señala que los valores de R_s de los diferentes recubrimientos estudiados son menores en comparación con un sistema sin recubrimiento debido a que la microestructura en los sistemas con mucílago es más densa y presenta agujeros que proporcionan una vía de difusión del electrolito a la interfase recuperación/sustrato [40-42].

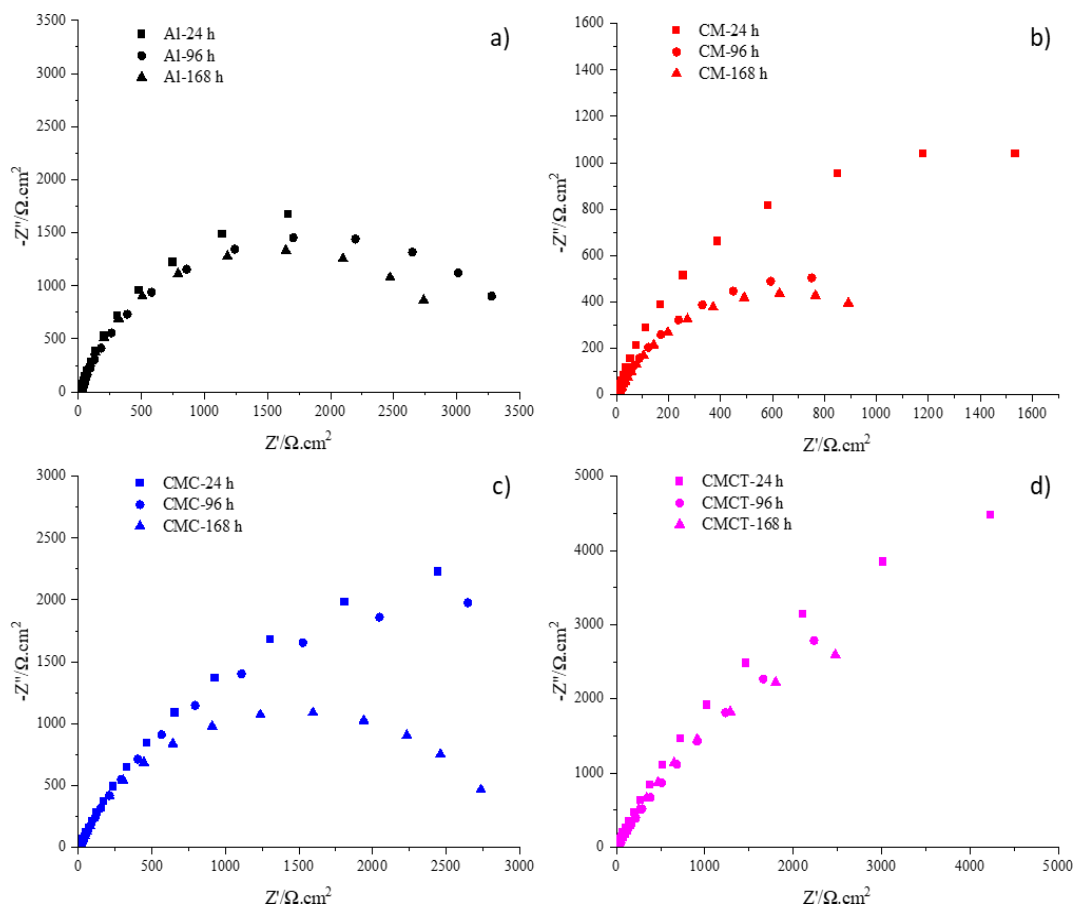


Figura 5. Se obtuvieron diagramas de Nyquist típicos para el sistema sin recubrimiento (a) y con el recubrimiento orgánico (b, c y d) sobre aluminio en una solución de NaCl al 3.5%.

3.4 Microscopía

La morfología de las muestras de aluminio con y sin recubrimiento en una solución de NaCl al 3.5% en peso se observó con un microscopio metálico. NaCl se observó con un microscopio metalográfico y un objetivo de 50X (marca, modelo) (Figura 6) antes de la inmersión. en el electrolito y tras 168 horas de inmersión. Posteriormente, se realizó una limpieza por sonicación en agua desionizada y secado con aire. Según las micrografías de la Figura 6, los productos de la corrosión son visibles en áreas superficiales más grandes para el aluminio sin recubrimiento, sin que se produzcan daños por corrosión en las superficies metálicas recubiertas. Sin embargo, los revestimientos híbridos muestran una degradación de la superficie y los iones de cloruro pueden difundirse a través de la superficie del revestimiento utilizando la porosidad del mismo como vía, causando la pérdida del revestimiento por delaminación.

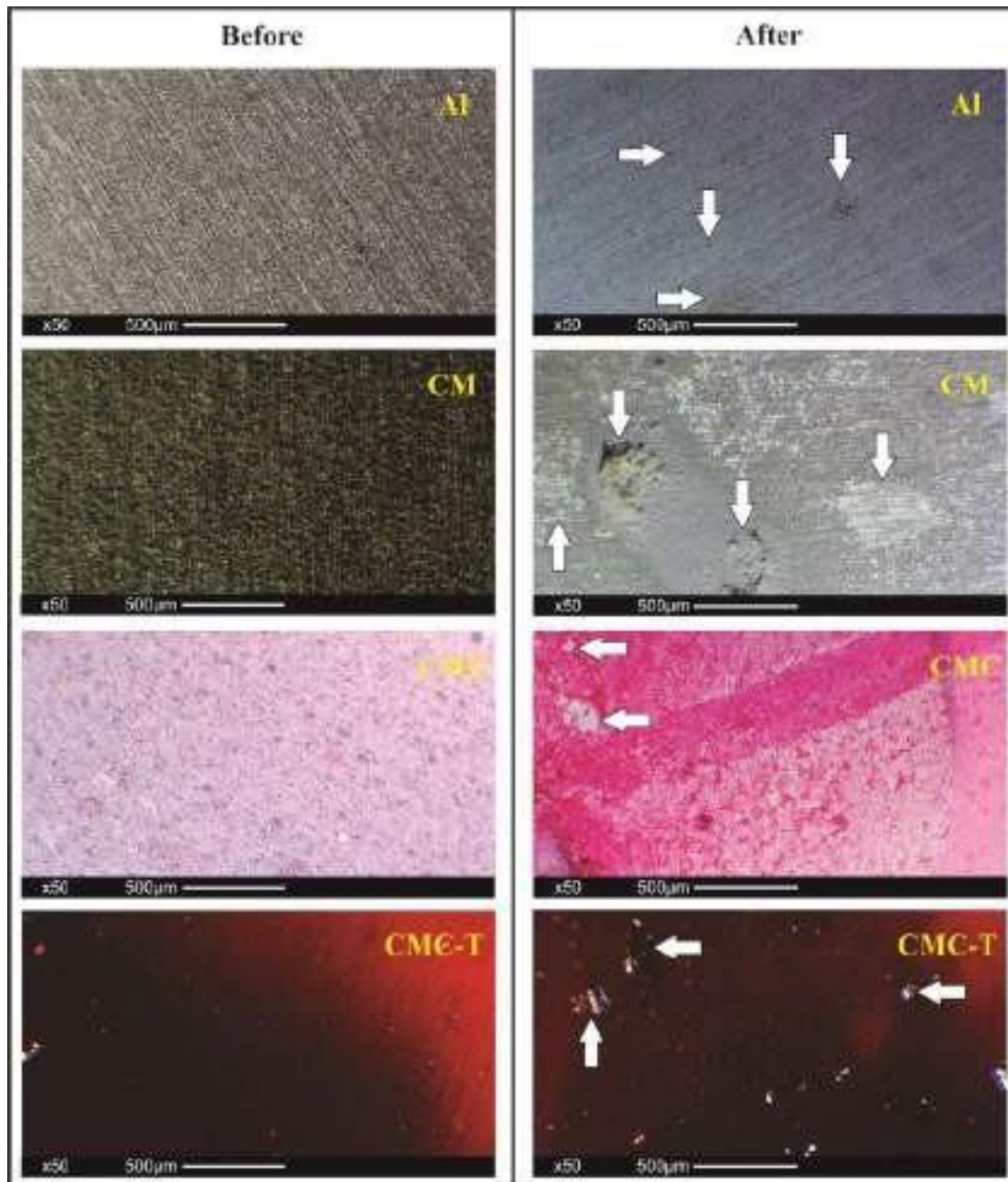


Figura 6. Micrográficas ópticas antes y después de las pruebas electroquímicas de las superficies de aluminio sin recubrimiento y recubiertas CM, CMC y CMC-T tras 168 horas de inmersión en una solución de NaCl al 3,5% en peso. Las flechas indican algunas de las picaduras (Al), productos de corrosión (Al y CM) y delaminación (CM, CMC y CMC-T) que se formaron durante las pruebas.

Cuando el electrolito alcanza la interfaz revestimiento/metal, comienzan las reacciones electroquímicas. Todas las formulaciones actúan como barrera, reduciendo la velocidad de

difusión de los iones cloruro y, por tanto, se reducen los daños por corrosión localizados en la superficie del metal. La formulación CMC-T presenta unas propiedades de barrera más aceptables, menos daños en la superficie del revestimiento y zonas libres de revestimiento más pequeñas, no mostrando ninguna evidencia de degradación del revestimiento y una excelente adhesión al sustrato metálico después de las pruebas.

3.5 Espesor del revestimiento

Se utilizó una herramienta de medición de espesor por ultrasonidos (modelo Bruker NDT) para determinar el espesor del revestimiento. Se realizaron diez mediciones en 10 puntos aleatorios de la superficie recubierta y se calculó el valor medio; el espesor del recubrimiento obtenido fue de $18,75 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para el CMC, $22,12 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para el CMC y $21,16 \pm 0,01 \mu\text{m}$ para el CMC-T. Se evaluaron tres artículos de prueba de cada formulación para garantizar la reproducibilidad. Según los valores obtenidos, el espesor del recubrimiento es homogéneo.

3.6 Espectroscopia infrarroja

La figura 7 (a) muestra el espectro infrarrojo (FT-IR) del mucílago extraído del nopal (CM). La banda a 3255 cm^{-1} es atribuible a los enlaces O-H de los grupos hidroxilos de los carbohidratos [41]. Las vibraciones de estiramiento C-H a 2930 cm^{-1} , y las pequeñas bandas a 2882 y 2850 cm^{-1} se deben al estiramiento C-H y $-\text{CH}_2$ de la piranosa y los grupos carboxílicos, respectivamente [41]. Los enlaces de estiramiento C-C son visibles a 2100 cm^{-1} . Las vibraciones de estiramiento antisimétrico y simétrico del COO de las sales de ácido carboxílico del mucílago fueron visibles de 1615 a 1512 cm^{-1} [42]. La banda a 1400 cm^{-1} se debe a las vibraciones de flexión H-C-H. Los picos de 1321 a 988 cm^{-1} están estrechamente relacionados con la presencia de grupos $-\text{COOH}$, proteínas aromáticas, grupos fosfóricos y algunos polisacáridos en conformaciones de anillos de piranosa, como la manosa y la glucosa [43,44]. Por otro lado, la banda de absorción a 853 cm^{-1} corresponde a la β -D-glucosa, mientras que las bandas observadas a 671 y 550 cm^{-1} se han asignado a las vibraciones N-H y O-H fuera del plano [45]. En este sentido, la Figura 7 (b) muestra el efecto de interacción entre el colorante de la cochinilla y el extracto de mucílago. El espectro FT-IR de la cochinilla (C) muestra una banda de absorción a 3350 cm^{-1} asociada al

modo de estiramiento del -OH. Las bandas entre 2930 y 2855 cm^{-1} se deben a los modos de vibración de estiramiento C-H, -CH₂ y -CH₃. La banda a 1642 cm^{-1} procede del estiramiento del C=O del anillo medio de la antraquinona, mientras que a 1565 cm^{-1} se observa el estiramiento del C=C del anillo I, la vibración de escisión del C-O-H y la flexión fuera del plano del C-H. El estiramiento C-C de los anillos aromáticos I y II y la deformación C-H de la glucosa están presentes a 1463 cm^{-1} . La deformación C-H y C-O-H de los grupos está presente a través de la banda a 1270 cm^{-1} . La banda a 1080 cm^{-1} se debe a las vibraciones de tijera del C-O y C-O-H de la glucosa y al balanceo del C-H. El meneo del C-H, la flexión en el plano de rotación del C-H y la tijera del C-C se muestran en la banda situada a 884 cm^{-1} . Las bandas que surgen entre 758 y 532 cm^{-1} se deben al balanceo del C-H, a la flexión fuera del plano del C-OH, al moviendo fuera del plano del C-H y a varios modos de vibración esqueléticos de los sistemas aromáticos [46-49]. La tabla 6 enumera los principales modos de vibración para el mucílago y el colorante de la cochinilla. Además, el compuesto formado a partir del colorante de la cochinilla con el mucílago (CMC) muestra un comportamiento diferente al del CM y el C, indicando un nuevo estado de interacción entre ambos componentes. Por último, el efecto de la eliminación del polisorbato 80 de la muestra de CMC también se muestra en la Figura 7 (c) (curva roja: CMC-T). En este caso, se produjo un pequeño incremento de intensidad en las bandas asociadas a los modos vibracionales CH. Este incremento podría estar relacionado con un aumento de la cristalinidad del compuesto polimérico al eliminar el polisorbato 80.

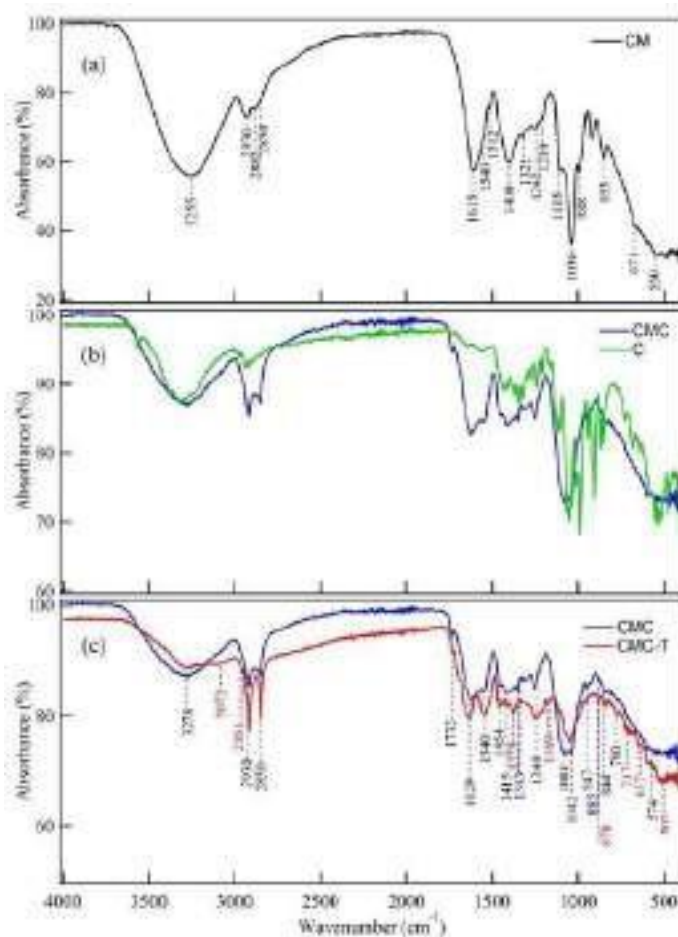


Figura 7. Espectros FT-IR y asignación de bandas obtenidos para (a) el mucílago (CM), (b) la cochinilla (C) y (c) la cubierta sin Tween 80 (CMC-T).

Tabla 6. Modos vibracionales infrarrojos del mucílago (CM) y del colorante cochinilla (C)

Mucílago (CM)		Tinte de cochinilla (C)	
Longitud de onda (cm ⁻¹)	Modo	Longitud de onda (cm ⁻¹)	Modo
3255	O-H grupos hidroxilos	3350	-OH estiramiento
2930	C-H estiramiento	2930 - 2855	C-H, -CH ₂ , -CH ₃ estiramiento
2882	C-H estiramiento de grupos de piranosa	1642	C=O estiramiento del anillo de antraquinona

2850	CH ₂ estiramiento de grupos carboxílicos	~1565	C=C stiramiento del anillo IC-O-H tijeras C-H flexión fuera del plano
2100	C-C enlaces de estiramiento	1463	C-C estiramiento de anillos aromáticas de I y II C-H deformación de glucosa
1615 - 1512	COO- estiramiento antisimétrico y simétrico	1270	C-H, C-O-H deformaciones C-O-H glucosa
1400	H-C-H flexión	1080	C-O, C-O-H tijeras C-H balanceo
1321 - 988	-COOH proteínas aromáticas, grupos fosfóricos y polisacáridos	884	C-H moviendo C-H flexión rotativa en el plano C-C-C tijera
853	β -D-glucosa	758- 532	C-H balanceo C-OH flexión fuera del plano C-H Movimiento fuera del plano Modos de vibración del esqueleto
671 - 550	N-H y O-H fuera del plano		

3. CONCLUSIONES

2241

En este trabajo, hemos encontrado que el recubrimiento orgánico-inorgánico de alto peso molecular es una barrera eficaz contra la corrosión para el aluminio puro en NaCl al 3,5% en peso, con mayor eficiencia con el recubrimiento con mucílago, CM, CMC y CMC-T. Y la cochinilla sin polisorbato 80, CMC-T. Las curvas de polarización mostraron que los recubrimientos propuestos funcionan como inhibidores de tipo mixto con un efecto más significativo sobre las reacciones electroquímicas en la rama catódica. A partir de la duración de los ensayos de corrosión, los potenciales de corrosión, E_{corr} , de los recubrimientos fueron más positivos que con el material sin recubrir. El valor de la resistencia, R_p , del revestimiento, primero disminuyó y luego aumentó gradualmente, lo que indica que el efecto protector de los revestimientos es gradualmente significativo. La presencia de recubrimientos en la superficie metálica disminuye la densidad de corriente. Los resultados del ruido electroquímico se correlacionan con las curvas de polarización y EIS y se obtiene el índice de localización, que interpreta un mejor comportamiento frente a la corrosión por parte del recubrimiento CMC-T.

Las medidas EIS indicaron que el proceso de corrosión estaba bajo control de transferencia de carga, coincidiendo con los valores de eficiencia obtenidos mediante las curvas de polarización y las técnicas electroquímicas EIS. Los espectros IR mostraron el efecto de la combinación de la cochinilla con el mucílago, teniendo una estrecha afinidad molecular, lo que ayuda a mejorar la resistencia estructural del recubrimiento orgánico. La combinación de estos compuestos en los recubrimientos protege la superficie metálica y reduce el ataque de los iones cloruro. Se obtuvieron revestimientos ecológicos de base acuosa con menos compuestos orgánicos volátiles y con bajo impacto ambiental.

4. REFERENCIAS

- [1] Shi, X., Xie, N., Fortune, K., & Gong, J. (2012). Durability of steel reinforced concrete in chloride environments: An overview. *Construction and Building Materials*, 30, 125–138. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2011.12.038>
- [2] Michalis, P.; Vintzileou, E. The Growing Infrastructure Crisis: The Challenge of Scour Risk Assessment and the Development of a New Sensing System. *Infrastructures* 2022, 7, 68. <https://doi.org/10.3390/infrastructures7050068>.
- [3] Winston, R., Uhlig, H.H. (2018). Corrosion and corrosion control. An introduction to corrosion science and engineering. Ed. Wiley&Sons. ISBN 0470277254, 9780470277256
- [4] Hufnagel, W. (1992). Manual del aluminio. Ed. Reverté, 2ª Edición, Barcelona. ISBN 8429160116, 9788429160116
- [5] Thakur, A., Kumar, A. Sustainable Inhibitors for Corrosion Mitigation in Aggressive Corrosive Media: A Comprehensive Study. *J Bio Tribo Corros* 7, 67 (2021). <https://doi.org/10.1007/s40735-021-00501-y>
- [6] Udensi, S.C., Ekpe, O.E. & Nnanna, L.A. Newbouldia laevis Leaves Extract as Tenable Eco-Friendly Corrosion Inhibitor for Aluminium Alloy AA7075-T7351 in 1 M HCl Corrosive Environment: Gravimetric, Electrochemical and Thermodynamic Studies. *Chemistry Africa* 3, 303–316 (2020). <https://doi.org/10.1007/s42250-020-00131-w>
- [7] Nyby, C., Guo, X., Saal, J.E. et al. Electrochemical metrics for corrosion resistant alloys. *Sci Data* 8, 58 (2021). <https://doi.org/10.1038/s41597-021-00840-y>

- [8] Becker, Markus. "Chromate-free chemical conversion coatings for aluminum alloys" *Corrosion Reviews*, vol. 37, no. 4, 2019, pp. 321-342. <https://doi.org/10.1515/correv-2019-0032>
- [9] Abiola, O. K., Otaigbe, J. O. E., & Kio, O. J. (2009). Gossipium hirsutum L. extracts as green corrosion inhibitor for aluminum in NaOH solution. *Corrosion Science*, 51(8), 1879–1881. <https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2009.04.016>
- [10] Fernine, Y., Ech-chihbi, E., Arrousse N., El Hajjaji F., Bousraf F., Touhami M. Ebn, Rais Z., Taleb M. (2021). Ocimum basilicum seeds extract as an environmentally friendly antioxidant and corrosion inhibitor for aluminium alloy 2024 -T3 corrosion in 3 wt% NaCl medium, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspect*, 627, 127-232. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2021.127232>.
- [11] Alrefaee, S. H., Kyong, Y. R., Chandrabhan, V., Quraishi, M.A., Ebenso, E. E. (2021). Challenges and advantages of using plant extract as inhibitors in modern corrosion inhibition systems: Recent advancements, *Journal of Molecular Liquids*, 321, 114666, ISSN 0167-7322. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.114666>
- [12] Ogunsipe, A., Ogoko, E., & Abiola, O. (2020). Corrosion Inhibition of Aluminium in 1.0 M HCl by Zinc Phtalocyanine Sulfonate. *Journal of Chemical Society of Nigeria*, 45(3). <https://journals.chemsociety.org.ng/index.php/jcsn/article/view/468>
- [13] Kozhukharov, S., Girginov, C. (2020). Recent Trends of the Use of Rare Earth Elements for Efficient Environmentally Compliant Corrosion Protection of Aluminum and Its Alloys. In: Petkov, P., Achour, M., Popov, C. (eds) *Nanoscience and Nanotechnology in Security and Protection against CBRN Threats*. NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics. Springer, Dordrecht. https://doi.org/10.1007/978-94-024-2018-0_35. <https://doi.org/10.1002/maco.201106349>
- [14] M. Gobara , A. Baraka , R. Akid and M. Zorainy , Corrosion protection mechanism of Ce⁴⁺/organic inhibitor for AA2024 in 3.5% NaCl, *RSC Adv.*, 2020, 10 , 2227 —2240. <https://doi.org/10.1039/C9RA09552G>.
- [15] Popoola, Lekan Taofeek. "Organic green corrosion inhibitors (OGCIs): a critical review" *Corrosion Reviews*, vol. 37, no. 2, 2019, pp. 71-102. <https://doi.org/10.1515/correv-2018-0058>
- [16] Juliana Gondim de Albuquerque, Jailane de Souza Aquino, Jaqueline Gondim de Albuquerque, Thaísa Gabriela Silva de Farias, Héctor Bernardo Escalona-Buendía, Elsa Bosquez-Molina, Patrícia Moreira Azoubel, Consumer perception and use of nopal (*Opuntia*

ficus-indica): A cross-cultural study between Mexico and Brazil, Food Research International, Volume 124, 2019, Pages 101-108, ISSN 0963-9969, <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2018.08.036>.

[17] Scognamiglio, F.; Mirabile Gattia, D.; Roselli, G.; Persia, F.; De Angelis, U.; Santulli, C. Thermoplastic Starch Films Added with Dry Nopal (*Opuntia Ficus Indica*) Fibers. *Fibers* 2019, 7, 99. <https://doi.org/10.3390/fib7110099>.

[18] Eun Hye Han, Mi Kyung Lim, Soyeon Lee, Sang Ho Lee, Su Min Yun, Heui-Jong Yu, Seung-Ho Ryu, and Young-Hee Lim. *Journal of Medicinal Food*. Nov 2020. 1146-1154. <http://doi.org/10.1089/jmf.2019.4678>

[19] Camarena-Rangel, N. G., Barba De la Rosa, A. P., Herrera-Corredor J. A., Santos-Díaz M. del S. (2017). Enhanced production of metabolites by elicitation in *Opuntia ficus-indica*, *Opuntia megacantha*, and *Opuntia streptacantha* callus. *Plant cell, tissue, and organ culture*, 129(2), 289-298. <https://doi.org/10.1007/s11240-017-1177-8>

[20] Mazri, M.A. (2018). Cactus Pear (*Opuntia* spp.) Breeding. In: Al-Khayri, J., Jain, S., Johnson, D. (eds) *Advances in Plant Breeding Strategies: Fruits*. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-319-91944-7_8.

[21] López-León, L. D., Juárez-Islas, M. A., Bassam, A., Pérez-Callejas, A. D., & Castaneda-Robles, I. E. (2019). Electrochemical behavior of a cactus mucilage-based corrosion-resistant coating. *International Journal of Electrochemical Science*, 14(11), 10016–10031. <https://doi.org/10.20964/2019.11.17>.

[22] Suarez, Ruben & Gonzalez-Rodriguez, J. & Dominguez-Patino, Gloria & Martinez-Villafane, Alberto. (2014). Use of *Opuntia ficus* extract as a corrosion inhibitor for carbon steel in acidic media. *Anti-Corrosion Methods and Materials*. 61. 10.1108/ACMM-01-2013-1238.

[23] Torres-Acosta, Andres. (2007). *Opuntia-Ficus-Indica* (Nopal) mucilage as a steel corrosion inhibitor in alkaline media. *Journal of Applied Electrochemistry*. 37. 835-841. 10.1007/s10800-007-9319-z.

[24] J.C. Ruiz, M.R. Segura, *New Polymers for Encapsulation of Nutraceutical Compounds*, John Wiley & Sons, Inc., (2017) Hoboken, USA.

[25] Hernández, E.F., Cano-Barrita, P.F.d.J., León-Martínez, F.M. and Torres-Acosta, A.A. (2017), "Performance of cactus mucilage and brown seaweed extract as a steel corrosion inhibitor

in chloride contaminated alkaline media", *Anti-Corrosion Methods and Materials*, Vol. 64 No. 5, pp. 529-539. <https://doi.org/10.1108/ACMM-02-2016-1646>.

[26] Estudio cromosómico en cuatro tipos de cochinilla (*Dactylopius* spp.) (Homóptera: Dactylopiidae) del nopal (*Opuntia* spp.). Tesis presentada como requisito parcial para optar el grado de Maestro en Ciencias, especialista en Fruticultura. Colegio de Postgraduados, San Luis Potosí-México. 106 p.

[27] Budavari. (1996). *The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals* (12th ed.). Merck Research Laboratories.

[28] Food, Drug, and Cosmetic Labeling: Cochineal Extract and Carmine Declaration. The new rule was published in the Federal Register / Vol. 74, No. 2 / Monday, January 5, 2009, In Europe, it is labelled as CI 75470 on cosmetics and E120 on food products.

[29] T. Wanotayan, Y. Boonyongmaneerat, J. Panpranot, E. Tada and A. Nishikata, *ISIJ International*, 58 (2018) 1316.

[30] Sepúlveda E, Sáenz C, Aliaga E, Aceituno C (2007). Extraction and characterization of mucilage in *Opuntia* spp. *J Arid Environ* 68, 534-545.

[31] ASTM G5 - Standard Reference Test Method for Making Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements. Developed by Subcommittee G01.11, book of standards volume 03.02.

[32] Lorenz, W.; "Determination of corrosion rates by electrochemical DC and AC methods". *Corrosion Science* 21, 9, (1981) 647-672.

[33] ASTM G 199-09." Standard guide for electrochemical noise measurement" (2009).

[34] Cottis R.A., Turgoose S.y Mendoza-Flores J. (1996). The effects of solution resistance on electrochemical noise resistance measurements. *ASTM STP 1277*, Filadelfia, pp. 93-100.

[35] *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Kelly, R.G., Scully, J.R., Shoesmith, D.Buchheit, R.G., Corrosion Technology, 2002, Taylor & Francis.

[36] K. Hladki and J.L. Dawson, *Corros. Sci.* 3 (1982) 231-237.

[37] <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2016.03.024>

[38] Zhang H, Zuo Y. The improvement of corrosion resistance of Ce conversion films on aluminum alloy by phosphatetreatment. *Appl. Surf. Sci.*, 2008, 254(16): 4930.

[39] Dabala M, Ramous E, Magrini M. Corrosion resistance of cerium based chemical conversion coating on AA5083 aluminum alloy. *Mater. Corros.*, 2004, 55(5): 381.

- [40] Li Z, Di S. The Microstructure and Wear Resistance of Microarc Oxidation Composite Coatings Containing Nano-Hexagonal Boron Nitride (HBN) Particles. *J. of Materi Eng and Perform*, 26 (2017) 1551–1561.
- [41] D'Avico L, Beltrami R, Pargoletti E, Cappelletti G. Insight into the release agents/PVD coatings interaction for plastic mold technology. *Coatings*, 10 (2020) 281.
- [42] Srinath M, Prasad M. Wear and corrosion resistance of titanium carbo-nitride coated Al- 7075 produced through PVD. *Bull. Mater. Sci*, 43 (2020) 1–11.
- [43] Mariel Monrroy, Erick García, Katherine Ríos, José Renán García, "Extraction and Physicochemical Characterization of Mucilage from *Opuntia cochenillifera* (L.) Miller", *Journal of Chemistry*, vol. 2017, Article ID 4301901, 9 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4301901>
- [44] Bouaouine O, Bourven I, Khalil F, Baudu M. Identification of functional groups of *Opuntia ficus-indica* involved in coagulation process after its active part extraction. *Environ Sci Pollut Res Int*. 2018 Apr;25(11):11111-11119. doi: 10.1007/s11356-018-1394-7. Epub 2018 Feb 7. PMID: 29411284.
- [45] Mariel Monrroy, Erick García, Katherine Ríos, José Renán García, "Extraction and Physicochemical Characterization of Mucilage from *Opuntia cochenillifera* (L.) Miller", *Journal of Chemistry*, vol. 2017, Article ID 4301901, 9 pages, 2017. <https://doi.org/10.1155/2017/4301901>
- [46] Diaz-Flores, L.L., Luna-Barcenas, G., Gonazález-Hernández, J. et al. Preparation and Optical Properties of SiO₂ Sol–Gel Made Glass Colored with Carminic Acid. *J Sol-Gel Sci Technol* 33, 261–267 (2005). <https://doi.org/10.1007/s10971-005-6375-x>
- [47] Marcela-Corina Rosu, Ramona-Crina Suciuc, Maria Mihet, Ioan Bratu, Physical–chemical characterization of titanium dioxide layers sensitized with the natural dyes carmine and morin, *Materials Science in Semiconductor Processing*, Volume 16, Issue 6, 2013, Pages 1551-1557, ISSN 1369-8001, <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2013.05.020>.
- [48] M.V. Cañamares, J.V. Garcia-Ramos, C. Domingo, S. Sanchez-Cortes, Surface-enhanced Raman scattering study of the anthraquinone red pigment carminic acid, *Vibrational Spectroscopy*, Volume 40, Issue 2, 2006, Pages 161-167, ISSN 0924-2031, <https://doi.org/10.1016/j.vibspec.2005.08.002>.

[49] J.R. Martínez, S.E. Velázquez-Pérez, Gehenna Guerrero Serrano, D.L. Espericueta, G. Ortega-Zarzosa, A.M. Herrera-González, F.R. Barrientos-Hernández, A. Lobo-Guerrero, “Thermostructural behavior of red cochineal dye stabilized with sucrose and embedded in a silica xerogel matrix”. *Physica B Condensed Matter*, Vol. 598, 2020, 412438, pp. 1-7. ISSN: 0921- 4526. DOI: 10.1016/j.physb.2020.412438.

DESEMPEÑO DE TRES SISTEMAS ANÓDICOS EN LA PROTECCIÓN CATÓDICA DEL ACERO DE REFUERZO EN CONCRETO CONTAMINADO CON NaCl

F. Llanes Leyva, C. P. Barrios Durstewitz*, R.E. Núñez Jaquez, S. K. Luna Arellanes,
M. López.

Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Prol.
Ángel Flores S/N Fracc. Las Fuentes, C.U. Los Mochis, Sinaloa, México.

E-mail: durstewitz@uas.edu.mx

RESUMEN

La corrosión provoca en el acero modificaciones en sus propiedades tanto físicas como químicas, disminuyendo su vida útil. El concreto reforzado es uno de los métodos más comunes para la construcción civil, sin embargo, el acero de refuerzo ha sido víctima de los ataques de la corrosión, por lo que, en los últimos años se ha aumentado el uso de la protección catódica. La Protección Catódica por Corriente Impresa (PCCI) se basa en el uso de un ánodo inerte y la impresión de una corriente en la superficie del cátodo utilizando una fuente de corriente continua externa, donde los ánodos para PCCI deben ser buenos conductores eléctricos, tener una baja velocidad de corrosión y ser capaces de tolerar altas corrientes sin formar capas de óxido resistivas. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de los sistemas anódicos: mortero conductor (MC) y pintura conductora (PC) en la PCCI del acero de refuerzo en concreto contaminado con NaCl.

Se aplicó la PCCI durante un periodo de 43 días sometidos a una densidad de corriente de 200 mA/m². De acuerdo a los potenciales anódicos polarizados los sistemas anódicos de MC y PC presentaron un comportamiento estable en los valores de potencial, indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

Palabras Clave: protección catódica por corriente impresa, ánodos conductores.

1. INTRODUCCIÓN

La corrosión es la principal causa de la alteración y destrucción de la mayoría de los materiales naturales o fabricados por el hombre, provocando en el acero modificaciones en sus propiedades tanto físicas como químicas, disminuyendo su vida útil; en los metales, constituye el despilfarro más grande en que incurre la civilización moderna, el concreto reforzado es uno de los métodos más comunes para la construcción civil, sin embargo, el acero de refuerzo ha sido víctima de los ataques de la corrosión provocando el colapso de estructuras de concreto reforzado, por lo que, en los últimos años se ha aumentado el uso de la protección catódica [1, 2]. La Protección Catódica por Corriente Impresa (PCCI) se basa en el uso de un ánodo inerte y la impresión de una corriente en la superficie del cátodo utilizando una fuente de corriente continua externa [3], donde los ánodos para PCCI deben ser buenos conductores eléctricos, tener una baja velocidad de corrosión y ser capaces de tolerar altas corrientes sin formar capas de óxido resistivas [4]. El objetivo de esta investigación es evaluar el desempeño de dos sistemas anódicos: mortero (MC) y pintura conductores PC, para aplicarse en la PCCI del acero de refuerzo en concreto. Es difícil proteger contra la corrosión de las varillas con protección catódica debido a la alta resistividad del hormigón, y una capa de hormigón debe ser suficientemente conductora para pasar la corriente de protección catódica desde el ánodo a la barra de refuerzo [5].

La PC es la más antigua de las técnicas de reparación electroquímica que puede ser aplicada al concreto reforzado afectado por corrosión, según el profesor Pietro Pedferri [6]. Se investigaron recubrimientos de pintura conductora para poder usarse en la protección catódica del concreto reforzado [7]. Posteriormente se estudió el desempeño de una pasta de cemento conductora (PCC) con la adición de coque triturado y fibra de carbono como ánodo en métodos electroquímicos en concreto, estudiando la PCC como uso alternativo de materiales multifuncionales en técnicas electroquímicas [8].

Los estudios de sistemas anódicos (morteros y pintura) han demostrado que son viables para la utilización en la protección en contra de la corrosión, con el simple hecho de hacerlos conductores, sin embargo, estos estudios son muy escasos y para complementar y asegurar la eficiencia, hay que realizar una evaluación del desempeño de varios sistemas anódicos de manera simultánea con las mismas condiciones para su evaluación en la PC.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Elaboracion de especimenes de concreto

Los especímenes de concreto reforzado fueron elaborados de dimensiones 8 x 15 x 50 cm, con dos varillas embebidas, utilizando cemento portland compuesto (CPC), agregados triturados y contaminados con NaCl al 3% del peso del cemento.

El diseño de mezcla de volúmenes absolutos de la ACI (American Concrete Institute, 1992), fue elegido para la realización de los especímenes por ser un método de diseño empírico-mecanicista, donde, la mayoría de sus datos son parámetros conocidos, hay una mejor reproducibilidad de la mezcla.

Los parámetros de diseño que se emplearon son los siguientes: revenimiento máximo 100 mm, mínimo 75mm, tamaño máximo del agregado 3/4", relación agua cemento 0.50 para obtener una resistencia a la compresión simple de 280 kg/cm² sin contenido de aire.

Al acero de refuerzo se le dio un tratamiento previo, el cual, consistió en limpieza de la varilla y fue colocada pintura epoxica en los extremos, dejando un área expuesta a la corrosión de 170 cm².

2250

2.2. Preparación de los sistemas anódicos.

El mortero conductor fue elaborado de: CPC 30R de la marca Cemex, agua destilada, arena de rio, Groundmax al 25% respecto al peso del cemento y fibra de carbono al 0.6% del total de la mezcla, con una relación agua cemento de 0.6 y una relación arena : cemento de 1:1. En el sistema anódico de mortero conductor se utilizó como electrodo primario una barra de grafito de diámetro de ¼ de pulgada (0.635 cm), el ánodo de mortero conductor se aplicó en una cara del especimen de concreto reforzado con un espesor de 1 cm como se muestra en la Figura 1 a).

La pintura conductora se fabricó con 37.5% de Groundmax respecto al peso total de la mezcla, como electrodo primario se instaló un cable de cobre. Para su instalación se colocó una capa de resina de 15mm de ancho, se colocó un cable de cobre como anodo primario sobre la resina, posteriormente, se aplicó la primera capa de pintura conductora con brocha, se dejó secar durante dos horas, luego se colocó la segunda capa como se muestra en la Figura 1 b).



Figura 1. Colocación de sistemas anódicos.

2.3. Aplicación de la técnica de PCCI

En la Figura 2 se muestra la colocación del sistema anódico en una cara de los especímenes de concreto reforzado con la finalidad de aplicar la PCCI, se puede observar el acomodo de las probetas conectadas al tablero y a la fuente de poder para la distribución de corriente. La corriente se inyectó a través de una fuente de poder (terminal positiva), la cual, fue conectado en serie a los ánodos primarios de los sistemas anódicos, en donde, la corriente viaja del ánodo al cátodo a través del concreto y cerrando posteriormente el circuito del cátodo a la fuente de poder (termina negativa). Se utilizó un tablero de resistencia, con la cual, la densidad de corriente aplicada se controló a 200 mA/m^2 .

2251

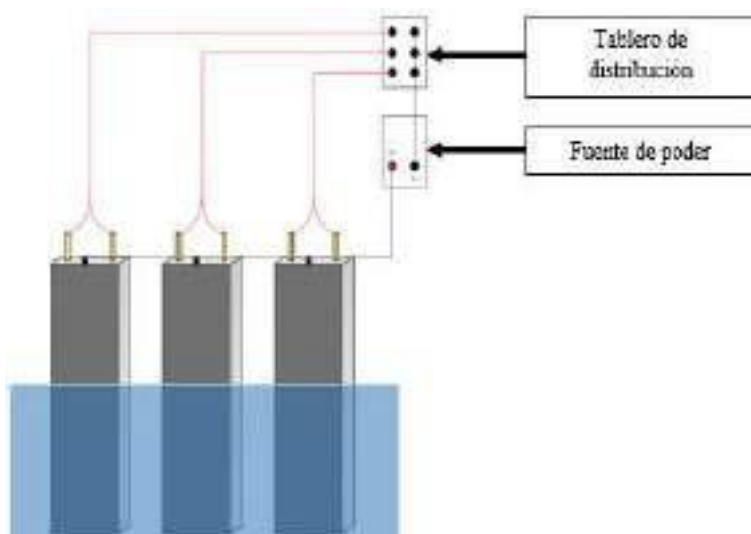


Figura 2. Arreglo para la aplicación de la PCCI.

2.3.1. Desarrollo de la técnica de protección catódica.

Se aplicó una densidad de corriente de 200 mA/m² respecto a la superficie expuesta a la corrosión de acero embebido en el concreto durante un periodo 43 días, en el cual se monitorearon los potenciales anódicos polarizados respecto al electrodo estándar de calomel (ECS por sus siglas en inglés) y densidades de corriente, estas fueron medidas durante los 43 días de aplicación de la PCCI.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2.4. Potenciales anódicos

De acuerdo con las gráficas de potenciales anódicos polarizados, los sistemas anódicos de mortero conductor (MC) y pintura conductora (PC) mantienen un comportamiento constante, indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

2.4.1. Mortero conductor

En la Figura 3 se observa los potenciales anódicos polarizados, donde se mantienen en un rango de 673 mV a 834 mV.

2252

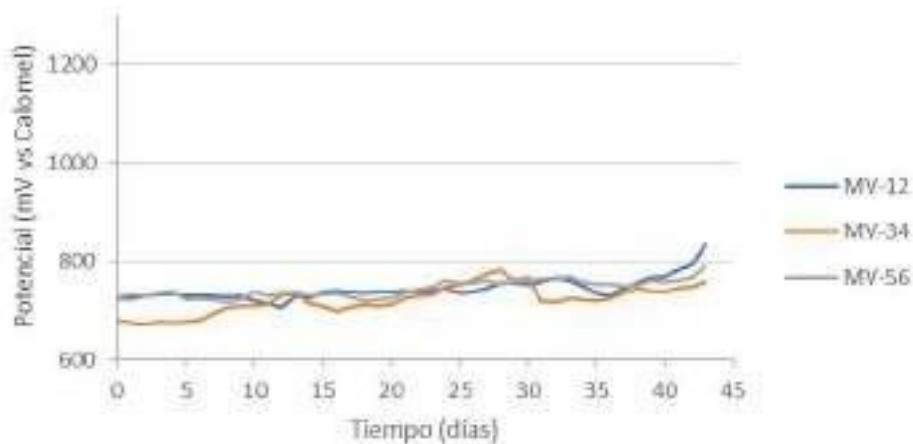


Figura 3. Potenciales anódicos de MC.

2.4.2. Pintura conductora

En la Figura 4 se observa los potenciales anódicos polarizados, donde se mantienen en un rango de 953 mV a 1293 mV.

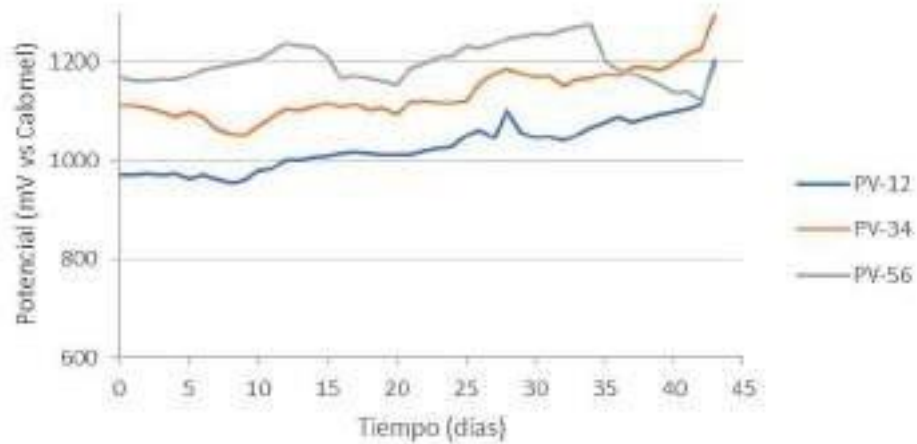


Figura 4. Potenciales anódicos de PC.

2.5. Densidad de corriente aplicada

La densidad de corriente aplicada se obtuvo a través de la medición de la caída de voltaje en la resistencia de 1000Ω y por medio de la ley de ohm se obtuvo la intensidad de corriente; la cual, fue dividida entre el área expuesta a la corrosión.

2253

2.5.1. Mortero conductor

En la Figura 5 se observa que la densidad de corriente se mantuvo constante con un promedio de 200.32 mA/m^2 con una variación máxima 206.93 mA/m^2 de y una mínima de 194.13 mA/m^2 .

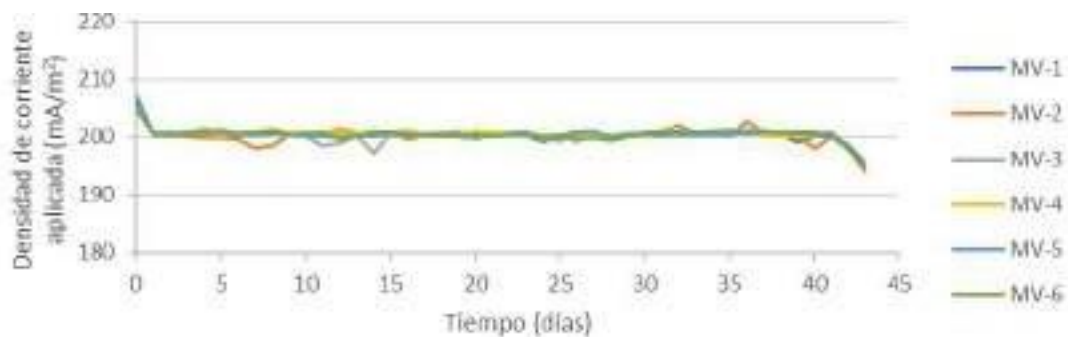


Figura 5. Densidad de corriente aplicada para MC.

2.5.2. Pintura conductora

En la Figura 6 se observa que la densidad de corriente se mantuvo constante con un promedio de 200.03 mA/m^2 con una variación máxima 215.25 mA/m^2 de y una mínima de 192.07 mA/m^2 . En la varilla #1 no pudo determinar la densidad de corriente aplicada.

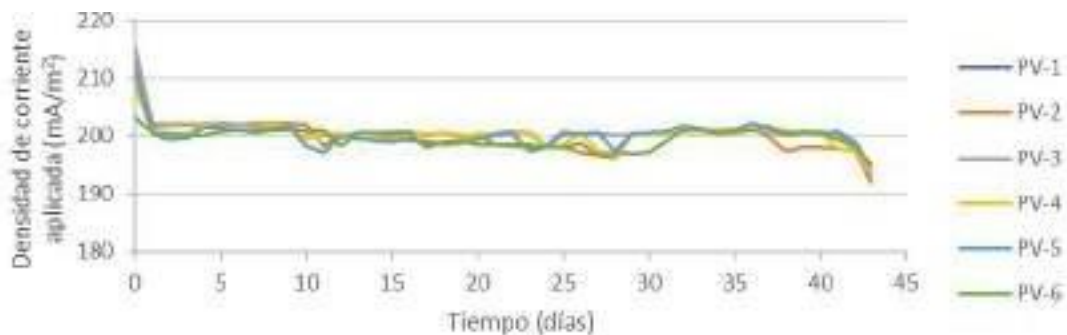


Figura 6. Densidad de corriente aplicada para PC.

4. CONCLUSIONES

Los dos sistemas anódicos evaluados presentaron un comportamiento estable en los valores de potencial anódico durante el tiempo de evaluación sometidos a una densidad de corriente de 200 mA/m^2 indicando que el sistema anódico mantiene la reacción de oxidación sin deteriorar el material del que está compuesto.

2254

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de la beca 1006149 de CONACYT.

6. REFERENCIAS

[1].M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, 12, McGraw-Hill, Singapore, (1987).

- [2].J. Ávila, J. Genescá, *Mas allá de la herrumbre*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F. (1987).
- [3].Alcocer, F. Almeraya, *Infraestructura de concreto armado: deterioro y opciones de preservación*, 45, imcyc, México, D.F, (2004).
- [4].Byrne, N. Holmes, *Magazine of Concrete Research*, 68, 627, (2015).
- [5].F. Lotillini, E. Readaelli, L. Bertoloni, *Materials and Corrosion*, 63, 1059, (2012).
- [6].P. Pedferri, Humphry Davy, *Alessandro Volta and the Cathodic Protection*, 57, Quaderni di Storia della Fisica, (2000).
- [7].J. Orlikowski, et al. ,*Cement y Concrete Composites*, 26, 721, (2004).
- [8].J.M. Pellegrini et al. *Int. J. Electrochem. Sci*, 10, 3830, (2015).

COMPORTAMIENTO ANÓDICO DE PASTAS DE CEMENTO CON FIBRA DE CARBONO

C. P. Barrios-Durstewitz*, R. E. Núñez-Jaquez, M. López
Facultad de Ingeniería Mochis, Universidad Autónoma de Sinaloa, Fuente de Poseidón y Prol.
Ángel Flores S/N Fracc. Las Fuentes, C.U. Los Mochis, Sinaloa, México.
E-mail: durstewitz@uas.edu.mx

RESUMEN

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción para el control de la corrosión del acero de refuerzo en concreto: protección catódica, realcalinización y extracción electroquímica. Estas técnicas se caracterizan por aplicar una polarización catódica al acero de refuerzo, para lograr esto se requiere de la instalación de un electrodo auxiliar que cumpla la función de ánodo. Los materiales anódicos que generalmente se emplean para esta aplicación presentan ciertas desventajas, por ello se ha propuesto el empleo de materiales base cemento conductores (PCC) como ánodos debido al bajo costo de los materiales y mejor compatibilidad con el concreto. En PCC la conductividad eléctrica se da mediante la adición de fibras de carbono en la mezcla. Por otro lado, se ha observado que la respuesta electroquímica de materiales de carbón se puede incrementar a través de la oxidación térmica o química de la fibra de carbono (FC). El objetivo del presente trabajo es evaluar el desempeño como ánodo de pastas de cemento con FC tratadas superficialmente de forma química y térmica. Los resultados de FT-IR y VC realizado a las FC tratadas verificaron, en todos los casos, la formación de grupos funcionales oxígeno carbono. El comportamiento anódico de las PCC con FC tratada en general mostró un incremento del potencial y una disminución de la densidad de corriente, este comportamiento se atribuye a la descomposición de la PCC en la interface PCC-FC, lo anterior se corrobora por la disminución en dos órdenes de magnitud de la conductividad eléctrica.

2256

Palabras Clave: ánodo, cemento, control, corrosión, carbono .

1. INTRODUCCIÓN

El uso de técnicas electroquímicas se ha presentado como una opción efectiva para el control de la corrosión del acero de refuerzo en estructuras de concreto: protección catódica (PC), realcalinización (RAE) y extracción electroquímica (ECE). Estas técnicas se caracterizan por aplicar una densidad de corriente catódica al acero de refuerzo ($3 - 20\text{mA/m}^2$ para PC y 1A/m^2 para ECE y RAE) [1], para lograr esto se requiere de la instalación de un electrodo auxiliar que cumpla la función de ánodo. Los materiales anódicos que generalmente se emplean para esta aplicación son: zinc termo-rociado, mallas de titanio activado y pinturas conductoras [2], dichos materiales presentan ciertas desventajas y alto costo, por ello se ha propuesto el empleo de materiales base cemento conductores (PCC) como ánodos debido al bajo costo de los materiales y mejor compatibilidad con el concreto [3-5]. En los materiales cementantes conductores, la conductividad eléctrica se da mediante la adición de fibras conductoras como las de carbono en la mezcla. Por otro lado se ha observado que la respuesta electroquímica de materiales de carbón y grafito se puede incrementar a través de la oxidación térmica, química o electroquímica de la fibra de carbono [6]. El objetivo del presente trabajo es evaluar el desempeño como ánodo de pastas de cemento con fibras de carbono (FC) tratadas superficialmente (TS) de forma química y térmica.

El tratamiento superficial más común implica la oxidación, formando grupos funcionales que contienen oxígeno. La oxidación se puede conseguir mediante tratamiento térmico en aire, oxígeno (O_2), ozono (O_3), tratamiento químico (por ejemplo, ácido nítrico), oxidación anódica y tratamiento de plasma [7].

X. Fu et al. [8] Encontraron un tratamiento con ozono a la fibra de carbono para aumentar la concentración de oxígeno en la superficie y cambiar oxígeno en la superficie de C-O a C=O, aumentando el grado de dispersión de las fibras en la pasta de cemento. Cañón et al. [9] aplicaron una pasta de cemento conductor como un ánodo en la técnica de extracción electroquímica de cloruros con una eficiencia similar a un ánodo convencional. Z.R. Yu et al. [7] demostraron que la superficie de fibras de carbono oxidadas electroquímicamente tuvo un aumento de la superficie oxigenada, debido principalmente a la formación de grupos funcionales carboxilo (COOH) o éster (COOR).

La mayoría de los tratamientos superficiales en las fibras se han desarrollado para matrices poliméricas. Poca atención se le ha dado previamente al tratamiento de la superficie de las fibras de carbono para la matriz de cemento.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Tratamiento superficial de oxidación a las fibras de carbono y su caracterización

Las fibras utilizadas en este trabajo se obtuvieron directamente del fabricante Zoltek producto PX35, en la tabla I se muestran sus propiedades.

Tabla I. Propiedades de la fibra de carbono Zoltek PX35 50K

Resistencia a la tracción	4137 MPa
Módulo de tracción	242 GPa
Resistencia eléctrica	1.55×10^{-3} ohm-cm
Densidad	1.81 g/cm ³
Diámetro de la fibra	7.2×10^{-6} m
Contenido de carbono	95 %
Rendimiento	267 m/kg

2258

Los tratamientos de oxidación aplicados a la fibra de carbono se muestran en la tabla II. En el caso de los tratamientos químicos después de las 24 horas de inmersión se enjuagaron con agua destilada y se secaron en horno a 110 °C por 24 horas.

Tabla II. Tratamientos aplicados a la Fibra de Carbono.

Nomenclatura	Tratamiento	Condiciones de tratamiento
N	Sin tratar	Como se recibió (natural).
T	Térmico	En horno durante 1 hora a 500°C en aire.
NA	Químico	Inmersión con agitación en solución 1.5 N de hidróxido de sodio (NaOH) por 24 horas.
HN	Químico	Inmersión con agitación en solución 1.5N de ácido nítrico (HNO ₃) por 24 horas.
HS	Químico	Inmersión con agitación en ácido sulfúrico concentrado por 24 horas.

La caracterización de las fibras tratadas se llevó a cabo mediante la técnica de espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (FT-IR), la obtención de los espectros se llevó a cabo en un equipo Alpha Tensor 27 marca Bruker, los espectros se obtuvieron en un rango de número de onda de 4000 a 500 cm^{-1} . Como material de sustrato se empleó KBr. El objetivo de este ensayo es verificar la oxidación de las fibras de carbono y determinar los funcionales de oxígeno presentes en cada caso.

La caracterización del desempeño electroquímico de las fibras tratadas se realizó mediante voltametría cíclica, el equipo empleado para este ensayo fue un potenciostato-galvanostato Electrochemical Interface 1287A, marca Solartron Analytical. El arreglo experimental consistió en una celda de tres electrodos, donde el electrodo de trabajo consistió en un filamento de 50K fibras colocadas en un tubo de PVC relleno con resina fenólica, dejando expuestas las fibras de forma transversal y conectadas a un alambre de cobre, Figura 1; el electrodo auxiliar consistió en una barra de grafito con diámetro de $\frac{1}{4}$ de pulgada, y como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de calomel. Como especie electroactiva se utilizó ferrocianuro de potasio, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$, en solución a una concentración de 6mM y como electrolito soporte nitrato de potasio, KNO_3 , con una concentración 1M. Los parámetros para la obtención de los voltagramas consistieron en un barrido de potencial de $\pm 1\text{V}$, a diferentes velocidades de barrido (20, 50 100, 150, 175 y 200 mV/s).



Figura 1. Electroodos de trabajo de Fibra de carbono tratada.

2.2. Pasta de cemento adicionada con fibra de carbono tratada

2.2.1. *Electrodos de pasta de cemento/fibra de carbono*

Para la evaluación en la prueba galvanostática acelerada se fabricaron los electrodos de pasta de cemento conductora (PCC), el cemento utilizado fue cemento portland compuesto (CPC-30R). La geometría de los especímenes es cilíndrica con un diámetro de 4.6 cm y 8 cm de altura, como electrodo primario se insertó una barra de grafito con un diámetro de $\frac{1}{4}$ de pulgada y 10 cm

de longitud, quedando 7 cm dentro del espécimen. Las proporciones de fibra de carbono (FC) tratadas fueron de 0.6 y 1 % vol. La longitud de las fibras tratadas que se adicionaron a la mezcla fue de 10 mm. La dosificación de las mezclas se muestra en la tabla III.

La nomenclatura que se le dio a cada uno de los especímenes con las fibras tratadas se hizo acuerdo a las 3 variables consideradas, como lo son: tratamiento superficial a la fibra de acuerdo a la tabla II, el % de fracción volumétrica de fibra de carbono (0.6 y 1.0 %) y la densidad de corriente anódica aplicada (0, 100, 500 y 1000 mA/cm²). Quedando la nomenclatura como: XY-Z, donde X se refiere al tratamiento (Tabla II), Y se refiere a la cantidad de fibra de carbono (0.6 o 1.0%), y Z a la densidad de corriente aplicada.

Tabla III. Proporcionamiento de la mezcla de PCC por cilindro

Muestra	Cemento (g)	Agua (g)	FC (g)	% vol. FC
M1	193.99	96.9975	1.7325	0.6
M2	193.21	96.6075	2.8878	1.0

2.2.2 Caracterización electroquímica de las pastas de cemento/fibra de carbon

Los especímenes de pasta de cemento/fibra de carbono se sometieron a un ensayo galvanostático acelerado considerando cuatro estados de densidad de corriente aplicada de 0, 100, 500 y 1000 mA/cm², la aplicación de la densidad de corriente se hizo mediante una fuente de corriente directa y el control de la corriente se llevó a cabo mediante un banco de resistencias. El periodo de tratamiento fue de 220 días. La celda para este ensayo, figura 2, quedo de la siguiente manera: Se colocaron en la posición de ánodos los especímenes cilíndricos de pasta de cemento conductor y como cátodo una placa de acero inoxidable, inmersos en una solución saturada de hidróxido de calcio Ca(OH)₂ como electrolito. Durante el desarrollo de la prueba se midieron periódicamente los potenciales con respecto a un electrodo de calomel.



Figura 2. Arreglo experimental prueba galvanostática.

Se realizaron mediciones por espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) cada 15 días para determinar los cambios en los parámetros electroquímicos de los especímenes durante el ensayo galvanostática. La celda utilizada consistió en un arreglo de tres electrodos donde el electrodo de trabajo, electrodo de referencia y el contra-electrodo fueron el espécimen de pasta conductora, electrodo de calomel y placa de acero inoxidable, respectivamente. El equipo empleado para la obtención de los espectros fue un Gill AC de ACM Instruments. Los parámetros de EIS utilizados para obtener los diagramas de impedancia fueron una amplitud rms de 100mV y un barrido de frecuencia de 100 KHz a 0.1 Hz. Los datos obtenidos se ajustaron a un circuito equivalente como el que se muestra en la figura 3, el software utilizado para el ajuste fue EIS Spectrum Analyser v1.0.

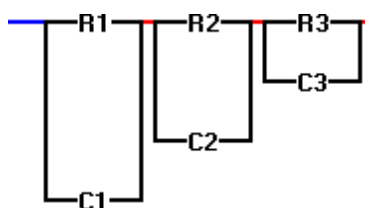


Figura 3. Circuito equivalente empleado para la obtención de los parámetros electroquímicos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los espectros de FT-IR se muestran en la figura 4. En todos los espectros es evidente la presencia de una banda a 3336 debida al estiramiento del grupo hidroxilo. Una segunda zona de interés que aparece en los espectros obtenidos está comprendida entre los numero de onda de 1000 a 1200 cm^{-1} generada por el grupo hidroxilo/éter. Así como la región de 2928 a 2865 cm^{-1} generada por aldehídos.

En la Figura 4a, para el caso de la fibra con tratamiento térmico se observa un desplazamiento y ensanchamiento de la banda entre los 2928 a 2865 cm^{-1} de los aldehídos cerca de los metilos. En la región de números de onda de 1300 a 1000 cm^{-1} en los grupos ester se notandos banda a 1300 y 1270 cm^{-1} característico de acetatos y una gran banda en forma de campana esta se presenta en los ácidos carboxílicos presentes y los que se generaron en la oxidación se atribuye a los C-O-H y por la torsión fuera de plano del dímero del carboxilo.

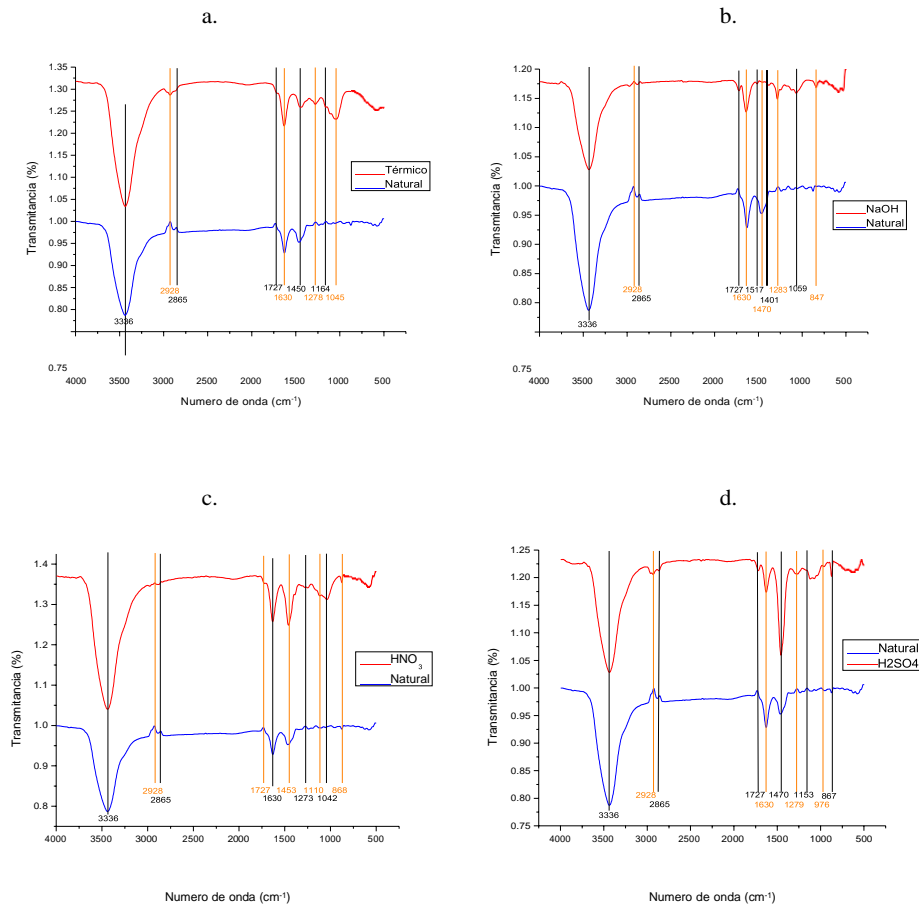


Figura 4. Espectros de FT-IR de las fibras tratadas en comparación con la fibra natural (sin tratamiento).

En la Figura 4b fibra tratada con NaOH se puede observar la formación de aldehídos cerca de los metilos a números de onda de 2900 y 2800 cm^{-1} y cerca de los metilenos alrededor de 2500 a 2300 cm^{-1} , la aparición de la banda a 1721 cm^{-1} por la formación de esterés, y el incremento de las intensidades de las bandas de 1300 a 1000 cm^{-1} , a números de onda menores se observa una banda en forma de campana por torsiones fuera de plano del dímero del carboxilo de los ácidos carboxílicos.

En cuanto al espectro de FT-IR del tratamiento con ácido nítrico en comparación a la fibra natural Figura 4c, se observó a números de onda de 2900 a 2800 cm^{-1} la aparición de una banda debido a la que se llevó a cabo la oxidación y se generaron alguno aldehídos cerca de los metilos, a números de ondas menores de 1300 a 1000 cm^{-1} se observó un incremento de las bandas de los esterés: formiatos, acetatos y alquil-éster, junto con el incremento de ácidos carboxílicos.

Comparando el espectro de FT-IR y el espectro de la fibra natural, se observó un incremento en la intensidad de algunas bandas, Figura 4d en números de onda de 2900 a 2800 cm^{-1} hay un incremento en la intensidad de una banda y la aparición de dos nuevas para el

tratamiento en ácido sulfúrico, esto debido a que se llevó a cabo la oxidación y se generaron alguno aldehídos cerca de los metilos, a números de onda de 1750 a 1715 cm^{-1} en el espectro de ácido sulfúrico aparecen dos bandas por la formación de esteres se atribuyen a estiramientos del carbonilo, a números de onda más bajos solo se observa un ligero incremento en la intensidad de algunas bandas que se atribuyen al incremento de ácidos carboxílicos.

En la tabla IV se muestran los valores obtenidos mediante la voltametría cíclica para las fibras con los diferentes tratamientos de oxidación. La finalidad de este estudio es determinar la respuesta electroquímica de las fibras tratadas a partir de los voltagramas, considerando una mejor respuesta al incrementarse las densidades de corriente pico anódico y catódico, una relación entre densidades de corrientes pico anódico/catódico más cercanas a la unidad y una menor separación entre los potenciales de pico anódico-catódico, ya que al satisfacerse estas tres condiciones la reacción $\text{Fe}(\text{CN})_6^{-3/4}$ se acerca más a la reversibilidad lo cual se asocia a la presencia de bordes en los planos de la microestructura de la fibra, zonas mas reactivas en las cuales es posible la formación de funcionales de oxígeno.

Tabla IV. Resultados de Voltametría Ciclica (velocidad de barrido 200 mV/s)

Tratamiento	I_{pa} (mA/cm ²)	I_{pc} (mA/cm ²)	I_{pa}/I_{pc}	ΔE_p (mV)
N	20	18.3	1.09	700
T	29.3	25.6	1.14	312
NA	6.3	5.9	1.06	400
HN	17.3	13	1.33	526
HS	38.8	37.7	1.02	757

Como se puede observar en la tabla IV la fibra sin tratamiento (N) presenta los picos de densidad de corriente alrededor del $I_{pa} = 20 \text{ mA/cm}^2$ y $I_{pc} = 18.3 \text{ mA/cm}^2$, con una relación I_{pa}/I_{pc} cerca de la unidad y una separación de potencial entre picos de 700 mV, de acuerdo al voltagrama los picos de densidad de corriente quedaron bien definidos, pero con una separación de potencial entre picos de 700 mV, por lo cual se puede categorizar como una reacción quasi- reversible. Se puede observar que en los casos de los tratamientos con ácido sulfúrico y térmico hubo un incremento de las densidades de corriente y en ambos casos la relación entre picos de densidad de corrientes fue cercana a la unidad, pero en el tratamiento con H_2SO_4 se obtuvo el mayor ΔE_p de 757 mV, por lo cual se considera que el mejor desempeño electroquímico se

obtuvo con el tratamiento térmico el cual presento un menor ΔE_p de 312 mV, de lo cual se deduce que mediante este tratamiento se obtiene una mayor densidad de zonas activas sobre la superficie de la fibra de carbono. Por otro lado, en los casos de tratamientos con hidróxido de sodio y ácido nítrico las densidades de corriente disminuyeron y se presentó un ΔE_p mayor a 400 mV.

En las figuras 5 a 7 se muestran los potenciales medidos con respecto al electrodo de calomel (ESC) de la prueba galvanostática a los tres niveles de densidad de corriente. Como se puede observar en todos los casos hubo un incremento de los valores de potencial en los primeros 40 días de tratamiento siendo mayor el incremento al ser mayor la densidad de corriente aplicada (100, 500 y 1000mA/cm²), seguido de un periodo de relativa estabilidad hasta los 160 días de tratamiento (2500 mV, 3000mV y 4000mV en promedio, respectivamente). De los 160 a 200 días se aprecia un ligero incremento y posterior a los 200 días aparece una disminución de hasta 1000mV en los casos de las densidades de corriente de 100 y 500 mA/cm², ya que para los especímenes sometidos a 1000mA/cm² presentan una disminución después de los 200 días de 2000 mV. El marcado aumento de potencial en la en los primeros 40 días se puede se puede atribuir al consumo de los componentes conductores debidos a la reacción anódica que se lleva a cabo en su superficie, la cual se considera que es la evolución del oxígeno. La zona de estabilidad en el potencial comprendido entre los 40 y 160 días se puede deber a que la cantidad de fibra adicionada permite una estabilización del potencial al mantener la reacción anódica.

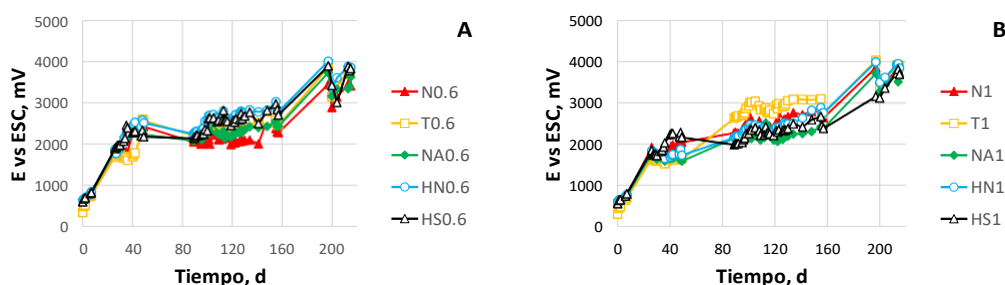


Figura 5. Potenciales en muestras polarizadas con 100 mA/m² con A: 0.6 y B: 1% de fibra.

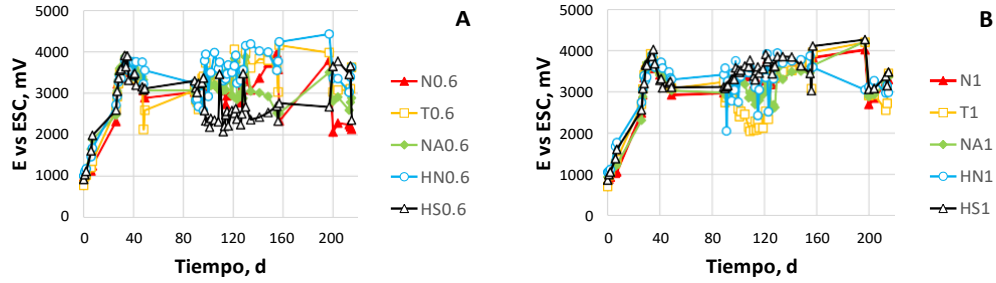


Figura 6. Potenciales en muestras polarizadas con 500 mA/m² con A: 0.6 y B: 1% de fibra.

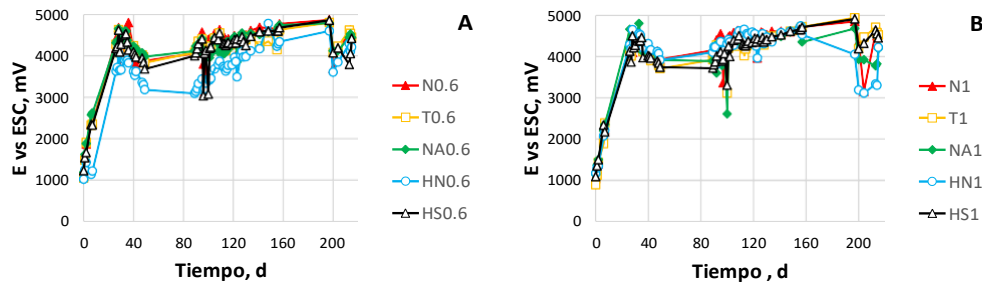


Figura 7. Potenciales en muestras polarizadas con 1 A/m² con A: 0.6 y B: 1% de fibra.

Ahora en el periodo posterior, comprendido entre 160 y 200 días, el incremento en el potencial se considera que fue debido a cambios en la matriz de la pasta de cemento que permitió la formación de una mayor cantidad de caminos conductores, mayor porosidad, lo cual trajo un incremento en la cinética de la reacción anódica; pero después de los 200 días, al haberse incrementado la reacción anódica, se produjo un deterioro de la interface pasta- fibra de carbono debido a la acumulación de gas en los especímenes incrementando la presión interna, esto se pudo verificar por la aparición de un gel obscuro que comenzó a brotar en alrededor del electrodo de grafito, figura 8. Este efecto en la disminución del potencial es más marcado conforme es mayor la densidad de corriente aplicada. Un aspecto a considerar es que no se observó una diferencia marcada entre los valores de potencial de los especímenes con cada uno de los tratamientos aplicados a la fibra.



Figura 8. Especimen que muestra la aparición de gel obscuro en los alrededores del electrodo primario.

En la figura 9 se muestran los valores de R_{ct} obtenidos por espectroscopia de impedancia electroquímica al ajustar los datos de los espectros al circuito equivalente de la figura 3, donde el elemento R_3 corresponde a R_{ct} . En todos los casos se aprecia un incremento de R_{ct} durante el transcurso de la prueba galvanostática. Este comportamiento se asocia a la degradación de la pasta de cemento inducida por la alcalinidad y formación de productos de oxidación en los alrededores de la fibra, esto se confirmó mediante el análisis de las micrográficas obtenidas por MEB, como se puede observar en la figura 12. Lo cual evidencia la limitación del material estudiado en periodos prolongados a altas densidades de corriente, para la aplicación en EEC y RAE este efecto no es tan notorio debido a que los periodos de tratamientos en ambas técnicas se encuentran en una semana a dos meses.

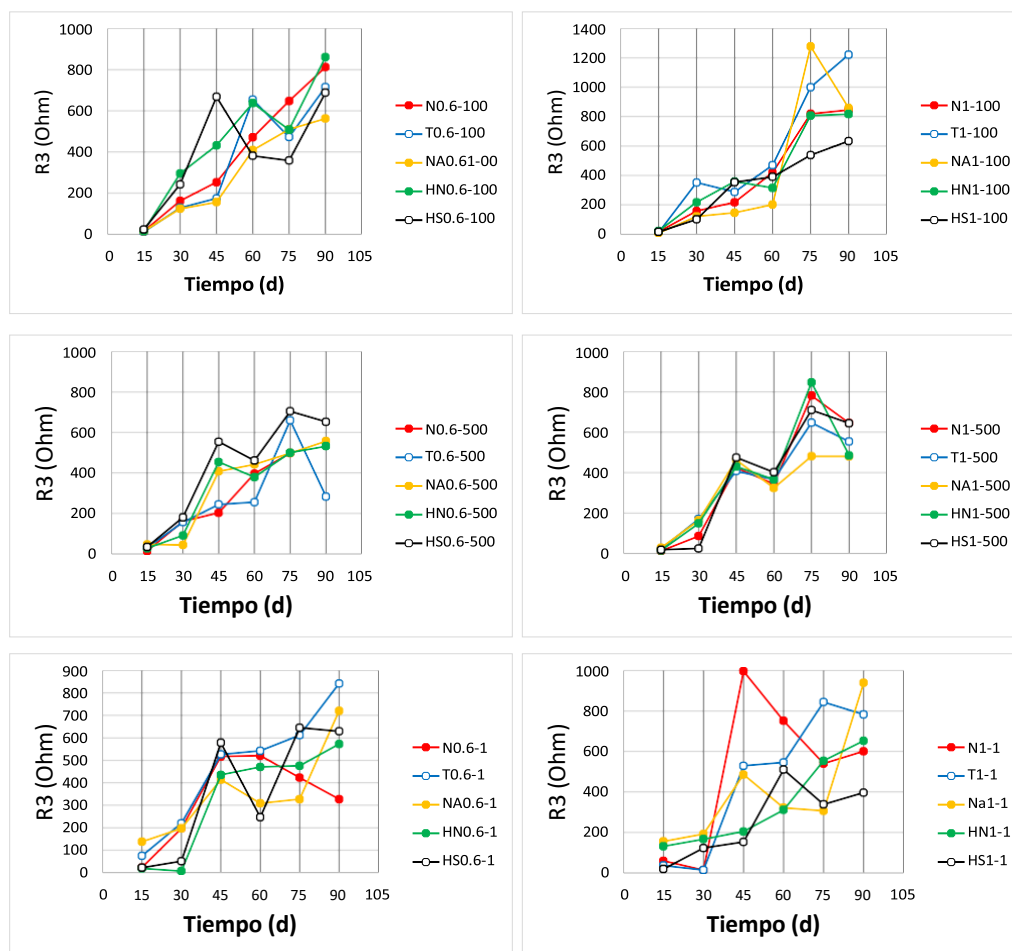


Figura 9. Resistencia a la transferencia de carga (R_{ct}) en el tiempo obtenida de los datos de EIS durante los primeros 90 días de prueba galvanostática.

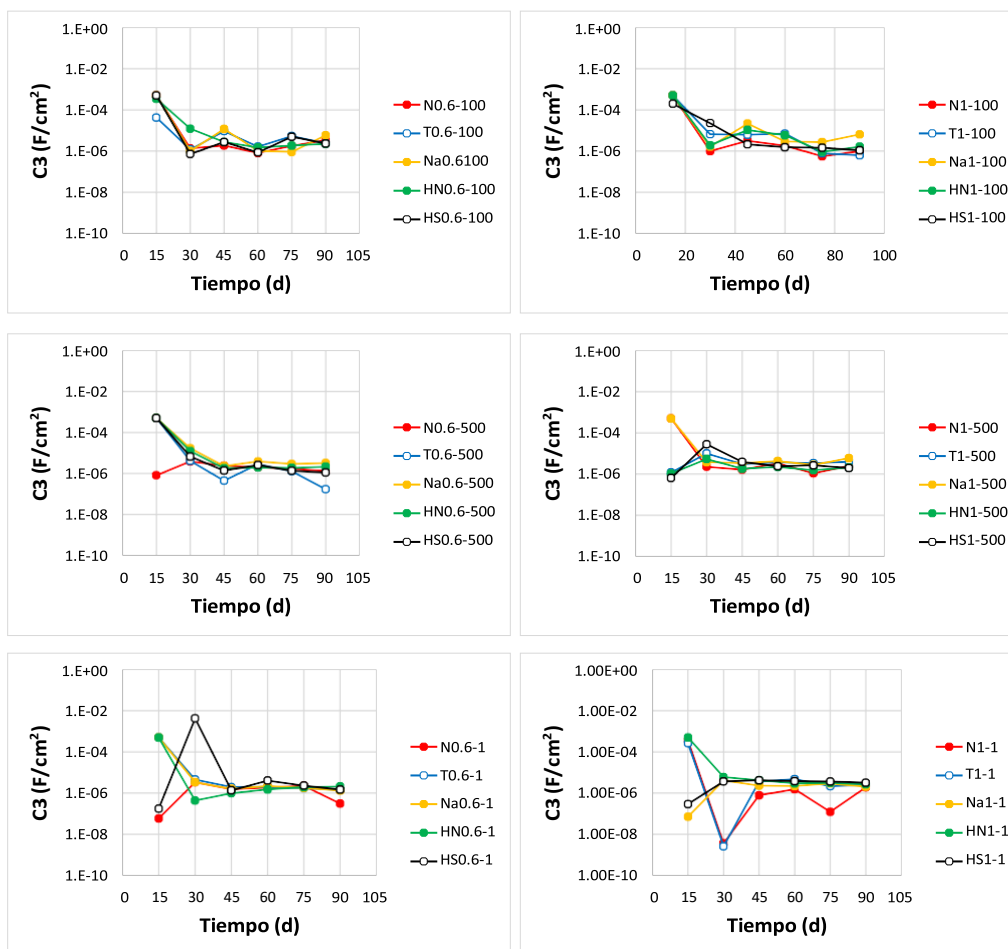


Figura 10. Capacitancia de la doble capa electroquímica (C_{dl}).

En la figura 11 se muestran los especímenes cilíndricos con 1% de FC para cada tratamiento aplicado a la fibra, antes y después de la prueba galvanostática con 1000 mA/cm^2 , considerando el área mojada del cilindro (113.09 cm^2), a los cuales se les realizó un corte para poder ver la sección transversal, en el centro se aprecia el electrodo primario de grafito, y las líneas veteadas de color negro muestran la distribución de la fibra de carbono. Para el espécimen elaborado con la fibra sin ningún tratamiento (N) se puede observar que se logró una buena dispersión de la fibra de carbono esto se puede deducir del hecho que las franjas veteadas no son muy oscuras. Pero en el caso de los especímenes con fibra tratada con HS se puede apreciar una mala distribución de la fibra debido a la presencia de zonas veteadas de color negro que corresponden a aglomeraciones de la fibra. Después del ensayo galvanostático se observa que en la interface electrodo primario- pasta de cemento se ha producido un consumo de la barra de grafito, este fenómeno se presenta en menor grado en el espécimen con fibra N, y con un mayor

grado de deterioro los especímenes que contienen fibra tratada con HN y HS, al comparar las imágenes de antes (superior) y después (inferior) del ensayo galvanostático, ya que se observa que la interface electrodo primario –pasta de cemento una deformación del contorno de la barra de grafito, la cual es debida al consumo del material y generación del gel de color oscuro, el cual es más notorio en el espécimen con fibra tratada con HS.

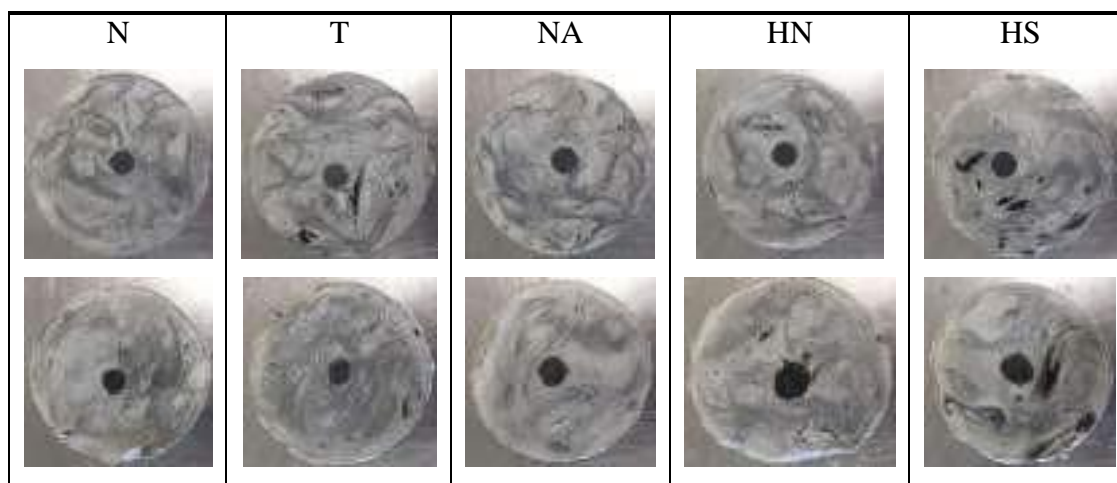


Figura 11. Especímenes cilíndricos con 1% vol. FC; Previo a la prueba galvanostática (línea superior) y posterior a prueba galvanostática 1000 mA/cm² (línea inferior).

En la figura 12 se muestran las micrografías obtenidas por MEB de las fibras en los especímenes de pasta de cemento. En la línea superior se presentan antes de la prueba galvanostática y en la línea inferior los especímenes posteriores al ensayo galvanostático. En todos los casos previos al ensayo se puede ver que las fibras presentan pocos productos de hidratación adheridos a la superficie de la fibra, siendo la fibra tratada con HS la que menos productos de hidratación adheridos a su superficie, pero la fibra con este mismo tratamiento posterior al ensayo galvanostático presenta una mayor cantidad de productos adheridos a su superficie. En segundo lugar la fibra N muestra una adherencia en la totalidad de la superficie de la fibra, pero con una morfología diferente que la de HS, ya que en la fibra sin tratamiento (N) la capa de productos de hidratación se muestra más uniforme, mientras que en con tratamiento HS la morfología se muestra de forma nodular o brunos. El espécimen con el tratamiento NA también muestra una capa de productos en toda la superficie pero con un espesor menor que las de N y HS. En el caso de la fibra con tratamiento T, se puede ver la superficie de la fibra antes del ensayo galvanostática presenta una mayor cantidad de estrías y de una profundidad mayor en

comparación con la fibra N, esto se atribuye al consumo de la fibra durante el tratamiento en alta temperatura. En el resto de las fibras se observa un estriado de la superficie similar a la fibra sin tratamiento.

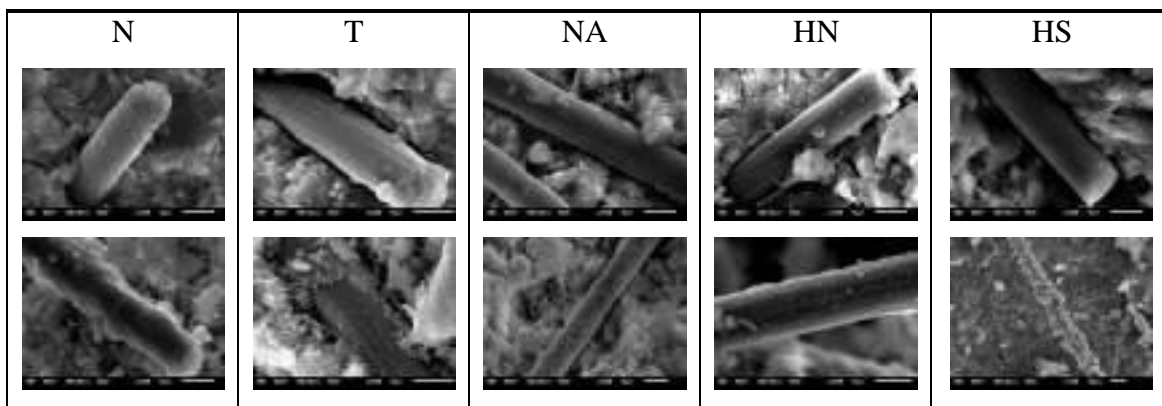


Figura 12. Micrografías obtenidas por MEB de las fibras de carbono de los especímenes cilíndricos con 1% vol. FC; previo a la prueba galvanostática (línea superior) y posterior a prueba galvanostática con 1000 mA/cm² (línea inferior).

4. CONCLUSIONES

El comportamiento anódico de las PCC con FC tratadas de forma química no mostró una diferencia apreciable entre las sustancias de oxidación (H₂SO₄, HNO₃, NaOH) empleadas. Pero sí hubo una mejor respuesta en base a la proporción de FC, teniendo una demanda de corriente más estable las que contenían 0.6% de FC en vol.

Se logró modificar la superficie de la fibra mediante los tratamientos químicos superficiales aplicados, observando mediante los espectros de infrarrojo el incremento de la intensidad y la aparición de algunas bandas, presentando una mayor modificación en su superficie la fibra con el tratamiento térmico.

Durante la polarización las muestras se volvieron más resistivas al aumentar el potencial, debido a la formación de nuevas fases y reacciones que se llevaron a cabo dentro de los especímenes.

En las mediciones de impedancia la resistencia a la transferencia de carga se incrementa a lo largo de la polarización anódica, al mismo tiempo que la capacitancia disminuye significativamente indicando que el proceso de transferencia de carga juega un papel importante en la reacción del electrodo. La resistencia eléctrica en las muestras aumenta conforme aumenta

el nivel de polarización al presentarse un deterioro en la interface entre la fibra y la matriz de cemento.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de Ciencia Básica con clave CB-2012-01-183747.

6. REFERENCIAS

- [1]. J. Mietz, *Electrochemical Rehabilitation Methods for Reinforced Concrete Structures: A State of the Art Report* (European Federation of Corrosion Publications), p. 1, Vol. 24, Maney Publishing, Great Britain, (1998).
- [2]. J.P. Broomfield, *Corrosion of Steel in Concrete: understanding, investigation and repair*, 2nd edition, Taylor and Francis Group, (2007).
 - a. Pérez, M. A. Climent, and P. Garcés, *Corros. Sci.*, 52, 1576, (2010).
- [3]. H. Sun, L. Wei, M. Zhu, N. Han, J. Zhu, F. Xing, *Constr Build Mater*, 112, 538, (2016).
- [4]. J. Xu , W. Yao, *Constr Build Mater*, 25, 2655, (2011).
- [5]. C. A. Frysz, X. Shui, D.D.L. Chung, *Carbon*, 32, 1499, (1994).
- [6]. Z.R. Yue, W. Jiang, et. al., *Carbon*, 37, 1785, (1999).
- [7]. X. Fu, W. Lu, D. D. L. Chung, *Carbon*, 36, 1337, (1998).
- [8]. Cañón, P. Garcés, M. A. Climent, J. Carmona, and E. Zornoza, *Corros. Sci.*, 77, 128, (2013).

DIVISIÓN 7.

2271

Conversión Y Almacenamiento De Energía (CAE)

EXPLORANDO EL DESEMPEÑO DE LOS PENTACIANOFERRATOS DENÍQUEL COMO CÁTODOS EN SUPERCAPATERIAS DE HIDRÓGENO Y DE POTASIO

G. Hernández Cortés¹, J. Diaz Gongora¹ P. Acevedo Peña², E. Reguera¹

¹ LNCAE, CICATA, IPN, Cal. Legaria No. 694, Col. Irrigación, CDMX, C.P. 11500, México

² CONACyT- IPN, CICATA Legaria, Cal. Legaria No. 694, Col. Irrigación, CDMX, C.P. 11500,
México

*E-mail: ghciqi@gmail.com

RESUMEN

Este trabajo propone diferentes estrategias para lograr un aumento en la capacidad de almacenamiento y la velocidad de respuesta, a través del control del grado de cristalinidad en pentacianoferratos (PCF). Se exploraron tres formas diferentes en las que se obtuvo PCF cristalino, ya que los análogos de azul de Prusia han demostrado que sus propiedades pueden verse afectadas²²⁷² por procedimientos dentro o después de la síntesis. Según los materiales reportados de esta familia, las vacancias dentro de la estructura pueden ir del 30% al 50% si son periódicas. Este material poroso contiene agua coordinada cuando el bloque molecular $[\text{Fe}(\text{CN})_5]$ está ausente y agua zeolítica en el espacio intersticial; convirtiendo a los PCF en un material excelente para el almacenamiento de energía con iones en un mecanismo de inserción/deserción y con protones a través del mecanismo de Grotthus. Los cuatro materiales analizados LC, HC-HT, HC-ETOH, HC-H₂O tuvieron un mejor desempeño en el almacenamiento de protones con capacidades específica de 32.5 mAhg⁻¹, 43.7 mAhg⁻¹, 56.61 mAhg⁻¹, 75 mAhg⁻¹ respectivamente y manteniendo una eficiencia coulombica del 100% en un ciclado prolongado. Finalmente, se armaron y caracterizaron dos dispositivos de almacenamiento híbrido (supercapaterias), una en solución neutra y la otra en electrolito ácido, se discutiría el comportamiento de los materiales y los dispositivos.

Palabras Clave: Almacenamiento de energía, supercapaterias, dispositivos híbridos, almacenamiento de potasio, almacenamiento de protones.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías son los dispositivos de almacenamiento de energía más populares y difundidos gracias a su capacidad de proveer enormes cantidades de energía en un largo periodo de tiempo. Sin embargo, la baja potencia que ofrecen, así como su corta vida útil, reduce la eficiencia e incrementa el costo. Mientras que los capacitores electroquímicos también conocidos como supercapacitores ofrecen una larga vida útil (cientos de miles de ciclos de carga y descarga), así como una gran potencia, fallan al solo ser capaces de proveer una pequeña capacidad de almacenamiento ¹.

Debido a estas características, normalmente ambos dispositivos son utilizados de forma complementaria. Gran parte de los investigadores se han dedicado a mejorar las características ofrecidas por ambos dispositivos centrándose mayoritariamente en aumentar la capacidad de almacenamiento o la potencia respectivamente. El estudio de materiales ha impactado de manera significativa y efectiva al mejorar el desempeño de los dispositivos, ya sea aumentando la capacidad de los materiales al cambiar el método de síntesis o creando composites con las características deseadas ¹⁻⁵.

Los sistemas de almacenamiento batería-supercapacitor es un concepto relativamente nuevo que ocupa una posición intermedia, dicho de otra manera, una supercapatería posee cualidades ideales tanto para el almacenamiento de energía a gran escala como para proveer dicha energía de manera constante a una alta potencia⁴.

A pesar de los significativos avances en la investigación, y desarrollo de dichos dispositivos, la necesidad de estos crece con la demanda energética la cual aumenta día con día para satisfacer nuestro estilo de vida. Consecuentemente el desarrollo de materiales que puedan cumplir estos criterios, así como la investigación de los sistemas de almacenamiento híbridos es el motivo del presente trabajo.

Los análogos de azul de Prusia son una familia muy versátil en el almacenamiento de energía, conocidos comúnmente como cubos mágicos debido a que la mayoría tiene una estructura cubica centrada en la cara F3m3, que permite la inserción de iones sin colapso de la misma y permite miles de ciclos de carga y descarga ⁶⁻⁹. Uno de los miembros menos explorados para cualquier aplicación energética de esta familia son los pentacianoferratos, los cuales pueden ser muy atractivos al ser

un complejo insaturado que puede ser coordinado aun sexto ligante y de esa manera sintonizar el potencial redox $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$. Adicionalmente, estos materiales cuentan con una baja cristalinidad en su estructura lo cual presenta una oportunidad de mejora en la capacidad de almacenamiento y la difusión de iones dentro de la estructura al lograr sintetizarlos de forma cristalina, como se ha visto en los hexacianoferratos de esta familia al disminuir el número de defectos ¹⁰⁻¹³.

Al mismo tiempo, al ordenar las vacancias dentro de la estructura se crean cadenas ininterrumpidas de agua zeolítica y agua coordinada al sexto ligante, lo que nos permite el almacenamiento de protones por el mecanismo de Grotthus^{14,15}. Por consiguiente, se presentan los resultados de la caracterización electroquímica en medio neutro (K_2SO_4) inserción de iones y en medio ácido (H_2SO_4) almacenamiento protónico, así como la evaluación del material con mayor desempeño en un dispositivo híbrido ensamblado en una celda swagelock.

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

2274

Se realizó la evaluación del Pentacianoferrato de níquel obtenido por 3 rutas de síntesis diferentes (precipitación, mecanoquímica e hidrotérmica), los 4 materiales obtenidos se caracterizaron electroquímicamente en una celda de tres electrodos, se utilizó una barra de grafito como contraelectrodo y un electrodo de referencia de Ag/AgCl .

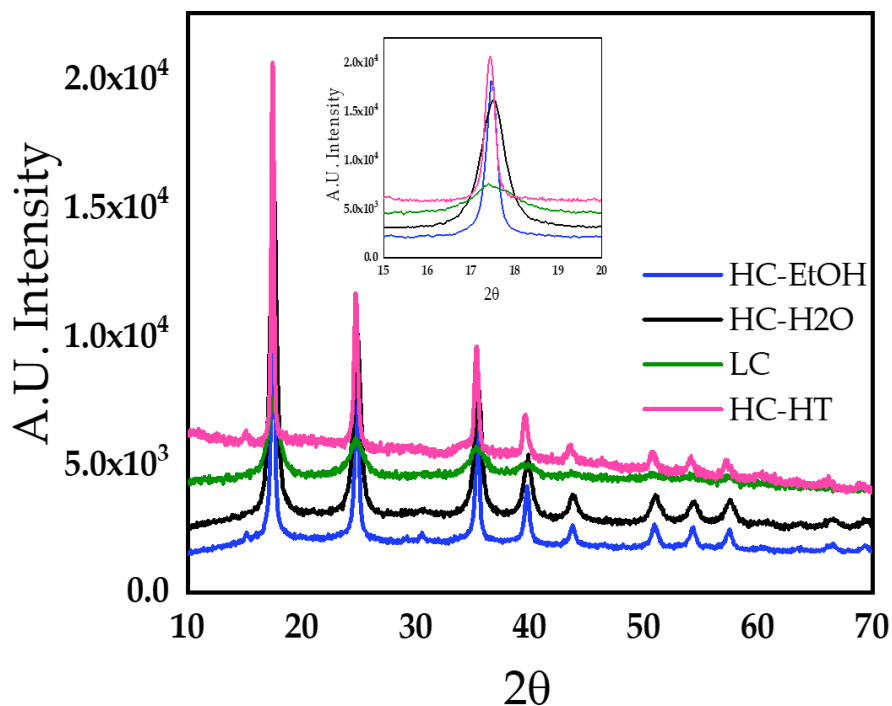
Los materiales obtenidos, así como los electrolitos fueron preparados con reactivos grado analítico Sigma-aldrich, los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y presión atmosférica de la ciudad de México 585 mmHg. Las mediciones se llevaron a cabo en un potencióstato marca Metrohm Autolab con el software Nova.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Los electrodos de trabajo se prepararon en una pasta con 70% de material activo, 20% carbón black y 10% de teflón como aglutinante. Entre 3-4 mg de la pasta se prensaron (2 Ton durante 1 minuto) en una malla de acero inoxidable. Se utilizaron ácido sulfúrico(H_2SO_4) 2M y sulfato de potasio(K_2SO_4) 0.5M como electrolitos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con la finalidad de establecer el impacto que tiene la cristalinidad en el almacenamiento de energía se analizaron 4 pentacianoferratos de níquel obtenidos en 3 síntesis diferentes. En la síntesis por precipitación se obtiene un material con poca cristalinidad (LC); con tratamiento hidrotérmico posterior a la precipitación se obtiene un material cristalino (HC-HT); y por último, por una síntesis de reducción mecano-química en presencia de etanol (HC-ETOH) o agua (HC-H₂O), se obtiene en ambos casos materiales cristalinos. El patrón de difracción de rayos X en la figura 1 muestra picos relativamente intensos a 2θ en los valores de 17.46° , 24.69° , 32.22° , 39.52° y 43.61° estos picos se atribuyen a (200), (220), (400), (420), y (422) planos de PBA, que generalmente se reclama como el grupo espacial $F3m3^{9,16}$. En el inserto de la imagen podemos apreciar el ensanchamiento de la señal lo que indica pérdida de cristalinidad en LC.



2275

Figura 1. patrón de difracción de rayos X de los pentacianoferratos de níquel obtenidos, el inserto muestra un zoom al pico con mayor intensidad 17.46° (200)

El mejor desempeño de almacenamiento y velocidad de respuesta lo tiene el material HC-EtOH en ambos electrolitos, ver fig. 2b y 2d. En almacenamiento protónico alcanza una capacidad específica de 75 mAhg^{-1} a una densidad de corriente de 0.5 Ag^{-1} y retiene una capacidad 40 mAhg^{-1} a 100 Ag^{-1} ; esta tendencia sigue en el almacenamiento de iones K^+ , donde su capacidad específica es de 70 mAhg^{-1} a 0.5 Ag^{-1} . Sin embargo, cuando el proceso de carga y descarga se realiza a una velocidad superior a los 10 Ag^{-1} se presenta una drástica caída de la capacidad de almacenamiento.

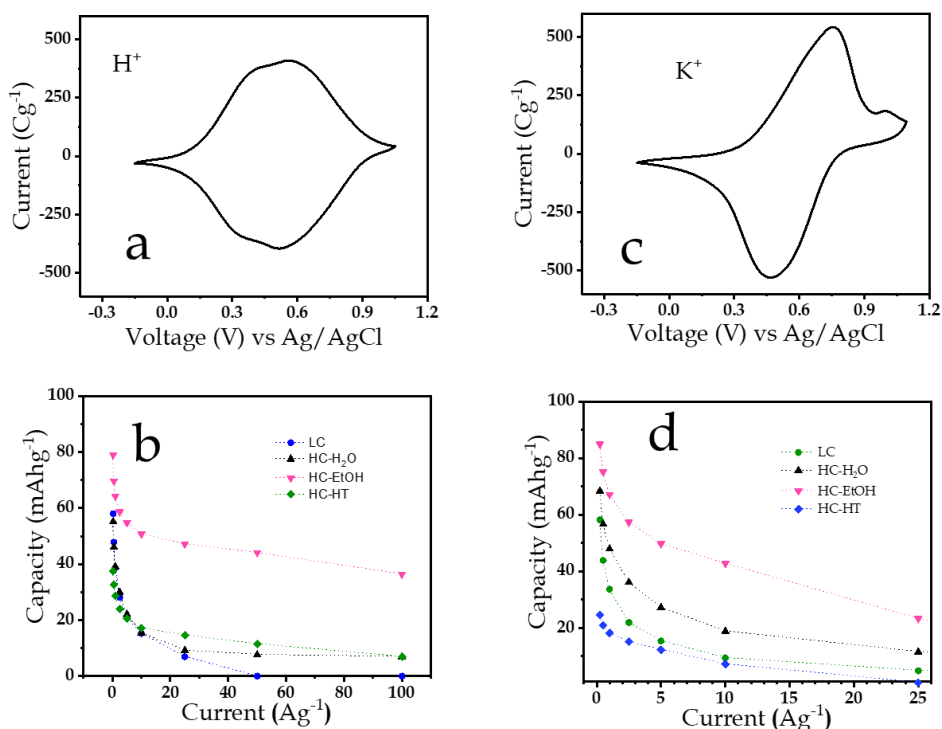


Figura 2. a), c) Voltamperometría cíclica del material HC-EtOH en medio ácido y neutro respectivamente; b), d) comparación de la capacidad específica de los materiales a diferentes densidades de corriente y su respectivo electrolito.

La caracterización en dos electrodos se llevó a cabo utilizando al material etiquetado como HC-EtOH, como electrodo positivo, y carbón activado comercial como electrodo negativo. La capatería ensamblada para el almacenamiento protónico, alcanzó un voltaje de 1.3V, como se observa en el voltamperograma de la fig. 3a). Al mismo tiempo se aprecia un mínimo de polarización a las diferentes velocidades de barrido. La prueba de carga y descarga galvanostática se llevó a cabo a 10 Ag^{-1} durante 10,000 ciclos. La eficiencia coulombica y energética se mantienen en un 100% y un 70%, respectivamente, de retención durante toda la prueba (fig. 3b). El material retuvo 100% de su capacidad inicial. Por último, en el diagrama de Nyquist se muestra un comportamiento típico de supercapacitores, como es de esperarse en el almacenamiento de protones.

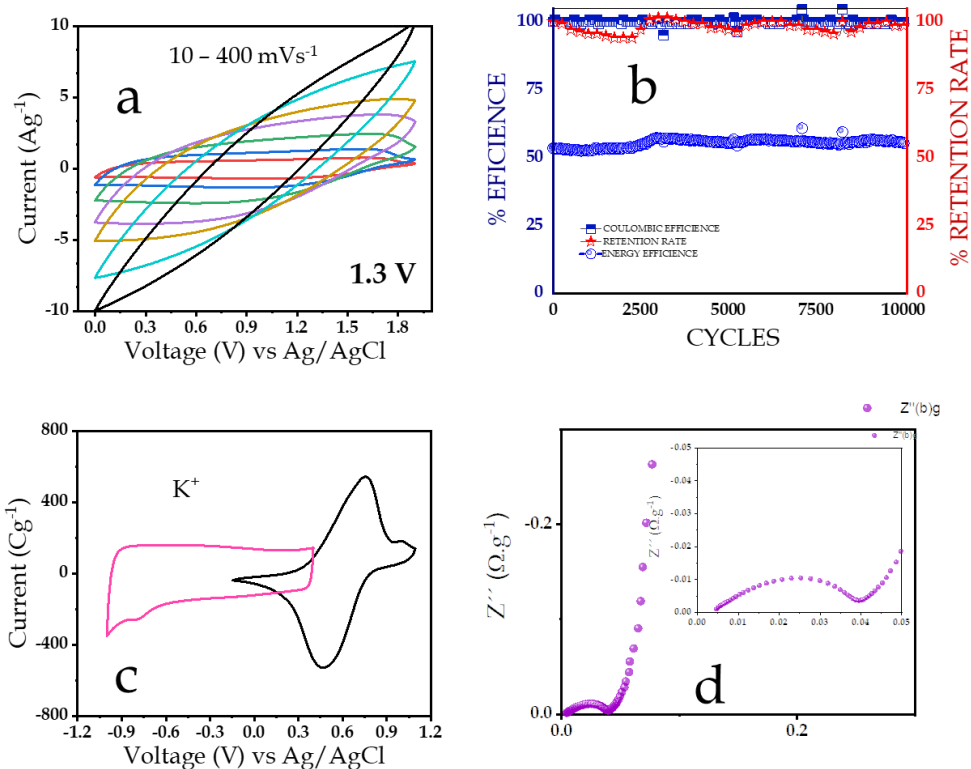
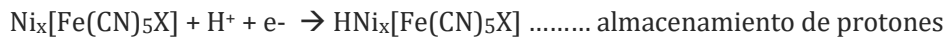


Figura 4. Capateria con almacenamiento de protones a) Voltamperometria cíclica a diferentes velocidades de barrido, b) eficiencia coulombica, energética y % de retención durante 10,000 ciclos, c) Voltemperograma de los electrodos positivos y negativos que conforman la capateria y d) diagrama de nyquist del electrodo antes de ciclar el inserto zoom a altas frecuencias.

La capateria en medio neutro muestra una polarización progresiva con el aumento de la velocidad de barrido, en la fig.4 a). El carbón comercial presenta una mayor ventana de trabajo en este medio (fig. 4c), permitiendo alcanzar un voltaje de 2.2V. Sin embargo, para evitar la corrosión por la degradación del electrolito la ventana de trabajo se manejó a 1.9V. La eficiencia coulombica del dispositivo se mantiene al 100% durante la prueba de ciclado prolongada. Sin embargo, la eficiencia energética es del 55%, menor a la alcanzada con la batería protónica. La retención de la capacidad inicial del dispositivo después de los 10,000 ciclos fue de 100 %. En la región de altas frecuencias en el diagrama de nyquist (fig. 4d) se forma un semicírculo relacionado a la resistencia al transporte de carga a través en la pasta. Éste cuenta con un diámetro mayor al obtenido en la batería protónica. Adicionalmente, se observa un incremento lineal de la impedancia imaginaria con la impedancia real en la región de frecuencias intermedias, relacionado con la impedancia originada por la difusión de los iones en el sólido, forma característica al almacenamiento tipo batería.



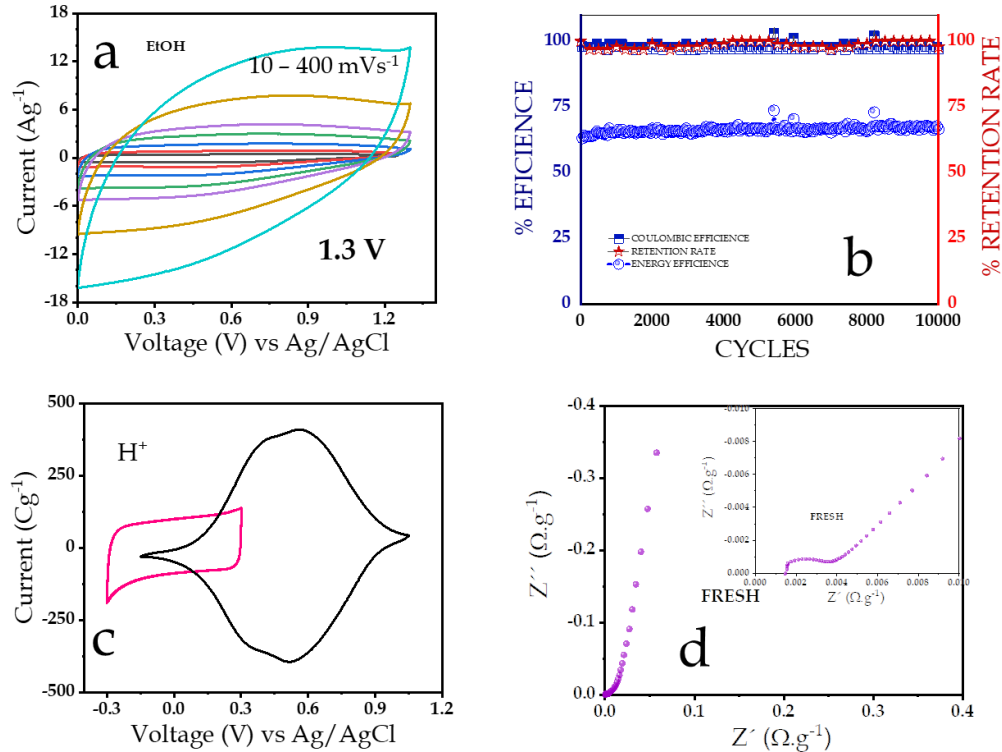


Figura 4. Capateria con almacenamiento de inserción de iones a) Voltamperometria cíclica a diferentes velocidades de barrido, b) eficiencia coulombica, energética y % de retención durante 10,000 ciclos, c) Voltamperograma de los electrodos positivos y negativos que conforman la capateria y d) diagrama de nyquist del electrodo antes de ciclar el inserto zoom a altas frecuencias.

Finalmente comparamos en un diagrama de Ragone de los dos dispositivos (fig.5), alcanzándose una mayor energía específica en el almacenamiento de iones K⁺ debido al mayor voltaje del dispositivo. Por otra parte, el almacenamiento de protones nos proporciona estabilidad en la entrega de la energía en un rango de potencia más amplio. Vale la pena recalcar que el voltaje del dispositivo influye directamente en la energía que puede almacenar pues sigue la formula:

$$W_{max} = \frac{1}{2} C U^2$$

donde W_{max} es la energía específica entregada por el dispositivo, C es la capacitancia almacenada y U² es el voltaje del dispositivo. Por consiguiente, la capateria de K⁺ cuenta con 0.6V adicionales que le permiten sobrepasar en este aspecto a la capateria protónica.

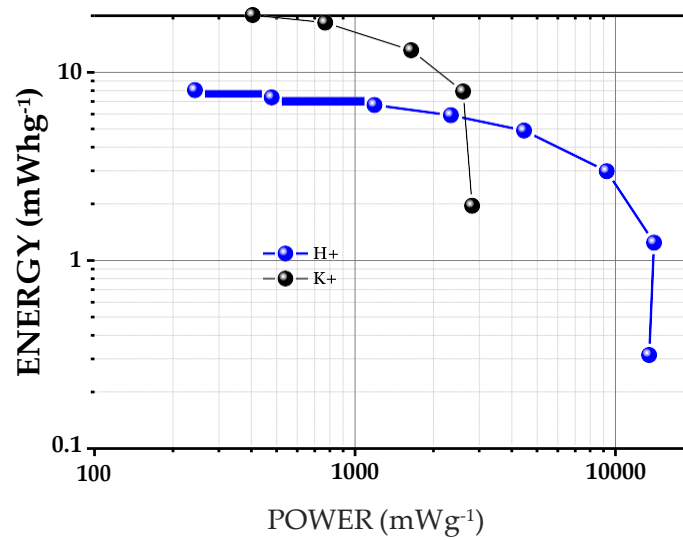


Figura 4. Diagrama de Ragone obtenido para la capatería protónica y de K⁺.

4. CONCLUSIONES

2280

La cristalinidad de los materiales les permite una mayor capacidad de almacenamiento, así como una mejor respuesta al incremento de densidad de corriente. Por otra parte, los defectos estructurales que puedan permanecer en la estructura causan un desempeño pobre del material como se puede observar en el material HC-HT cuyo rendimiento es menor incluso frente al material poco cristalino.

Es posible mejorar la capatería protónica diseñando un electrodo negativo adecuado que permita aumentar el voltaje del dispositivo. Ambos dispositivos son viables y tienen excelente rendimiento y estabilidad.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

Grisel Hernández agradece a SIP del IPN por el proyecto de innovación titulado “*Materiales híbridos (orgánico-inorgánico) compuestos de análogos de azul de Prusia y heterociclos para su uso en aplicaciones de energía y ambiente*”, otorgado en la convocatoria proyectos de innovación para estudiantes 2021.

6. REFERENCIAS

1. Chae, J. H., Zhou, X. & Chen, G. Z. From electrochemical capacitors to supercapatteries. *Green* **2**, 41–54 (2012).
2. Zhang, F. *et al.* A high-performance supercapacitor-battery hybrid energy storage device based on graphene-enhanced electrode materials with ultrahigh energy density. *Energy Environ. Sci.* **6**, 1623–1632 (2013).
3. Choi, H. S., Im, J. H., Kim, T., Park, J. H. & Park, C. R. Advanced energy storage device: A hybrid BatCap system consisting of battery-supercapacitor hybrid electrodes based on Li 4Ti 5O 12-activated-carbon hybrid nanotubes. *J. Mater. Chem.* **22**, 16986–16993 (2012). 2281
4. Stevenson, A. J. *et al.* Supercapatteries with Hybrids of Redox Active Polymers and Nanostructured Carbons. *Nanocarbons Adv. Energy Storage* **1**, 179–210 (2015). _____
5. Chotia, I. & Chowdhury, S. Battery storage and hybrid battery supercapacitor storage systems: A comparative critical review. *Proc. 2015 IEEE Innov. Smart Grid Technol. - Asia, ISGT ASIA 2015* (2016) doi:10.1109/ISGT-Asia.2015.7387080.
6. Hurlbutt, K., Wheeler, S., Capone, I. & Pasta, M. Prussian Blue Analogs as Battery Materials. *Joule* **2**, 1950–1960 (2018).
7. Prussian blue: From the Great Wave to Starry Night, how a pigment changed the world - ABC News. <https://www.abc.net.au/news/2017-07-21/prussian-blue-hokusai-great-wave-how-a-pigment-changed-the-world/8731732>.
8. Bárcena Soto, M. & Scholz, F. The thermodynamics of the insertion electrochemistry of solid metal hexacyanometallates. *J. Electroanal. Chem.* (2002) doi:10.1016/S0022-0728(02)00710-6.
9. López, N. L., Rodríguez-Hernández, J., Reguera, L. & Reguera, E. New Cubic Phases for T₂M[CN]₆·xH₂O with T = Ni, Cu and M = Ru, Os: Improving the Robustness and

- Modulating the Electron Density at the Cavity Surfaces. *Eur. J. Inorg. Chem.* (2019) doi:10.1002/ejic.201900462.
10. Macartney, D. H. Properties and Reactions of Substituted Pentacyanoferrate (II) Complexes. *Rev. Inorg. Chem.* (1988) doi:10.1515/REVIC.1988.9.2-3.101.
 11. Mullaliu, A. & Giorgetti, M. Metal Hexacyanoferrates: Ion Insertion (or Exchange) Capabilities. in *Applications of Ion Exchange Materials in the Environment* (2019). doi:10.1007/978-3-030-10430-6_6.
 12. Alsaç, E. P., Ülker, E., Nune, S. V. K., Dede, Y. & Karadas, F. Tuning the Electronic Properties of Prussian Blue Analogues for Efficient Water Oxidation Electrocatalysis: Experimental and Computational Studies. *Chem. - A Eur. J.* **24**, 4856–4863 (2018).
 13. Wu, X. *et al.* Vacancy-Free Prussian Blue Nanocrystals with High Capacity and Superior Cyclability for Aqueous Sodium-Ion Batteries. *ChemNanoMat* (2015) doi:10.1002/cnma.201500021.
 14. Wu, X. *et al.* Diffusion-free Grotthuss Supplemental. *Nat. Energy*.
 15. Wu, X. *et al.* Diffusion-free Grotthuss topochemistry for high-rate and long-life proton batteries. *Nat. Energy* **4**, 123–130 (2019). 2282
 16. Acevedo-peña, P. & Reguera, E. *Application of Prussian Blue Analogues and Related Compounds for Water Splitting*. vol. 59 (2019).
-

MEJORAMIENTO DEL ALMACENAMIENTO ELECTROQUÍMICO DE IONES Zn^{2+} EN VO_x MEDIANTE EXFOLIACIÓN E INCORPORACIÓN DE rGO

E. A. Quintanilla Serrano^{1,2}, P. Acevedo Peña^{2,3}, J. A. I. Díaz Góngora², E. Reguera^{2,3}

¹Facultad de Química, UNAM, C.U., CDMX.

²LNCAE, CICATA-Legaria, IPN, CDMX.

³CONACyT-CICATA-Legaria, LNCAE, IPN, CDMX.

E-mail: arturimoral@gmail.com

RESUMEN

Dentro de los materiales para cátodo en las baterías de ion zinc, aquellos a base de vanadio en forma de óxidos laminares han sido puestos bajo la mira dada su versatilidad para ser mejorados y de este modo potenciar sus propiedades electroquímicas. En el presente trabajo, se sintetizó VO_2 con moléculas de DMF intercaladas cuya capacidad de almacenamiento ronda los $125 \text{ mA} \cdot \text{h} \cdot \text{g}^{-1}$ ha aumentado su rendimiento electroquímico tras someterse a dos alternativas, la primera, un tratamiento ultrasónico con disolventes orgánicos (EtOH:H₂O); la segunda, el acoplamiento de óxido de grafeno reducido químicamente bajo el mismo tratamiento ultrasónico que la primer alternativa. Ambas modificaciones incrementan la capacidad específica de almacenamiento más allá del doble que la del material prístino, sin embargo, tras evaluar electroquímicamente cada modificación y estudiar el coeficiente de difusión del ion Zn^{2+} , no se encontraron variaciones significativas, por lo que tal incremento en la capacidad específica parece no estar asociado con dicho parámetro electroquímico, sino a un mayor acceso a los sitios activos de cada material relacionado con los cambios estructurales (aumento en el espacio interlaminar) y morfológicos.

Palabras Clave: capacidad específica, óxidos laminares, tratamiento ultrasónico, baterías de ion zinc, cátodo.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los últimos años el desarrollo de alternativas a las baterías de ion litio han tenido un auge sobresaliente, entre estas alternativas se encuentran las baterías de ion zinc [1] que, entre sus características se encuentran el ser de bajo costo, seguras en medio acuoso y de un bajo impacto ambiental.

El desarrollo de materiales para cátodo que reflejen una buena sinérgia con este tipo de baterías ha sido un reto por superar dada la amplia gama que existe hoy en día de dichos materiales, entre ellos, aquellos a base vanadio en forma de óxidos laminares [2] han demostrado ser una de las mejores alternativas, siendo el vanadio un elemento multivalente y con una conductividad aceptable. Las capacidades específicas, retención de la capacidad y estabilidad que entregan estos materiales es alta lo cual es ideal en el desarrollo de este tipo de baterías [3]. Además, la versatilidad de estos materiales para ser optimizados mediante la intercalación de moléculas orgánicas [4] o el acoplamiento de materiales carbonosos [5] que potencien su respuesta electroquímica ha elevado la investigación y el desarrollo de estos materiales para electrodo.

2284

En este trabajo, se propone la síntesis y dos alternativas de modificación a un VO₂ con DMF intercalada con (1) un tratamiento en ultrasonido en una mezcla H₂O:EtOH 1:1 para intercalar moléculas de agua entre sus espacios interlaminares y (2) el acoplamiento de óxido de grafeno reducido químicamente en las láminas mediante tratamiento de ultrasonido para aumentar la conductividad electrónica del material.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de materiales.

Los materiales se obtuvieron mediante síntesis solvotérmica (DMF, 2-propanol, H₂O) usando como precursor acetilacetato de vanadilo para el material prístino. Para la primera modificación se llevó a cabo exfoliación a través de tratamiento con ultrasonido durante 4 horas, en cuanto a la segunda modificación, el óxido de grafeno reducido se incorporó durante el proceso de exfoliación. La caracterización espectroscópica, estructural y morfológica de los materiales se llevó a cabo mediante estudios de FTIR, Raman, DRX y SEM. Finalmente, para la evaluación electroquímica las pruebas de CV, EIS, GCD y GITT se realizaron en celdas tipo Swagelok.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Caracterización espectroscópica y morfológica.

Con el propósito de observar la contribución de dos alternativas para la mejora del almacenamiento electroquímico de energía (exfoliación de VO_2 y formación de composito $\text{rGO}_q@/\text{VO}_x$) se realizó una caracterización espectroscópica (FTIR, Raman y XPS) y estructural (DRX) de los materiales.

Para entender el impacto de las modificaciones estructurales realizadas al VO_2 , el análisis por difracción de rayos X nos permite obtener un panorama del tipo de estructura de los materiales, así como también estimar la distancia interlaminar que se puede obtener del plano basal (001). Los patrones de difracción de los materiales (figura 1(a)) fueron comparados en un solo esquema, donde la estructura cristalina para el VO_2 aún no está definida, pero cuando sometemos el VO_2 a tratamiento ultrasónico y al acoplamiento de rGO_q , se observan los planos característicos de un polimorfo de V_2O_5 , los cuales han sido reportados por Liu et al. [6]. Lo que indica un posible cambio en el estado de oxidación de V^{4+} a V^{5+} .

Por otro lado, al hacer un aumento hacia el plano basal de los patrones de difracción (figura 1(b)) es claro que existe un desplazamiento hacia menores ángulos, sabiendo que, dicho plano basal se encuentra a valores de $2\theta \approx 8^\circ$ y además es característico de materiales laminares, es posible calcular la distancia interlaminar mediante la ley de Bragg. Se encontró que, originalmente el VO_2 presenta una distancia interlaminar de 10.71 \AA que aumenta a 11.38 \AA tras el tratamiento con ultrasonido y el acoplamiento de rGO_q , confirmando la intercalación de moléculas de agua dentro de las láminas de VO_2 con moléculas de DMF intercaladas y el acoplamiento de rGO_q .

Para identificar los cambios en el material original (VO_2) se acoplaron los espectros IR de cada modificación realizada, estos se pueden apreciar en la figura 1(c). Cuando el material original

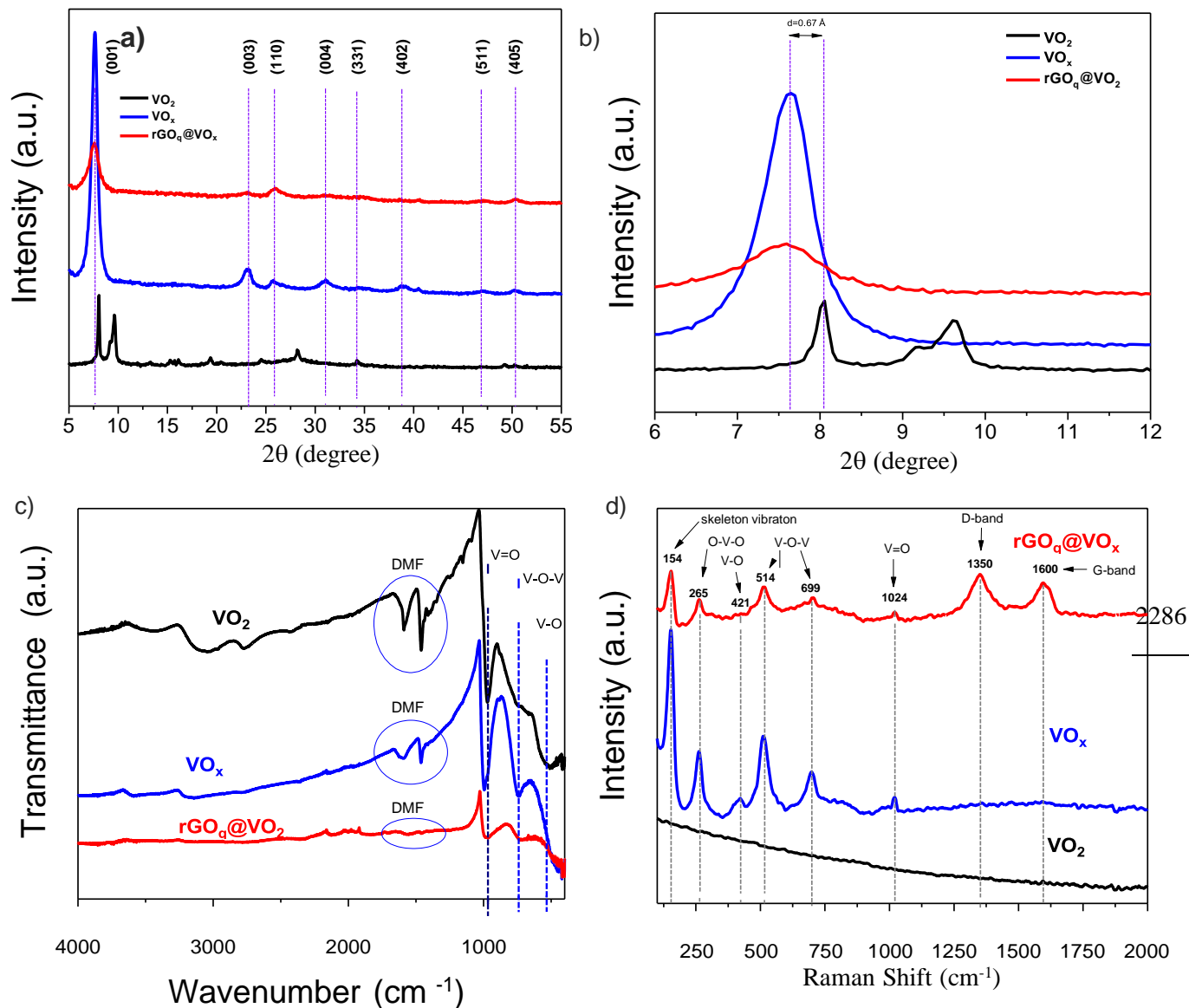


Figura 1. a) Patrones de difracción, (b) patrones de difracción aumentados, (c) espectros IR y, (d) espectros Raman de VO_2 , VO_x , y $\text{rGO}_q@VO_x$.

se somete a tratamiento ultrasónico es visible un desplazamiento de las señales de los modos vibracionales de los enlaces $\text{V}=\text{O}$ hacia mayores números de onda, y de los enlaces $\text{V}-\text{O}-\text{V}$ y $\text{V}-\text{O}$ hacia menores números de onda, que, de acuerdo con Feng et al. [7] se atribuyen en parte a que el enlace $\text{V}-\text{O}$ se está debilitando debido a que fracciones de las especies de vanadio están cambiando

su estado de oxidación. Liu et al. [6] mencionan de manera similar en su información soporte que estos cambios en los estados de oxidación pueden asociarse a la adición/remoción de electrones sobre los orbitales d antienlazantes del vanadio. Por lo tanto, mientras se presente corrimiento al rojo (menores números de onda) existirá una adición de electrones a los orbitales d antienlazantes del vanadio provocando la reducción de este elemento. Lo contrario ocurre cuando se presenta corrimiento al azul. Por lo que, tras someter al material original, tanto a exfoliación como a acoplamiento de rGO_q se muestran cambios estructurales similares sobre el VO₂.

La espectroscopía Raman nos permite de manera análoga a la infrarroja, observar los modos vibracionales presentes en moléculas o compuestos y de este modo obtener una huella digital de los mismos; en la figura 1(d), existe una ausencia de señales para el VO₂, esto es porque el compuesto presenta fluorescencia al laser utilizado, y aún con un cambio en el láser, la ausencia de señales persiste. Por otra parte, el espectro Raman obtenido para el VO_x, muestra las señales características de los modos de vibración de un polimorfo de V₂O₅, espectro reportado por Liu et al. [6], formado durante tratamiento de ultrasonido para la exfoliación del material. Por último, observamos que tras el acoplamiento de rGO_q vía tratamiento ultrasónico, se aprecia de manera análoga las señales del VO_x además de las bandas D y G que son características del grafeno y sus derivados. 2287

Para observar el impacto sobre la morfología del VO₂ tras las modificaciones realizadas se obtuvieron imágenes mediante microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés). Es apreciable que, tras ambas modificaciones, la morfología del material cambia drásticamente pasando de una estructura de microesferas (figura 2 (a)) a cúmulos de diferentes tamaños, haciendo visible que el tratamiento con ultrasonido causó un cambio severo (figura 2(b)), y además, se observa el acoplamiento del rGO_q sobre la superficie de estos cúmulos (figura 2(c)).

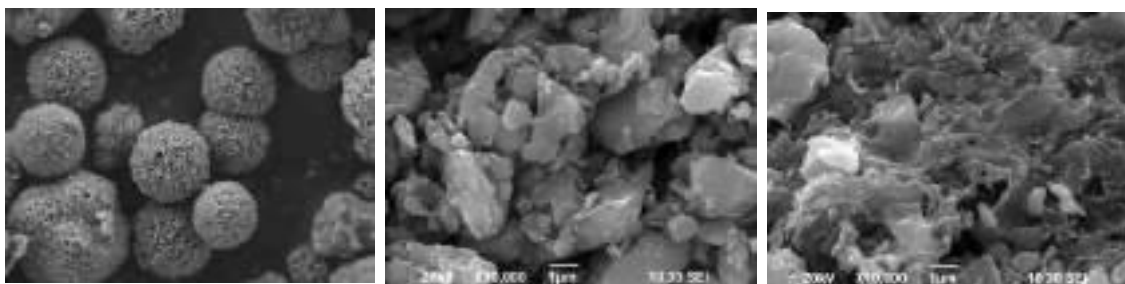
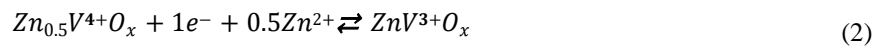
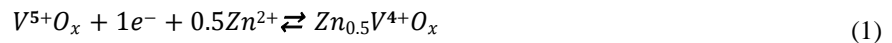


Figura 2. Imágenes SEM de (a) VO₂, (b) VO_x y (c) rGO_q@VO_x

3.2. Evaluación electroquímica.

Para el estudio de los procesos redox involucrados, además de la inserción y deinserción de iones Zn^{2+} tras las modificaciones al VO_2 , se realizó un análisis por voltamperometría cíclica. Los perfiles de CV para VO_2 , VO_x y $rGO_q@VO_x$ se muestran en la figura 3. En todos los casos se observan dos procesos redox reversibles que se relacionan con los cambios de estado de oxidación de vanadio de 5+ hasta 3+, con la simultanea intercalación/deintercalación de iones Zn^{2+} presentes en la solución, como se detalla en las ecuaciones 1 y 2. Las modificaciones del material base llevaron a un incremento en las corrientes registradas, sin embargo, el $rGO_q@VO_x$ presenta de manera más clara y simétrica los picos anódicos y catódicos; lo que tendrá un impacto en la capacidad de almacenamiento y la eficiencia energética de los dispositivos, como se discutirá más adelante.



Comparando el CV del $rGO_q@VO_x$ con el de VO_2 , y el de VO_x se observa que los picos de oxidación y reducción tienen lugar a potenciales ligeramente diferentes, en el VO_x predomina

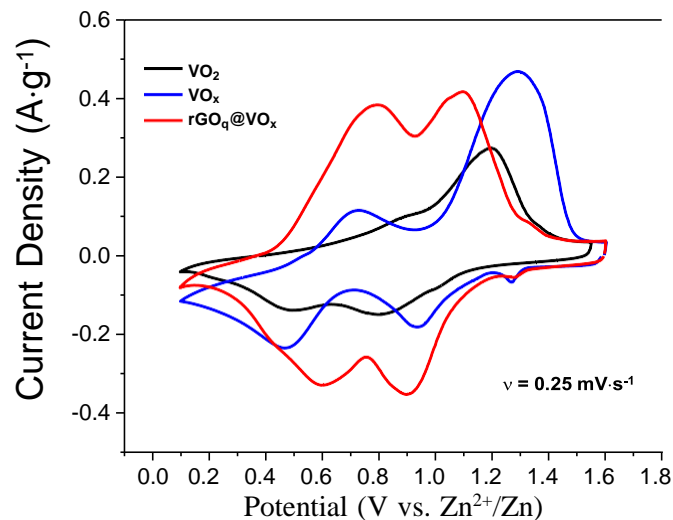


Figura 3. Voltamperogramas de VO_2 , VO_x y $rGO_q@VO_x$ a velocidad de barrido de 0.25 mV/s.

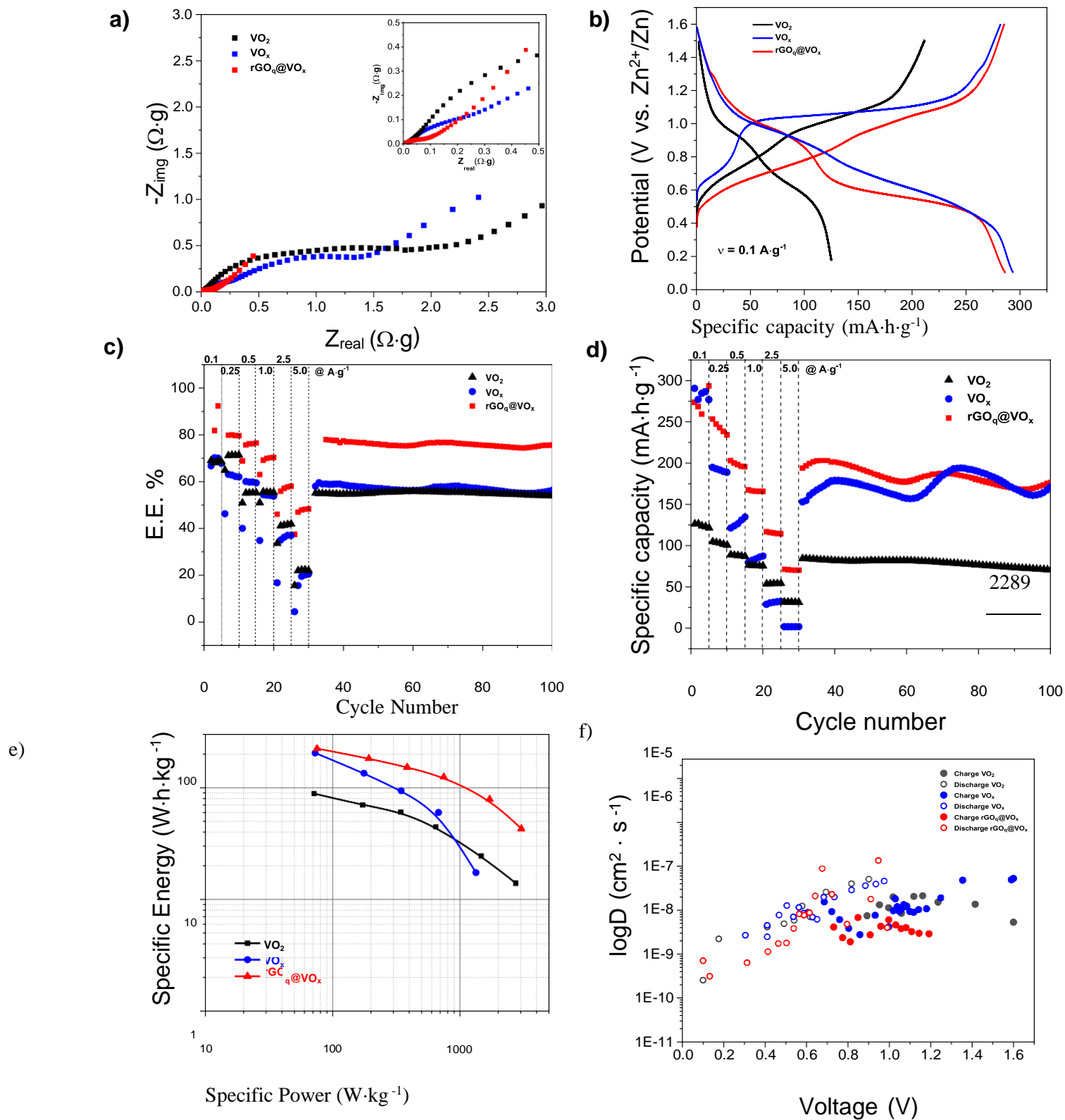


Figura 4. (a) Diagrama de Nyquist, (b) curvas de carga y descarga, (c) eficiencia energética, (d) estabilidad cíclica, (e) diagrama de Ragone y (f) coeficientes de difusión de VO_2 , VO_x y $rGO_q@VO_x$.

principalmente un pico a altos potenciales mientras que durante el barrido en dirección negativa se aprecia más simetría para ambos procesos redox. Sin embargo, las dos modificaciones al material condujeron al incremento de la corriente que está garantizando una mayor capacidad de almacenamiento o a un mayor acceso a los centros metálicos responsables de los procesos de transferencia de carga.

El diagrama de Nyquist (figura 4(a)) muestra de manera general las impedancias que presentan los materiales en forma de electrodo durante el almacenamiento de iones Zn^{2+} . El material base muestra una impedancia alta que, tras tratamiento ultrasónico disminuye un poco dado que el material tiene intercaladas entre sus laminas DMF y H_2O . Esta impedancia también puede estar relacionada con las alteraciones morfológicas y el cambio de estado de oxidación del material. Por otra parte, el $rGO_q@VO_x$ muestra un abatimiento en la impedancia y esto se debe a que el rGO_q proporciona rutas para el transporte de electrones a través del electrodo, lo cual resultará benéfico para el proceso de almacenamiento de carga que involucra dos procesos simultáneos, la inserción/extracción de los iones Zn^{2+} y la transferencia de electrones $V^{5+}/V^{4+}/V^{3+}$.

Las curvas de carga y descarga (figura 4(b)) nos permiten ver desde otra perspectiva en qué potencial se llevan a cabo los procesos redox, pero además de eso, nos muestran la capacidad ²²⁹⁰ específica que entrega cada material, capacidad que se ve considerablemente aumentada tras someter el material base a tratamiento ultrasónico y acoplarle rGO_q . Es importante resaltar que para el caso del composito, la masa empleada para normalizar la capacidad es la masa de todo el composito ($rGO_q + VO_x$) aun cuando el rGO_q (aprox. 10 % en peso) se espera no contribuya en el proceso de almacenamiento. Además, la simetría entre estas curvas de carga y descarga, proporcionan una idea sobre la eficiencia energética del dispositivo, y entre los tres materiales se aprecia que el $rGO_q@VO_x$ tiene las curvas más simétricas, ver figura 4(c).

Por otro lado, la capacidad específica del VO_2 y el VO_x decae notoriamente con el aumento de la velocidad de carga y descarga (corriente), lo que se relaciona con las altas impedancias registradas con estos materiales, sin embargo, a una velocidad intermedia, la capacidad que retiene este material es equiparable a la que retiene el $rGO_q@VO_x$ (figura 4(d)), mostrando además una estabilidad similar. El mejoramiento de la respuesta electroquímica con la adición de rGO_q está relacionada con una menor resistencia al transporte de carga a través del electrodo promovida por las láminas de grafeno. De esta forma se mejora su *rate-capability* y se disminuye la separación de

potencial entre los procesos anódicos y catódicos involucrados en el almacenamiento de iones Zn^{2+}

Ahora bien, el diagrama de Ragone (figura 4(e)) nos permite ver que, de entre las dos modificaciones que se realizaron, el acoplamiento de rGO_q con tratamiento ultrasónico forma un material que muestra el mejor equilibrio entre la cantidad de energía que puede almacenar y su potencia de descarga, que en comparación con el VO_x , se observa que dicho material parte con casi la misma energía a bajas potencias específicas pero exhibiendo una pérdida abrupta de la energía suministrada cuando se incrementa la potencia.

En cuanto a los coeficientes de difusión, la figura 4(f) no muestra cambios considerables en los valores de los coeficientes para cada material durante la carga y descarga; valores calculados mediante la expresión utilizada cuando se hace uso de GITT,

$$D = \frac{4}{\pi r} \left(\frac{n_m \cdot V_m}{S} \right)^2 \left(\frac{\Delta E_s}{\Delta E_t} \right)^2 \quad (3)$$

esto nos indica que el aumento en la capacidad de almacenamiento no se debe a alguna modificación en la movilidad de los iones zinc dentro del sólido.

2291

4. CONCLUSIONES

El tratamiento ultrasónico y acoplamiento de rGO_q mejoró el desempeño electroquímico de los materiales. Sin embargo, el incremento en la capacidad parece no estar relacionado con la movilidad de los iones zinc dentro del sólido sino con una mayor accesibilidad de los sitios activos para el proceso de almacenamiento lo cual provocó dicho aumento en la capacidad específica. Por otro lado, la incorporación de rGO_q disminuyó la resistencia del electrodo, mejoró la respuesta a altas velocidades e incrementó la eficiencia energética.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] C. Xu, B. Li, H. Du, and F. Kang, *Angewandte Chemie - International Edition*, **51**, **4**, 933–935, (2012)
- [2] C. Yin, C. Pan, X. Liao, Y. Pan, and L. Yuan, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **13**, **33**, 39347–39354 (2021)
- [3] M. Liao, J. Wang, L. Ye, H. Sun, Y. Wen, C. Wang, X. Sun, B. Wang, H. Peng, *Angewandte Chemie*, **132**, **6**, 2293–2298, (2020)
- [4] Z. Feng, J. Sun, Y. Liu, H. Jiang, M. Cui, T. Hu, C. Meng and Y. Zhang, *ACS Applied Materials and Interfaces*, **13**, **51**, 61154–61165, (2021)
- [5] M. Clites, R. Andris, D. A. Cullen, K. L. More, and E. Pomerantseva, *ACS Applied Energy Materials*, **3**, **4**, 3835–3844, (2020)
- [6] X. Liu, B. Qin, H. Zhang, A. Moretti, and S. Passerini, *ACS Applied Energy Materials*, **2**, **4**, 2786–2793, (2019)
- [7] Z. Feng, Y. Zhang, Y. Zhao, J. Sun, Y. Liu, H. Jiang, M. Cui, T. Hu and C. Meng, *Nanoscale*, **14**, 8776-8788 (2022)
-

IMPORTANCIA DEL ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA ELECTROQUÍMICA: BATERÍAS Y SUPERCAPS

R. M. Torresi

Depto. Química Fundamental, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av.
Prof. Lineu Prestes 748, 05508-000 São Paulo, Brasil.
E-mail: rtorresi@iq.usp.br

RESUMEN

El Premio Nobel de Química 2019 reconoció la importancia de las baterías de iones de litio y la revolución que permitieron que ocurriera durante las últimas tres décadas. Forman parte de una clase más amplia de dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica, que se emplean cuando se necesita energía eléctrica bajo demanda y, por lo tanto, la energía electroquímica se convierte en energía eléctrica según lo requiera la aplicación. Esto abre una ²²⁹³ variedad de posibilidades en la utilización de dispositivos de almacenamiento de energía, más allá de las conocidas aplicaciones móviles, ayudando a la descarbonización de la producción y distribución de energía. En este trabajo, se explorarán dos tipos principales de dispositivos de almacenamiento de energía: condensadores electroquímicos y baterías recargables. Más concretamente, hablaremos de los materiales utilizados en cada tipo de dispositivo, su papel principal en el proceso de almacenamiento de energía, sus ventajas e inconvenientes y, sobre todo, las estrategias para mejorar su rendimiento. También se abordarán los condensadores electroquímicos. Su diferencia fundamental con las baterías se explica considerando el proceso en la superficie del electrodo/electrolito y el impacto en el rendimiento. Se revisarán los materiales utilizados en los condensadores electroquímicos, incluidos los condensadores de doble capa, destacando la importancia de los electrolitos.

Palabras Clave: baterías, condensadores electroquímicos, electrólitos.

1. INTRODUCCIÓN

En 2019, el Premio Nobel de Química fue otorgado a Goodenough, Whittingham y Yoshino por el desarrollo de baterías de iones de litio. Sus hallazgos allanaron el camino para la revolución eléctrica en la que vivimos hoy[1,2]. Desde los dispositivos que permitieron el acceso a la información en casi todas partes hasta los vehículos eléctricos, todos funcionan con una batería de iones de litio. Además, el uso de dispositivos electroquímicos de almacenamiento de energía en la red eléctrica está en aumento, lo que permite que la producción de energía se concentre más en fuentes renovables intermitentes. Sus trabajos se desarrollaron durante la década de 1980 y principios de la de 1990, pero obviamente la tecnología siguió mejorando a lo largo de los años, y en las últimas décadas se han descrito materiales que pueden almacenar más densidad de energía. Esto se debe a que existe la necesidad de dispositivos que puedan entregar energía durante más tiempo (alta densidad de energía) o más rápido (alta densidad de potencia).

Por ejemplo, los capacitores electroquímicos son otra clase de dispositivo de almacenamiento de energía electroquímica, pero, a diferencia de las baterías, normalmente muestran una baja densidad de energía, pero una alta potencia. Estas diferencias en el rendimiento surgen del diferente proceso electroquímico que tiene lugar durante la carga y descarga de la celda. En un capacitor²²⁹⁴ típico de doble capa, el único proceso que ocurre es la carga y descarga de la doble capa eléctrica (interfaz entre el electrodo y el electrolito), que es un proceso rápido. La carga de la doble capa involucra la compensación de carga generada en la superficie del electrodo por los iones en solución, esta carga generada en la superficie del electrodo proviene de una fuente externa, es decir, cuando el dispositivo está enchufado a la toma y se está cargando. La carga de doble capa es un proceso físico (movimientos de iones y electrones) y da como resultado un evento de alta potencia (el proceso es rápido y puede entregar, o almacenar, la energía rápidamente), pero, dado que es limitado solo al área de la superficie del material, también da como resultado una baja densidad de energía (no puede operar por mucho tiempo). Por otro lado, las baterías muestran reacciones faradaicas, por lo tanto, hay un cambio en el estado de oxidación de los materiales activos durante la carga y la descarga, lo que puede ocurrir tanto en el material a granel como en la superficie, lo que resulta en una alta energía. Sin embargo, depende de la cinética lenta de estas reacciones faradaicas, lo que resulta en baja potencia. Entre los materiales para baterías y condensadores de doble capa, están los materiales pseudocapacitivos, que se basan en reacciones faradaicas rápidas,

imitando a un condensador. Estas reacciones faradaicas rápidas ocurren en la superficie del electrodo. Los sistemas electroquímicos deben mejorarse para obtener más energía y potencia para que puedan competir con los motores de combustión, especialmente para aplicaciones de transporte. En esta presentación se analizarán los resultados de diferentes materiales de electrodos y electrolitos. También se presenta al final una discusión de impacto futuro de baterías en el uso sustentable de energía.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica e preparación de los electrodos

Para la fabricación de los electrodos, se mezclaron polvos de los materiales activos con un aglomerante de fluoruro de polivinilideno (PVDF, MTI) y negro de carbón conductor Timical Super C65 (MTI) en una proporción ponderal de 8:1:1 usando n-metil-2-pirrolidona (NMP, Aldrich) como disolvente. Se recubrieron láminas de cobre o aluminio con la suspensión utilizando una cuchilla de barrido (espesor húmedo de 150 μm) y se secaron a 120 $^{\circ}\text{C}$ al vacío. Los electrodos se cortaron en discos de 10 y 12 mm de diámetro con una masa activa típica de e a 3 mg cm^{-2} . Se ensamblaron celdas tipo Swagelok de tres electrodos con el material activo como electrodo de trabajo y sodio o litio metálico como contraelectrodo y cuasi-referencia. Las celdas tipo moneda se ensamblaron con los materiales activos y Na/Li como electrodos positivo y negativo, respectivamente. En ambas configuraciones se utilizó como electrolito una solución de sales de lítico o sodio en una relación ponderal de dietilcarbonato/propilcarbonato o líquidos iónicos (IoLiTec) y discos de fibra de vidrio (Whatman, GF/F) como separadores. Las celdas se ensamblaron en una caja seca llena de argón y cada electrodo se pesó individualmente después del secado (120 $^{\circ}\text{C}$, vacío). La voltamperometría cíclica (CV) y la espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se realizaron en celdas de tres electrodos usando un potenciostato/galvanostato Autolab M101 (Metrohm). Para tomar EIS en diferentes estados de carga, después de una descarga completa, se aplicó una corriente de 50 mA g^{-1} durante un cierto tiempo hasta la obtención de la carga deseada. La celda se puso en reposo durante 30 minutos. Luego, el potencial de circuito abierto se mantuvo durante 5 minutos. Se llevó a cabo un análisis EIS, que va desde 68 kHz a 10 mHz. El análisis de datos de espectros de impedancia se realizó

utilizando el software de análisis de datos. Las pruebas de batería y los experimentos con la técnica de titulación intermitente galvanostática (GITT) se realizaron en un ciclador de batería BioLogic BCS 805. Para las mediciones de GITT, se aplicó una corriente de 10 mA g^{-1} durante 10 minutos seguido de un período de descanso de 1 h.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para caracterizar los materiales basados en Fe_3O_4 como electrodos negativos para aplicaciones LIB[3], realizamos CVs para cada electrodo a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ en un intervalo potencial de 3,00-0,05 V frente a Li^+/Li . En la Figura 1, mostramos el primer CV (línea roja), el décimo CV (línea azul) y el CV medio realizado (líneas grises) para cada electrodo de Fe_3O_4 , donde la Figura 1A corresponde al Fe_3O_4 y la Figura 1B al Fe_3O_4 dopado con grafeno híbrido dopado con nitrógeno. Como era de esperar, en ambos casos durante la primera exploración catódica obtenemos un pico ancho de aproximadamente 0,8 V correspondiente a la formación de la interfaz de electrolito sólido (SEI). En este primer pico interviene la reacción de conversión de la magnetita Fe_3O_4 y de las especies de hierro FeO y Fe_2O_3 (fases de impurezas determinadas por análisis XRD), que consiste en un paso ²²⁹⁶ inicial irreversible donde los iones de litio se intercalan en las estructuras de óxido de hierro. Posteriormente, esta reacción va seguida de la formación de nanopartículas metálicas de Fe y Li_2O .

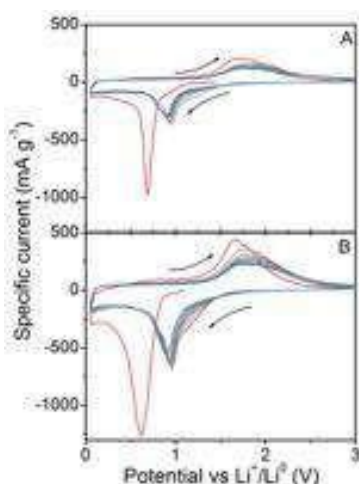


Figura 1. Voltamogramas cíclicos de Fe_3O_4 (A) y Fe_3O_4 dopado con grafeno híbrido dopado con nitrógeno (B) realizados a $0,1 \text{ mV s}^{-1}$ entre 3,00 y 0,05 V frente a Li^+/Li en 1 mol L^{-1} LiPF_6 EC:EMC. La masa de carga de Fe_3O_4 en cada electrodo es de 1,84 mg y 1,21 mg respectivamente. Código de colores: primer ciclo (línea roja), décimo ciclo (línea azul), ciclos intermedios (líneas grises).

A partir de estos resultados determinamos que los materiales híbridos presentan una mejora en la conductividad entre las nanopartículas de Fe_3O_4 y potencian los procesos de transferencia de carga (asociados a la reacción de conversión de la magnetita). En términos de rendimiento de capacidad de velocidad y ciclo largo, el Fe_3O_4 dopado con grafeno híbrido dopado con nitrógeno presentó la mejor respuesta en comparación con el Fe_3O_4 puro y alcanzó valores de capacidad específicos cercanos a los valores teóricos correspondientes. Las propiedades de almacenamiento de litio del Fe_3O_4 dopado con grafeno híbrido dopado con nitrógeno, así como la simplicidad de su síntesis, hacen de este material un candidato para electrodos negativos duraderos y eficientes para aplicaciones de baterías de iones de litio. También para $\text{Li}_x\text{Mn}_{1.8}\text{Ti}_{0.2}\text{O}_4$ @Grafeno como material de electrodo positivo para aplicaciones de baterías de iones de litio [4] son obtenidas excelentes propiedades inclusive cuando se utiliza líquidos iónicos como electrolitos. Los valores de capacidad a diferentes temperaturas demostraron que la mejor respuesta es a $40\text{ }^\circ\text{C}$ con una capacidad notable específica de 117 mAhg^{-1} a una densidad de corriente aplicada de 1 C

Con relación a condensadores electroquímicos, la necesidad de almacenar energía en una configuración de alta potencia fue la motivación para dirigir los estudios hacia electrodos de alta ²²⁹⁷ área superficial, que presentan valores considerables de capacitancia provenientes de la doble capa eléctrica [5,6]. Posteriormente, con la aparición de los electrodos nanoestructurados, las reacciones de transferencia de carga (faradaicas) podrían presentar la firma de un electrodo capacitivo, formando pseudo-electrodos (capacitivos). En ambos casos, el almacenamiento de energía (E) está estrictamente relacionado con la capacitancia (C) (área de superficie) y el voltaje de operación de la celda (V), escrito como $E = C \cdot V^2/2$. Por lo tanto, los IL son una alternativa interesante a los electrolitos convencionales, no solo por su mayor estabilidad química y térmica, sino también porque pueden tener una ventana electroquímica más grande ($> 3,5\text{ V}$) y se pueden adaptar para obtener una mayor capacitancia. Por ejemplo, una mezcla de dos IL produce un electrolito completamente nuevo, lo que permite un voltaje operativo más alto en comparación con los IL puros debido a una mejor compensación de carga, mejorando la doble capa electroquímica e obviamente el rendimiento del condensador de doble capa (EDLC) al aumentar la densidad de energía del dispositivo. Además, mezclar IL apropiados también puede aumentar la retención de capacitancia y disminuir la resistencia mediante carga selectiva debido a la interacción de iones en poros de diferentes tamaños.

4. CONCLUSIONES

La mejora de la conductividad electrónica y el aumento del área activa tiene un impacto positivo aumentando la capacidad de carga de los dos sistemas provocando una disminución de la resistencia de transferencia de carga. El uso de líquidos iónicos como electrolito en el material de alto voltaje y condensadores electroquímicos muestra que es posible utilizar electrolitos más viscosos que los electrolitos orgánicos y mismo así obtener propiedades excelentes de potencia e energía.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado por el CNPq, CAPES y FAPESP (2015/26308-7, 2021/00674-4, 2020/03543-9 e 2018/11320-0).

6. REFERENCIAS

- [1] V.L. Martins, H.R. Neves, I.E. Monje, M.M. Leite, P.F.M. DE Oliveira, R.M. Antoniassi, S. Chauque, W.G. Morais, E.C. Melo, T.T. Obana, B.L. Souza, R.M. Torresi, *An. Acad. Bras. Cienc.* **92** e20200796 (2020).
- [2] V.L. Martins, H.R. Neves, I.E. Monje, M.M. Leite, P.F.M. DE Oliveira, R.M. Antoniassi, S. Chauque, W.G. Morais, E.C. Melo, T.T. Obana, B.L. Souza, R.M. Torresi, *An. Acad. Bras. Cienc.* **92** e20200800 (2020).
- [3] S. Chauque, A. H. Braga, R. V. Gonçalves, L. M. Rossi, R. M. Torresi, *ChemElectroChem*, **7**, 1456 (2020).
- [4] N. Mosquera, F. Bedoya-Lora, V. Vásquez, F. Vásquez, J. Calderón, *J. Appl. Electrochem.*, **51**, 1419 (2021).
- [5] V. L. Martins, R. M. Torresi, *Current Opinion in Electrochemistry*, **9**, 26 (2018).
- [6] V. L. Martins, R. M. Torresi, *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, 62 (2020).

SÍNTESIS DE PELÍCULAS DELGADAS DE BiVO_4 UTILIZANDO COMO PRECURSOR EL REACTIVO DE DRAGENDORFF

J. Cárdenas Martínez, J. A. Díaz Real*

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica, 76703, Querétaro, México

E-mail: jdiaz@cideteq.mx*

RESUMEN

La reacción de evolución de oxígeno utilizando la luz solar es un proceso mediante el cual se puede generar O_2 y este puede ser aplicado como fuente de energía limpia. Sin embargo, se requiere de fotocatalizadores que satisfagan requerimientos como la absorción eficiente de luz solar y promover un rápido transporte de las cargas foto-generadas, por ello, el trabajo realiza el desarrollo de metodologías para aumentar la eficiencia del BiVO_4 , dentro de estos métodos se estudian los parámetros del electrodeposito, con el cual se deposita BiO , también se analizan parámetros como la temperatura, dispersión de precursores, entre otros. Para cada caso de estudio se analiza el comportamiento fotoelectroquímico y poder comparar cada procedimiento.

Palabras Clave: Reactivo de Dragendorff, BiVO_4 , semiconductores, fotoelectroquímica.

1. INTRODUCCIÓN

Una tecnología prometedora basada en energías renovables es la fotoelectrólisis del agua utilizando luz solar. Una limitante de este proceso es la reacción de evolución de oxígeno por sus lentas cinéticas. Este proceso requiere materiales que absorban luz visible, separación eficiente de pares electrón-hueco, reducción de sobrepotenciales, entre otras características. Así, es importante desarrollar materiales que cumplan con estos requisitos y volver factible dicha tecnología.

Por ello, en este trabajo se estudió la síntesis del BiVO_4 usando electrodeposición pulsada y una solución precursora conocida como “Reactivo de Dragendorff” para generar Bi^0 sobre un vidrio conductor (FTO), para después generar hidrotérmicamente el BiVO_4 con $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$. Se analizaron algunas las variables del proceso, específicamente, potencial y tiempo de nucleación, la temperatura y dispersión de los precursores en las propiedades electroquímicas de las películas formadas. Las técnicas foto/electroquímicas usadas fueron voltametría cíclica (CV), voltametría lineal (LSV), cronoamperometría (CA) y Mott-Schottky, usando un simulador solar LED. Asimismo, se realiza una espectroscopia UV-vis para confirmar la presencia del material.

2300

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de BiVO_4

La síntesis del BiVO_4 está dividido en dos fases, y la primera consiste en producir películas delgadas de Bi^0 utilizando una solución conocida como Reactivo de Dragendorff [4] ($0.04 \text{ M Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ajustada a pH 1, disuelto en 0.4 M KI). Una celda de tres electrodos se emplea para hacer electrodeposición pulsada sobre vidrios FTO (óxido de estaño dopado con flúor), mismos que son usados como electrodos de trabajo (WE), mientras que un electrodo de $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{Sat})$, y una barra de grafito y/o carbón vítreo funcionan como referencia (RE) y contraelectrodo (CE), respectivamente. La segunda fase es un paso hidrotérmico, agregando una solución $0.2 \text{ M C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$ sobre el depósito de Bi^0 y se sinterizan a diferentes temperaturas durante dos horas. Finalmente, se enjuagan los depósitos en 0.1 M NaOH para limpiar los restos de los precursores en exceso no adheridos.

2.1.1. *Proceso de selección de parámetros de síntesis.*

El tiempo y el potencial de electrodeposición fueron seleccionados desde el sobrecruce de voltamperometrías cíclicas, y se fijaron a -0.65 V vs RE (con un potencial de reposo de 0.08 V vs RE) y un tiempo de 0.4 y 0.2 s respectivamente, usando 20 pulsos de depósito. Después de obtener Bi^0 , se cubre esta película con la solución de vandilo ($\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{O}_5\text{V}$) para el paso hidrotérmico. Sin embargo, la calidad de la película de BiVO_4 es sensible a la cantidad y forma en que la solución de vanadilo es añadida. Por ello, se comparó el resultado de las muestras cubiertas por goteo (drop-cast) y aquellas recubiertas y dispersadas por spin-coating (S-P) a 1000 rpm.

El efecto de la temperatura durante el proceso hidrotérmico también fue comparado, y dos temperaturas, 450 °C y 550 °C, fueron estudiadas. Lo anterior es en virtud de que se puede modificar la morfología y el tamaño de partícula, asimismo puede alterar la cinética de nucleación y el crecimiento sobre el sustrato [1]. También se analizó el efecto de sonicar el exceso de reactivos con la solución alcalina con y sin ultrasonificación (US). Por último, el efecto de la geometría de la celda sobre el depósito de Bi^0 fue considerado. Dos celdas (Figura 1) fueron utilizadas, dando como resultado una distribución diferente para los depósitos metálicos.

2301

2.2. Caracterización fotoelectroquímica

El comportamiento foto/electroquímico fue estudiado usando un arreglo de tres electrodos, donde el WE son las películas de BiVO_4 , el RE es $\text{Ag}|\text{AgCl}(\text{Sat})$ y finalmente se utiliza una barra de grafito como CE, usando 0.3 M K_2SO_4 (pH 7) como electrolito soporte. Las pruebas a desarrolladas fueron voltametría cíclica (CV), voltametría lineal (LSV) y cronoamperometría (CA), y se utilizó un potencióstato (Bio-logic, SP-300) y un simulador LED AM 1.5G, 1.1 sol (G2V, Pico) con una potencia de irradiación de 87.4 mW/cm². Un chopper de elaboración hechizo se usó para interrumpir la irradiación en las LSVs. Finalmente, mediciones de Mott-Schottky (M-S) fueron realizadas para usando una amplitud de 10 V_rpms, en el rango de 100 kHz a 100 mHz y la misma ventana de potencial que para las LSV pero barriendo en sentido catódico.

2.3. Caracterización fisicoquímica

Para analizar la absorbancia, se utilizó un espectrofotómetro (SEC2000-UV/Vis, ALS) en modo de absorbancia, para determinar el rango de absorción de luz, para todas las muestras evaluadas

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Síntesis del BiVO_4

El efecto de la geometría de la primera celda (Figuras 1i) tiene consecuencias en la dispersión de la película de Bi^0 , como se puede ver en las Figuras 1a y 1b. A simple vista, muestran una mala calidad de depósito, mala adherencia y mucha rugosidad. El efecto de sonicar el depósito con NaOH (Figura 1b) se muestra benéfico para exponer el BiVO_4 , comparado a solo sumergirlo (Figura 1a). La geometría de la celda de la Figura 1ii, favorece una mejor calidad de los depósitos (Figura 1c y d), siendo más homogéneos. Esto se explica en función del área circular delimitada tanto del WE como del CE, mientras que el nivel del electrolito cubría en su totalidad dichas áreas. En la segunda celda, el área transversal de la celda corresponde al área expuesta de los WE y CE. Por último, el efecto de la temperatura genera películas más traslúcidas a 550°C (Figura 1d) que a 450°C (Figura 1c).

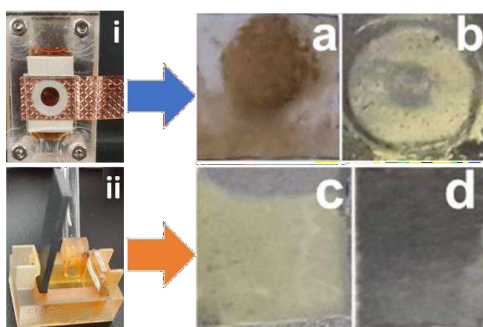


Figura 1. Fotografías de celda inicial (i), y modificada (ii), y resultados de las variables para la síntesis de BiVO_4 , considerando a) sin US, b) dispersión de vanadilo por S-P, c) cambio de celda y d) temperatura.

3.2. Caracterización foto/electroquímica

La Figura 2a muestran los voltamperogramas cíclicos de las películas sinterizadas a 450°C (muestra c) y 550°C (muestra d), las cuales mantienen un depósito uniforme, y ambas muestras presentan hombros de potencial a 0.1 V vs RE. Los resultados de CA (Figura 2b) son la pauta para la selección de condiciones para la síntesis del material, de los cuales se observa que las dos mejores condiciones son las de las muestras “c” y “b”. La muestra “d” alcanza una fotocorriente de 0.006 mA/cm², son tan bajas que se observa más la contribución del FTO. La muestra “c” tiene una corriente inicial de 0.02 mA/cm², sin embargo presenta sobretiros muy pronunciados que van disminuyendo con cada ciclo. Estos sobretiros se asocian a procesos de recombinación, por lo que sugiere que requiere optimización del material. En la Figura 3c se representan la comparación de las voltametrías lineales de cada película, donde la muestra “d” presenta la mayor fotocorriente en conjunto con una contribución de sobretiros. En cambio, estos defectos son poco evidentes en la muestra “c” pero con una deficiente generación de fotocorriente. Ambos depósitos se analizan en la sentido anódica, ya que son materiales semiconductores tipo n.

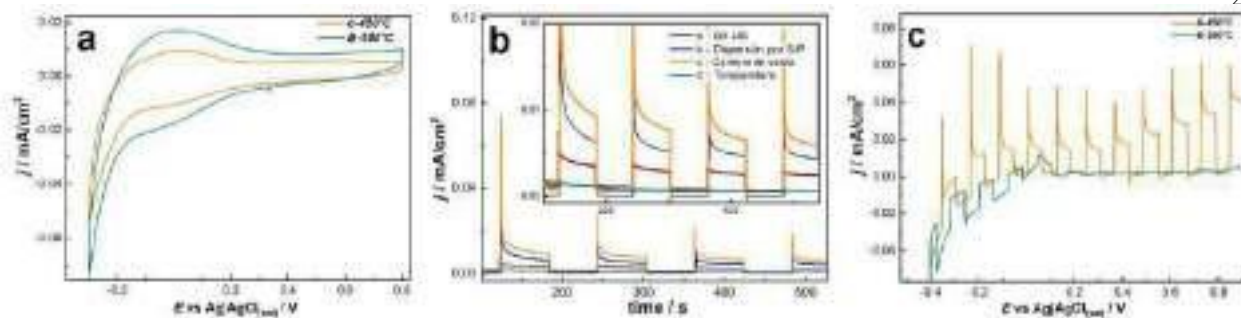


Figura 2. Resultados foto electroquímicos del BiVO₄. a) CVs , b) CAs, c) LSVs de distintas muestras.

Por último, se hace un análisis de M-S dentro del mismo rango CV, donde aproximadamente a -0.69 V vs RE es el valor del flat-band (E_{fb}) de la película sinterizada a 450 °C, mostrado en la Figura 4a. Mientras que el valor del band gap (E_g) obtenido es de 2.16 eV, algunos valores reportados en la literatura señalan un valor entre 2.3 eV a 2.5 V [2,3].

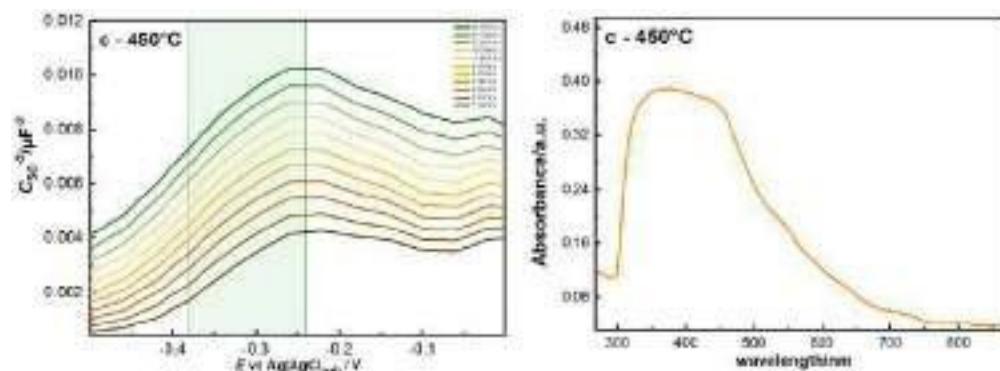


Figura 3. a) M-S de BiVO_4 y b) absorbancia de la muestra “c”.

4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron películas de BiVO_4 partiendo del reactivo de Draggendorf estudiando la influencia de la dispersión de los precursores, la geometría de la celda, proceso de limpieza y temperatura en el paso hidrotérmico. Los mejores resultados de depósito se lograron usando una temperatura de 450°C , limpiando el exceso de reactivos con ultrasonicación, y depositando el Bi^0 usando la celda con sección transversal igual al área de los electrodos. El exceso de temperatura en la síntesis (550°C) disminuye dramáticamente las propiedades fotoelectroquímicas del material. El análisis de M-S sugiere un valor de $E_{fb} = -0.69\text{ V vs RE}$ y $E_g = 2.16\text{ eV}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al CONACyT y el Programa Presupuestario F003 por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto CF-2095605 mediante la convocatoria Ciencia de Frontera 2019-1.

6. REFERENCIAS

[1] R.H. Kima, G. Kimb, I. Su-II, Y. Parkb. Optimization of porous BiVO_4 photoanode from electrodeposited Bi electrode: Structural factors affecting photoelectrochemical performance. Elsevier Ltd. doi.org/10.1016/j.electacta.2015.12.106 0013-4686/ã 2015

- [2] H. Ye, HS. Park, AJ. Bard. Screening of electrocatalysts for photoelectrochemical water oxidation on W-doped BiVO₄ photocatalysts by scanning electrochemical microscopy. *J Phys Chem C*. 2011;115(25):12464-12470. doi:10.1021/jp200852c
- [3] H. Yoon, MG. Mali, JY. Choi, et al. Nanotextured pillars of electrosprayed bismuth vanadate for efficient photoelectrochemical water splitting. *Langmuir*. 2015;31(12):3727-3737. doi:10.1021/acs.langmuir.5b00486
- [4] N. Zhang, M. Wang, Y. Li, M. Zhou, T. Wu, Z. Cheng. Tlc-ms identification of alkaloids in leonuri herba and leonuri fructus aided by a newly developed universal derivatisation reagent optimised by the response surface method. *Phytochem anal*. 2021 doi: 10.1002/pca.2970.

DESARROLLO DE ELECTROCATALIZADORES TIPO ÓXIDOS ESPINELAS NI-CO CON DEFECTOS SUPERFICIALES PARA LA ELECTROOXIDACIÓN DE ETILENGLICOL

J. A. Suárez Barajas¹, M. Guerra-Balcázar², L. Álvarez-Contreras³, N. Arjona^{1*}

¹CIDETEQ S. C., Querétaro, C. P. 76703, Mexico

²Universidad Autónoma de Querétaro, Querétaro, C. P. 76010, Mexico

³Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Chihuahua, C. P. 31136, Mexico

E-mail: wvelazquez@cideteq.mx

RESUMEN

Se sintetizó cobaltita de níquel variando la concentración de EG utilizado como solvente y reductor químico en la síntesis solvotermal, obteniendo cambios estructurales y aumento de las vacancias de oxígeno. El mejor catalizador de espinela Ni-Co en la oxidación del etilenglicol con respecto al solvente fue $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}$, siendo el material con menor R_{CT} , menor $E_{A,app}$ y menores potencial de inicio de reacción, atribuido a las vacancias de oxígeno que se generan en la cobaltita de níquel sin perder la estructura de nanobarras. Disminuyendo el potencial de inicio de la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH en cerca de 10mV, iniciando en 1.20 V vs RHE sobre $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}_{33}/\text{N-NTC}$ e incrementando la actividad másica.

Palabras Clave: Electro-oxidación, Cobaltita de Ni, electrocatálisis, ingeniería de defectos.

1. INTRODUCCIÓN

La búsqueda continua de fuentes de energía no contaminantes y con alta densidad energética, ha orientado la investigación electroquímica a las celdas de combustibles. Estas son celdas electroquímicas galvánicas de conversión de energía química a eléctrica ¹. Este tipo de celdas pueden operar con diversos combustibles destacándose el etilenglicol (EG), por ser un combustible no volátil, con una amplia ventana de estabilidad térmica y electroquímicamente factible debido a la capacidad de transferir 10 electrones en su oxidación total hasta dióxido de carbono. Asimismo, es uno de los productos químicos más producidos a nivel mundial estimándose su producción para 2024 en 65.04 millones de toneladas métricas ².

La electro-oxidación de alcoholes y polioles ha sido llevada a cabo a través del empleo de metales nobles, por sus excelentes propiedades catalíticas tanto en la oxidación del combustible (*FOR*, *fuel oxidation reaction*). Sin embargo, el uso de estos catalizadores limita la aplicabilidad de estos dispositivos energéticos por el incremento en costos y por una limitada durabilidad de estos metales. Por lo tanto, es requerido el desarrollo de nuevos materiales electrocatalíticos.

2307

Una de las opciones que se ha planteado para reemplazar los metales nobles como electrocatalizadores en la *FOR* son los óxidos bimetálicos de transición como la espinela de la cobaltita de níquel ³⁻⁶. Siendo eficaz en la oxidación de metanol ⁴, etanol ⁶ y etilenglicol ⁶ con bajos porcentajes de platino. Sin embargo, su desempeño ha resultado limitado debido a que estos requieren un mayor sobrepotencial para llevar a cabo las reacciones de electro-oxidación en comparación con Au, Pd y Pt. Requiriéndose modificaciones superficiales para disminuir las barreras energéticas de oxidación, como vacancias de oxígeno, estos defectos permiten ajustar propiedades claves de este tipo de materiales como la actividad y estabilidad catalítica, la conductividad electrónica, la adsorción de moléculas como H₂ y alcoholes, entre otras ⁷.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de la cobaltita de níquel soportado sobre Papel Toray

Las nanopartículas de cobaltita de Ni fueron sintetizadas solvotermalmente utilizando 75 ml de la mezcla de disolventes: ajustando la concentración de EG como solvente y agente reductor entre 0, 33, 66 and 100%. Se generó una mezcla homogénea y posteriormente se añadió urea

como hidrolizador con relación de moles de 12:1:2 con respecto al Ni y Co respectivamente. La solución de Ni-Co se llevó a un autoclave de 100 ml para calentar en horno eléctrico por 8 horas a las temperaturas especificadas en la tabla 1.

Tabla 1. Solventes y temperatura solvotermal utilizados en la síntesis de NiCo₂O₄

Material	Solvente	T solvotermal (°C)
NiCo ₂ O ₄ DI	75 mL DI	120
NiCo ₂ O ₄ EG ₃₃	50 mL DI + 25 mL EG	120
NiCo ₂ O ₄ EG ₆₆	25 mL DI + 50 mL EG	200
NiCo ₂ O ₄ EG	75 mL EG	200

Se realizó enfriamiento a temperatura ambiente y posteriormente se lavó continuamente con agua desionizada e isopropanol mediante centrifugación por 20 minutos cada paso. La suspensión final se mantuvo en calentamiento continuo a 60°C hasta remover totalmente el solvente utilizado. Las partículas de hidróxidos bimetálicos obtenidas del secado se molieron hasta obtener polvos finos. Se realizó la calcinación con atmosfera controlada de las nanopartículas de polvos finos a 350°C³⁰⁸ en horno tubular por 3 horas, con velocidad de calentamiento de 5°C por min.

Los polvos finos de los óxidos bimetálicos se mezclaron en etanol con soporte de carbón Vulcan XC-72 activado (CV). Se utilizó una relación de 20 mg de NiCo₂O₄ por cada 80 mg de soporte, se agitaron durante 24 horas y posteriormente la mezcla se secó a 60°C.

2.2. Caracterización fisicoquímica de la cobaltita de níquel

Se determinaron los patrones de difracción de rayos X (XRD) para los óxidos bimetálicos obtenidos en el equipo Bruker D8 Advance empleando radiación monocromática Cu K α con una longitud de onda $\lambda = 1.541 \text{ \AA}$, en el intervalo de medición de 10 a 90°. Las micrografías electrónicas de barrido de alta resolución de emisión de campo ((FESEM) se tomaron en el microscopio JEOL JEM-2200 FESEM con detector de energía de rayos x (EDX). Por su parte las micrografías electrónicas de transmisión (TEM) fueron tomadas a 100 KV en el Microscopio JEM-2200FS. La Espectroscopía de electrones fotoemitidos (XPS) se realizó en XPS Specs Focus 600 equipado con ánodo de Al K $\alpha = 1486.71 \text{ eV}$,

2.3. Evaluación Electroquímica y electro-oxidación

La respuesta electroquímica de los electrocatalizadores sintetizados NiCo₂O₄/C con diferentes proporciones de EG como solvente en la síntesis solvotermal se determinó en medio acuoso KOH mediante una celda con arreglo de tres electrodos, como electrodo de referencia se utilizó Mercurio / óxidos de mercurio: Hg/HgO, electrodo auxiliar una barra de grafito y el sustrato de papel Toray con deposito electrocatalizador como electrodo de trabajo.

Para la identificación de las condiciones de EGOR, se realizarán curvas de voltamperometría cíclicas en el intervalo de potenciales entre 0 a 1.9 V vs RHE (reversible hydrogen electrode) a velocidades de barrido del potencial de 50 mV s⁻¹ y 50 °C. La concentración del combustible se evaluando, variando el etilenglicol a 0, 1.0, 2.0 y 3.0 M y el electrolito soporte 1.0, 2.0 y 3.0 M.

Los electrocatalizadores NiCo₂O₄/C fueron caracterizados mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), con el objetivo de calcular y comparar la resistencia a la transferencia de carga (R_{CT}). Los espectros de impedancia fueron determinados después del inicio de la oxidación de EG a 1.3 V vs RHE en el intervalo de frecuencia de 1 x 10⁵ a 0.1 Hz.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización Fisicoquímica

Los patrones obtenidos para las muestras evaluadas de óxidos bimetálicos por medio de la técnica XRD, se pueden apreciar en la figura 1. Cada una de las patrones de difracción obtenidos coinciden con los picos patrones característicos en la carta de referencia JCPDS 00-020-0781 relacionada al NiCo₂O₄⁸. Se evidencian los planos de reflexión (311), (440), (511) y (400) con mayor intensidad para cada una de las muestras sintetizadas. Se evidencia un aumento de las distancias interplanares de los materiales sintetizados con 66 y 100% de EG con relación a los materiales con menores porcentajes de EG en la síntesis solvotermal, atribuidos a modificaciones de la estructura durante la reducción química de la superficie de las nanopartículas con EG⁹.

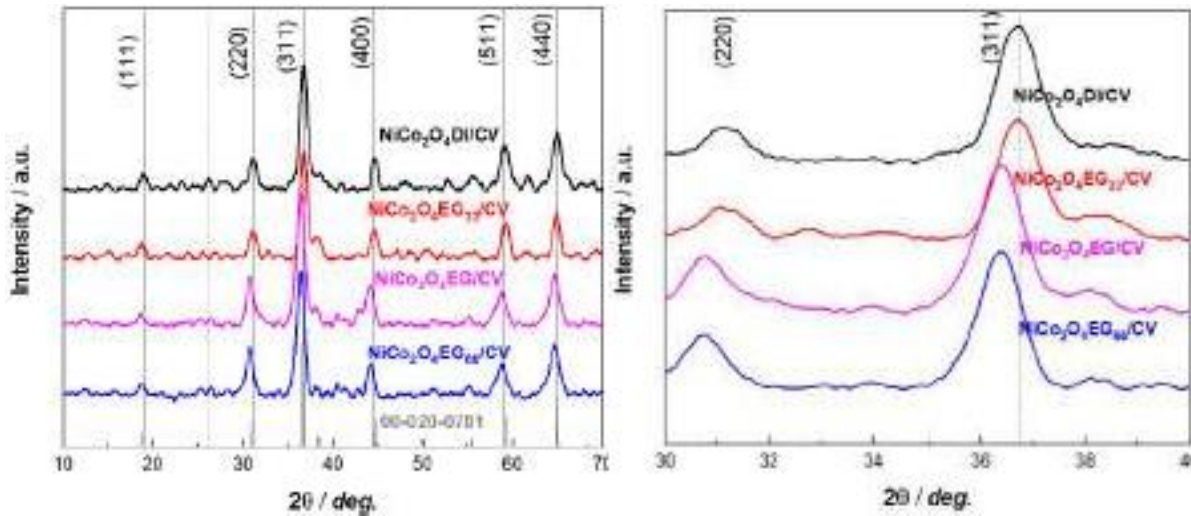


Figura 1. Patrones de difracción realizados a las muestras cobaltita de Ni sintetizados con diferentes %EG.

Las propiedades morfológicas y estructurales fueron identificadas por medio de microscopia electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) y Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM). Se comparan las estructuras formadas en cada una de las síntesis de cobaltita de Ni con variación del porcentaje de EG como solvente en la figura 2. Observándose una estructura típica de nanobarras similares a agujas para $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{DI}$ realizadas a 25K aumentos mediante FESEM y una estructura micrométrica de nanopartículas aglomeradas para el material $\text{NiCo}_2\text{O}_4\text{EG}$ observada por TEM a 100K aumentos. Para los materiales sintetizados con 33 y 66% de EG se aprecia una transición entre estas dos estructuras. Este comportamiento morfológico se atribuye al ataque químico por reducción química realizado sobre la superficie de la cobaltita de Ni durante la síntesis solvotermal, siendo más intensa la modificación de la superficie del material con el incremento del EG en la solución solvotermal.

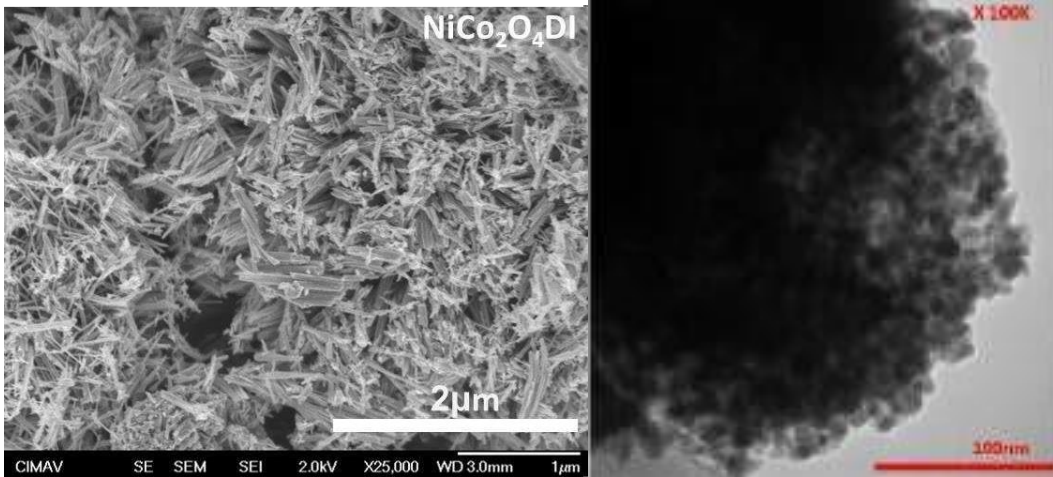


Figura 2. Micrografías electrónicas para cobaltita de Ni. a) SEM a 25 K aumentos para NiCo₂O₄DI, b) TEM a 100K aumentos para NiCo₂O₄EG.

El estado de oxidación de la cobaltita de Ni en función del reductor químico (EG) utilizado en la síntesis solvotermal se determinó por medio de análisis XPS, en la figura 3 se puede apreciar los espectros deconvolucionados en el rango de energía de 540 a 525 eV relacionados al O1s. Los cuatro picos son relacionados a: el enlace de los metales con el átomos de oxígeno (**M-O**, 529.23₂₃₁₁ eV), la presencia del oxígeno en los grupos hidroxilo (**H-O**, 530.30 eV), los defectos superficiales con baja coordinación de oxígeno o vacancias de oxígeno (**O_{vac.}**, 531.33 eV) y las especies hidroxilo o agua adsorbidas físicamente (**OH_{ads.}**, 533 eV)⁹.

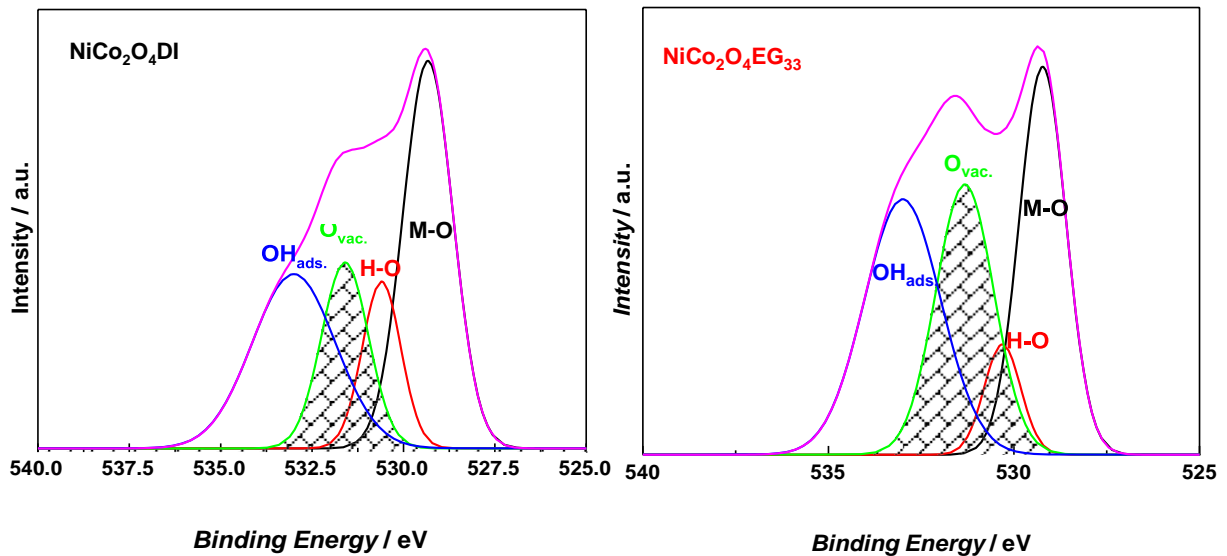


Figura 3. Espectro XPS O1s realizados para cobaltita de Ni sintetizadas con diferentes concentraciones de EG.

En la tabla 2, se aprecia un aumento considerable de las vacancias de oxígeno ($O_{vac.}$) presentes en la cobaltita de Ni con el incremento del EG utilizado durante la síntesis del material, consistente con el desplazamiento de los planos de difracción de rayos X.

Tabla 2. relación porcentual de los defectos superficiales con baja coordinación de oxígeno determinados de los picos en el espectro XPS O1s

Material	NiCo₂O₄DI	NiCo₂O₄EG₃₃
M-O	39.50	31.66
H-O	13.12	7.06
O vac.	17.82	27.26
OH_{ads}	29.55	34.02

3.2. Caracterización Electroquímica

Las cobaltitas de níquel soportadas con CV y sintetizadas en función del solvente EG³¹² NiCo₂O₄DI/CV, NiCo₂O₄EG₃₃/CV, NiCo₂O₄EG₆₆/CV y NiCo₂O₄EG/CV, fueron utilizadas como cátodos para determinar su carácter electrocatalítico en la reacción de electro oxidación de EG (EGOR) a 50°C. Se evaluaron las reacciones redox en solución 1 M KOH a 50 mVs⁻¹ como se muestra en la figura 4a. Apreciándose un par de reacciones redox en un amplio intervalo de potencial alrededor de 1.25 V para la reducción y 1.45 V para el caso de la oxidación. Estas reacciones son asociadas al paso de NiO a NiOOH y Co₃O₄ a CoOOH como se evidencia en las ecuaciones 1 y 2. Se observan de forma ancha debido a la coexistencia de los dos óxidos dentro de la espinela¹⁰. La reacción de evolución de O₂ (OER) se aprecia en alrededor de 1.6 V y por su parte la reacción de reducción de especies oxigenadas (ORR) en 0.6 V.

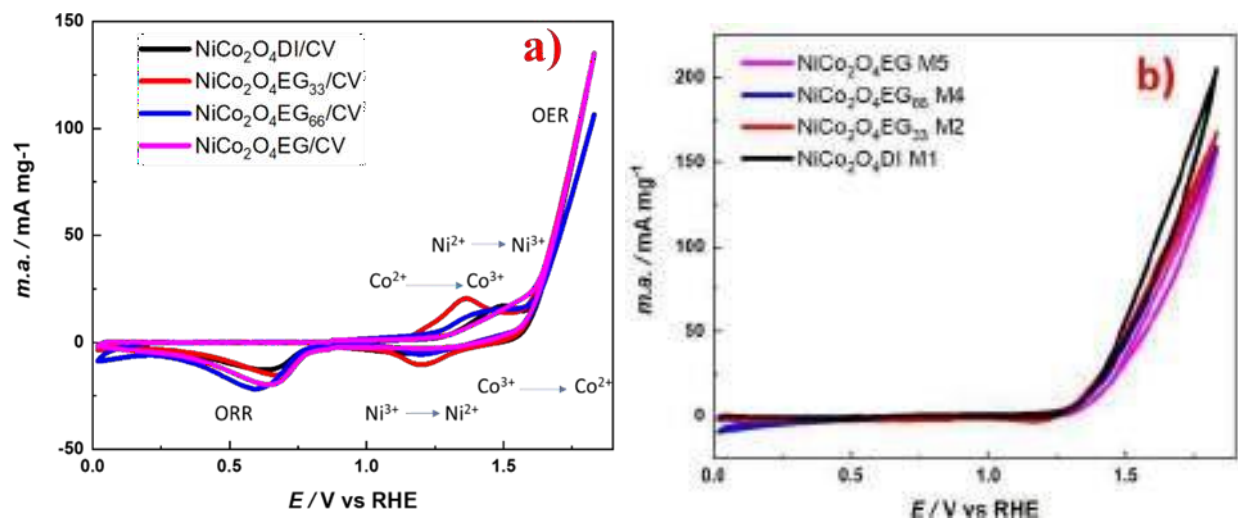
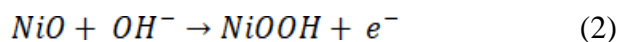
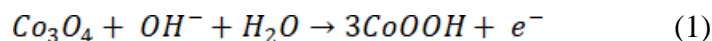


Figura 4. Voltamperometrías cíclicas en 1 M KOH sobre NiCo₂O₄/CV en función del solvente utilizado, a) sin EG y b) 1 M de EG.



Se aprecia un desplazamiento de las reacciones redox 1 y 2 hacia potenciales más negativos²³¹³ en el caso del uso de NiCo₂O₄EG₃₃ y con mayor densidad de corriente en comparación con los restantes materiales evaluados. La reacción de oxidación de 1 M de Etilenglicol se evaluó sobre los catalizadores sintetizados en 1 M KOH para 50 °C a 50 mVs⁻¹. En la figura 4b se plasman los voltamperogramas para los catalizadores soportados con CV. Se aprecia el inicio de oxidación de EG en 1.32 V para el caso de NiCo₂O₄EG, reduciendo el sobrepotencial de reacción a 1.28 V para el caso de la cobaltita de níquel sintetizadas solvotermalmente con 0, 33 y 66% de EG.

En el caso del óxido bimetálico sintetizado con el uso de DI como único solvente se aprecia mayor actividad másica de la oxidación del EG a 1.7 V de 167 mA mg⁻¹. Los potenciales de inicio de reacción son menores a los reportados por Sun y col.⁶ para la electro-oxidación de etilenglicol con diferentes porcentajes de Ni en la cobaltita de níquel electrodepositada sobre acero inoxidable. Cuyo valor es alrededor de 1.42 V vs RHE.

En la figura 5a se muestra la actividad catalítica de las cobaltitas de Ni evaluadas en las mejores condiciones de concentración de electrolito soporte y combustible, 3M KOH y 1M EG. Evidenciándose el mejor comportamiento para el material sintetizado con 33% de EG, con inicio

de reacción en 1.20 V mientras que los restantes materiales inician la oxidación de EG en 1.30 V aproximadamente. Al comparar la actividad másica (m.a.) en 1.7 V de las cobaltitas sintetizadas en función de EG, m.a. se presenta para 33% EG en 189 mA mg^{-1} , por su parte los materiales restantes se presentan en alrededor de 130 mA mg^{-1} .

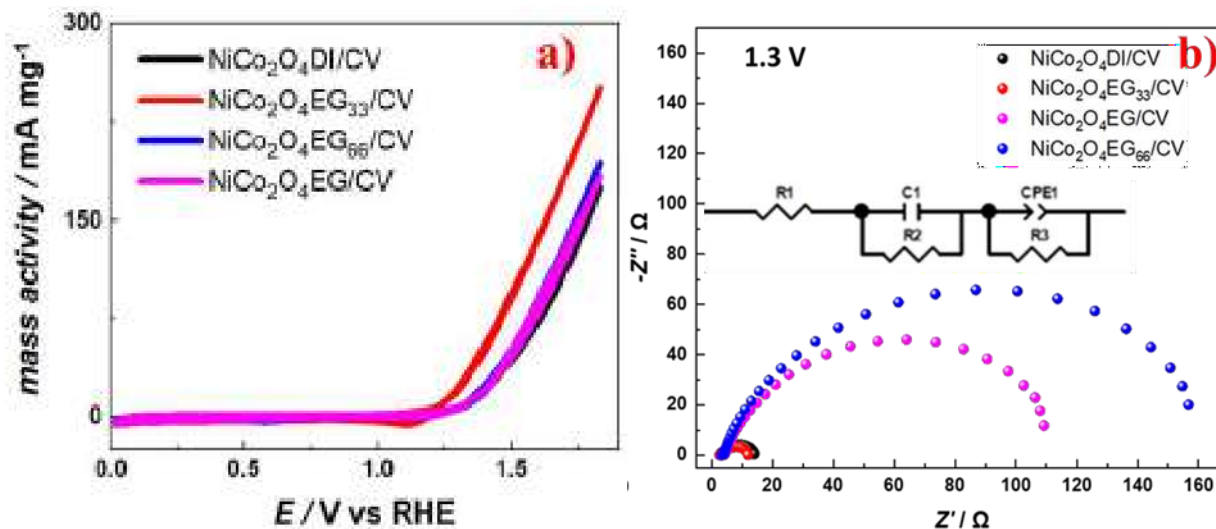


Figura 5. Electro-oxidación de 1 M EG en 3 M KOH a 50 °C sobre NiCo₂O₄/CV sintetizado a diferentes %EG. a) voltamperogramas realizados a 50 mV s⁻¹. b) diagramas de Impedancia Nyquist de los cobaltitas de Ni. 2314

Los sistemas de oxidación de 1M EG en 3M KOH como electrolito soporte fueron evaluados mediante impedancia electroquímica después (1.3 V) del inicio de la reacción sobre los catalizadores evaluados, indicados en la figura 5b. Mostrando menores resistencias al paso de corriente para los materiales sintetizados con 0 y 33% de EG, acorde a lo presentado para el proceso voltamperométrico estudiado en 1M EG con 3M KOH.

Los dos semicírculos del diagrama de Nyquist correspondientes al proceso de difusión y de la resistencia a la transferencia de carga fueron simulados mediante el software Zview 3.2b, se muestran como inserto en la figura 10b¹¹. Las resistencias electroquímicas determinadas se presentan en la tabla 3, visualizándose una gran diferencia en la R_{CT} entre los procesos de oxidación de EG sobre los materiales sintetizados con 0 y 33% de EG en relación con los sintetizados a 66 y 100% de EG.

El aumento de la actividad catalítica representado en el incremento de la densidad de corriente cerca del 45% para el material sintetizado con 33% de EG, correspondiente

posiblemente a un aumento de la defectología superficial sobre la cobaltita de Ni durante la reducción química con EG realizada a altas presiones en el proceso solvotermal.

Las mayores R_{CT} para los materiales sintetizados con mayores porcentajes de agente reductor se evidencian por el efecto de perder la estructura alargada de las nanobarras, como es el caso de las cobaltitas sintetizadas con 66 y 100% EG. En este último caso es más notorio el efecto que se presentan estructuras micrométricas de nanopartículas aglomeradas.

Acorde a las propiedades electroquímicas evaluadas, se escogieron los materiales $NiCo_2O_4DI$ y $NiCo_2O_4EG_{33}$ para ser soportados con el material carbonoso modificado superficialmente con dopaje de nitrógeno, denominado nanotubos de carbono con óxidos de grafeno dopados con nitrógeno (N-NTC) sintetizado en el grupo de trabajo.

Tabla 3 Resistencias evaluadas en el sistema de oxidación de 1 M EG CON 3 M KOH a 1.3 V sobre $c NiCo_2O_4$ y variando el soporte carbonoso

Elemento	$NiCo_2O_4DI/CV$	$NiCo_2O_4EG_{33}/CV$	$NiCo_2O_4EG_{66}/CV$	$NiCo_2O_4EG/CV$	2315
$R_s (\Omega)$	1.59	2.66	3.38	3.31	
$R_d (\Omega)$	1.52	0.71	0.58	0.93	
$R_{ct} (\Omega)$	11.71	9.00	168.40	118.70	

4. CONCLUSIONES

Mediante la caracterización electroquímica, se estipularon los mejores catalizadores de espinela Ni-Co en la oxidación del etilenglicol con respecto al solvente utilizado en su síntesis, observándose $NiCo_2O_4EG_{33}$ el material con menor RCT y menores sobrepotenciales. Este aumento en la actividad electrocatalítica es atribuido a las vacancias de oxígeno que se generan en la cobaltita de níquel sin perder la estructura de nanobarras.

Al sintetizar $Ni_xCo_{2-x}O_4EG_{33}/C$ sobre el papel Toray, se determinó una disminución del potencial de inicio de la oxidación de 1 M EG en 3 M KOH, iniciando en 1.20 V vs RHE. Igualmente, se aprecia un aumento de la densidad de corriente de la oxidación de EG en 1.7 V de

las cobaltitas sintetizadas en función de EG, m.a. se presenta para 33% EG en $189 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$, por su parte los materiales restantes se presentan en alrededor de $130 \text{ mA} \cdot \text{cm}^{-2}$.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de la presente investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] A. Dector, "Diseño , Construcción Y Evaluación De Celdas De Combustible Microfluídicas Para Oxidación De Glucosa," pp. 1–103, 2016, [Online]. Available: [https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/353/1/Diseño%2C Construcción y Evaluación de Celdas de Combustible Microfluídicas para oxidación de glucosa.pdf](https://cideteq.repositorioinstitucional.mx/jspui/bitstream/1021/353/1/Diseño%2C%20Construcción%20y%20Evaluación%20de%20Celdas%20de%20Combustible%20Microfluídicas%20para%20oxidación%20de%20glucosa.pdf)
- [2] L. Fernández, "Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024," 2316
Production capacity of ethylene glycol worldwide from 2014 to 2024.
<https://www.statista.com/statistics/1067418/global>
- [3] B. C. Liu, S. L. Chen, X. Y. Ling, Q. X. Li, C. W. Xu, and Z. L. Liu, "High activity of NiCo₂O₄ promoted Pt on three-dimensional graphene-like carbon for glycerol electrooxidation in an alkaline medium," *RSC Adv.*, vol. 10, no. 41, pp. 24705–24711, 2020, doi: 10.1039/c9ra09896h.
- [4] L. Qian, L. Gu, L. Yang, H. Yuan, and D. Xiao, "Direct growth of NiCo₂O₄ nanostructures on conductive substrates with enhanced electrocatalytic activity and stability for methanol oxidation," *Nanoscale*, vol. 5, no. 16, pp. 7388–7396, 2013, doi: 10.1039/c3nr01104f.
- [5] S. Liu, L. Hu, X. Xu, A. A. Al-Ghamdi, and X. Fang, "Nickel Cobaltite Nanostructures for Photoelectric and Catalytic Applications," *Small*, vol. 11, no. 34, pp. 4267–4283, 2015, doi: 10.1002/sml.201500315.
- [6] S. Sun, Y. Zhou, B. Hu, Q. Zhang, and Z. J. Xu, "Ethylene Glycol and Ethanol Oxidation on Spinel Ni-Co Oxides in Alkaline," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 163, no. 2, pp. H99–H104, 2016, doi: 10.1149/2.0761602jes.

- [7] G. Zhuang, Y. Chen, Z. Zhuang, Y. Yu, and J. Yu, "Oxygen vacancies in metal oxides: recent progress towards advanced catalyst design," *Sci. China Mater.*, no. May, 2020, doi: 10.1007/s40843-020-1305-6.
- [8] D. Nicheva, V. Boev, P. Petkov, G. Avdeev, and T. Petkova, "Characterization of nickel-cobaltite spinel prepared by different methods," *NATO Sci. Peace Secur. Ser. B Phys. Biophys.*, vol. PartF2, pp. 79–86, 2018, doi: 10.1007/978-94-024-1298-7_10.
- [9] D. Lim, H. Kong, C. Lim, N. Kim, S. E. Shim, and S. H. Baeck, "Spinel-type NiCo₂O₄ with abundant oxygen vacancies as a high-performance catalyst for the oxygen reduction reaction," *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 42, pp. 23775–23783, 2019, doi: 10.1016/j.ijhydene.2019.07.091.
- [10] S. Sun and Z. J. Xu, "Composition dependence of methanol oxidation activity in nickel-cobalt hydroxides and oxides: An optimization toward highly active electrodes," *Electrochim. Acta*, vol. 165, pp. 56–66, 2015, doi: 10.1016/j.electacta.2015.03.008.
- [11] A. López-Coronel *et al.*, "Highly active PdNi bimetallic nanocubes electrocatalysts for the ethylene glycol electro-oxidation in alkaline medium," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 530, no. March, p. 147210, 2020, doi: 10.1016/j.apsusc.2020.147210.

ELECTROCATALIZADORES BIFUNCIONALES DE MnO_2 PARA CELDA AEM

I. Cruz Reyes¹, B. Trujillo Navarrete², M. I. Salazar Gastélum^{1,2},
F. Paraguay Delgado³, R. M. Félix Navarro^{1,*}

^a Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e
Investigación en Química, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay
Tecnológico, Tijuana, BC 22510, México

^b Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la
Ingeniería, Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Col. Otay Tecnológico, Tijuana,
BC 22510, México

^c Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Miguel de Cervantes 120, Chihuahua, Chih
31136, México

E-mail: rmfelix@tectijuana.mx (R.M. Félix-Navarro).

RESUMEN

2318

Se realizó un estudio del efecto del contenido metálico de Pd sobre nanobarras de MnO_2 , con el fin de evaluar el desempeño como electrocatalizadores para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la reacción de oxidación de hidrógeno (ROH) en medio alcalino. El MnO_2 solo presenta actividad para la RRO, pero cuando se depositan nanopartículas (NPs) de Pd se obtiene una mejora en la actividad catalítica, evidenciado en los parámetros cinéticos. La RRO se lleva a cabo mediante una ruta directa de cuatro electrones. En el caso de la ROH, las nanobarras de MnO_2 no mostraron actividad catalítica por sí solas, pero a partir del 1% de Pd se observó una buena actividad, mejorando conforme la carga de Pd aumenta. En base a la información obtenida se puede establecer que los catalizadores de Pd/ MnO_2 son una excelente opción para la RRO y la ROH, exhibiendo una potencial aplicación en una celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC).

Palabras Clave: reacción de reducción de oxígeno, reacción de oxidación de hidrógeno, MnO_2 , electrocatalizadores bifuncionales.

1. INTRODUCCIÓN

La conversión a través de las celdas de combustible (FC) proporciona una solución factible para las diferentes necesidades eléctricas, como la distribución de la red eléctrica, el transporte y el suministro industrial o en la zona residencial.¹ Dentro de los diferentes tipos de celdas de combustible, las celdas de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC) han recibido una atención creciente, debido a su potencial para el empleo de electrocatalizadores libres de metales del grupo Pt.^{2,3} Los materiales basados en Pt son los electrocatalizadores con mejor desempeño en el ánodo y el cátodo de las AEMFC. Pero debido al alto costo del Pt, se han buscado alternativas para reemplazar al Pt en los catalizadores empleados.⁴ El MnO₂ se ha empleado como catalizador para la RRO, debido a su bajo costo, alto rendimiento catalítico, alta estabilidad y abundancia.⁵ Aunque el MnO₂ presenta buena actividad catalítica por sí solo para la RRO, aun no es suficiente para acercarse a la obtenida por los catalizadores comerciales. Recientemente, se han propuesto varios métodos para mejorar la actividad de los catalizadores de MnO₂, incluido el ajuste de la estructura cristalina y la morfología, el dopaje catiónico y la introducción de defectos o vacantes de oxígeno en el cristal.⁶

Por otra parte, el MnO₂ no presenta actividad catalítica para la ROH por sí solo. Por lo que en este trabajo se planteó el uso de nanomateriales a base de MnO₂, decorados con NPs de Pd con el fin de obtener electrocatalizadores bifuncionales para la reacción anódica y catódica para una AEMFC.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

La síntesis de las nanobarras de MnO₂ y el decorado con NPs de Pd a diferentes cargas (1, 2.5, 5 y 10%) se realizó siguiendo la metodología de Cruz y col.⁷

2.1.- Síntesis de las nanobarras de MnO₂. Las nanobarras de MnO₂ se sintetizaron vía hidrotérmica a partir de un 1 mM de KMnO₄ y 1 mM de MnSO₄ en 30 mL de H₂O. La solución obtenida se transfirió a un reactor tipo autoclave de acero inoxidable y este llevó a un horno de convección a 120 °C por 12 h. Finalmente, se realizaron los lavados con agua/etanol al material obtenido y este se dejó secar a 60 °C durante toda la noche.

2.2.- Síntesis del Pd/MnO₂. La deposición del Pd sobre las nanobarras de MnO₂ se realizó mediante reducción directa del Pd. Se dispersaron 20 mg del MnO₂ en 50 mL de metanol durante

15 min. Mientras, se preparó una segunda solución de 0.68 mM, 1.36 mM, 2.72 mM y 5.43 mM de Na_2PdCl_4 en metanol, para obtener una carga de Pd del 1.0%, 2.5%, 5.0% y 10.0%, respectivamente. La segunda solución se añadió a la primera dispersión que se encontraba a reflujo. Después, se añadieron a la mezcla 133 mM de NaBH_4 en 5 mL de metanol. El material obtenido (Pd/MnO_2) se lavo usando metanol/agua y se seco toda la noche a 60 °C.

2.3 Caracterización fisicoquímica. - La morfología de los materiales obtenidos se estudiaron mediante un microscopio electrónico de transmisión (TEM, JEOL® JEM-2200FS) operado en modo STEM a 200 kV. Se realizó la espectroscopia de rayos-X de energía dispersa (EDS), utilizando un detector de silicio (Bruker, Xflash 4010) con una ventana giratoria AP3.3. Los espectros de EDS se adquirieron mediante un microscopio electrónico de barrido (SEM, Tescan Vega3) en modo de barrido de alta resolución a 20 kV. La identificación de la fase cristalina del MnO_2 y las NPs de Pd se realizó mediante difracción de rayos-X, utilizando un difractómetro con radiación $\text{Cu } k_\alpha$ (Bruker®, D8 advance).

2.4 Caracterización electroquímica. - Los materiales se evaluaron en una celda de tres electrodos, usando un electrodo de disco rotatorio de carbono vítreo (RDE, 0.196 cm²) como electrodo de trabajo, un electrodo de referencia del Hg/HgO/NaOH 1M y un alambre de Pt como contraelectrodo. El RDE, fue modificado con 40 µL de una tinta catalítica a base del MnO_2 mezclado con CNT manteniendo una relación de 30%:70% V/V de Pd/MnO_2 :CNT.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1.- TEM, EDS y XRD

El tamaño y deposición de las NPs de Pd sobre el MnO_2 se determinó mediante las micrografías TEM. La **Figura 1a-b** muestra las nanobarras de MnO_2 que sirvieron como soporte para las NPs de Pd encontrándose un tamaño promedio de 11 nm para las NPs. En el caso de las nanobarras, presentaron un diámetro fue de 100 ± 20 nm y una longitud promedio de 1300 ± 170 nm. Conforme se incrementa la carga de Pd, se puede observar la formación de aglomerados sobre la superficie del MnO_2 .

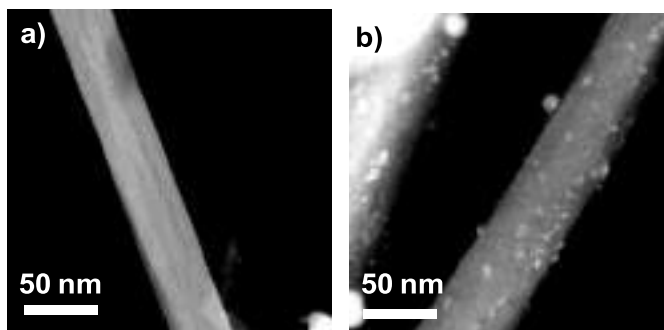


Figura 1. Micrografías HRTEM de campo oscuro de las NPs de Pd sobre la superficie del MnO₂; (a) sin decorar y (b) decorado con NPs de Pd.

En la **Figura 2**, se muestran los patrones de difracción para los materiales de MnO₂. Los picos de difracción de los nanorods de MnO₂ en 27, 37, 42, 57, 60 y 73 de 2θ (°) coincidieron con la estructura cristalina de β-MnO₂ que posee una simetría tetragonal con el grupo espacial P4₂/mmm y JCPDS No. 1544101. Para el Pd/MnO₂, se encontraron los picos de difracción a 40 y 68 de 2θ (°), que coincidían con el plano del Pd (111) y (220) con un sistema cristalino cúbico centrado en las caras (fcc) (JCPDS No. 05-0681, espacio grupo P2₁/C).

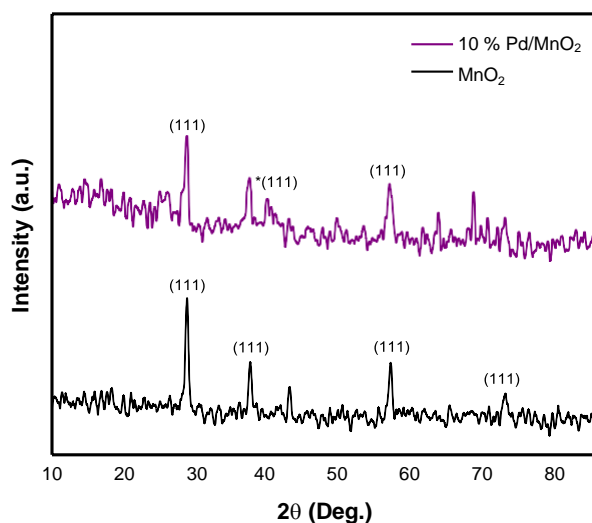


Figura 2. Patrones de difracción de rayos-X.

3.1.- Actividad electrocatalítica para la RRO.

Las curvas de polarización para la RRO, para los electrocatalizadores de Pd/MnO₂ se muestran en la **Figura 3a**, donde el catalizador con 10%Pd/MnO₂ presenta el mayor valor de densidad de corriente (J_{lim}). A partir de las curvas de polarización, se encontro que las nanobarras de MnO₂ muestran E_{onset} de 0.76 V, $E_{1/2}$ de 0.67 V y J_{lim} de -3.69 mA cm^{-2} . El valor J_{lim} aumento del 9% al 15% cuando la carga de Pd incremento del 1% al 5% sobre las nanobarras de MnO₂. Si la carga del Pd se incrementa alrededor del 10% el valor de la J_{lim}

incrementa alrededor de un 28% al compararse con solo el MnO_2 . La **Figura 3b**, muestra los gráficos de Koutecky-Levich para el MnO_2 y los electrocatalizadores de Pd/ MnO_2 con diferentes cargas de Pd, donde el número de electrones transferidos (n) para los materiales fue de cuatro.

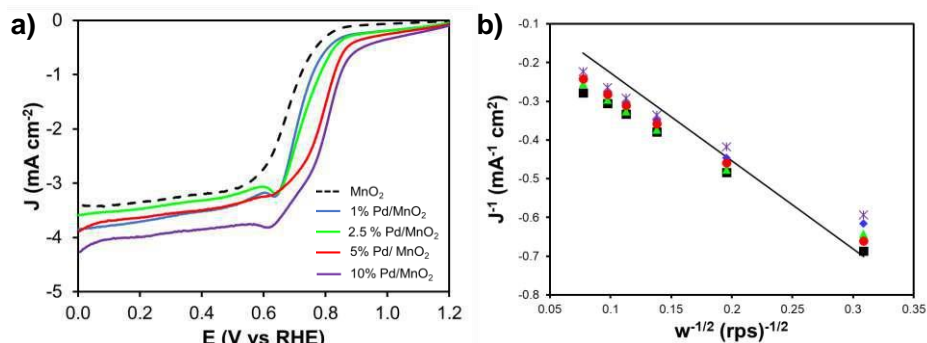


Figura 3. a) Voltamperogramas de barrido lineal en una solución 0.1 M de NaOH saturada de O_2 a 1000 rpm y b) Gráficas de Koutecky-Levich a 0.3 V vs RHE obtenidas a partir de los estudios de la RRO.

3.2.- Actividad electrocatalítica para la ROH.

La **Figura 4a** muestra las curvas de polarización para la ROH de los catalizadores de Pd/ MnO_2 con diferentes cargas de Pd. El catalizador de 2.5% de Pd/ MnO_2 presentó el valor de J_{lim} mayor a 1.1 V vs RHE, lo que se relaciona con una actividad catalítica mayor al compararse con los demás electrocatalizadores. Se puede observar una tendencia a disminuir en el $E_{1/2}$ a medida que la carga de Pd aumenta, lo cual se relacionaría con una disminución en la energía de activación. La **Figura 4b**, muestra los gráficos de K-L para los electrocatalizadores sintetizados; en donde todos muestran un comportamiento lineal, lo que implicaría que se sigue el mismo mecanismo para la ROH, independientemente de la carga de Pd.

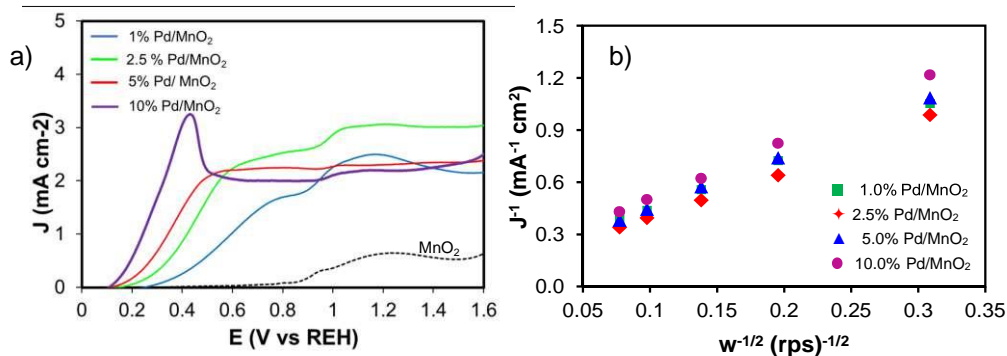


Figura 4. a) Voltamperogramas de barrido lineal en una solución 0.1 M de NaOH saturada de H_2 a 1000 rpm y b) Gráficas de Koutecky-Levich a 0.8 V vs RHE obtenidas a partir de la ROH.

4. CONCLUSIONES

Los materiales a base de MnO_2 mostraron buena actividad catalítica para la RRO mediante una ruta directa de cuatro electrones. En base a los parámetros catalíticos el catalizador de 10% de Pd, es un buen candidato para su uso como cátodo. En el caso de ROH, el catalizador de 5.0% Pd/ MnO_2 mostró los parámetros cinéticos y mecánicos más competitivos, lo que revela que este catalizador es uno de los materiales más prometedores para su uso como ánodo.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue apoyado financieramente por el proyecto SENER-CONACyT, México con clave 292862 y al TecNM bajo el proyecto 6306.19-P. Así mismo, Ivan Cruz Reyes agradece a CONACyT por la beca otorgada.

6. REFERENCIAS

2323

- (1) Pan, Z. F.; An, L.; Zhao, T. S.; Tang, Z. K. Advances and Challenges in Alkaline Anion Exchange Membrane Fuel Cells. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2018**, *66*, 141–175. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2018.01.001>.
- (2) Varcoe, J. R.; Atanassov, P.; Dekel, D. R.; Herring, A. M.; Hickner, M. A.; Kohl, P. A.; Kucernak, A. R.; Mustain, W. E.; Nijmeijer, K.; Scott, K.; Xu, T.; Zhuang, L. Anion-Exchange Membranes in Electrochemical Energy Systems. *Energy Environ. Sci.* **2014**, *7* (10), 3135–3191. <https://doi.org/10.1039/c4ee01303d>.
- (3) Ferriday, T. B.; Middleton, P. H. Alkaline Fuel Cell Technology - A Review. *Int. J. Hydrogen Energy* **2021**, *46* (35), 18489–18510. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.02.203>.
- (4) Shao, M.; Chang, Q.; Dodelet, J.-P.; Chenitz, R. Recent Advances in Electrocatalysts for Oxygen Reduction Reaction. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (6), 3594–3657. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00462>.
- (5) Venkata Swetha, J.; Parse, H.; Kakade, B.; Geetha, A. Morphology Dependent Facile Synthesis of Manganese Oxide Nanostructures for Oxygen Reduction Reaction. *Solid State*

Ionics **2018**, 328 (October), 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2018.11.002>.

- (6) Munaiah, Y.; Boopathi, S.; Senthil Kumar, S.; Ragupathy, P. Unveiling the Enhanced Performance of Non-Platinum Based Hybrid Nanocomposites for Selective Electrocatalytic Oxygen Reduction. *Mater. Lett.* **2019**, 239, 184–191. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.12.057>.
- (7) Cruz-Reyes, I.; Trujillo-Navarrete, B.; García-Tapia, K.; Salazar-Gastélum, M. I.; Paraguay-Delgado, F.; Félix-Navarro, R. M. Pd/MnO₂ as a Bifunctional Electrocatalyst for Potential Application in Alkaline Fuel Cells. *Fuel* **2020**, 279 (March), 118470. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.118470>.

EVALUACIÓN DE IONÓMEROS EN LAS REACCIONES ANÓDICA Y CATÓDICA DE ELECTROLIZADORES.

K. Y. German Nuñez¹, A. Z. Rubio Roldán², L. J. Salazar Gastélum², S. Pérez Sicaños², M. I. Salazar Gastélum^{1,2,*}

¹ Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la Ingeniería/Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500.

² Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e Investigación en Química/Blvd. Alberto Limón Padilla s/n, Tijuana, BC, México, CP 22500.

E-mail: moises.salazar@tectijuana.edu.mx

RESUMEN

Los ionómeros son componentes claves en las tecnologías de almacenamiento/conversión de energía electroquímica, como las celdas de combustible, electrolizadores y baterías de metal-aire, ya que los ionómeros se desempeñan como aglutinantes físicos y conductores de iones, aportando estabilidad mecánica al catalizador y al soporte, ejerciendo un papel clave en la frontera de la triple fase. En este trabajo se sintetizaron ionómeros a base de polisulfona (PS) modificada con diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización de aminas, tales como Trietilamina (T*), 1-Metilimidazol (1 IM*), 2-Metilimidazol (2 IM*) y 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO*), obteniendo en todos los casos un grado de funcionalización de 115% de PS. Con estos ionómeros se prepararon tintas catalíticas a base de Pt/C (20%, Fuel Cell Store[®]) al 1% y 2% p/p de carga de ionómero, con el fin de evaluar el desempeño en la reacción catódica (Reacción de Evolución de Hidrógeno, REH) y anódica (Reacción de Evolución de Oxígeno, REO), las cuales ocurren durante la operación de un electrolizador en medio alcalino.

Palabras Clave: Ionómero de intercambio aniónico; polisulfona; frontera de triple fase; aminas cuaternarias; medio alcalino; electrolizadores.

1. INTRODUCCIÓN

La electrólisis del agua es una tecnología electroquímica que consiste en la descomposición del agua en sus elementos constituyentes, hidrógeno y oxígeno, mediante el paso de una corriente eléctrica. La reacción electroquímica general que define este proceso es (Ec. 1):



Los electrolizadores son dispositivos electroquímicos que realizan el proceso de electrólisis. Su funcionamiento consiste en hacer pasar una corriente eléctrica entre dos electrodos sumergidos en el agua. En el cátodo se genera una carga negativa, esto significa que se genera una gran presión eléctrica para que los electrones que se encuentran en el agua se dirijan hacia el extremo del cátodo. En el ánodo, para cerrar el flujo de corriente, las moléculas de agua que se encuentran cerca se rompen y se descomponen en protones o hidroxilos, dependiendo del medio utilizado. Ambos electrodos están separados por un electrolito sólido que es capaz de conducir iones [1].



La reacción que ocurre en el ánodo (Ec. 2) se denomina Reacción de Evolución de Oxígeno, mientras que la Reacción de Evolución de Hidrógeno (Ec. 3) se lleva a cabo en el cátodo.

Dentro de la clasificación de los electrolizadores, los que utilizan membranas de intercambio aniónico (AEM) han adquirido mayor relevancia, ya que presentan las ventajas de trabajar en medio básico como son: cinéticas más rápidas, ambientes menos corrosivos y, con el uso de electrolitos sólidos, la ausencia de pérdidas de electrolito y fácil manipulación.

Las membranas de intercambio aniónico son membranas de electrolito polimérico que contienen grupos iónicos cargados (grupos amino cuaternarios) y aniones móviles cargados negativamente (OH^-) como contraiones. Estas membranas deben tener una alta conductividad iónica y una alta estabilidad mecánica y química a largo plazo, ya que de ellas depende la eficiencia de los electrolizadores AEM [2].

Los ionómeros que se utilizan para elaborar las membranas de electrolito polimérico se comportan como aglutinantes físicos y conductores de iones, los cuales transportan los iones OH^-

hacia la capa del catalizador, desempeñando un papel clave en el desarrollo de las tecnologías de almacenamiento y conversión de energía electroquímica [3]. El ionómero es un constituyente de la triple fase, donde se produce la transferencia de electrones, además de aportar estabilidad mecánica al catalizador y al soporte, evita obstruir los sitios activos de los catalizadores [4]. Por lo tanto, es indispensable que los ionómeros presenten una alta conductividad iónica y estabilidad mecánica, ya que estudios realizados afirman que la degradación de la membrana de intercambio aniónico en los electrolizadores AEM se debe principalmente a la degradación del ionómero y a la interfaz membrana-electrodo [2].

Actualmente, existen pocos trabajos de investigación reportados donde se realicen las modificaciones de ionómeros, ya que generalmente se utilizan los ionómeros comerciales disponibles, tales como Nafion[®], Aemion[®], FuMA-Tech[®], Sustaion[®], por mencionar algunos. Por tanto, la preparación de ionómeros de diferente naturaleza, estudiando diferentes agentes precursores en el proceso de cuaternización, y la carga de sólido en la tinta catalítica representa un aporte importante a este campo de investigación, ya que tiene un efecto sobre la composición de la triple fase, por lo que podría afectar el desempeño del catalizador en las reacciones que se llevan a cabo en un electrolizador.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de tintas catalíticas.

2.1.1. Síntesis del ionómero.

Para la síntesis de los ionómeros, primero se requiere llevar a cabo una reacción de clorometilación de PS, para lo cual se pesan 2 g de PS (Sigma Aldrich) y se disuelve en 200 mL de Cloroformo (Fermont, ACS grado reactivo). Una vez disuelta la PS, se agregan 2.73 g de Paraformaldehído (Sigma Aldrich), 11.5 mL de Clorotrimetilsilano (C_3H_9SiCl , Sigma Aldrich, 98.0%) y 0.10 mL de Tetracloruro de estaño ($SnCl_4$, Sigma Aldrich, 98.0%), cuidando que el C_3H_9SiCl y el $SnCl_4$ se añada lentamente, en atmósfera inerte y se deja reaccionar por 48 h, a una temperatura de 50 ± 5 °C usando baño de aceite. Después se precipita la solución en etanol, se decanta y se pone a secar en la estufa (temperatura 70 °C) durante 24 h.

Posteriormente, para la reacción de cuaternización con aminas, se disuelven 100 mg de PS clorometilada en 4 mL de *N*-metil-2-pirrolidona (NMP, Sigma Aldrich, 99.0%) y se pone a reaccionar con diferentes agentes precursores tipo amina como:

- Trietilamina (T*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 1-Metilimidazol (1 IM*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 2-Metilimidazol (2 IM*, Sigma Aldrich, 99.0%)
- 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO*, Sigma Aldrich, 99.0%).

En todos los casos, se disuelve el agente precursor tipo amina en 2 mL de NMP en un vial, y para garantizar que todos los grupos clorometilo reaccionan con los grupos amino, se utiliza un exceso, en función del porcentaje de funcionalización de la polisulfona clorometilada (115%). Una vez disuelto, se añade la amina a la solución, se coloca en un baño de aceite a una temperatura entre 75 ± 5 °C y se deja reaccionar por 48 h.

A continuación, la solución se precipita empleando acetato de etilo, donde se deja en agitación durante 30 min, para proseguir a realizar tres lavados, dejando entre cada uno de ellos un tiempo de agitación de 15 min. Se remueve el sobrenadante y se utiliza un rotoevaporador para secar el producto. Después se coloca en una estufa de vacío para eliminar la mayor cantidad de solvente posible y una vez seco, este es el ionómero que se denomina PS cuaternizada.

2.1.2. Preparación de soluciones ionoméricas.

Se disuelve cada una de las PS cuaternizadas (dependiendo del tipo de precursor) en NMP, para formar una solución del ionómero al 5% p/p. Después se añade la misma cantidad de una mezcla de isopropanol/metanol/agua (relación 1:1:1). Estas soluciones se diluyen para preparar soluciones ionoméricas al 1% y 2% p/p del ionómero.

Por otra parte, para evaluar el efecto de la carga del ionómero en las reacciones anódica y catódica de un electrolizador, se prepararon las tintas catalíticas utilizando 1 mg de catalizador comercial Pt/C (Fuel Cell Store, 20%), 88 μ L de la solución ionomérica (ya sea con 1% o 2% p/p del ionómero) y 275 μ L de etanol.

2.2. Evaluación electroquímica.

El electrodo de sustrato de Pt (área geométrica 0.0707 cm^2) se pulió con una solución de alúmina ($5 \mu\text{m}$) hasta acabado espejo. Después se depositó sobre la superficie del electrodo $20 \mu\text{L}$ de la tinta catalítica hasta obtener una película delgada del catalizador.

Para la evaluación del mecanismo de reacción y la actividad catalítica se utilizó una celda electroquímica constituida por tres electrodos: el electrodo de Pt modificado, como electrodo de trabajo; un electrodo de Hg/HgO/KOH_(sat), como electrodo de referencia, y un alambre de espiral de Pt, como contra electrodo. Las reacciones se estudiaron en una solución de KOH al 0.1 M como electrolito, esta solución fue saturada con N₂ a temperatura ambiente durante 15 min, a fin de eliminar interferencias por otros gases.

Para la activación de la superficie catalítica del electrodo se utilizó voltamperometría cíclica, variando el potencial desde -1.0 V a 1.5 V vs Hg/HgO/KOH_(sat), con una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} durante 30 ciclos en un potenciostato/galvanostato Biologic modelo VMP-300.

Una vez finalizada la activación, se procedió a realizar las curvas de polarización por voltamperometría de barrido lineal con el fin de evaluar la actividad catalítica en la REO y la REH. Para la REO se impuso un intervalo de potencial de -0.4 V a 1.5 V vs Hg/HgO/KOH_(sat) y para la REH se impuso un intervalo de 1.0 V a -1.5 V vs Hg/HgO/KOH_(sat), ambas con una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para analizar la actividad electrocatalítica y explicar los mecanismos de reacción de los electrocatalizadores se utilizan los parámetros de las curvas de polarización y el análisis Tafel, respectivamente. En este método se analiza la sensibilidad de la respuesta de la corriente eléctrica al potencial aplicado (pendiente de Tafel), lo que proporciona información asociada a los pasos determinantes de la velocidad. Tatsuya Shinagawa y colaboradores abordaron una descripción teórica de la cinética de las reacciones de REH y REO basándose en análisis microcinéticos [5]. Los autores describen la dependencia de las pendientes de Tafel con respecto a la cobertura de las

especies superficiales que se forman, por ejemplo, M-H para la REH, mientras que se forman especies como M-OH, M-O, M-OOH y M-OO- durante la REO, donde M es el sitio metálico activo en la superficie. Basándose en los resultados obtenidos por Shinagawa y colaboradores, donde se aclaran los pasos que determinan la velocidad de las reacciones mediante las pendientes Tafel, se busca comparar el efecto del ionómero en el desempeño del catalizador de Pt durante la REH y la REO, realizando un análisis Tafel, con el fin de contrastar las pendientes resultantes.

La Figura 1 muestra las curvas de polarización de las tintas catalíticas, con 1% y 2% p/p en sólidos, de los ionómeros preparados a base de PS utilizando diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización, los cuales son Trietilamina (T*), 1-Metilimidazol (1 IM*), 2-Metilimidazol (2 IM*) y 1,4-Diazabicyclo[2,2,2]octano (DABCO*), para la reacción de evolución de Hidrógeno (REH) y la reacción de evolución de Oxígeno (REO).

Las curvas de polarización para la REH con 1% p/p de carga de ionómero (Figura 1(a)), muestran que la tinta preparada con T* tiene mayor actividad catalítica, ya que alcanza una densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} aplicando un potencial de -0.1596 V vs ERH, las tintas preparadas con los otros precursores (1 IM*, 2 IM* y DABCO*) alcanzan la densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} aplicando un potencial de aproximadamente -0.2270 V vs ERH para la tinta del 1 IM* y un potencial de -0.2453 V y -0.2402 V vs ERH en el caso de las tintas de 2 IM* y DABCO*, respectivamente. Sin embargo, cuando la carga de ionómero se incrementa al 2%, el comportamiento cambia, ya que la tinta preparada con 2 IM* alcanza la densidad de corriente de -10 mA cm^{-2} a -0.1097 V , seguida de la tinta de 1 IM*, DABCO* y T* (Figura 1(c)). En cuanto a la REO, se puede observar que la tinta preparada con DABCO* al 1% muestra la mejor actividad catalítica, ya que alcanza la densidad de corriente de 5 mA cm^{-2} a 2.0844 V vs ERH, mientras que a una carga de ionómero del 2% la mejor actividad catalítica la exhibe la tinta a base de 2 IM*. Es de destacar que la tinta a base de 2 IM* muestra el mejor desempeño en ambas reacciones (REH y REO) a 2% de carga de ionómero.

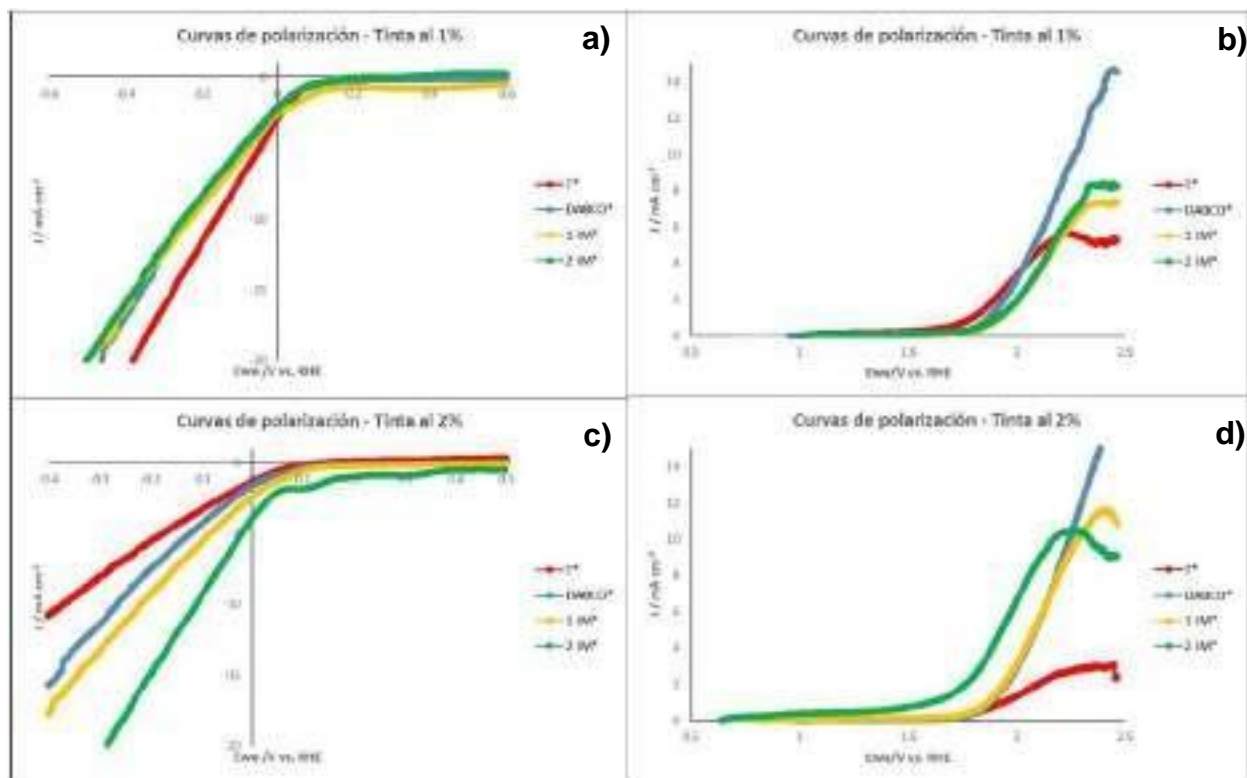


Figura 1. Curvas de polarización de las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores de PS cuaternizada para: (a y c) REH y (b y d) REO con una carga del ionómero al 1% y 2% en peso. Solución de KOH 0.1 M saturado con N_2 a temperatura ambiente, velocidad de barrido 5 mV s^{-1} .

Los cambios en el mecanismo de la REH y REO por efecto del ionómero en el desempeño del catalizador de Pt se estudiaron mediante el análisis Tafel. En la Figura 2 se muestran las pendientes Tafel para la REH, tomando un intervalo de potencial entre 0.0 V y -0.1 V, y para la REO, donde se tomó un intervalo de potencial de 1.0 V a 1.1 V. En el caso de la REO se obtuvieron dos pendientes Tafel, donde b_1 (pendiente 1) es la pendiente menor y b_2 (pendiente 2) es la pendiente mayor.

En la literatura, se han informado de los valores de las pendientes Tafel. En el caso de los electrocatalizadores de Pt soportados sobre carbono (Pt/C) presentan valores de pendiente Tafel de 120 mV dec^{-1} , en este trabajo se obtuvieron valores muy cercanos a las pendientes de los ionómeros de PS cuaternizadas con los diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización.

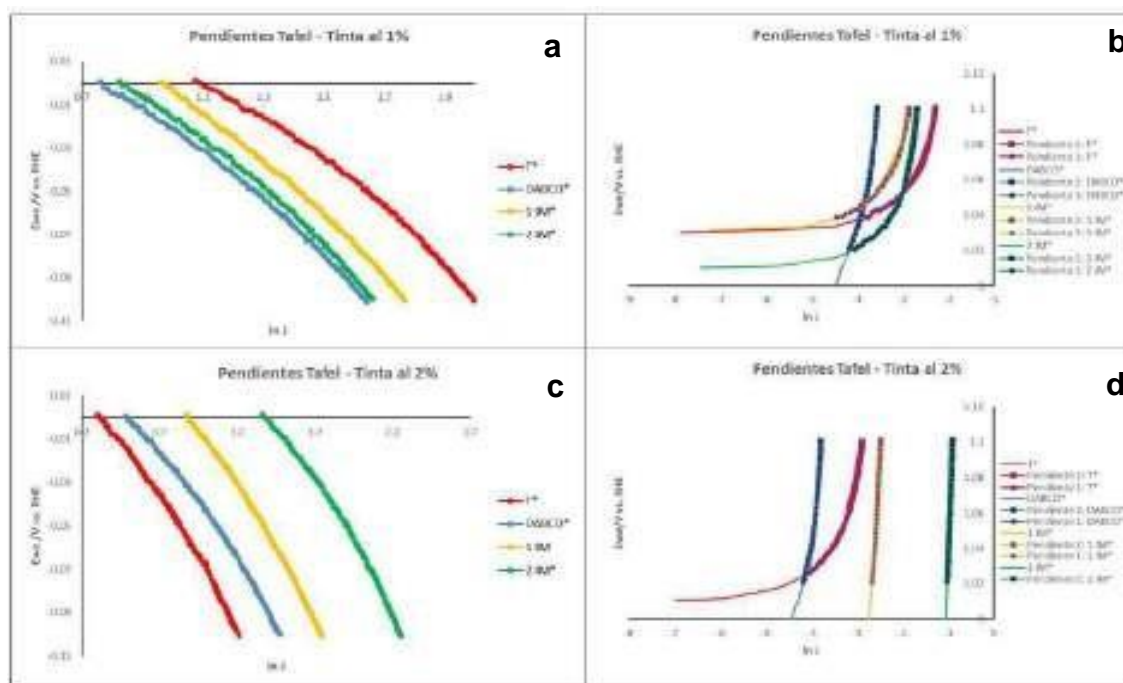


Figura 2. Pendientes Tafel de las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores de PS cuaternizada para: (a y c) REH y (b y d) REO con carga del ionómero al 1% y 2% en peso. Solución de KOH 0.1 M saturado con N₂ a temperatura ambiente.

La REH (Figura 2a y 2c) se describe en dos pasos: la reducción de iones hidronio y la reducción de agua. El hecho de que los ionómeros presenten una pendiente Tafel de 120 mV dec⁻¹ en la REH se atribuye a que la pendiente Tafel es dependiente del potencial y, a su vez, dependiente de la cobertura de hidrógeno adsorbido, es decir, que el paso determinante de la velocidad es el paso de Heyrovsky en la reducción de agua. Se ha reportado que el catalizador de Pt (111) exhibe una pendiente de entre 140 mV y 150 mV sin transición en las mismas condiciones (solución de KOH 0.1 M) [5].

Para la REO se observaron dos valores de pendientes Tafel, pendientes reportadas en la literatura. Los valores bajos de la pendiente Tafel (30 mV dec⁻¹) están relacionados con una gran cantidad de sitios vacíos, mientras que pendientes Tafel de 120 mV dec⁻¹ son atribuidas a especies adsorbidas en la etapa previa a la etapa determinante del proceso (RDS).

En la Tabla I se muestran los parámetros electroquímicos para cada ionómero en ambas reacciones.

Tabla I. Parámetros electroquímicos para la REH y REO en las tintas preparadas con PS modificada con diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización a diferente carga de ionómero.

Ionómero	REH		REO		
	$E_{J=-10 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	Pend Tafel	$E_{J=5 \text{ mA cm}^{-2}}$ (V vs RHE)	Pend Tafel	
				b_1 (mV dec ⁻¹)	b_2 (mV dec ⁻¹)
T* 1%	-0.1596	110.8	2.1373	26.8	89.8
T* 2%	-0.3714	111.7	-	38.6	135.5
DABCO* 1%	-0.2402	115.0	2.0844	92.0	224.7
DABCO* 2%	-0.2645	101.9	2.0894	139.7	324.3
1 IM* 1%	-0.2270	123.7	2.1836	20.2	81.5
1 IM* 2%	-0.2187	117.2	2.0833	341.2	492.3
2 IM* 1%	-0.2453	119.9	2.1663	35.2	172.2
2 IM* 2%	-0.1097	114.7	1.9346	674.4	822.5

4. CONCLUSIONES

El ionómero es un constituyente de la triple fase (membrana – ionómero – catalizador) donde se produce la transferencia de electrones, aporta estabilidad mecánica al catalizador y al soporte, y evita obstruir los sitios activos de los catalizadores, por lo que desempeña un papel clave en el rendimiento de los electrolizadores AEM.

Para observar el efecto de los ionómeros a base de PS modificada con diferentes agentes precursores en la reacción de cuaternización, se evaluó el desempeño de un catalizador comercial de Pt/C y la carga del ionómero en la Reacción de Evolución de Hidrógeno y la Reacción de Evolución de Oxígeno, reacciones propias de un electrolizador de membrana de intercambio aniónico.

Se observó en ambas reacciones pendientes Tafel de 120 mV dec⁻¹, las cuales están reportadas para un electrocatalizador a base de Pt. En la REH, la pendiente de 120 mV dec⁻¹ es atribuida al paso

de Heyrovsky, el cual determina la velocidad con una alta cobertura de hidrógeno adsorbido. En la evaluación de la REO se observaron dos valores de pendientes Tafel, el valor bajorelacionado con una gran cantidad de sitios vacíos, mientras que la pendiente de 120 mV dec^{-1} es atribuida a las especies adsorbidas en la etapa previa a RDS.

En cuanto a la actividad catalítica, para una carga de ionómero de 1% p/p, el mejor desempeño fue para la tinta de T* para la REH y DABCO* para REO. Con carga de ionómero del 2% p/p, el mejor desempeño fue para 2 IM*, tanto para REH como REO.

5. AGRADECIMIENTOS

La Ing. German Nuñez agradece al Congreso Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT, México) por la beca otorgada, al Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana, en especial al Posgrado en Ciencias de la Ingeniería, al Posgrado de Ciencias en Química y al equipo de Trabajo del Laboratorio de Membranas para el desarrollo de esta investigación. Este trabajo se realizó con apoyo del recurso de TecNM a través del proyecto 14234.22-P.

6. REFERENCIAS

- [1] E. Fabrega y B. Rendé, *Desarrollo de un modelo de funcionamiento de electrolizadores alcalinos autopresurizados, para la optimización de su sistema de control*, Tesis para Máster Universitario para Ingeniería, Universitat Politècnica de Catalunya BarcelonaTECH, (2020).
- [2] J. M. Rondán-Galán, F. J. Pino-Lucena, *Automatización, Operación y Caracterización de un Electrolizador AEM*, Tesis para Grado en Ingeniería de Tecnologías Industriales, Universidad de Sevilla, (2016).
- [3] S. Adhikari, M. K. Pagels, J. Yeob-Jeon and C. Bae, *Ionomers for electrochemical energy conversion & storage technologies*, Vol 211, Polymer, 123080, ISSN 0032-386, (2020)
- [4] A. Hernández-Flores, M.I. Salazar-Gastélum, S. Pérez-Sicairos, T. Romero-Castañón and J.R. Flores-Hernández, *Preparation of membrane-electrode assemblies for alkaline fuel cells: Effect of the ionomeric solution*, Materials Letters, 303, 130494, (2021).
- [5] T. Shinagawa, A. Garcia-Esparza, K. Takanabe, *Insight on Tafel slopes from a microkinetic analysis of aqueous electrocatalysis for energy conversion*, Sci. Reports 5, 13801, (2015).

NUEVOS ÁNODOS PSEUDO CAPACITIVOS PARA BATERÍAS DE ION-SODIO COMPUESTOS DE ÓXIDOS MIXTOS DE Nb(V) Y Ti(IV)

D. Ávila M^{1,2}, P. Acevedo Peña³, J. A. I. Díaz Góngora², E. Reguera²

¹ Facultad de Química, Universidad Nacional Autónoma de México.

² Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX 11500, Mexico.

² CONACYT - Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX 11500, Mexico.

E-mail: daniel_avila@comunidad.unam.mx

RESUMEN

En este trabajo se propone la síntesis de distintas composiciones de óxidos mixtos de Ti y Nb debido a que presentan comportamiento pseudocapacitivo. Entre las distintas composiciones de óxidos de TiO₂ (B) y NaNbO₃, el 3Ti1Nb muestra ser un material candidato para material de ánodo, presentando propiedades atractivas debido a la sinergia del Ti dentro de la estructura y a la presencia de dos fases tanto la fase Nb₂O₅ y NaNbO₃. Además, el material presenta una morfología de láminas que crecen sobre sus planos, formando aglomerados que poseen diámetros que van desde los 100 μm a 800 μm, mientras que el NaNbO₃ muestra una morfología de cubos aglomerados, lo cual será determinante ya que le brinda sitios activos. Por otro lado, el material mixto mostró una excelente respuesta electroquímica. Con respecto a su capacidad de almacenamiento de energía mostró () y una poca polarización a altas velocidades, lo cual se ve reflejado en la resistencia interna del material por medio de los diagramas de Nyquist. A pesar de que este material demuestra tener un proceso predominantemente de difusión y a su coeficiente de difusión menor que las formas prístinas, posee un buen desempeño con alta capacidad de almacenamiento, rate capability mejorado y estabilidad al ciclado, que son consecuencia de la ausencia de procesos electroquímicamente irreversibles.

Palabras Clave: TiO₂ (B), NaNbO₃, Baterías de ion sodio, Pseudocapacitancia

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías de ion de sodio (NIB) empezaron a ser estudiadas en conjunto con las baterías de ion de litio (LIB), sin embargo, esta última se desarrolló mucho más rápido debido a los grandes avances alcanzados en poco tiempo. Una batería recargable convencional está conformada principalmente: *Electrodo Negativo, Electrolito y Electrodo Positivo*. Recientemente, muchos investigadores se han enfocado en adaptar en las NIBs lo aprendido durante el desarrollo de las LIBs. Dentro de lo que cabe, el desarrollo de los electrodos positivos ha sido un éxito [1], pero en el caso de los materiales de electrodo negativo, se enfrentan a un desafío, ya que los materiales utilizados en las LIBs no han funcionado en las NIBs. Por ejemplo, el grafito, que es el ánodo comercial de las LIBs no funciona en las NIBs debido a su capacidad extremadamente baja y se forman dendritas de Na metálico que pueden ocasionar el cortocircuito de la celda [2].

Por lo tanto, las investigaciones en el desarrollo de las NIBs han llevado a cabo la búsqueda de materiales para electrodos negativos adecuados con una ventana de trabajo, gran capacidad reversible y estructura estable, en especial en óxidos metálicos de transición. Dentro de los óxidos metálicos de transición que presentan comportamiento pseudocapacitivo, resultan de interés óxidos tales como: V_2O_5 , MnO_2 , TiO_2 (B) y $T-Nb_2O_5$.

En trabajos previos, se ha estudiado la mezcla de TiO_2 y $T-Nb_2O_5$ aplicado a supercapacitores [3]. Sin embargo, las investigaciones orientadas al almacenamiento de energía de iones Na^+ a partir de la mezcla de ambos materiales pseudocapacitivos es nula. Por lo tanto, en este trabajo, se enfocará en el estudio del comportamiento del almacenamiento electroquímico de iones Na^+ a partir de la mezcla de óxidos de TiO_2 (B) y $T-Nb_2O_5$.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis

Se sintetizaron varias mezclas de los óxidos de titanio y niobio (TiO_2/Nb_2O_5) a diferentes proporciones (9:2, 3:2, 1:2 y 1:6), mediante tratamiento hidrotérmico en NaOH 10 M ($T = 180\text{ }^\circ\text{C}$ y $t = 48\text{ h}$). Finalmente, se calcinaron las mezclas durante $400\text{ }^\circ\text{C}$ durante 5 horas. Para poder

analizar los cambios estructurales, morfológicos y en el desempeño de almacenamiento de energía, se sintetizaron TiO_2 (B) y T- Nb_2O_5 por separado

2.2. Caracterización estructural

Las propiedades fisicoquímicas de los materiales se caracterizaron mediante espectroscopía Raman, Infrarroja y XPS. Además, su estructura se evaluó mediante XRD. Su morfología y composición de estudiaron mediante SEM-EDS.

2.3. Caracterización electroquímica

El ensamble de los dispositivos, de los materiales ya sintetizados, se llevó a cabo en la caja de guantes bajo a condiciones controladas de humedad (0.5 -1 ppm) y oxígeno (2-5 ppm) con el propósito de evitar que el sodio reaccione violentamente con el ambiente. Los materiales se caracterizaron en un arreglo de dos electrodos empleando una celda Swagelok, un disco de Na metálico como electrodo negativo, un separador de fibra de vidrio empapado de un electrolito de NaClO_4 1 M en propilencarbonato (5% de aditivo (FEC))

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural y espectroscópica de los óxidos mixtos de Ti/Nb

A través de DRX se analizó las fases presentes en las mezclas y los respectivos cambios dentro de la red cristalina. En los patrones de difracción de las mezclas a diferentes composiciones. Las señales del patrón de difracción de TiO_2 corresponde a la fase bronce TiO_2 (B) con un sistema cristalino monoclinico y grupo espacial $C12/m1$. Por otro lado, el patrón de difracción del blanco Nb_2O_5 corresponde a la perovskita NaNbO_3 con un sistema cristalino ortorrómbico y grupo espacial $Pbma$. A partir de las mezclas con mayor composición de Ti (9Ti2Nb y 3Ti2Nb) dos fases han sido identificadas, que corresponden a NaNbO_3 y Nb_2O_5 . Mientras tanto a medida que incrementa composición de Nb, las mezclas 1Ti2Nb y 1Ti6Nb presenta los planos correspondientes a la forma prístina de NaNbO_3 , pero con menor intensidad. De hecho, se muestra que los planos experimentan un desplazamiento hacia ángulos mayores o menores con respecto a los planos de NaNbO_3 , lo que implica una distorsión de los parámetros de red del NaNbO_3 ocasionados por la incorporación Ti^{4+} de en su estructura. Esta contracción es denotada a partir de la variación de los parámetros de red, como se muestra en la tabla 1.

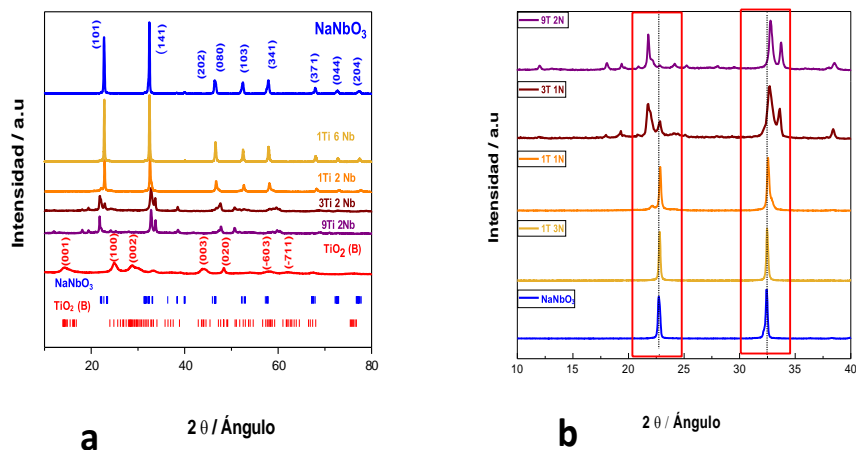


Figura 1. Difractogramas de diferentes materiales a) y b)

Tabla1. Determinación de los parámetros de red de las diferentes composiciones

Material	Parámetros de red (Å)			V celda (Å ³)
	a	b	c	
TiO ₂	12.438	3.765	3.882	173.818
9 Ti 2Nb	5.467	14.017	6.153	471.487
3 Ti 2Nb	5.472	14.081	6.142	473.263
1Ti 2Nb	5.531	15.530	5.506	472.962
1Ti 6Nb	5.542	15.594	5.486	474.068
NaNbO ₃	5.56	15.585	5.509	477.389

A partir de lo analizado anteriormente por la técnica de DRX, se sabe que ocurren cambios estructurales debido a la sustitución parcial de los átomos de Nb⁵⁺ por el Ti⁴⁺. Por lo tanto, por medio de las dos técnicas estructurales: IR y Raman (fig 2a y 2b), se puede analizar el impacto de la interacción entre Ti⁴⁺ que se encuentra dentro de la red cristalina de NaNbO₃. En las diferentes mezclas, los modos vibracionales correspondientes la torsión y bending del O-Ti-O y de estiramiento desaparecen a medida que disminuye la composición de Ti⁴⁺, lo cual comprueba lo observado en el patrón de difracción de rayos X, que muestra la fase cristalina del NaNbO₃ como predominante en todos los óxidos mixtos. Por otro lado, la banda correspondiente a Nb-O experimenta un desplazamiento hacia valores de número de onda mayores a medida que la composición de Ti⁴⁺ disminuye. Este desplazamiento se debe a que Ti⁴⁺ al tener un radio iónico menor (121 ppm) con respecto al Nb⁵⁺ (128), posee una mayor polarizabilidad, y por ende

la densidad electrónica está más localizada hacia el oxígeno del enlace Ti-O que con respecto al enlace del Nb-O, ocasionando que disminuya la distancia del enlace.

A través de la técnica de XPS se caracterizan los cambios que experimenta el entorno químico debido a la sustitución de átomos de Nb⁵⁺. Los espectros de alta resolución para Nb, Ti, O y Na se muestran en las figura 2c para el análisis detallado, para el NaNbO₃, el desdoblamiento de la energía de enlace es alrededor de 2.76 eV Nb 5/2 y Nb 3/2 de los niveles principales, indicando la existencia de Nb⁵⁺. Por otra parte, el TiO₂ muestra el desdoblamiento de la energía de enlace abarca desde de los niveles 2p, demostrando la presencia de Ti⁴⁺. Con respecto al O presente en el NaNbO₃ y TiO₂ (B), se detectó una señal de alrededor de 529.68 y 530.01 eV que es característica del estado O²⁻ del entorno químico del Nb-O y Ti-O

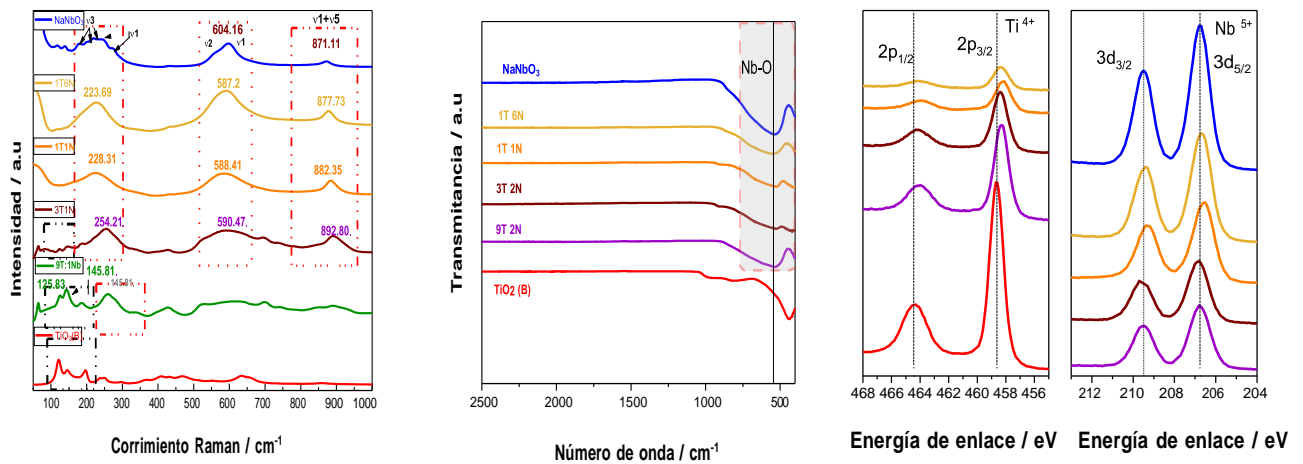


Figura 2. Espectros de (a) Raman, (b) IR y (c) XPS a alta resolución de los materiales sintetizados

3.2. Caracterización morfológica

Por otro lado, se analizó la morfología de los materiales sintetizados debido a que es un parámetro determinante en la capacidad de almacenamiento de energía. El cambio morfológico de las diferentes composiciones de las mezclas es evidente en las imágenes de SEM presentes en la Figura 3. En las figura 3a se muestra que:el TiO₂(B) presenta una morfología de tipo varillas, de largo de 1 a 5 μm y un ancho de 0.1 a 0.4 μm; el NaNbO₃ (fig 3b) tipo micro prismas rectangulares, con un tamaño de partícula que va desde el intervalo de 1-4 μm y; para el caso de las diferentes mezclas de óxidos se empiezan a formar láminas, que crecen de forma entrecruzada, colapsando a medida que se incrementa la cantidad de NaNbO₃, para terminar

formando los prismas aglomerados, que es la morfología propia del NaNbO_3 obtenida por hidrotermia a partir del Nb_2O_5

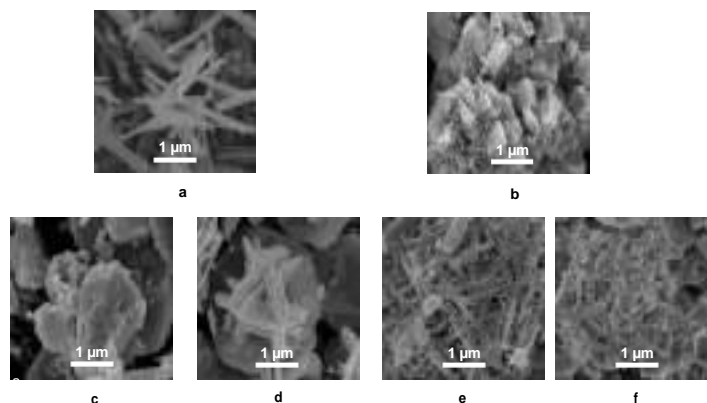
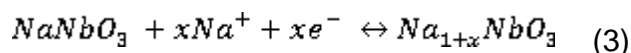
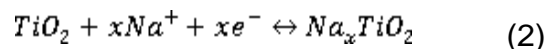


Figura 3. Imágenes SEM de; a) TiO_2 , b) NaNbO_3 , c) 9Ti 2Nb, d) 3Ti 2Nb. e) 1Ti 2Nb, f) 1Ti 6Nb

3.3. Caracterización electroquímica de los óxidos mixtos de Ti/Nb

Primeramente, se pueden identificar los pares redox de las especies electroactivas, que participan en los procesos de inserción y desinserción de iones Na^+ , ver ecuaciones 2 y 3



En la figura 4a se muestra que el proceso de almacenamiento de iones Na^+ en los óxidos de titanio y niobio se lleva a cabo a bajos potenciales, característico de materiales que se emplean como electrodos negativos en baterías. Los materiales mixtos preparados, con excepción de la composición 3Ti2Nb, mostraron una pobre respuesta electroquímica con respecto a los materiales base, registrando corrientes muy baja. La respuesta electroquímica del óxido mixto 3Ti2Nb muestra una huella electroquímica que resulta de la combinación del comportamiento del TiO_2 (B) y del NaNbO_3

Por otro lado, se puede analizar el desempeño del material 3Ti2Nb con respecto a los dos materiales de referencia por medio de los voltamperogramas a distintas velocidades (Fig 4b,c y d). La respuesta voltamperométrica de los óxidos particulados normalmente muestra una variación en el potencial en el cual se presentan los procesos redox, cuando se incrementa la

velocidad de barrido. Este fenómeno de polarización se debe a la resistencia interna de la película, así como a la resistencia relacionada a los procesos de inserción/deinserción de los iones Na^+ . El fenómeno de polarización es notorio en el TiO_2 (B), mientras que el NaNbO_3 y el $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ exhiben poca variación en los procesos con un evidente incremento de las corrientes, ver figura (27 c). De hecho, por medio de los diagramas de Nyquist, la presencia de una alta impedancia se relaciona con la alta polarización de los procesos que se observó durante la caracterización voltamperométrica de los electrodos a diferentes velocidades de barrido. Este comportamiento nos muestra que la presencia del niobio permite la creación de una interface más apropiada para el proceso de almacenamiento electroquímico de energía (con menor resistencia). Además, es una clara evidencia que los mecanismos predominantes en el almacenamiento electroquímico de energía; 1) Dependientes o 2) independientes de la difusión, varían con la composición de los óxidos. Por lo tanto, se ajustaron los voltamperogramas con la finalidad de analizar estas dos contribuciones a la corriente y carga.

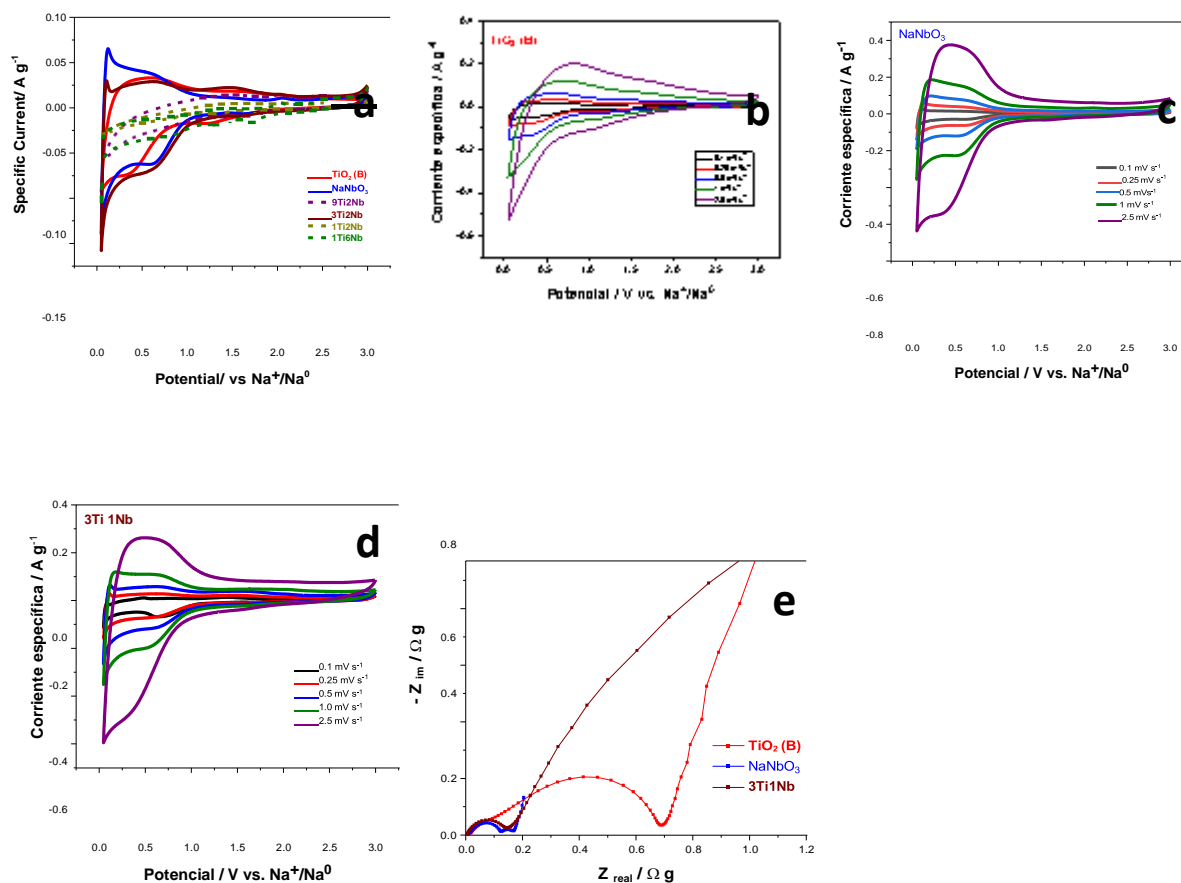


Figura 4. Voltamperogramas de a) materiales sintetizados, a distintas velocidades (0.1, 0.25, 0.5, 1.0 2.5 mV s^{-1}) b) TiO_2 (B), c) NaNbO_3 y d) $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ y e) diagrama de Nyquist

Para el ajuste de los voltamperogramas, se obtuvieron diferentes voltamperogramas a velocidades de barrido, que comúnmente utiliza nuestro equipo de trabajo para baterías, de: 0.1, 0.25, 0.5, 1, 2.5 mV s^{-1} . El modelo que se emplea para el estudio de las contribuciones mencionadas anteriormente es:

$$i_{total} = Av^{0.5} + Bv \quad (4)$$

donde A y B son coeficientes de los procesos de difusión e Independientes de la difusión. En la figura 5 se muestra la predominancia de los procesos de almacenamiento de energía para $\text{TiO}_2(\text{B})$ (a), NaNbO_3 (b) y $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ (c). A pesar de que la composición $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ no logra superar al NaNbO_3 , el cual mantiene una alta predominancia en proceso independiente de la difusión, que está asociado con la cinética rápida de almacenamiento de Na^+ . Esta característica le brindará propiedades deseables en el proceso de almacenamiento electroquímico de energía, como se describirá a continuación.

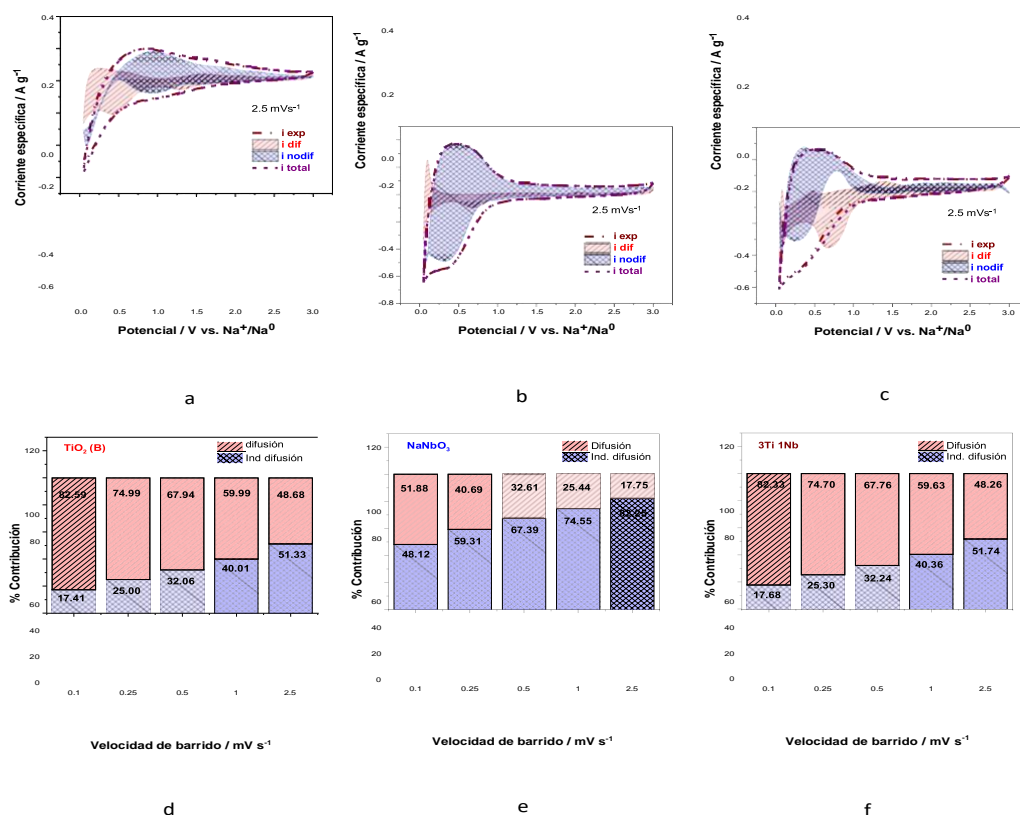


Figura 5. Deconvoluciones de los mecanismos de almacenamiento de energía de a) TiO_2 . b) NaNbO_3 c) $3\text{Ti}_2\text{Nb}$ y porcentaje de las contribuciones a distintas velocidades d) TiO_2 e) NaNbO_3 y f) $3\text{Ti}_2\text{Nb}$

Por otro lado, un parámetro importante para el almacenamiento de energía en materiales de ánodo y cátodo es la capacidad específica. Por medio de las pruebas de carga y descarga

galvanostática, se obtuvieron las curvas E vs t para los materiales a diferentes corrientes, ver figura (5). Para el material 3Ti2Nb, el valor del potencial de aquella intersección alrededor del valor de 0.69 V vs Na⁺/Na⁰, lo cual resulta benéfico debido a que el proceso de almacenamiento al llevarse a potenciales mayores, se logra superar el problema de la formación de dendritas de

Na, que frecuentemente puede causar el cortocircuito de la celda, a consecuencia de esto, implica problemas de seguridad.

Con respecto a la capacidad de almacenamiento, La forma prístinas de TiO₂ a las distintas velocidades suministró una capacidad específica de 39.6, 22.6, 20.3, 16.8, 8.6 y 5.8 mA h g⁻¹. La disminución de la capacidad se debe a que su cinética lenta, el material tiene una menor respuesta al momento de incrementar la velocidad. En el caso de NaNbO₃, suministró capacidades específicas de 103.4, 83.5, 66.3, 49.8, 38.6 y 32.4 mAhg⁻¹, lo cual demuestra su cinética rápida debido a su mayor comportamiento pseudocapacitivo. En el caso de la composición 3Ti2Nb posee capacidades superiores que al TiO₂ (B) y similares al NaNbO₃ ya que posee una buena rate capability, es decir, que el material mantiene una mayor fracción de la capacidad de almacenamiento a distintas velocidades o densidades de corriente. Lo anterior puede ser debido a la sinergia que existe al sustituir Nb⁵⁺ por Ti⁴⁺, lo cual lo hace atractivo para material de ánodo. Además, durante la prueba de estabilidad, la composición 3Ti 2Nb inicialmente suministró 75.5 mAh g⁻¹ a 250 mA g⁻¹ y finalmente fue 78.4 mAhg⁻¹, mientras que TiO₂ y NaNbO₃ fue de 57.6 y 76.7 mAhg⁻¹, respectivamente, terminando en valores de 58.9 y 71.2 mAhg⁻¹. Esta mejora en la ciclabilidad se debe a los cambios morfológicos y estructurales en material, así como a la presencia de reacciones reversibles durante el ciclado, lo cual hace atractivo al material para el almacenamiento de iones Na⁺

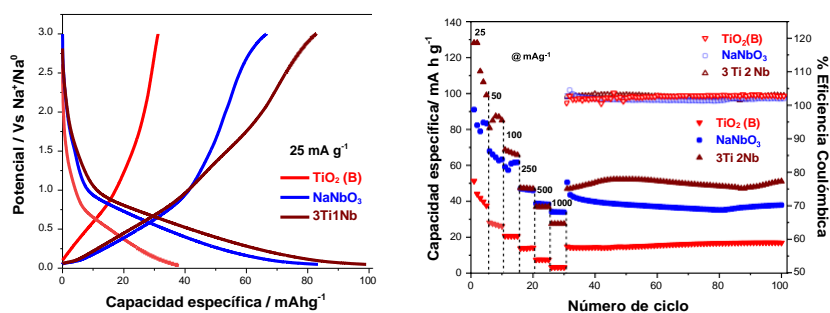


Figura 6. Diagrama de cargas y descargas y capacidad especifica a diferentes densidades de corriente

4. CONCLUSIONES

Se lograron sintetizar una serie de materiales, que consistieron en mezclas de $\text{TiO}_2(\text{B})$ y NaNbO_3 por medio de la síntesis hidrotérmica. Por otro lado, se identificaron por medio de las técnicas de análisis estructural: DRX, IR, Raman y XPS el efecto que existe al introducir Ti^{4+} dentro de la estructura del NaNbO_3 , lo cual también impactó en la morfología de las mezclas, dando lugar a morfologías tales como aglomerados, láminas entrecruzadas y prismas colapsados.

Por medio de la voltamperometría cíclica, se identificó que el mejor material con una buena respuesta electroquímica fue $3\text{Ti}_2\text{Nb}$. A pesar de tener un proceso predominantemente difusivo como el $\text{TiO}_2(\text{B})$, este material demuestra ser un material de ánodo versátil ya que posee cualidades similares al NaNbO_3 , tales como una excelente capacidad de tasa, alta ciclabilidad, capacidad específica, una baja resistencia.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) Y SIP-IPN (20221620), por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] H. Kang *et al.*, “Update on anode materials for Na-ion batteries,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 3, no. 35, pp. 17899–17913, 2015.
- [2] Z. Lv, W. Meng, Y. Yang, Y. Zhang, M. Ye, and C. C. Li, “Nb-based compounds for rapid lithium-ion storage and diffusion,” *J. Power Sources*, vol. 496, no. March, p. 229840, 2021.
- [3] J. Chen *et al.*, “Prussian blue, its analogues and their derived materials for electrochemical energy storage and conversion,” *Energy Storage Mater.*, vol. 25, no. June, pp. 585–612, 2020.

MODULACIÓN DE LA INTERACCIÓN EN COMPUESTOS rGO-POLIIMIDAS MEDIANTE LA FUNCIONALIZACIÓN DE LÁMINAS DE GRAFENO REDUCIDO CON GRUPOS AMINO

K M Chacón Tarazona¹, P Acevedo Peña^{2*}, J A I Díaz Góngora¹, E F Reguera Ruiz¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA – Legaria.

²CONACYT – Instituto Politecnico Nacional, CICATA – Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX 11500, Mexico.

E-mail: melissachacontarazona@gmail.com

RESUMEN

En el presente trabajo se explora una novedosa ruta para reforzar la interacción de las poliimididas (PIMs) y el óxido de grafeno reducido (rGO) mediante la funcionalización de las estructuras de carbono con grupos R-NH₂, aprovechando la química de las sales de diazonio. De esta manera se espera diseñar nuevos y mejores ánodos para baterías acuosas de iones alcalinos como Li⁺ o Na⁺. Se prepararon compuestos de poliimida/rGO funcionalizado con diaminas (PIM/rGO(DA)) mediante la polimerización in situ de Pyromellitic dianhydride (PD) y de Ethylenediamine (EDA) sobre rGO(EDA), p-Phenylendiamineetilendiamina (PDA) sobre rGO(PDA), Melamine (MA) sobre rGO(MA) y 1,5-Diaminonaphthalene (DAN) sobre rGO(DAN) respectivamente, teniendo una proporción de masa (PIM/rGO(DA)) de 90:10.

Palabras Clave: poliimididas, oxido de grafeno reducido, rGO funcionalizado.

1. INTRODUCCIÓN

A lo largo de los años, las baterías han pasado de ser sistemas primarios a baterías recargables, utilizando diferentes químicas que funcionan electroquímicamente a través de distintos mecanismos. Hasta la fecha, se ha encontrado un número limitado de reacciones redox adecuadas para las baterías. En todos los casos, el requisito de que los electrodos funcionen mediante reacciones redox masivas implica una durabilidad y una vida útil limitadas, ya que la actividad redox masiva va necesariamente acompañada de cambios estructurales inevitables. De hecho, la duración limitada del ciclo es uno de los principales inconvenientes de todas las baterías recargables. Existe una creciente demanda de dispositivos de almacenamiento de energía sostenibles que dependan únicamente de elementos abundantes, con bajo costo, respetuosos con el medio ambiente y fáciles de eliminar. [1]

Los compuestos orgánicos han ganado recientemente una gran atención como materiales para la próxima generación de dispositivos de almacenamiento de energía sostenible. Las poliimidias aromáticas representan uno de los tipos de materiales orgánicos más populares para los electrodos de las baterías. Se producen de forma sencilla y fácilmente escalable a partir de aminas y anhídridos aromáticos. Sin embargo, al igual que otros materiales orgánicos, la poliimida es un mal conductor eléctrico.[2] Por otro lado, el óxido de grafeno reducido, un agente fácilmente procesable y excelente conductor eléctrico, ofrece sitios activos para la nucleación o polimerización. Es por ello que existen diversos ejemplos en la literatura especializada, de electrodos compuesto por grafeno y poliimida como electrodos en baterías de litio con capacidades de carga/descarga superiores a las de un electrodo de poliimida.[3]

En este trabajo se propone una novedosa ruta para reforzar la interacción de las poliimidias y el óxido de grafeno reducido mediante la funcionalización de las estructuras de carbono con grupos $R-NH_2$, empleando sales de diazonio. Se espera que el crecimiento directo del polímero sobre el grafeno reducido, promovido por los grupos $R-NH_2$, mejore la interacción de estos materiales con el objetivo de la obtención de un compuesto con un comportamiento electroquímico mejorado.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de los materiales

2.1.1. Síntesis y reducción del GO

La síntesis del óxido de grafeno se realizó mediante el método de Hummers modificado. La reducción del GO se llevó a cabo por microondas. Se transfirieron 100 mg de polvo de GO a un vial de vidrio dentro de la cavidad del microondas con una rampa de temperatura de 180 °C/ 5 min a condiciones ambientales (700 W durante 1 min) en donde se mantuvo la temperatura a 180 °C durante 5 minutos y luego se dejó enfriar. Finalmente, se recolecto el óxido de grafeno reducido (rGO). Ver Figura 1.

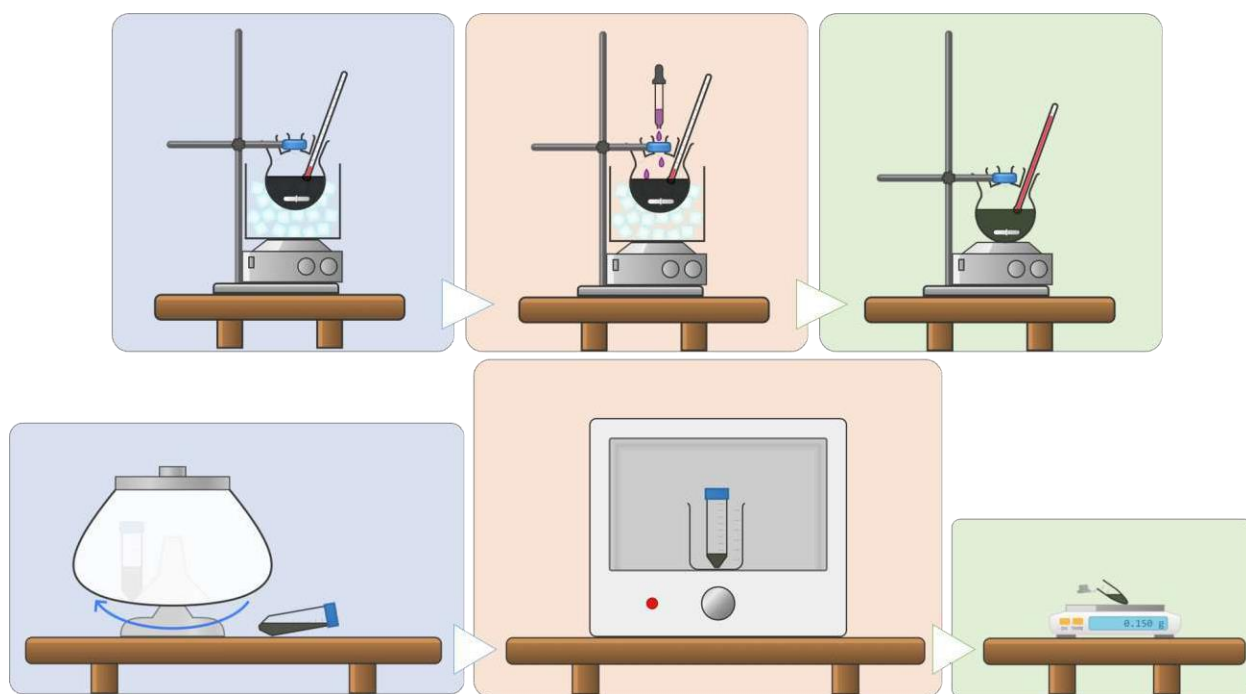


Figura 1. Síntesis y reducción del GO.

2.1.2. Funcionalización del rGO con diaminas

Aprovechando la química de las sales de diazonio se modificó la estructura del rGO con diferentes diaminas, empleando NaNO_2 con burbujeo de N_2 , a temperatura ambiente. Luego a la mezcla se agregó la solución de rGO dispersada y EDA; posteriormente se mantuvo la reacción por 16 horas. El procedimiento anterior se realizó para las demás diaminas, reemplazando la EDA por p-Phenylenediamine (PDA), Melamine (MA) y 1,5-Diaminonaphthalene (DAN) respectivamente. Ver Figura 2.

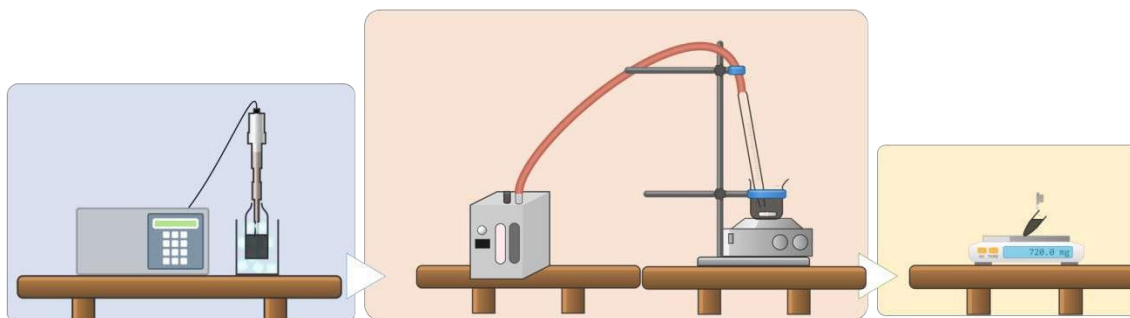


Figura 2. Funcionalización del rGO.

2.1.3. Síntesis de las PIMs sobre la funcionalización de los rGOs

Los materiales compuestos de PIM se prepararon en una proporción de adición estequiométrica. Se suspendieron 225 mg de pyromellitic dianhidride (PD) en 10 mL de MP y 225 mg de EDA suspendidos en 15 mL de MP. La mezcla reaccionó a reflujo a 185 ± 5 °C durante 6 h. Tras ser lavada con MP y etanol durante 3 veces sucesivamente, el producto se secó a 60 °C durante 12 h. El mismo procedimiento se realizó reemplazando las diaminas para dar como resultado los materiales PIM(EDA), PIM(PDA), PIM(MA) Y PIM(DAN) respectivamente. Ver Figura 3.

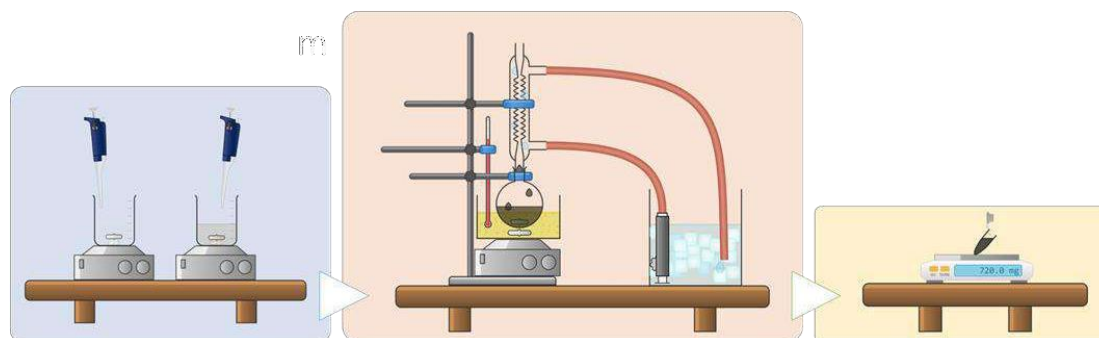


Figura 3. Síntesis de las PIMs.

2.2. Caracterización de los materiales

Las estructuras de los materiales de rGO funcionalizado con diaminas se estudiaron mediante análisis de espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), Raman, espectroscopia de infrarrojos por transformación de Fourier (FTIR) y espectroscopia multifuncional de fotoelectrones de rayos X (XPS). La respuesta electroquímica se evaluó mediante curvas de CV en una solución acuosa de LiNO_3 .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Funcionalización del rGO con diaminas

En la Figura 5 se presentan los datos de DRX de los rGOs. Después del proceso de funcionalización del rGO con las diferentes diaminas, el patrón de DRX mostró señales marcadas entre $2\theta = 10-15^\circ$ me indican que funcionó correctamente la funcionalización, las aminas aromáticas se están acumulando en medio de las láminas de grafeno y es debido a esto, que la señal tiende a ensancharse.[4]

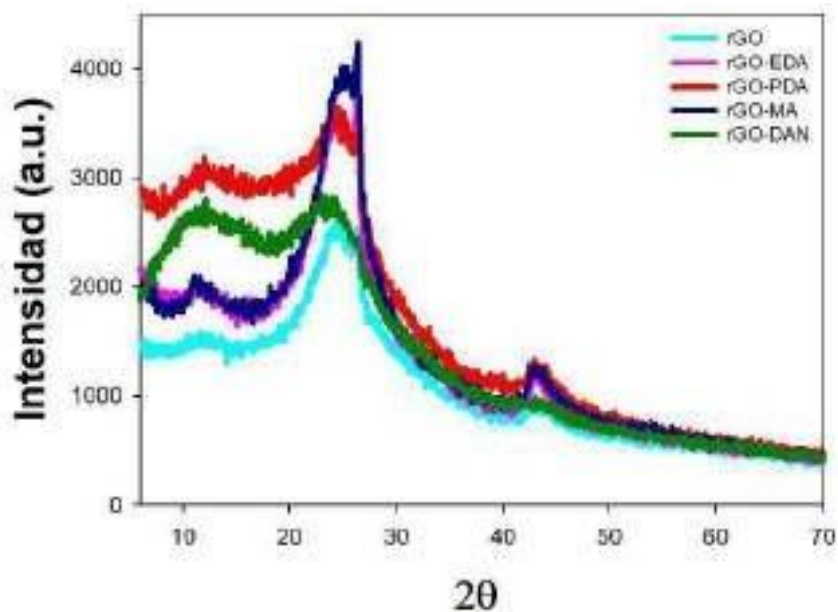


Figura 5. Patrones de DRX de los rGOs.

La Fig. 6 muestra los espectros Raman registrados para el rGO, el rGO-EDA, rGO-PDA, rGO-MA y rGO-DAN. Se puede observar que el rGO mostró señales características en 1388 y 1596 cm^{-1} en línea con las vibraciones de estiramiento C-N y de flexión N-H, respectivamente. Por

el contrario, en el caso de los rGOs con su diamina correspondiente, se puede notar que las intensidades de los picos del tramo C-N y de la vibración de flexión N-H son mucho más fuertes y se observa un desplazamiento en el rGO-DAN, lo que indica que los modos vibracionales de las moléculas de DAN están influenciados por la interacción entre las moléculas de DAN y el rGO. Esto podría deberse a reacciones químicas y/o a la adsorción. La relación I_D/I_G es inversamente proporcional al tamaño del grado de orden para los materiales rGO. Esta relación es de rGO: 0,87, rGO-EDA:0,89, rGO-PDA: 0,91, rGO-MA: 0,94 y rGO-DAN: 0,92, en donde se evidencia un aumento en todos los casos, lo que nos lleva a inferir que está ocurriendo un incremento en los grupos funcionales, y se está llevando a cabo la funcionalización del rGO con las diaminas.[5], [6]

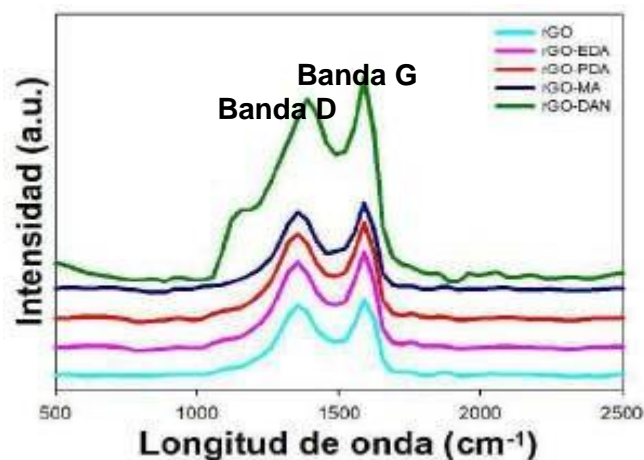


Figura 6. Espectro raman de los rGOs.

En la figura 7 podemos notar la distribución del N, O y C que se estimó mediante la caracterización por XPS de cada uno de los materiales, en donde se evidencia que el rGO-DAN tiene el mayor porcentaje de N comparado con los demás compuestos, además de que nos confirma que el rGO fue modificado por las diferentes diaminas, confirmando lo visto por el espectro raman. Las estructuras químicas del rGO y los rGOs-aminas se caracterizaron mediante ATR-FTIR. Como se muestra en la Fig. 8, los picos característicos del GO que aparecen en 1715 y 1230 cm^{-1} corresponden a los grupos carbonilo ($\text{C}=\text{O}$) y epóxido ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$) en la superficie del GO, respectivamente. El pico amplio en torno a 3400 cm^{-1} se asigna al estiramiento del hidroxilo ($\text{O}-\text{H}$) y al agua fisisorbida.[7] También se observó que el pico del epóxido se pronuncia más en el caso del rGO-PDA y rGO-DAN después de la reacción química, lo que posiblemente evidencia un cambio de los entornos vecinos cuando los grupos amino se introdujeron en la estructura del grafeno.

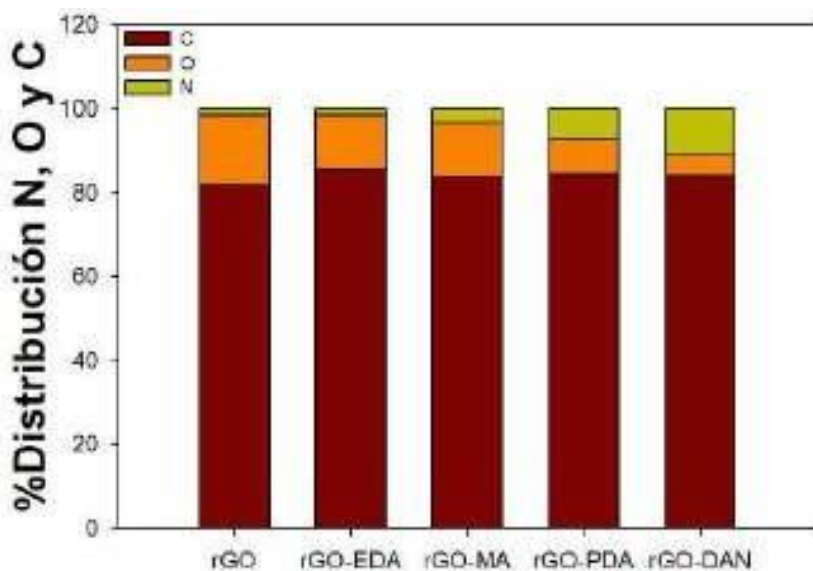


Figura 7. % Distribución de N, O y C de los rGOs.

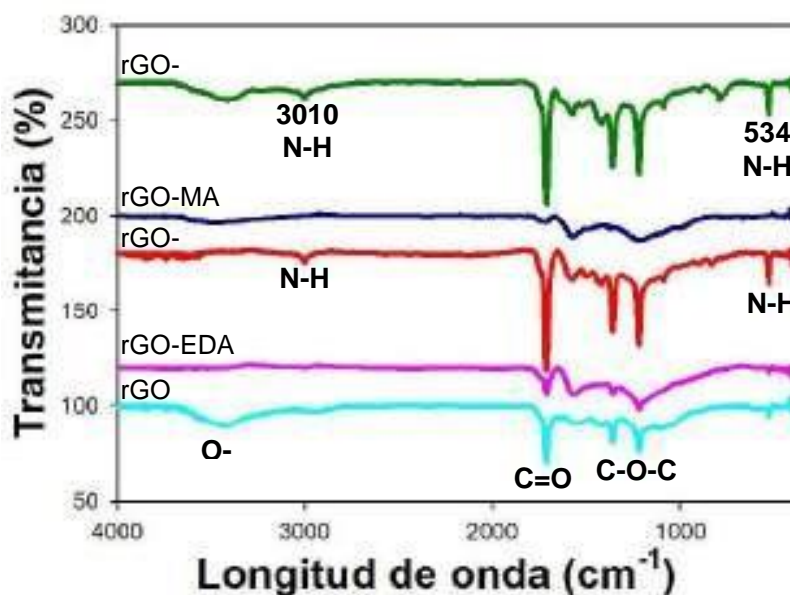


Figura 8. ATR de los rGOs.

En la figura 9. Se observan 5 curvas voltamétricas cíclicas (CV) a 10 mV/s de los materiales rGO, rGO-EDA, rGO-PDA, rGO-MA y rGO-DNA respectivamente. Luego de la funcionalización del rGO con las diferentes diaminas, se aprecia una modificación comparada con la curva del rGO sin funcionalizar, además de picos redox relacionados con la incorporación de la diamina correspondiente. Particularmente notorios en los materiales con mayor incorporación de grupos amino, como los son el rGO-PDA y rGO-DAN.

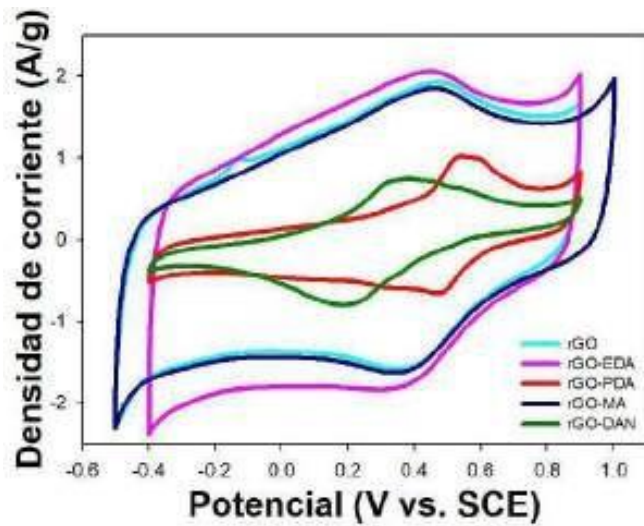


Figura 9. Voltamperometría cíclica para los rGOs. $v = 10 \text{ mV s}^{-1}$.

3.2. Síntesis de las PIM

Los espectros ATR (Figura 10) muestran la formación del grupo funcional imida, característico de las poliimidas piromelíticas. Las bandas de absorción en 1715 (estiramiento asimétrico C=O) para las PIM(PDA) y la PIM(DAN) y en 1640 (estiramiento simétrico C=O) para las PIM(EDA) y la PIM(MA) que corresponden al grupo carbonilo respectivamente. La banda alrededor de los 1350 presente en las PIM(PDA), PIM(MA) Y PIM(DAN) corresponde al enlace C-N característico del grupo imida. [8], [9]

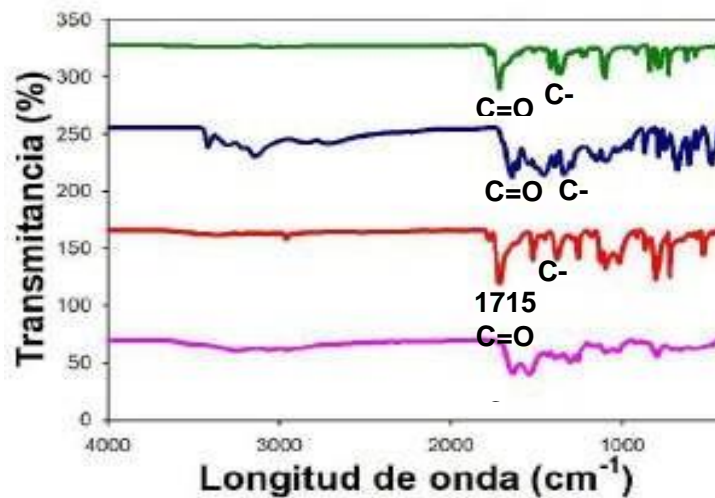


Figura 10. ATR de las PIMs.

La estructura aromática y la sustitución en la fracción de imida afectan a los potenciales redox, en la parte aromática de las mismas se pueden modular los pares redox. Es por eso que se evidencia en los voltamperogramas cíclicos de las PIMs (Figura 11) que las PIM(PDA) y PIM(DAN) cuentan con procesos redox a -1,25/2,75 y -1,25/3,0 V, pero no cuentan con potenciales redox para las PIM(EDA) y PIM(MA); además las PIMs sintetizadas con PDA y DAN, cuentan con una ventana de densidad de corriente que va desde -3,5 a 2,8 y -3,7 a 3 A/g respectivamente, lo cual me confirma lo reportado en la literatura. Las poliimidas cuentan con una densidad de potencia muy superior a la de los materiales recargables convencionales limitados por procesos de difusión [10] y es por ello que son materiales aptos para ánodos de baterías.

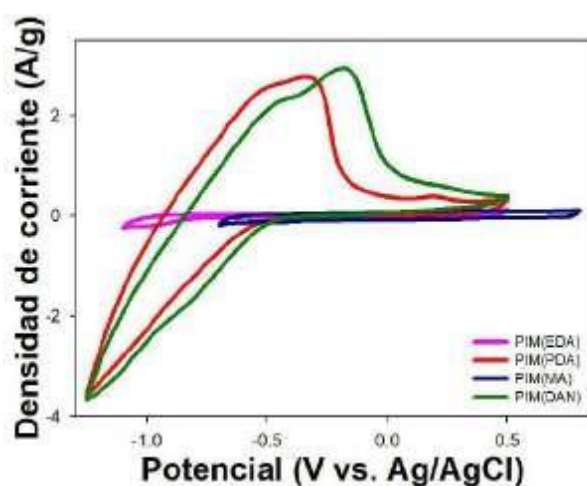


Figura 11. CVs ($v = 25 \text{ mVs}^{-1}$) de las PIMs medidos en una solución de LiNO_3 .

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se logró la funcionalización de óxido de grafeno reducido con grupos RNH_2 mediante sales de diazonio. La incorporación de las diaminas se verificó mediante FTIR, Raman y XPS. Particularmente, las diaminas con anillos aromáticos permitieron una mayor funcionalización del rGO.

La formación de las poliimidas mediante partir de cuatro diaminas diferentes Ethylenediamine (EDA), p-Phenylendiamineetilendiamina (PDA), Melamine (MA) y 1,5- Diaminonaphthalene (DAN), y Pyromellitic dianhydride (PD) se confirmó mediante FTIR. Adicionalmente, las diaminas formadas empleando PIM(PDA) y PIM(DAN) mostraron una respuesta electroquímica deseable para su empleo como electrodo negativo en baterías acuosas de Li^+ .

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] R. Zeng *et al.*, “Graphene-Supported Naphthalene-Based Polyimide Composite as a High-Performance Sodium Storage Cathode,” *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, doi: 10.1021/acsaami.1c24012.
- [2] Z. Guo, L. Chen, Y. Wang, C. Wang, and Y. Xia, “Aqueous lithium-ion batteries using polyimide-activated carbon composites anode and spinel LiMn₂O₄ cathode,” *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*, vol. 5, no. 2, pp. 1503–1508, Feb. 2017, doi: 10.1021/acssuschemeng.6b02127.
- [3] R. R. Kapaev, A. G. Scherbakov, A. F. Shestakov, K. J. Stevenson, and P. A. Troshin, “m-Phenylenediamine as a Building Block for Polyimide Battery Cathode Materials,” *ACS Applied Energy Materials*, vol. 4, no. 5, pp. 4465–4472, 2021, doi: 10.1021/acsaem.1c00092.
- [4] Y. Xu *et al.*, “Redox-active p-phenylenediamine functionalized reduced graphene oxide film through covalently grafting for ultrahigh areal capacitance Zn-ion hybrid supercapacitor,” *Journal of Power Sources*, vol. 488, Mar. 2021, doi: 10.1016/j.jpowsour.2020.229426.
- [5] P. Du, Y. Dong, H. Kang, Q. Wang, and J. Niu, “Synthesis of holey graphene networks functionalized with p-phenylene diamine monomers for superior performance flexible solid-state supercapacitors,” *Electrochimica Acta*, vol. 320, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.electacta.2019.134610.
- [6] H. Liu, G. Zhang, Y. Zhou, M. Gao, and F. Yang, “One-step potentiodynamic synthesis of poly(1,5-diaminoanthraquinone)/ reduced graphene oxide nanohybrid with improved electrocatalytic activity,” *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 1, no. 44, pp. 13902–13913, 2013, doi: 10.1039/c3ta13600k.
- [7] B. Song *et al.*, “Systematic study on structural and electronic properties of diamine/triamine functionalized graphene networks for supercapacitor application,” *Nano Energy*, vol. 31, pp. 183–193, Jan. 2017, doi: 10.1016/j.nanoen.2016.10.057.
- [8] L. Chen *et al.*, “Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and prussian blue cathode,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 5, pp. 1115–1121, May 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00040.
- [9] A. C=c, “” / Stretching Vibrations.”
- [10] L. Chen *et al.*, “Aqueous Mg-ion battery based on polyimide anode and prussian blue cathode,” *ACS Energy Letters*, vol. 2, no. 5, pp. 1115–1121, May 2017, doi: 10.1021/acseenergylett.7b00040.

SENSIBILIZACIÓN DE TiO_2 CON PENTACIANO-L-FERRATO DE COBALTO $\text{Co}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$ (L = HETEROCICLOS QUE CONTIENEN N) PARA EL DESARROLLO DE UN FOTOCAPACITOR

P. A. Ojeda Girata¹, P. Acevedo Peña^{2*}, J. A. I. Díaz Góngora¹, E. Reguera¹

¹ Instituto Politecnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversion y Almacenamiento de Energía, CICATA – Legaria.

² CONACYT – Instituto Politecnico Nacional, CICATA – Legaria, Calzada Legaria 694, Col. Irrigación, CDMX 11500, Mexico.

E-mail: paulaojedagirata@gmail.com

RESUMEN

En busca de una alternativa para obtener energía del entorno que nos rodea y aprovechando lo que la naturaleza nos ofrece, en el presente trabajo se explora la posibilidad de almacenar energía a partir de la luz del día, lo cual se llevará a cabo mediante la sensibilización de dióxido de titanio (TiO_2) con pentaciano-L-ferrato de cobalto, que permitirá recolectar fotones de luz visible. Este trabajo pretende explorar rutas que conduzcan a la obtención de un fotocapacitor en el que los pentacianos-L-ferratos que permitan los procesos de carga sin necesidad de una fuente externa. El proceso se lleva a cabo cuando se ilumina el polímero de coordinación, este transfiere un electrón del hierro a la molécula orgánica, y luego al TiO_2 , para inducir una reacción electroquímica que cargue un dispositivo de almacenamiento de energía. Como primer intento, se desarrolló una síntesis capa a capa de películas 1D de TiO_2 , que implicó el anclaje del heterociclo en el TiO_2 , la coordinación de los iones pentaciano-ferrato con el N del heterociclo y finalmente la incorporación de iones Co^{2+} .

Palabras Clave: fotocapacitor, sensibilización de TiO_2 , compuestos de coordinación, almacenamiento de energía.

1. INTRODUCCIÓN

La rápida respuesta ante los cambios de irradiación solar, incluso en días despejados y queriendo tener una mayor capacidad de almacenamiento de energía, surge la idea de adoptar un mecanismo de hibridación que comprenda la ideología de un capacitor electroquímico y una celda solar produciendo así un fotocapacitor. Para esto, se debe contar con un semiconductor capaz de coleccionar fotones del espectro visible e inducir reacciones redox [1]. El TiO_2 es uno de los semiconductores más empleados debido a su fácil procesamiento y bajo costo, sin embargo, este material tiene un ancho de banda tal que solo absorbe fotones en el espectro ultravioleta. No obstante, la sensibilización del TiO_2 con un colorante se ha empleado como una estrategia para permitir el aprovechamiento de la radiación visible del espectro solar y aumentar así su capacidad de aprovechar energía [1].

La mayoría de los sensibilizadores empleados son de alto costo, debido a que utiliza el Ru como centro metálico. Lograr la sensibilización del TiO_2 con un compuesto basado en un metal de transición más abundante abatiría los costos, haciendo la tecnología más accesible. Estudios recientes revelan que la técnica óptima en la sensibilización del TiO_2 el pentaciano de ferrato $\text{Fe}(\text{CN})_5$ permite la fácil transferencia de electrones entre el grupo de átomos que conforman el heterociclo responsable del color y los electrones presentes en el catalizador [2]. La sensibilización de TiO_2 con pentaciano-L-ferrato de cobalto ha demostrado poseer estabilidad bajo iluminación debido a la transferencia de electrones relativamente rápida entre los componentes y, a la rigidez de la estructura [1]. Aunque este proceso se ha empleado para catalizar la reacción de oxidación del agua, el fácil acceso a los centros redox en los pentaciano-L-ferrato podría aplicarse para inducir reacciones electroquímicas para aplicaciones en almacenamiento de energía, como se ilustra en la Figura 1 [2]. Por tanto, este trabajo se desarrolla en la base de la obtención de un fotocapacitor capaz de cargarse de energía mediante la luz del día, sensibilizando el TiO_2 con el pentaciano-L-ferrato de cobalto coordinado con un heterociclo.

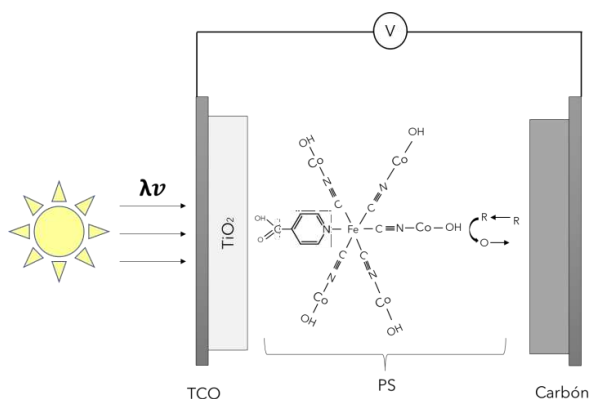


Figura 1. Diagrama esquemático de la sensibilización de TiO_2 con pentaciano-L-ferrato de cobalto $\text{Co}_3[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{L}]$.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización de los materiales

2.1.1. Formación del colorante

La síntesis se llevó a cabo con el heterociclo en solución con el fin de observar la capacidad de la molécula orgánica de absorber energía en coordinación con el ion pentacianoferrato. Para esto, se realizaron los experimentos con derivados de la piridina ($\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$), en cada solución se realizó la coordinación con el pentaciano-L-ferrato con piridina (Py), aminopiridina (NPy) y carboxilpiridina (CPy), nombrados así para fines prácticos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las pruebas preliminares, donde se realizaron las primeras rutas de sensibilización del TiO_2 , se analizan las soluciones de la coordinación del pentaciano-L-ferrato con el heterociclo correspondiente a cada uno de los derivados de la piridina (Py = Piridina, NPy = aminopiridina, CPy = carboxilpiridina). En la Figura 3(a), se observa el modo vibracional del grupo ciano, estos presentan una banda aguda en la región de los $2250\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$ [3] y al hacer las comparaciones de puede analizar que el pentacianoferrato antes de coordinarlo con el heterociclo se encuentra en el valor de longitud de onda de 2038 cm^{-1} , lo que concuerda con lo reportado en la literatura y después de coordinarlo con NPy y CPy denota un estiramiento hacia valores de 2041 cm^{-1} . Esto no ocurre con Py que se mantiene en 2038 cm^{-1} . Por lo que permite argumentar la reducción del Fe^{+3} con los heterociclos NPy y CPy, de igual forma en las variaciones de color de las soluciones se aprecia la coordinación del pentaciano-L-ferrato ($\text{L}=\text{NPy}$, CPy).

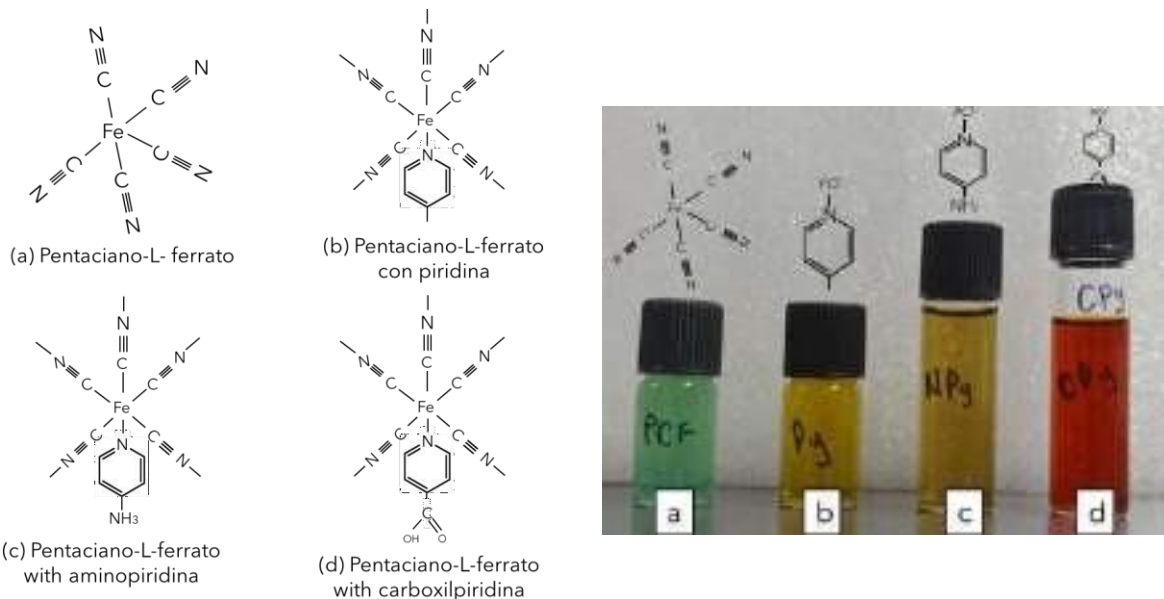


Figura 2. Imagen ilustrativa de la coordinación del pentaciano-L-ferrato de cobalto con la molécula orgánica.

El espectro UVvis de las soluciones de pentaciano-L-ferrato (L=NPy, CPy), Figura 3(c), confirma que la transición de colores observados se debe a una mejor absorción de luz, esto reflejado en una longitud de onda más larga [4], como es el caso de CPy, el cual, su color naranja, siendo el color más intenso en comparación de Py y NPy, indica que el CPy absorbe mayor rango del espectro visible, ubicándose en 564 nm a comparación de NPy en 448 nm y Py en 461 nm. Cabe mencionar que el aumento de la transferencia de carga de Fe al CN se debe a la unión de los iones metálicos al ciano, lo mismo ocurre en la unión de los iones metálicos a la molécula orgánica, aumento de transferencia de carga de Fe al heterociclo L=Py, NPy, CPy.

En la Figura 3(d), se encuentra representado el potencial de óxido reducción en el complejo (pentaciano-L-ferrato con la molécula orgánica). El complejo coordinado NPy presenta un potencial de su HOMO menor en comparación a los demás compuestos de coordinación, indicando que esta molécula tiende a donar carga al centro metálico, mientras que el complejo con CPy tiene la capacidad de sustraer carga, lo cual también es posible de observar debido a la ubicación del HOMO (orbital molecular más alto ocupado). En este proceso de oxidación del hierro $[Fe[(CN)_5L]^{3-} \rightleftharpoons Fe[(CN)_5L]^{2-} + e^-]$ se espera que bajo iluminación se active la transición energética del hierro al ligante orgánico (molécula orgánica) a mayores longitudes de onda, como se mostró en el espectro de absorción, representado un mayor aprovechamiento de la región visible del espectro solar

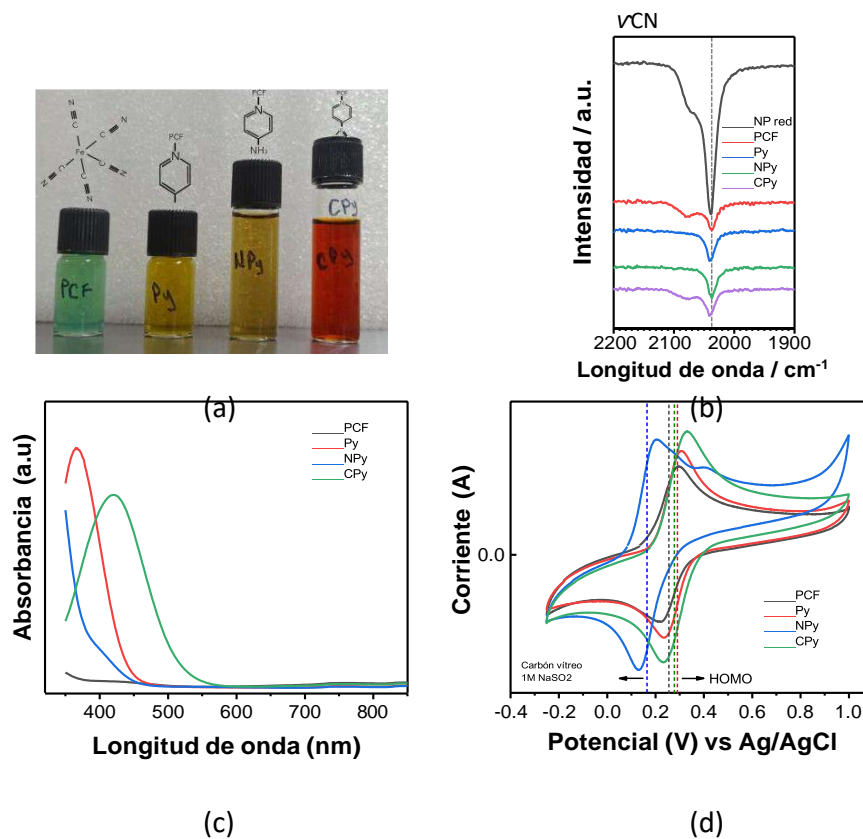


Figura 3. Caracterización del colorante. (a) Imagen ilustrativa de soluciones del colorante (b) Espectro FTIR (c) Espectro UVvis (d) Voltamperograma cíclico. Cada uno correspondiente a la coordinación del pentaciano-L-ferrato en solución (L= Py, NPy, CPy).

Debido a la posibilidad de absorber fotones de menor longitud de onda con el Pentaciano-CPy-ferrato, se optó por emplear este complejo para la sensibilización de películas de TiO₂, como se detalla a continuación. Así mismo, se incorporó cobalto para fijar el compuesto a la superficie del TiO₂ y proveer un nuevo centro metálico que mejore el almacenamiento de energía. La síntesis se realizó mediante la técnica de sol-gel, que es una dispersión coloidal en un medio acuoso [5], que junto a un tratamiento hidrotérmico permite crecer la capa de TiO₂. La funcionalización con el pentaciano-L-ferrato (L=CPy), Figura 5, se realizó por técnica de inmersión, donde las películas de TiO₂ obtenidas por síntesis hidrotérmica, se sumergen en solución con pentaciano-CPy-ferrato. Posteriormente, Figura 6, por la misma técnica de inmersión, se sumergieron las películas de TiO₂ funcionalizado con pentaciano-CPy-ferrato en solución de cobalto, este procedimiento se repitió 3 veces para asegurar una capa uniforme de TiO₂ sensibilizado con pentaciano-L-ferrato de cobalto (L=CPy).



Figura 4. Película de TiO₂



Figura 5. Película de TiO₂ con pentaciano-L-ferrato (L=CPy)



Figura 6. Película de TiO₂ con pentaciano-L-ferrato de cobalto (L=CPy)

En cada transición de la sensibilización del TiO₂ se observa un cambio de color, en la Figura 4 se aprecia el color blanco opaco de la película 1D de TiO₂ mientras que, en la coordinación con pentaciano-CPy-ferrato, Figura 5, se torna a un color azul, y en la coordinación con pentaciano-CPy-ferrato de cobalto se observa la evolución del color a un azul más intenso. Este cambio de colores indica que se está teniendo una respuesta reflejada por la absorción de fotones.

Se realizó la caracterización por Microscopía electrónica de barrido (SEM) a las películas, esta caracterización permite visualizar la morfología a grandes rasgos del TiO₂, Figura 7(a), mostrando varillas perpendiculares al sustrato FTO expresando un recubrimiento casi homogéneo. Mientras que en la Figura 7(b), donde se muestra la sensibilización de TiO₂ con pentaciano-CPy-ferrato, se presentan unas aglomeraciones que podrían corresponder a residuos de material no reaccionado con el TiO₂, de igual forma se permite apreciar la morfología de las varillas del TiO₂ en la superficie. Por el contrario, en la Figura 7(c) se visualiza un cambio en la estructura donde parece que se registra material debido a la funcionalización con pentaciano-CPy-ferrato de cobalto, aparentemente este material crece entre las varillas del TiO₂ formando una capa más compacta.

Dadas las condiciones de sensibilización de las películas 1D de TiO₂ con el pentaciano-CPy-ferrato de cobalto, se analiza el espectro FTIR de cada una de las etapas de funcionalización, Figura 8 En la primera etapa, el espectro FTIR se identifica las bandas de TiO₂ presente en la película entre 504–413 cm⁻¹ relacionadas con las vibraciones en los enlaces TiO₂[3]. En la segunda etapa de funcionalización, el espectro FTIR se observa las bandas del TiO₂ identificadas anteriormente y las bandas del ciano, donde el modo vibracional se encuentra en 2076 cm⁻¹, en la tercera etapa de funcionalización donde se añade el cobalto se identifica un pequeño estiramiento de la banda del ciano, el modo vibracional se encuentra en 2080 cm⁻¹, lo cual está dentro del rango reportado en la literatura, donde los complejos de metal-ciano muestran una banda aguda en la región de 2250-2000 cm⁻¹[3].

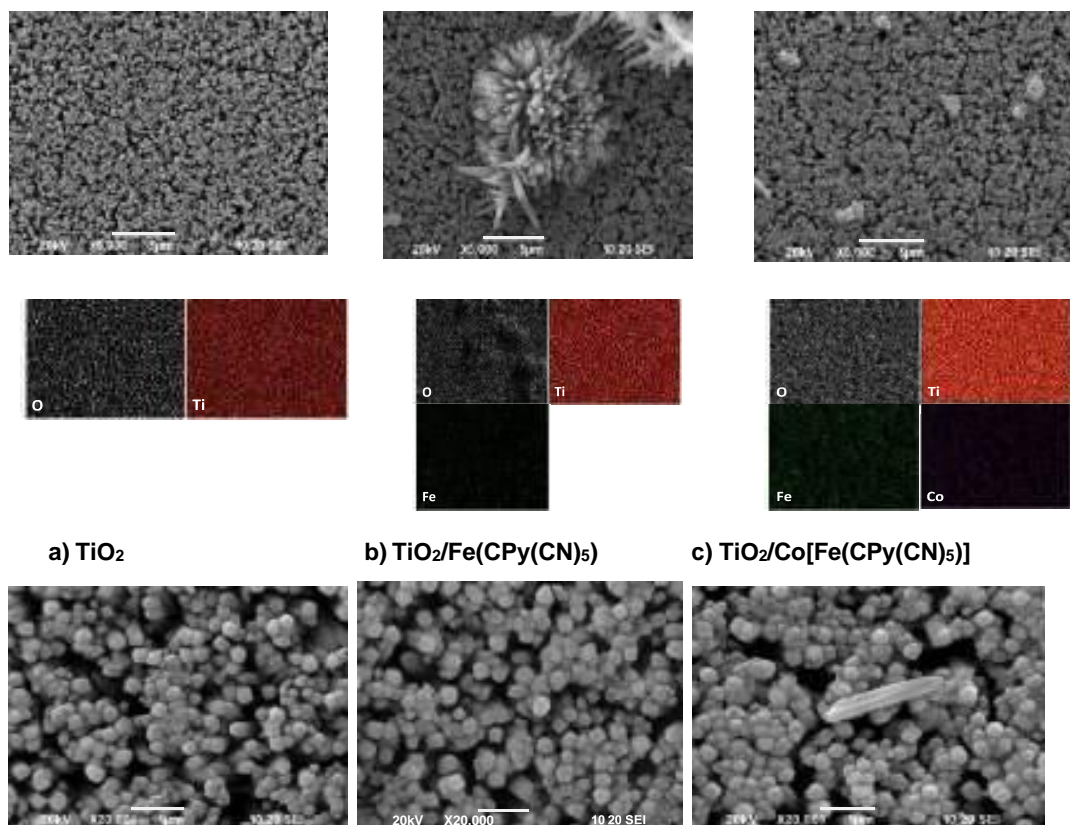


Figura 7. Caracterización de microscópica electrónica de barrido (SEM) de la película 1D

Independientemente de la estructura cristalina y la morfología, la respuesta electroquímica se caracteriza por una región de acumulación de carga reversible a potenciales negativos. Esta carga puede estar asociada al llenado/vaciado de estados electrónicos en la banda de conducción del TiO_2 acompañado con la inserción de iones Li^+ dentro del óxido [6]. En la Figura 9, se observa que esta respuesta es alterada por la funcionalización del TiO_2 con el ion pentaciano-CPy-ferrato y el sólido pentaciano-CPy-ferrato de cobalto, indicando la modificación de las propiedades semiconductoras del óxido, que desplazan el proceso de reducción/inserción de Li^+ , hacia valores mayores de potencial.

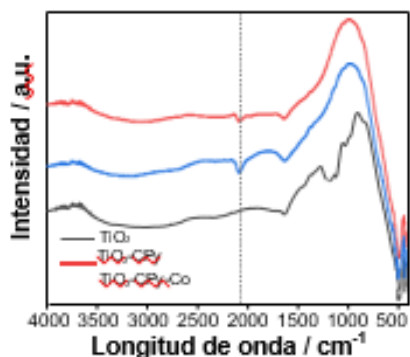


Figura 8. Caracterización de espectro FTIR películas 1D

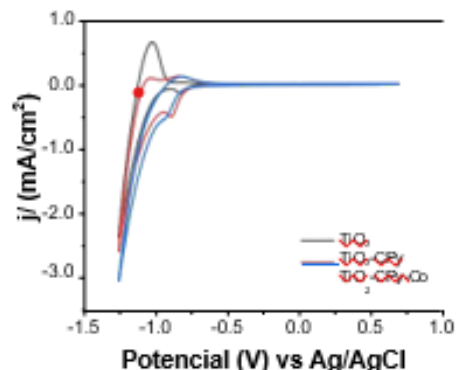


Figura 9. Caracterización electroquímica películas 1D

4. C

5. CONCLUSIONES

Se observó que la coordinación del pentaciano-L-ferrato con la molécula orgánica generó un cambio de color en solución, lo que representó en el análisis realizado mediante caracterización electroquímica que el complejo coordinado CPy tendría la capacidad de absorber mayor energía que el complejo coordinado NPy. Sin embargo, el compuesto que mostró mejores propiedades para sensibilizar al TiO₂, absorción de fotones con menor longitud de onda y el mayor potencial de HOMO, es el pentaciano-CPy-ferrato. Teniendo la ruta establecida del fotosensibilizador, compuesto por el TiO₂ con el pentaciano-L-ferrato coordinado con el heterociclo, se pretende lograr ensamblar un fotocapacitor capaz de cargarse energéticamente aprovechando la luz del día.

6. AGRADECIMIENTOS

Se expresa gran gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP- IPN (20221620) por el apoyo financiero para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones

7. REFERENCIAS

- [1] T. G. Ulusoy Ghobadi *et al.*, “A Noble-Metal-Free Heterogeneous Photosensitizer-Relay Catalyst Triad That Catalyzes Water Oxidation under Visible Light,” *Angewandte Chemie - International Edition*, vol. 57, no. 52, pp. 17173–17177, Dec. 2018, doi: 10.1002/anie.201811570.
- [2] T. G. U. Ghobadi *et al.*, “Building an Iron Chromophore Incorporating Prussian Blue Analogue for Photoelectrochemical Water Oxidation,” *Chemistry - A European Journal*, vol. 27, no. 35, pp. 8966–8976, Jun. 2021, doi: 10.1002/chem.202100654.
- [3] G. Socrates, *Infrared and Ramanm Characteristic Group Frequencies*. 2001.
- [4] J. S. Shinohara, D. Grasseschi, S. N. Almeida, and E. Toma Henrique, Exploring the metallochromic behavior of pentacyanidoferrates in visual, electronic and Raman spot tests. *Anais da Academia Brasileira de Ciencias*, vol. 91, no. 2, 2019, doi: 10.1590/0001-3765201920180315.
- [5] O. A. Jaramillo Quitero, “Dispositivos optoelectrónicos basados en arreglos de nanoestructuras 1D y perovskitas híbridas de plomo con metilamonio,” Tesis Doctoral, Instituto de energías renovables, 2016.
- [6] M. Jankulovska, T. Berger, S. S. Wong, R. Gómez, and T. Lana-Villarreal, “Trap states in TiO₂ films made of nanowires, nanotubes or nanoparticles: An electrochemical study,” *ChemPhysChem*, vol. 13, no. 12, pp. 3008–3017, Aug. 2012, doi: 10.1002/cphc.201200072.

USO DE PUNTOS CUÁNTICOS DE ÓXIDO DE GRAFENO REDUCIDO EN UNA CELDA SOLAR SENSIBILIZADA

P. I. Lopez Picazo¹, M. Sanchez Tizapa¹, M. M. Tostado Plascencia¹, M. A. Carreón
Álvarez¹, R. Castañeda Valderrama¹, M. Flores Martínez²

¹Carretera Guadalajara-Ameca, Ameca, Jalisco, México. CUValles, Universidad de Guadalajara.

².Blvd. Marcelino García Barragán 1421, C.P. 44430, Guadalajara, Jalisco, México. CUCEI,
Universidad de Guadalajara.

E-mail: picazo_0708@hotmail.com

RESUMEN

En esta investigación hemos sintetizado y caracterizado materiales para la fabricación de una celda solar sensibilizada utilizando la colorante protoporfirina IX. Se sintetizaron nanopartículas de dióxido de titanio, óxido de grafeno reducido (OGR), puntos cuánticos de óxido de grafeno (RGO-QD) y se usó protoporfirina IX como colorante. Las nanopartículas de dióxido de titanio utilizadas para el fotoelectrodo se sintetizaron mediante la técnica de Sol.Gel, los puntos cuánticos de óxido de grafeno se sintetizaron mediante la técnica de corte asistido por microondas y estos dos compuestos se mezclaron con protoporfirina IX para aumentar la absorción de luz. Para el contraelectrodo, usamos óxido de grafeno reducido que se obtuvo a través de dos pasos: 1) sintetizar óxido de grafeno a base de grafito usando la técnica Hummers modificado y 2) reducir el óxido de grafeno usando el método de sonicación. Los materiales se caracterizaron por espectroscopia UV-Visible y Raman. Hemos encontrado evidencia de interacciones moleculares entre los puntos cuánticos de óxido de grafeno reducido con dióxido de titanio y protoporfirina IX mostrada por algunos cambios en los números de onda de algunas bandas de espectroscopia ultravioleta. En la caracterización eléctrica se observó el comportamiento fotosensible, así como un incremento en la eficiencia de conversión, pasando de 0.09% para el TiO₂ a 6.13% para el TiO₂+compuesto (RGO-QD+PIX).

2365

Palabras Clave: Dióxido de titanio, protoporfirina, celda solar sensibilizada, puntos cuánticos

1. INTRODUCCIÓN

La energía solar es uno de los recursos energéticos más prometedores, considerando su abundancia y ventajas sobre los otros métodos de generación de energía eléctrica, porque es un recurso inagotable, amigable con el medio ambiente y además de que el dispositivo fotovoltaico es de fácil mantenimiento [1].

La obtención de energía eléctrica a partir de luz del sol se fundamenta en el principio de que los fotones incidentes en un semiconductor pueden crear un par electrón-hueco (excitón), generando una diferencia de potencial en su interfase [2].

La mayoría de las celdas solares comúnmente usadas están hechas de silicio (Si), o materiales dispuestos con arquitectura heterounión, en cambio, las celdas solares sensibilizadas por colorante (DSSC), son celdas orgánicas desarrolladas con el propósito de reducir los costos de este tipo de dispositivos [3].

Las celdas solares Graetzel son conocidas por varias ventajas, son baratas, flexibles y se están desarrollando debido a la necesidad de nuevas fuentes de energía alternativas a los derivados del petróleo. Las celdas Graetzel a grandes rasgos contienen en su diseño un fotoelectrodo de un semiconductor óxido metálico como el dióxido de titanio y un contraelectrodo metálico, entre estos electrodos se tiene un electrolito que funciona como transportador de carga entre ambos electrodos y el fotoelectrodo al ser estimulado por la luz se establece una corriente [4].

Comúnmente el material semiconductor que se utiliza en estos dispositivos es el dióxido de titanio debido a sus propiedades fotovoltaicas, que lo hacen un buen candidato como matriz del fotoelectrodo. Actualmente se han explorado nuevas combinaciones de nanomateriales, de acuerdo con los avances de investigación, el uso de materiales a base de carbono debido a sus características puede ayudar a mejorar la eficiencia de las celdas solares orgánicas.

La EIS (espectroscopia de impedancia electroquímica) es un método de estado estable que mide la respuesta de corriente a la aplicación de un voltaje de CA (corriente alterna) en función a la frecuencia. Estudia la cinética de los procesos electroquímicos y fotoelectroquímicos, incluidos la aclaración

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de materiales para la celda solar.

Para la obtención de dióxido de titanio se realizó por medio de la técnica de sol-gel, utilizando como precursor de titanio al isopropóxido de titanio $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_4$ (Sigma-Aldrich 97%). Se tomaron 8 mL de ácido clorhídrico (HCL, Merk 37.1%) y se aforaron a 100 mL con isopropanol concentrado (1 M de HCL), después se dejó en agitación a 350 RPM durante 5 min, mientras se agitaba, se añadieron gota a gota 8 mL de $\text{Ti}(\text{C}_3\text{H}_6\text{OH})_4$ y se puso en agitación durante media hora a 250 RM, posteriormente se agregaron 3 mL de hidróxido de amonio (NH_4OH , Sigma-Aldrich, 28%), se dejó e agitación por 24 horas a 100 RMP. Una vez terminada las 24 horas, se evaporó el solvente a una temperatura de 90°C durante 24 h. El sólido obtenido se horneó a 400°C en aire por una hora, en este procedimiento se obtuvo TiO_2 en forma de polvo.

2.2. Síntesis de óxido de grafeno

El procedimiento de obtención del óxido de grafeno (OG), se tomaron 2.0 g de grafito los cuales se disolvieron en 46 mL de ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado y 1 mL de ácido fosfórico (H_3PO_4), la mezcla se puso en un baño de agua a 4°C , después se le agregaron poco a poco 0.3 moles de permanganato de potasio (KMnO_4) y se dejó en agitación durante 72 horas. Al transcurrir ese lapso se le agregaron 92 mL de agua destilada y 100 mL de peróxido de hidrogeno (H_2O_2) con una concentración al 30 %.

2.3. Obtención del óxido de grafeno reducido

Para la reducción del óxido de grafeno se tomaron 2 g de OG que se sintetizó y se le adicionaron 6.9×10^{-3} moles de ácido ascórbico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$) y se disolvieron en 410 mL de agua destilada, posteriormente se puso en ultrasonido (Brason Ultrasonic Corporation 2510) por 2 horas, al terminar el tiempo, la muestra se lavó y se secó.

2.4. Síntesis de puntos cuánticos de óxido de grafeno reducido

Para la obtención de puntos cuántico de óxido de grafeno reducido, se tomaron 5 mg de óxido de grafeno reducido en una solución de 15 mL de etanol, la solución se sónico durante un tiempo de 2 horas. La solución se coloca en un reactor G30 del equipo de Monowave 400, este reactor se introduce dentro del microondas. Posteriormente se ajustan los parámetros (150°C durante 2 horas a una potencia de 20 W y presión de 8.1 bar) al terminar se deja enfriar a temperatura ambiente, se filtra la suspensión resultante.

2.4.1. Preparación de Electroodos

Para la elaboración de los electrodos se empleó la técnica de serigrafía, que consiste en hacer pasar una tinta o un polvo a través de una malla serigáfica y se deposita sobre un sustrato.

Para la elaboración del fotoelectrodo, se tomaron 0.5 g de TiO_2 y se le agregaron 5 gotas de Triton X-100 (Sigma-Aldrich) y 10-15 gotas de poly-etelenglicol (Sigma-Aldrich), se mezcló la pasta hasta formar una mezcla homogénea. La mezcla se colocó sobre el sustrato de óxido de estaño dopado con fluor (fluor tin oxide, FTO), posteriormente se horneó en una mufla a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por una hora para remover los surfactantes, obteniendo películas con espesor de 3-4 μ . Posteriormente al fotoelectrodo se le agregó un

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra los espectros Raman de grafito, óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido. Se aprecia la presencia de la banda G en 1580 cm^{-1} está relacionada con la dispersión de primer orden E_{2g} de los átomos de carbono con hibridación sp^2 [5]. La banda D a 1350 cm^{-1} está relacionada con la presencia de defectos [6]. Se aprecia un desplazamiento de la banda G de grafito (1578 cm^{-1}), OG (1594 cm^{-1}) y OGR (1593 cm^{-1}), este fenómeno está relacionado con la presencia de dobles enlaces aislados en OG y OGR [7]. La banda 2660 cm^{-1} corresponde a un sobretono de la banda D, se le conoce como banda 2D. Esta banda es característica del grafito pirolítico, a diferencia de la banda D, no está relacionada precisamente con defectos, sino que es una banda relativamente fuerte del grafito. Se calculó el parámetro conocido como “densidad de defectos”, ver en la Tabla 1, este valor es la relación de intensidades de la banda D y la banda G (I_D/I_G), este parámetro representa la proporción del carbono amorfo o desordenado (sp^3) con respecto al carbón grafitico (sp^2), este índice se calcula para estimar el daño que ha sufrido el material de carbono.

Tabla 1. Densidad de defectos de los materiales grafito. Óxido de grafeno y óxido de grafeno reducido.

Muestra	I_D/I_G
Grafito	0.94
Óxido de grafeno	1.29
Óxido de grafeno reducido	1.15

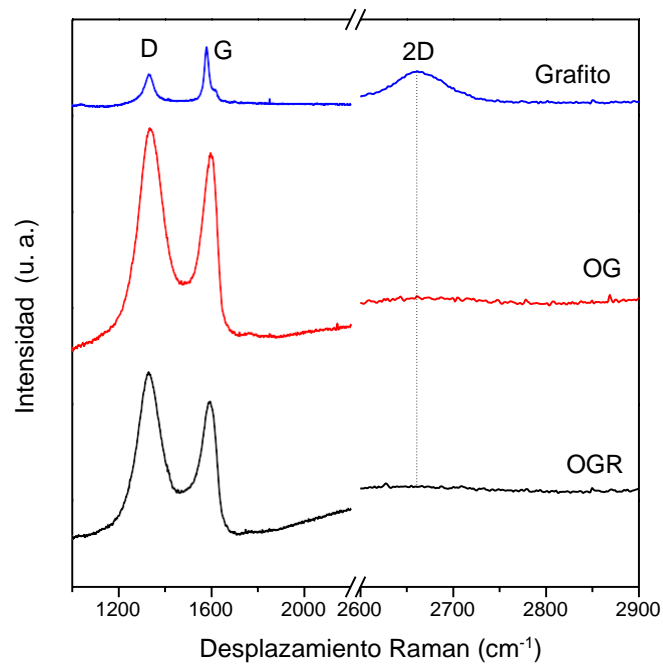


Figura 1. Espectroscopia Raman de materiales de carbono

En la Figura 2 se presenta el espectro Raman de los puntos cuánticos de óxido de grafeno reducido (RGO-QD) sintetizados por la técnica de corte asistido por microondas. El espectro de color azul corresponde al material sintetizado (RGO-QD+etanol), donde están presentes las bandas D y G (1345 y 1602 cm⁻¹) respectivamente, después de que la mayor parte del etanol se evaporó se reveló un espectro claro de un material carbonoso con sus bandas características G y D (espectro rojo), esto significa que un alto nivel de pureza fue alcanzado.

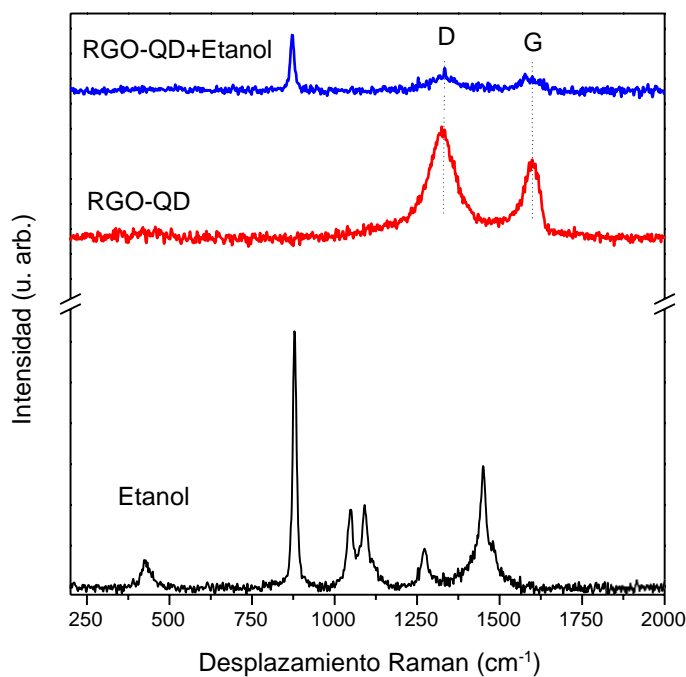


Figura 2. Espectroscopia de los RGO-QD sintetizados

En la figura 3 se muestran los espectros Raman de materiales depositados en FTO antes del uso como fotoelectrodos, podemos ver el espectro característico de la protoporfirina IX con la banda de porfirina en 1550 cm^{-1} . El espectro del dióxido de titanio se pueden observar cuatro modos activos ($148, 397, 525$ y 638 cm^{-1}), estos valores son cercanos a los presentados en la literatura para la fase anatasa [8,9]. La fase anatasa en tetragonal y tiene 15 modos ópticos, pero solo tres están activos (A_{1g}, B_{1g} y E_g). El espectro de $\text{TiO}_2 + \text{PIX}$ (línea azul) mantiene los cuatro modos activos del dióxido de titanio y presenta un cambio hipsocrómico (a energías más altas) de la principal banda de la PIX, que es la evidencia de la interacción a nivel molecular entre ambos materiales. El espectro de $\text{TiO}_2 + \text{RGO-QD}$ (línea morada) se presentan las bandas características de ambos materiales como las bandas D y G de RGO-QD y existe un desplazamiento hacia el azul de las bandas del TiO_2 , característico de la fuerte interacción de ambos materiales. El espectro de color verde pertenece a la combinación de los tres materiales: TiO_2 , PIX y RGO-QD, donde se puede apreciar el desplazamiento de algunas bandas, que nos da como resultado la interacción entre los materiales.

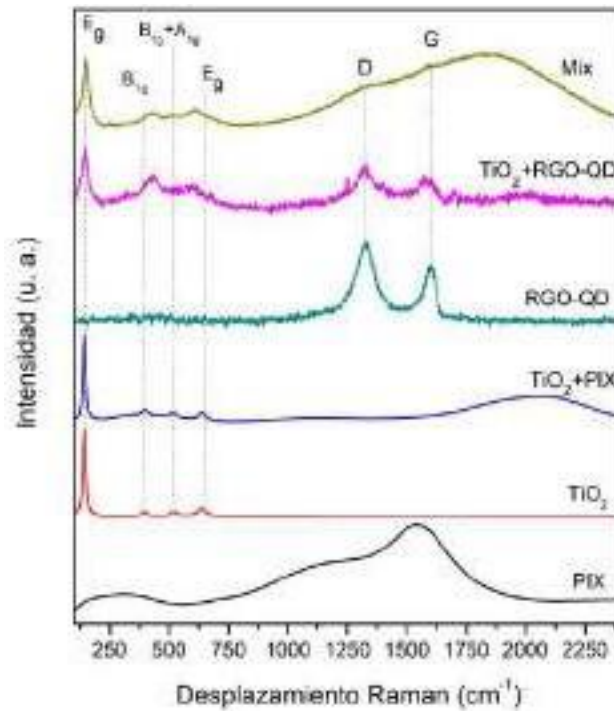


Figura 3. Espectros Raman de los materiales de fotoelectrodo

(1)

En la figura 4 se observan los espectros de espectroscopia UV-Visible de los materiales a base de carbono, grafito, óxido de grafeno (OG) y óxido de grafeno reducido (OGR). El estudio presenta los cambios que sufren los materiales al sintetizarlos. El espectro de color azul pertenece al grafito que muestra una banda de absorción en 209 nm que es característica de la transición π - π^* , enlace aromático C=C y otra banda a 243 nm corresponde a la transición n - π^* . Para el espectro OG y OGR presentan cambios en la estructura debido a la oxidación y a la reducción respectivamente, donde existe una relación entre el desplazamiento y el grado de reducción de los materiales [10,11].

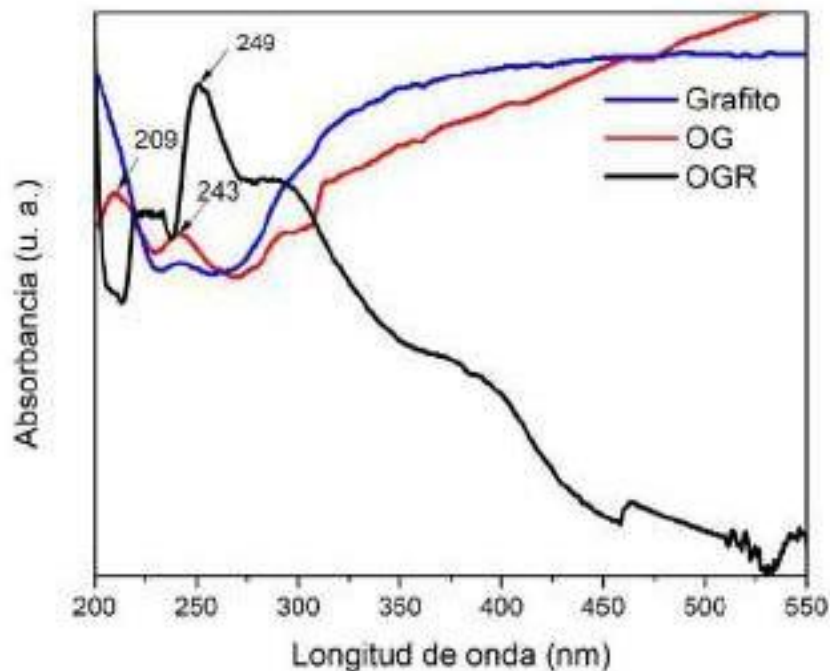


Figura 4. Espectroscopia UV-visible de materiales de carbono

La figura 5 muestra el espectro ultravioleta visible de RGO-QD, la protoporfirina IX y la combinación de ambos materiales, donde el espectro del RGO.QD muestra una absorción alrededor de 220 nm debido a la transición de los enlaces sp^2 del enlace C=C, la banda a 248 nm está asociada a la transición correspondiente a los enlaces C=O. El espectro de la PIX muestra la característica bandas de las porfirinas, la banda Soret a 405 nm y cuatro bandas Q (505, 439, 576 y 632 nm) [12]. El espectro de la combinación de ambos materiales muestra una fuerte absorción relacionada a la banda Soret con un ligero desplazamiento a energías altas (hipsocrómico) y un desplazamiento de las bandas Q hacia energías bajas (batocromico) se atribuyen a fuertes interacciones moleculares entre ambos materiales.

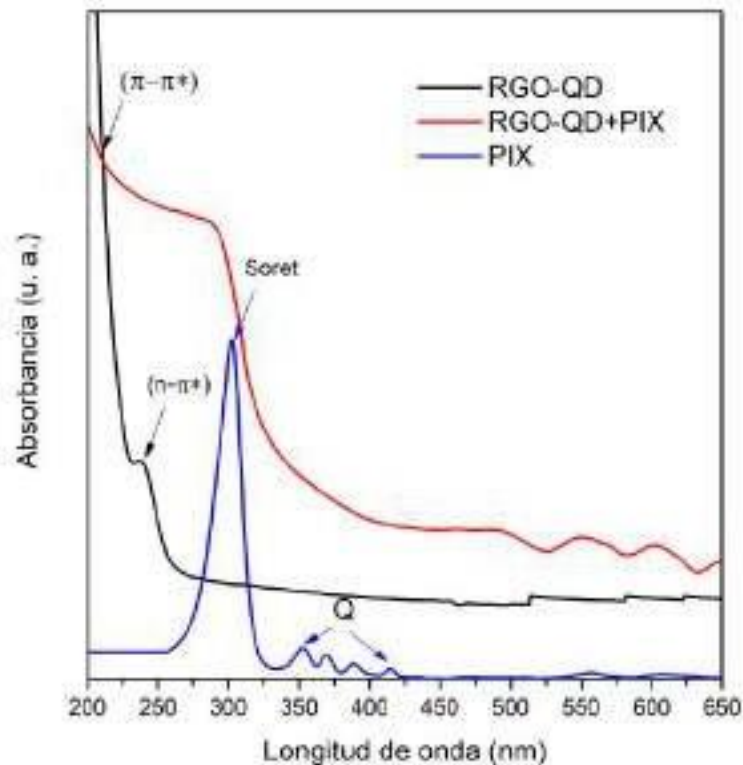


Figura 6. Espectroscopia ultravioleta visible de RGO-QD, PIX y ambos materiales.

Se muestra en la figura 7 los espectros que se utilizaron como fotoelectrodo, al mezclar RGO-QD con el TiO_2 , el cambio que se presento fue el aumento en la absorbancia, pero las transiciones ($n-\pi^*$ ó $\pi-\pi^*$) se mantuvieron iguales. Al combinar el TiO_2 con la PIX y RGO-QD, donde el umbral de absorción del TiO_2 comienza en 400 nm y alcanzando una meseta a 300 nm, al agregarle la PIX el umbral se desplazó a 550 nm alcanzando una meseta de 450nm. Cuando se agregaron RGO-QD el cambio se dio a energías más bajas aumentando el umbral de absorción y su intensidad de absorción.

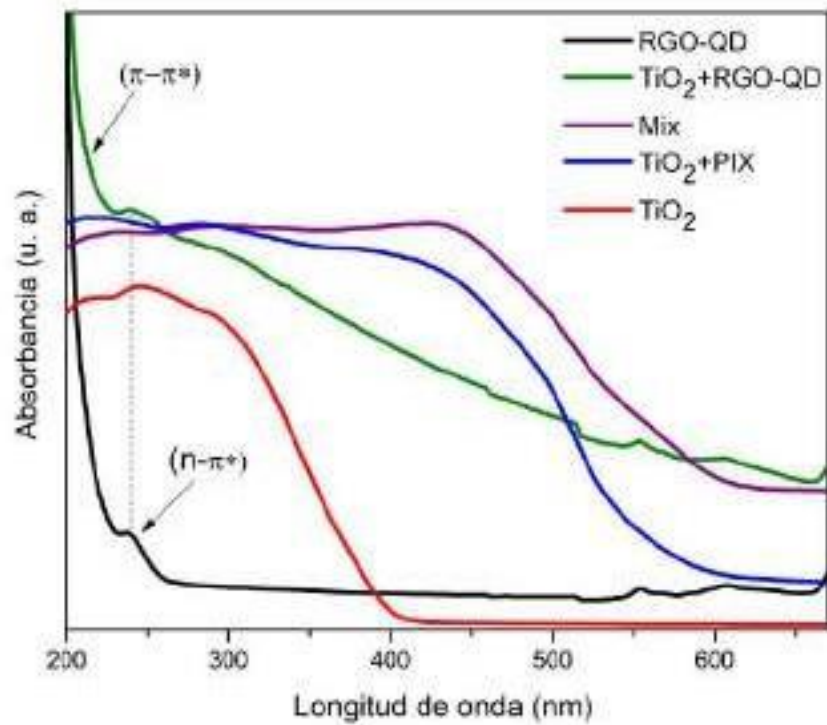


Figura 7 Espectros ultravioleta visible de los materiales de fotoelectrodo.

La figura 8 muestran la caracterización por microscopia electrónica de barrido por emisión de campo, del óxido de grafeno, óxido de grafeno reducido y los puntos cuánticos de óxido de grafeno reducido. En la figura 14a y 14b se pueden observar hojas grandes y arrugadas de OG y OGR de diferentes tamaños, en la imagen 14c muestran los puntos cuánticos de óxidos de grafeno de forma redondas y es notable al compararse con OG y OGR, el histograma muestra un tamaño representativo de 130 nm.

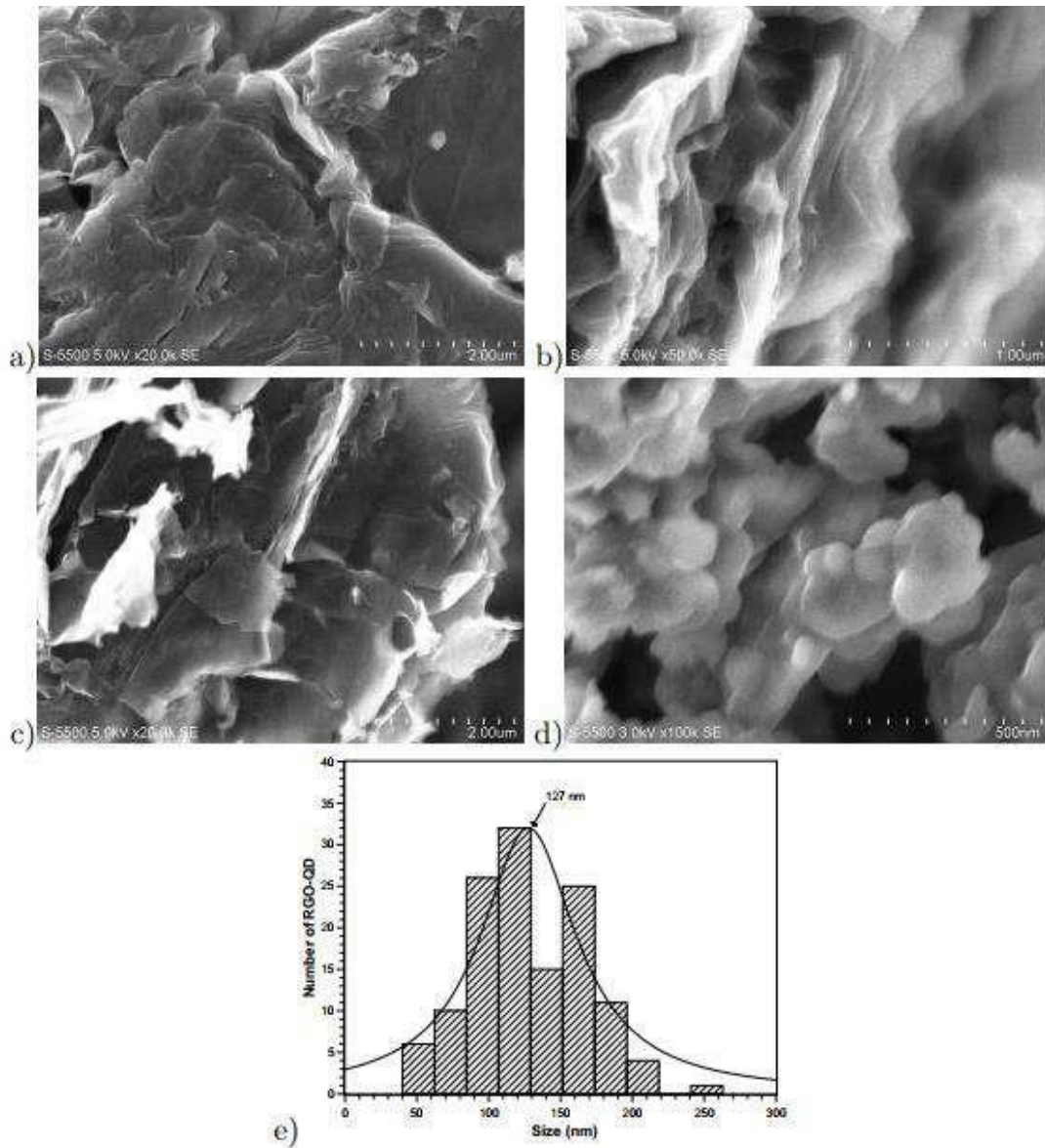


Figura 8. Imágenes FESEM de OG a) y b), OGR c), d) RGO-QD y e) histograma de RGO-QD.

Las imágenes de las nanopartículas de TiO_2 sintetizadas por sol-gel se presenta en la figura 9, donde se observa que la mayoría de las partículas tienen un tamaño uniforme, histograma muestra una distribución en el rango de 12 a 20 nm.

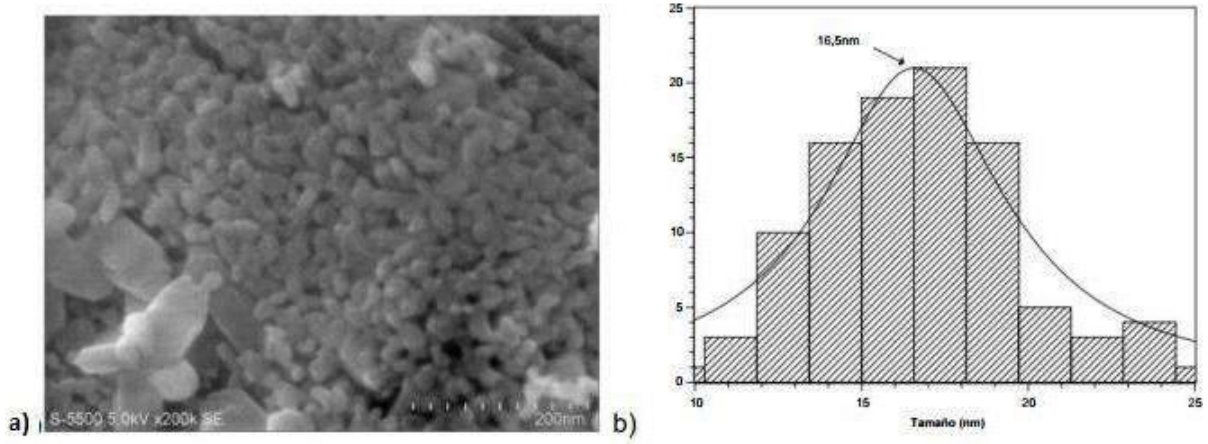


Figura 9. FESEM de nanopartículas de TiO₂ a) y b) histograma.

En la figura 10 se muestran las imágenes de la PIX (10a) donde se observan hojuelas, las imágenes (10 b y c) es la PIX disuelta en N, N-DMF, donde se formaron formas como flores, en la imagen se presenta la combinación de PIX con RGO-QD donde se puede notar la fuerte unión de los RGO-QD a la PIX.

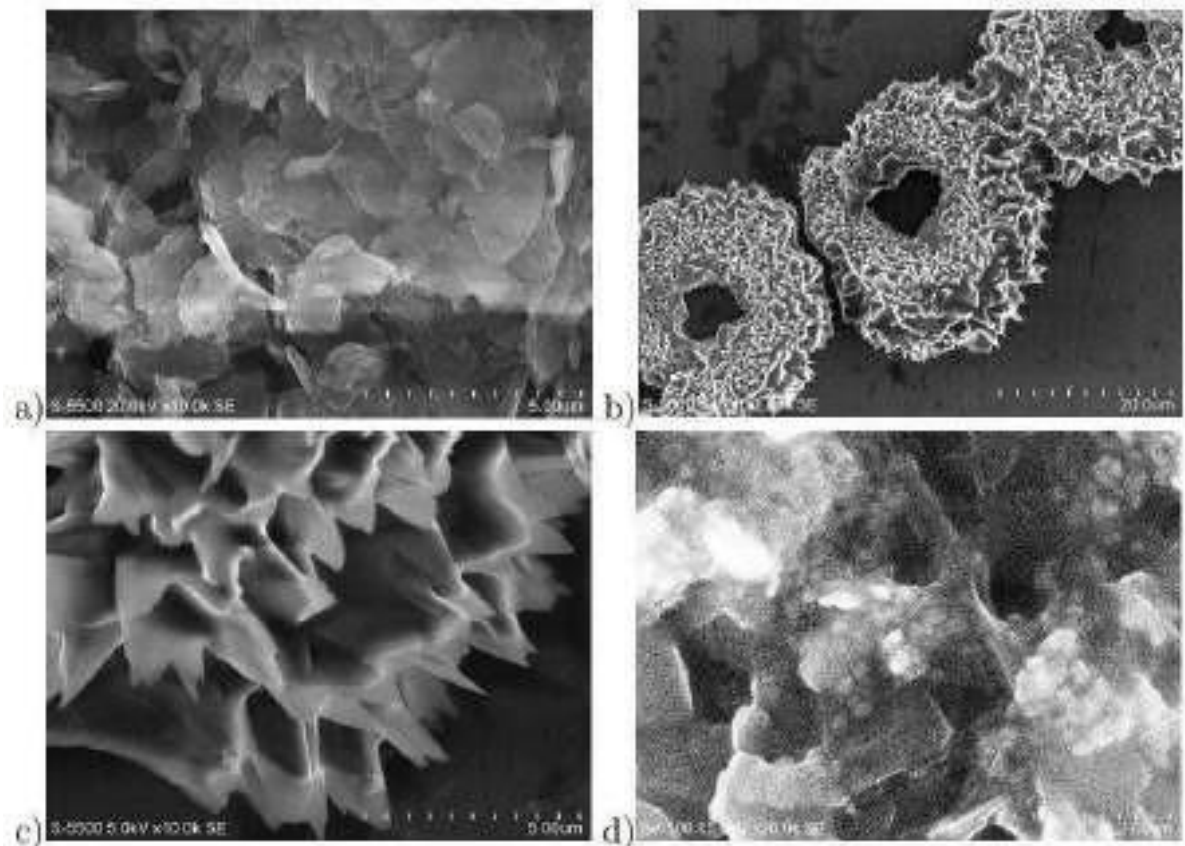


Figura 10. FESEM de PIX+RGO-QD a) PIX en polvo, b) PIX disuelto en N, N-DMF, c) zoom de la imagen b y d) PIX+RGO-QD

Las imágenes que se presentan en la figura 11 son el compuesto $\text{TiO}_2+\text{PIX}+\text{RGO-QD}$, donde la mayor parte de la superficie de las hojuelas de la PIX está cubierta por nanopartículas de TiO_2 , la figura (11 a) se puede observar que los RGO-QD se sienten más atraídos por PIX que TiO_2 , en la figura (11 c) se hace un zoom de la figura (11 b) donde se ven que las nanopartículas de TiO_2 están fuertemente unidas a los puntos cuánticos de óxido de grafeno reducido.

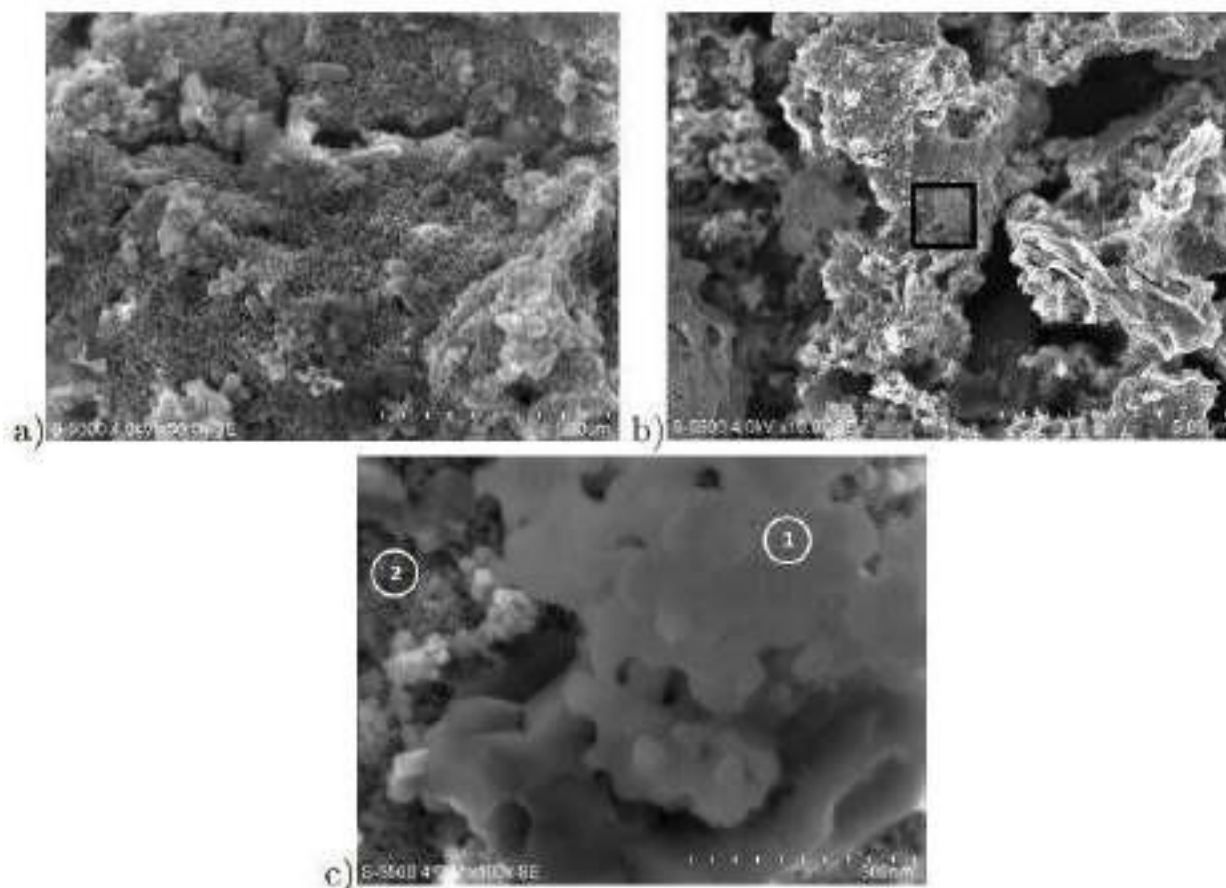


Figura 11. FESEM del compuesto, a) y b) $\text{TiO}_2+\text{PIX}+\text{RGO-QD}$, c) zoom de la imagen b. Las partículas 1 son los RGO-QD y 2 TiO_2

La espectroscopia de impedancia se puede observar en la figura 12 donde se muestran las graficas de Nyquist, donde se obtuvo tres semicírculos, aplicando el ajuste con el circuito equivalente (RQ)(RQ), así mismo se presenta los resultados obtenidos con circuito equivalente ($X^2 < 10^{-3}$).

Tabla 1 Valores obtenidos del ajuste del circuito equivalente.

	TiO ₂	TiO ₂ +PIX	TiO ₂ +RGO- QD	TiO ₂ +PIX+RGO- QD
$R(n)$	34.7	16.1	8.9	11.1
$Q^0(nSs^{n1}) \times 10^{-5}$	7.9	7.6	9.6	19
n	0.87	0.94	0.91	0.92
$C (\mu F)$	32	49	50	100

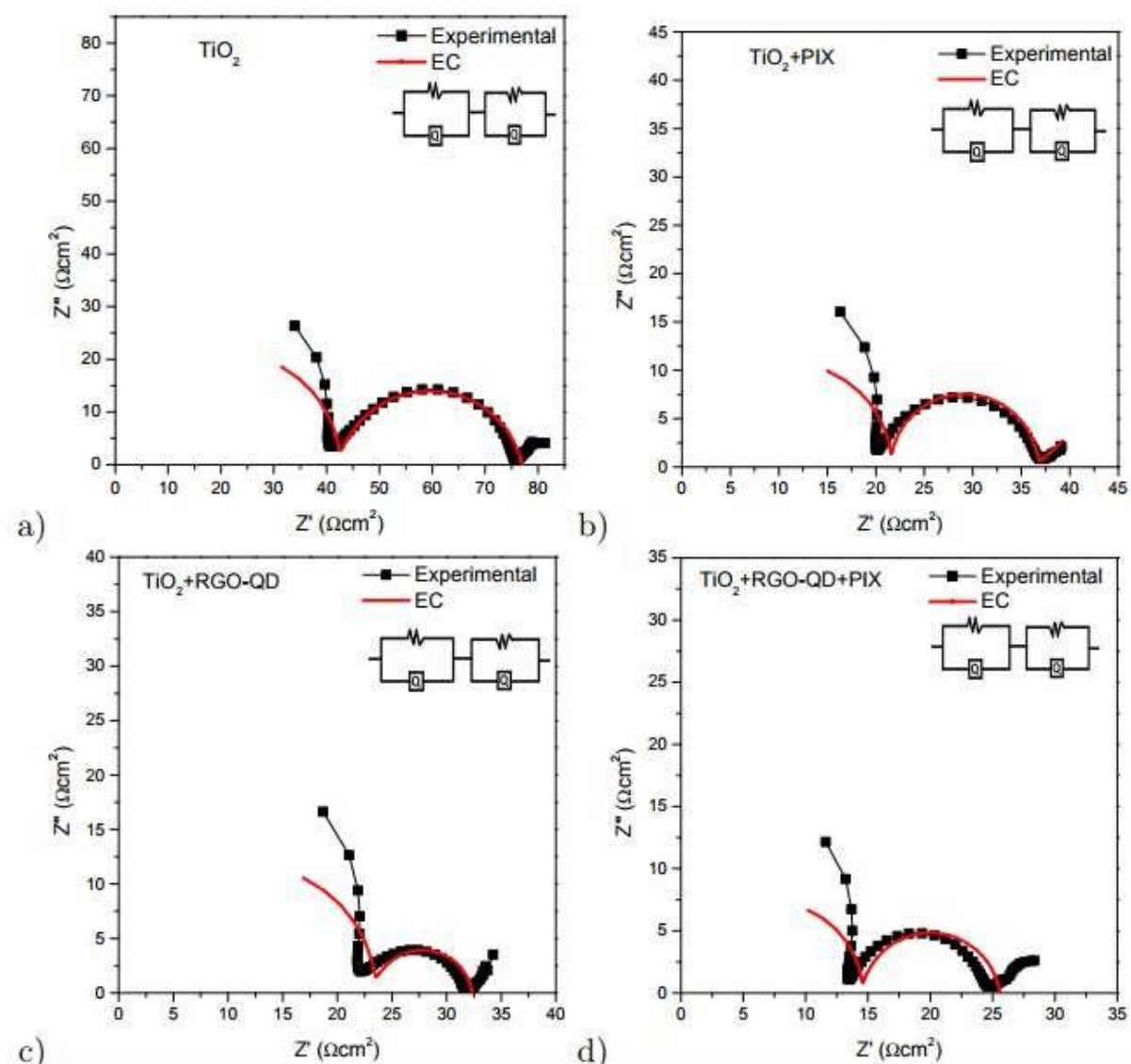


Figura 12. Graficas de Nyquist de los principales materiales

Se puede observar la reducción de la resistencia al agregar la porfirina al TiO_2 , se reduce la mitad y al agregar los RGO-QD al TiO_2 se reduce una cuarta parte en comparación con el TiO_2 solo. Al agregarle al TiO_2 el compuesto RGO-QD+PIX se reduce en una tercera parte, esto sugiere que las moléculas de la PIX o RGO-QD actúan como conectores o puentes dentro del TiO_2 . Un cambio importante es en el aumento de la capacitancia al unir el compuesto, dando como resultado una conexión sinérgica.

Se caracterizaron dos configuraciones de celdas: a) $\text{TiO}_2|\text{electrolito}| \text{RGO}$ y b) $\text{TiO}_2+\text{PIX}+\text{RGO-QD}|\text{electrolito}| \text{RGO}$. De acuerdo con las curvas de corriente-voltaje figura 13, existe un aumento en el factor de llenado y la eficiencia como se muestran en la tabla 2.

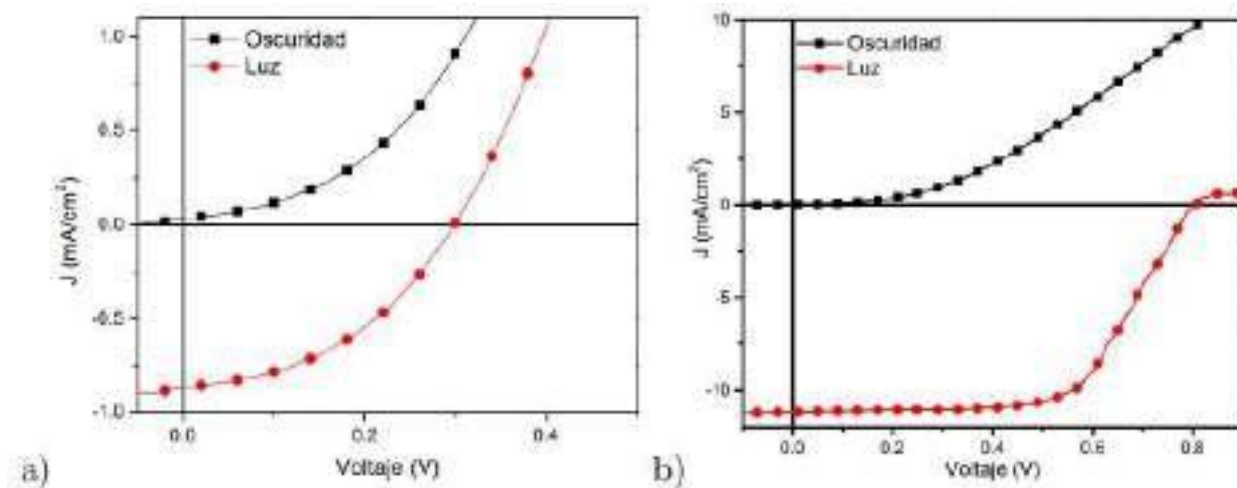


Figura 13. Curvas de corriente-voltaje de a) $\text{TiO}_2|\text{electrolito}| \text{RGO}$ y b) $\text{TiO}_2+\text{PIX}+\text{RGO-QD}|\text{electrolito}| \text{RGO}$

Tabla 2 Propiedades fotovoltaicas de fabricación de la celda solar

Material	V_{oc} (V)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF	Eficiencia
TiO_2	1.44	2.52	0.35	0.09
$\text{TiO}_2+\text{PIX}+\text{RGO-QD}$	1.38	2.2	0.63	6.13

4. CONCLUSIONES

En este trabajo de investigación se ha fabricado por primera vez una celda solar sensibilizada utilizando como sensibilizador un compuesto a base de PIX y RGO-QD. Los RGO- QD fueron sintetizados por corte asistido por microondas obteniendo una amplia distribución de tamaños diferentes. El aumento de la eficiencia al incorporar el compuesto PIX+RGO-QD al TiO₂, presento así mismo un aumento en la capacitancia y menor resistividad, esto sugiere que los materiales sintetizados y usados son candidatos para la elaboración de una celda asolar sensibilizada con colorante.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) de México por la beca de doctorado y al laboratorio de medio ambiente y energías renovables al permitirnos el uso de instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] Sahito, I. A., K. C. Sun, A. A. Arbab, M. B. Qadir, and S. H. Jeong, 2015, Graphene coated cotton fabric as textile structured counter electrode for DSSC: *Electrochimica Acta*, v. 173
- [2] Gratzel, M., 2001, Photoelectrochemical cells: *Nature*, v. 414, p. 338-344
- [3] Su'ait, M. S., M. Y. A. Rahman, and A. Ahmad, 2015, Review on polymer electrolyte in dye-sensitized solar cells (DSSCs): *Solar Energy*, v. 115, p. 452-470.
- [4] D Torres y col. Obtención de grafenos mediante exfoliación química de nanotubos y nanofibras de carbono: influencia de las propiedades del material de partida. XII Reunión del Grupo Español del Carbón 2013.
- [5] J. Hodkiewicz, Caracterización de materiales de carbono con espectroscopia raman, Thermo Fisher Scientific, Madison, WI, EE. UU., 2010.

- [6] M. Pimenta, G. Dresselhaus, MS Dresselhaus, L. Cancado, A. Jorio, R. Saito, *Estudiando el desorden en sistemas basados en grafito por raman espectroscopia, física química física química*, 2007.
- [7] S. Stankovich, DA Dikin, RD Piner, KA Kohlhaas, A. Kleinhammes, Y. Jia, Y. Wu, ST Nguyen, RS Ruoff, *Síntesis de nanohojas a base de grafeno mediante reducción química de óxido de grafito exfoliado*, *carbono* 45, 2007.
- [8] H. C. Choi, Y. M. Jung, S. B. Kim, *Size effects in the raman spectra of TiO₂ nanoparticles*, *Vibrational Spectroscopy* 37 (1) (2005) 33–38.
- [9] T. Ohsaka, F. Izumi, Y. Fujiki, *Raman spectrum of anatase, TiO₂*, *Journal of Raman spectroscopy* 7 (6) (1978) 321–324
- [10] S. Saxena, T. A. Tyson, S. Shukla, E. Negusse, H. Chen, J. Bai, *Investigation of structural and electronic properties of graphene oxide*, *Applied Physics Letters* 99 (1) (2011).
- [11] N. Hidayah, W.-W. Liu, C.-W. Lai, N. Noriman, C.-S. Khe, U. Hashim, H. C. Lee, *Comparison on graphite, graphene oxide and reduced graphene oxide: Synthesis and characterization*, in: *AIP Conference Proceedings*, Vol. 1892, AIP Publishing LLC, 2017, p. 150002.
- [12] M. M. Tostado-Plascencia, M. Sanchez-Tizapa, A. Zamudio-Ojeda, A. Su´arez-G´omez, R. Castañeda-Valderrama, M. A. Carre´on-Alvarez, J. P. Mor´an-L´azaro, P. Joseph- Sebastian, I. Salgado-Transito, *Synthesis and characterization of multiwalled carbon nanotubes-protoporphyrin IX composites using acid functionalized or nitrogen doped carbon nanotubes*, *Diamond and Related Materials* 70 (2016) 65 – 75

EVALUACIÓN ELÉCTRICA DE UNA PEROVSKITA DE $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ (Ln = Pr, Sm) PARA SU USO COMO MATERIAL DECÁTODO EN SOFC

J. Ramírez Hernández¹, A. M. Torres Huerta², S. B. Brachetti Sibaja¹,
M. A. Domínguez Crespo², D. Palma Ramírez², J. Moreno Palmerin³

¹TecNM, IT de Ciudad Madero, Cd. Madero, Tamps., C.P. 89440, México.

²Instituto Politécnico Nacional, UPIIH-Hidalgo, San Agustín Tlaxiaca, Hidalgo, C.P. 42162, México.

³Universidad de Guanajuato, Guanajuato, Guanajuato, C.P. 36000, México.

E-mail atorresh@ipn.mx; bbrachetti@hotmail.com

RESUMEN

Se analizaron perovskitas de $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ previamente sintetizadas por el método de Pechini con diferente estequiometría (Ln=Pr o Sm, x = 0.1, 0.3 0.5 y 0.6) con la finalidad de evaluar el efecto de la sustitución catiónica y la composición final sobre las propiedades eléctricas del material, reportando específicamente la conductividad y resistividad. Los resultados se discuten en términos de su potencial uso como material de cátodo para ser aplicado en celdas de combustible de estado sólido (SOFC) a temperaturas intermedias (600 a 800 °C). Los resultados de conductividad mostraron una tendencia a disminuir cuando el dopaje aumenta con Pr pero se observa un comportamiento diferente con samario. Además, la resistividad presenta un marcado cambio en los valores cuando las perovskitas muestran una alta sustitución de cationes (x = 0.6).

2382

Palabras Clave: perovskitas, conductividad, resistividad, SOFC

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de estado sólido (SOFC) son dispositivos de conversión de energía electroquímica que pueden producir energía eléctrica a través de reacciones de oxidación y reducción, considerándose una solución limpia y renovable para la generación de energía eléctrica a partir de hidrógeno, proporcionando eficiencias superiores a los sistemas convencionales [1 - 3]. Debido a que su alta temperatura de operación (800-1000 °C) produce cambios estructurales en el material del electrodo, se ha impulsado el desarrollo de materiales con estructura tipo perovskita (ABO_3), estableciéndose que al dopar el sitio A con tierras raras (praseodimio y samario, en este caso), se podría disminuir el sobrepotencial en el cátodo y aumentar la actividad electrocatalítica. Diversos autores han estudiado el dopaje de estos materiales en el sitio A, señalando que la sustitución con Ca favorece también la conductividad eléctrica en más de tres órdenes de magnitud, mientras que al mismo tiempo reducirá la conductividad térmica, por lo tanto, la reducción en la conductividad térmica se debe a la masa más pesada de iones dopantes [4].

Entre los materiales catódicos, las manganitas de lantano ($LaMnO_3$) son las más empleadas debido a su compatibilidad con el electrólito de zirconia estabilizada con itria (YSZ), al utilizar perovskitas tipo ABO_3 dopadas con cationes en los sitios A y B, generalmente utilizando calcio (en el sitio A) en relaciones 10-30% mol [5]. Este tipo de materiales, utilizando como base tierras raras, han sido estudiados para su uso en SOFC, debido a sus propiedades físicas y químicas, al presentar una buena conductividad iónica, característica importante para disminuir la temperatura de operación [6].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis del material

Mediante el método Pechini se sintetizaron perovskitas de $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$ ($Ln = Pr, Sm$, $x = 0.1, 0.3, 0.5$ y 0.6) empleando nitratos de las diferentes tierras raras como precursores. Los precursores de cationes metálicos (PCM) se mezclaron con ácido cítrico, AC, (relación molar 3:1 AC/cationes metálicos) y se añadió etilenglicol, EG (relación molar, 2:1 EG/AC), para formar un complejo citrato metálico y se mantuvo en agitación constante a una temperatura de 120 °C durante 4 horas. Se continuó con una etapa de calcinación de 3 horas a 450 °C y posteriormente a un

tratamiento térmico a 1000 °C. Los polvos obtenidos se comprimieron a 3 toneladas por 4 min y se aplicó sinterizado a 1000 °C durante 4 h usando una velocidad de calentamiento de 5 °C min⁻¹

2.2. Caracterización de los polvos

Se realizó difracción de rayos X a cada uno de los materiales sintetizados para observar la formación de la fase obtenida. Empleando la técnica FlashLaser, se realizaron mediciones para obtener el calor específico, conductividad térmica y difusividad a dos diferentes temperaturas. Finalmente, se realizaron caracterizaciones eléctricas mediante el método de las 4 puntas y Van der Pauw, obteniendo la conductividad y resistividad del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los difractogramas obtenidos se realizó un análisis Rietveld para cada una de las muestras sintetizadas (Pr, Sm) obteniendo los datos de la celda unitaria. En la Figura 1, se muestran los patrones corregidos, donde se muestran las señales observadas, calculadas y el refinamiento aplicado. Con los datos obtenidos mediante el refinamiento y empleando el software Vesta 3.5.7[®], se obtuvo la visualización de la celda para ambos elementos (Figura 2). Se determinó que la celda unitaria de los materiales sintetizados es ortorrómbica, independientemente de la cantidad de catión (*Pr*, *Sm*) utilizada, sin embargo, al visualizar la celda con los valores obtenidos para los parámetros *a*, *b* y *c*, se puede apreciar en ambas una distorsión similar, ocasionada por la sustitución de *La*.

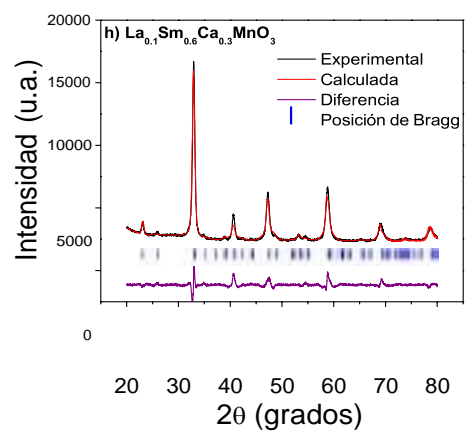
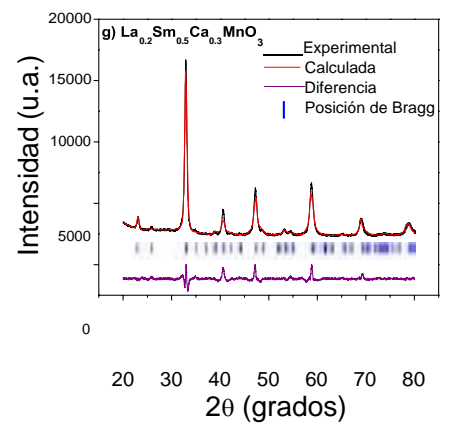
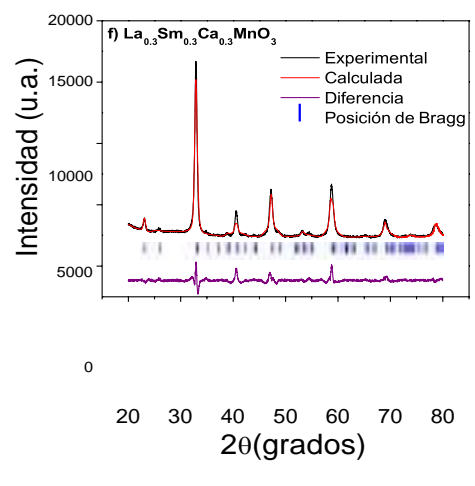
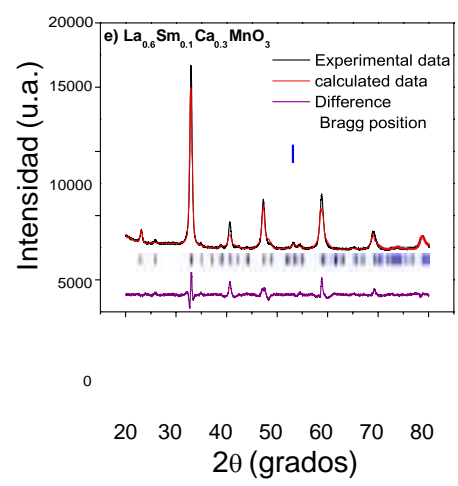
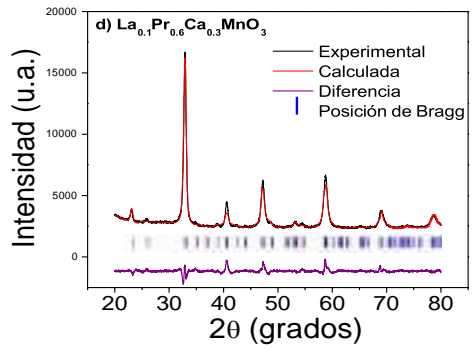
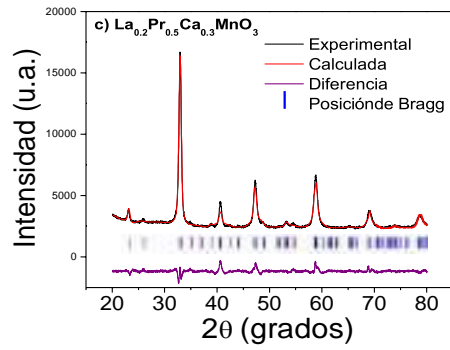
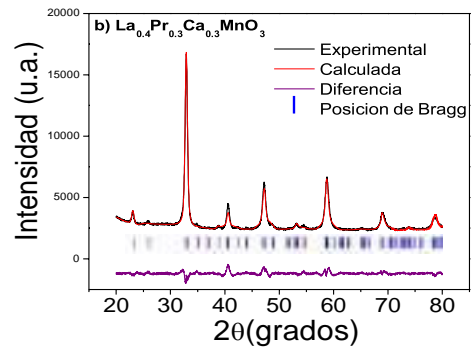
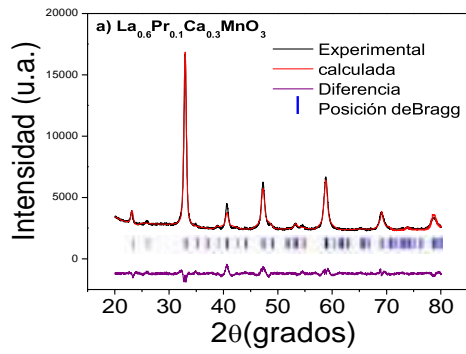


Figura 1. Perfiles de refinamiento de Rietveld de los datos experimentales obtenidos

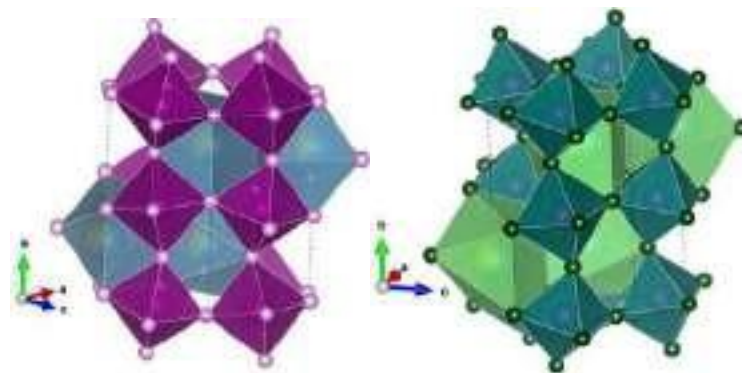


Figura 2. a) Celda unitaria $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ dibujada con el software VESTA; b) Celda unitaria $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ visualizada con el software.

Las Tablas 1 y 2 enumeran los resultados obtenidos a través del análisis Laser flash de todas las muestras a dos temperaturas diferentes. Se observa que la conductividad térmica se reduce a medida que aumenta el dopaje, de acuerdo con trabajos previamente reportados, cuando los materiales son dopados en el sitio A, tienen una tendencia a reducir este parámetro. La conductividad térmica (k) se correlaciona con la disponibilidad en las vacantes de oxígeno y se determina a partir de la medición de la difusividad térmica (α), el calor específico (C_p) y la densidad (ρ) de la muestra mediante la relación $k=C_p\rho\alpha$ [7]. Los valores de conductividad térmica obtenidos son los esperados para un sólido cristalino, ya que se encuentran por encima del rango reportado para no cristalinos. Un valor bajo de este parámetro podría deberse a las distorsiones de la red que resultan en un alto grado de desorden. En el caso de las manganitas, tal escenario puede atribuirse a la distorsión de Jahn-Teller del octaedro MnO_6 [8].

Tabla I. Análisis laser flash, resultados para $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

	$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$							
	Temperatura ambiente				120 °C			
	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
Difusividad térmica (cm^2/s)	0.0033	0.0032	0.0023	0.0021	0.0036	0.0038	0.0025	0.0022
Calor específico (J/gK)	0.9364	0.4106	0.5000	0.4368	0.6568	0.4058	0.4648	0.4498
Densidad (g/cm^3)	2.69	2.76	3.20	3.19	2.69	2.76	3.2	3.19
Conductividad térmica(W/mK)	0.8358	0.3630	0.3656	0.2866	0.6448	0.4218	0.3762	0.3212

Tabla II. Análisis Laser flash, resultados para $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

	$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$							
	Room temperature				120 °C			
	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
Difusividad térmica (cm^2/s)	0.0030	0.0026	0.0027	0.0061	0.0026	0.0025	0.0020	0.0051
Calor específico (J/gK)	0.9310	0.4150	0.5010	0.4400	0.6842	0.3880	0.4408	0.4276
Densidad (g/cm^3)	3.05	2.8	3.03	2.98	3.05	2.8	3.03	2.98
Conductividad térmica(W/mK)	0.8572	0.3054	0.4116	0.7990	0.5410	0.2700	0.2744	0.6542

Para las pruebas eléctricas, se realizó la medición de cuatro puntas en dos equipos (y arreglos) diferentes. En la figura 3 se observa el primer arreglo empleado, los valores obtenidos de esta medición se reportan en la tabla 3. En este arreglo, para el Pr, se puede observar un aumento en la resistividad al aumentar la cantidad del dopaje aplicado, afectando de manera inversa la conductividad. Sin embargo, para el Sm, se aprecia un comportamiento distinto, mostrando la disminución de la resistividad del material y observándose un aumento en la conductividad a medida que la cantidad del catión de sustitución aumenta.

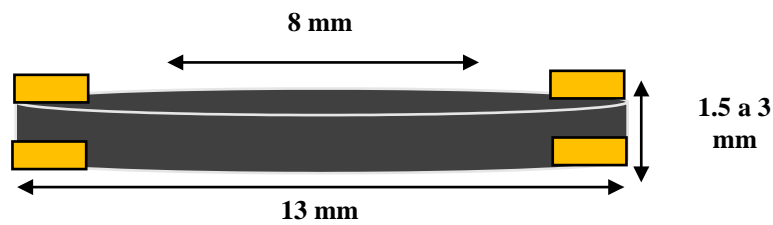


Figura 3. Primer arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas

Tabla III. Resultados obtenidos medición 4 puntas

Perovskita	P	Resistencia (Ω)	Resistividad (Ωcm)	Conductividad (10^{-4}Scm^{-1})
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	48.09	13.21	756.74
	0.3	---	---	---
	0.5	180.1	49.19	203.26
	0.6	355.9	---	---
	0.1	5.7	1.56	6410.25
	0.3	---	---	---
	0.5	35.1	9.59	1042.75
	0.6	52	---	---
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	263.5	85.5	116.94
	0.3	166.5	54.78	182.54
	0.5	135.9	75.17	133.02
	0.6	99.6	54.96	181.95
	0.1	43.7	14.18	705.22
	0.3	16.4	5.39	1853
	0.5	7.2	3.98	2510.87
	0.6	6.8	3.75	2664.83

En el segundo arreglo para la medición de 4 puntas (Figura 4) se observa un comportamiento similar de acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 4). Para el Pr, el incremento de la resistividad se presenta de manera proporcional al aumento del dopaje en el sitio A, provocando la disminución de la conductividad. Por otra parte, las pastillas donde el Sm es el elemento que sustituye al lantano, se ven afectadas de manera favorable al reducir la resistividad observada y aumentando su conductividad.

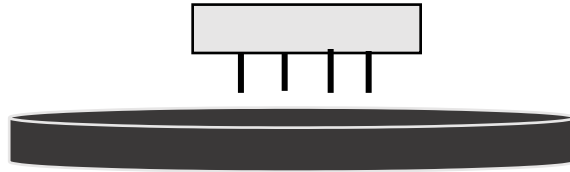


Figura 4. Segundo arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas.

Tabla IV. Resultados obtenidos medición 4 puntas (segundo arreglo) .

Perovskita		Resistencia (Ω /sq)	Resistividad (Ω cm)	Conductividad (10^{-4} Scm $^{-1}$)
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	36.6	4.76	2100.84
	0.3	---	---	---
	0.5	79.7	10.30	970.87
	0.6	---	---	---
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	64	9.83	1017.15
	0.3	22.9	3.56	2803.38
	0.5	18.5	4.84	2064.34
	0.6	35.2	9.19	1087.5

De acuerdo con trabajos reportados previamente y con los resultados obtenidos, se corrobora la importancia del tratamiento térmico aplicado a la plastilla de las perovskitas, ya que esto permite la formación de los sitios vacantes de oxígeno y la promoción del transporte de electrones para el aumento de la conductividad del material.

Empleando el equipo de medición de Efecto Hall, se obtuvieron valores de conductividad, resistividad y resistencia magnética del material por el método de Van der Pauw, los cuales se reportan en la Tabla 5. Este método es utilizado para medir la resistividad de una muestra de forma arbitraria; en esta experimentación, los contactos se colocaron en un ángulo de 90° .

Tabla V. Resultados obtenidos método de Van der Pauw

Perovskita		Resistividad (Ω cm)	Conductividad (10^{-1} Scm $^{-1}$)	Resistencia magnética (10^{-3} Ω)
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	2.014	4.96	2.48
	0.3	---	---	---
	0.5	10.96	9.12	4.86
	0.6	---	---	---
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	9.07	1.10	9.53
	0.3	3.81	2.95	3.47
	0.5	4.062	2.46	2.74
	0.6	6.11	1.63	2.47

Los valores obtenidos de conductividad para las pastillas de Praseodimio se observan de 0.4 a 0.9 Scm^{-1} . Para las muestras de Samario, se obtuvieron valores de 0.11 a 0.29 Scm^{-1} , reportando la conductividad mas alta en la perovskita donde $x = 0.3$. Aun cuando la muestra de Sm 0.5 muestra un valor alto en la conductividad (0.24 Scm^{-1}), al aumentar el dopaje a Sm 0.6 ésta se ve afectada al disminuir hasta 0.16 Scm^{-1} . En este trabajo, las mediciones de conductividad fueron realizadas a temperatura ambiente, sin embargo, en trabajos previos se ha reportado que en el caso del Pr, al incrementar el dopaje en el sitio A de este elemento y aplicar mayores temperaturas, la conductividad del material se ve favorecida.

Para las perovskitas de lantano-estroncio-manganeso (LSM) se ha reportado que la incorporación del Sr^{+2} en la estructura tipo ABO_3 , favorece la conductividad en relación a la cantidad de dopaje empleado, obteniendo valores en intervalos mayores a 200 Scm^{-1} con temperaturas que oscilan entre los 600-900 °C. [9]

De acuerdo con lo anterior, el aumento presentado por las perovskitas sintetizadas presenta un comportamiento esperado, esto debido al incremento de Mn^{+4} y la concentración de los transportadores de carga, tomando en cuenta el contenido del lantanido a utilizar (Pr^{+3} , Sm^{+3}) con la diferencia de carga a Ca^{+2} , la cual se compensa con la formación de estos iones Mn^{+4} [10].

4. CONCLUSIONES

Con la información obtenida, se concluye que el aumento de los cationes de sustitución (Sm, Pr) incrementa el parámetro “a” en la celda, disminuyendo “b” y “c”, generando una distorsión, la cual favorece la difusión y reducción del oxígeno.

En las muestras de praseodimio se observa una reducción de la conductividad térmica cuando aumenta el valor de x , pero muestra un pequeño aumento con respecto al cambio de temperatura. Las medidas de difusividad tienen una tendencia similar, manteniendo los valores más bajos cuando $x = 0.6$. Por el contrario, con el dopaje de samario y con el mismo valor del catión de sustitución, se observa una mayor conductividad térmica aunque la primera tendencia de este valor parece reducirse. La difusividad térmica presenta el mismo comportamiento dándonos el mayor valor a mayor dopaje de la muestra.

En las pruebas de conductividad realizadas por el método de 4 puntas a temperatura ambiente, en ambos arreglos, las muestras de Samario presentaron valores mayores al aumentar el dopaje en el sitio A, siendo la muestra de Sm 0.3 donde se observa la conductividad más alta.

Los valores obtenidos mediante el método de Van der Pauw no muestran una tendencia clara, sin embargo si es posible apreciar que la muestra Sm 0.3 coincide en ser la que presenta la mayor conductividad. Con éste método también se obtuvo el valor de resistencia magnética del material. Los estudios del coeficiente de expansión térmica están en curso.

5. AGRADECIMIENTOS

Jessica Ramírez-Hernández agradece a CONACYT por su beca y al Tecnológico Nacional de México, Instituto Tecnológico de Ciudad Madero. Los autores agradecen el apoyo financiero brindado por el Instituto Politécnico Nacional a través de los proyectos SIP: 2022-0668, 2022 0671, 2022-1153, 2022-1155, 2022-0244 y COFAA. Este trabajo también ha sido financiado por CONACyT a través del proyecto CB-2015-252181 y SNI-CONACyT.

6. REFERENCIAS

- [1] A.B. Stambouli, E. Traversa, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 6 (2002) 433e455.
- [2] M.K. Rath, K.-T. Lee, *Ceramic Int.* 41, 10878-10890 (2015).
- [3] W. Li, C.Y. Xiong, L.C. Jia, J. Pu, B. Chi, X. Chen, J.W. Schwank, J. Li, *Journal Power Sources* 284, 272-278 (2015).
- [4] Y. Miyazaki, D. Abe, T. Kajitani. *In 26th International Conference Thermolectric. Piscataway, NJ: Institute of Electrical & Electronics Engineers (IEEE);* pp. 129-132 (2007).
- [5] L.S. Mahmud, A. Muchtar, M.R. Somalu, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72, 105-116 (2017).
- [6] A. Mishra, S. Bhattacharjee, *Journal of the American Ceramic Society*, 100(10), 4945-4953 (2017)
- [7] M. Battabyal, T. K. Dey, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65(11), 1895–1900 (2004).
- [8] Y. Ohno, Y. Ishizuka, Y. Hatoh, N. Oikawa, *ECS Proceedings Volumes*, Vol. 40, 937 (1997).
- [9] R. Moriche, D. Marrero-Lopez, F. Gotor, M. J. Sayagués, *Journal of power sources*, 252, 43-59 (2014)
- [10] Matheswaran P., Subramania A., *Ceramic International* 43, 988-991 (2017).

ELECTRODEPOSICIÓN DE PELÍCULAS DE MOF DE NI-CO-FE PARA SU APLICACIÓN EN BATERÍAS DE ZN-AIRE

S. N. Cruz Orellana¹, P. Acevedo Peña^{1*}, N. Arjona², J. A. I. Díaz Góngora¹, E. Reguera¹

¹Instituto Politécnico Nacional, CICATA Legaria, Calzada Legaría No. 694, Col Irrigación, Ciudad de México, CDMX, C.P. 11500, México.

²Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica S. C., Pedro Escobedo, Querétaro CP 76703, México.

E-mail: nathaliacruz1211@gmail.com

RESUMEN

Las baterías de metal-aire han atraído especial atención debido a su alta densidad de energía y bajos costos, en comparación con las baterías de iones convencionales (Li-ion, Na-ion, Zinc-ion, etc). Uno de los principales desafíos para los dispositivos de metal-aire se basa en el desarrollo de un nuevo electrocatalizador para facilitar la cinética de las reacciones que se producen en el cátodo, la ORR (reacción de reducción de oxígeno) y la OER (reacción de evolución de oxígeno). Estas reacciones son lentas debido a la implicación de varios pasos de transferencia de electrones y protones [2]. En el presente trabajo se obtuvieron mediante electrodeposición enrejados metal-orgánicas (MOF, Metal-Organic-Framework) como electrocatalizadores en las reacciones de OER y ORR, empleando como ligante orgánico el ácido tereftálico y como centros metálicos Ni, Co y Fe. Para evaluar el desempeño de la MOF, se realizó la variación de la proporción añadida de la concentración de los centros metálicos. Durante las pruebas electroquímicas se encontró que NiCoFe-MOF y NiCo-MOF (añadidos en concentraciones equimolares) son los mejores para la OER con pendiente Tafel de 28 y 40 mV/dec y sobrepotencial ($i = 10 \text{ mAcm}^{-2}$) de 316 y 401 mV, respectivamente. Estos dos últimos también se evaluaron para la ORR, destacando NiCoFe-MOF con pendiente de Tafel de 157 mV/dec en comparación de 317 mV/dec para NiCo-MOF. Finalmente, se evaluó NiCoFe-MOF, en una batería de metal-aire que mostró estabilidad durante 50 h.

Palabras Clave: MOF, Batería de Zn-aire, OER, ORR.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente, existe el interés de cambiar nuestro consumo de energía a fuentes de energía renovables. Para ello, se necesitan sistemas de almacenamiento electroquímico de alta densidad energética y bajo costo. Entre estos, las baterías de litio son uno de los sistemas más comercializados, las cuales cuentan con alta eficiencia y ciclabilidad, ideal para dispositivos a pequeña escala y con altos valores de densidad energética teórica. Sin embargo, no son ideales para aplicaciones a gran escala debido a los altos costos y tiempo de vida.

Por lo tanto, uno de los dispositivos que ha despertado interés son las baterías de metal-aire, siendo más atractiva respecto a las convencionales, ya que generan mayor densidad de energía y a menor costo, respecto a las baterías convencionales [1]. Entre éstas, las baterías de Zinc-aire, ha generado gran interés debido a la relativa abundancia del zinc, además de presentar menor costo en comparación con una batería de litio, es de fácil regeneración a partir de electrolito acuoso mediante el método de electrodeposición y, tiene la mayor densidad de energía respecto al volumen de la celda en relación con otras baterías de metal-aire [2].

Como estrategia de mejora para la cinética de reacción en el electrodo de aire se han empleado electrocatalizadores, los cuales tienen la función de acelerar la velocidad de reacción, promoviendo el transporte de carga [3]. Entre los mejores catalizadores se encuentran los metales nobles como el platino. Sin embargo, es escaso y por ende costoso, lo que no lo convierte en una estrategia viable. Por esta razón se ha recurrido a materiales más económicos y de fácil procesamiento como los hidróxidos, óxidos, polímeros de coordinación y otros. Para ser un buen catalizador debe poseer estructura que permita acceder a sus sitios activos (lugar donde se lleva a cabo la reacción), debe ser conductor para facilitar el transporte de los portadores de carga, estable, abundante y de bajo costo.

Las MOFs presentan estas características, ya que son redes cristalinas altamente porosas, lo que incrementa el área superficial, mayor accesibilidad a los sitios activos, incrementando el transporte de los portadores de carga [4]. Aunque diferentes ligantes y centros metálicos han sido empleados, las investigaciones recientes se han centrado en el estudio de derivados de MOF, para aumentar la conductividad del electrocatalizador [2], [4], no obstante, esto involucra varios pasos adicionales que hacen tedioso el proceso de formación del electrocatalizador e incrementan los

costos. Por esta razón en el presente trabajo se empleó un método fácil y reproducible como lo es la electrodeposición para obtener películas de MOF directamente sobre el colector de corriente, que permite evaluar directamente el desempeño de películas de MOF de Ni, Co, Fe y ácido tereftálico sintetizados por electrodeposición.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las películas de MOF-NiCoFe se sintetizaron por medio de la técnica de electrodeposición, usando como sustrato, para el estudio de las reacciones de OER y ORR tela de carbón, previamente lavada en baño de ultrasonido con acetona, ácido sulfúrico y agua desionizada, por otra parte, para el montaje de la batería se usó como sustrato un papel de carbón marca Sigracett 22b .

Las MOF's sintetizadas se evaluaron fisicoquímicamente a través de diferentes técnicas: microscopia electrónica de barrido (SEM) para evaluar las características morfológicas, mientras que la composición de las películas se determinó con ayuda de las técnicas de espectroscopias de energía dispersada (EDS), infrarroja (FT-IR), Raman y de fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS), además de difracción de rayos X (DRX).

La evaluación electroquímica para las reacciones de ORR y OER, se realizó en una celda convencional de tres electrodos usando como electrolito una solución de NaOH 1 M, empleando un electrodo de referencia de Hg/HgO (3 M NaOH), como contraelectrodo una barra de grafito (99.999%) y como electrodo de trabajo las MOF's sintetizadas y electrolito una solución de NaOH 1 M

Finalmente, con el mejor material se ensambló una batería de zinc-aire s empleando la MOF sintetizada como el electrodo de aire y una lámina de Zinc como electrodo negativo, como electrolito se empleó una solución 6 M de NaOH y 0,2 M de acetato de zinc. Se realizaron ciclos de carga y descarga para evaluar la estabilidad y desempeño de la batería

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 (a-e) se observan las imágenes SEM para las diferentes MOF's de Ni, Co, Fe, NiCo y NiCoFe depositadas sobre la tela de carbón. Todos los depósitos logran infiltrarse sobre las fibras del substrato, pero en las películas con Fe se forman aglomerados masivos, figura 1c. Este comportamiento puede estar relacionado a la afinidad de los grupos carboxilatos con los iones Fe^{3+} , como se demuestra en la tabla 1 con los resultados del análisis EDS, en donde las películas con este elemento el porcentaje atómico es mayor respecto al Ni y Co. Por otra parte, en la Figura 1f se encuentran los espectros infrarrojos de las MOF's. Las dos señales alrededor de 1570 cm^{-1} y 1380 cm^{-1} corresponden a las vibraciones asimétricas y simétricas, respectivamente, del enlace del grupo carboxilato del ligante con los centros metálicos [5]. La vibración asimétrica difiere del ácido tereftálico puro la cual se da alrededor de 1684 cm^{-1} [6] comprobando la formación de la MOF. Además, las señales a 829 cm^{-1} y 742 cm^{-1} corresponden con los enlaces C-H [6] y las señales alrededor de 500 cm^{-1} demuestran la formación del enlace M-O [5].

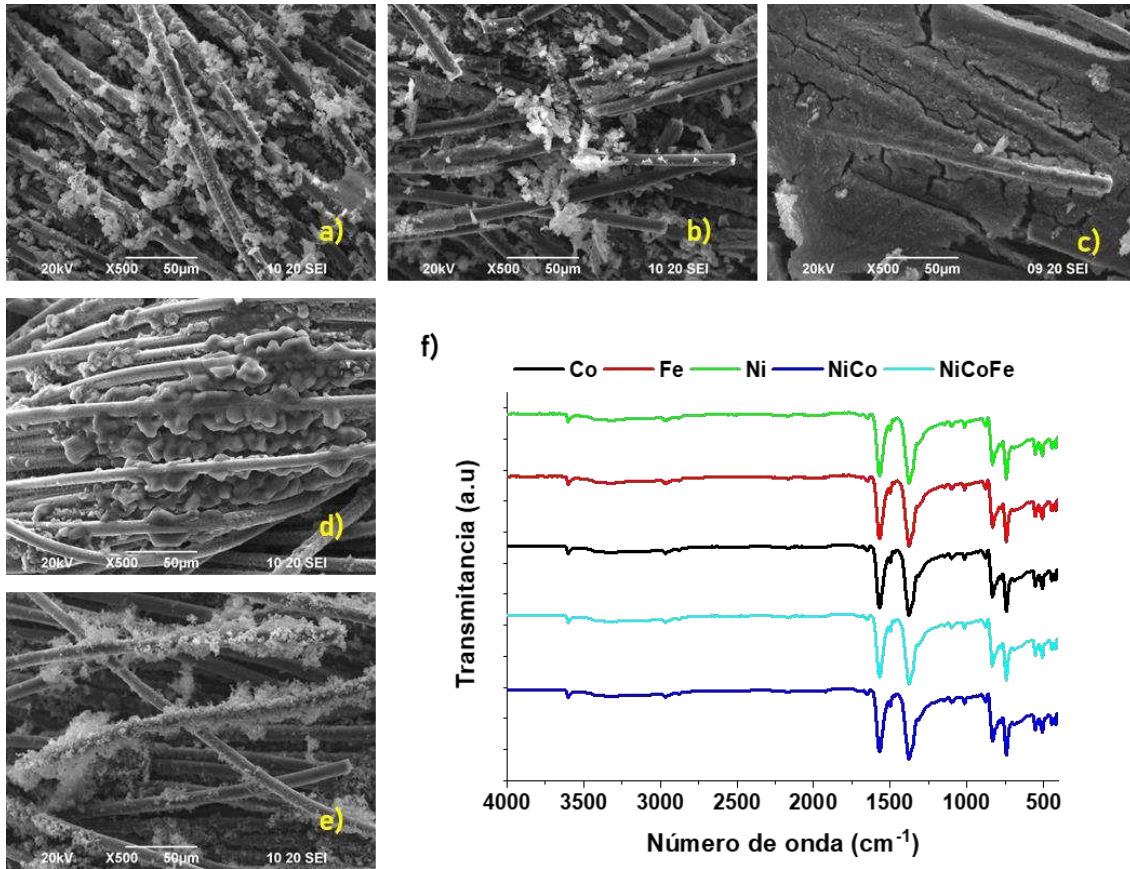


Figura 1 Imágenes SEM de depósitos de MOF (a) Ni, (b) Co, (c) Fe, (d) NiCo, (e) NiCoFe, (f) Espectro infrarrojo de depósitos de las diferentes MOF's sobre tela de carbón.

Tabla I. Resultados análisis EDS en % atómico

Elemento	MOF				
	Ni	Co	Fe	NiCo	NiCoFe
C	61.25	65.52	53	55.93	65.15
O	26.29	18.16	22.64	17.03	22.35
Ni	2.08	-	-	0.35	0.48
Co	-	11.13	-	0.84	0.62
Fe	-	-	3.64	-	1.13
Na	10.32	4.92	4.47	4.07	0.85
P	0.06	0.26	2.63	1.80	0.80
F	-	-	13.63	19.99	8.62

En la Figura 2a, se compara el comportamiento de las diferentes MOF's para la reacción de la OER, en la cual se resalta la baja actividad electrocatalítica de Fe-MOF. Sin embargo, una vez el Fe^{3+} es incorporado en la MOF trimetálica de Ni, Co, Fe, disminuye considerablemente el potencial de inicio de la reacción, en comparación con las demás muestras. De acuerdo con Singh, esto ocurre debido a que al introducir el Fe modifican la estructura electrónica, modificando el nivel de fermi, mejorando la transferencia de carga lo que facilita los procesos de absorción y desorción del oxígeno [7]. Al calcular la pendiente de Tafel y el sobrepotencial ($i = 10 \text{ mA/cm}^2$) (Fig 2b-c) destaca la NiCoFe-MOF, seguido de NiCo, lo cual también de acuerdo con trabajos previos se observa mejora en el comportamiento catalítico al realizar MOF mixtas, ya que promueven el transporte de cargas [8].

Ahora, para realizar la evaluación de la reacción de ORR se seleccionaron las MOF's de NiCo y NiCoFe, al ser éstas las de mejor desempeño. En la figura 3 se encuentran los voltamperogramas cíclicos de esta reacción, los cuales se hicieron purgando previamente con oxígeno o nitrógeno por 45 minutos. El burbujeo N_2 se realiza con el objetivo de eliminar contribuciones no asociadas con la reducción de oxígeno, por lo tanto, se puede evidenciar como la contribución de corriente por la reducción de oxígeno es mayor para NiCoFe-MOF. Para estudiar a mayor profundidad la cinética en la reacción de reducción de oxígeno, se empleó la técnica de Voltamperometría de corriente muestreada, propuesta previamente por Oliveira y colaboradores para el estudio de esta reacción, en electrodos que son estacionarios y no pueden ser evaluados mediante disco rotatorio [9]. La técnica consiste en establecer tiempos de muestreo en cronoamperometrías por medio el coeficiente de transferencia de masa, los cuales son análogos a la velocidad de rotación [9], como se muestra en la Tabla 2.

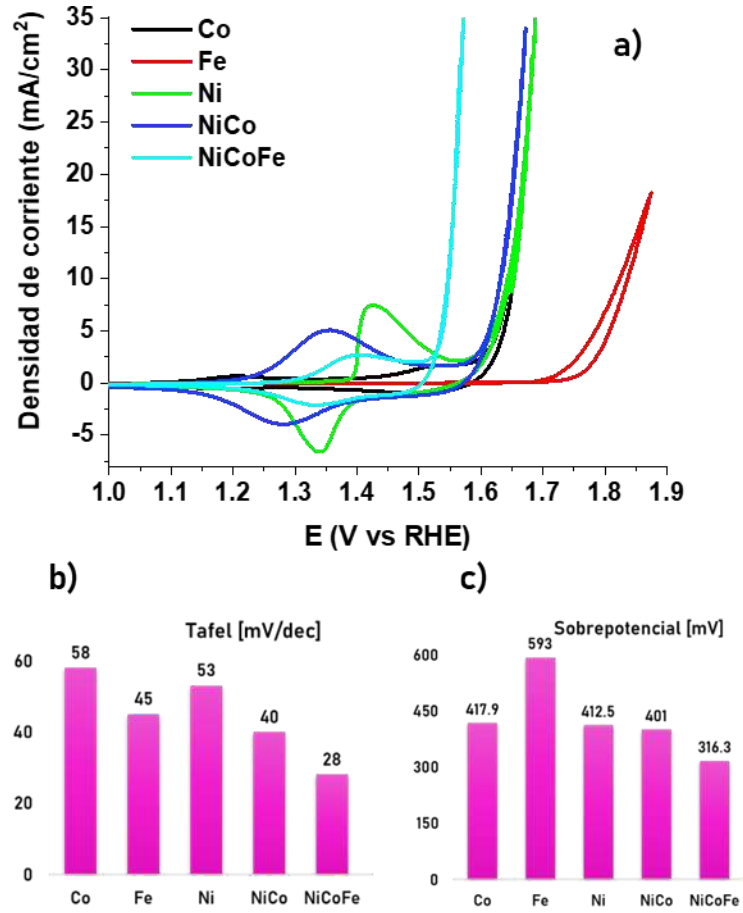


Figura 2. (a) Voltamperograma cíclicos para la reacción de OER de las diferentes MOF's, (c) resultados de las pendientes de Tafel y (s) sobrepotenciales para cada una de las MOF's

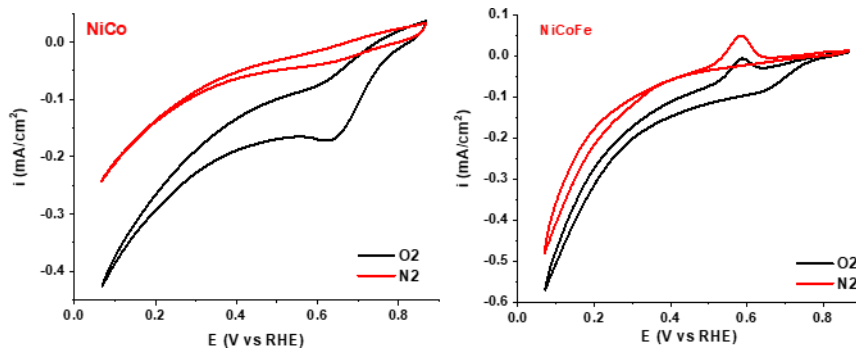


Figura 3. Voltamperograma cíclicos para la reacción de ORR, para NiCo-MOF (a) y NiCoFe-MOF (b), evaluadas con previo burbujeo durante 45 min de oxígeno y nitrógeno.

Tabla II. Tiempos de muestreo necesarios en voltamperometría de corriente muestreada en electrodo estacionario para obtener resultados similares a la voltamperometría de barrido lineal en electrodos de disco rotatorio

Velocidad de rotación [rpm]	Tiempo de muestreo [ms]
1196	52
598	104
300	208
126	494
78	793
63	988

En la Figura 4 se encuentran los voltamperogramas de corriente muestreada de las MOF de NiCo y NiCoFe (se realizaron con burbujeo previo de O₂ y N₂, posteriormente se restó los voltamperogramas de nitrógeno al oxígeno, para eliminar contribuciones no asociadas a la reducción del oxígeno). A tiempos cortos, es decir mayor velocidad de rotación mayor densidad de corriente, comportamiento previamente reportado [10]–[12]. Al calcular la pendiente de Tafel a 494 ms en el intervalo de corriente de 0.6 a 07 V vs RHE, se obtuvieron los valores de 312 mV y 157 mV para NiCo y NiCoFe, respectivamente, mostrando que la película de MOF trimetálica presenta el mejor desempeño tanto para la OER como para la ORR.

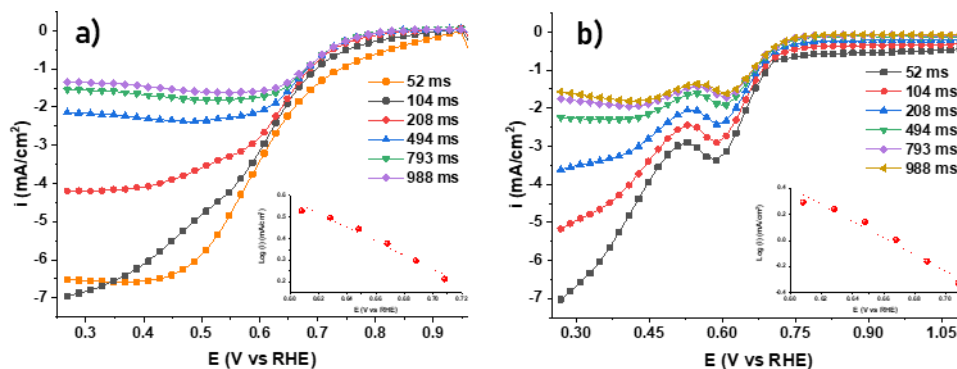


Figura 4. Voltamperometría de corriente muestreada de (a) NiCo-MOF y (b) NiCoFe-MOF. Los insertos muestran las pendientes de Tafel calculadas entre 0.6 y 0.7 V vs RHE, a 494 ms.

Ya que la película de NiCoFe-MOF presenta las mejores propiedades electrocatalíticas, se realizó la electrodeposición de está sobre el papel de carbón Sigracett 22b, el cual tiene propiedades hidrofóbicas actuando como capa de difusión de gas para ser empleada en el ensamblaje de la batería de Zinc-Aire. En la Figura 5a se encuentran cuatro curvas de polarización del dispositivo realizadas de forma consecutiva mostrando un potencial de celda constante de 1.2 V, además de conservar los valores de corriente alcanzados para la carga y la descarga. A su vez se hicieron pruebas de carga y descarga galvanostática a 5 mA/cm² durante 5 minutos, en la cual el dispositivo presentó buena estabilidad durante 50h.

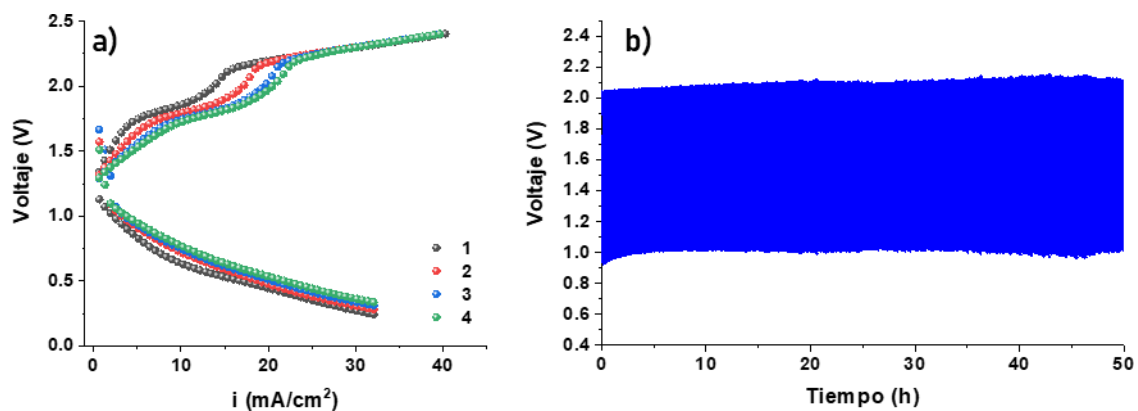


Figura 5. (a) Curvas de polarización con diferentes ciclos. (b) prueba de estabilidad a 5 mA/cm² durante 50 h de la de la batería de Zn-aire

4. CONCLUSIONES

Diferentes películas de MOF's se sintetizaron empleando como ligante ácido tereftálico y como centros metálicos Ni, Co, Fe. El compuesto trimetálico, MOF-NiCoFe, mejora significativamente la cinética de reacción de OER y ORR. El desempeño y estabilidad de la MOF se evaluó en una batería de zinc-aire, alcanzando buena estabilidad durante al menos 50 h.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Hosseini, S. Masoudi, and Y. Li, “Current status and technical challenges of electrolytes in zinc – air batteries : An in-depth review,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 408, no. September 2020, p. 127241, 2021, doi: 10.1016/j.cej.2020.127241.
- [2] Y. Zhu *et al.*, “Recent Advances on MOF Derivatives for Non-Noble Metal Oxygen Electrocatalysts in Zinc-Air Batteries,” *Nano-Micro Letters*, vol. 13, no. 1. Springer Science and Business Media B.V., Dec. 01, 2021. doi: 10.1007/s40820-021-00669-5.
- [3] X. Deng, S. L. Zheng, Y. H. Zhong, J. Hu, L. H. Chung, and J. He, “Conductive MOFs based on Thiol-functionalized Linkers: Challenges, Opportunities, and Recent Advances,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 450. Elsevier B.V., Jan. 01, 2022. doi: 10.1016/j.ccr.2021.214235.
- [4] D. Yang, Y. Chen, Z. Su, X. Zhang, W. Zhang, and K. Srinivas, “Organic carboxylate-based MOFs and derivatives for electrocatalytic water oxidation,” *Coordination Chemistry Reviews*, vol. 428, p. 213619, 2021, doi: 10.1016/j.ccr.2020.213619.
- [5] F. Cai *et al.*, “Selective binding of Pb²⁺ with manganese-terephthalic acid MOF/SWCNTs: Theoretical modeling, experimental study and electroanalytical application,” *Biosensors and Bioelectronics*, vol. 98, pp. 310–316, Dec. 2017, doi: 10.1016/j.bios.2017.07.007.
- [6] F. Sun, G. Wang, Y. Ding, C. Wang, B. Yuan, and Y. Lin, “NiFe-Based Metal–Organic Framework Nanosheets Directly Supported on Nickel Foam Acting as Robust Electrodes for Electrochemical Oxygen Evolution Reaction,” *Advanced Energy Materials*, vol. 8, no. 21, Jul. 2018, doi: 10.1002/aenm.201800584.

- [7] B. Singh, A. Singh, A. Yadav, and A. Indra, "Modulating electronic structure of metal-organic framework derived catalysts for electrochemical water oxidation," vol. 447, 2021.
- [8] X. Shi, R. Hua, Y. Xu, T. Liu, and G. Lu, "Trimetallic conductive metal-organic frameworks as precatalysts for the oxygen evolution reaction with enhanced activity," *Sustainable Energy and Fuels*, vol. 4, no. 9, pp. 4589–4597, Sep. 2020, doi: 10.1039/d0se00515k.
- [9] C. O. Soares *et al.*, "Sampled current voltammetry for kinetic studies on materials unsuitable for rotating discs or microelectrodes: Application to the oxygen reduction reaction in acidic medium," *Electrochimica Acta*, vol. 362, Dec. 2020, doi: 10.1016/j.electacta.2020.136946.
- [10] J. Li *et al.*, "High-Performance Zinc-Air Batteries with Scalable Metal-Organic Frameworks and Platinum Carbon Black Bifunctional Catalysts," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 38, pp. 42696–42703, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c10151.
- [11] E. Ortiz-Ortega *et al.*, "A Flow-Through Membraneless Microfluidic Zinc-Air Cell," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 37, pp. 41185–41199, Sep. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c08525.
- [12] J. Béjar *et al.*, "Three-Dimensional-Order Macroporous AB₂O₄ Spinels (A, B =Co and Mn) as Electrodes in Zn-Air Batteries," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 12, no. 48, pp. 53760–53773, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsami.0c14920.

MODIFICACIÓN DE LA CAPACIDAD DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA DE SUSTRATOS 3D BASE CARBONO MEDIANTE EL RECUBRIMIENTO SUPERFICIAL CON MOFs-Co

N. P. Páez Sánchez^{1,2,3}, P. Aceverdo Peña¹, J. Vasquez Samperio^{1,2}, E. Córdoba Tuta^{2,3}

¹Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnologías Avanzada – CICATA, Unidad Legaria, del Instituto Politécnico Nacional – IPN.

²Grupo de Investigación en Desarrollo y Tecnología de Nuevos Materiales – GIMAT, Universidad Industrial de Santander – UIS, Colombia, Bucaramanga.

³Grupo de Investigaciones en Minerales, BioHidrometalurgia y Ambiente – GIMBA, Universidad Industrial de Santander – UIS, Colombia, Bucaramanga.

E-mail: paeznataliap@gmail.com

RESUMEN

Existe una relación intrínseca entre la mitigación del cambio climático/contaminación ambiental, y la implementación de fuentes renovables para la obtención de energía eléctrica, con la posibilidad de aprovecharlas en cualquier lugar y tiempo, por tanto, se hace necesario el desarrollo de materiales para electrodos de dispositivos de almacenamiento de energía, ESDs^[1]. El ESD ideal será aquel que combine mecanismos de almacenamiento de energía a partir de procesos redox faradáicos de cinética rápida y de capacitancia electroquímica de doble capa, dando como resultado una alta densidad de potencia y energía^[3]. Estos dispositivos son conocidos como supercapacitores híbridos HSCs. En el presente proyectose planteó utilizar espumas de melamina, MS, como plantilla precursora del material carbonoso 3D, recubierta superficialmente con MOF-Co. Se observó que las MS son prometedoras como precursoras de sustratos 3D base carbono; así mismo, se determinó los sustratos obtenidos a 950 °C exhiben mayores valores de capacitancia, mientras que los sustratos a 1000 °C sacrifican un poco esta propiedad ganando estabilidad cíclica. Es posible la obtención de un sustrato de comportamiento sinérgico, al utilizar sustratos 3D base carbono a partir de esponjas de melamina y recubrirlos con MOF-Co; se identificó una mejoría en la respuesta de corriente, lo que estará relacionado con una mejora en la mojabilidad y la transferencia de electrones, gracias al recubrimiento MOF-Co, esto sin sacrificar la flexibilidad y memoria de forma.

Palabras Clave: Almacenamiento de energía, Espumas de carbón, MOFs-Co, Recubrimiento.

1. INTRODUCCIÓN

Existe una relación intrínseca entre la mitigación del cambio climático/contaminación ambiental, y la implementación de fuentes renovables para la obtención de energía eléctrica. El principal reto de la implementación de energías renovables es la posibilidad de aprovecharlas en cualquier lugar y tiempo, por tanto, el almacenamiento energético es un primer factor de estudio y con este el desarrollo de materiales para electrodos de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía (ESD)^[1,2].

Entre los múltiples ESD existentes destacan los supercapacitores que exhiben alta densidad de potencia y utilizan procesos de almacenamiento que no están controlados por la difusión, como los mecanismos de doble capa eléctrica. Las baterías en cambio exhiben alta densidad de energía y fundamentan el almacenamiento en base a procesos redox faradáicos controlados por difusión^[3,4]. El ESD ideal será un supercapacitor híbrido (HSCs) que combine los mecanismos de almacenamiento previamente descritos, y que además, brinden capacidad de carga/descarga rápida, estabilidad cíclica y valores de capacitancia superiores a los registrados^[4,5,6].

Los electrodos de el HSCs deben ser conductores preferiblemente 3D para favorecer el transporte iónico y de masa durante las reacciones, aumentar el área activa de almacenamiento, y disminuir la resistencia entre los materiales activos y el colector de corriente^[1,5]. Los sustratos (o espumas) carbonosos obtenidos a partir de esponjas de melamina (MS) son candidatos aparentemente destacados, dado que tienen propiedades mecánicas como la flexibilidad y memoria de forma, relacionadas con un alto contenido de nitrógeno en su estructura química^[1], lo que aporta estabilidad al electrodo que se formase a partir del sustrato. No obstante, se encuentra necesario mejorar las características superficiales como rugosidad, porosidad, mojabilidad y otras que aporten a la capacidad de almacenamiento de energía^[1,7].

Como materiales empleados para la modificación superficial de electrodos, sobresalen los enrejados metal-orgánicos (MOFs), de naturaleza híbrida orgánica-inorgánica, de estructura cristalina 2D y/o 3D, compuestos de ligantes orgánicos que se coordinan con metales de transición. Estos actúan como material activo y aporta estabilidad cíclica, aumento en la capacidad de almacenamiento y otras propiedades que dependerán de su determinada naturaleza^[8,9,10]. Los estudios más recientes han evaluado los MOF-Co para su uso en ESD

debido a que exhiben alta capacitancia, estabilidad cíclica, incremento en la conductividad eléctrica y en la densidad de corriente^[10,11].

En este trabajo se planteó utilizar esponjas de melamina (MS) como plantillas precursoras del material carbonoso 3D, recubiertas superficialmente con materiales enrejados metalorgánicos de cobalto (MOF-Co), obteniendo un sustrato de efecto sinérgico donde se mejora la transferencia de electrones y el almacenamiento electroquímico de energía, manteniendo la flexibilidad y memoria de forma que brinda estabilidad cíclica al sustrato.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis del sustrato 3D base carbono y recubrimiento del mismo

2.1.1. *Síntesis del sustrato 3D base carbono*

Se tomaron muestras de esponjas de melamina (MS) de densidad 8 kg/m^3 , con dimensiones de $5 \times 1.5 \times 1.5 \text{ cm}$, para ser tratadas térmicamente mediante un proceso de pirólisis en horno tubular a diferentes temperaturas entre 600 y 1400°C , utilizando una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ en atmósfera de nitrógeno ($\text{N}_2(\text{g}) - 0,8 \text{ mL}/\text{min}$). Posterior a este proceso las espumas se transforman en el sustrato 3D carbonoso, el cual luego de alcanzar la temperatura ambiente dentro del horno, son retiradas para proceder a su recubrimiento con el enrejado metalorgánico de cobalto o MOF-Co.

2.1.2. *Recubrimiento del sustrato 3D mediante depósito electroquímico*

Los sustratos obtenidos de mejor integridad son modificados superficialmente mediante un depósito electroquímico inicial de hidróxido de cobalto, para este proceso se utiliza una celda convencional de tres electrodos, donde el sustrato 3D se comporta como electrodo de trabajo (WE), un alambre de platino enrollado en forma de espiral alrededor del sustrato (sin contacto) actuó como contraelectrodo (CE), y como electrodo de referencia (RE) se utilizó un electrodo de Ag/AgCl [3M KCl]; el electrolito fue una solución acuosa de nitrato de sodio ($\text{NaNO}_3 - 0,25 \text{ M}$) con presencia de nitrato de cobalto, precursor del ión metálico ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 - 0,1 \text{ M}$). Las deposiciones se realizaron mediante ensayos de cronoamperometría, imponiendo un potencial de referencia de $-1,1 \text{ V}$ vs Ag/AgCl [3 M KCl] durante 120 s.

2.1.3. Formación de la MOF-Co: recubrimiento del sustrato por transformación hidrotérmica

Una vez finalizado el depósito electroquímico del hidróxido de cobalto, el sustrato se sumergió en una solución que contenía el ligante orgánico de 2 – metilimidazol ($C_4H_6N_2$) y se llevó a cabo una transformación hidrotérmica en un reactor de teflón de 30 mL a 120 °C durante 24 h, proceso mediante el cual se formó el MOF-Co que recubre la superficie del sustrato 3Dbase carbono modificandolo.

2.1.4. Caracterización electroquímica del sustrato

Se realizaron pruebas de voltamperometría cíclica (CV) con y sin recubrimiento del sustrato a una velocidad de barrido de 5 mV/s, ensayos de carga y descarga galvanostática, y espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) con una perturbación sinusoidal de ± 10 mV entre frecuencias de 100 kHz a 10 mHz para el sustrato sin recubrimiento; así mismo, se caracterizó en una celda Swagelock de 2 electrodos para evaluar el desempeño del sustrato como supercapacitor, empleando un separador de fibra de vidrio y una solución 1M de NaOH como electrolito.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Inicialmente se realizaron todas las síntesis a diferentes temperaturas (600 °C, 800 °C, 1000 °C, 1200 °C y 1400 °C) con el fin de confirmar la temperatura ideal de pirólisis basado en la respuesta electroquímica de las muestras, esto es, aquellas que mostrasen propiedades superiores para el almacenamiento electroquímico de energía y mayor estabilidad. De esta manera se obtuvieron los resultados observados en la Figura 1.

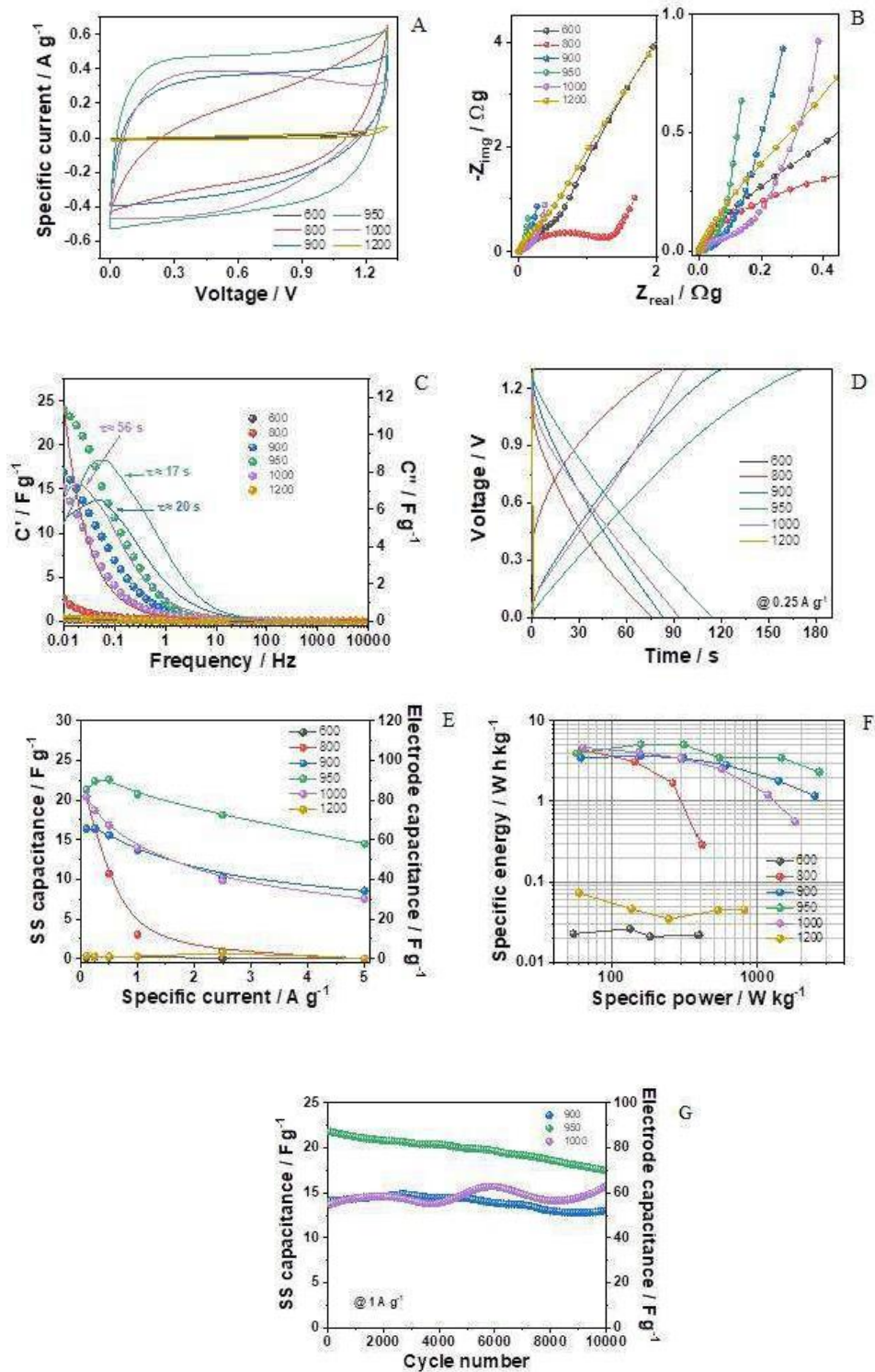


Figura 1. Ensayos realizados a los sustratos 3D base carbono obtenidos a diferentes temperaturas de calcinación para selección de la temperatura ideal en base a la respuesta electroquímica del sustrato. A. Voltametrías cíclicas obtenidas a velocidad de barrido de 20 mV/s. B. Diagrama de Nyquist. C. Diagrama de Bode. D. Espectro de carga y descarga galvanostática (GCD) medido a 0.25 A/g. E. Retención de la capacidad y capacitancia del electrodo vs corriente específica. F. Diagrama de Ragone calculado a partir del GCD. G. Retención de la capacidad y capacitancia del electrodo vs el número de ciclos, medidas a 1 A/g.

Las curvas de CV obtenidas al ensayar los sustratos tratados a diferentes temperaturas de calcinación se muestran en la Figura 1.A; las muestras obtenidas a temperaturas de 900 °C, 950 °C y 1000 °C son aquellas que exhiben una mejor respuesta de corriente específica, no solo por ser de magnitudes superiores a las temperaturas inferiores y superiores, sino porque además exhiben mayor estabilidad y dan un indicio de comportamiento de tipo capacitivo, si bien la curva de 800 °C muestra una respuesta que pudiese considerarse buena, la región de la misma es limitada y muestra mayor resistencia que sus opuestas. Mientras que las temperaturas de 600 °C y 1200°C muestran respuestas no aptas para el uso del sustrato en almacenamiento energético. De las 3 temperaturas que inicialmente muestran un mejor comportamiento, destaca la muestra de 950°C.

La anterior discusión se ve respaldada al analizar los Diagramas de Nyquist (Fig. 1.B.) en los cuales, las curvas para temperaturas inferiores a 900 °C y superiores a los 1000°C, muestra un despliegue mayor indicando un comportamiento mucho más resistivo del sistema, en contraparte, nuevamente las curvas de 900 °C, 950 °C y 1000°C hacen referencia a sistemas más capacitivos con poca resistividad, lo que favorecería el almacenamiento electroquímico de energía y el desempeño de los sustratos calcinados a estas temperaturas como electrodos en ESDs; nuevamente el sustrato obtenido a 950°C muestra las mejores características, menor resistencia y

mayor capacitancia, ver Figura 1C. Además, el supercapacitor ensamblado con la espuma a 950 °C presenta menor constante de tiempo.

Así mismo al analizar las curvas de carga y descarga (Fig 1.D.), para el sustrato a 1000 °C ambos procesos son alcanzados en las mismas magnitudes de tiempo, mucho más extensos que para las temperaturas mayores y menores, mientras que el sustrato a 950 °C exhibe procesos más extensos, pero heterogéneos, donde la descarga se realiza a una mayor velocidad que la carga, lo que afectaría significativamente un electrodo obtenido a partir del sustrato, considerándose poco atractivo en el almacenamiento. Este proceso refleja la ocurrencia de un proceso parásito que no contribuye al almacenamiento reversible de energía y podría afectar la estabilidad durante el ciclado.

Finalmente, al observar la retención de la capacidad y la capacitancia del electrodo, tanto para las respuestas en base a corriente específica y en base al número de ciclos (Fig. E y G), los 3 sustratos ya mencionados continúan destacando, y en especial el sustrato de 950 °C exhibe mayores valores de capacitancia, así como una apropiada retención de la capacitancia con la velocidad de carga y descarga. Sin embargo, sus propiedades decrecen notoriamente al incrementar el número de ciclos, presentando una menor retención de la capacitancia. Mientras que el sustrato obtenido a temperaturas de calcinación de 1000°C muestra valores menores de capacitancia en comparación, pero con mayor retención de la capacidad con el número de ciclos. Con todo lo anterior, no es de extrañar que la realización del Diagrama de Ragone para los sustratos evaluados, los 3 sustratos previamente mencionados de 900 °C, 950 °C y 1000 °C sean aquellos que exhiben los valores más altos de energía específica y potencia específica, mostrando un comportamiento prometedor. Entretanto, los sustratos obtenidos a 800°C exhiben pérdida de la energía específica debido a la alta impedancia registrada. Finalmente los sustratos a 600°C y a temperaturas mayores de 1000°C mostraron un comportamiento no apto para la aplicación de almacenamiento energético deseada.

En la Figura 2 se presenta el comportamiento del sustrato seleccionado como el más estable vs este mismo sustrato recubierto por una MOF-Co.

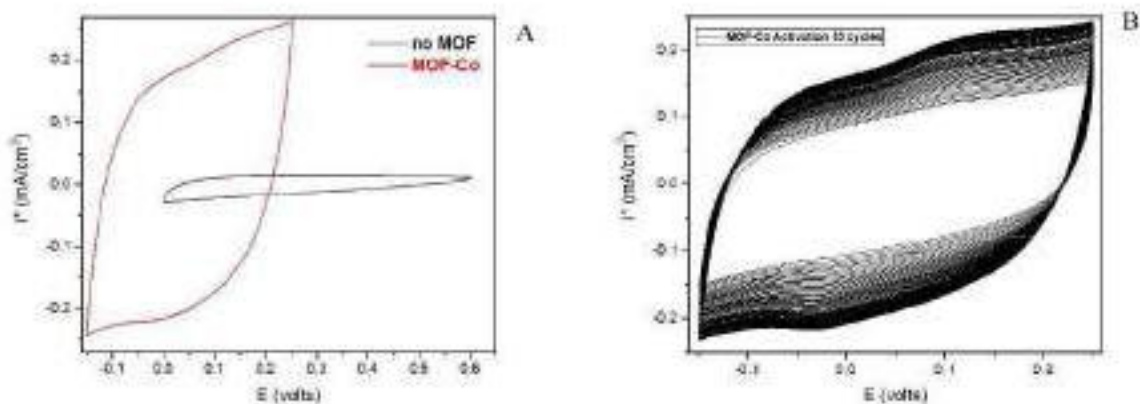


Figura 2. A. Voltamperometría cíclica para sustratos sintetizados a 1000°C con y sin recubrimiento con materiales enrejados metal-orgánicos de cobalto (MOF-Co), ensayos realizados a 5mV/s. B. Comportamiento del sustrato recubierto de MOF-Co bajo efecto de activación electroquímica del recubrimiento, realizado a 50 ciclos a 5 mV/s.

Es notorio el incremento en respuesta de densidad de corriente bajo la presencia del MOF-Co (Fig 2.A.), incrementando la respuesta en 1 orden de magnitud, lo que resulta ser prometedor para la aplicación de este sustrato modificado en aplicaciones de almacenamiento electroquímico de energía. Para mejorar el comportamiento del recubrimiento en el sustrato, este debe ser sometido a un proceso de activación electroquímica, donde al incrementar el número de ciclos en la voltamperometría a una velocidad de barrido de 5 mV/s, la respuesta en densidad de corriente incrementa, para efectos prácticos se realizó la prueba a 50 ciclos, incrementando la respuesta en hasta el doble del comportamiento observado inicialmente.

4. CONCLUSIONES

Las esponjas de melamina son prometedoras como precursoras de sustratos 3D base carbono utilizados como predecesores de electrodos de dispositivos de almacenamiento electroquímico de energía. Así mismo, se determinó que a partir de 900°C y hasta 1000°C de calcinación, se obtienen sustratos con comportamiento electroquímico destacable, siendo los sustratos de 950 °C los que exhiban mayores valores de capacitancia, mientras que los sustratos a 1000 °C sacrifican un poco esta propiedad ganando estabilidad durante el ciclado galvanostático. Por lo cual, se considera pertinente el uso de esta temperatura de pirólisis para la generación de sustratos. Finalmente, la modificación del sustrato con una MOF-Co mostró un drástico incremento de su capacidad de almacenamiento de energía. Se identificó una mejoría en la

respuesta de corriente, lo que estaría relacionado con una mejora en la mojabilidad y la transferencia de electrones, proporcionadas por el recubrimiento MOF-Co, esto sin sacrificar la flexibilidad y memoria de forma.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) Y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; así mismo se extiende agradecimientos al Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones, N. P. Páez Sánchez agradece a la VIE de la Universidad Industrial de Santander por el apoyo económico para realizarla estancia de investigación en el CICATA unidad Legaria del IPN.

6. REFERENCIAS

- [1] Shi, Y., Liu, G., Jin, R., Xu, H., Wang, Q., & Gao, S. (2019). Carbon materials from melamine sponges for supercapacitors and lithium battery electrode materials: A review. *Carbon Energy*, 1, 253–275. <https://doi.org/10.1002/cey2.19>
- [2] Yu, L., & Chen, G. Z. (2020). Supercapatteries as High-Performance Electrochemical Energy Storage Devices. *Electrochemical Energy Reviews*, 3, 271–285. <https://doi.org/10.1007/s41918-020-00063-6>
- [3] Vazquez S, J., Acevedo P, P., Guzmán V, A., Reguera, E., & Córdoba T, E. (2020). Sucrose-based reticulated vitreous carbon foams and their modification with nickel hexacyanoferrate for energy storage applications. *Diamond and Related Materials*, 109, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108084>
- [4] Vazquez S, J., Ramírez C, G., León L, M. Á., Echevarría, F., Cano, A., Hernández G, A., Acevedo P, P., & Reguera, E. (2021). Pseudocapacitive Mn-Co mixed oxides obtained by thermal decomposition of manganese hexacyanocobaltate in presence of carbon structures. *Electrochimica Acta*, 380, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138218>
- [5] Calixto L, O., Vazquez S, J., Córdoba T, E., Reguera, E., & Acevedo P, P. (2021). Growth of cobalt hexacyanoferrate particles through electrodeposition and chemical etching of cobalt

precursors on reticulated vitreous carbon foams for Na-ion electrochemical storage. *Solid State Sciences*, 116, 1–13. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2021.106603>

[6] Lobato P, D. R., Vazquez S, J., Pérez, O., Acevedo P, P., Reguera, E., & Cuentas G, A. K. (2020). Potassium-ion aqueous supercapattery composed by solar carbon and nickel-zinc prussian blue analogue. *Journal of Energy Storage*, 31, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.est.2020.101667>

[7] Vazquez S, J., Acevedo P, P., González M, M., Oliver T, M., Padilla M, I., Guzmán V, A., & Reguera, E. (2020). Fast kinetic redox process in layered cobaltous terephthalate MOF-type for aqueous hybrid devices. Magnetic properties as sensor of Co–Co interactions. *Electrochimica Acta*, 346, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2020.136253>

[8] Xiao, Z., Mei, Y., Yuan, S., Mei, H., Xu, B., Bao, Y., Fan, L., Kang, W., Dai, F., Wang, R., Wang, L., Hu, S., Sun, D., & Zhou, H. C. (2019). Controlled Hydrolysis of Metal-organic Frameworks: Hierarchical Ni/Co-Layered Double Hydroxide Microspheres for High- Performance Supercapacitors. *ACS Nano*, 13, 7024–7030. <https://doi.org/10.1021/acsnano.9b02106>

[9] Zhang, X., Wang, J., Ji, X., Sui, Y., Wei, F., Qi, J., Meng, Q., Ren, Y., & He, Y. (2020). Nickel/cobalt bimetallic metal-organic frameworks ultrathin nanosheets with enhanced performance for supercapacitors. *Journal of Alloys and Compounds*, 825, 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154069>

[10] Zhao, S., Zeng, L., Cheng, G., Yu, L., & Zeng, H. (2019). Ni/Co-based metal-organic frameworks as electrode material for high performance supercapacitors. *Chinese Chemical Letters*, 30, 605–609. <https://doi.org/10.1016/j.cclet.2018.10.018>

[11] Rahmanifar, M. S., Hesari, H., Noori, A., Yaser, M., Morsali, A., & Mousavi, M. F. (2018). Electrochimica Acta A dual Ni / Co-MOF-reduced graphene oxide nanocomposite as a high performance supercapacitor electrode material. *Electrochimica Acta*, 275, 76–86. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.04.130>

IMPACTO DEL METAL DE TRANSICIÓN EXTERNO EN HEXACIANO FERRATOS SOBRE SU DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO COMO CÁTODO DE BATERÍAS DUALES DE K^+ - Zn^{2+}

D. I. Villalva Mejorada¹, P. Acevedo-Peña¹, J.A.I. Díaz-Góngora¹, E. Reguera Ruiz¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA
Legaria, Calzada Legaría No. 694, Col Irrigación, Ciudad de México, CDMX, C.P. 11500, México.

E-mail: idavid121.dv@gmail.com

RESUMEN

En este trabajo se realiza el estudio de la influencia del metal de transición externo en baterías duales de K^+ - Zn^{2+} , realizando la síntesis de una serie de cátodos $MZnHCF$ ($M=Co,Cu, Ni$) y evaluando estructuralmente cada uno de ellos, así como electroquímicamente en tres electrodos cada uno de ellos en diferentes concentraciones de electrolito variando Zn^{2+} , para posteriormente ensamblar el dispositivo en dos electrodos con el electrolito que mas favoreció la evaluación previa. Se realizaron estudios de voltamperometría cíclica, galvanostática y de estabilidad ante el ciclado, de estos análisis se destaca el diagrama de Ragone, alcanzando con el mejor material $65 W h Kg^{-1}$ a una potencia específica de $70 W Kg^{-1}$ hasta $30 W h Kg^{-1}$ a una potencia específica de más de $1000 W Kg^{-1}$ obteniendo resultados contundentes que podrían aportar el conocimiento necesario para futuras investigaciones

Palabras Clave: Almacenamiento de energía, Electroquímica, Análogos de Azul de Prusia.

BUAP.



BUAP. | Facultad de Ingeniería



1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha visto un incremento significativo del consumo energético, del precio de combustible fósiles y de la emisión de contaminantes ambientales [1]. Esto ha provocado un creciente interés de la comunidad científica en el desarrollo de nuevos materiales con aplicaciones en energías limpias [2].

El desarrollo de baterías acuosas se ha convertido en una opción popular, para el almacenamiento de energía, por sus atractivas propiedades [3]. Específicamente, las baterías acuosas de Zn^{2+} se caracterizan por su bajo costo y alta seguridad, sin embargo, su baja densidad de corriente limita su uso en distintos sectores [4].

Aunque el desarrollo de análogos de PBA parece ser una buena solución a estas desventajas, debido al alto potencial redox, los marcos abiertos tridimensionales, la alta estabilidad contra el agua y los múltiples sitios activos de estos sistemas, los ZnHCF continúan presentando características particulares como el cambio de fase limitando su capacidad de almacenamiento. Sin embargo, se ha reportado una mejora significativa agregando una mezcla de metales de transición (M/Zn) [5].

En este trabajo se desarrollaron baterías con Zn metálico como ánodo, $K_2SO_4/ZnSO_4$ como electrolito acuoso y $MZnHCF$ (M=Co,Cu, Ni) como cátodo. Además, se estudió el efecto de la concentración del electrolito $ZnSO_4$. Con el objetivo de obtener una batería accesible, estable y con una respuesta electroquímica importante.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Para la evaluación de los material de electrodo se realizaron en una celda electroquímica convencional para tres electrodos fabricada de vidrio con capacidad de 100 ml. Para la evaluación del dispositivo tipo batería de dos electrodos usó una celda Swagelok de dos electrodos en un sistema cerrado con un separador de fibra de vidrio. Las soluciones de trabajo fueron preparadas utilizando productos químicos grado reactivo analítico y agua desionizada. Todos los experimentos fueron realizados a presión atmosférica.

2.1.2. Preparación de Electroodos

Para la obtención de las respuestas electroquímicas en tres electrodos se utilizaron electrodos de referencia Ag/AgCl, contra electrodo de grafito y los materiales a evaluar preparados en pastas con 70% material activo, 20% carbón activado y 10% teflón. Colocados en una malla de acero inoxidable de 100 x 100 mm de área activa. Para la respuesta electroquímica en dos electrodos en el dispositivo tipo batería, se usó como cátodo el material evaluado y como ánodo, Zn metálico.

Como soluciones de trabajo se prepararon diversas mezclas K_2SO_4 - $ZnSO_4$. La concentración de K_2SO_4 se mantuvo fija en un valor de 1 M, mientras que la concentración de $ZnSO_4$ se varió 20mM, 50mM y 100mM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La **Figura 1** muestra la voltamperometría cíclica evaluado en tres electrodos para los tres materiales sintetizados, y la evolución a lo largo de los ciclos del material en un electrolito 1M de K_2SO_4 y el material evaluado en un electrolito 1M de K_2SO_4 y 100 mM $ZnSO_4$. En la **Figura 1a** se puede observar la influencia del Zn^{2+} en el electrolito, mientras que el CoZnHCF sin Zn en el electrolito se mantiene estable a 25 ciclos a $1mV s^{-1}$, observando que la huella electroquímica no se polariza considerablemente ni sufre transformaciones, en el electrodo que tiene Zn en el electrolito sufre la transformación típica a ZnHCF. En la **Figura 1b** se observa el electrodo NiZnHCF, de igual manera se hace la evaluación en electrolito con Zn y sin Zn como se puede observar en la comparación, sin embargo se observa que el material es estable en electrolito sin Zn viendo efectos únicamente en la polarización, cuando se evalúa en electrolito con Zn a lo largo de los ciclos también se observa polarización y una ligera transformación a ZnHCF. En la **Figura 1c** se observa la evaluación del electrodo CuZnHCF, este material presenta un aumento en el área de la huella electroquímica mientras se avanza en los ciclos en electrolito sin Zn, mientras que en la evaluación con Zn se ve claramente la transformación a ZnHCF similar al electrodo de la **Figura 1a**.

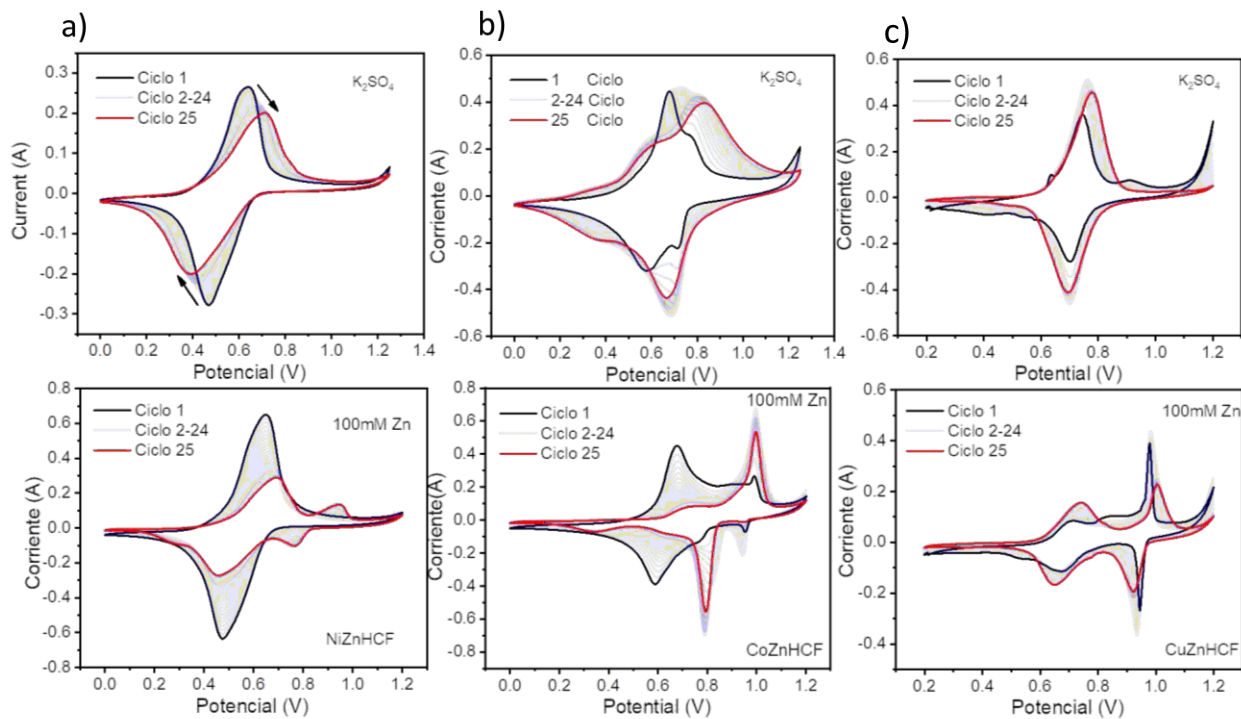


Figura 1. a-c) Voltamperograma cíclico del cátodo NiZnHCF, CoZnHCF y CuZnHCF respectivamente en electrolito 1M de K_2SO_4 y en electrolito 1M de $K_2SO_4/100\text{ mM ZnSO}_4$

De acuerdo a los resultados anteriores se ensamblan dispositivos de dos electrodos empleando un electrodo de Zn metálico como ánodo y electrolito 1M de K_2SO_4 y 100 mM $ZnSO_4$, en la **Figura 2** se muestra el análisis por medio de voltamperometría cíclica y galvanostática. En la **Figura 2a** se puede observar la contribución de ambos electrodos teniendo como resultante la huella electroquímica correspondiente al dispositivo tipo batería con el cátodo NiZnHCF previamente evaluado, por otra parte en la **Figura 2b** tenemos el dispositivo tipo batería con el cátodo CoZnHCF, con una huella electroquímica característica con las contribuciones redox propios de los materiales. En la **Figura 2c**, se tiene el dispositivo tipo batería con el cátodo CuZnHCF. Posteriormente se hace la evaluación electroquímica de impedancia de los tres dispositivos (**Figura 2d**) a una corriente constante de 50mA g^{-1} , se puede observar que el dispositivo con mayor tiempo de carga y descarga corresponde al dispositivo que contiene el cátodo NiZnHCF, seguido del CuZnHCF y finalmente CoZnHCF, aunque la grafica muestra asimetría referente a la carga y descarga, este fenómeno se atribuye al efecto del Zn^{2+} en el material, sin embargo se puede definir el material que sufre menos este efecto.

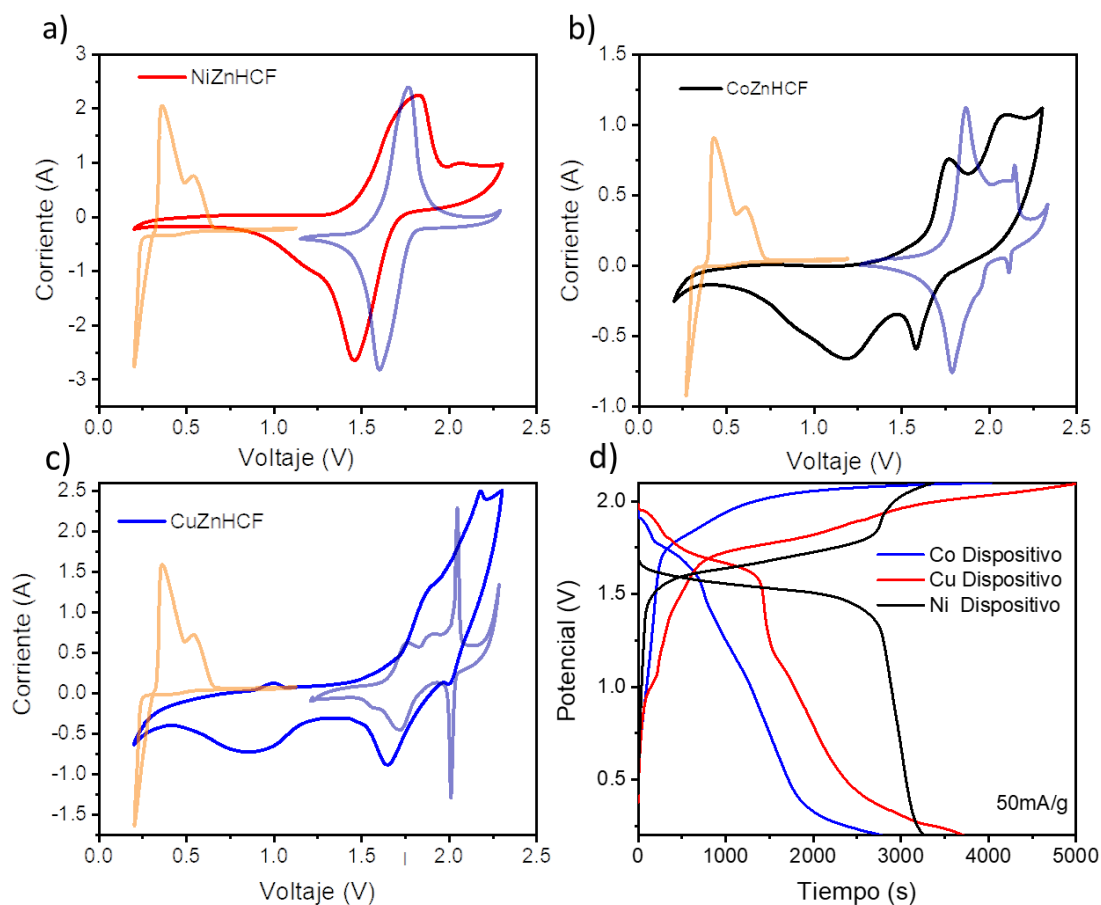


Figura 2. a-c) Voltamperograma cíclico de dispositivo tipo batería de dos electrodos con cátodo NiZnHCF, CoZnHCF y CuZnHCF respectivamente en electrolito 1M de $K_2SO_4/100$ mM $ZnSO_4$. d) Perfil galvanostático de cargas y descargas de los tres dispositivos ensamblados.

Para determinar la capacidad de cada dispositivo se evaluaron a diferentes corrientes como se muestra en la **Figura 3a**, como se puede observar, el dispositivo con el cátodo NiZnHCF corresponde a la mayor capacidad y retención mientras aumenta la corriente, siendo el CoZnHCF el dispositivo menos favorable, aunque a bajas corrientes sufran un decaimiento en la capacidad se mantiene semi-constante a partir de una corriente de 0.1 A. En la **Figura 3b** se muestra el diagrama Ragone, donde podemos hacer la comparativa real de los materiales y la influencia del metal externo en estas condiciones. Teniendo en el mejor material una energía específica de 65 Wh Kg⁻¹ a una potencia específica de 70 W Kg⁻¹, mientras que los demás materiales se mantienen poco por debajo de estos valores, esperando esta tendencia por los análisis realizados previamente, así como el poder polarizante de los metales estudiados, siendo el Co el metal menos estable. Este resultado posiciona el estudio de la concentración de Zn en el electrolito y la

implementación de estos metales en los análogos de azul de Prusia para futuros candidatos como cátodos en dispositivos tipo batería.

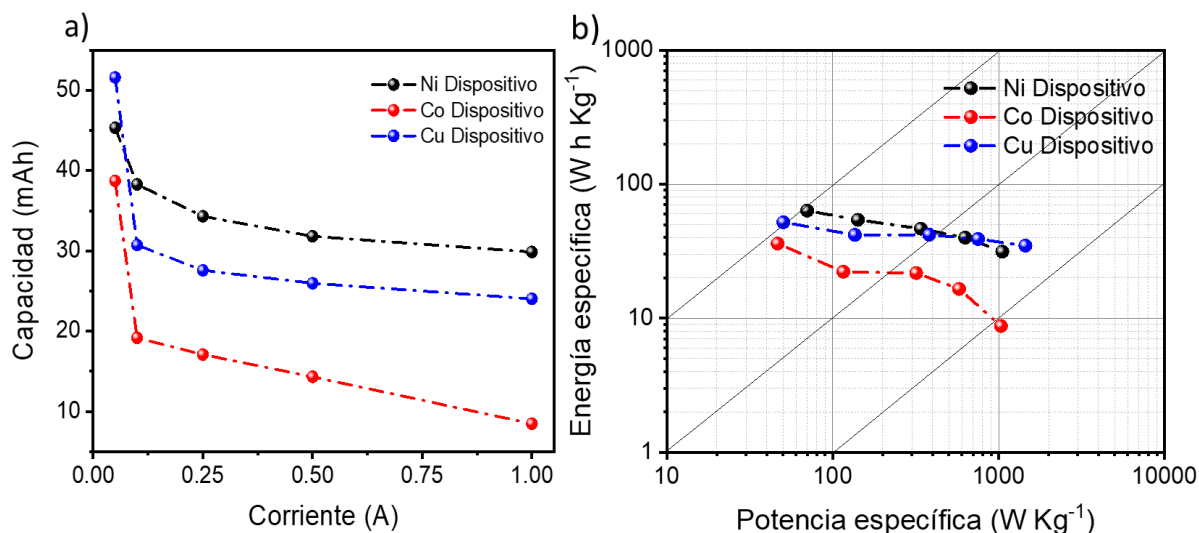


Figura 3. a) Perfil de capacidad Vs corriente de los dispositivos tipo batería ensamblados. b) Diagrama de Ragone.

Por ultimo se evalúa la estabilidad de los dispositivos frente al ciclado, en este caso se realizó una evaluación de 80 ciclos teniendo como resultado lo que se observa en la **Figura 4**, así como el estudio FT-IR antes y después del tratamiento. Como se puede observar en la **Figura 4a** se tiene una retención de la capacidad del 80% para el material NiZnHCF y una eficiencia coulombica del 80% igualmente, observando en el estudio FT-IR que antes y después no se observa cambio estructural manteniendo las señales características de los HCF con el metal correspondiente. En la **Figura 4b-c** se tiene la evaluación del material CuZnHCF y CoZnHCF respectivamente, con una retención de la capacidad y eficiencia coulombica por debajo del 50%, mientras que la espectroscopia FT-IR no muestra cambios significantes en la estructura del electrodo, de este modo se puede atribuir a factores externos al material como lo podrían ser el desgaste del electrolito o el agotamiento de Zn en la solución.

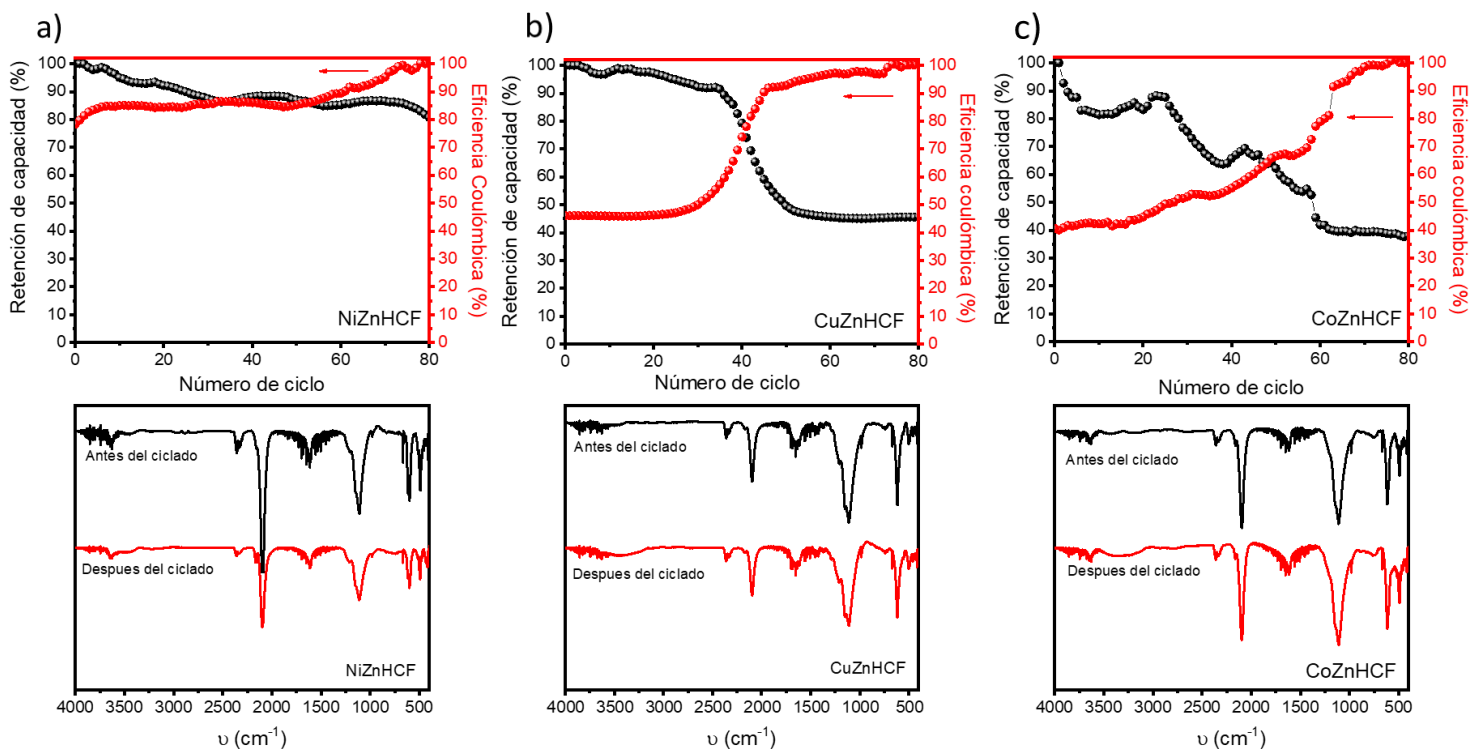


Figura 4. a-c) Estabilidad en el ciclado del dispositivo y el estudio por FT-IR antes y después del ciclado de los dispositivos con los cátodos NiZnHCF, CoZnHCF y CuZnHCF respectivamente.

4. CONCLUSIONES

Se ha evaluado una serie de materiales análogos de azul de Prusia con la finalidad de entender el comportamiento y el papel que juega el material externo en este tipo de compuestos, así como la importancia del electrolito y su concentración. Para los dispositivos tipo batería se puede comprobar que la influencia del metal externo juega un papel importante desde la estabilidad por medio de voltamperometría cíclica, en los estudios de galvanostáticos, así como la estabilidad del ciclado, en el diagrama de Ragone tenemos dispositivos con buena energía específica, desde 65 W h Kg-1 a una potencia específica de 70 W Kg-1 hasta 30 W h Kg-1 a una potencia específica de 1000 W Kg-1 en el mejor material. Sin embargo se sigue optimizando este tipo de dispositivos que contemplan como electrolito la incorporación de Zn^{2+} , por su inestabilidad se ha vuelto un reto pero por sus buenas propiedades de almacenamiento se ha dedicado esfuerzo para entender los fenómenos presentes.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) y SIP-IPN (20221620) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación; y al Laboratorio Nacional de Conservación y Almacenamiento de Energía por facilitar el acceso a sus instalaciones.

6. REFERENCIAS

- [1] Xiulei Ji, A paradigm of storage batteries, *Energy Environmental Science*, , Vol 12, 3203 (2019)
- [2] Yunpo Sun , Zheng Xu, Xiongwen Xu , Yang Nie, Jian Tu , Aijun Zhou , Jie Zhang , Lvchao Qiu, Fang Chen, Jian Xie , Tiejun Zhu, Xinbing Zhao, Low-cost and long-life Zn/Prussian blue battery using a water-in-ethanol electrolyte with a normal salt concentration ,*Energy Storage Materials*, 192–204, Vol 48 (2022)
- [3] Giorgia Zampardi , Michael Warnecke, Michele Tribbia, Jens Glenneberg, Cleis Santos, Fabio La Mantia, Effect of the reactants concentration on the synthesis and cycle life of copper hexacyanoferrate for aqueous Zn-ion batteries, *Electrochemistry Communications*, 107030, Vol 126 (2021)
- [4] Qi Yang, Xinliang Li, Ze Chen, Zhaodong Huang, and Chunyi Zhi, Cathode Engineering for High Energy Density Aqueous Zn Batteries, *Accounts of materials research*, 78—88, Vol 3, (2022).
- [5] Mojing Chen, Xiaoqiang Li, Yujiao Yan, Yanting Yang, Qunjie Xu, Haimei Liu,* and Yongyao Xia ACS, Polypyrrole-Coated K₂Mn[Fe(CN)₆] Stabilizing Its Interfaces and Inhibiting Irreversible Phase Transition during the Zinc Storage Process in Aqueous Batteries *Appl. Mater. Interfaces*, Vol 14, 1092–1101, (2022).

ESTUDIO DE COLISIONES DE NANOPARTICULAS DE TiO₂ EN MICROELECTRODO DE Pt

L. R. Corona Elizarraras, P. Subedi, S. Gutierrez Portocarrero, M. A. Alpuche Aviles*
Department of Chemistry, University of Nevada, Reno, Nevada 89557, United States.
malpuche@unr.edu

RESUMEN

Las nanopartículas (NPs) de dióxido de titanio (TiO₂) han tomado relevancia en la conversión de energía solar. Estas NPs son semiconductores que en medios gaseosos o líquidos y al ser irradiados con luz ultravioleta (UV) se comportan como fotocatalizadores. Este tipo de NPs pueden ayudar a mejorar la eficiencia de celdas solares. Los electrones presentes en la banda de valencia de las NPs de TiO₂ son excitados con un fotón a la banda de conducción. Los electrones excitados pueden ser recolectados como corriente para su posterior conversión a electricidad. El objetivo es obtener colisiones de NPs en la superficie de un ultramicroelectrodo de platino (UME-Pt) y ver el efecto en la fotocorriente del TiO₂.

2421

Palabras Clave: ultramicroelectrodo de platino, nanopartículas de TiO₂, fotocatalizadores, semiconductores.

1. INTRODUCCIÓN

Las nanopartículas (NPs) de dióxido de titanio (TiO_2) han ganado relevancia en la conversión de energía solar. Estas NPs son semiconductoras y en medios gaseosos o líquidos, al ser irradiadas con luz de suficiente energía, como ultravioleta (UV), fotocatalizan varias reacciones [1]. Estudios recientes apuntan que este tipo de NPs puede utilizarse en celdas solares electroquímicas que podrían alcanzar altas eficiencias. Por lo tanto, es importante medir y estudiar las propiedades nanoestructurales que favorecen la conversión de luz a corrientes fotoelectroquímicas (FEQ), proceso que ocurre en la interface semiconductor – líquido. Para optimizar la conversión de fotones a electricidad en sistemas electroquímicos, es esencial entender como da lugar la transferencia de electrones a través de la interface. En este contexto, nuestro grupo ha sido el primero en introducir estudios de FEQ de entidades discretas para estudiar la transferencia electrónica [2]. Sin embargo, dado que los experimentos fotoelectroquímicos con entidades discretas requieren medir fotocorrientes muy pequeñas, del orden de pico-amperios, para poder cuantificar de forma acertada el efecto de las NPs. En general, también se han venido desarrollando en los últimos años técnicas electroanalíticas de nano-impacto[3], y para facilitar el estudio cinético de las NPs.

2422

Lemay y Bard [4, 5], reportaron colisiones de partículas con un ultramicroelectrodo (UME), lo que originó el reciente interés en estudios de elementos discretos, como posibles métodos analíticos y de caracterización fisicoquímica. En general, en estos experimentos se busca estudiar las propiedades de entidades individuales como la velocidad de reacción de una NP, o una enzima, una estructura micelar, etcetera [6]. Los nombres de los experimentos, varían, y se les ha denominado *electroquímica estocástica*, *amplificación electrocatalítica*, y *electroquímica de elementos discretos* en la literatura. Por otra parte, la escuela de Compton et al. los denomina de *nano-impacto*, aunque en estos últimos la partícula se electrolyza. En general, un microelectrodo (UME) es sumergido en una suspensión de NPs que debido al movimiento Browniano de las NPs, ocurrirán de manera aleatoria colisiones de las NPs en la superficie del electrodo. En los experimentos donde se aprovechan las propiedades catalíticas, dependiendo del potencial que se esté aplicando y de las condiciones experimentales, las NPs pueden catalizar procesos de oxidación o reducción en solución. En otros experimentos [7, 8], como los de nano-impacto, es la partícula

misma la que se electroliza durante la interacción entre el electrodo y la NP. Estos procesos de transferencia de electrones, pueden ser cuantificados y caracterizados.

En el caso particular del TiO_2 , las propiedades fotocatalíticas son producto de la generación de portadores de carga (huecos y electrones) debido a la absorción de fotones [9]. Los electrones presentes en la banda de valencia de las NPs de TiO_2 son excitados con un fotón a la banda de conducción. Los electrones excitados pueden ser recolectados como corriente para su posterior conversión a electricidad [10], mientras que los huecos deben utilizarse para una oxidación, como la de metanol [9]. El objetivo de nuestros experimentos es utilizar este esquema de conversión de fotones para obtener colisiones de NPs en la superficie de un ultramicroelectrodo de platino (UME-Pt) y ver el efecto en la fotocorriente de TiO_2 que resulta de la fotooxidación de metanol, que es un mediador de sacrificio.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Los experimentos fueron hechos en una celda de cuarzo de 3 electrodos con capacidad para 25 ml. Se usó como electrodo de trabajo un UME-Pt de 10 μm de diámetro, preparado y caracterizado en nuestro laboratorio. El electrodo de referencia fue de una solución I^-/I_3^- (10 mM en MeOH) = 0.38 V vs NHE [2], también fabricado en el laboratorio y un alambre de platino de 0.5 mm de diámetro como contraelectrodo. Los experimentos de colisión de NPs fueron hechos usando un láser de onda continua de HeCd ($\lambda = 325 \text{ nm}$) modelo IK3501R-G (Kimmon) con un poder de incidencia de 50 mW y un haz Gaussiano de 1.2 mm. En este trabajo se usaron NPs de TiO_2 en su forma anatasa (99.9%) en suspensión en metanol (MeOH)-[11].

Las mediciones electroquímicas fueron efectuadas en un potencióstato de CH instruments electrochemical workstation (CHI 760D). Se recolectaron: voltamogramas cíclicos (CV), voltamogramas de barrido lineal (LSV), y se obtuvo la corriente en función del tiempo (i-t transitorios).

2.1.2. Preparación de Electroodos

En esta serie de experimentos se preparó un UME-Pt de 10 ó 25 μm de diámetro. La preparación incluye sellar en un capilar de vidrio el microalambre para después cortar y exponer una sección transversal circular. Se pulió la superficie del electrodo de manera mecánica en un MetaServ 250 Grinder Polisher. Se utilizó alúmina de dos tamaños, 1 y 0.3 μm . Posteriormente, el electrodo se enjuagó y se sonicó por 10 minutos usando agua destilada ($\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$).

2.1.3. Preparación de las Suspensiones

Las NPs de TiO_2 se obtuvieron de US Research Nanomaterials, Inc y se les limpió secuencialmente con agua, y MeOH mediante suspensión y centrifugación, al menos tres veces en cada solvente. La preparación final de la suspensión de trabajo es en MeOH.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2424

La Figura 1 muestra un voltamperograma cíclico de un UME-Pt de 10 μm de diámetro sin modificar, en metanol (grado HPLC) en una ventana de potencial de -1.5 a 1.5 V (vs. I/I_3^-). Se aplicó un potencial inicial de 0.0 V (vs. I/I_3^-) y una velocidad de barrido de 100 mV s^{-1} .

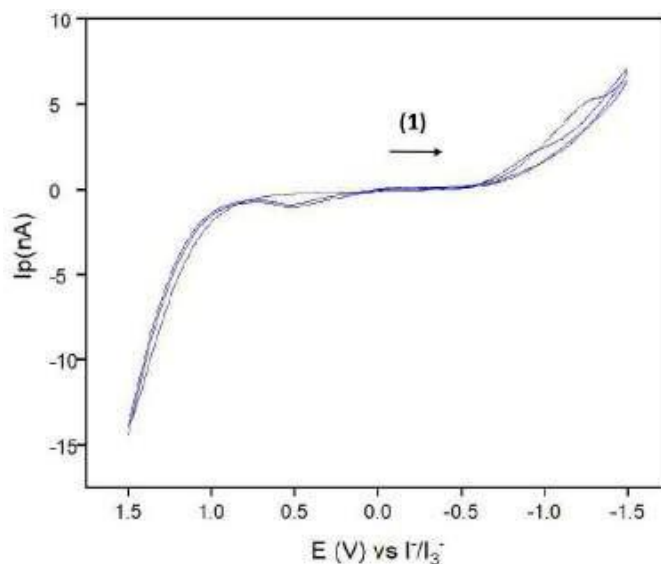


Figura 1. Voltamograma cíclico de un UME-Pt de 10 μm en metanol (HPLC)

La Figura 2 corresponde a los experimentos de cronoamperometría, *i-t*. Se aplicó un potencial inicial de 0.0 V (vs. I/I_3^-), y se dejó correr el experimento transitorio por 30 s en la oscuridad antes de abrir la compuerta para hacer pasar el haz del láser de HeCd. Se puede observar como la corriente anódica aumenta de 0 a -5 pA. A los 60 s se dispensa una alicuota de 50 μ L con carga de NPs de TiO_2 y posteriormente se observan escalones después de 140 s, éstos corresponden a las colisiones de las NPs de TiO_2 que están ocurriendo en la superficie del UME-Pt de 10 μ m. A simple vista se puede observar que la corriente aumenta aproximadamente 10 pA en el sentido anódico (negativo) debido a que la superficie del UME-Pt ha sido modificado mediante la adición del TiO_2 .

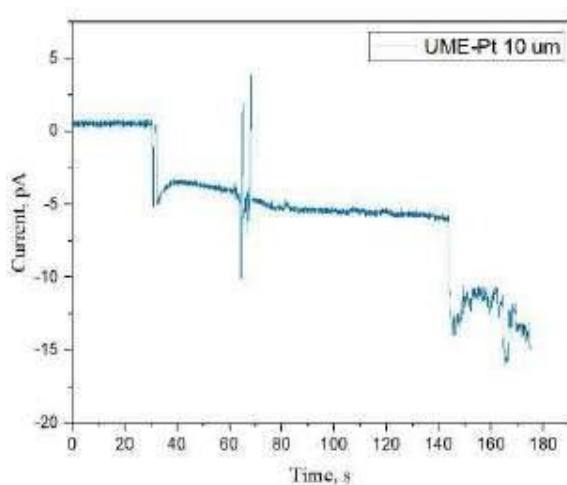


Figura 2. Trazas de colisiones de NPs de TiO_2 inyectadas a 60 segundos en un UME-Pt de 10 μ m en un *i-t* transitorio

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha demostrado que las NPs de TiO_2 fueron depositadas en la superficie del UME-Pt por medio de colisiones siguiendo una metodología de electroquímica de elementos discretos desarrollada e implementada para NPs semiconductoras. De igual manera, se mostró un aumento en la fotocorriente en el sentido anódico, lo que corresponde a la fotooxidación de MeOH. En la plática se describirá la dispersión del tamaño de los escalones que corresponden a la fotocorriente que puede entenderse mejor mediante un análisis de la estadística estocástica.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la National Science Foundation (NSF) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto NSF CHE- 2108462 para MAA.

6. REFERENCIAS

- [1] Constantinides, G., 2 - *Nanoscience and nanoengineering of cement-based materials*, in *Nanotechnology in Eco-Efficient Construction*, F. Pacheco-Torgal, et al., Editors, Woodhead Publishing, p. 9-37a., (2013).
- [2] Fernando, A., S. Parajuli, and M.A. Alpuche-Aviles, *Journal of the American Chemical Society*, **135(30)**, p. 10894-10897, (2013).
- [3] Cheng, W. and R.G. Compton., *TrAC Trends in Analytical Chemistry*,. **58**, p. 79-89, (2014).
- [4] Quinn, B.M., P.G. van't Hof, and S.G. Lemay, *Journal of the American Chemical Society*, **126(27)**, p. 8360-8361, (2004).
- [5] Xiao, X. and A.J. Bard, *Journal of the American Chemical Society*, **129(31)**, p. 9610-9612, (2007).
- [6] Alpuche-Aviles, M.A., *Particle Impact Electrochemistry*, in *Encyclopedia of Electrochemistry*, p. 1-30, (2021).
- [7] Gutierrez-Portocarrero, S., P. Subedi, and M.A. Alpuche-Aviles, *Reducción de óxido de Zinc con ultramicroelectrodos de Mercurio*, in *Congreso Nacional de la Sociedad de Electroquímica Mexicana*, p. 78, Universidad Autónoma de Ciudad Juárez (2020).
- [8] Karunathilake, N., et al., , *ChemElectroChem*, **7(10)**, p. 2248-2257, (2020).
- [9] Alpuche-Aviles, M.A., S. Gutierrez-Portocarrero, and K.K. Barakoti, *Current Opinion in Electrochemistry*, **13**, p. 174-180, (2019).
- [10] Nakata, K. and A. Fujishima, *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews*, **13(3)**, p. 169-189, (2012).
- [11] Gutierrez-Portocarrero, S., P. Subedi, and M.A. Alpuche-Aviles, *The Electrochemical Society*, **169(1)**, (2022).

PASO HACIA UN ELECTROLITO SÓLIDO: TRANSFORMACIÓN Y TRANSPORTE IÓNICO EN ÓXIDO DE SILICIO CRECIDO SOBRE ELECTRODOS DE SILICIO PARA BATERÍAS DE IÓN LI

E. Quiroga González*, N. Oropeza Miranda

Instituto de Física, BUAP

E-mail: equiroga@ieee.org

RESUMEN

Los electrolitos sólidos presentan características superiores a los electrolitos líquidos en las baterías de iones de litio, pero tienen un costo mayor. El presente trabajo propone la síntesis de un electrolito sólido a base de SiO_2 litiado electroquímicamente, a partir de películas de SiO_2 crecidas térmicamente. En particular, este trabajo discutirá aspectos de la transformación de fase del SiO_2 cuando se litia, y la posibilidad de transporte iónico a través de él.

2427

Palabras Clave: electrolito sólido, óxido de silicio, grabado de silicio, batería de iones de litio.

1. INTRODUCCIÓN

Entre los diferentes conceptos de baterías, las baterías de ión litio son las que presentan mejores rendimientos. Sin embargo, las más comunes tienen un electrolito líquido que presenta algunos problemas al someter a la batería a condiciones extremas de temperatura o de demanda de potencia. El electrolito se va solidificando o degradando con el número de ciclos de carga y descarga, haciendo que el transporte iónico se vea cada vez más limitado.

Una alternativa de última generación son las baterías de estado sólido, que cubren las características necesarias para aplicaciones como vehículos eléctricos y almacenamiento de la red eléctrica. Por otro lado, como usan electrolitos de estado sólido inorgánicos no inflamables que pueden operar en amplios rangos de temperatura (de -20 a 150 °C), son la alternativa de mayor seguridad. Sin embargo, el mayor inconveniente para la comercialización en masa de ese tipo de baterías es el alto costo de los electrolitos sólidos que se usan comúnmente.

En las baterías de iones de litio, el electrolito es una de las partes vitales, ya que permite el intercambio de iones. En los últimos años hay una tendencia hacia el uso de electrolitos sólidos, pero son caros. Una opción de electrolito sólido a base de elementos abundantes son los silicatos de litio [1], que tienen una conductividad iónica de 10^6 a 10^9 S/cm. Tienen una estructura cristalina que permite el transporte de iones de litio. El problema es que a pesar de que el electrolito es a base de silicio, que es un material muy abundante, sigue siendo muy caro por la forma en que se sintetiza.

Tomando en cuenta que de forma natural se forma óxido de silicio sobre silicio [2], y que éste se puede litar de forma electroquímica al cargar/descargar electrodos de silicio [3], en este proyecto se propone la fabricación de un electrolito sólido a base de SiO_2 litiado de forma electroquímica [4]. Se ha reportado que durante la litiación/delitiación de electrodos de Si que tienen óxido nativo [5], se produce Li_2SiO_3 y Li_4SiO_4 de forma irreversible [6]. Esto es un indicativo de que se pueden producir silicatos de litio de forma sencilla y a bajo costo. La idea de este trabajo es probar si estos silicatos pueden ser usados como electrolito sólido en una batería de ión litio.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

2.1. Fabricación de electrodos de silicio

Para este trabajo se usaron chips de Si de aproximadamente 1 cm^2 con grosor de 350 μm . Los chips se clivaron de obleas de Si tipo p (100) con resistividad de 0.001-0.005 Ωcm . A partir de los chips se obtuvieron 3 tipos de muestras: Chips de Si con una capa de 5 o 20 nm de SiO_2 , y chips de Si con superficie porosificada y oxidada de aproximadamente 1 μm de grosor. La capa de óxido se espera que pueda ser litiada y funcione como aislante electrónico y conductor iónico. La capa porosificada se espera que mejore el transporte iónico. Las condiciones para la porosificación y la oxidación térmica se describen a continuación.

2.1.1. Porosificación de la superficie de chips de silicio

La formación de la capa porosa de alrededor de 1 μm se obtuvo por medio de grabado químico usando una solución grabante compuesta de HF 48%, H_2O_2 y H_2O en proporción volumétrica 4:4:32. La alta concentración de huecos electrónicos del Si usado (Si tipo p de baja resistividad) permite la disolución del material isotrópicamente en forma de poros nanométricos (microporosidad).

2429

2.1.2. Oxidación térmica de silicio

Por medio del modelo Deal-Grove se determinaron las condiciones de oxidación para las diferentes muestras. Se buscó que el tiempo de oxidación fuera superior a 10 min, para que el tiempo de maniobra de muestras influyera mínimamente en el grosor del óxido. Se realizó la oxidación en una atmósfera de oxígeno con un flujo de $1 \text{ cm}^3/\text{min}$ en un horno tubular. Para el grosor de 5nm se trabajó a 900 °C durante 24 min, y para el grosor de 20 nm se usó la temperatura de 1100 °C por 12 min.

2.2. Caracterización electroquímica

2.2.1. *Ciclado Galvanostático.*

Para realizar el proceso de litación y delitación de las diferentes muestras, se ensamblaron baterías de media celda usando como electrodo de trabajo las diferentes muestras y chips de Li metálico como contraelectrodo. Se realizaron ciclos de litación/delitación a corriente constante. Los límites de voltaje fueron 0.02 V y 1.5 V. Los tres primeros ciclos se realizaron con una densidad de corriente de 0.1 mA/cm² hasta alcanzar los límites de voltaje o 30 h. Se encontró que ésta era la densidad de corriente mínima para lograr que el potencial disminuyera en el tiempo. Así se logró causar defectos en el óxido para permitir que el Si se empezara a litiar, produciendo que el voltaje bajara durante la litación. Posteriormente se realizaron 7 ciclos con los mismos límites de voltaje y de tiempo, pero con una densidad de corriente de 0.02 mA/cm². Esta densidad de corriente permite la incorporación de litio a mayores profundidades en el chip.

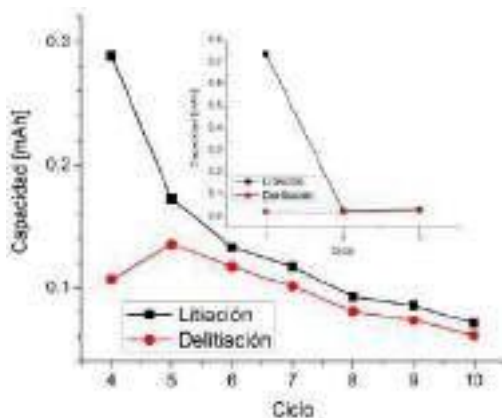
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2430

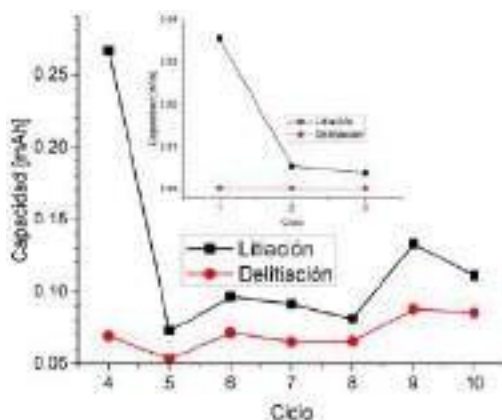
Al someter las diferentes muestras a carga/descarga galvanostática, todas responden de manera similar durante los primeros 3 ciclos (ver las curvas insertadas en las gráficas de Figura 1): hay una eficiencia coulombica menor al 10% durante el primer ciclo (menos del 10% del Li incorporado se puede extraer), lo que es de esperarse, por la formación de SEI (interfaz de electrolito sólido) [5]; los siguientes dos ciclos la capacidad es cercana a cero debido a que los límites de voltaje se alcanzan rápido por caídas óhmicas por difusión limitada a las densidades de corriente utilizadas. En los siguientes ciclos, con densidades de corriente a 1/5, se logra litiar y delitiar las muestras, pero el rendimiento es diferente de muestra a muestra (ver ciclos 4-10 de las gráficas de Figura 1). Todas las muestras presentan una baja eficiencia coulombica en el primer ciclo a densidades de corriente de 0.02 mA/cm², indicando que el SEI se sigue formando. Posteriormente la muestra con 20 nm de SiO₂ pierde capacidad monotónicamente. La muestra con 5 nm de SiO₂ presenta una capacidad relativamente estable, pero menor; el tener una capa aislante de menor grosor aporta menor resistencia para el transporte de carga, y es una capa más moldeable, con mayor estabilidad mecánica. En el caso de la muestra con una capa de Si poroso oxidado la eficiencia coulombica varía en el rango del 50 al 80% (más bajo que los casos

anteriores), pero la capacidad es mayor que en los otros casos. La razón de este fenómeno es el transporte iónico mejorado provocado por la porosidad.

a)



b)



c)

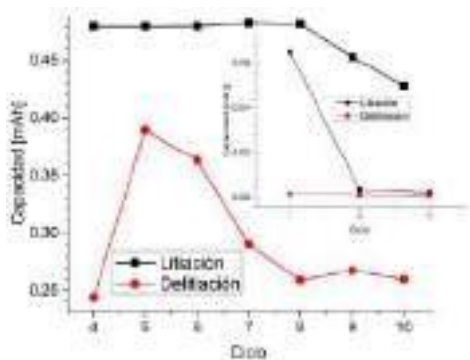


Figura 1. Curvas de capacidad vs número de ciclo. Los primeros 3 ciclos (figuras insertadas) fueron realizados a 0.1 mA/cm², y los siguientes 7 a 0.02 mA/cm². Electrodo de chip de Si con una capa superficial de a) 20 nm de SiO₂, b) 5nm de SiO₂ y c) capa de Si poroso oxidado de 1 μm.

Para dilucidar procesos que ocurren en los electrodos de Si, se calcularon curvas dV/dQ vs V, que son análogas a voltamperogramas, con la diferencia de que se obtienen durante la operación del electrodo en operaciones reales de uso. Como caso representativo se tomaron las curvas de la muestra con 20 nm de SiO_2 (Figura 2), al tener más óxido por reaccionar (se esperan picos relacionados con silicatos de litio más evidentes). Los picos de alrededor de 0.15 y 0.25 V del primer ciclo están relacionados con la formación de aleaciones Li-Si, y el pico de alrededor de 0.48 V está relacionado con la formación de SEI [5]. Adicional a estos picos, hay un pico adicional, que podría estar relacionado con la formación de silicatos de litio. En el ciclo 3 los picos relacionados con aleaciones Li-Si siguen apareciendo, aunque más difusos y a voltajes superiores (indicado con las líneas punteadas). Este corrimiento de los picos ya ha sido observado en electrodos de silicio cristalino, que conforme pasan los ciclos se van amorfizando y permiten un mejor transporte iónico [7]. Los picos relacionados con silicatos y con SEI no aparecen de forma clara en el tercer ciclo, indicando que se trata de procesos irreversibles. Sin embargo, como se observó en Figura 1, a pesar de la formación irreversible de estos materiales, se da el transporte de carga y es posible almacenar litio en silicio de forma reversible.

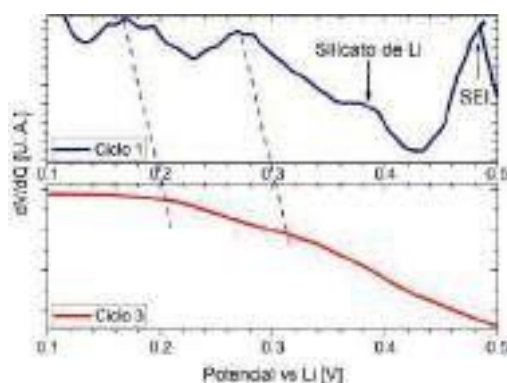


Figura 2. Curvas dV/dQ vs potencial obtenidas a partir de datos de voltaje vs capacidad del primero y tercer ciclo de carga/descarga durante la etapa de litación de la muestra de Si con 20 nm de SiO_2 .

4. CONCLUSIONES

Se confirma que la baja eficiencia coulombica presentada en los primeros ciclos de todas las muestras se debe a la formación de un SEI gracias a las curvas de dV/dQ , que evidencian reacciones irreversibles de litación. Estas curvas nos indican también que el SiO_2 se puede litiar de forma irreversible, pero permite el transporte iónico al electrodo de silicio utilizado como

ánodo en las baterías de iones de litio. Esto representa un paso adelante en la creación de un electrolito sólido a base de silicatos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto de Fronteras de la Ciencia 21077, y a través de una beca para estudios de posgrado. El Apoyo económico de VIEP-BUAP a través del proyecto 100523072-VIEP2022, también es altamente apreciado.

6. REFERENCIAS

- [1] Y. A. Zulueta, M. T. Nguyen, J. A. Dawson, *J. Phys. Chem. C*, **124**, 4982 (2020).
- [2] G. Santamaría-Juárez, E. Gómez-Barojas, E. Quiroga-González, E. Sánchez-Mora, J. A. Luna-López, *Mesoporous Biomater.*, **3**, 61 (2016).
- [3] V. Aca-López, E. Quiroga-González, E. Gómez-Barojas, J. Swiatowska, J.A. Luna-López, *Mater. Sci. Semicond. Process.*, **118**, 105206 (2020).
- [4] Z. Liu, Q. Yu, Y. Zhao, R. He, M. Xu, S. Feng, S. Li, L. Zhou, L. Mai, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 285 (2019).
- [5] E. Quiroga-González, J. Carstensen, H. Föll, *Materials*, **6**, 626 (2013).
- [6] V. Aca López, *Nanoparedes de silicio como ánodo de baterías de ion litio*, Tesis doctoral, Benemérita Universidad Autónoma de Puebla (2020).
- [7] E. Espinosa-Villatoro, J. Nelson Weker, J. S. Ko, E. Quiroga-González, *J. Electroanal. Chem.*, **892**, 115309 (2021).

EVOLUCIÓN DE HIDRÓGENO MEDIANTE NANOPARTÍCULAS METÁLICAS SINTETIZADAS EN UN DISOLVENTE EUTÉCTICO PROFUNDO

V. A. Medina Rojano, W. J. Arizmendi Leal, J. I. Aldana González, M. G. Montes de Oca
Yemha, M. A. Romero Romo, M. E. Palomar Pardave
Departamento de Materiales, Universidad Autónoma Metropolitana, Azcapotzalco, Ciudad de
Mexico 02200, México.
E-mail: mepp@azc.uam.mx

RESUMEN

2434

En el presente trabajo, se sintetizaron nanopartículas (NPs) de Pd, Rh y PdRh en un disolvente eutéctico profundo (DES) mediante electrodeposición, soportadas en carbono vítreo. Las NPs fueron evaluadas en la reacción de evolución de hidrógeno (HER, Hydrogen Evolution Reaction), en medio ácido. Los resultados mostraron que la mayor actividad catalítica para la HER fue el Rh metálico.

Palabras Clave: Nanopartículas de Pd, electrodeposición, DES, HER.

1. INTRODUCCIÓN

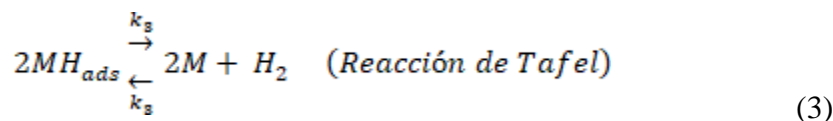
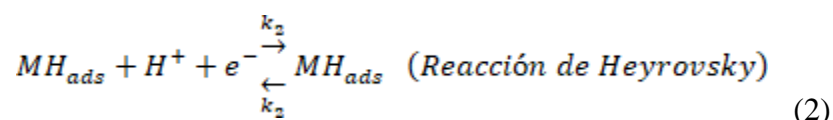
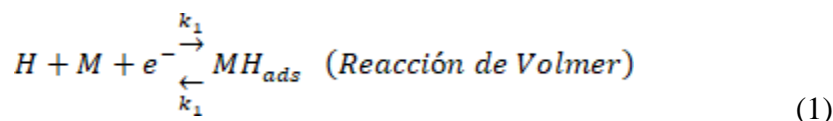
La gran mayoría de los procesos industriales para la obtención de sustancias de interés, se llevan a cabo, a partir de procesos catalíticos. Un catalizador facilita que se lleve a cabo la reacción, con el objetivo de la obtención de productos de interés comercial como son los combustibles. Múltiples reacciones químicas de gran importancia ocurren exclusivamente en procesos catalíticos, por mencionar algunos: la síntesis de polímeros, en algunos procesos de la industria petroquímica básica, en la generación de fármacos de consumo y en algunos procesos electroquímicos, etc. En los últimos años, se han implementado alternativas para la obtención de energías limpias que disminuyan el efecto del cambio climático producido por la quema de carbón y petróleo.

El interés por el hidrógeno ha repuntado, ya hace varios años la atención de la comunidad científica e industrial, por las múltiples ventajas que este presenta, se le considera como un combustible universal, ligero y con una alta reactividad. Existen diversos métodos para la obtención de hidrógeno, pero muchos de ellos en algunos casos son tardados y costosos. La obtención de hidrógeno es a través de un proceso electroquímico conocido como electrólisis. La cual consiste en utilizar la corriente eléctrica para obtener hidrógeno y oxígeno contenido en el agua. Uno de los métodos que más se ha investigado es la reacción de evolución de hidrógeno (HER, *Hydrogen Evolution Reaction*), ya que esta permite obtener hidrógeno en altos porcentajes de manera segura y efectiva. Para llevar a cabo la HER se requieren la implementación de catalizadores que puedan agilizar el proceso de manera óptima, además de que el precio sea accesible.

Diversos elementos metálicos, generalmente metales preciosos presentan dicha propiedad catalítica, entre ellos, se encuentran el Pt, Pd, Ag, Au y Rh. Actualmente, se ha trabajado con metales de transición y combinaciones en forma de aleación o estructuras tipo core-shell con algún metal precioso en bajo contenido. La actividad catalítica de estos metales resulta ser bastante elevada de manera individual, pero cuando se obtienen nanomateriales bimetalicos se puede elevar el porcentaje de estabilidad y actividad catalítica en la mayoría de las reacciones. Dada la importancia en el método de síntesis de los materiales, se siguen buscando alternativas por ejemplo el uso de métodos electroquímicos a partir de procesos de electro-reducción. Si bien

existen en la literatura reportes de síntesis empleando electrodeósitos [1, 2], sin embargo, no existe la suficiente información al respecto de la síntesis y más aún en medios no acuosos.

La HER y adsorción de hidrógeno son 2 procesos que ocurren en los electrocatalizadores base Pd y han sido estudiados [3]. La HER es considerada una reacción lenta sin el uso de catalizadores correctos, es por lo que se ha buscado el electrocatalizador con alta actividad, selectividad y eficiencia en obtención de hidrógeno [4]. El mecanismo más común para la HER, es mediante 3 etapas, en el caso de la reacción 1 se trata de la adsorción del hidrógeno en la superficie del electrodo; en el segundo paso se da una desorción electroquímica también llamada reacción de Heyrovsky, y el tercer es una desorción química (donde no hay transferencia de electrones) del mismo [5], reacción 3.



Uno de los métodos más efectivos con los que se suele estudiar la cinética de la electrodeposición mediante técnicas electroquímicas son la voltamperometría cíclica (VC) y la cronoamperometría (CA). Estas técnicas otorgan datos para valorar la cinética de reacción, además de que al procesar los datos como la densidad de corriente se puede saber que tan efectivo es el catalizador. Se han estudiado diversos catalizadores para este tipo de reacciones, siendo platino soportado en carbono el más comercial y usado, pero su alto precio comparada con catalizadores bimetalicos lleva a que se sigan buscando alternativas mejores para la HER. Los catalizadores monometalicos nanométricos (con metales nobles) son una buena opción, pero al compararse con catalizadores bimetalicos nanométricos, estos últimos resultan tener mayores ventajas, como una de las más importantes es la gran actividad catalítica y durabilidad que tienen para las diferentes reacciones [6]. Pero, agregando una desventaja a estos catalizadores es la forma en que se sintetizan, ya que, suelen usarse compuestos tóxicos para el medio ambiente para lograr obtenerlos o si no se realizan con técnicas complejas.

En la Tabla I se hace un resumen de la investigación sobre los catalizadores donde se analizó la HER con diferentes sistemas, por ejemplo Han *et al.*, estudiaron la síntesis de nanodendritas de Rh-Pd y llevaron a cabo un estudio de la HER a diferentes valores de pH, los resultados indican que al tener la aleación de Rh-Pd se obtiene un valor de densidad de corriente de estado estacionario muy superior con relación al Pt metálico [7]. En el caso de Xiao *et al.*, se demostró que el catalizador de Pd soportado en WS₂ (Sulfuro de tungsteno) tiene un aumento en los sitios activos, en un intervalo de 10 mA cm⁻² y 130mV, lo que permite que la producción de hidrógeno sea más sencilla además de que se logra oxidar un poco del sulfuro provocando que esta otorgue una capa de protección al catalizador. Fan *et al.*, analizaron las NPs de RhPd-H obteniendo como resultado un mayor espacio intersticial, de 3.6% en comparación a las NPs de Rh-Pd, esto en una prueba a 10 mA cm⁻² y 36 ± 1.3mV. Li y colaboradores se encargaron de ver que sucedía con las NPs de Rh únicamente, en su caso particular observaron que había una gran densidad de corriente, en específico de 10 mA cm⁻² y 14mV, lo cual indica que hay una gran actividad catalítica para tratarse de un solo metal el que trabaja como catalizador, pero mientras más se degrade el catalizador baja significativamente el rendimiento para la HER (en medio alcalino) [8]. Yan *et al.*, desarrollaron nanooctaedros de Rh-Pd, encontraron que se tiene una estabilidad muy grande para la HER siendo una excelente opción, pero se tiene que trabajar bastante lento la cinética de la síntesis para lograr formar los octaedros, ya que se debe de adecuar la velocidad de inyección, se determinó que este catalizador tiene esta característica hastapor 30,000 ciclos [9].

2437

Tabla I. Resumen de catalizadores para HER y ORR empleando Pd y Rh.

Tipo de catalizador	Autores	Journal	Artículo	Referencia
Nanodendritas de Rh-Pd	Han, Z., Zhang, R. L., Duan, J. J., Wang, A. J., Zhang, Q. L., Huang, H., & Feng, J. J. (2020).	International Journal of Hydrogen Energy, 45, 6110–6119.	Platinum-rhodium alloyed dendritic nanoassemblies: An all-pH efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction.	[3]
Nanocatalizador de Pd/WS ₂	Xiao, P., Buijnsters, J. G., Zhao, Y., Yu, H., Xu, X., Zhu, Y., Tang, D., Zhu, J., & Zhao, Z. (2019)	Journal of Catalysis, 380, 215–223.	Fullerene-like WS ₂ supported Pd catalyst for hydrogen evolution reaction.	[6]
Nanopartículas de RhPd-H	Fan, J., Cui, X., Yu, S., Gu, L., Zhang, Q., Meng, F., Peng, Z., Ma, L., Ma, J. Y., Qi, K., Bao, Q., & Zheng, W. (2019).	ACS Nano, 13, 12987–12995.	Interstitial Hydrogen Atom Modulation to Boost Hydrogen Evolution in Pd-Based Alloy Nanoparticles. ACS Nano, 13(11), 12987–12995. https://doi.org/10.1021/acsnano.9b05615	[7]
Nanopartículas de Rh	Li, Z., Feng, Y., Liang, Y. L., Cheng, C. Q., Dong, C. K., Liu, H., & Du, X. W. (2020).	Advanced Materials, 320, 1–7.	Stable Rhodium (IV) Oxide for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction.	[4]
Nano Octaedros de Rh-Pd	Yan, Y., Zhan, F., Du, J., Jiang, Y., Jin, C., Fu, M., Zhang, H., & Yang, D. (2015).	Nanoscale, 7, 301–307	Kinetically-controlled growth of cubic and octahedral Rh-Pd alloy oxygen reduction electrocatalysts with high activity and durability.	[5]

Por ello en el presente trabajo, se estudió la síntesis de nanomateriales de Pd, Rh y PdRh en un disolvente eutéctico profundo (DES) y su evaluación para la HER.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Síntesis del disolvente eutéctico profundo (DES) y soluciones metálicas.

Para la elaboración del DES, se pesó la masa correspondiente de cloruro de colina (ChCl) y urea (U) en la proporción molar 2:1 en una balanza analítica. Posterior fue mezclada en un vaso de precipitados de 50 ml a 70 °C en una parrilla de calentamiento y en agitación para lograr una mezcla líquida y homogénea.

Para la elaboración de las disoluciones de las sales metálicas, se midieron 25 ml de DES, con una concentración de 0.050 M de las sales de los precursores metálicos (PdCl₂, RhCl₃ y PdCl₂+RhCl₃).

2438

2.1.2. Condiciones experimentales para la electroquímica

Para la obtención de las voltamperometrías cíclicas y cronoamperometrías se utilizó una celda electroquímica de vidrio de capacidad 70 ml, en un arreglo convencional de tres electrodos, como electrodo de trabajo (ET) superficie de carbono vítreo de 5 mm de diámetro, electrodo de pseudo referencia (QRE) alambre de Ag alta pureza y contra electrodo (CE) barra de grafito con un área superior al ET. El electrolito fue el DES con la concentración de 0.050 M de PdCl₂, RhCl₃ y PdCl₂+RhCl₃.

Las voltamperometrías cíclicas se trabajaron en los intervalo de potencial de -1.2 a 0.6 V a las velocidades de barrido de 10 a 50 mV s⁻¹.

Los transitorios potencioestáticos fueron analizados en los distintos electrolitos soportes de las voltamperometrías cíclicas a los potenciales de -0.45 y -0.50 V, durante 30 segundos y posterior a 900 segundos para el estudio de HER.

Para el estudio de la HER, se empleó una voltamperometia lineal en una disolución 1.0 M de H₂SO₄ (99.99%, Sigma-Aldich) en un intervalo de potencial de -0.6 a 0.2 V a la velocidad de barrido de 5 y 10 mVs⁻¹.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En las Figuras 1-3 se observan las voltamperometrías cíclicas de las especies metálicas contenidas en los electrolitos soportes, dentro del intervalo de potencial de -1.2 a 0.6 V a las velocidades de barrido de 10 a 50 mV s^{-1} . Donde se observa claramente la respuesta asociada a procesos de oxidación en el intervalo de -0.30 a 0.5 V y señales catódicas desde -0.30 a -1.2 V.

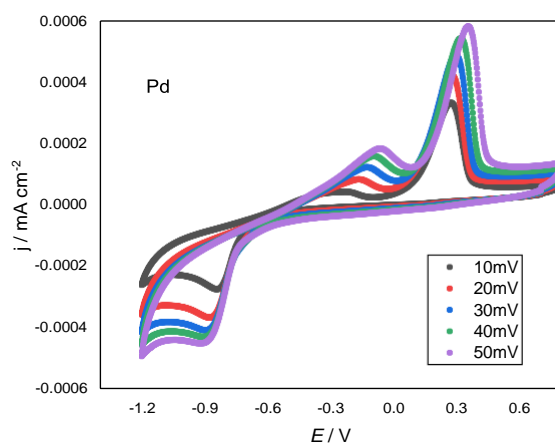


Figura 1. Voltamperometrías cíclicas en 0.050 M PdCl₂ en relina a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

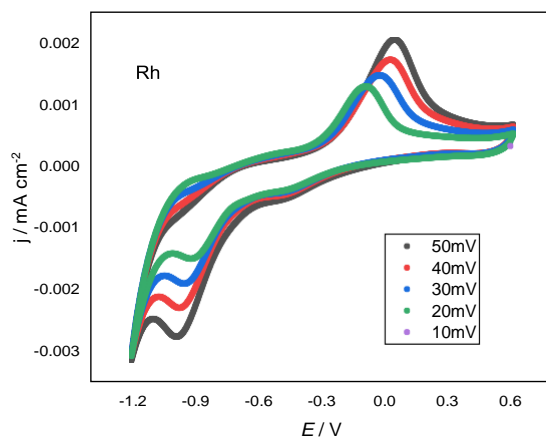


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas en 0.050 M RhCl₃ en relina a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

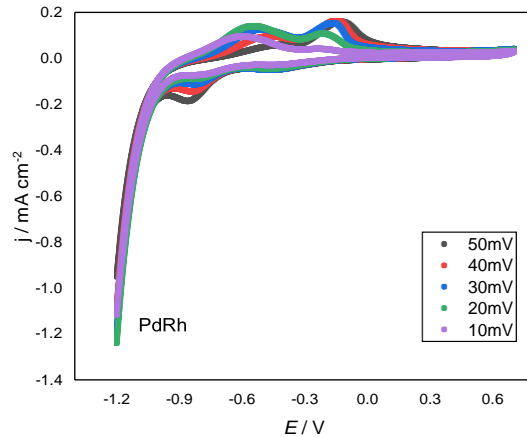


Figura 3. Voltamperometrías cíclicas en 0.050 M PdCl₂ + 0.05 M RhCl₃ en reline a 70 °C a diferentes velocidades de barrido.

En la Figura 4, se presenta un comparativo de las especies metálicas analizadas, observamos que la especie bimetálica de PdRh en el intervalo de potenciales de -0.2 a -0.6 V se hace notoria la señal conjunta de las especies monometálicas de Pd y Rh.

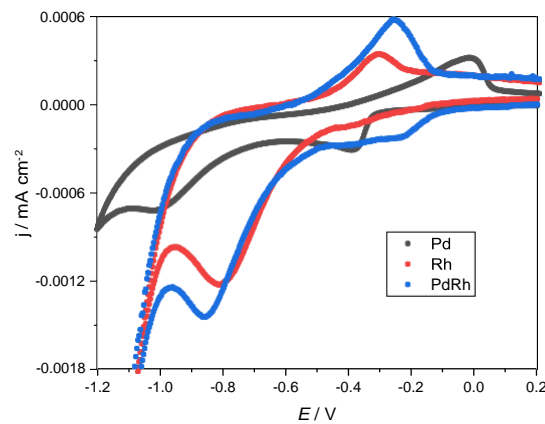


Figura 4. Comparación de las voltamperometrías cíclicas a 70 °C y 10 mVs⁻¹ para los sistemas 0.050 M PdCl₂, 0.050 M RhCl₃ y 0.050 M PdCl₂ + 0.05 M RhCl₃.

En las Figuras 5-7 se muestra el estudio característico de los transitorios potenciostáticos donde se pueden conocer los parámetros cinéticos de nucleación y crecimiento de las especies metálicas a través de la variación de la corriente en función del tiempo. Teniendo en cuenta que a tiempos cortos la corriente incrementa debido al sobrepotencial que generan las partículas formadas sobre la superficie del electrodo de trabajo de 0 a 3 segundos, hay que considerar la superficie del electrodo como zona dinámica de difusión por los cambios de corriente y tiempo.

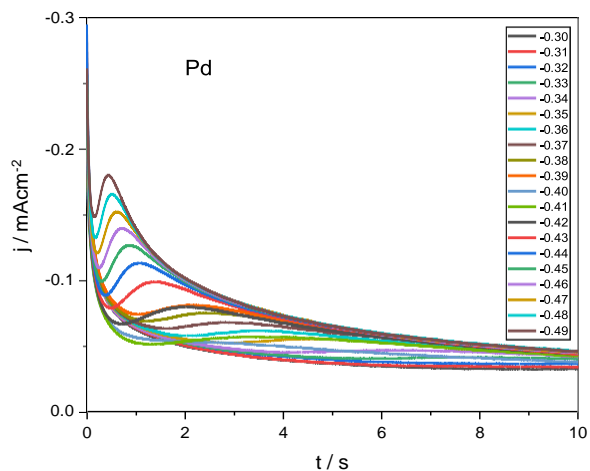


Figura 5. Transitorios potenciostáticos para 0.050 M PdCl₂ en relíne a 70 °C.

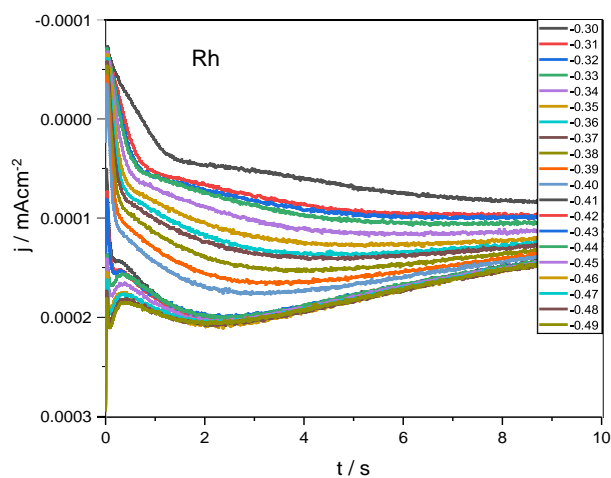


Figura 6. Transitorios potenciostáticos para 0.050 M PdCl₃ en relíne a 70 °C.

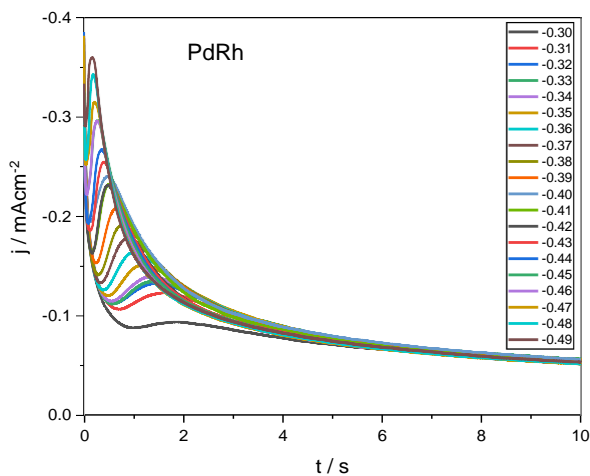


Figura 7. Transitorios potenciostáticos en 0.050 M PdCl₂ + 0.05 M RhCl₃ y relíne a 70 °C.

En las Figura 8-10 se muestran los transitorios potenciostáticos aplicados al estudio de la HER cada potencial aplicado para la deposición fue de 900 segundos.

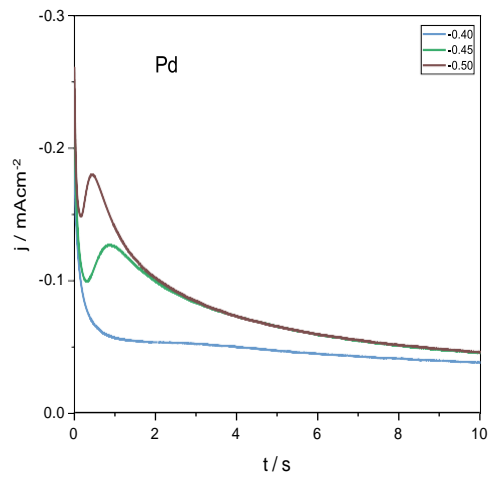


Figura 8. Transitorios potenciostaticos de Pd 70°C a diferentes potenciales.

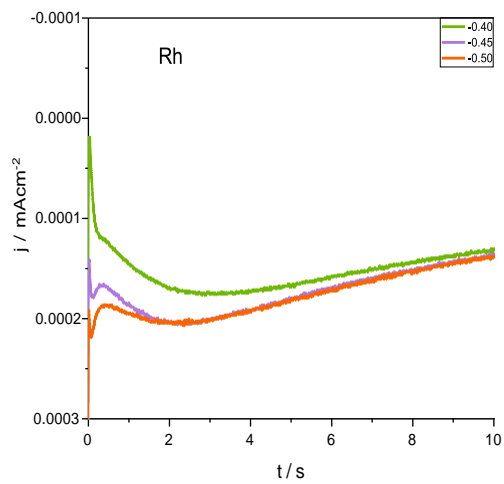


Figura 9. Transitorios potenciostaticos de Rh 70°C a diferentes potenciales.

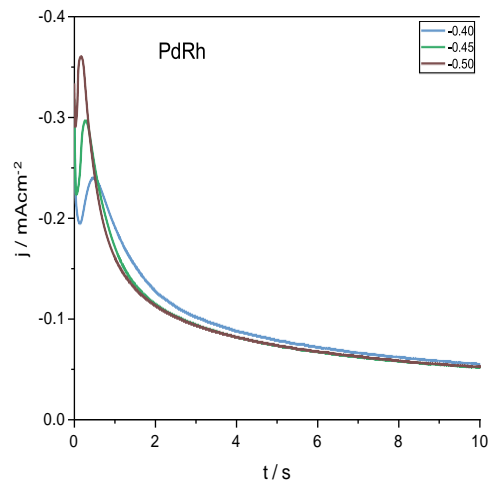


Figura 10. Transitorios potenciostaticos de PdRh 70°C a diferentes potenciales.

Difracción de Rayos X. La figura 11 muestra el espectro de difracción de rayos X de las nanopartículas sintetizadas por el método de electrodeposición por 3hrs. Las líneas negras indican los patrones de difracción de Pd [JCPDS 00-046-1043], los picos que se observan en $2\theta = 40^\circ$, 46.7° y 68.1° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220) asociados a la fase cristalina cúbica centrada en las caras (FCC), lo cual indica la naturaleza policristalina de las nanoestructuras. Las líneas rojas indican los patrones de difracción de Rh [JCPDS 00-005-0685], los picos que se observan en $2\theta = 41.1^\circ$, 47.8° y 69.9° correspondientes a los planos de difracción (111), (200) y (220). Sin embargo, en el espectro de color azul la intensidad de la difracción observada a 40.1° , sugiere que una parte de las nanopartículas presentan una fase rica de la aleación de PdRh en el plano (111) y en la intensidad de difracción de 47.8° presentan una fase rica de la aleación de PdRh en el plano (200).

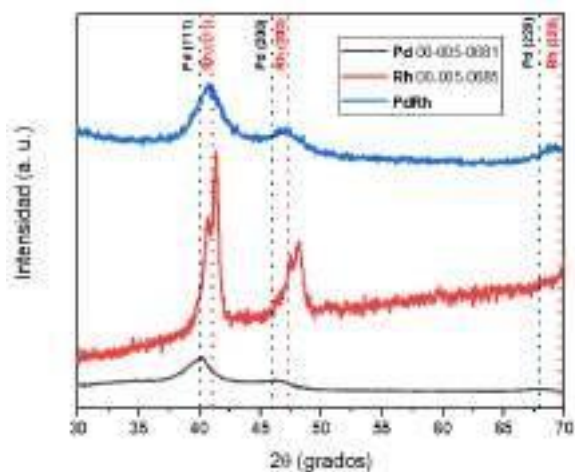


Figura 11. Difracción de rayos X, de las nanopartículas sintetizadas por electrodepositos.

Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Las figuras 12 y 13 muestran imágenes de las diversas nanopartículas de paladio y paladio-rodio metálicos, obtenidas en el depósito sobre carbono vítreo. El tamaño y la forma puede ser modificado mediante la variación del potencial aplicado y el tiempo de deposición.

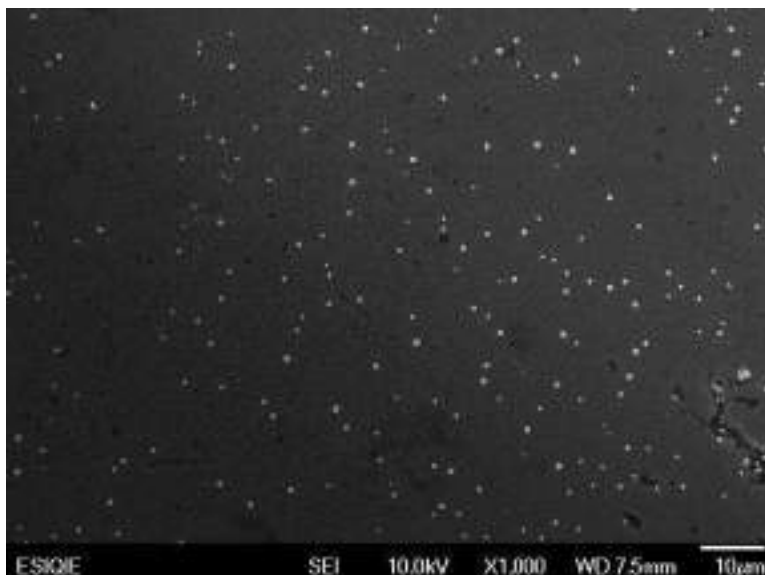


Figura 12. SEM de las nanopartículas de Pd con formas esféricas con una distribución uniforme sobre el carbono vítreo para -0.45 V y 300 s.

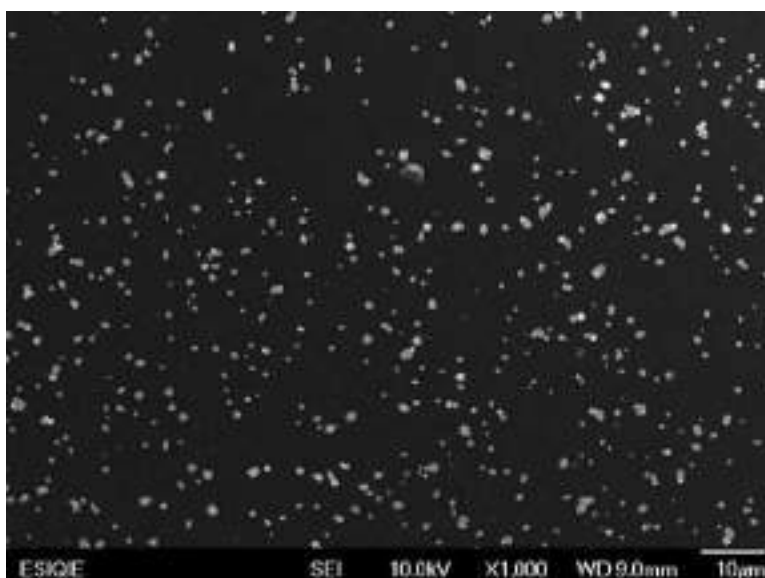


Figura 13. SEM de las nanopartículas de Rh con formas irregulares con presencia de aglomerados en diferentes zonas sobre el carbono vítreo -0.45 V y 300 s.

En las Figuras 14 y 15, muestran el comportamiento del electrodepósito metálico al potencial 0.45 y 0.50 V, al ser evaluado en la HER, se hace presente que la especie más catalítica es la Rh en comparación a Pd y PdRh

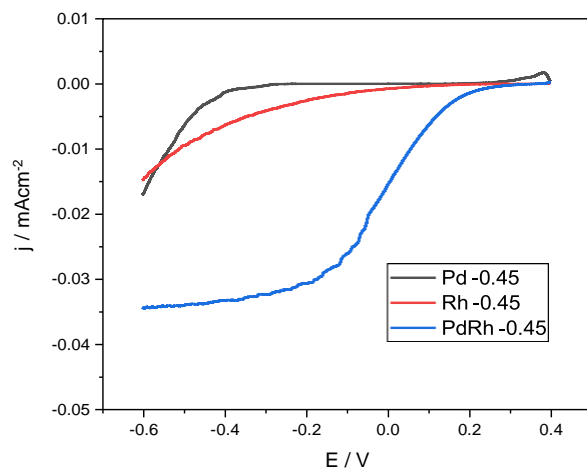


Figura 14. Evaluación de HER empleando las nanopartículas de Pd, Rh y PdRh al potencial de -0.45 V y 900 s a 10 mV s⁻¹.

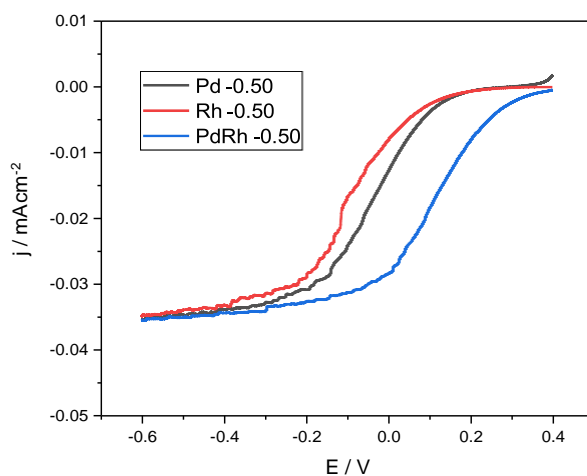


Figura 15. Evaluación de HER de las nanopartículas de Pd, Rh y PdRh al potencial de -0.50 V y 900 s a 10 mV s⁻¹.

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha presentado la evaluación electrocatalítica de las nanopartículas de Pd, Rh y PdRh soportadas en carbono vítreo sintetizadas en el DES reiline, para el estudio en la HER. La actividad electrocatalítica observada en las voltamperometrías lineales para la HER mostró que Rh, presentó la mayor actividad en comparación los otras especies metálicas analizadas.

5. AGRADECIMIENTOS

VAMR agradece al CONACyT por el apoyo otorgado para realizar los estudios de posgrado, Maestría en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana. Este trabajo fue realizado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad- Azcapotzalco, Área Ingeniería de Materiales. MGYM, JIAG, MEPP y MARR agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] Tomé, L. I. N., Baião, V., da Silva, W., and Brett, C. M. A., “*Deep eutectic solvents for the production and application of new materials,*” *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 30–50, (2018).
- [2] Manh, T. Le, Arce-Estrada, E. M., Mejía-Caballero, I., Aldana-González, J., Romero-Romo, M., and Palomar-Pardavé, M., “*Electrochemical synthesis of cobalt with different crystal structures from a deep eutectic solvent,*” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 165, no. 7, pp. D285–D290, (2018).
- [3] Cao, X., Xu, L., Shi, Y., Wang, Y., and Xue, X., “*Electrochemical behavior and electrodeposition of cobalt from choline chloride-urea deep eutectic solvent,*” *Electrochim. Acta*, vol. 295, pp. 550–557, (2019).
- [4] L. Ortega Chávez, E. Herrera Peraza, G. Alonso-Núñez, L. Manzanarez Papayanopoulos, Y. Verde Gómez, and A. Keer Rendón, “*Modelación matemática de la reacción de evolución del hidrógeno utilizando HClO₄ y H₂SO₄ como electrolitos,*” *Rev. Int. Contam. Ambient.*, vol. **24**, no. 1, pp. 21–31, (2008).
- [5] B. E. Conway y G. Jerkiewicz, “*Nature of electrosorbed H and its relation to metal dependence of catalysis in cathodic H₂ evolution,*” *Solid State Ionics*, vol. **150**, no. 1–2, pp. 93–103, (2002).
- [6] M. Liu, R. Zhang, W. Chen. *Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications*, *Chem. Rev.*, **114**, 5117-5160, (2014).
- [7] Han, Z. Zhang, R. Lan Duan, J. Jiao Wang, A. Jun Zhang, Q. Li Huang, H. Feng, J. Ju, “*Platinum-rhodium alloyed dendritic nanoassemblies: An all-pH efficient and stable electrocatalyst for hydrogen evolution reaction,*” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. **45**, no. 11, pp. 6110–6119, (2020).

- [8] Li, Z. Feng, Y. Liang, Y. Lin Cheng, C. Qi Dong, C. Ku Liu, H. Du y X. Wen, “*Stable Rhodium (IV) Oxide for Alkaline Hydrogen Evolution Reaction,*” *Adv. Mater.*, vol. **32**, no. 25, pp.1–7, (2020).
- [9] Yan, Y. Zhan, F. Du, J. Jiang, Y. Jin, C. Fu, M. Zhang, H. Yang, Deren, “*Kinetically-controlled growth of cubic and octahedral Rh-Pd alloy oxygen reduction electrocatalysts with high activity and durability,*” *Nanoscale*, vol. **7**, no. 1, pp. 301–307, (2015).

EVALUACIÓN ELECTROCATALÍTICA DE SOLUCIONES IONOMÉRICAS A BASE DE POLISULFONA EN LAS REACCIONES DE CELDA DE COMBUSTIBLE

M. I. Salazar Gastéllum^{1,2*}, A. N. Aldana Rodríguez¹, L. J. Salazar Gastéllum¹, M. Beltrán Gastéllum¹, S. Pérez Sicaños¹

¹Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e Investigación en Química. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Tijuana, BC, 22500.

²Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Posgrado en Ciencias de la Ingeniería. Blvd. Alberto Limón Padilla s/n Tijuana, BC, 22500.

E-mail: moises.salazar@tectijuana.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se evaluó el desempeño electrocatalítico de tintas preparadas con un catalizador comercial de Pt/C y ionómeros a base de polisulfona (PS) cuaternizada en las reacciones que ocurren en la celda de combustible de membrana de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés). Las reacciones que se investigaron fueron la reacción de reducción de oxígeno y la reacción de oxidación de hidrógeno (RRO y ROH, la reacción anódica y catódica, respectivamente). Se estudió el efecto del grado de funcionalización de la PS (60%, 90% y 130%), así como el contenido del ionomero en la tinta (0.5%, 1.0% y 2.5%) en la actividad electrocatalítica y el mecanismo de la RRO y ROH. La actividad de ambas reacciones se verifica de acuerdo a parámetros tales como el potencial de media onda ($E_{1/2}$) y la densidad de corriente límite (j_{lim}), mientras que el mecanismo de las reacciones se verifica por el análisis de Koutecky-Levich y el análisis de Tafel. Los resultados de la evaluación electrocatalítica muestran que la tinta preparada con la solución ionomérica de PS con un grado de funcionalización de 90% favorece la actividad catalítica hacia la RRO, mientras que la PS con un grado de funcionalización de 130% favorece la actividad catalítica de la ROH. Por otro lado, la carga de ionómeros de 2.5% disminuye la actividad catalítica de ambas reacciones.

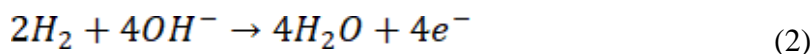
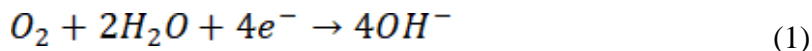
2448

Palabras Clave: celda de combustible, ionómero, reacción de oxidación de hidrógeno, reacción de reducción de oxígeno.

1. INTRODUCCIÓN

El hidrógeno es un reactivo que permite la producción de energía eléctrica con un impacto prácticamente nulo sobre el medio ambiente. El hidrógeno puede obtenerse del proceso de electrolisis del agua en los denominados electrolizadores [1]. Se ha reportado que en uso del hidrógeno en una celda de combustible de intercambio aniónico (AEMFC, por sus siglas en inglés) permite la generación de energía eléctrica con generación de calor y agua como subproductos del proceso de conversión, además, exhiben desempeños sorprendentes en operación y durabilidad [2].

La AEMFC opera como un reactor electroquímico que consiste de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por una membrana de intercambio, la cual opera como el electrolito que facilita la transferencia de iones entre los compartimentos del reactor. El oxígeno del aire se reduce en el cátodo, mientras el hidrógeno es oxidado en el ánodo, estos procesos redox se conocen como la reacción de reducción de oxígeno (RRO, Ec. 1) y la reacción de oxidación del hidrógeno (ROH, Ec. 2), respectivamente.



2449

Cuando el hidrógeno se oxida, los electrones que emergen se transportan hacia el cátodo a través de un circuito externo. De manera simultánea, estos electrones al llegar al cátodo, reducen el oxígeno del aire, generando iones OH⁻, los cuales se transportan a través de la membrana de intercambio hacia el compartimento anódico, los cuales se combinan con los protones, produciendo agua y calor, como subproductos del proceso de conversión de energía [3]. Además, si se compara la termodinámica de la AEMFC con respecto a otras tecnologías basadas en métodos térmicos de generación de energía, el proceso de conversión no está limitado por la eficiencia de Carnot [4].

El electrolito y los catalizadores que contiene el electrodo desempeñan un papel fundamental en el proceso de conversión de energía de una AEMFC, ya que la eficiencia del proceso electroquímico dependerá de la actividad catalítica de los electrodos y de la capacidad del electrolito de transportar los iones involucrados en el proceso, evitando el cruzamiento de oxígeno o hidrógeno al compartimento contrario de la AEMFC. Otro aspecto fundamental desde el punto de vista de la ingeniería de la AEMFC es el uso del ionómero adecuado, ya que este componente permite la integración del catalizador en polvo con la membrana de intercambio

anionico, esta integracion de los componentes redundante en el llamado ensamble membrana-electrodo (MEA). Ademas, el ionomero provee estabilidad mecanica y una red de transporte anionico a traves de los sitios activos del catalizador [5], lo cual es esencial en la catalisis de la RRO y ROH. Es deseable que la naturaleza del ionomero sea compatible con la membrana, ya que problemas de disgregación entre los componentes incrementa la resistencia a la transferencia ionica y electronica.

La tecnologia AEMFC es uno de los dispositivos de conversión de energía mas prometedores para generar energía electrica limpia, ya que esta tecnologia permite el uso de catalizadores no nobles en el cátodo, a diferencia de la tecnologia de celdas de combustible de membrana de intercambio protonico (PEMFC, por sus siglas en inglés), donde los catalizadores basados en Pt son los materiales mas reportados tanto en el ánodo, como en el cátodo.

Existen ionomeros comerciales en el campo de dispositivos de almacenamiento/conversion de energía, tales como Nafion[®], Sustainion[®], Aquivion[®], Fumion[®], Aemion[®] etc. Sin embargo, el costo y la disponibilidad de estos ionomeros son las principales desventajas en la comercializacion de tecnologia AEMFC.

La investigacion de ionomeros novedosos, asequibles y quimicamente estables que permitan la integracion de los MEA, mejorando la conductividad anionica, suministrando el mecanismo adecuado de las reacciones involucradas brindará como consecuencia dispositivos mas eficientes en el proceso de conversión de energía.

La polisulfona (PS) es un polimero que exhibe un comportamiento termico, quimico y mecanico sorprendente, las cuales son características deseables en la operacion de la AEMFC en condiciones adversas. Sin embargo, su conductividad ionica limitada es un reto a superar para su aplicación en la practica. La propuesta de este trabajo es funcionalizar PS con grupos amino cuaternarios para proveer una conductividad ionica mejorada al polimero y evaluar el uso de este polimero en la preparacion de ionomeros que se utilicen en la formulación de tintas catalíticas.

El desempeño electrocatalítico y el mecanismo de las tintas se evaluaron en la RRO y ROH. La evaluacion electrocatalitica de las reacciones se basa en los valores de potencial de media onda, el cual esta relacionado con la energía de activación (factor termodinámico) y la densidad de corriente límite se asocia con factores cinéticos y/o de sitios activos donde las reacciones pueden ocurrir. Ademas, el mecanismo de las reacciones se estudia por el análisis de

Koutecky-Levich y el análisis de Tafel. La ecuación de Koutecky-Levich (Ec. 3) se aplica a sistemas limitados por el transporte de masa en estado estacionario en un régimen hidrodinámico.

$$\frac{1}{J} = \frac{1}{J_k} + \frac{1}{B\sqrt{\omega}} \quad (3)$$

De este análisis se puede inferir el número de electrones transferidos (ruta que se lleva a cabo en el proceso electroquímico) y la densidad de corriente cinética (J_k), la cual es proporcional a la constante cinética de reacción.

El análisis de Tafel (Ec. 4) provee información sobre la etapa determinante del proceso (EDP), así como parámetros termodinámicos.

$$\eta = a + b \cdot \text{Log}(j) \quad (4)$$

En este trabajo se discute el papel que desempeña el grado de funcionalización de la PS con grupos amino cuaternario y la carga de ionómero en la evaluación de tintas catalíticas a base de dicho ionómero en conjunto con el catalizador de Pt/C en las reacciones anódica y catódica de una AEMFC (ROH y RRO, respectivamente). En todos los casos se estudió el efecto del grado de funcionalización y la carga de ionómero en la actividad catalítica y el mecanismo de las reacciones. Los descubrimientos de este trabajo pueden ser del interés de ingenieros de dispositivos de conversión y almacenamiento de energía.

2451

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de tintas catalíticas

2.1.1. Funcionalización de PS

10 g de PS (Sigma Aldrich) se disolvió en CHCl_3 (Sigma Aldrich, ACS grado reactivo), después 6 g de paraformaldehído (Sigma Aldrich, ACS grado reactivo) y 700 μL de SnCl_4 (Sigma Aldrich, 98.0%) se añadieron a la dispersión. Posteriormente, la solución se precipitó, se filtró y se lavó en repetidas ocasiones con metanol (Sigma Aldrich, ACS grado reactivo). 1.5 g del sólido obtenido se disuelve en N-methyl-pirrolidone (Sigma Aldrich, 99.0%) y 1 mL de trietilamina (Sigma Aldrich, 99.0%) se añaden a la mezcla. Las condiciones de la reacción se mantienen a 80 °C por 24 h bajo atmósfera de nitrógeno. El sólido se precipitó con éter dietílico

(Fermont, grado anhidro) y se lavó con acetato de etilo (Fermont, 99.5%). A este sólido se le denomina ionomero de PS cuaternizada.

2.1.2. Preparación de soluciones iónicas

Una solución de isopropanol:metanol:agua (1:1:1) se preparó para disolver la cantidad adecuada de carga de ionomero de PS, obteniendo soluciones de 0.5%, 1.0% and 2.5%, usando PS con diferentes grados de funcionalización (60%, 90% and 130%). Las tintas catalíticas se prepararon disolviendo 2 mg de catalizador de Pt/C comercial (Fuel Cell Store[®]), 175 μL de solución iónica y 550 μL de etanol. Las tintas catalíticas se sonicaron por 15 min hasta que se obtuvo una suspensión homogénea.

2.2 Evaluación electroquímica

Un electrodo de disco rotatorio de carbon vitreo (GCRDE, 0.2 cm^2) se pulió con una solución de alumina (5 μm) hasta obtener un acabado de espejo. Posteriormente, 20 μL de la tintacatalítica se depositaron en la superficie del GCRDE para obtener una película delgada.

Una celda electroquímica típica de tres electrodos se ensambló para evaluar el mecanismo y la actividad catalítica de las tintas. El electrodo de GCRDE modificado se empleó como electrodo de trabajo, mientras que un electrodo de Hg/HgO/KOH_(sat) y un espiral de Pt se emplearon como electrodo de referencia y contra electrodo, respectivamente. Antes de cada medición, la solución electrolítica (KOH 0.1 M) se saturó con N₂ (Infra, 99.9%) por 15 min. 30 voltamperogramas cíclicos se impusieron para activar la superficie catalítica del electrodo desde -1.5 V a 1.5 V vs Hg/HgO/KOH_{sat} a 100 mV s^{-1} en un potentiostato/galvanostato marca Biologic modelo VMP- 300.

Una vez que se ejecutó la activación de la superficie catalítica, la celda electroquímica de tres electrodos se saturó con el respectivo gas (H₂, Infra, 99.999% para ROH u O₂, Infra 99.999% for RRO) por 15 min. Subsecuentemente, se realizaron curvas de polarización donde se impuso en el potentiostato/galvanostato potenciales desde 0.4 V a -0.7 V vs Hg/HgO/KOH_{sat} para la RRO, mientras que se impuso un potencial desde -0.8 V a 0.7 V para ROH a una velocidad de barrido de 10 mV s^{-1} . Todos los potenciales en este trabajo se reportan con respecto al Electrodo Reversible de Hidrogeno (RHE, por sus siglas en inglés).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La reacción de reducción de oxígeno (RRO) es una reacción electrocatalítica que se considera esencial en el campo de los dispositivos de conversión de energía, esta reacción involucra un mecanismo complejo, donde el número de electrones transferidos determina la etapa determinante del proceso. La reducción del oxígeno se vislumbra como el proceso limitante en el proceso de conversión de energía, ya que tiene una cinética de reacción lenta, comparada con otras reacciones de electrodo, lo cual afecta directamente el desempeño de la celda de combustible [6, 7].

El desempeño electroquímico y el mecanismo de nueve diferentes tintas catalíticas preparadas con catalizador comercial de Pt/C y ionómeros de PS cuaternizada, variando el grado de funcionalización y la carga de ionómero se estudiaron en las reacciones que ocurren en la AEMFC (RRO y ROH en el cátodo y el ánodo, respectivamente).

La Figura 1 muestra las curvas de polarización para la RRO (Figura 1(a)) y la ROH (Figura 1(b)) para las tintas catalíticas con PS cuaternizada con diferentes grados de funcionalización (todas las tintas se prepararon con una carga de ionómero de 1.0%). Es notable que las curvas de polarización exhiben tres regiones características; (i) la región cinética, donde la densidad de corriente incrementa con el sobrepotencial, (ii) la región controlada por el transporte de masa, donde la densidad de corriente es cuasi-independiente del potencial, pero depende de la velocidad de rotación del electrodo, y (iii) la región mixta, donde tanto el potencial, como la velocidad de rotación del electrodo determinan la densidad de corriente del proceso. Es importante señalar que la tinta catalítica preparada con PS 90% exhibió un desempeño catalítico y un mecanismo similar a la tinta preparada con un ionómero comercial de Nafion[®]. Sin embargo, el desempeño catalítico de las tintas de PS cuaternizada en la ROH son diferentes a la tinta con ionómero comercial de Nafion[®]. Entre las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros de PS cuaternizada, la PS 130% exhibió la actividad catalítica más competitiva y los parámetros de mecanismo para la ROH, comparables a los valores de la tinta preparada con el ionómero comercial de Nafion[®].

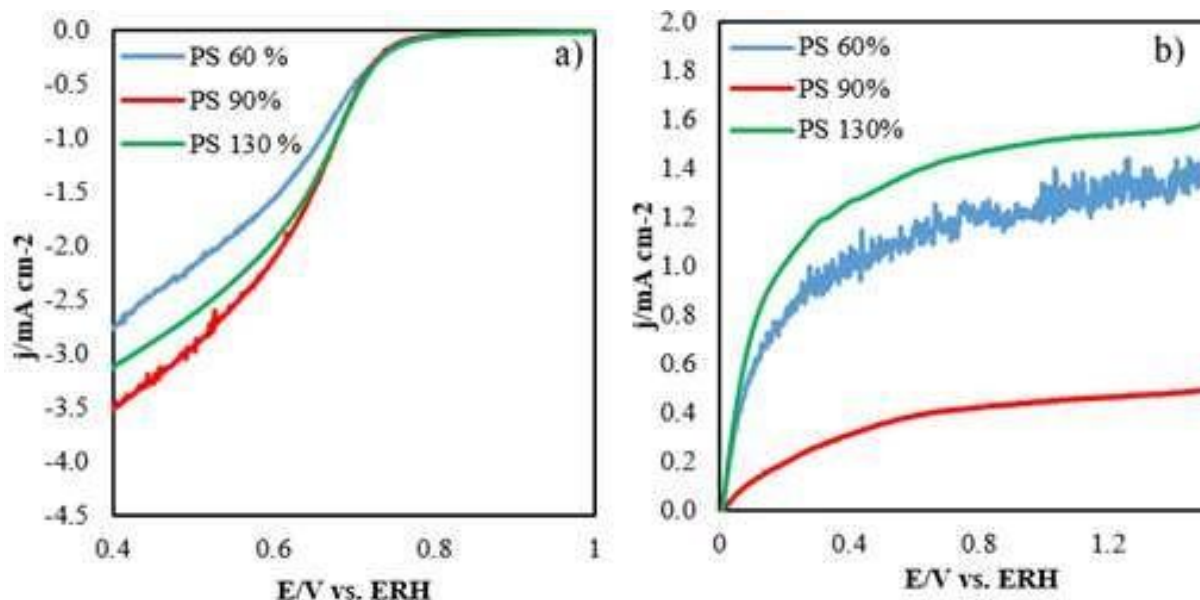


Figura 1. Curvas de polarización de las tintas catalíticas preparadas con los ionómeros basados en PS cuaternizada para (a) RRO y (b) ROH con una carga de ionómero de 1.0% a una velocidad de rotación de 2000 rpm. Solución de KOH 0.1 M saturada de O₂/H₂ a 10 mV s⁻¹.

El análisis Koutecky-Levich y el análisis de Tafel se desarrollaron para discutir el mecanismo de la RRO y la ROH. Las graficas de Koutecky-Levich se obtuvieron a partir de graficar una serie de datos del inverso de la densidad de corriente con respecto al inverso de la raíz cuadrada de la velocidad de rotación en la región controlada por el transporte de masa bajo condiciones hidrodinámicas (como lo establece la Ec. 3), mientras que las graficas de Tafel se obtuvieron a partir de graficar una serie de datos del sobrepotencial con respecto al logaritmo de la densidad de corriente en la región cinética (como lo establece la Ec. 4). Aunque estas gráficas no se muestran, el resumen de los resultados mas sobresalientes de los parametros termodinámicos ($E_{1/2}$ y J_{lim}) y los parametros de mecanismo (pendiente KL y pendiente Tafel) se sumarizan en la Tabla 1 para la RRO y ROH [6,8].

Tabla I. Parametros electroquímicos ($E_{1/2}$ y J_{lim}) y parametros mecanisticos (Pendiente KL y pendiente Tafel) para la RRO y la ROH en las tintas catalíticas preparadas a base de ionómeros de PS cuaternizada (1.0% de carga de ionómero).

1.0%		$E_{1/2}$	J_{lim}	Pend	Pend
(V vs RHE)			(mA cm ⁻²)	KL	Tafel
RRO	PS 60%	0.62	-2.84	-5.88	0.123
	PS 90%	0.64	-3.49	-6.77	0.182
	PS 130%	0.64	-3.12	-1.67	0.173
	Nafion [®]	0.63	-3.47	-4.42	0.172
1.00%		$E_{1/2}$	J_{lim}	Pend	Pend
(V vs RHE)			(mA cm ⁻²)	KL	Tafel
ROH	PS 60%	0.11	1.10	14.41	0.083
	PS 90%	0.22	0.40	34.76	0.083
	PS 130%	0.10	1.38	15.58	0.107
	Nafion [®]	0.06	1.93	9.46	0.125

La Figura 2 muestra las curvas de polarización en la RRO (Figura 2(a)) y ROH (Figura 2(b)) para las tintas catalíticas preparadas con el ionómero de PS 90% con diferentes cargas de ionómero. Los resultados mostraron que la carga de ionómero de 1.0% exhibió el mejor desempeño catalítico para la RRO, sin embargo, la carga de ionómero de 0.5% demostró el mejor desempeño para la ROH.

2455

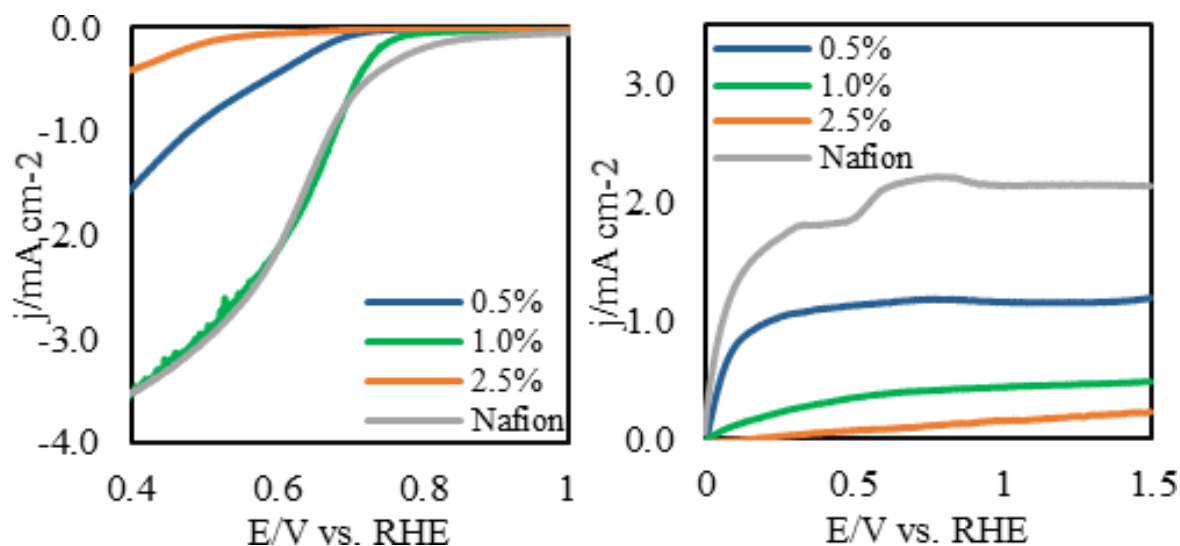


Figura 2. Curvas de polarización de las tintas catalíticas preparadas con el ionómero PS 90% para (a) RRO y (b) ROH con diferentes carga de ionómero a una velocidad de rotación de 2000 rpm. Solución de KOH 0.1 M saturada de O_2/H_2 a 10 mV s^{-1} .

La Tabla 2 muestra los parametros electroquimicos ($E_{1/2}$ y J_{lim}) y parametros de mecanismo (pendientes KL y pendientes Tafel) de la RRO y la ROH para las tintas catalíticas preparadas con el ionómero de PS 90% con diferente carga de ionómero. Es notable que la carga de ionómero de 1.0% de la PS 90% mostró el mejor desempeño catalítico para la RRO. Sin embargo, la tinta de PS 90% con carga de ionomero de 0.5% exhibió el mejor desempeño en la ROH.

Tabla II. Parametros electroquímicos ($E_{1/2}$ y J_{lim}) y parametros mecanísticos (Pendiente KL y pendiente Tafel) para la RRO y la ROH en las tintas catalíticas preparadas con el ionomero de PS 90% a diferentes carga de ionómero.

	PS 90%	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	J_{lim} (mA cm ²)	KL	Pend Tafel
RRO	0.5%	0.50	-1.73	-8.18	0.055
	1.0%	0.64	-3.49	-6.77	0.182
	2.5%	0.46	-0.48	-3.09	0.056

	PS 90%	$E_{1/2}$ (V vs RHE)	J_{lim} (mA cm ²)	P e KL	Pend Tafel
ROH	0.5%	0.07	1.16	13.74	0.098
	1.0%	0.22	0.40	34.76	0.083
	2.5%	0.55	0.15	117.15	0.052

1. CONCLUSIONES

De acuerdo a las curvas de polarización, se determinó que las tintas catalíticas de PS 90% con una carga de ionomero de 1.0% exhibio una actividad catalítica hacia la RRO mas alta comparada con respecto a los otros ionomeros, con un desempeño catalítico muy similar a la tinta a base de ionomero comercial de Nafion[®], demostrando valores de $E_{1/2}$ iguales, lo cual se relaciona con la energía de activación y una ligera mejora en la J_{lim} , relacionado a una mayor cantidad de sitios activos y/o una constante de velocidad cinética mayor.

El mejor desempeño en la ROH se observo para la tinta con el ionómero de PS 130%, aunte la actividad catalítica no fue igual a la del ionómero comercial de Nafion[®]. La eficiencia de conversión de energía y la densidad de potencia de la AEMFC esta limitada tanto por la cinética de la RRO, como por la cinética de la ROH, especialmente cuando se emplean ionomeros diferentes al comercial.

Con respecto al efecto de la carga de ionómero, se empleó el ionómero de PS 90% para preparar las tintas catalíticas, entre las cuales, la tinta con una carga de ionómero de 1.0% exhibió el mejor desempeño en la RRO. No obstante, el ionomero de PS 90% con una carga de ionomero de 0.5% demostró el mejor desempeño en la ROH. Esto se atribuye a que los sitios activos de catalizador para la adsorción de especies H y OH dependen del grado de funcionalización y de la

carga de ionómero (contenido de sólidos), lo cual implica un rol multifuncional en la superficie catalítica.

En nuestra opinión, las siguientes tareas desafiantes son importantes para seguir avanzando en el conocimiento de la aplicación de ionómeros para ROH y RRO: Estudios sistemáticos para investigar el efecto de modificar el grado de funcionalización en su actividad electrocatalítica.

2. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Tecnológico Nacional de México por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través de los proyectos 11326.21-P y 14234.22-P.

3. REFERENCIAS

- [1] A. Y. Faid, L. Xie, A. O. Barnett, F. Seland, D. Kirk and S. Sunde, *Int. J. Hydrogen Energy* **45**, 28272 (2020).
- [2] G. Merle, M. Wessling and K. Nijmeijer, *J. Memb. Sci.* **377**, 1 (2011).
- [3] U. Cano-Castillo, *Aplicaciones tecnológicas*, Instituto Nacional de Electricidad y Energías Limpias, (1999).
- [4] F. Anaya, M. Beltrán, O. Morales, S. Pérez, S. Lin, B. Trujillo, F. Paraguay, L. Salazar, T. Romero, E. Reynoso, R. Félix and M. I. Salazar, *Nanomaterials* **11**, 3156 (2021).
- [5] A. Hernández, M. I. Salazar, S. Pérez, T. Romero and J. Flores, *Materials Letters* **303**, 130494 (2021).
- [6] L. Dai, Y. Xue, L. Qu, H. J. Choi and J. B. Baek, *Chem. Rev.* **115**, 4823 (2015).
- [7] E. Pulido, *Reducción de oxígeno y oxidación de metanol sobre nanopartículas de Pt soportadas en diferentes materiales*, Pg. 79, Tesis de maestría, Centro de Investigación de Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada Cicata-Ipn, Unidad Altamira, (2011).
- [8] D. C. Martínez-Casillas, G. Vázquez-Huerta, J. F. Pérez-Robles and O. Solorza-Feria, *J. Power Sources* **196**, 4468 (2011).

SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DEL CATALIZADOR DE AgCu/C PARA SU APLICACIÓN EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE MEMBRANA ALCALINA

M. Beltrán Gastélum, S. G. Portillo Fuentes, S. Perez Sicairos, B. Trujillo Navarrete,
M. I. Salazar Gastélum, E. A. Reynoso Soto, R. M. Félix Navarro*
Tecnológico Nacional de México/Instituto Tecnológico de Tijuana/Centro de Graduados e
Investigación en Química. Blvd. Alberto Limon Padilla s/n Tijuana, BC, 22500.
E-mail: mara.beltran@tectijuana.edu.mx, rmfelix@tectijuana.edu.mx*

RESUMEN

En este trabajo se reporta un método simple para la síntesis de catalizadores metálicos y su posible aplicación en celdas de combustible de membrana alcalina. Nanopartículas bimetálicas núcleo-coraza de AgM (M=Cu) soportado sobre carbón (C) con una relación atómica de 3:1 (Ag:M), se sintetizaron mediante el método de desplazamiento galvánico. El material de AgCu/C fue evaluado como catalizador para la reacción de reducción de oxígeno (RRO) y la actividad catalítica de los catalizadores fue comparada con los materiales comerciales de Cu/C y Ag/C. A partir de los resultados del estudio de la actividad catalítica para la RRO se determinaron los parámetros cinéticos tales como el número de electrones transferidos determinados a partir de la pendiente de Koutecky-Levich. El catalizador bimetálico de AgCu/C exhibe una actividad electrocatalítica mejorada hacia la RRO en medio alcalino en comparación con los materiales monometálicos de Cu/C y Ag/C.

2458

Palabras Clave: Catalizador, Bimetálico, Reducción de oxígeno, Celda de combustible.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad cada vez es más la cantidad de energía que se consume en todo el planeta, parte de ese suministro de energía proviene de hidrocarburos que son compuestos orgánicos cuya estructura molecular se forma de la unión entre átomos de hidrógeno y carbono, dichos hidrocarburos son muy difíciles de degradar provocando cada vez más contaminación en el aire, agua y suelo. Las energías renovables son fuentes de energía limpias, inagotables y crecientemente competitivas. Se diferencian de los combustibles fósiles principalmente en su diversidad, abundancia y potencial de aprovechamiento en cualquier parte del planeta, pero sobre todo en que no producen gases de efecto invernadero ni emisiones contaminantes [1].

Debido a lo anterior, desde las últimas décadas del siglo pasado la tendencia en la demanda energética es emplear fuentes de energía amigables con el medio ambiente y que los costos en extracción, producción y explotación sean lo más bajo posible.

En la búsqueda de tecnologías alternativas de generación de energía eléctrica, las celdas de combustible son un dispositivo electroquímico cuyo concepto es similar al de una batería, proporcionan energía eléctrica con eficiencias de hasta un 60%, lo que es mejor que los motores de combustión interna [2].

2459

La investigación actual se centra principalmente en el desarrollo de materiales catalíticos de bajo costo (como cátodos) que sean livianos y químicamente estables para realizar la ORR de manera eficiente para las aplicaciones de las pilas de combustible [3]. La fabricación de electrodos tan ligeros, flexibles y económicos ofrece muchas ventajas en términos de dispositivos electrónicos y biomédicos portátiles, portátiles y desechables [4].

La Reacción de Reducción de Oxígeno (RRO), es una reacción catódica de las pilas de combustible y ha sido de gran interés en la electrocatálisis. Se sabe que la RRO avanza a través de varios pasos de reacción que incluyen adsorción, desorción y transferencia de múltiples electrones. La complejidad de la reacción provoca el alto sobrepotencial de la RRO y, por lo tanto, se requiere un electrocatalizador relevante en la mayoría de los casos [5].

La plata es un candidato potencial para RRO en medios alcalinos, es un catalizador prometedor para reemplazar el Pt debido a su bajo costo, actividad relativamente alta para RRO, alta tolerancia y estabilidad al contenido de metanol [6]. En los electrocatalizadores basados en Ag, se sugiere una unión débil de los intermedios de RRO como la razón detrás de su baja

actividad catalítica [7]. Por otro lado, las nanopartículas de Cu se han considerado como una alternativa a las nanopartículas de Ag, debido a su excelente conductividad eléctrica equivalente con metales nobles (Au, Ag) y su costo aún más bajo, sin embargo, dicho metal es más vulnerable ante la oxidación [8].

En este trabajo se reporta la síntesis del material bimetálico AgCu/C, empleando un método sencillo de desplazamiento galvánico de Ag sobre la plantilla comercial de Cu/C; realizando el estudio de los materiales como catalizadores en la RRO, la cual es la reacción catódica que ocurre en las celdas de combustible [9]. El material de AgCu/C mostró mejor desempeño catalítico que la plantilla comercial utilizada (Cu/C) y el material comercial de Ag/C, los resultados indican que puede ser utilizado como catalizador catódico en una celda de combustible de membrana alcalina.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis del material de AgCu/C

La síntesis del material de AgCu/C se realizó mediante el método de desplazamiento galvánico de Ag sobre una plantilla de Cu/C (20%p) El proceso de desplazamiento galvánico está asistido por ultrasonido (US); posteriormente, se adicionó una solución acuosa con citrato tribásico de sodio.

2460

2.2. Caracterización Electroquímica

2.2.1. Preparación de los electrodos

La preparación de los electrodos modificados para la evaluación de los materiales soportados sobre carbón se llevó a cabo a partir de una tinta base de etanol, solución comercial de Nafion® al 5% y el material correspondiente a evaluar. La tinta se dispersó en un baño de ultrasonido por aproximadamente 10 min. Con esta tinta se modificó la superficie ET de EDRCV (d = 5 mm) previamente pulido con una suspensión de alúmina (0.05 μm) y lavados con agua desionizada; la superficie del ET se modificaron con 40 μL de la tinta del material.

2.2.2. Actividad catalítica para la RRO

Los experimentos para el estudio de la actividad electrocatalítica para la RRO se llevaron a cabo en una celda convencional de tres electrodos, utilizando un electrodo de trabajo (ET) de disco rotatorio de carbón vítreo (EDRCV), como contraelectrodo (CE), se utilizó un electrodo de alambre en forma de espiral de platino y como electrodo de referencia (ER), un electrodo de Hg/HgO, empleando como electrolito una solución de KOH 0.1 M, burbujeada con oxígeno (O₂).

La evaluación de la actividad catalítica de los materiales para la RRO se realizó por medio de la técnica de voltamperometría de barrido lineal, usando la técnica de electrodo de disco rotatorio, empleando un potenciostato/galvanostato marca Biologic modelo VMP-300 y un regulador de velocidad marca PINE research modelo AFMSRCE, en una solución de KOH 0.1 M a temperatura ambiente. El barrido de potencial se realizó desde 0.5 V hasta 1.2 V vs Hg/HgO a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹. Los resultados mostrados a continuación se presentan los valores de potencial con respecto al electrodo reversible de hidrógeno (RHE, *Reversible Hydrogen Electrode*).

2461

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización del catalizador de AgCu/C y el material comercial plantilla de Cu/C y Ag/C para la RRO a una velocidad de rotación de 750 rpm.

El catalizador de AgCu/C mostró mayor densidad de corriente y potencial más positivo alcanzado a un valor de densidad de corriente definida ($J = -2 \text{ mA cm}^{-2}$) en comparación con la plantilla de Cu/C y el material comercial de Ag/C, acorde a los resultados obtenidos por análisis de fisisorción, teniendo un valor de área superficial mayor del catalizador de AgCu/C (en comparación con los catalizadores comerciales de Cu/C y Ag/C), indicando una estructura más porosa en este catalizador, aumentando los sitios activos para llevar a cabo la RRO.

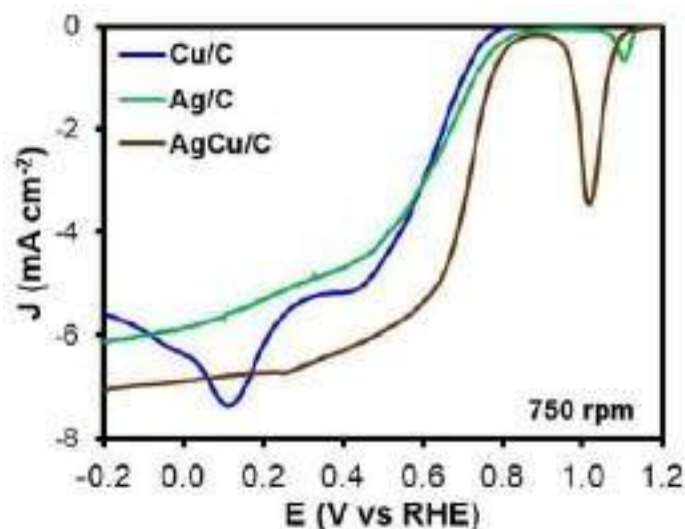


Figura 1. Curvas de polarización a 750 rpm de los materiales de AgCu/C y los catalizadores comerciales de Cu/C (plantilla) y Ag/C, obtenidas en un medio de KOH 0.1 M saturado con O₂ a una velocidad de barrido de 10 mV s⁻¹.

En la Tabla I se presentan los valores obtenidos a partir de la evaluación como catalizadores para la RRO, tales como el valor de la densidad de corriente (J) determinada a un valor de potencial de 0.3 V vs RHE y del valor del potencial a J=-2 mA cm⁻² y 750 rpm.

2462

Tabla I. Valores obtenidos en la evaluación de los electrocatalizadores para la RRO.

Catalizador	E _{-2 mA cm⁻²} / V vs RHE	J _{0.2 V vs RHE} / mA cm ⁻²
Cu/C	0.64	-5.32
Ag/C	0.67	-4.97
AgCu/C	0.73	-6.58

De acuerdo al valor de la pendiente de los datos experimentales obtenidas a partir del estudio de Koutecky-Levich, los catalizadores de AgCu/C y los catalizadores comerciales de Cu/C y Ag/C reducen al oxígeno por transferencia de cuatro electrones.

4. CONCLUSIONES

El material bimetálico de AgCu/C obtuvo mayor valor de densidad de corriente y mejor potencial alcanzado a un valor de densidad de corriente definida que el catalizador de Cu/C (plantilla) y el catalizador de Ag/C. La utilización de esta metodología produce un catalizador

enriquecido en Ag y el contenido de Cu se ve disminuido, lo que indica que al mismo tiempo que se esta reduciendo la Ag tambien esta ocurriendo una redisolución del cobre, haciendo una estructura más porosa, provocando que haya una mayor cantidad de sitios activos.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Secretaria de Energía (SENER) y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) y al Tecnológico Nacional de México (TNM) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SENER-CONACYT 292862 y TecNM 7332.20-P, respectivamente.

6. REFERENCIAS

-
- [1] D. González, «Las energías renovales al servicio de la humanidad,» *Scielo*, p. 36, 2015.
- [2] S. G. A. K. J. G. S. S.P.S Badwal, *Appl. Energy* 145, pp. 80-103, 2015. 2463
- [3] H. N. J. M. T. O. Tominaka, *Energy & Environmental Science*, vol. 2, pp. 1074-1077, 2009.
- [4] V. G. R. Thota, «Sensors Actuators,» *B: Chem*, pp. 169-177, 2016.
- [5] F. C. J. M.-A. B. Cheng, «Oxygen Reduction Electrochemistry to Cathode Catalysts,» *Chem. Soc. Rev.*, vol. 41, pp. 212-2192, 2012.
- [6] X. L. Y. D. Wang Y., «Silver supported on Co₃O₄ modified carbon as electrocatalyst for oxygen reduction reaction in alkaline media,» *Electrochemistry Communications*, vol. 31, pp. 108-111, 2013.
- [7] X. L. P. C. G. D. M. C. A. T. R.C. Sekol, *Appl. Catal. B Environ*, vol. 131, pp. 285-293, 2013.
- [8] X. L. J. S. T. C. C. L. G. F. J. Yu, «A green approach of synthesizing of Cu-Ag core-shell nanoparticles and their sintering behavior for printed electronics,» *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 724, pp. 365-372, 2017.
- [9] V.M. Truong, M.K. Yang, H. Yang *Int. J. Pr. Eng. Man-G.T.* (2019) 711–721.

EFFECT OF Cu DOPING ON THE PERFORMANCE OF $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ CATHODE MATERIAL FOR IT-SOFCs

K.P. Padmasree^{1,2*}, Keyu-Lai², A. Manthiram²

¹Cinvestav Unidad Saltillo, Parque Industrial, Ramos Arizpe, Coahuila, 25900, Mexico

²Texas Materials Institute, The University of Texas at Austin, TX, 78712, USA

E-mail: padmasree@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

The high efficiency, fuel flexibility and environmental friendliness of solid oxide fuel cells (SOFCs) make them an attractive energy conversion device. However, the high operating temperature (1000 °C) of the conventional SOFCs limits its wide commercialization. Therefore, the recent efforts are to reduce the operating temperature to an intermediate- temperature (IT) range of 500-800 °C. The $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ cathode material exhibit poor catalytic activity towards oxygen reduction reaction (ORR) below 800 °C. Cobalt based cathode materials exhibit an increased electrochemical performance due to their mixed ionic-electronic conducting (MIEC) properties and excellent catalytic activity towards ORR. However, they exhibited a high thermal expansion coefficient ($\text{TEC} > 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Recently, $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ misfit oxide with MIEC properties exhibited good electrochemical performance as cathode materials. In this work, we are studying the effect of Cu doping on the Co site of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ oxide on the thermal expansion, chemical stability, electrical properties etc. Similarly, analyzed the electrochemical performances of the composite cathodes $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta} + \text{GDC}$ (gadolinium doped ceria) for the oxygen reduction reaction. A low area specific resistance of $0.154 \Omega\text{cm}^2$ at 800 °C in air was shown by the composite cathode $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{GDC}$ sintered at 800 °C compared to a high sintering temperature of 900 °C.

2464

Keywords: solid oxide fuel cells, cathode, calcium cobaltite, electrochemical performance.

1. INTRODUCTION

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are considered as a promising approach to meet the energy demand because of their high efficiency, low pollutant emission, and excellent fuel flexibility [1]. They are energy conversion devices which convert chemical energy of a fuel and oxidant gas directly into electricity. However, the high operating temperature (~ 1000 °C) leads to serious issues related to interface reactions between the cell components, durability, high cost, etc. Hence, there is a lot of effort to reduce the operating temperature to an intermediate temperature (IT) range of 500-800 °C, which allows the use of low cost materials especially for the interconnects and improves the long term performance. As the operating temperature decrease below 800°C, the conventional cathode material, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ exhibits a low catalytic activity for the oxygen reduction reaction (ORR) [2,3].

Hence, the current efforts are there to develop new mixed ionic-electronic conductors (MIECs) as cathode materials with high electrocatalytic activity for the ORR and good chemical and thermal stability with other components. The MIECs based on perovskites, layered perovskites, Ruddlesden-Popper oxides etc. have been developed as cathode materials for IT- SOFCs [4]. Among these oxides, the cobalt phases, exhibit an increase electrochemical performance due to their MIEC properties and an increased catalytic activity towards ORR [5]. However, cobalt based oxides usually exhibit high thermal expansion coefficient ($\text{TEC} > 20 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) due to the thermally activated transition between the spin states of Co^{3+} cations [6]. This cause a serious problem of TEC mismatch of cobalt oxide based cathodes with the traditional electrolytes, like yttria stabilized zirconia (YSZ) or gadolinium doped ceria (GDC) ($9-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [7].

Recently, a well-known thermoelectric material $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ with MIEC properties has been reported as a cathode material because of its better electrochemical performance for ORR reaction [8]. This material exhibit a low TEC ($9-10 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) which is comparable to that of the traditional electrolyte materials. The misfit-layered structure of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ can be described as a layered structure formed by two subsystems along the c-axis. One is a CdI_2 -type CoO_2 hexagonal layers and other is rock salt (RS) type $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}$ layers [9]. These two layers have identical a and c axes and β -angle but different b axes, resulting in a structural ‘misfit’ between the two sublayers which complicates the electrical and magnetic properties [10].

The MIEC properties of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ is due to the electronic conduction in the CoO_2 layers and the ionic conduction in the $\text{Ca}_2\text{CoO}_{3-\delta}$ layers [10]. Different approaches like doping concentrations, current collectors, modifying the cathode microstructure and thickness as well as with different cathode deposition techniques, post treatment of sintered cathodes etc. have been tried to optimize the electrochemical performance [8-10]. Another approach is to use composite cathodes with different ratios of electrolyte and cathode material to increase the electrocatalytic activity. It has been reported a decrease in the area specific resistance (ASR) when using a composite cathode compared to the pure $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ cathode [11-12].

Moreover, some earlier studies have reported partial substitutions of the rare earth elements and Bi^{3+} on the Ca site and transition-metals on the Co site of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ effectively increases the conductivity and thermoelectric properties [13, 14]. To date, there are only few studies on the electrochemical performance of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ misfit oxides as cathode materials for SOFCs. In this paper we report the effect the doping Cu in the Co site of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxide with $x = 0$ and 0.1 , on the thermal expansion, chemical and phase stability, and electrical properties. Similarly, analyzed the electrochemical performances of the composite cathodes $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{GDC}$ on a symmetric cell sintered at different temperatures for the ORR.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxides, with $x = 0$ and 0.1 , were prepared by conventional solid-state synthesis. The necessary amounts of CaCO_3 , Co_3O_4 , and CuO were mixed carefully with ethanol in an agate mortar. The mixtures were then calcined at $800\text{ }^\circ\text{C}$ for 24 h. The procedure was repeated and then sintered at $900\text{ }^\circ\text{C}$ to obtain phase-pure materials.

The X-ray diffraction measurements were carried out in a Rigaku diffractometer with $\text{CuK}\alpha$ radiation in the 2θ range of $10\text{-}80^\circ$ at room temperature. The thermogravimetric analysis (TGA) was used to record the weight change in the samples in the temperature range of $25\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ with a TA Instruments SDT-Q600 thermal analysis system. The thermal expansion coefficient was measured from room temperature to $800\text{ }^\circ\text{C}$ with a Linseis L75H dilatometer. The van der Pauw method was used to determine the electrical conductivity in air in the temperature range from $50\text{-}850\text{ }^\circ\text{C}$. The chemical stability of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxides with the GDC electrolyte was measured by heating this mixtures in a 1:1 wt. ratio at $900\text{ }^\circ\text{C}$ for 5 h. The long term phase

stability of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxides were determined by heating at 800 °C for 120 h and then characterized by the XRD.

The catalytic activity of these $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxides was evaluated by electrochemical impedance spectroscopy with a symmetric cell configuration, composite cathode/GDC electrolyte/composite cathode. The composite cathode was made by mixing $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ and GDC in a 1:1 wt. ratio. The electrochemical measurements were performed in air with a Solartron 1260 FRA coupled with a Solartron 1287 potentiostat from 1MHz -10MHz in the temperature range of 500 to 800 °C. The details of the screen printing method are reported elsewhere [15]. The microstructures of the electrode-electrolyte interface after the electrochemical analysis were observed with JSM-7800 F Prime field emission scanning electron microscope.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The XRD patterns of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ oxide powders sintered at 900 °C are shown in Figure 1. The XRD patterns shows a monoclinic crystalline phase of the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ structure and it is matched with the JCPDS card number 21-0139, which shows the formation of single-phase compounds [10]. The XRD patterns shows that the substitution of Cu on Co site does not affect the crystalline structure. The XRD patterns of the Cu substituted sample shift slightly towards lower angles as the ionic radius of Cu^{2+} (0.73 Å) is slightly larger than that of Co^{3+} (0.61 Å) ions

2467

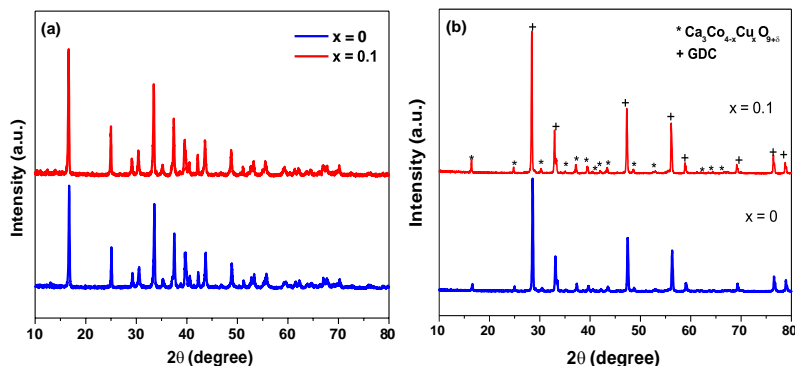


Figure 1. (a) The XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples with $x=0$ and 0.1, and (b) XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ cathode and GDC electrolyte powders after annealing at 900 °C for 5 h.

[11]. The chemical compatibility of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ cathodes and GDC electrolyte was analyzed by annealing the cathode and electrolyte mixture in a weight ratio of 1:1 at 900 °C for 5h in air and XRD patterns of the annealed powder is shown in Figure 1b. The XRD patterns only show the peaks of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ cathodes and the GDC electrolyte. There is no reaction products or impurities which shows a good chemical stability between the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ cathodes and the GDC electrolyte. Figure 2 shows the XRD patterns after the long term phase stability test of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples, after firing at 800 °C for 120 h. The figure shows the samples are stable after firing at 800 °C for 120 h with no decomposition products regardless of Cu doping on the Co site of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$.

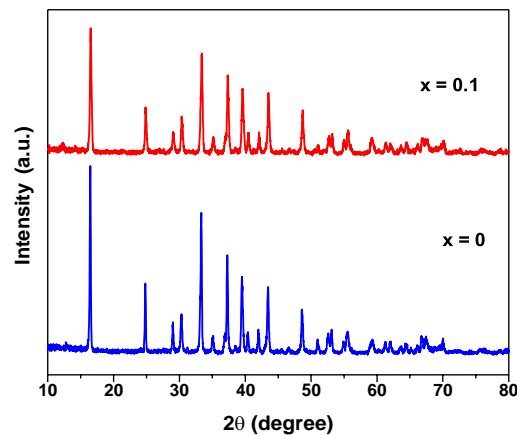


Figure 2. XRD patterns of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples after firing at 800 °C for 120 h.

The weight loss exhibited by the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples are shown in Figure 3a. The weight loss observed before 500 °C is due to desorption of the surface adsorbed oxygen species. The weight loss seen after 550 °C is due to the loss of surface lattice oxygen which results in the formation of oxygen vacancies [16]. The oxygen loss decreases slightly with the addition of Cu. The weight loss after 900 °C is due to the decomposition of calcium cobaltite, and the Cu addition decreases slightly the decomposition temperature. Figure 3b shows the thermal expansion of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples from room temperature to 800 °C. The thermal expansion coefficient value obtained for $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$ sample is slightly lower than that of the undoped $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ sample. The TEC values obtained for this samples are in the range of $10.03\text{-}10.51\times$

10^{-6} K^{-1} , which is compatible with the traditional electrolytes. This is highly advantageous to avoid delamination and microcracking during fabrication and stable long-term SOFC operation.

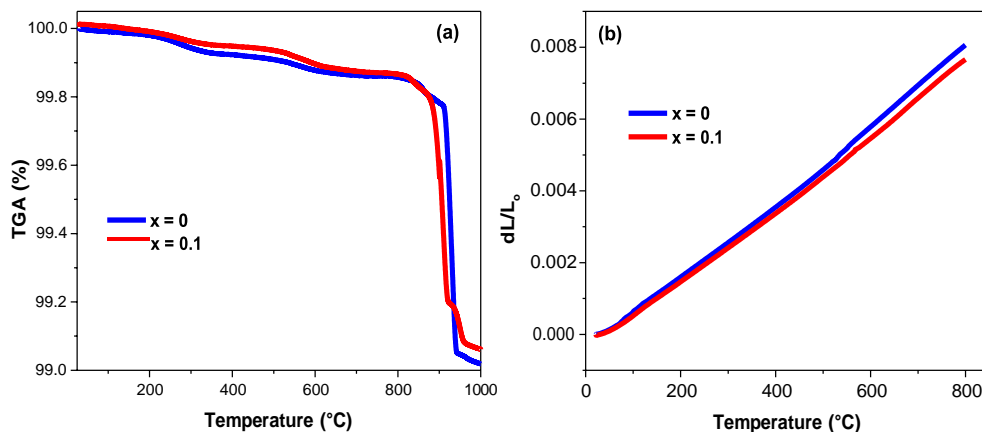


Figure 3. (a) TGA plot for $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples from room temperature to 1000 °C, and (b) The thermal expansion behavior of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples from room temperature to 800 °C.

The electrical conductivity plots for $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples in the temperature range of 50-850 °C are shown in Figure 4. The samples exhibited a semiconducting behavior at low temperatures and a metallic behavior at high temperatures [16]. The Cu substitutions increases the conductivity significantly. The total conductivity values obtained at 800 °C for $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples with $x = 0$ and 0.1 are 48.1 and 67.0 S/cm. From earlier studies, we

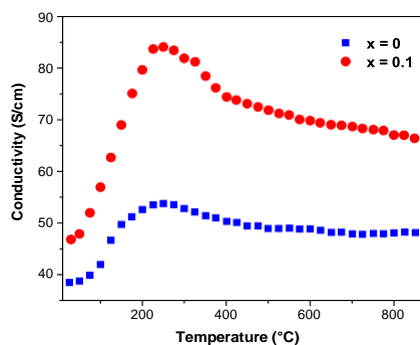


Figure 4. Variation of electrical conductivity with temperature for $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples.

can see that the conductivity values of this misfit oxides varies from 10^{-10} S/cm depend on the oxygen content values and the different synthesis and sintering conditions [13].

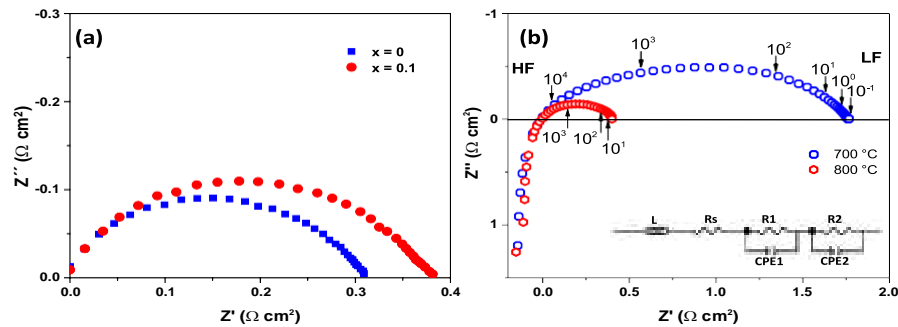


Figure 5. (a) Impedance spectra of the symmetric cells of the $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ + GDC samples at 800 °C and (b) impedance spectra of $\text{Ca}_3\text{Co}_{3.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{9+\delta}$ sample at 700 and 800 °C .

The electrochemical performances were measured with a symmetric cell configuration in the temperature range of 500-800 °C. The impedance spectra of the symmetric cells of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples at 800 °C is shown in Figure 5a. It shows the undoped sample exhibited low cathode polarization resistance. This shows that though Cu doping increases the conductivity, but there is no significant effect on the catalytic activity for the oxygen reduction reaction. The impedance spectra at 700 and 800 °C are shown in Figure 5b. The spectra shows an overlapping of two depressed semicircles at low and high frequency regions. The low frequency semicircle is assigned to the oxygen surface exchange reaction, gas phase diffusion, etc, and the high frequency semicircle is associated to the charge transfer process [15].

The effect of different sintering temperatures at 800 and 900 °C on the electrochemical performance of these composite cathodes was studied. The sintering temperature affects the adhesion of cathode to the electrolyte, interphase reactions, microstructure etc. Figure 6a shows a low cathode polarization resistance was obtained for the composite cathode sintered at 800 °C. An increase in cathode polarization resistance for the composite cathode sintered at 900 °C may be due to particle agglomeration due to over sintering [17]. Figure 6b shows the Arrhenius plots of the area specific resistance (ASR) versus temperature for the composite cathode samples sintered at 800 and 900 °C. ASR decreases strongly with increasing the

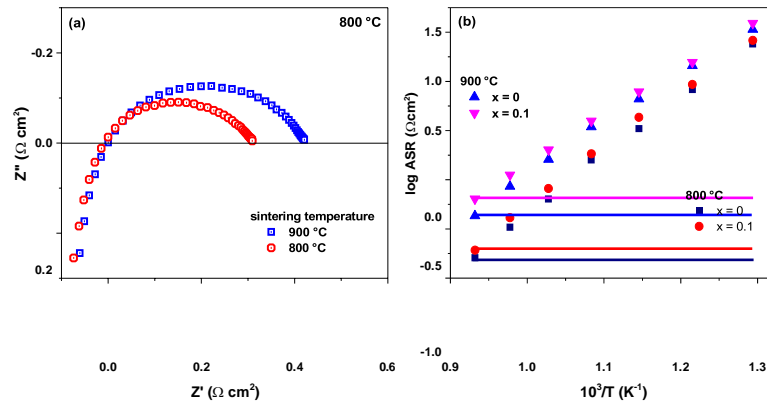


Figure 6. (a) Impedance spectra at 800 °C of the composite cathode sintered at different temperatures and (b) Arrhenius plot of the ASR of $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ + GDC samples at different sintering temperatures

sintering temperature. The lowest ASR at 800 °C obtained for the $\text{Ca}_3\text{CoO}_{9+\delta}$ + GDC composite cathode are $0.154 \Omega\text{cm}^2$ when sintered at 800 °C and $0.208 \Omega\text{cm}^2$, for a sintering temperature of 900 °C, respectively. The increase in sintering temperature lead to an increased contact between the cathode particles, but it also decreases the porosity due to the particle growth in the cathode which reduces the active catalytic area [18]. That is why there is an increase in the ASR value with the increase of sintering temperature.

2471

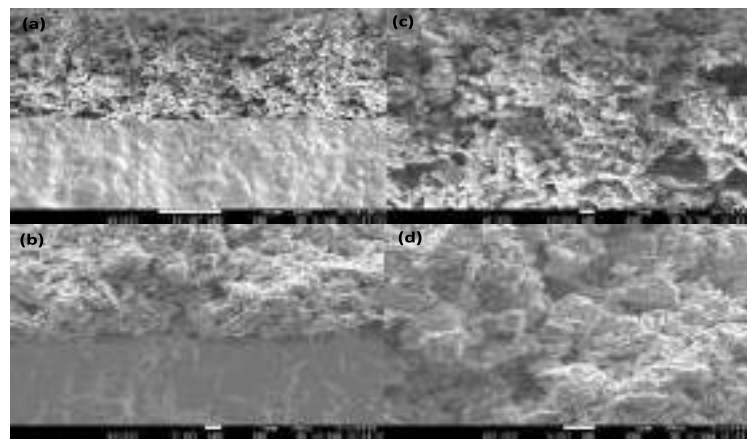


Figure 7. SEM images of the composite cathode $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + GDC and the electrolyte interphase sintered at 800 °C and (b) 900 °C, after the symmetric cell test, and the amplified image of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ +GDC sintered at (c) 800 °C and (d) 900 °C.

The SEM images of the cross section of the composite cathodes ($\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ + GDC) and GDC electrolyte after the symmetrical cell test in the temperature range of 500-800 °C and the amplified images of the composite cathode sintered at 800 °C and 900 °C are shown in Figure 7a-

d. The SEM images (Figure 7a and b) shows that the composite cathode is porous and is in good contact with the GDC electrolyte. The amplified images of the composite cathodes clearly shows the porous structure and GDC form a continuous network. There is no cracks between the electrode and electrolyte indicates a good thermal compatibility. Similarly, the composite cathode after sintering at 900 °C exhibited a decrease in porosity due to the growth of electrode particles which cause a decrease in low surface area. This might have a caused an increase in cathode polarization resistance for the samples sintered at 900 °C. Similarly, the doping of Cu decreases the porosity compared to undoped samples [16]. The optimization of other parameters like composition, grain size, sintering temperature, ratio of the cathode and electrolyte to make the composite cathode, thickness, etc. influence considerably the electrochemical performance of the cathode materials.

4. CONCLUSIONS

In this work, the samples $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ with $x = 0$ and 0.1 were prepared by conventional solid-state synthesis. The effect of Cu doping in the Co sites of $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ on the thermal, electrical and electrochemical performances were studied. The $\text{Ca}_3\text{Co}_{4-x}\text{Cu}_x\text{O}_{9+\delta}$ samples exhibited good TEC and chemical compatibility with the GDC electrolyte. The electrical conductivity increases with Cu doping on the $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta}$ sample. However, the Cu doping does not exhibit a significant effect on the electrochemical performance, this may be due to the increase densification with Cu doping which decreases the electrode porosity. Similarly, the composite cathode $\text{Ca}_3\text{Co}_4\text{O}_{9+\delta} + \text{GDC}$ sintered at 800 °C exhibit a better performance and obtained a low ASR value of $0.154 \Omega\text{cm}^2$ compared to the composite cathode sintered at 900 °C. The low ASR and good chemical and thermal expansion compatibility with the electrolyte shows it can be considered as a promising cathode material for IT-SOFCs.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support from Welch Foundation grant F-1254 and one of the authors (K.P. Padmasree) acknowledge the CONACYT project grant A1-S-29845.

6. REFERENCES

- [1] B.C.H Steele and A. Heinzl, *Nature*, **414**, 345 (2001).
- [2] A.J. Jacobson, *Chem. Mater.*, **22**, 660 (2010).
- [3] A. Manthiram, J.-H. Kim, Y.N. Kim and K.T. Lee, *J. Electroceram.*, **27**, 93 (2011).
- [4] J.H. Kim and A. Manthiram, *J. Mater. Chem.*, **3**, 24195 (2015).
- [5] Ke-Yu Lai and A. Manthiram, *J. Mater. Chem.*, **6**, 16412 (2018).
- [6] J.H. Kim and A. Manthiram, *Solid State Ionics*, **180**, 1478 (2009).
- [7] K.T. Lee and A. Manthiram, *J. Electrochem. Soc.*, **153**, A794 (2006).
- [8] K. Nagasawa, S. Daviero-Minaud, N. Preux, A. Rolle, P. Roussel, H. Nakatsugawa and O. Mentre, *Chem. Mater.*, **21**, 4738 (2009).
- [9] V. Thoréton, Y. Hu, I. Kehal, X. Flandre, D. Huo, C. Pirovano, A. Rolle, E. Capoen, N. Nuns, A.S. Mamede, G. Dezanneau and R.N. Vannier, *Procedia Eng.* **98**, 115 (2014).
- [10] A.I. Klyndyuk and I.V. Matsukevich, *Inorg. Mater.* **48**, 1052 (2012).
- [11] Y. Wang, Y. Sui, F. Li, L. Xu, X. Wang, W. Su and X. Liu, *Nano Energy*, **1**, 456 (2012).
- [12] S.F. Wang, Y.F. Hsu, J.H. Chang, H.C. Lu and S. Cheng, *Ceram. Int.* **42**, 11239 (2016).
- [13] Y. Huang, B. Zhao, X. Hu, S. Lin, R. Ang, W. Song and Y. Sun, *Dalton Trans.* **2**, 11176 (2012).
- [14] K.P. Padmasree, Ke-Yu Lai, W. Kaveevivitchai and A. Manthiram, *J. Power Sources*, **374**, 249 (2018).
- [15] K.P. Padmasree, Keyu Lai, A.F. Fuentes and A. Manthiram, *Int. J. Hydrogen Energy*, **44**, 1896 (2019).
- [16] K.P. Padmasree, Keyu Lai and A. Manthiram, *Ceram. Inter.* **48**, 455 (2022).
- [17] C.G.M. Lima, R.M. Silva, F.M. Aquino, B. Raueau, V. Caignaert, M.R. Cesario and D. A. Macedo, *Mater. Chem. Phys.*, **187**, 177 (2017).
- [18] Q. Li, X. Zeng, L. Sun, H. Zhao, L. Huo and J.C. Grenier, *Int. J. Hydrogen Energy*, **37**, 2552 (2012).

ALMACENAMIENTO DE IONES Zn^{2+} EN VO: IMPACTO DE LA MORFOLOGÍA, ESTRUCTURA CRISTALINA Y RUTA DE SÍNTESIS

G. Ramírez Campos¹, P. Acevedo Peña^{2*}, J. A. I. Díaz Góngora¹ y E. Reguera¹

¹Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria.

² CONACYT- Instituto Politécnico Nacional, Laboratorio Nacional de Conversión y Almacenamiento de Energía, CICATA-Legaria.

E-mail: prosperoster@gmail.com

RESUMEN

2474

Las baterías de iones de zinc recargables acuosas (ARZIBs) son una de las alternativas para reemplazar las LIBs en los sistemas de almacenamiento de energía ya que el Zn es un material más seguro de ensamblar (estable en agua y aire), abundante, de bajo costo y además el impacto ambiental causado por éste sería menor que en LIBs. El óxido de vanadio es uno de los materiales más atractivos para ser utilizado como cátodo en ARZIBs, por sus múltiples estados de oxidación (V^{2+} , V^{3+} , V^{4+} y V^{5+}), lo que le otorga una alta capacidad específica. En este trabajo se empleó una ruta de síntesis solvotérmica de dos pasos para obtener óxidos de vanadio monoclinicos VO_2 (B) con morfología de barras a partir de acetilacetonato de vanadilo como precursor. La temperatura empleada durante las propiedades hidrotermales alteró la morfología, las características espectroscópicas y estructurales, así como el comportamiento electroquímico de los óxidos. El material con mejor respuesta electroquímica fue el $230^\circ C$, el cual entregó una capacidad de $\sim 300 \text{ mA}\cdot\text{h}\cdot\text{g}^{-1}$ a $0.1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$, una energía de $168 \text{ W}\cdot\text{h}\cdot\text{kg}^{-1}$ y una potencia de $65 \text{ W}\cdot\text{kg}^{-1}$. Además, la ARZIB ensamblada conserva más del 90% de su capacidad inicial luego de 2000 ciclos a $1 \text{ A}\cdot\text{g}^{-1}$.

Palabras Clave: ARZIBs, VO_2 (B), Solvotermia, Almacenamiento de energía.

1. INTRODUCCIÓN

El crecimiento comercial de los vehículos eléctricos, la constante innovación de dispositivos electrónicos y, en general, la alta demanda de sistemas de almacenamiento hace que sea urgente buscar una alternativa para poder satisfacer la demanda. Las baterías de iones de zinc (ARZIBs) se presentan como candidatas para reemplazar las baterías de iones de litio (LIBs) ya que Zn es un material abundante y además tiene propiedades químicas y mecanismos electroquímicos similares al Li, además, el Zn es un material más seguro de ensamblar (no requiere de atmósfera controlada).

En este trabajo se empleó una ruta de síntesis alternativa para obtener óxidos de vanadio monoclinicos $\text{VO}_2(\text{B})$ con morfología de barra usando acetilacetato de vanadilo como precursor. La síntesis del material se llevó a cabo en dos pasos, el primero a partir de un tratamiento solvotérmico con dimetilformamida (DMF). Los óxidos de vanadio obtenidos adoptaron una morfología similar a la flor de cempasúchil, con un diámetro de $0.219 \mu\text{m} \pm 0.022$. Al dar paso al siguiente tratamiento, en este caso hidrotérmico, se observó que su morfología se rompe dando como resultado varillas aglomeradas que se separan dependiendo de la temperatura a la que se realiza este segundo tratamiento (200°C , 230°C y 260°C). Se analizó el cambio en el comportamiento electroquímico de los óxidos causados por los cambios estructurales, y el material que posee la mejor respuesta electroquímica fue el sintetizado a una temperatura de 230°C . Éste es capaz de entregar una capacidad de hasta $\sim 300 \text{mAhg}^{-1}$ a 0.1Ag^{-1} , una energía de 168Whkg^{-1} a una potencia de 65Wkg^{-1} . Además, la ARZIB ensamblada con este material conserva más del 90% de su capacidad inicial luego de 2000 ciclos a 1Ag^{-1} . Adicionalmente, se estudiaron los mecanismos de intercalación y desintercalación de iones de zinc durante el proceso de carga y descarga por medio de difracción de rayos X (DRX), espectroscopia IR y espectrometría fotoelectrónica XPS *in situ*.

2475

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Ruta de síntesis

Se sintetizó óxido de vanadio con diferente morfología y estructura cristalina mediante una ruta solvotérmica de dos pasos a diferentes temperaturas: el primer tratamiento solvotérmico se llevó a cabo a 180°C durante 24 horas, y el segundo tratamiento hidrotérmico se realizó a

diferentes temperaturas ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $260\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 24 horas. Los materiales se etiquetaron como DMF-2P, para aquel sin el segundo tratamiento, y $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, para aquellos con el segundo tratamiento.

2.2. Caracterización Electroquímica

Se utilizaron celdas tipo Swagelok para el estudio electroquímico de los materiales en disposición de dos electrodos. Los electrodos positivos se fabricaron utilizando los materiales ya sintetizados, mezclando el material activo (70% en peso) con negro de carbón (20% en peso) y fluoruro de polivinilideno (10% en peso). Se prensaron alrededor de 3 a 5 mg de esta pasta sobre una malla de acero inoxidable. Como electrodo negativo se utilizó Zn metálico (99,9%) en forma circular. Se utilizó como separador una fibra de vidrio (Grado GF/C de $260\text{ }\mu\text{m}$ de espesor) de Whatman. El electrolito utilizado para la batería fue una solución de ZnSO_4 2M. La caracterización electroquímica se realizó en un potencióstato multicanal AUTOLAB M204.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

2476

El óxido de vanadio monoclinico se obtiene normalmente en forma de varillas cuyo tamaño depende de la ruta seguida durante su síntesis. Antes del tratamiento hidrotérmico, los óxidos de vanadio adoptaron una morfología similar a la flor de cempasúchil, con un diámetro de $0.219\text{ }\mu\text{m} \pm 0.022$. Cuando el material DMF-2P es sometido al segundo tratamiento hidrotérmico, se observa que su morfología se rompe dando como resultado varillas aglomeradas que poco a poco se separan cuando las temperaturas de tratamiento aumentan a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $260\text{ }^{\circ}\text{C}$. La morfología se modifica con el cambio de temperatura, imágenes SEM (figura 1), acompañado con cambios estructurales, ver patrones de difracción (figura 1). El material precursor (DMF-2P) tiene una señal $2\theta=9^{\circ}$ que podría deberse al solvente orgánico incorporado dentro de la red, debido a que las distancias interplanares son mayores comparado con las demás muestras, luego de someterse al tratamiento hidrotérmico a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ su distancia interplanar comienza a disminuir y se va favoreciendo la señal característica de VO_2 (B) cerca de $2\theta=15^{\circ}$, cuando la temperatura aumenta a $230\text{ }^{\circ}\text{C}$ se observa que se tiene la fase monoclinica y muestra picos muy estrechos que indican una alta cristalinidad. Por otro lado, a medida que la temperatura aumenta a $260\text{ }^{\circ}\text{C}$, se forman nuevas señales que indexan con la estructura tetragonal VO_2 (T).

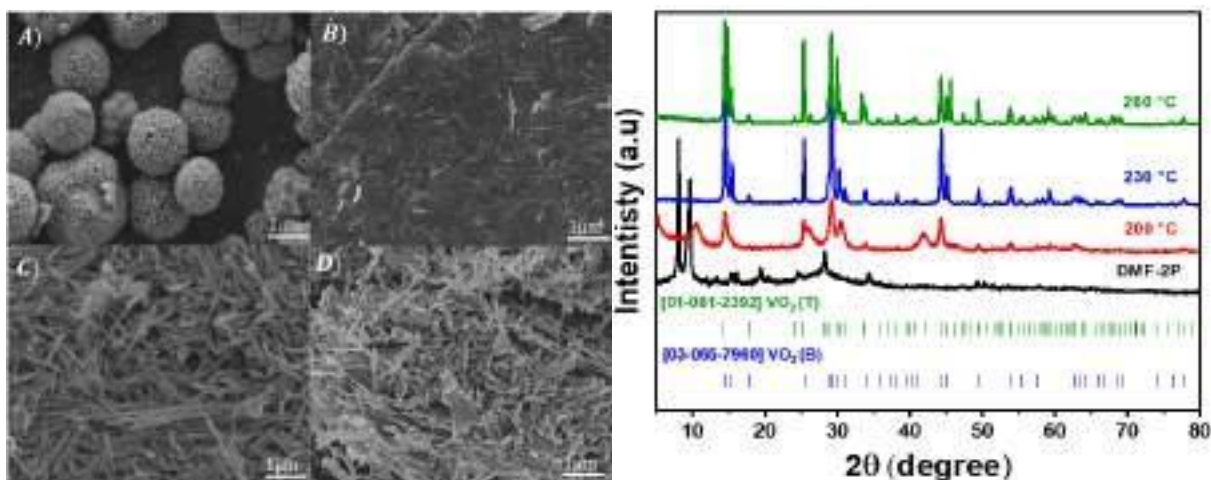


Figura 1. Imágenes SEM de nanobarras de VO₂ obtenidas. A) DMF y 2-propanol, B) VO₂ 200 °C, C) VO₂ 230 °C y D) VO₂ 260 °C y patrones de difracción.

Los espectros IR muestran las vibraciones del enlace V-O para el material de partida, se ven señales alrededor de 1500 cm⁻¹ que son los valores en los que se suelen encontrar las especies orgánicas, lo cual es consistente con lo visto en XRD, además, se observa una banda a 1000 cm⁻¹ correspondiente a V=O que se bifurca al realizar el tratamiento térmico, mostrando dos señales a 1015 cm⁻¹ y 913 cm⁻¹. Estas señales se ven incrementadas por la presencia de un doble enlace que a 230 °C disminuye debido a la geometría octaédrica de la fase monoclinico. Sin embargo, la estructura tetragonal aumenta la intensidad de estas bandas debido a la distribución de la densidad electrónica del oxígeno en esta geometría (figura 3 A). La banda de 530 cm⁻¹ representa la vibración de estiramiento asimétrica V-O-V que es característica de los metales de transición.

2477

Complementariamente, se realizaron mediciones de EPR (figura 3 B) a las muestras y se observa que existe una señal de V⁺⁴ correspondiente al electrón desapareado en el orbital 3d. La disminución de su intensidad es derivado de cambios en la geometría causados por los cambios estructurales. Por otra parte, para comprender mejor el estado de valencia superficial de los materiales, se llevó a cabo el análisis XPS (figura 2 C) en donde se observan las señales de V⁺⁴ y V⁺⁵ correspondiendo este último a la línea de puntos indicada como V 2p^{3/2}. Por otro lado, la señal de O 1s tiene un cambio a una energía de enlace menor debido al alargamiento del eje axial del oxígeno, esto derivado de la modificación a la geometría de la estructura durante el tratamiento térmico. Además, se puede constatar la presencia de componentes orgánicos en el material de partida DMF-2P que como se observa en la figura 2 D). Sin embargo, las señales C 1s

y N 1s se hacen más pequeñas con el tratamiento térmico, lo que indica que las especies se están perdiendo.

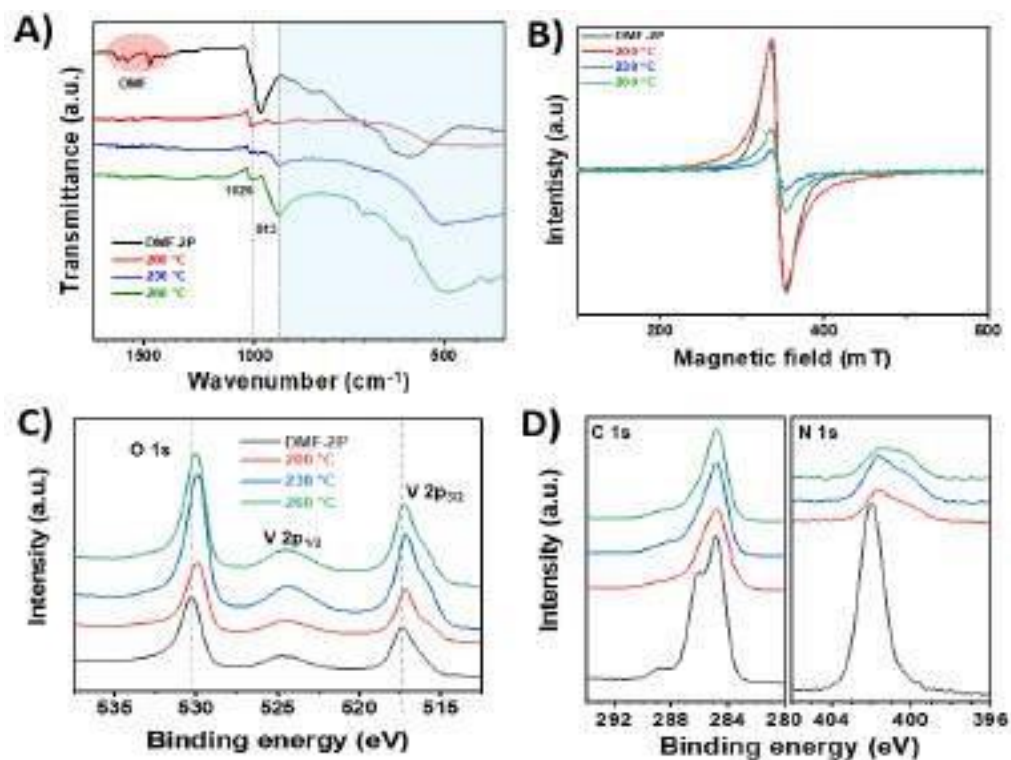


Figura 2. A) Espectros FT-IR, B) Espectros EPR y C) espectros XPS de VO₂ con DMF y 2-propanol a diferentes temperaturas DMF-2P, 200 °C, 230 °C y 260 °C.

La voltamperometría cíclica es la técnica más comúnmente empleada para caracterizar los procesos redox que tienen lugar durante el almacenamiento de iones en materiales que se emplearán como electrodos. La figura 3 A) muestra la voltamperometría cíclica de los materiales sintetizados a una velocidad de barrido de 0,25 mVs⁻¹, con un límite inferior de 0,1 V y un límite superior de 1,6 V. En todos los casos, se detectan los cambios de estado de oxidación, V⁺³/V⁺⁴ y V⁺⁴/V⁺⁵, en dos procesos relacionados con el almacenamiento de Zn en los óxidos de vanadio. Además, la corriente de cada uno de estos procesos varía con las condiciones de síntesis, se observa que a bajas temperaturas se favorecen los procesos a altos voltajes mientras que al formar la fase monoclinica se favorecen los procesos a bajos voltajes. En el diagrama de Pourbaix figura 3 B) se pueden observar los procesos redox de V⁺⁴/V⁺³ y V⁺⁵/V⁺⁴ que corresponden a los potenciales de -0.5 V y 0.3 V vs SHE respectivamente, se ve en las curvas CV que a alta velocidad de barrido se siguen apreciando estos procesos, aunque se manifieste la polarización del electrodo y tras la eliminación de los residuos orgánicos aumenta la movilidad de los iones en

el cristal. La estructura formada a 230 °C mejora la velocidad de barrido, ya que se generan vacancias cuando se eliminan los residuos orgánicos haciendo que puedan ser ocupadas por iones Zn^{2+} . En la figura 3 D) se muestran los resultados de la linealización de los picos anódico y catódico para el material a 230 °C, encontrándose que el proceso relacionado a $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ presenta una menor dependencia de la velocidad de barrido, lo que implica que este proceso presenta una menor dependencia de la difusión de los iones Zn^{2+} , haciéndolo atractivo para el proceso de almacenamiento de energía.

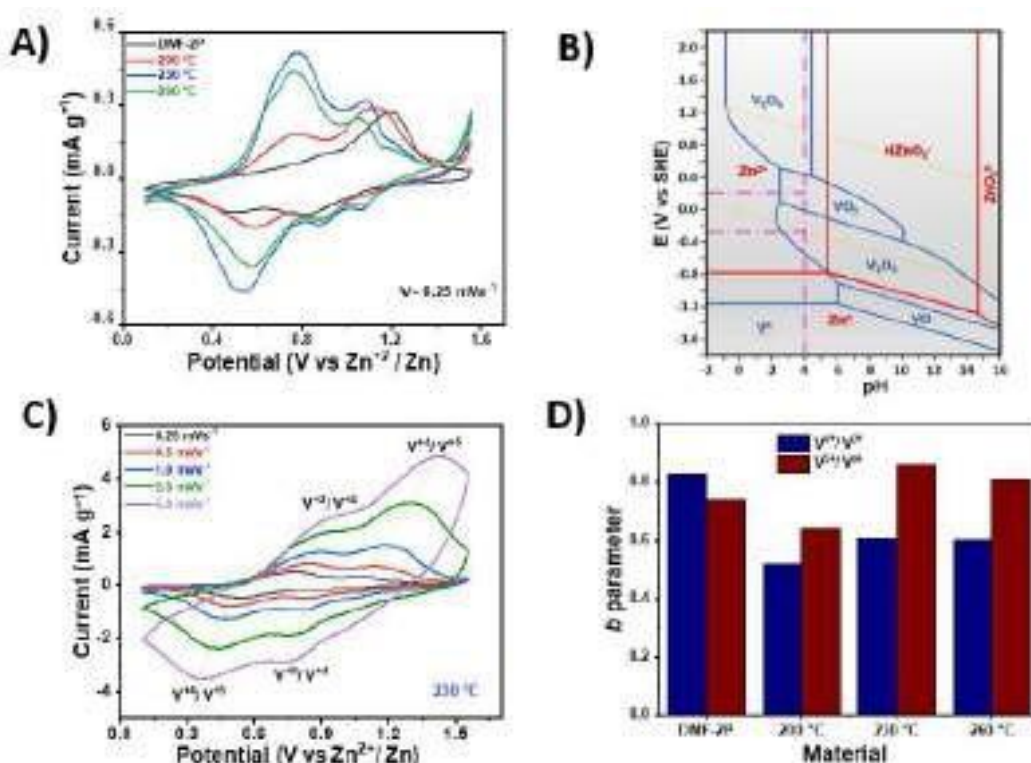


Figura 3. A) Curvas de CV a una velocidad de barrido de 0.25 mVs^{-1} de VO_2 200 °C, VO_2 230 °C y VO_2 260 °C, B) Diagrama de Pourbaix para zinc y vanadio líneas rojas y azules respectivamente, C) Curvas CV a diferentes velocidades de barrido para VO_2 230 °C, D) Contribución capacitiva para el par redox $\text{V}^{4+}/\text{V}^{3+}$ y $\text{V}^{5+}/\text{V}^{4+}$ del VO_2 para DMF-2P, 200 °C, 230 °C y 260 °C.

Por otra parte, a medida que aumenta la temperatura de síntesis hay un decaimiento del potencial en las curvas de carga y descarga (figura 4 A). Sin embargo, aumenta la capacidad, lo que indica que al alterar la fase cristalina hacia una estructura monoclinica (230 °C) se favorece el almacenamiento de energía, mientras que una transición a la fase tetragonal (260 °C) ralentiza el proceso haciendo al material menos atractivo. Por otra parte, las curvas de carga y descarga del material a 230 °C muestran que al aumentar las densidades de corriente se favorece la respuesta

electroquímica en el proceso V^{+4}/V^{+5} (figura 4 B). El material de 230°C tiene una mejor respuesta electroquímica, como se puede ver en la figura 4 C) ya que entrega mayor energía y alcanza mayores potencias. En la figura 4 D) se aprecia que el material tiene una capacidad específica de $\sim 230 \text{ mAh g}^{-1}$ a una densidad de corriente de 0.5 A g^{-1} y este material también cuenta con una eficiencia coulombica del 100%, con una retención de capacidad del 93% presentando una alta estabilidad cíclica hasta 2000 ciclos.

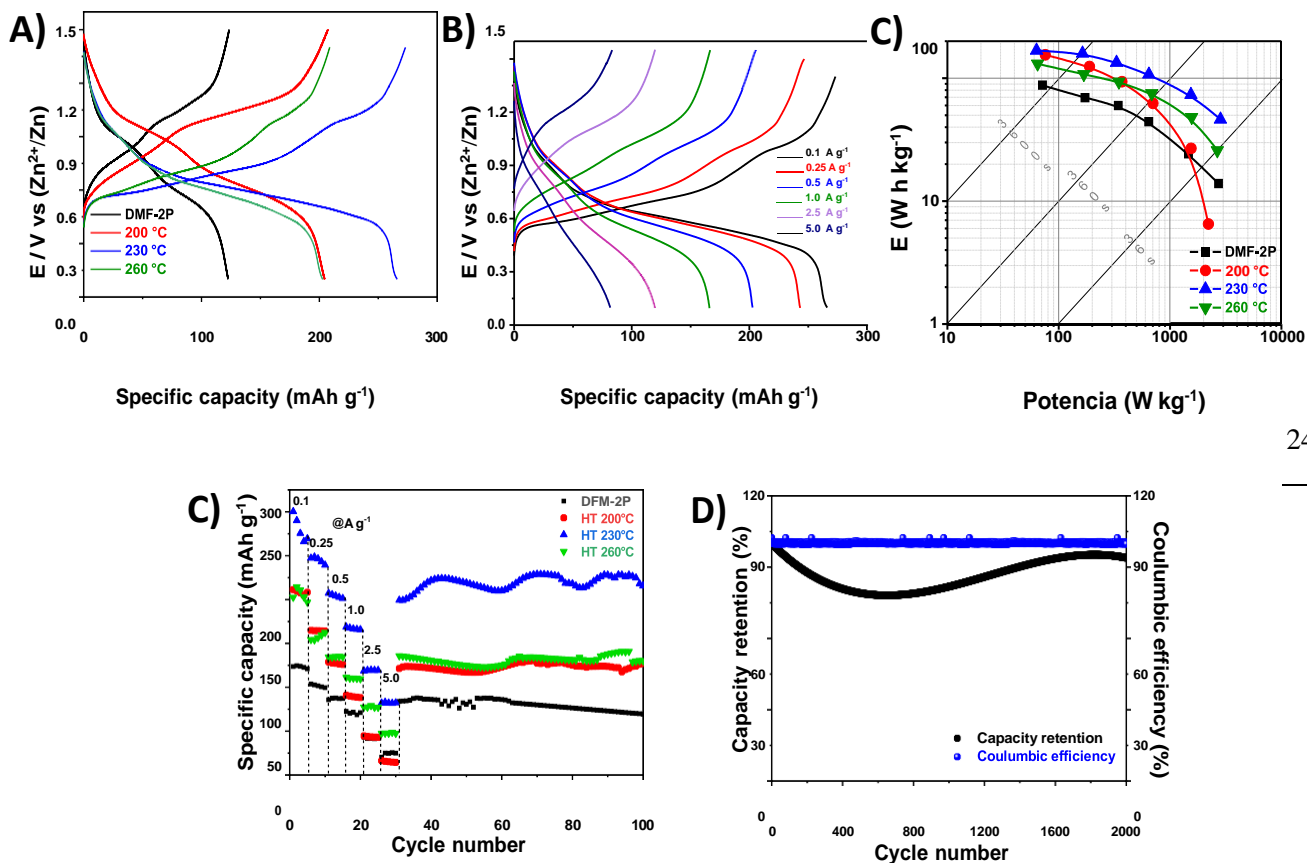


Figure 4. A) Curvas de carga y descarga galvanostática del VO₂ obtenido con DMF y 2-propanol, VO₂ 200 °C, VO₂ 230 °C y VO₂ 260 °C, B) Curvas de carga y descarga galvanostática a diferentes densidades de corriente de VO₂ 230 °C, C) Capacidad específica del VO₂ obtenido con DMF y 2-propanol, VO₂ 200 °C, VO₂ 230 °C y VO₂ 260 °C, D) Capacidad específica y eficiencia coulombica correspondiente a VO₂ 230 °C.

Se llevó a cabo un estudio XRD ex situ para evaluar los procesos redox durante la carga y descarga, que se muestra en la figura 5 A). En el proceso de descarga se observa una disminución de los ángulos, lo que está relacionado con la expansión de la celda unitaria derivada de la inserción de iones de zinc, caso contrario en el proceso de carga la celda unitaria se contrae, pero ya no alcanza su estado original, dejando un remanente de Zn que indica que no es un proceso totalmente reversible. También se comprobó con IR (figure 5 B)) que hay un desplazamiento hacia número de onda más corto cuando la batería se encuentra completamente descargada (i.e.

cuando el VO₂ es completamente reducido) debido a modificaciones estructurales en el proceso de inserción. Además, se detectan señales adicionales posiblemente derivadas a la distorsión de la estructura causada por la incorporación del Zn²⁺. Cuando el dispositivo se carga nuevamente, se logra nuevamente la oxidación del VO₂ con la extracción de los iones Zn²⁺. Esto se puede confirmar con XPS, donde se registraron cambios en los estados de oxidación del vanadio (figura 5 C)), en la reducción se favorece la señal para V⁺⁴ y V⁺³ y en el caso de oxidación se incrementa la especie V⁺⁵. Para el oxígeno se aprecian modificaciones en el enlace V-O ya que el Zn va eliminando densidad electrónica, favoreciendo el doble enlace V=O.

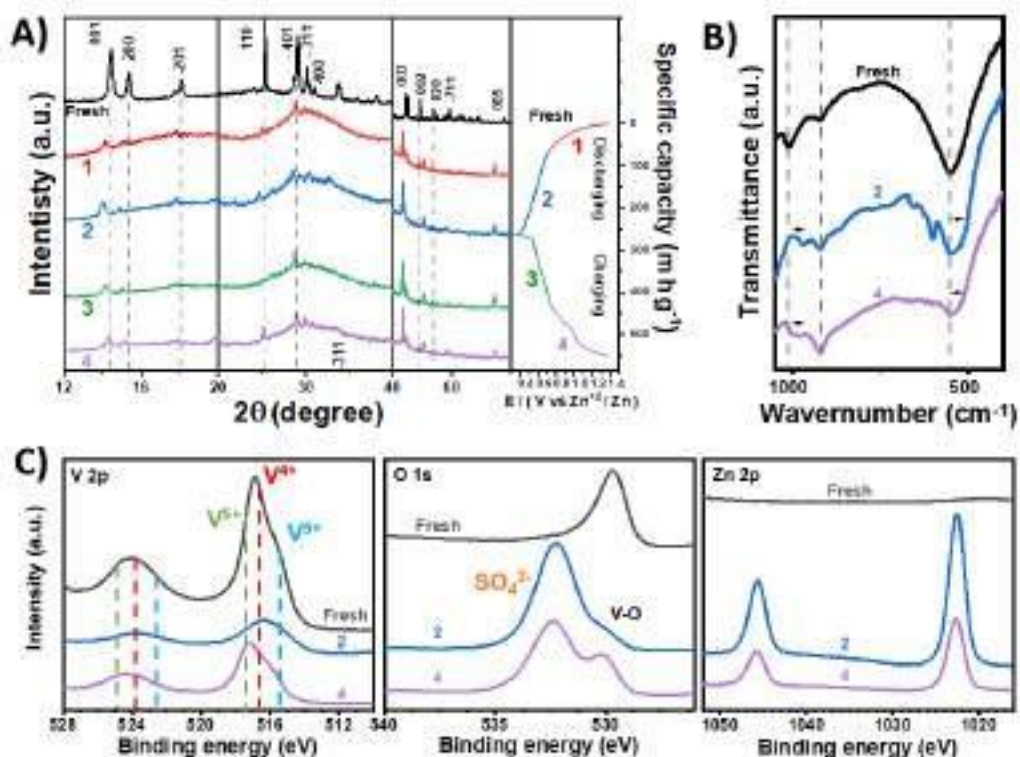


Figure 5. A) Patrones XRD ex situ del electrodo VO₂ 230 °C durante el proceso de carga y descarga.

El coeficiente de difusión aparente de los iones Zn²⁺ se evaluaron mediante la técnica de GITT. Durante la descarga, los coeficientes de difusión exhiben valores mayores coeficientes de difusión. Además, los mayores valores del coeficiente de difusión se registraron a altos valores de potencial, lo que junto al parámetro b, muestra que existe una mezcla de mecanismos confinados a la superficie e independientes de la difusión; mientras que los de bajos potenciales muestran mayor dependencia del proceso de difusión, con menores valores del coeficiente de difusión

(figura 6 A)). Finalmente, los diagramas de Nyquist de los electrodos se registraron en estado completamente descargado. Los espectros de EIS están constituidos por un semicírculo en la región de alta frecuencia y la línea inclinada. Estos corresponden a la resistencia de transferencia de carga (R_{ct}) y la difusión de iones en el electrodo, respectivamente. El material de partida tiene una menor resistencia a la transferencia de carga, Sin embargo, alcanza mayores valores de impedancia imaginaria que se relacionan a una menor capacidad de almacenamiento. Por su parte, la muestra a 230 °C tiene una resistencia ligeramente mayor, pero menores impedancias imaginarias, reflejando una mayor capacidad de almacenamiento de iones Zn^{2+} (figura 6 B)).

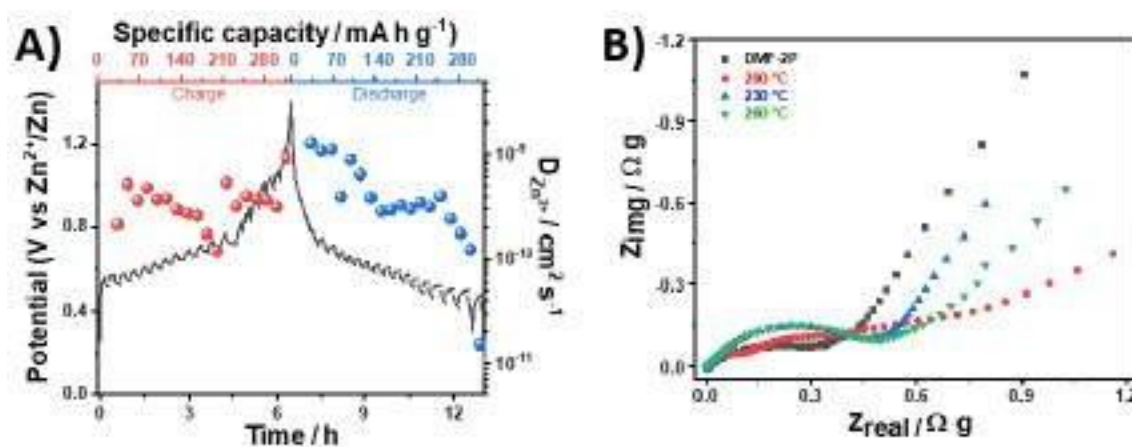


Figure 6. A) Coeficiente de difusión de Zn^{2+} en VO_2 230 °C, B) Diagramas típicos de Nyquist medidos experimentalmente ($E = 0,1$ V).

4. CONCLUSIONES

Se desarrolló una nueva estrategia para sintetizar VO_2 a partir de acetilacetonato de vanadilo, la cual no ha sido reportada. Se analizaron los cambios morfológicos y estructurales causado por un tratamiento hidrotérmico, así como el impacto en la respuesta electroquímica de los óxidos obtenidos a diferentes temperaturas. Se encontró el mejor desempeño para el material con estructura monoclinica VO_2 (B) y morfología de varillas.

Las pruebas electroquímicas mostraron que este material exhibe propiedades sobresalientes como alta capacidad (300 mAhg^{-1} a 0.1 Ag^{-1}) y excelente estabilidad de ciclado.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACYT (A1-S-9877), SECTEI (SECTEI/185/2021) por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto; y al laboratorio Nacional de Conversión de Energía para facilitar el acceso a sus instalaciones.

Ramírez-Campos Guadalupe, alumna de Maestría de CICATA Legaria del Instituto Politécnico Nacional. Responsable técnico del proyecto “Desarrollo de nuevos ánodos para el almacenamiento electroquímico de ion Na basados en VO₂ y TiO₂ en fase monoclinica”. Aprobado en el marco de la convocatoria “Proyectos de desarrollo Tecnológico o innovación para alumnos del IPN 2021”.

6. REFERENCIAS

- [1] Pan, D., Liu, T., Zhang, Y., Ding, M., & Chen, L. (2022). *NH₃ modified β -NaO. 33V2O5 with high capacity for aqueous zinc ion battery cathode*. Journal of Alloys and Compounds, 895, 162615.
- [2] Wang, Q., Sun, T., Zheng, S., Li, L., Ma, T., & Liang, J. (2021). *A new tunnel-type V4O9 cathode for high power density aqueous zinc ion batteries*. Inorganic Chemistry Frontiers, 8(20), 4497-4506.

GENERACIÓN DE ENERGÍA ELÉCTRICA MEDIANTE UN NANOGENERADOR TRIBOELÉCTRICO A TRAVÉS DE ELECTRODEPÓSITOS DE POLIANILINA SOBRE ELECTRODOS DE COBRE

J. V. Hernández Bribiescas¹, J. M. Blancas Flores¹, A. G. González Gutiérrez², V. H. Romero Arellano¹, P. D. Astudillo Sánchez¹, G. Rocha Ortiz¹

¹ Departamento de Ciencias básicas y aplicadas. Centro Universitario de Tonalá. Universidad de Guadalajara. Av. Nvo. Periférico. No. 555. Ejido Sn. José Tateposco. CP. 45425, Tonalá, Jalisco México.

² Departamento de Química, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán, 1421, C. P. 44430. Guadalajara Jalisco, México.
E-mail: gilberto.rocha@academicos.udg.mx

RESUMEN

Los nanogeneradores triboeléctricos (TENG) aprovechan el efecto de la fricción entre dos superficies con polaridad opuesta para generar energía eléctrica. En este sentido, este trabajo presenta el diseño, la caracterización y la respuesta eléctrica producida por un nanogenerador triboeléctrico de contacto vertical. El TENG se realizó mediante el electrodeposición de polianilina sobre un electrodo de cobre a diferentes ciclos de barrido (5, 50, 100 y 150) a $20 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$. Los electrodepositos fueron caracterizados a través de microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FT-IR). Los resultados de salida de corriente y potencial presentan una tendencia descendiente con respecto a los ciclos de barrido, donde la mejor respuesta fue de 5 ciclos con valores de 0.664 V de voltaje y 0.235 μA de corriente, mostrando un incremento del 28 % y del 22 % con respecto a la de 150 ciclos.

Palabras Clave: nanogenerador triboeléctrico, polianilina, voltamperometría cíclica.

1. INTRODUCCIÓN

El nanogenerador triboeléctrico (conocido como TENG por sus siglas en inglés) transforma la energía mecánica en energía eléctrica a través de la fricción generada por el contacto cíclico entre dos materiales con polaridad opuesta (efecto triboelectrico). Este tipo de dispositivo tiene cuatro configuraciones diferentes de acuerdo al tipo de movimiento que realiza para producir energía, conocidos como: modo de desplazamiento horizontal, modo de un solo electrodo, modo de película dieléctrica independiente y de contacto vertical.

El TENG ha sido ampliamente estudiado por su alta eficiencia, bajo costo de producción y su amplia gama de aplicaciones en la industria automotriz, zapatera, textil y constructora para producir energía de manera autónoma. Por lo cual, se ha diseñado estrategias de mejoras tanto en la optimización de diseños y en la configuración del dispositivo, así como en la generación y modificación de materiales dieléctricos para obtener energía de manera eficiente. [1, 2].

Bajo este último punto, se puede señalar el prometedor uso de la polianilina (PANI) en el dispositivo TENG [3]. La PANI es un polímero semiconductor de gran interés debido a su bajo costo, estabilidad química y propiedades eléctricas, presentando tres estados de oxidación. Su forma completamente reducida se denomina leucoesmeraldina, su forma semi-oxidada es esmeraldina, mientras que su forma completamente oxidada es pernigranilina. Las propiedades ópticas y eléctricas de la polianilina dependen de los estados de oxidación, donde la leucoesmeraldina y la pernigranilina son eléctricamente aislantes con un valor de conductividad de $10^{-10} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$, mientras que la forma protonada esmeraldina es mayor a $1 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$ [4, 5]. Aunado a ello, el método de obtención de polianilina se realiza a partir de la oxidación de anilina ya sea por proceso químico o electroquímico, siendo más rápido y sencillo el segundo.

En este trabajo se presenta el diseño y la caracterización de un nanogenerador triboeléctrico de contacto vertical, para lo cual, se realizó el electrodeposición de PANI sobre electrodos de cobre (Cu) mediante la técnica de voltamperometría cíclica empleando diferentes números de ciclos de barrido, lo que permitió determinar la corriente y el voltaje de salida del dispositivo en función del número de ciclos.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1 Reactivos y materiales

Anilina (99 %) fue adquirida de Sigma-Aldrich, destilada y conservada aislada de la luz. Oxalato de sodio ($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, 99 %) fue adquirido por Sigma-Aldrich y fue utilizado tal como fue recibido. Láminas de cobre (Cu, 99 %) ajustadas a 1 cm^2 de área, pulidas y enjuadas con agua destilada/acetona fueron empleadas como electrodo. Se realizaron soluciones 0.15 M de anilina en 0.2 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, de acuerdo a la referencia [6].

2.2 Sistema electroquímico

Los electrodepósitos se llevaron a cabo en una celda de tres electrodos y un potenciostato-galvanostato de la marca Autolab de Metrohm. Como electrodo de trabajo se emplearon láminas de cobre de 1 cm^2 , un electrodo de calomel saturado como referencia y un alambre de platino como contraelectrodo. Para realizar el electrodepósito de la polianilina se realizaron ciclos de barridos (5, 50, 100 y 150) en una ventana de potencial de -0.3 a 2 V vs SCE a una velocidad de $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

2486

2.3 Caracterización microscópica y espectroscópica.

La caracterización morfológica de los depósitos se realizó con un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) marca TESCAN modelo MIRA 3 LMU de alta resolución, bajo condiciones de operación de 10 y 15 kV. La presencia de los grupos funcionales en los depósitos se corroboró mediante espectroscopia IR por transformada de Fourier (FT-IR, por sus siglas en inglés) empleando un espectrofotómetro modelo Nicolet iS5 de Thermo Scientific.

2.4 Diseño y prueba del nanogenerador triboeléctrico.

Las películas fueron ensambladas a través de un TENG de contacto vertical, donde el electrodo de cobre que contenía la película fue acoplado con otra lámina de cobre en arreglo tipo

sandwich. Un proceso de presión y liberación con movimientos cíclicos verticales fue realizado utilizando un dispositivo vibracional casero que empleaba una fuerza de 3 N y una frecuencia de 10 Hz. La caracterización eléctrica se realizó con un osciloscopio (UNI-T UTD4204C). Los valores de corriente y de voltaje fueron obtenidos tomando el valor promedio de pico a pico.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 muestra el voltamperograma cíclico de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ libre de monómero que explica los diferentes procesos realizados en la superficie del electrodo. En el barrido directo se observa un incremento de corriente desde un valor de potencial de 0.10 V hasta 0.36 V debido al proceso de degradación de Cu. Los siguientes incrementos en la corriente obedecen a la evolución de oxígeno gas y a la formación de óxidos de cobre reducidos alrededor de 1 V en el barrido reversible. Los iones de cobre, evidenciados por un cambio de coloración azul en la solución, interactúan con el oxalato para formar oxalato de cobre que se adhiere a la superficie del electrodo, formando una interfase de oxalato/cobre, explicado a través de las siguientes reacciones [6-8]:

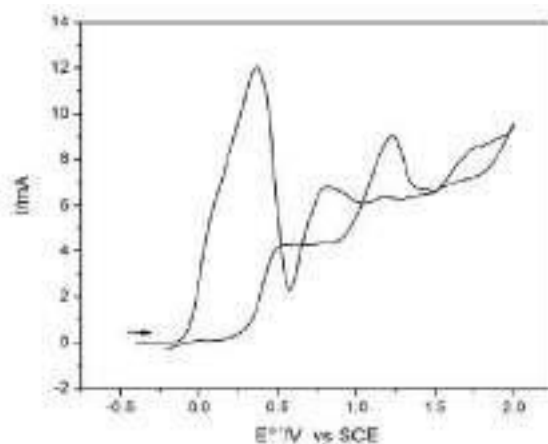
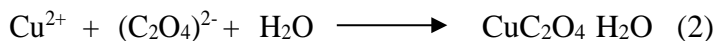
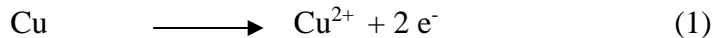


Figura 1. Respuesta voltamperométrica de 0.2 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en electrodo de Cu a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$.

En la Figura 2 se identifica la respuesta cíclica de 0.15 M de anilina en presencia de 0.2 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ donde la oxidación del monómero se presenta a un valor de potencial cercano a 0.8 V que disminuye con los ciclos, este comportamiento es característico en el crecimiento de la película polimérica de PANI [6]. La transición de los estados de oxidación de PANI se observa entre 0 y 0.8 V, la cual se hace más evidente al incrementar los ciclos de depósito. Para los fines de este estudio se realizaron depósitos a 5, 50, 100 y 150 ciclos de barrido, donde las películas obtenidas fueron homogéneas y lograron buena adherencia.

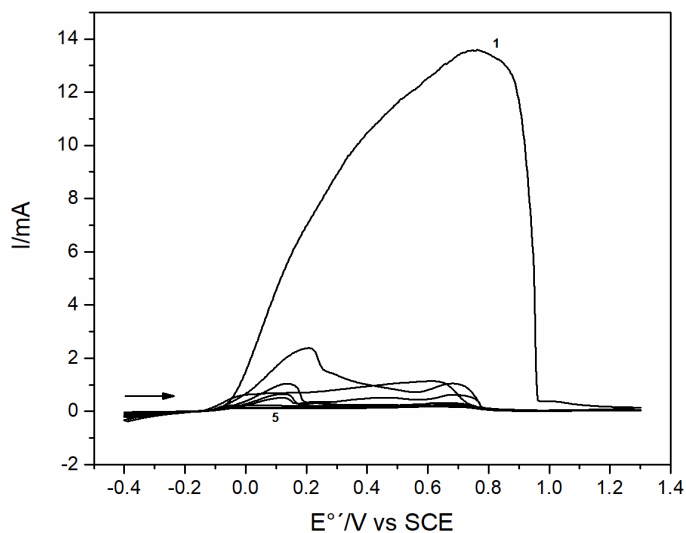


Figura 2. Respuesta voltamperométrica de 0.15 M de PANI en 0.2 M de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en electrodo de Cu a $20 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$, crecimiento de la película polimérica a 5 ciclos (1-5).

Para caracterizar las películas se realizaron estudios de FT-IR tanto del medio como del compuesto. En los estudios de $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (azul, figura 3) se presentan bandas alrededor de 1625 cm^{-1} , 1314 cm^{-1} , 770 cm^{-1} y 511 cm^{-1} típicas del oxalato. Mientras que en PANI electrosintetizado en $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (rojo, figura 3) muestra además un pico alrededor de 3400 cm^{-1} atribuido a la vibración de tensión del enlace N-H; bandas alrededor de 1590 cm^{-1} ocasionado por las vibraciones de tensión de los enlaces C=N y C=C de la unidad diimina quinoide y bandas alrededor de $1470 - 1490 \text{ cm}^{-1}$, correspondientes a la tensión de anillo C=C de la unidad benzoida diamina. Las bandas entre 1300 y 797 son asociadas a la vibración del enlace C-N de aminas aromáticas secundarias y modos de

flexión fuera del plano aromático del enlace C-H respectivamente, las cuales coinciden con la reportada en la literatura [9].

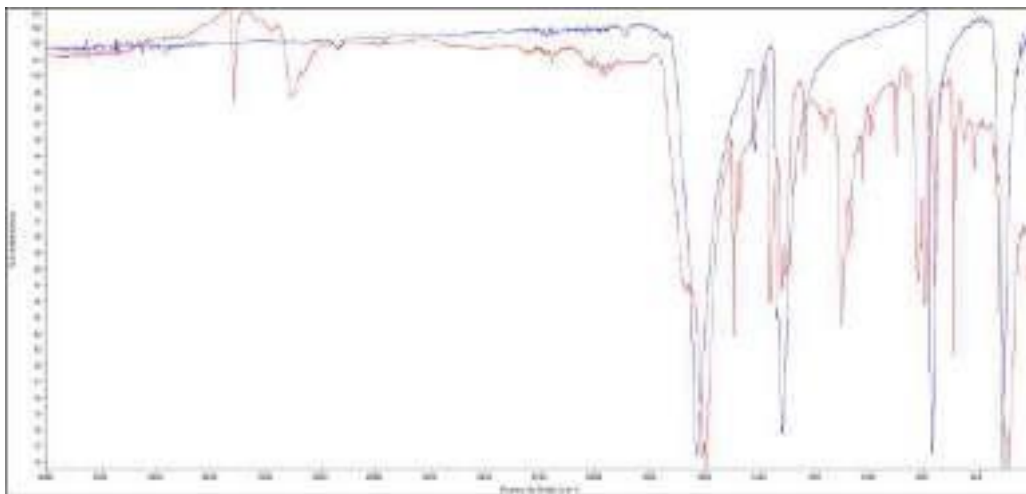


Figura 3. Espectro FTIR de 0.2 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (azul) y PANI en 0.2 M $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ (rojo).

Las micrografías de los depósitos permitieron determinar la morfología del electrodo de Cu pulido, de Cu/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ y de Cu/ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ /PANI. En la figura 4a se observa la superficie de Cu una vez sometido a tratamiento de pulido sin ningún depósito [10]. En la figura 4b se vislumbra $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ como una especie de aguja en la superficie de Cu, tal como se ha reportado anteriormente [6, 8]. En la figura 4c se logra observar el $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$ en una superficie porosa que corresponde a la PANI, indicando la formación del compuesto [11, 12].

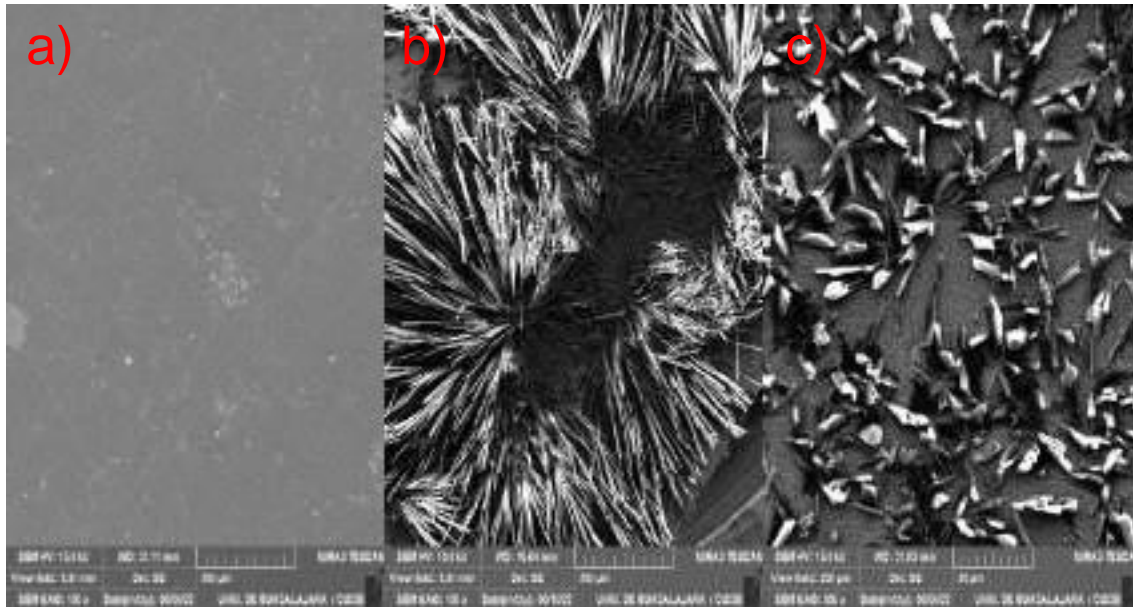


Figura 4. Imágenes SEM de a) electrodo de cobre pulido, b) oxalato de sodio 0.2 M en electrodo de cobre a cinco ciclos y c) PANI 0.15 M en oxalato de sodio 0.2 M a cinco ciclos.

Las respuestas de salida de corriente eléctrica y de voltaje del TENG están relacionadas con la polimerización sobre la superficie de Cu. A medida que se incrementa el número de ciclos se disminuye ligeramente la respuesta eléctrica del TENG, obteniendo una respuesta de 0.543 V y 0.184 μA a 150 ciclos, mientras que a 5 ciclos se obtuvo 0.664 V y 0.235 μA , tal como se observa en la tabla I y la figura 5. De acuerdo con la teoría, la cantidad de ciclos incrementa la cantidad de material depositado, por lo cual se piensa que al llegar a un punto de saturación de depósito de PANI, el resto de depósito correspondiente a una mayor cantidad de oxalato de sodio, incrementa el espesor de la película pero impide la transmisión eléctrica. Por ello, se determina que una película más delgada obtendrá una mejor capacidad de transferencia de electrón, fundamentando los resultados obtenidos.

Tabla I. Valores obtenidos de corriente y de potencial de salida del TENG a diferentes ciclos.

Ciclo de depósito	Corriente (μA)	Voltaje (V)
5	0.235 ± 0.007	0.664 ± 0.022
50	0.219 ± 0.010	0.569 ± 0.050
100	0.201 ± 0.005	0.584 ± 0.018
150	0.184 ± 0.012	0.543 ± 0.016

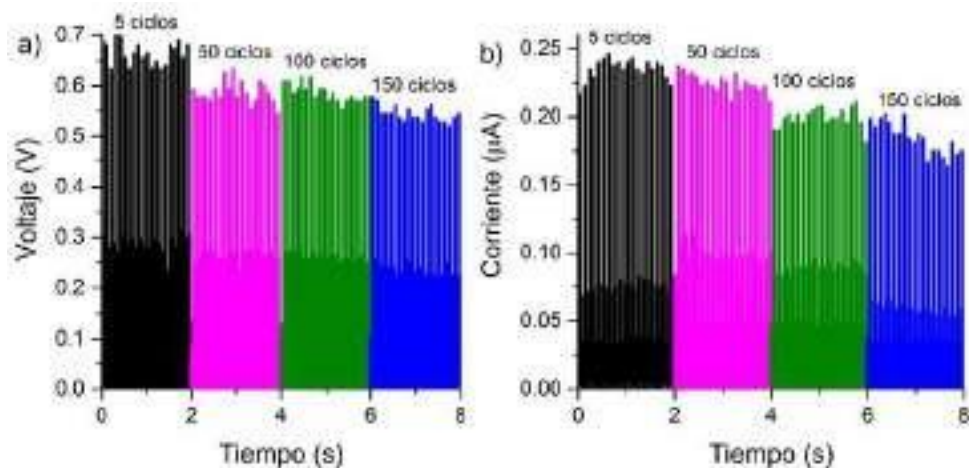


Figura 5. Curvas de voltaje y corriente de salida del TENG con respecto a los diferentes ciclos de depósito de PANI.

4. CONCLUSIONES

Se logró diseñar un nanogenerador triboeléctrico constituido con electrodos de Cu y Cu modificado con películas electrodepositadas de PANI en $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, donde los resultados de caracterización confirmaron la presencia de PANI en Cu, así como la existencia de sales de oxalato derivados del medio de depósito. La respuesta eléctrica de salida mostró un incremento del 28 % y del 22 % de corriente y voltaje respectivamente del TENG de 5 ciclos de PANI con respecto a la de 150 ciclos, lo que muestra una ligera tendencia que sugiere que a menor espesor de polímero, mejor respuesta de corriente y voltaje, dejando en evidencia que el electrodeposición de PANI en electrodo de Cu puede ser viable para generar electricidad. A futuro se realizarán estudios de impedancia y polarización que permita entender el comportamiento electroquímico sobre la superficie del electrodo, así como estudios de XRD que identifique las sales obtenidas durante la reacción y finalmente confirmar el espesor de las películas electrodepositadas en los diferentes ciclos de barrido.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al Dr. Norberto Casillas Santana y a su equipo de laboratorio por su apoyo en la realización de este trabajo de investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Rathore, S.Sharma, B. Swain, R. Ghadai. *Mater. Sci. Eng.* **377**, 012186, (2018).
- [2] J. M. Blancas-Flores. M. G. Pérez-Gacía. G. González-Contreras, A. Coronado-Mendoza, V. H. Romero-Arellano. *RSC Adv.* **11**, 416, (2021).
- [3] S. Cui, Y. Zheng, T. Zhang, D. Wang, F. Zhou, W. Liu. *Nano Energy.* **49**, 31, (2018).
- [4] B. Scrosati. *Applications of Electroactive Polymers*, p. 28, 1st. Ed. Chapman & Hall, New York, (1994).
- [5] A. Macdiarmind, J. Chiang, W. Huang, B. Humphrey. N. Somosari. *Mol. Cryst.* **125**, 309, (1985).
- [6] A. T. Özyılmaz, T. Tüken, B. Yazıcı, M. Erbil. *Prog. Org. Coat.* **52**, 92, (2005).
- [7] S. Patil, S.R. Sainkar, P.P. Patil. *Appl. Surf. Sci.* **225**, 204, (2004).
- [8] V. Shinde, S.R. Sainkar, P.P. Patil. *Corros. Sci.* **47**, 1352, (2005).
- [9] T. Abdiryim, Z. Xiao-Gang and R. Jamal, *Mater. Chem. Phys.* **90**, 367, (2005).
- [10] Sachin D. Giri and A. Sarkar. *J. Electrochem. Soc.* **163**, H252, (2016).
- [11] D. Chao, J. Chen, X. Lu, L. Chen, W. Zhang, Y. Wei. *Synth. Met.* **150**, 47, (2005).
- [12] X. Zhang, W. Goux, S. Manohar. *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 4502, (2004).

PREPARACIÓN DE ELECTRODOS DE PEROVSKITA-FIBRA DECARBÓN COMO CÁTODOS EN BATERÍAS DE ZN-AIRE

J. E. Ruiz Rocha¹, S. Gutiérrez Granados¹, J. S. Jaime Ferrer², P. Barboux³, D. Giaume³

¹División de Ciencias Naturales y Exactas, Campus Guanajuato, Universidad de Guanajuato.

² Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas.

³ École Nationale Supérieure de Chimie de Paris.

E-mail: je.ruizrocha@ugto.mx

RESUMEN

En el presenta trabajo se expone la preparación de fibras de carbón/perovskita para su aplicación en la reacción de la reducción de oxígeno (RRO) con la finalidad de ser aplicadas como electrodo positivo en baterías de tipo Zn-aire. El estudio analiza el efecto de la temperatura de carbonización de las fibras en las propiedades electrocatalíticas del material y en la variación de los parámetros del electrohilado. Los análisis de SEM muestran que el tamaño de fibra depende de las condiciones del proceso de electrohilado. Se observó que la conductividad de las fibras de carbón incrementa con la disminución del diámetro de la fibra de carbón, la cual es controlada por la concentración de polímero. La variación del potencial de electrohilado no impacta en las propiedades electroquímicas. Existe una relación entre el grado de grafitización y la conductividad eléctrica de las fibras, con cambios significativos hasta una temperatura de 900 °C.

2493

Palabras Clave: nanofibras, electrocatalisis, perovskitas, fibras de carbón.

1. INTRODUCCIÓN

Las baterías de Zn- aire han atraído la atención de la industria del almacenamiento de energía debido a su gran densidad energética y condiciones de operación mucho más seguras que las baterías de Li-ion [1,2]. Actualmente las baterías de Zn-aire tienen una densidad energética de 1218 Wh/kg con un voltaje nominal de operación de 1.68 V, en comparación, las baterías de Li-ion tienen en promedio una densidad energética 10 veces menor con 150-190 Wh/kg y un voltaje nominal de 3.6 V, la principal limitante en las baterías Zn-aire se encuentra en el electrolito acuoso [3,4]. Una batería Zn-aire se compone principalmente de un ánodo de Zn, un separador y un cátodo (electrodo de aire). El cátodo a su vez se compone de dos capas importantes: la capa de difusión de gases, la cual por difusión permite la entrada de O₂ desde el exterior hasta la siguiente capa, la capa catalítica, que es donde se presenta RRO, esta capa requiere singular atención durante el desarrollo de una batería debido a las limitaciones cinéticas del electrocatalizador.

Las baterías recargables de Zn-aire (RZB) durante su descarga aprovechan las reacciones electroquímicas de oxidación del ánodo de Zn que al oxidarse en medio alcalino forma un cincato Zn(OH)₄⁻² y posteriormente ZnO. Mientras en el cátodo se presenta la reducción de oxígeno durante la descarga. Primero el O₂ permea por la capa de difusión y una vez en la capa catalítica se reduce a su forma OH⁻. Ambos procesos son reversibles, presentándose la reducción del ZnO del electrodo de Zn y la evolución de oxígeno en el electrodo de aire durante el proceso de carga [5].

En la Figura 1 se muestran las reacciones de media celda junto con el comportamiento general individual de cada electrodo, en el cual durante la reducción de oxígeno se busca disminuir el sobrepotencial. A pesar de que el Pt es el elemento más utilizado como electrocatalizador para la reacción de RRO, su escasez y alto precio lo convierte en un material poco viable para su aplicación a gran escala en las baterías Zn-aire, por este motivo se busca reemplazarlo por otro tipo de materiales.

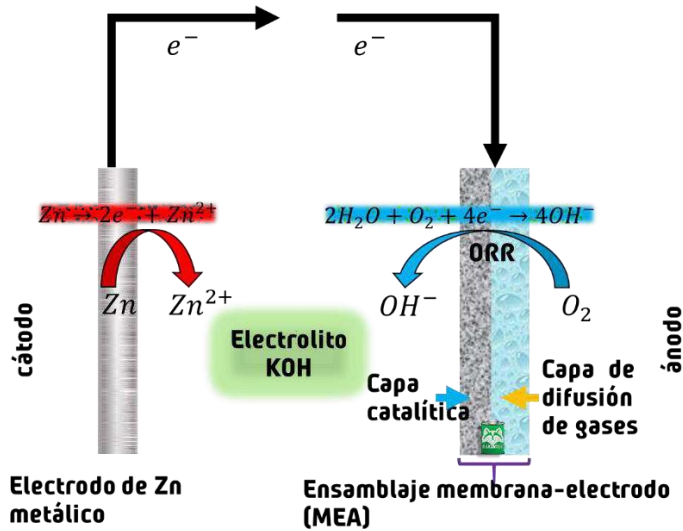


Figura 1. Esquema general de una batería Zn-aire y sus reacciones de media celda durante la carga y la descarga

Las Perovskitas son estructuras cristalinas cúbicas con fórmula ABO_3 , donde los sitios A son ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que los sitios B son ocupados por metales de transición. Este tipo de estructuras permiten formar diferentes tipos de materiales multicapa lo que permite manipular las propiedades eléctricas para mejorar su actividad electrocatalítica. En la actualidad, las estructuras más prometedoras han sido las perovskitas basadas en La-A, [2, 4–6]. Estos materiales presentan una buena estabilidad en condiciones alcalinas y son electroquímicamente estables, por lo que presentan una solución ideal para sustituir al Pt como material electrocatalizador para la reacción de RRO [9].

Se ha demostrado que el sustituir el sistema de carbón conductor-polímero-electrocatalizador por materiales electrocatalíticos directamente soportados en una estructura de fibra de carbón mejora las propiedades transporte eléctrico y de masa, también incrementa el área activa del material lo cual mejora la eficiencia del electrodo de aire [10-14]. La comparación de los sistemas se muestran en la Figura 2, donde se aprecia un sistema menos complejo, con menos cantidad de material, lo cual a su vez aumenta la densidad energética de la batería.

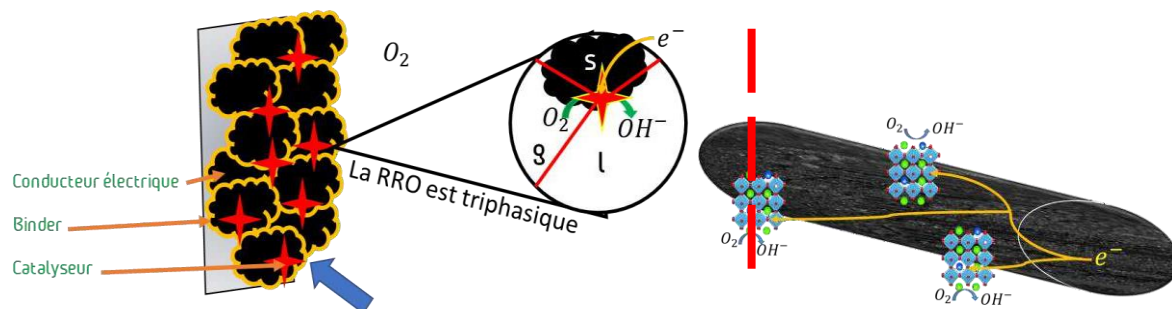


Figura 2. Comparación de un sistema de ensamblaje membrana-electrodo (MEA) tradicional usando binder contra un sistema de perovskita directamente soportada en fibra de carbono (conductora).

Para la preparación de estructuras de tipo tela conductora de fibras de carbono, se debe partir de una estructura polimérica fibrosa por lo que la técnica de electrohilado es la mejor opción (), ya que con esta técnica es posible obtener membranas de nanofibras poliméricas las cuales al ser carbonizadas se convierten en una tela de nanofibras de carbono [15, 16]. El tratamiento térmico para la obtención de las fibras de carbono juega un papel primordial en las características finales de la tela de carbono, normalmente se debe tener una etapa de oxidación, una etapa de carbonización y una etapa de activación [17]. Se ha demostrado que la temperatura de carbonización más adecuada para la preparación de fibras de carbono, la mayor área superficial se obtiene a partir de un proceso de carbonización de 700 °C [18, 19].

El proceso de dispersión del catalizador sobre las fibras de carbono ha supuesto un gran reto para la preparación de electrodos, por lo que se sugiere que la dispersión del material catalítico se realice antes del proceso de carbonización de las fibras poliméricas para convertirlas en fibras de carbono. Esto es, a partir de una solución polimérica precursora se debe realizar la dispersión de los materiales catalizadores y posteriormente mediante una técnica de preparación de fibras poliméricas, como el electrohilado, obtener estructuras poliméricas con el catalizador impregnado. Este tipo de técnica ha sido reportada con éxito en la fabricación de electrodos para celdas de combustible [19–21].

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de perovskitas

Las perovskitas que se utilizarán para ser dispersadas en las fibras poliméricas, precursoras de las fibras de carbono, se preparan por medio de la técnica de la combustión del ácido cítrico.

Para obtener diferentes estructuras de tipo ABO, con sustituyentes en la estructura A de la perovskita, con la formula $A_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$, considerando $a = (La, Y, Gd)$. Como precursores se parten de los acetatos metálicos en proporciones estequiométricas de las estructuras deseadas. Posteriormente, el resultado se somete a un tratamiento térmico para obtener la estructura cristalina. En una solución de ácido cítrico 2M, se vierte sobre la solución de acetatos, la cual debe estar bajo fuerte agitación, durante la agitación puede aparecer un precipitado blanco el cual puede desaparecer después de unos segundos. En caso de que no se disuelva el precipitado es necesario agregar algunas gotas de hidróxido de amonio hasta hacer desaparecer el sólido. El polvo obtenido se trata térmicamente a 700 °C en atmosfera ambiente durante 4 hr. Al finalizar el proceso de obtención de las perovskitas, nuevamente se pasa por el proceso de molienda en el molino de balines.

2.2. Preparación de estructuras fibra de carbón/perovskita

2.2.1. Preparación de fibras poliméricas precursoras

La preparación de las fibras de carbón depende de la preparación de fibras poliméricas a partir de un proceso de electrospinning con la finalidad de obtener una membrana, compuesta por nano fibras poliméricas. A partir de estas estructuras poliméricas se obtendrán fibras de carbón por medio de un proceso de carbonización como se muestra en la Figura 3. La dispersión del catalizador se realiza en la solución polimérica haciendo uso de agitación mecánica durante 30 min y posteriormente se somete a ultrasonido la solución durante otros 30 min.

2497

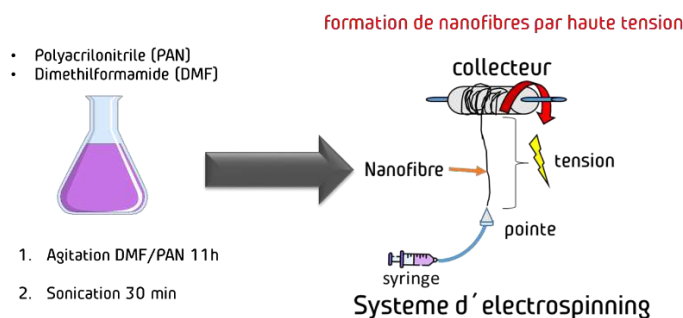


Figura 3. Proceso de preparación de una fibra de carbón a partir de una membrana fabricada por electrospinning

El electrospinning se realiza utilizando un equipo de tambor rotatorio, con parámetros de preparación, los cuales se optimizarán a lo largo del desarrollo del trabajo:

- Inyección

- Voltaje
- Distancia inyector-tambor
- Rotación

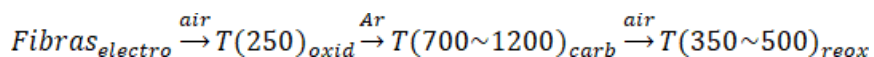
2.2.2 Tratamiento térmico y carbonización de las fibras poliméricas

El proceso de carbonización se puede resumir en los siguientes pasos:

- 250 °C durante 4hr en presencia de aire (recocido)
- Entre 700 °C a 1200 °C, dependiendo del experimento, durante 4hr en atmosfera de N₂ (carbonización)

Los materiales obtenidos a lo largo del proceso de tratamiento térmico de las fibras se pueden mostrar en la siguiente línea de proceso, se estudiará el efecto de la temperatura de carbonización en un rango de 700 a 1200 °C, así como temperaturas de reoxidación de entre 350y 500 °C, con el fin de obtener la fase cristalina de la perovskita nuevamente.

2498



2.3 Caracterizaciones fisicoquímicas

Los métodos de caracterización fisicoquímica se enlistan de la siguiente manera:

- $ATG_{avec}^{sans}(LSMO) \begin{cases} Ar \\ O_2 \end{cases}$
- $DRX(T_{carb}, T_{reox})$
- MEB
- $R_{fibras}(T_{carb}, T_{reox})$
- Raman
- Celda electroquímica

Con el ATG se busca obtener información sobre la estabilidad química de los materiales carbonosos con respecto al cambio en la temperatura bajo dos atmósferas diferentes. Con el DRX se busca observar la estabilidad cristalina del material electrocatalizador a lo largo del proceso de tratamiento térmico de las fibras/catalizador. En el MEB se obtendrá la información necesaria para conocer la morfología de las fibras de carbón. Se medirá la conductividad eléctrica de las fibras mediante el uso de una celda tipo swagelok usando la metodología que se describe a continuación. Se realizarán mediciones de la resistencia eléctrica haciendo uso de una prensa hidráulica, como se muestra en la Figura 4, primero realizando variaciones de la cantidad de masa en el sistema con la finalidad de conocer la resistencia intrínseca del sistema, una vez obtenidos los valores de la resistencia del sistema, es posible graficar la resistencia debida a la muestra en función de la presión aplicada, para conocer el resistencia de contacto entre la muestra y los electrodos. Una vez desajados todos los valores se puede obtener una gráfica de resistencia eléctrica en función de la temperatura de preparación de cada muestra.

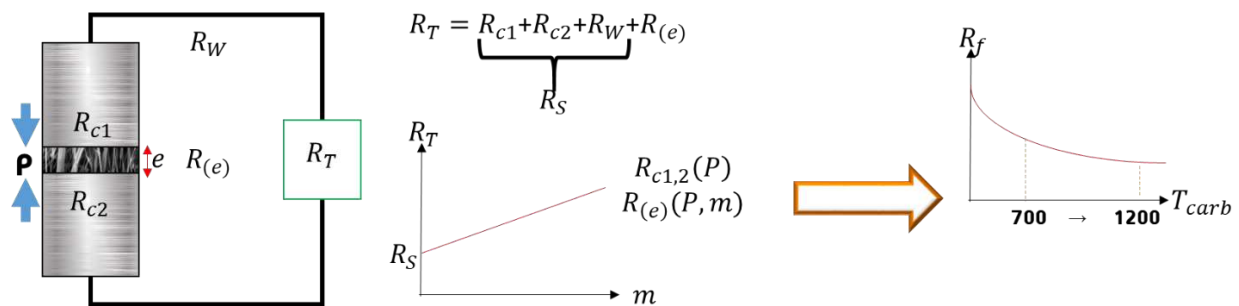


Figura 4. método de medición de conductividad de fibras de carbón variando la masa y presión del sistema.

2.4 Caracterizaciones electroquímicas

Las fibras de carbón/perovskita fueron caracterizadas electroquímicamente utilizando un sistema de electrodo rotatorio. El electrodo utilizado es un electrodo de carbón vitreo sobre el cual se pega una tela de carbón de 0.1351 cm² de diámetro, como pegamento se usa PVFD-HFP diluido en NMP en una proporción 25 g/100 ml. El solvente se evapora sometiendo el electrodo a 110 °C durante 20 minutos. El sistema electroquímico consta de un electrolito de KOH 0.3M y un electrodo de refrenca de Pt y un electrodo de referencia de Ag/AgCl 3 M. Para estudiar la corriente capacitiva y la corriente electrocatalítica se realizaron estudios burbujenado Ar o O₂, dependiendo del estudio. El proceso se describe en la Figura 5.

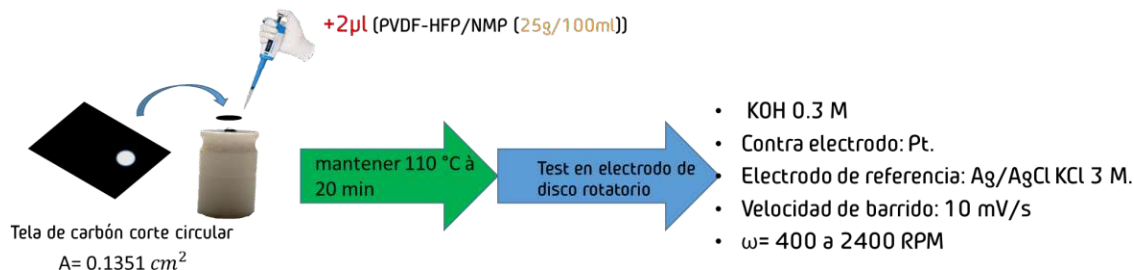


Figura 5. Proceso de preparación del electrodo de disco rotatorio con fibra de carbón/perovskita

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En Las caracterizaciones de las fibras de carbón se realizaron considerando que el fin de la fibra de carbón es el ser un soporte para el material electrocatalítico, así como un conductor eléctrico intermediario entre el colector de corriente y el electrocatalizador. Debido a esto, el estudio de la conductividad eléctrica, la estabilidad térmica y la propia actividad electrocatalítica que la fibra pudiese tener, será estudiada. Por otra parte, el estudio de la dispersión de la perovskita en las fibras de carbón forma parte del estudio de la optimización de las fibras de carbón como soporte. En la Figura 6 se muestran los resultados de la conductividad eléctrica de las fibras de carbón preparadas a diferentes temperaturas de carbonización, entre 700 y 1200 °C bajo una atmosfera de Ar. Se observa que a 900 °C de preparación se obtiene la mejor conductividad eléctrica y a partir de esta temperatura no se obtiene una mejora considerable en los valores de conductividad, por lo que se espera definir la temperatura de preparación del compuesto Fibra de carbón/perovskita a 900 °C.

2500

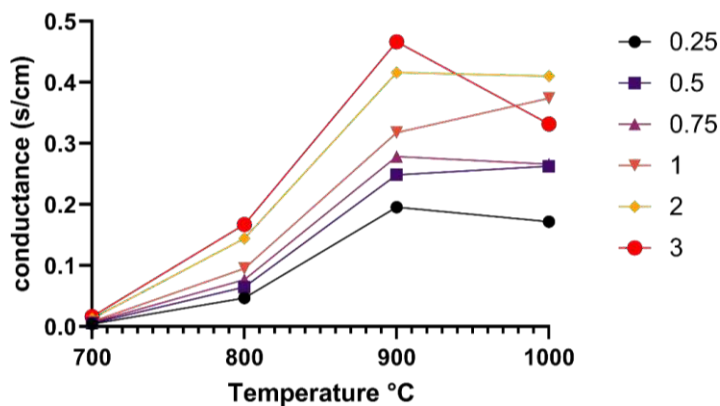


Figura 6. Gráfica de la conductividad eléctrica de las fibras de carbón en función de la temperatura de carbonización a diferentes presiones

Los resultados en SEM muestran la morfología de las fibras de carbón que se obtiene después de someter las fibras poliméricas al proceso de carbonización. A 800 °C (Figura 7a) no se aprecian defectos considerables en la estructura del material. A temperaturas superiores la fibra se muestra estable en cuanto a la ausencia de degradación en el exterior de la misma, sin embargo, se aprecia un comportamiento más quebradizo lo cual se observa con fibras más cortas.

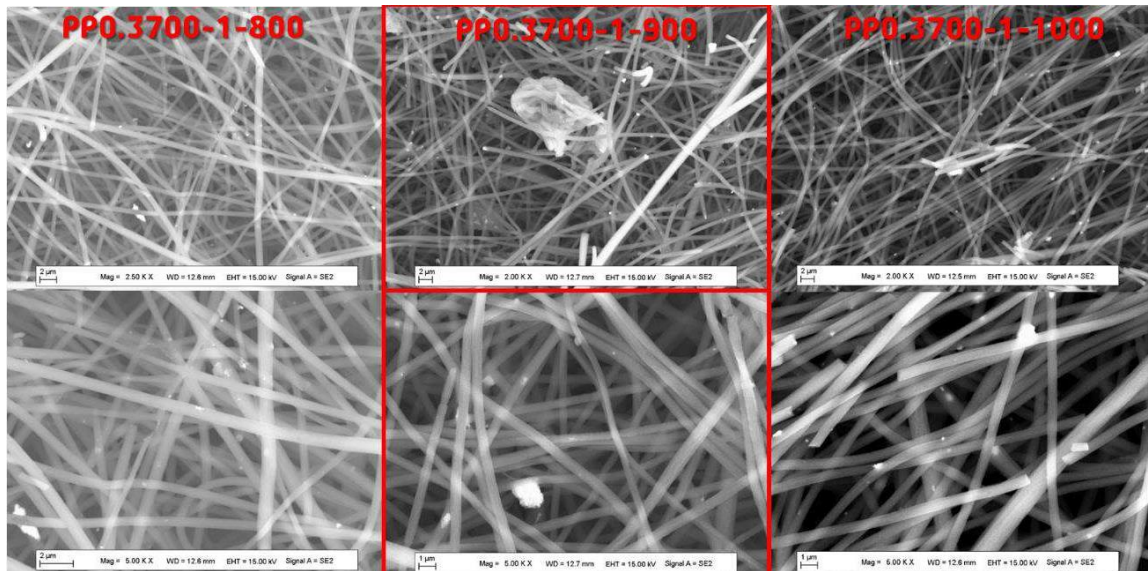


Figura 7. comparación de las fibras de carbón posterior al tratamiento de carbonización a diferentes temperaturas a) 800 °C b) 900 °C c) 1000 °C

En cuanto a la distribución del diámetro de las fibras de carbón (Figura 8) se observa una diferencia prácticamente despreciable entre las diferentes temperaturas de carbonización, particularmente entre 800 y 1000 °C. Se puede concluir que la temperatura de carbonización no impacta en el diámetro de la fibra, por lo que la mejora en la disminución del diámetro del material para mejorar su conductividad debe ser dirigido desde su preparación en el proceso de electrohilado.

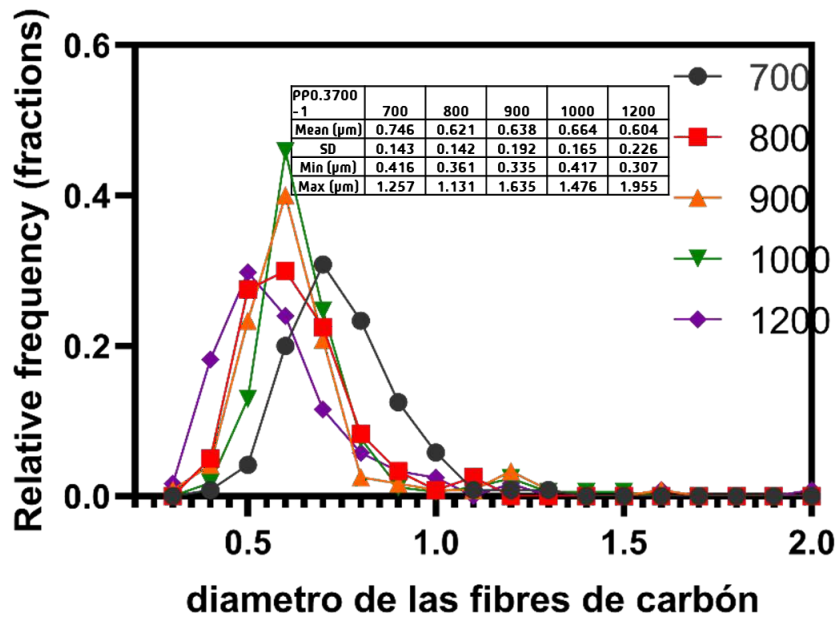


Figura 8. Distribución del diámetro de las fibras de carbón en función de la temperatura de carbonización

Mediante la microscopía Raman (Figura 9) se midió el grado de carbonización de las fibras mediante la relación de las intensidades de los picos característicos I_D/I_G . Los resultados de la grafitización se correlacionan con el comportamiento de la conductividad, lo cual confirma el efecto esperado de la correcta carbonización en cada una de las temperaturas de tratamiento.

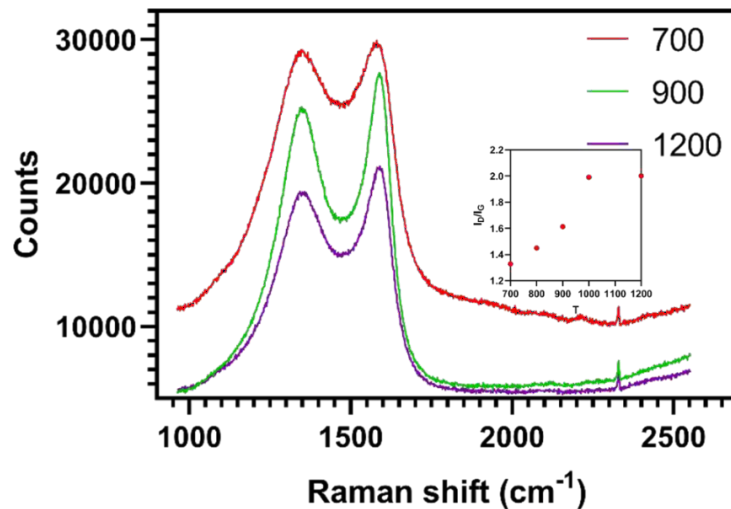


Figura 9. Curvas de espectroscopía Raman de las fibras de carbón en función de la temperatura de carbonización

El comportamiento electroquímico de las fibras se muestra en el voltamperograma de la Figura 10, donde los mejores resultados en términos de potencial de RRO fueron obtenidos con la

fibra carbonizada a 1000 °C, decayendo en electroactividad con respecto a la temperatura de carbonización en la cual la fibra carbonizada a 700 °C obtuvo los peores resultados. En cuanto al comportamiento electrocatalítico la fibra carbonizada a 1000 °C obtuvo la menor pendiente de Tafel, sin embargo, no obtuvo muy buena corriente de intercambio comparada con las demás. Estos resultados ayudarán a comprender más adelante el mecanismo de reacción entre la fibra de carbón y la perovskita durante la RRO.

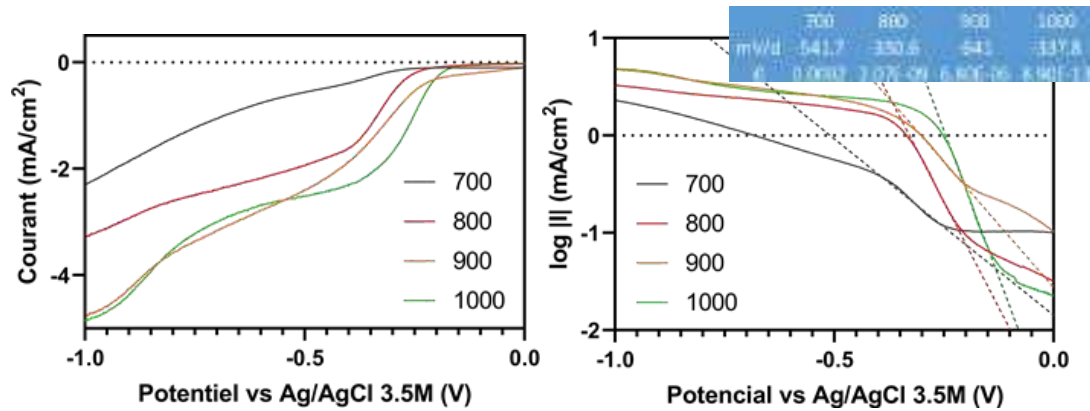


Figura 10. a) voltamperogramas de las fibras de carbón en función de la temperatura de carbonización b) gráficas Tafel de las fibras de carbón en función de la temperatura de carbonización. 2503

Un factor importante a considerar es la posibilidad de preparar las fibras poliméricas en presencia de las perovskitas para posteriormente ser carbonizadas y formar la fibra de carbón/perovskita. Mediante EDS (Figura 11) se obtuvieron imágenes de la dispersión de la perovskita LSMO. Se busca que la perovskita se encuentre situada en el exterior de la fibra para propiciar el la electroactivad en la superficie del electrodo. En trabajos futuros se mejorará la distribución de la perovskita en las fibras de carbón mediante la variación de parámetros durante el proceso de electrohilado, así como realizar variaciones en la relación perovskita/polímero en la solución a ser inyectada al electrospinning.

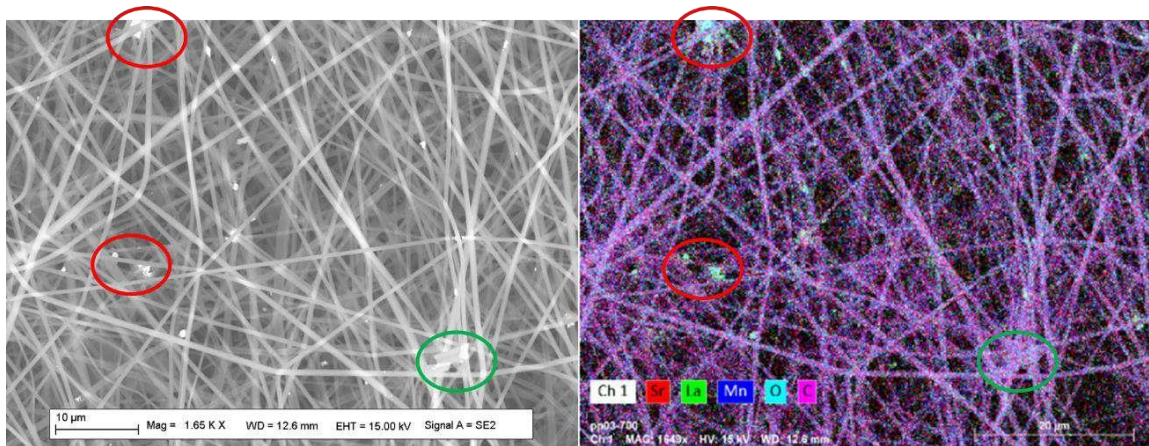


Figura 11. Distribución de Perovskita en las fibras de carbón mediante EDS

Uno de los parámetros de optimización en cuanto a la conductividad final de las fibras de carbón es la reducción del diámetro de las fibras y se propone disminuir el diámetro por medio de dos parámetros: la variación de la concentración del polímero en la solución a electrohilar y el voltaje de electrohilado. En la Figura 12a se muestra una comparación entre una solución que contiene 12% en masa de poliacrilonitrilo (PAN) en dimetilformamida (DMF) con la nomenclatura PD-12-01. Por otra parte, se estudió la variación del diámetro en función del voltaje de electrohilado con la solución preparada a 6% de PAN/DMF, obteniéndose fibras preparadas a 15kV (PD-06-01) y a 25kV (PD-06-02). Se observó que, efectivamente, la disminución de la concentración polimérica afecta el diámetro de la fibra, pasando de 400 nm a 200 nm aproximadamente al disminuir la concentración de 12% a 6%. Sin embargo el cambio en el potencial de electrohilado no impacta en el diámetro de la fibra.

El tratamiento térmico de las fibras poliméricas para ser convertidas en fibras de carbón consiste en dos pasos, estabilización y posteriormente la carbonización. La estabilización permite homogenizar las fibras por medio del reacomodo molecular entre los enlaces de la cadena polimérica. Se observa que el diámetro de las fibras se ve reducido en 50 nm posterior al tratamiento térmico.

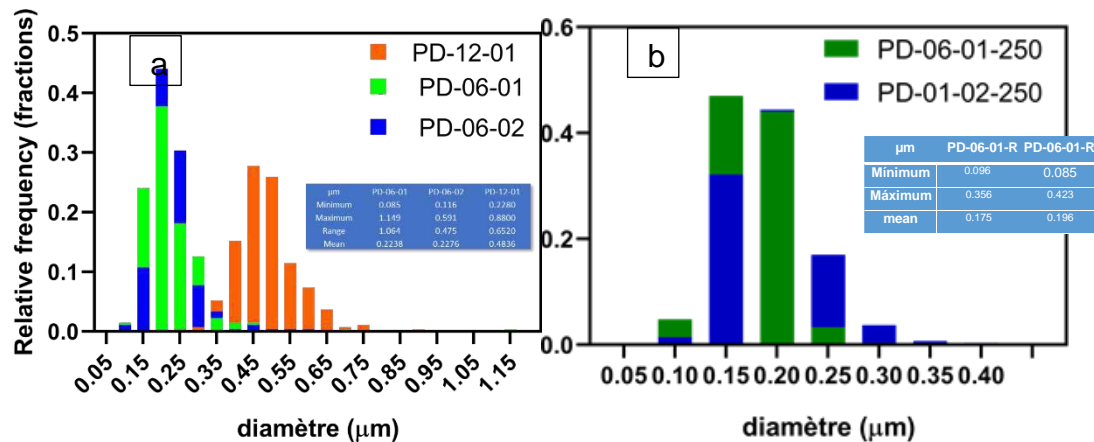


Figura 12. Gráficas de distribución de diámetro de las fibras poliméricas en función de la concentración de polímero en la solución de electrohilado.

En las imágenes SEM (Figura 13) se aprecian los cambios en la morfología e las fibras poliméricas de PAN al ser sometidas al tratamiento de estabilización térmica. Aunado a la reducción del diámetro de la fibra se aprecia un reacomodo en la dispersión de las fibras.

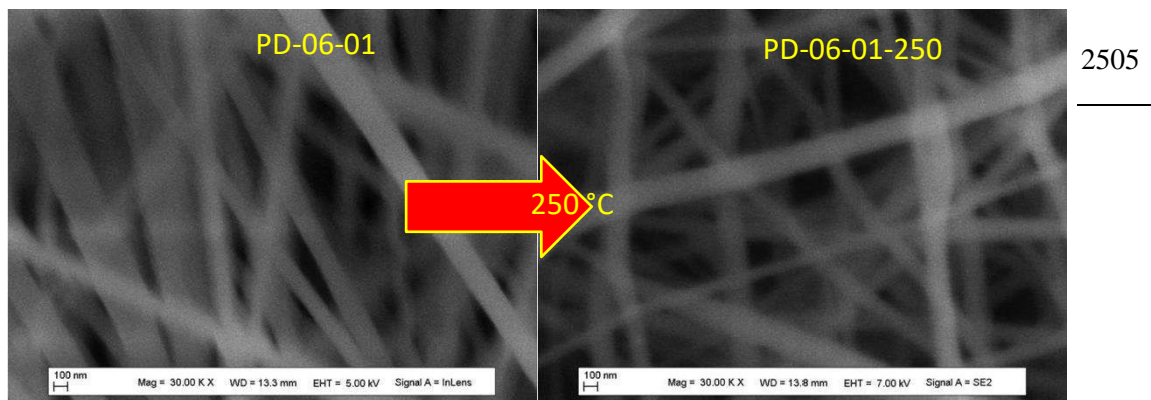


Figura 13. Imágenes SEM del cambio en la morfología de las fibras poliméricas posteriormente a la estabilización térmica

El comportamiento electroquímico de las fibras se analizó para conocer los efectos que tiene la reducción de diámetro en el comportamiento electrocatalítico de la RRO. El cambio de la concentración de 6% a 12% mejora en la respuesta a la RRO, en aproximadamente 50 mV. Por otra parte, los resultados obtenidos con los cambios en el potencial de electrohilado. En cuanto a los parámetros cinéticos obtenidos se observa una mejora en la pendiente de Tafel al disminuir el diámetro de la fibra, en cuanto al valor obtenido en la corriente de intercambio no hay algún cambio significativo, sin embargo esto no es relevante en el estudio, ya que la posterior

incorporación de perovskita tiene como objetivo mejorar la actividad electrocatalítica, como se aprecia con la curva denominada (PDP-12-01) en la Figura 14 la cual contiene perovskita en un 20%, y es el material que en todos los parámetros obtiene los mejores valores.

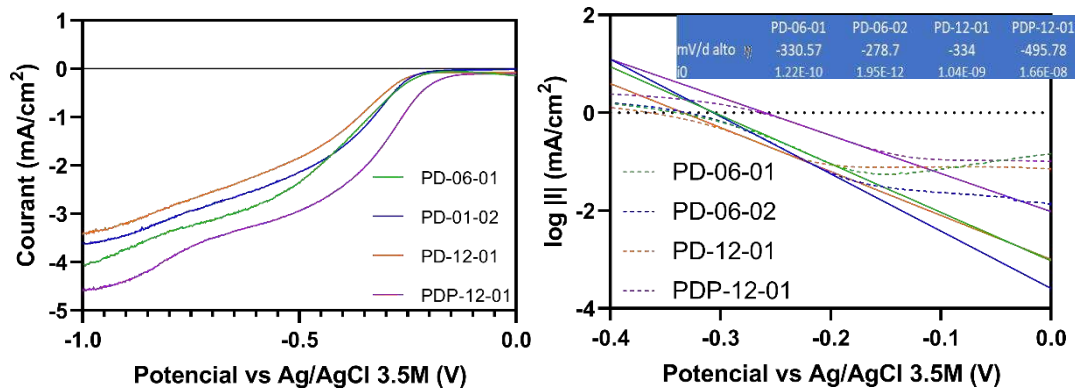


Figura 14. Voltamperogramas de las fibras de carbón de acuerdo a la variación de los parámetros de concentración y voltaje de preparación b) gráficas Tafel

3. CONCLUSIONES

La perovskita se encuentra dispersa correctamente en las fibras de carbón. Las fibras²⁵⁰⁶ carbonizadas a una temperatura entre 800 °C y 900 °C presentan la mejor electroactividad y el mejor compromiso entre electroactividad y estabilidad de la perovskita soportada en su estructura. La temperatura de carbonización mejora la conductividad eléctrica de las fibras de carbón hasta una temperatura de 900 °C, por encima de esta temperatura existe un poco ganancia en los valores de conductividad eléctrica y una gran posibilidad de dañar la perovskita. En cuanto a la electroactividad del material preparado fibra de carbón/perovskita se ha encontrado una mejora en la respuesta en la reacción de reducción de O₂ con un potencial de reducción de -0.2 V vs Ag/AgCl 3 M.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas (CIATEC) por la preparación de las fibras polímeras con el equipo de electrohilado con el que disponen.

5. REFERENCIAS

- [1] J. Pan, Y. Y. Xu, H. Yang, Z. Dong, H. Liu, and B. Y. Xia, *Adv. Sci.*, 5, 4, (2018).
- [2] X. Cai, L. Lai, J. Lin, and Z. Shen, *Mater. Horizons*, 4, 6, (2017).
- [3] J. Fu *et al.*, *Advanced Materials*, 31, 31, (2019).
- [4] B. Diouf and R. Pode, *Renew. Energy*, 76, (2015).
- [5] E. Davari and D. G. Ivey, *Sustain. Energy Fuels*, 2, 1,(2018).
- [6] H. Miao *et al.*,” *Electrochim. Acta*, 333, (2020).
- [7] A. R. Paulraj and Y. Kiros, *J. Solid State Electrochem.*, 22, 6, (2018).
- [8] H. Wang, M. Zhou, P. Choudhury, and H. Luo, *Appl. Mater. Today*, 16, (2019).
- [9] E. Tsuji, T. *et al*, *J. Phys. Chem.* 122, 7081 (2018).
- [10] A. Palliyarayil, N. S. Kumar, and S. Sil, *Clean. Eng. Technol.*, 4, 100252, (2021).
- [11] K. Wang, Z. Zhan, M. Gao, T. Lei, and P. Yin, *Mater. Lett.*, 281,128579, (2020).
- [12] Y. Geng, Y. Song, M. Zhong, J. Shi, Q. Guo, and L. Liu, *Mater. Lett.*, 64, 2673 (2010).
- [13] A. Mishra, et al, *ChemElectroChem*, 6, 5771 (2019).
- [14] Z. Yan *et al.*, *Nano Res.*, 11, 3282, (2018).
- [15] T. Maitra, S. Sharma, et al, *Carbon N. Y.*, 50, 1753, (2012).
- [16] M. Wu *et al.*, *J. Mater. Chem. A*, 6, 10918 (2018).
- [17] Y. Wen *et al.*, *J. Energy Chem.*, 59, 492 (2021).
- [18] H. F. Wang and Q. Xu, *Matter*, 1, 565 (2019).
- [19] X. L. Sun, Z. Liu, and Z. L. Cheng, *Ecotoxicol. Environ. Saf.*, 196, 110555, (2020).
- [20] X. Wang *et al.*, *Solid State Sci.*, 94, 64 (2019).
- [21] M. Rauf, et al, *J. Power Sources*, 408, 17 (2018).

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF HYDROGELS COMPOSED OF CHITOSAN/STARCH FROM AVOCADO SEEDS AS ELECTROLYTES FOR ZINC-AIR BATTERIES

M. I. Cruz Balaz¹, M.F. Bósquez Cáceres¹, L. De Lima¹, L. Álvarez Contreras², R. Michell¹, J. P. Tafur^{*1}

¹Grupo de Investigación Aplicada en Materiales y Procesos (GIAMP), Escuela de Ciencias Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay Tech, Urcuquí 100119, Ecuador

²Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C., Complejo Industrial Chihuahua, Chihuahua C. P.31136, México.

E-mail: jtafur@yachaytech.edu.ec

ABSTRACT

The application of innovative batteries is considered a plausible option to overcome the need to store energy. The investigations focus on improving electrolytes in solid or gel states. Thus, biopolymers are an excellent choice for gel electrolytes. In addition, polymer blends offer a high amorphous region compared to a single polymer improving its properties. In the present work, polymeric hydrogels are synthesized based on starch and chitosan, which are used as a host for the polymer blend due to their high mechanical strength and low degree of crystallinity. Moreover, epichlorohydrin is employed as a chemical crosslinker to create a reasonable degree of swelling and KOH absorption. FT-IR, XRD, and TGA characterized chitosan-avocado hydrogels. The electrolyte film that most conducts was CS+ECH immersed in KOH solution with a conductivity of 0.055 S/cm at room temperature. The analysis of ionic conductivity with temperature agrees with the Arrhenius equation. The cyclic voltammetry test shows a quasi-reversible behavior of the GPEs during the redox processes. The analysis suggests that GPEs can be good candidates for zinc-air batteries application as electrolytes.

Keywords: avocado starch, electrolytes, zinc batteries.

1. INTRODUCTION

Polymer electrolytes (PEs) are membranes that allow ion transport from the anode to the cathode and prevent electron flow between them. PEs are considered a possible ionically active material since the discovery of the poly(ethylene oxide) (PEO) complexes with alkali metal ions by Fenton and coworkers³. Furthermore, its possible application in batteries was discovered by Armand⁴. PEs have drawn attention because of their numerous advantages, such as they are a safer choice than liquid electrolytes⁵. However, their main disadvantage is their relatively low ionic conductivity at room temperature^{6,7}.

For that reason, gel polymer electrolytes (GPEs) are suitable for improving this drawback⁸. They may be neither liquid nor solid, which confers the advantages of the cohesive characteristics of solids and the ion diffusive properties of liquids⁹. GPEs can be applied in energy storage devices. Nevertheless, they must fulfill high ionic conductivities, good mechanical properties, and excellent electrochemical stability at a wide temperature range⁸.

Since 1991, Li-ion batteries have become the most used electrochemical energy storage instrument¹⁰. Still, due to some disadvantages, different viable options are better than the lithium batteries, such as metal-air batteries. One of their main advantages is the open-cell structure that supplies a continuous oxygen entry from the air, resulting in a much higher theoretical specific energy¹¹. Although Zn/air batteries have a lower theoretical specific energy than Li/air batteries (~1350 Wh kg⁻¹), they are four times higher than Li-ion batteries¹². Interest in Zn due to being less reactive in comparison with Li; additionally, Zn is the fourth most abundant element in the earth's crust (300 times more than Li), which translates into cost reduction¹². Finally, this type of battery uses aqueous electrolytes, which are cheaper with higher conductivity values and do not cause environmental damage¹³.

Hydrogels are quite hydrophilic polymer networks, either synthetic or natural, usually stabilized by covalent bonds or noncovalent interactions among the macromolecule chain known as cross-linking. A wide range of biopolymers hydrogels such as starch, chitosan, collagen, and cellulose have been depicted as suitable biomaterials for different applications.

Starch and its derivatives have attracted many scientists for expanding biopolymer industries due to their cost-effective, renewable, abundant in nature, and biodegradable¹⁴. However, their limitations include poor mechanical properties, high hydrophilicity, fragility, and poor dimensional stability. These drawbacks need to be reduced to improve the quality of these materials.

Chitosan is a cationic biodegradable biopolymer obtained from chitin after deacetylation with an alkaline treatment¹⁵. Its structure is composed of hydroxyl and amino groups which provide higher hydrophilicity in the cells, resulting in benefits to the GPEs operation. In addition, chitin is obtained from crustaceans for industrial applications¹⁶. Due to its biocompatibility, biodegradability, nontoxicity, and adsorption behavior, chitosan is a valuable suitable functional material for polymer electrolyte applications¹⁷. Moreover, chitosan can maintain its chemical and thermal stability until 200°C with adequate mechanical strength¹⁸. Based on the advantages of starch and chitosan, it is expected that a blend of them would be able to form a biodegradable film with better mechanical properties, lower water permeability, and antibacterial properties¹⁹. Various reagents such as boric acid, epichlorohydrin, glyoxal, and glutaraldehyde can be implemented to modify these biomaterials²⁰.

2510

The present study reports the synthesis of GPEs from chitosan and avocado starch cross-linked by epichlorohydrin under the solution casting method, which could be considered to be applied as electrolytes in Zinc-air batteries. This effort is required as an innovative approach to a friendly environment. The effect of different ratios of cross-linked reagent and biopolymers on the functional properties of hydrogels have been studied. Attenuated Total Reflectance (ATR-IR) Spectroscopy, X-Ray Diffraction (XRD), and Thermogravimetric Analysis (TGA) were used to characterize the effect of cross-linking. Furthermore, Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) and Cyclic voltammetry (CV) was used to evaluate their electrochemical properties.

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

2.1. Materials

Chitosan food grade (90.6% deacetylated²¹) (BioFitnest, Purity: 100%). Starch was synthesized from avocado seeds in the laboratories of Yachay Tech University, synthesis procedure is reported on reference²². Acetic Acid glacial anhydrous for analysis CAS-No: 64-19-7; Density: 1.05kg/l, Purity: 100% and Epichlorohydrin (ECH) of analytical grade (CAS 106-89-8) were acquired from Sigma Aldrich.

2.2.Experimental Synthesis

CS:A hydrogels were synthesized using the solution casting method by adding 30 ml of 3.5% wt. chitosan (CS) with 10, 20, 30 ml of 3.5% wt avocado starch solution (A) and 2, 2.5, and 3 ml of 5% wt. epichlorohydrin (ECH) respectively, under continuous stirring for 1 hour. Then, the mixture was placed in a Petri dish and allowed to dry at room temperature for one week. Finally, the resulting films were immersed in a 12M KOH solution for 48 hours, subjecting them to different characterization techniques. Table 1 summarizes the sample designations used in this work.

Table I. Designation of the GPEs

2511

Electrolyte	Sample Code
Chitosan	CS
Chitosan + ECH	CS + ECH
Chitosan Avocado Starch (3:1)	CS:A 3:1
Chitosan Avocado Starch (3:2)	CS:A 3:2
Chitosan Avocado Starch (3:3)	CS:A 3:3
Chitosan KOH 12M	CS sw
Chitosan + ECH KOH 12M	CS + ECH sw
Chitosan Avocado Starch (3:1) KOH 12M	CS:A 3:1 Sw
Chitosan Avocado Starch (3:2) KOH 12M	CS:A 3:2 Sw
Chitosan Avocado Starch (3:3) KOH 12M	CS:A 3:3 Sw

2.3.Swelling Behavior of Hydrogels

The samples were weighed before and after 48 h of being immersed in KOH for swelling ratio calculations. After that, the KOH absorbed was determined using Equation (1):

$$SR = \frac{W_t - W_0}{W_0} \quad (1)$$

In which W_t and W_0 are the swollen hydrogel weights and the initial sample, respectively.

2.4. Structural Characterization

2.4.1. FT IR Characterization

FT-Infrared Spectroscopy (FTIR) was conducted in solid-state by Attenuated Total Reflectance (ATR) using a Cary 630 with 1-Bounce Diamond ATR accessory in the range of 4000-400 cm^{-1} , with a spectra resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans.

2.4.2. X-Ray Diffraction

X-Ray diffraction (XRD) patterns were collected using a computer-controlled Mini-flex ²⁵¹²/₆₀₀ from Rigaku, with a D/tex Ultra 2 detector 26. The X-Ray generator, Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), was fixed at 40 kV, 15 mA. For collecting data, samples were placed on a sample holder; the selected angular region was $2\theta = 5^\circ - 80^\circ$ with a step width of 0.01° . The degree of crystallinity X_c was calculated using Match! Software.

2.5. Thermal Analysis

Thermogravimetric analysis was performed on samples of 5–10 mg using a thermogravimetric analyzer TGA 55 (TA instruments, DE, USA), from room temperature up to 700 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ and under an UHP N_2 atmosphere.

2.6. Electrochemical Characterization

2.6.1. Ionic Conductivity

The conductivity and temperature relationship was examined using a Julabo -40°C, 15 L Ref. Circulator from Polyscience, in the range of 0 °C to 50 °C with ±1 °C precision. The system was stabilized after each temperature drop for 5 min before taking the resistance measurement. The ionic conductivity, σ , was calculated using Equation (2):

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_b} \quad (2)$$

Where l is the film thickness, A is the Pt electrode area, and R_b is the bulk resistance obtained from the intersections of the impedance curve with the X-axis. Four impedance measurements were carried out for each membrane.

2.6.2. Activation Energy

To determine the activation energy (E_a) of each electrolyte, the Arrhenius Equation (3) was used with a linear fitting by plotting a logarithmic relationship between $\ln(\sigma)$ and $1000/T$:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{K_b(T)} \right] \quad (3)$$

Where K_b is the Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, and σ_0 is a pre-exponential factor.

2.6.3. Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) and Cyclic voltammetry (CV)

Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) and Cyclic voltammetry (CV) were performed using a VIONIC instrument, Metrohm model, to evaluate the electrochemical behavior of the hydrogels. CV study was carried out using a Zn/hydrogel/Zn symmetric cell with Zn electrodes of 1 cm², and a scanning speed of 100 mV/s in a symmetric potential window from -1.5 V to +1.5 V. OriginPro software was used for data processing. The frequency range for PEIS worked was from 100 kHz to 1 Hz, and the cell configuration used was Pt/hydrogel/Pt, with a 1 cm² area of Pt electrodes acting as blocking electrodes.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Structural Characterization

3.1.1. FTIR Analysis

Figures 1 and 2 illustrate the IR spectrum of the GPEs membranes before and after being immersed in KOH. The IR spectra for CS and CS + ECH films in the hydroxyl region exhibit a band between 3600 cm^{-1} and 3000 cm^{-1} ($\sim 3190\text{ cm}^{-1}$), but with difference in their intensities, due to the crosslinking in the CS-ECH membrane, already reported in references^{2,20}. These are related to all contributions of -OH and -NH stretching vibrations in the chitosan backbone. Moreover, the peak at 2920 cm^{-1} is attributed to the C-H stretching vibration of the N-acetyl group. However, this peak reduces its intensity when immersed in KOH and is shifted at 2905 cm^{-1} . According to the literature, these changes are due to the deacetylation increase because of the alkali medium²³. Another peak is presented in the CS spectrum around 1636 cm^{-1} , corresponding to the carbonyl vibration (C=O) of acetyl groups and at 1546 cm^{-1} of the primary amine NH bending vibration^{23,24}. The values are also comparable with the ones reported in the literature 1634 cm^{-1} for the carbonyl vibration of acetyl groups²⁴ and 1557 cm^{-1} for the amine band²⁵. The fingerprint region for chitosan is attributed to the signals of glycosidic bonds¹⁷. For the CS Sw, two intense peaks can be observed at 1377 cm^{-1} and 1025 cm^{-1} , which are related to the CH bending vibration and COC skeletal vibration of the ring. In addition, the amine band significantly reduces its intensity. It is shifted near the carbonyl band as a shoulder. This could be attributed to a more amorphous state due to the presence of the hydroxyl groups. This peak indicates a possible loss of hydrogen bond interaction¹⁷.

It also represented the IR spectra of the ECH-modified starch and chitosan blends in three different ratios. The bands observed in the spectrum of the chitosan hydrogel were still present in the spectrum of the CS:A membranes but with variations in their intensities. The main difference herein is the great increase in the OH- stretching vibration ($3600\text{-}3000\text{ cm}^{-1}$ region), due to the capability of absorption of KOH solution of the synthetic membranes.

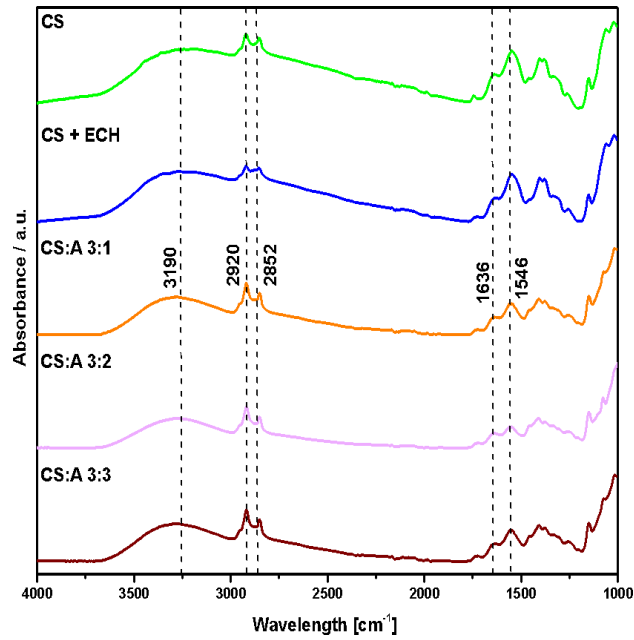


Figure 1. ATR-IR spectra of CS, CS:A membranes before been immersed in 12M KOH.

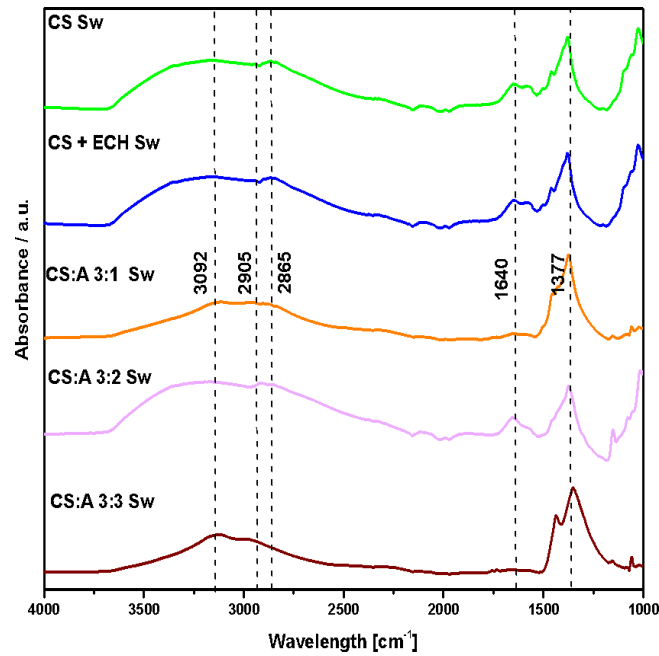


Figure 2. ATR-IR spectra of CS, CS:A membranes after being immersed in 12M KOH.

3.1.2. XRD Analysis

The X-ray diffraction technique was used to determine the crystallinity and amorphousness of the GPEs at room temperature. Figure 3 depicts diffractograms of pure chitosan, chitosan with ECH, and its different blends with starch. A predominant broad peak in each film without immersion in the alkaline solution (orange, pale pink, and solid brown lines) is located at approximately $2\theta = 21^\circ$; this represents a high amorphousness of the synthesized GPEs. The chitosan diffractogram (solid green line) supports its semi-crystalline structure, mainly maintained by intramolecular and intermolecular interactions¹⁷. Its rigid structure is due to the hydrogen bonds formed among amino and hydroxyl with a water molecule inside the network⁴. The peak at $2\theta = 19^\circ$ is characteristic of the crystalline behavior of pure chitosan.

This figure shows the intensity difference between the films before (solid lines) and after dipping in KOH (dotted lines). Swelling membranes present a considerable intensity decrease; this result was expected as it is associated with the reduction of crystallinity²⁶. In addition, the broad peaks indicate the increase of the amorphous domain and the upgrowth of the molecular mobility of the ions^{27,28}.

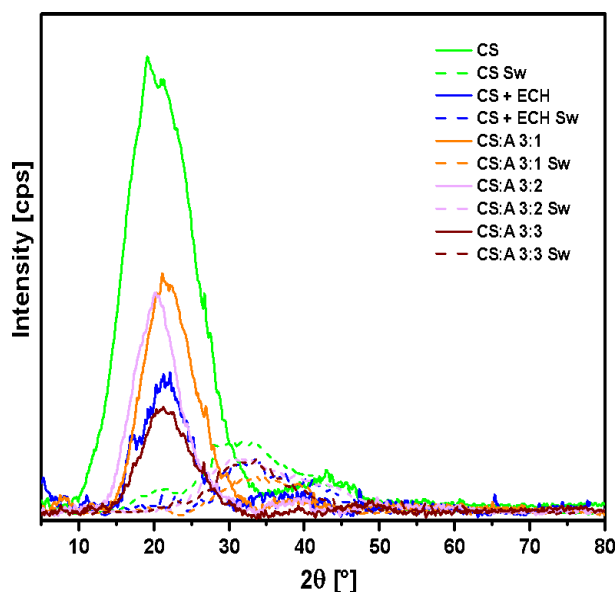


Figure 3. XRD patterns of CS, CS+ECH, and CS:A at different proportions of starch before and after being immersed in 12 M KOH.

Furthermore, Match! Software was used to obtain quantitative information about the degree of crystallinity X_c (see Table II). The broad and large peaks represent the amorphous region, while

the narrow and sharp peaks depict the crystalline part. From Table II, it is observed that X_c reduces when the GPEs are immersed in KOH. CS:A 3:1 Sw shows the smallest X_c thus, this film contains a highly amorphous region and therefore conducts ionically better. These results agree with the previously mentioned inversely proportional relationship between the degree of crystallinity and the amorphous region.

Table II. The degree of crystallinity for each GPEs calculated from the XRD pattern.

Electrolyte	X_c (%)	
CS	22.22	
CS + ECH	16.86	
CS:A 3:1	17.32	
CS:A 3:2	15.84	
CS:A 3:3	15.13	
CS Sw	12.90	
CS + ECH Sw	16.10	2517
CS:A 3:1 Sw	11.96	
CS:A 3:2 Sw	13.42	
CS:A 3:3 Sw	13.08	

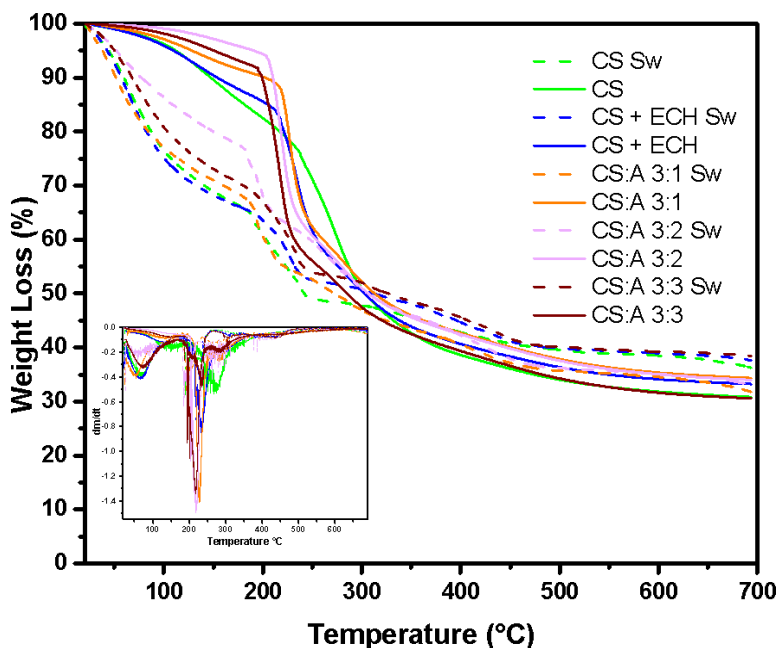
3.2. Thermal Analysis

Figure 7 presents the TGA curves obtained for the synthesized hydrogels. The total weight loss of pure chitosan film at 200-250 °C is found to be 23 wt%, while the weight losses of CS+ECH film and CS:A 3:1, CS:2, CS:A 3:3 in the same region are found to be 17 wt%, 12.78%, 6.86%, and 9.66 wt%, respectively. This first weight loss could point the blend to the loss of internal water in the matrixes²⁹. The second loss beyond 300 °C is related to the char formation of chitosan^{29,30}. Besides, from ~450 °C, the remaining weight is relatively constant, with a residue of ~30.56% wt. for CS membrane to 34.18% for CS:A 3:3; this small variation points to an increase in carbon yield

with the matrixes that incorporate starch. Hence, the TGA curves showed the thermal resistance presents a small increase when starch polymer and epichlorohydrin are added.

Concerning the swelled membranes, the first range starts at 55 °C to 150 °C with a weight loss of 29.86%, 30.84%, 28.36%, and 19.16%, 25.90% for CS, CS-ECH, CS:A 3:1, CS:A 3:2, CS:A 3:3, related to the water present in the polymer chains³¹ that was absorbed in KOH solution. Then, the second range starts at 140 °C to 250 °C attributed to the degradation of the saccharide backbone, suggesting the dehydration of saccharide rings³².

From the DTG curves, it is observed that the modification of the chemical structure produces a decrease in the strength of the bonds (evidenced by the shift of the peak to the left), pointing to some extent of weakening of the interactions of the synthesized membranes with respect to pure CS films. It is also evidenced a higher residue percentage in the swelled hydrogels in contrast to the dried membranes could suggest the presence of potassium salts formed when KOH is decomposed³³.



2518

Figure 7. TG curves of GPEs membranes. Inset: DTG curves of electrolytes.

3.3. Electrochemical Characterization

3.3.1. Swelling Ratio and Conductivity

The synthesized electrolytes were sunk in a 12 M KOH solution to allow the entry of water molecules into the polymeric matrix and thus enhance the electrical properties. To measure the KOH absorption [%], the swelling ratio (SR) was calculated according to equation 1. The values obtained for the SR are depicted in Table III. It is observed that chitosan achieved the highest SR value, 126.2 %. Nonetheless, its electrochemical properties, such as resistance, are greatly affected; therefore, it is necessary the addition of starch as a proposal to improve its resistance. Besides, an increase in the starch proportion in the CS:A films also improves the membrane's absorption from 77.4% to 94.5% (see Figure 4).

Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) was implemented to evaluate the ionic conductivity of the GPEs. The conductivity values were determined according to equation 2. It is also noticed that an increase in the SR increases the ionic conductivity of the electrolytes.

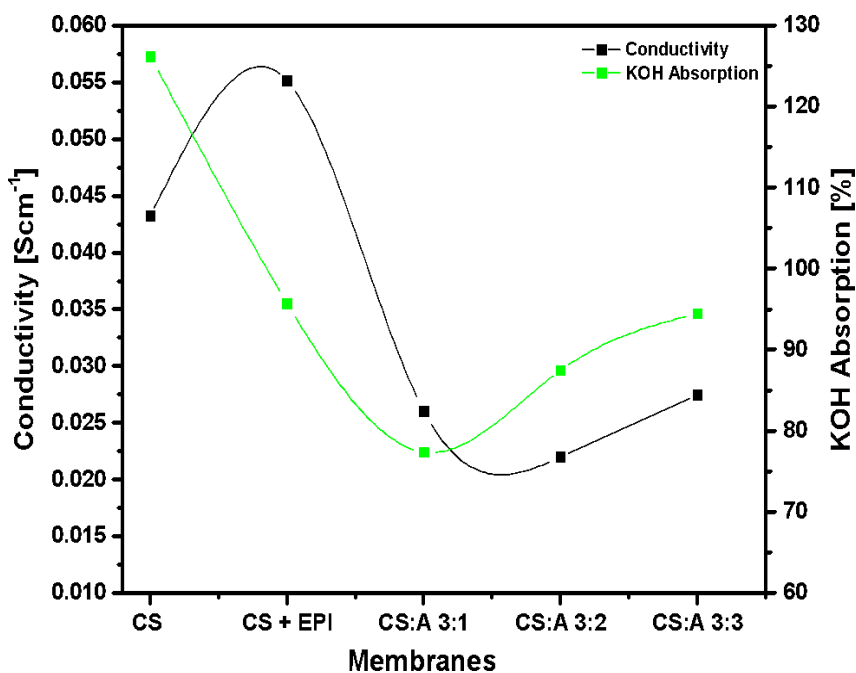


Figure 4. Ionic conductivity at 30°C and KOH Absorption of hydrogels.

3.3.2. Activation Energy

The dependence of the ionic conductivity on the temperature is represented in Figure 5 for each electrolyte. As it can be seen, the plots for each curve fit a linear behavior following equation 3. So, it can be inferred that it satisfies the Arrhenius behavior, demonstrating that the conductivity is thermally assisted³⁴.

The activation energy (E_a) is determined from the slope of each curve (see Figure 5 inset).

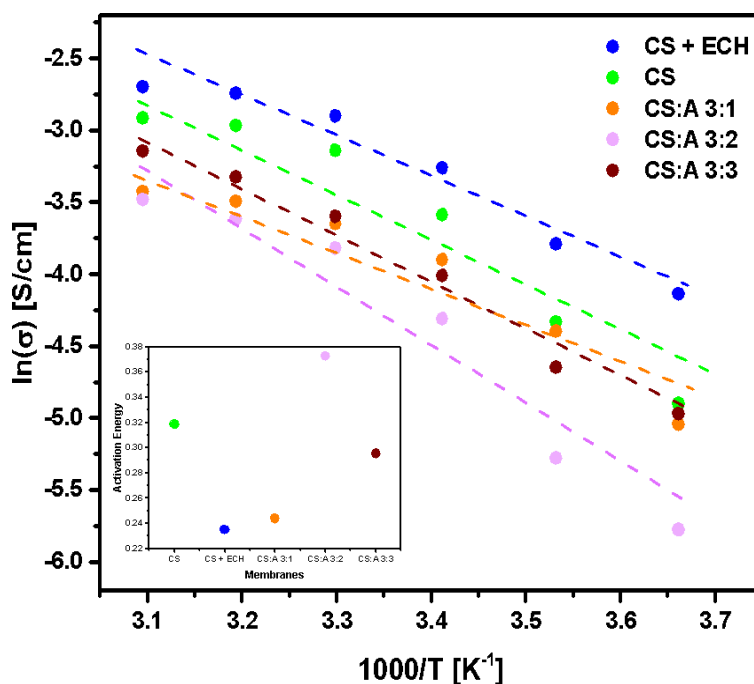


Figure 5. Ionic conductivity of chitosan-starch electrolytes at different temperatures. Inset: Activation energy of the membranes. 2520

Table III summarizes the swelling ratio, activation energy, and conductivity parameters at 303.15 K. It is shown that the electrolytes that absorb much KOH have a higher swelling ratio. In addition, increasing the starch content increases absorption capability, and hence a higher conductivity is evidenced. In other words, the ionic conductivity values rise due to the higher ionic concentration inside the GPEs, which is attributed to the great amorphousness and the higher separation of the chains, as demonstrated by XRD analysis. In addition, the hydrogels show activation energy values which decrease when the starch content increases, meaning that the highest the amount of KOH that penetrates the GPEs, the highest the conductivity and hence, the lowest the required energy that must be provided to result in a chemical reaction.

On the other hand, pure CS film presents upper E_a values suggesting that pure chitosan restricts ion mobility resulting in lower ionic conductivity. However, this membrane does not meet the trend mentioned above since it absorbs the largest amount of KOH solution but accomplishes a lower conductivity value; this could be explained by the low mechanical resistance of the

hydrogel. For that reason, it was necessary to improve its properties by adding starch which confers mechanically resistant even though the conductivity decreases. In contrast to pure CS, CS+ECH electrolyte shows the highest conductivity value and thus the lowest Ea. From these results, it can be suggested that cross-linking with ECH favors the electrochemical properties of the electrolytes.

Table III. Swelling ratio (SR), activation energy (Ea), and conductivity (σ) value for each electrolyte after being sunk in KOH. σ values were obtained at T = 303.15 K.

Electrolyte	SR (%)	Ea (eV)	σ (S/cm)
CS	126.2	0.319	0.043
CS + ECH	95.7	0.235	0.055
CS:A 3:1	77.4	0.244	0.026
CS:A 3:2	87.5	0.373	0.022
CS:A 3:3	94.5	0.295	0.027

3.3.3. Cyclic Voltammetry

Cyclic voltammetry study was developed using a symmetric cell composed of Zn/GPEs/²⁵²¹Zn to ensure Zn²⁺ conduction inside the hydrogels under an electrochemical stability window in the range of -1.5 V to 1.5 V. Figure 5 shows the measurements for each sample after immersed in the alkaline solution. As demonstrated in the figure, the membranes undergo oxidation and reduction as observed through the redox peaks. The anodic peaks a₁ and a₂ are ascribed to the oxidation of Zn to Zn(OH)₄²⁻ and Zn to Zn(OH)₃⁻ respectively³⁵. The last compound is formed because of the depletion (OH)⁻ anions in the proximity of the electrode surface, resulting in a pre-passive layer at a more positive potential than the peak a₁. The cathodic peaks are attributed to the reduction of Zn²⁺ to Zn.

The peaks b' and b'' represent the oxidation of Zn after the dissolution of the passive film deposited on the electrode surface, which comes off during the cathodic and anodic scan, respectively³⁵.

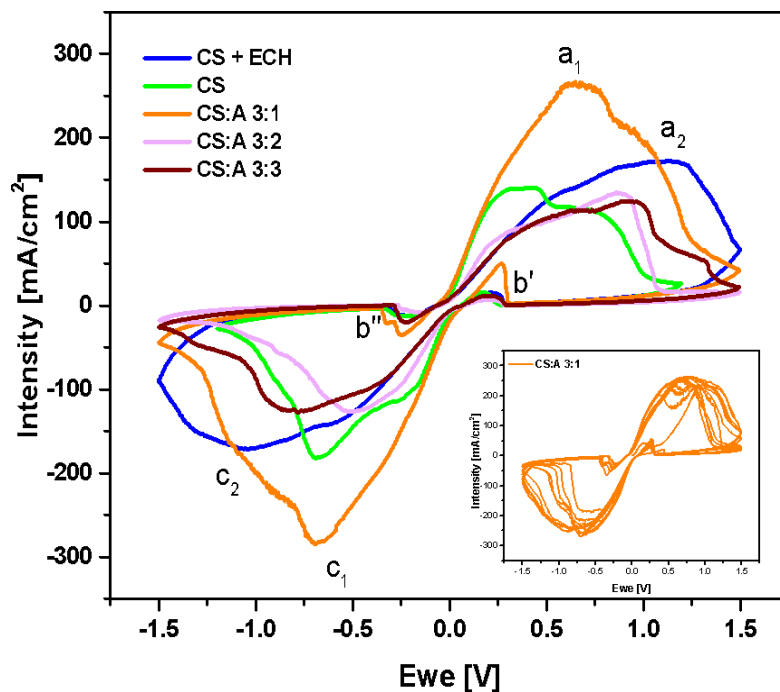


Figure 6. Cyclic voltammograms (50 mV/s scan rate and potential range from -1.5 V to +1.5 V) of Zn/GPEs/Zn symmetric cells for pure CS, CS+ECH, CS:A 3:1, 3:2 and 3:3 in 12 M KOH solution. Inset: 30 consecutive cycles of CS:A 3:1 membrane in 12 M KOH solution. 2522

Although CS + ECH hydrogel demonstrates the best ionic conductivity, its electrochemical behavior was poor compared with the other electrolytes, supporting a maximum of 16 consecutive cycles, almost half that reached the rest of the membranes, being little viable for its application as electrolytes in batteries. For that reason, starch at different proportions was added since starch endured more consecutive cycles even though the conductivity decreased slightly compared to chitosan.

CS:A 3:1 is the hydrogel with the best electrochemical behavior with an intensity superior to 260 mA/cm². The figure inside represents the stability of this membrane with 30 consecutive cycles registered; this behavior confirms the reversibility of this system. All membranes have a quasi-reversible redox behavior confirming the ionic transport of the GPEs. While chitosan is the polymer that confers the electrochemical properties to the films, starch provides mechanical properties such as resistance.

4. CONCLUSIONS

Chitosan-starch hydrogels were synthesized using the solution casting method, varying starch concentration and maintaining the chitosan concentration constant. Furthermore, epichlorohydrin was used as a cross-linking reagent to enhance the characteristics of the blend polymer. The hydrogels were characterized by FTIR and XRD techniques to analyze the structural information about the main functional groups in the dry and hydrated chitosan-starch membranes with ECH. In general, XRD patterns show a broadening of the peaks with starch concentration, indicating a loss of crystallinity due to the cross-linking by the proposed synthesis. The swelling ratio was evaluated according to the KOH absorption and then compared to the conductivity. From the results, it was inferred that an increase in the starch proportion in the CS:A films improves the membrane's absorption and therefore conducts ionically better as well as requires lower activation energies, demonstrating the beneficial effect of the starch-chitosan blend as electrolytes. Moreover, analysis of the ionic conductivity with temperature confirms that the GPEs present an Arrhenius-type behavior. The cyclic voltammetry test reveals the advantages of adding starch to chitosan. A quasi-reversible behavior of the GPEs was depicted during the oxidation and reduction processes, indicating that GPEs can be suitable for application in Zn-air batteries. Moreover, from the thermogravimetric analysis, the conductivity increased when the membranes incorporated more KOH solution, which followed the results obtained by other characterization techniques. Besides, thermal resistance presents a small increase when starch polymer and epichlorohydrin are added; it is observed that the modification of the chemical structure produces a decrease in the strength of the bonds compared with chitosan.

Finally, further study in this field is recommended to probe the functionality of the GPEs in battery devices based on the results presented about its electrochemical properties.

5. ACKNOWLEDGMENTS

The authors express their gratitude to the Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C "CIMAV", for the financial support granted for the development of this research through project PI-22-05.

6. REFERENCES

- (1) Bósquez Cáceres, M. F.; Hidalgo-Bonilla, S.; Morera Córdova, V.; Michell, R. M.; Tafur, J. P. Nanocomposite Polymer Electrolytes for Zinc and Magnesium Batteries_ From Synthetic to Biopolymers. *Polymers (Basel)* **2021**, *13*. <https://doi.org/10.3390/polym13244284>.
- (2) Chang, C.; Lue, A.; Zhang, L. Effects of Crosslinking Methods on Structure and Properties of Cellulose/PVA Hydrogels. *Macromolecular Chemistry and Physics* **2008**, 1266–1273. <https://doi.org/10.1002/macp.200800161>.
- (3) Fenton, D. E.; Parker, J. M.; Wright, P. v. Complexes of Alkali Metal Ions with Poly(Ethylene Oxide). *Polymer (Guildf)* **1973**, *14* (11), 589. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(73\)90146-8](https://doi.org/10.1016/0032-3861(73)90146-8).
- (4) Armand, M. Polymers with Ionic Conductivity. *Advanced Materials* **1990**, *2* (6–7), 278–286. <https://doi.org/10.1002/ADMA.19900020603>.
- (5) Aziz, S. B.; Abidin, Z. H. Z. Ion-Transport Study in Nanocomposite Solid Polymer Electrolytes Based on Chitosan: Electrical and Dielectric Analysis. *Journal of Applied Polymer Science* **2015**, *132* (15). <https://doi.org/10.1002/APP.41774>.
- (6) Li, Q.; Itoh, T.; Imanishi, N.; Hirano, A.; Takeda, Y.; Yamamoto, O. All Solid Lithium Polymer Batteries with a Novel Composite Polymer Electrolyte. *Solid State Ionics* **2003**, *159* (1–2), 97–109. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(03\)00004-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(03)00004-3).
- (7) Asnawi, A. S. F. M.; Aziz, S. B.; Nofal, M. M.; Yusof, Y. M.; Brevik, I.; Hamsan, M. H.; Brza, M. A.; Abdulwahid, R. T.; Kadir, M. F. Z. Metal Complex as a Novel Approach to Enhance the Amorphous Phase and Improve the EDLC Performance of Plasticized Proton Conducting Chitosan-Based Polymer Electrolyte. *Membranes (Basel)* **2020**, *10* (6), 1–20. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES10060132>.
- (8) Velez, A. A. I.; Reyes, E.; Diaz-Barrios, A.; Santos, F.; Fernández Romero, A. J.; Tafur, J. P. Properties of the Pva-Vavtd Koh Blend as a Gel Polymer Electrolyte for Zinc Batteries. *Gels* **2021**, *7* (4). <https://doi.org/10.3390/gels7040256>.

- (9) Zhou, D.; Shanmukaraj, D.; Tkacheva, A.; Armand, M.; Wang, G. Polymer Electrolytes for Lithium-Based Batteries: Advances and Prospects. *Chem* **2019**, *5* (9), 2326–2352. <https://doi.org/10.1016/J.CHEMPR.2019.05.009>.
- (10) Lin, D.; Liu, Y.; Cui, Y. Reviving the Lithium Metal Anode for High-Energy Batteries. *Nature Nanotechnology* **2017**, *12* (3), 194–206. <https://doi.org/10.1038/NNANO.2017.16>.
- (11) Li, L.; Chang, Z. wen; Zhang, X. B. Recent Progress on the Development of Metal-Air Batteries. *Advanced Sustainable Systems* **2017**, *1* (10). <https://doi.org/10.1002/ADSU.201700036>.
- (12) Pan, J.; Xu, Y. Y.; Yang, H.; Dong, Z.; Liu, H.; Xia, B. Y. Advanced Architectures and Relatives of Air Electrodes in Zn–Air Batteries. *Advanced Science* **2018**, *5* (4). <https://doi.org/10.1002/ADVS.201700691>.
- (13) Jacome, R.; Steven, E.; Tafur, G.; Juan, P.; Fernández, R.; Antonio, J. *Synthesis and Characterization of Hydrogels Formed by PVA-VAVTD-KOH Used in Zn Batteries.*; 2021.
- (14) Liu, H.; Adhikari, R.; Guo, Q.; Adhikari, B. Preparation and Characterization of Glycerol Plasticized (High-Amylose) Starch-Chitosan Films. *Journal of Food Engineering* **2013**, *116* (2), 588–597. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2012.12.037>. 2525
- (15) Yang, J. K.; Shih, I. L.; Tzeng, Y. M.; Wang, S. L. Production and Purification of Protease from a Bacillus Subtilis That Can Deproteinize Crustacean Wastes. *Enzyme and Microbial Technology* **2000**, *26* (5–6), 406–413. [https://doi.org/10.1016/S0141-0229\(99\)00164-7](https://doi.org/10.1016/S0141-0229(99)00164-7).
- (16) Wan, Y.; Creber, K. A. M.; Peppley, B.; Tam Bui, V. Chitosan-Based Solid Electrolyte Composite Membranes. I. Preparation and Characterization. *Journal of Membrane Science* **2006**, *280* (1–2), 666–674. <https://doi.org/10.1016/J.MEMSCI.2006.02.024>.
- (17) Andrea Iles Velez Advisor, A.; Tafur, J. P.; Thibault, T. A Dual Theoretical and Experimental Approach about Transporting Conduction Process on Chitosan/VAVTD Films.
- (18) Krajewska, B. Diffusional Properties of Chitosan Hydrogel Membranes. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **2001**, *76* (6), 636–642. <https://doi.org/10.1002/JCTB.429>.
- (19) Bangyekan, C.; Aht-Ong, D.; Srikulkit, K. Preparation and Properties Evaluation of Chitosan-Coated Cassava Starch Films. *Carbohydrate Polymers* **2006**, *63* (1), 61–71. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2005.07.032>.

- (20) Wan Ngah, W. S.; Hanafiah, M. A. K. M.; Yong, S. S. Adsorption of Humic Acid from Aqueous Solutions on Crosslinked Chitosan-Epichlorohydrin Beads: Kinetics and Isotherm Studies. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2008**, *65* (1), 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2008.02.007>.
- (21) Calderón, L.; de Lima, L.; Caetano, M. Synthesis and Characterization of Chemically Crosslinked Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Composite Hydrogels, 2021.
- (22) Yanchapaxi; Xavier, A. Characterization, Mechanical Properties, and Degradation of Thermoplastic Starch and Cellulose Blends, Yachay Tech University, 2022.
- (23) Kasaai, M. R. A Review of Several Reported Procedures to Determine the Degree of N-Acetylation for Chitin and Chitosan Using Infrared Spectroscopy. *Carbohydrate Polymers* **2008**, *71* (4), 497–508. <https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2007.07.009>.
- (24) dos Santos Pereira, T.; França, D.; Souza, C. F.; Faez, R. Chitosan-Sugarcane Bagasse Microspheres as Fertilizer Delivery: On/Off Water Availability System. *Journal of Polymers and the Environment* **2020**, *28* (11), 2977–2987. <https://doi.org/10.1007/S10924-020-01827-3>.
- (25) Kadir, M. F. Z.; Aspanut, Z.; Majid, S. R.; Arof, A. K. FTIR Studies of Plasticized Poly(Vinyl Alcohol)-Chitosan Blend Doped with NH₄NO₃ Polymer Electrolyte Membrane. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* **2011**, *78* (3), 1068–1074. <https://doi.org/10.1016/J.SAA.2010.12.051>.
- (26) Hodge, R. M.; Edward, G. H.; Simon, G. P. Water Absorption and States of Water in Semicrystalline Poly(Vinyl Alcohol) Films. *Polymer (Guildf)* **1996**, *37* (8), 1371–1376. [https://doi.org/10.1016/0032-3861\(96\)81134-7](https://doi.org/10.1016/0032-3861(96)81134-7).
- (27) Aziz, S. B.; Hamsan, M. H.; Kadir, M. F. Z.; Karim, W. O.; Abdullah, R. M. Development of Polymer Blend Electrolyte Membranes Based on Chitosan: Dextran with High Ion Transport Properties for EDLC Application. *International Journal of Molecular Sciences* **2019**, *20* (13). <https://doi.org/10.3390/IJMS20133369>.
- (28) Tafur, J. P.; Santos, F.; Fernández Romero, A. J. Influence of the Ionic Liquid Type on the Gel Polymer Electrolytes Properties. *Membranes (Basel)* **2015**, *5* (4), 752–771. <https://doi.org/10.3390/MEMBRANES5040752>.

- (29) Tuhin, M. O.; Rahman, N.; Haque, M. E.; Khan, R. A.; Dafader, N. C.; Islam, R.; Nurnabi, M.; Tonny, W. Modification of Mechanical and Thermal Property of Chitosan–Starch Blend Films. *Radiation Physics and Chemistry* **2012**, *81* (10), 1659–1668. <https://doi.org/10.1016/J.RADPHYSICHEM.2012.04.015>.
- (30) Rana, V. K.; Pandey, A. K.; Singh, R. P.; Kumar, B.; Mishra, S.; Ha, C. S. Enhancement of Thermal Stability and Phase Relaxation Behavior of Chitosan Dissolved in Aqueous L-Lactic Acid: Using ‘Silver Nanoparticles’ as Nano Filler. *Macromolecular Research* **2010**, *18*(8), 713–720. <https://doi.org/10.1007/S13233-010-0801-9>.
- (31) Farinha, I.; Freitas, F. Chemically Modified Chitin, Chitosan, and Chitinous Polymers as Biomaterials. *Handbook of Chitin and Chitosan* **2020**, 43–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817966-6.00002-9>.
- (32) Paulino, A. T.; Simionato, J. I.; Garcia, J. C.; Nozaki, J. Characterization of Chitosan and Chitin Produced from Silkworm Crysalides. *Carbohydrate Polymers* **2006**, *64* (1), 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.032>.
- (33) Strydom, C. A.; Collins, A. C.; Bunt, J. R. The Influence of Various Potassium Compound²⁵²⁷ Additions on the Plasticity of a High-Swelling South African Coal under Pyrolyzing Conditions. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* **2015**, *112*, 221–229. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2015.01.023>.
- (34) Hatta, F. F.; Yahya, M. Z. A.; Ali, A. M. M.; Subban, R. H. Y.; Harun, M. K.; Mohamad, A. A. Electrical Conductivity Studies on PVA/PVP-KOH Alkaline Solid Polymer Blend Electrolyte. *Ionics (Kiel)* **2005**, *11* (5–6), 418–422. <https://doi.org/10.1007/BF02430259>.
- (35) Cai, M.; Park, S. Spectroelectrochemical Studies on Dissolution and Passivation of Zinc Electrodes in Alkaline Solutions. *Journal of The Electrochemical Society* **1996**, *143* (7), 2125–2131. <https://doi.org/10.1149/1.1836970>.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF CHITOSAN AND CARBOXYMETHYLCELLULOSE HYDROGELS AS ELECTROLYTES FOR ZINC-AIR BATTERIES

M. F. Bósquez Cáceres¹, M. I. Cruz Balaz¹, L. De Lima¹, L. Álvarez Contreras², J. P. Tafur*¹

¹ Grupo de Investigación Aplicada en Materiales y Procesos (GIAMP), Escuela de Ciencias
Químicas e Ingeniería, Universidad Yachay Tech, Urcuquí 100119, Ecuador

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados S. C., Complejo Industrial Chihuahua,
Chihuahua C. P. 31136, México

E-mail: jtafur@yachaytech.edu.ec

ABSTRACT

Biopolymers are suitable materials as electrolytes with advantages such as high flexibility and good performance, cost-effectiveness, high compatibility with solvents, and film-forming ability. Among them, Chitosan (CS) and Carboxymethylcellulose (CMC), can form an intermolecular complex, giving rise to hydrogels capable of absorbing ionic solutions. Citric Acid (CA) is an effective chemical crosslinker that promotes the formation of amide and ester bonds between CMC and CS, causing a structure with homogeneous pore distribution and greater mechanical stability. In the present work, chemical crosslinking strategies are used for the synthesis of CS and CMC hydrogels with application as electrolytes for zinc-air batteries, studying the effects of crosslinking on the structural and electrochemical performance of the membranes. The hydrogels obtained have been characterized in structural and electrochemical terms, with results that confirm their potential as a replacement option for conventional liquid electrolytes that have safety, toxicity, flammability, and leak problems.

Key words: biopolymers, chitosan, carboxymethyl cellulose, electrolytes, zinc batteries

1. INTRODUCTION

The development of new ways of obtaining energy from environmentally friendly materials is directly related to the need to develop ecologically devices capable of storing the power generated. Among these devices, the one that predominates as the most used in everyday life worldwide is batteries. The main problem caused by batteries is that those currently employed suffer thermal runaway, form protrusions, have a low energy density, and have low cycling efficiency [1–3]. In addition, they are known to be highly reactive, costly, unsafe, and environmentally polluting [4–7].

A key point for developing environmentally friendly batteries is the physical state of the electrolyte. Currently, batteries use the electrolyte in a liquid state, presenting safety, toxicity, flammability, and leakage problems. Moreover, electrode corrosion occurring at the interfaces and the growth of dendrites on the metal electrode reduce the capacity and life cycle of the battery [8–10] and even; can lead to preferential nucleation and uneven currents during charging [11], causing fires [12]. Therefore, current battery development strategies focus on using solid or gel electrolytes, which can also improve the electrochemical properties of batteries.

Among the existing types of electrolytes, polymer electrolytes (PEs) present far-reaching advantages such as high flexibility and good performance [13–16]. However, the main problem with these electrolytes is that they present low battery efficiency, insufficient ionic conductivities for practical applications, insufficient electrochemical stabilities, poor mechanical strength, and huge interfacial resistance [7]. These electrolytes must be defined for a specific cathode type. In this case, zinc presents key characteristics for battery performance, such as high volumetric capacity [17] and low redox potential [18]. In addition, they possess some fundamental characteristics for this area of applicability, such as lower reactivity, high abundance, low cost, low toxicity, and intrinsic safety [19–24], necessary for developing sustainable energy storage options.

Chitosan (CS) is an environmentally friendly polymeric material, good membrane former, and known to be non-toxic, biodegradable, and biocompatible, making it a good solution for various electrochemical applications that can be modified to obtain electrolytes [25,26]. CS is produced from the deacetylation reaction of chitin, a natural polysaccharide normally found in the

exoskeleton of arthropods and various fungi [25]. Its molecule presents several polar groups, such as hydroxyl and amino groups, which can form complexes with inorganic salts. However, pristine CS has a very low ionic conductivity ($10^{-9} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) [27], which aims to be enhanced by adding another biopolymer and ionic salts. From this approach, carboxymethylcellulose (CMC) is the biopolymer employed as another matrix for developing hydrogels. CS and CMC are polysaccharides with many functional groups, such as amino, hydroxyl, and carboxyl groups. It is documented that CS and CMC can form an inter-macromolecular complex through strong electrostatic and hydrogen bonding interactions between these groups [28,29].

Chitosan hydrogels can be synthesized through chemical and physical crosslinking. In the case of chemical hydrogels, there is evidence of the use of epichlorohydrin (ECH), glutaraldehyde (GA), genipin, and diglycidyl ethers of ethylene glycol or polyethylene glycol [30–32], as crosslinking agents. Citric acid (CA) is an effective chemical crosslinker that promotes the formation of amide and ester bonds between CMC and CS, generating a structure with a homogeneous pore distribution and higher mechanical stability [29]. In this work, different hydrogels are prepared from CS blended with CMC, with the addition of CA and glycerol as the host matrix and doped with a concentrated KOH solution used as a source of ions to improve the system's ionic conductivity. The synthesized membranes' structural, electrical, and transport properties have been analyzed as a function of crosslinker proportions. The results indicate a good material to be applied as hydrogels in Zn- air batteries.

2. EXPERIMENTAL CONDITIONS

2.1. Materials

Carboxymethyl cellulose sodium salt cellulose (CMC, High Viscosity grade, sodium glycolate Max 0.4%, Viscosity (2% in water, 20 °C) 1100-1900 cps), and Citric Acid anhydrous CAS-No: 77-92-9, Purity: 99.5%; were acquired from Loba Chemie. Acetic Acid glacial anhydrous for analysis CAS-No: 64-19-7; Density: 1.05kg/l, Purity: 100% and KOH pellets (85%) were acquired from Sigma Aldrich. Chitosan food grade (90.6% deacetylated [33]) (BioFitnest, Purity: 100%), both reagents were used directly for electrolyte membranes preparation.

2.2. Preparation of the CS-CMC-CA-Glycerol KOH Polymer Blend

The preparation of the polymer electrolyte blends followed the method known as solution polymerization/crosslinking. First, CS, CMC, CA, and glycerol solutions were prepared. Chitosan was taken to 2% (w/v) dissolved 2 g of CS in 1% (v/v) acetic acid. Then, 2 g CMC was dissolved in 100 mL distilled water to obtain a solution of 2% CMC (w/v). 4 g CA was dissolved in 100 mL distilled water to obtain a solution of 4% (w/v). The polymer solutions were mixed overnight until homogeneous solutions were obtained. The hydrogels were synthesized in a 3:1 volume ratio of CMC/CS while varying the volumes of CA. A sample without CA was prepared to contrast the results. Table 1 lists the sample code used in the work. The different mixtures were prepared using an immersion mixer for 3 minutes. After that, the mixtures were sonicated at 60°C for 99 minutes. Subsequently, the samples were dried in an oven at 80°C for 60 minutes. Excess liquid was removed to proceed with drying under an extraction hood for over a week. The resulting membranes were stored in a desiccator for characterization in dried form. Finally, the hydrogels were immersed in a 12 M KOH solution for two days to subject them to the different characterization techniques. To name the last hydrogels, ‘sw’ was added to the sample codes of ²⁵³¹ Table 1.

Table I. Sample code of polymer electrolytes used in this work

Electrolyte	Sample Code
CMC90/CS30	CMC/CS
CMC90/CS30/CA30	CA30
CMC90/CS30/CA40	CA40
CMC90/CS30/CA50	CA50

2.3. Swelling Behavior of Hydrogels

The samples were weighed before and after 48 h of being immersed in KOH for swelling ratio calculations. After that, the KOH absorbed was determined using equation (1):

$$SR = \frac{W_T - W_0}{W_0} \quad (1)$$

where W_t and W_0 are the swollen hydrogel weights and the initial sample, respectively.

2.4. Structural characterization of the CS/CMC hydrogels

FT-Infrared spectroscopy (FTIR) was conducted in solid-state by attenuated total reflectance (ATR) using a Cary 630 with 1-Bounce Diamond ATR accessory in the range of 4000-400 cm^{-1} , with a spectra resolution of 4 cm^{-1} and 64 scans. X-ray diffraction (XRD) patterns were collected using a computer-controlled Mini-flex-600 from Rigaku, with a D/tex Ultra 2 detector 26. The X-Ray generator, Ni-filtered Cu $K\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418 \text{ nm}$), was fixed at 40 kV, 15 mA. For collecting data, samples were placed on a sample holder, and the selected angular region was $2\theta = 5^\circ\text{-}80^\circ$ with a step width of 0.01° . Match! Software [34] was used to quantify each membrane's crystallinity degree.

2.5. Thermal Analysis

Thermogravimetric analysis was performed on samples of 5–10 mg using a thermogravimetric analyzer TGA 55 (TA instruments, DE, USA), from room temperature up to 700 $^\circ\text{C}$ at a heating rate of 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$ and under a UHP N_2 atmosphere.

2.6. Electrochemical characterization of the CS/CMC hydrogels

Potential Electrochemical Impedance Spectroscopy (PEIS) and Cyclic voltammetry (CV) were performed using a VIONIC instrument, Metrohm model, to evaluate the electrochemical behavior of the hydrogels. CV study was carried out using a Zn/hydrogel/Zn symmetric cell with Zn electrodes of 1 cm^2 and a scanning speed of 100 mV/s , in a symmetric potential window from -1.5 V to +1.5 V. OriginPro software was used for data processing. The frequency range for PEIS worked was from 100 kHz to 1 Hz, and the cell configuration used was Pt/hydrogel/Pt, a 1 cm^2 area Pt electrodes act as blocking electrodes. The conductivity and temperature relationship were examined using a Julabo -40 $^\circ\text{C}$, 15 L Ref. Circulator from Polyscience, in the range of 0 $^\circ\text{C}$ to 50 $^\circ\text{C}$ with $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ precision. The system was stabilized after each temperature drop for 5 min before taking the resistance measurement. The ionic conductivity, σ , was calculated using equation (2):

$$\sigma = \frac{l}{A \cdot R_b} \quad (2)$$

where l is the film thickness, A is the Pt electrode area, and R_b is the bulk resistance obtained from the intersections of the impedance curve with the X-axis. Four impedance measurements were carried out for each membrane.

To determine the activation energy (E_a) of each electrolyte, the Arrhenius Equation (3), was used with a linear fitting by plotting a logarithmic relationship between $\ln(\sigma)$ and $1000/T$:

$$\sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{E_a}{K_b(T)}\right) \quad (3)$$

where K_b is the Boltzmann's constant, T is the absolute temperature, and σ_0 is a pre-exponential factor.

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. ATR FT-Infrared spectroscopy

2533

Figure 1 presents the FTIR spectra for (a) CMC, CS/CMC, CA30, CA40 and CA50, and (b) CS, CS/CMC sw, CA30 sw, CA40 sw, CA50 sw hydrogels. For the CMC pure film, it shows the fundamental peak at 3209 cm^{-1} attributable to -OH stretching vibration. Besides, there is a peak at 1585 cm^{-1} , assigned to the carbonyl symmetric stretching vibration [35]. The peaks observed at 1425 and 1375 cm^{-1} are assigned to $-\text{CH}_2$ scissoring and $-\text{OH}$ bending vibration of CMC [36]; while the ones 1114 and 1016 cm^{-1} are characteristics of the C-O stretching on the polysaccharide skeleton [37]. Regarding CS pure film, it presents the peak in the region enclosed between 3100 and 3500 cm^{-1} , which corresponds to the -OH/NH stretching vibrations [38]. The peak at 2920 cm^{-1} , assigned to the methylene group attached to the primary alcohol, besides two peaks at 2869 and 2857 cm^{-1} , attributed to the asymmetric and symmetric C-H stretching vibration of the N- acetyl group. The bands between 1650 and 1610 cm^{-1} are linked to C=O assigned to the stretching vibrations of amino acetylated groups (amide I), with 1541 cm^{-1} for the bending vibration of primary amine N-H (amide II), as reported [39]. Moreover, the skeletal signals of glycosidic bonds at 1150 cm^{-1} and 1063 cm^{-1} are related to C-O antisymmetric bridge stretching, while the peak at

1016 cm^{-1} relates to the C–O–C pyranose ring vibration and β -glycosidic linkage, resulting to similar peaks as reported in reference [40]. Concerning the CMC/CS membrane, along with the fundamental peaks characteristic for both polymers, it is evidenced a peak in 1578 cm^{-1} ; this band is associated with the symmetric stretching vibrations of the COO⁻ groups for CMC (1584 cm^{-1}) and to N-H bending vibration (1563 cm^{-1}) of the -NH₂ groups in chitosan. However, as mentioned, this peak has shifted to 1578 cm^{-1} , suggesting ionic interactions and/or hydrogen bonds between the CS and the CMC [41]. There is evidence that hydrogen bridge interactions between the chitosan and CA could also be a factor in this shift [42]. The band-shift to low/high wavenumbers either weakened/strengthened, indicating crosslinking and the extent of linkage between the biopolymer backbone and the crosslinker [43].

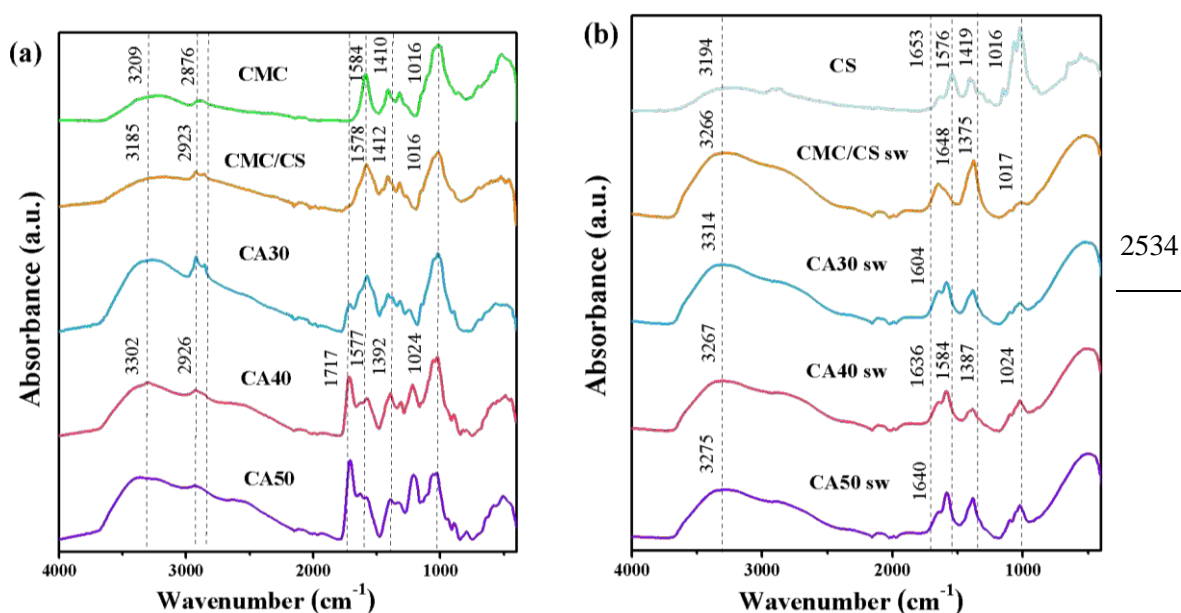


Figure 1. ATR-FTIR spectra of (a) CMC, CS/CMC; and (b) CS, CS/CMC KOH membranes at different CA proportions.

Regarding CA30, CA40, and CA50 spectra, there is evidence pointing to the ester bond formation due to the insertion of citric acid, where the difference in intensity of the peak among the three hydrogels is given by the degree of chemical crosslinking. Besides, the peak in 1578 cm^{-1} is also present in the crosslinked membranes. Hence, both physical interactions and chemical bonds are achieved.

In terms of the swollen hydrogels, the first relevant change observed is evidenced in the -OH and -C-H region, with an increase of the broadband due to water insertion, pointing to a higher amount and stronger hydrogen bonds inside the polymeric matrix [24]. The peak characteristic of carbonyl is shifted to the left (1640 cm^{-1}) probably because of an amorphous state [50] due to the presence of hydroxyl groups. The fingerprint region indicates the skeletal signals of glycosidic bonds, where only C-O-C pyranose ring vibration at 1023 cm^{-1} is shown, evidencing the change of shape and intensity of C-H and C-O-C peaks.

3.2. X-ray Diffraction (XRD)

Figure 2 shows the XRD patterns for the composite hydrogels of CS/CMC and CS/CMC sw. It is relevant to mention that the XRD patterns for pure CS and CMC are not depicted since their intensity is far bigger in a unit of magnitude, making the composite curves unobservable. The most relevant peak obtained at $2\Theta = 21^\circ$, having a broad shape, shows the high amorphousness of the peaks when compared with the pure polymers already reported in the literature [41,42]. Then, when analyzing the swollen membranes, the degree of crystallinity (X_c) decrease is caused by the addition of concentrated KOH. The complex creation could explain this among the polar groups of the polymer chains and the cations (K^+) of the KOH salt. Hence, the decrease in crystallinity could be explained by the destruction of hydrogen bonding in the matrix [44].

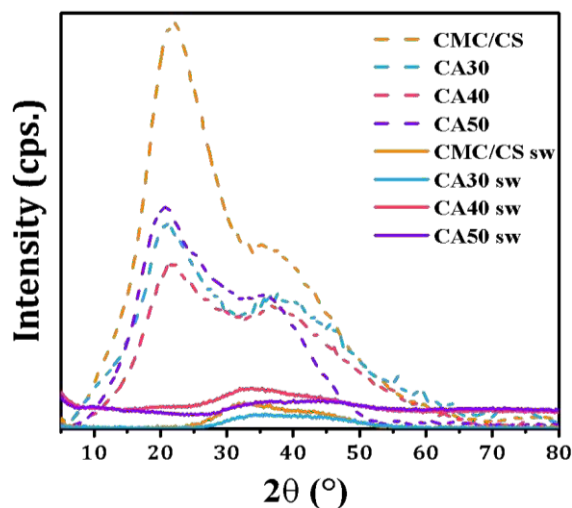


Figure 2. XRD patterns of CS/CMC and CS/CMC KOH hydrogels at different CA contents.

Table 2 resumes the obtained values for X_c after processing the diffractograms in Match! software. It is observed that the addition of citric acid crosslinker increases the amorphousness of the hydrogels, reaching 15.60% of crystalline percentage in the case of CA50. Moreover, with the absorption of KOH, it is observed that X_c decreases. The smallest degree of crystallinity is the CA40 sw hydrogel, reaching 4.63%, while the CA30 sw and CA50 sw membranes achieve 5.16% and 4.69%, respectively. These results are of relevance since the decrease in crystallinity is reported to provoke an improvement in ionic conduction [45,46].

Table II. The X_c degree calculated from the XRD pattern

Membranes	Degree of Crystallinity X_c (%)
CMC/CS	17,92
CA30	15,50
CA40	14,39
CA50	15,60
CMC/CS sw	10,66
CA30 sw	5,16
CA40 sw	4,63
CA50 sw	4,69

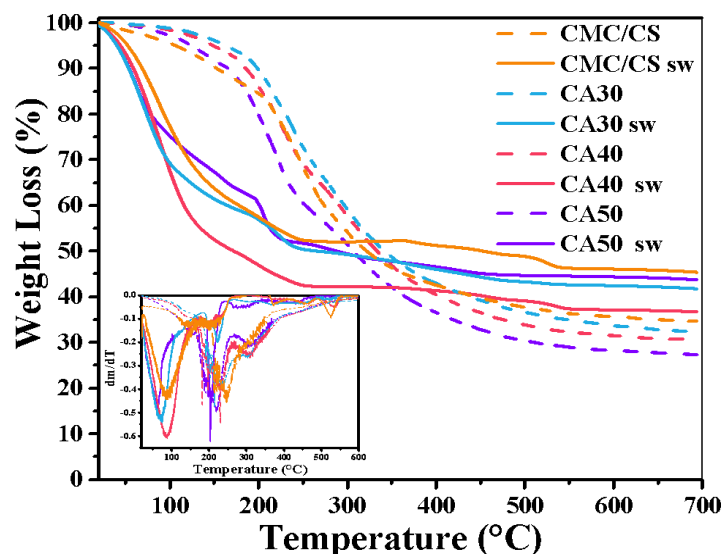
2536

3.3. Thermal Analysis

Figure 3 compares the TGA data obtained for the CMC/CS and CMC/CS KOH hydrogels at different CA contents. The CMC/CS membrane shows three degradation steps. The first loss of 10% of weight corresponds to the water region representing the internal water loss present in the matrix. The second and third losses are associated with the degradation of the polymeric chain backbone, with the second loss pointing out the formation of char [47,48]. Comparing these losses with those corresponding to pure CMC and CS membranes from report [42] shows an increase in the stability of the CMC/CS membrane in contrast to the pure polymers. Besides, from ~450 °C a stable behavior is observed, with a remaining residue of ~34.86% wt. for CMC/CS membrane to 27.89% for CA50%, pointing to an increase in carbon yield when increasing the content of citric

acid in the membrane. Carbon yield is influenced by factors, such as functional groups and chemical bonds in a sample [49].

In terms of the soaked membranes in KOH solution, the first range starts at 55 °C to 140 °C with a weight loss of 26.87%, 34.83%, 39.90%, and 26.83%, for CMC/CS, CA30, CA40 and CA50, related to water from hydrophilic groups in the polymer chains [50] that was absorbed in KOH solution. Then, the second range starts at 140°C to 243–248 °C with a weight loss of 20.46%, 14.59%, 16.94%, and 21.33%, respectively, attributed to the degradation of the saccharide structure of the molecule, pointing to the dehydration of saccharide rings [51]. The last region ranged from 520–540 °C, more visible in the DTGA curves, showing the modification of the chemical structure produced by the oxygen-containing potassium hydroxide. The intensity of this peak is related to the KOH swelling behavior of the membranes. The higher residue percentage in the soaked membranes in contrast to the dried membranes could suggest the presence of potassium salts formed when KOH is decomposed [52].



2537

Figure 3. TGA curves of CMC/CS and CMC/CS KOH membranes. Inset: DTGA curves of the electrolytes.

3.4. Impedance Spectroscopy – Swelling Behavior

Figure 4 depicts the temperature-dependent σ of different CMC/CS sw samples. It shows the plot of $\ln(\sigma)$ versus $1000/T$ from which the activation energy (E_a) is calculated using Arrhenius' fit equation (3). The plots follow a linear fitting, confirming the Arrhenius behavior in the temperature range in which the study was done, suggesting that the conductivity is thermally assisted [53]. The E_a values are presented on the inset of Figure 4, with the highest value of 0.20 eV for the CMC/CS membrane, and smaller values that go from 0.14 eV to 0.16 eV, increasing the energy necessary to provide the ionic movement directly with the rise in CA content.

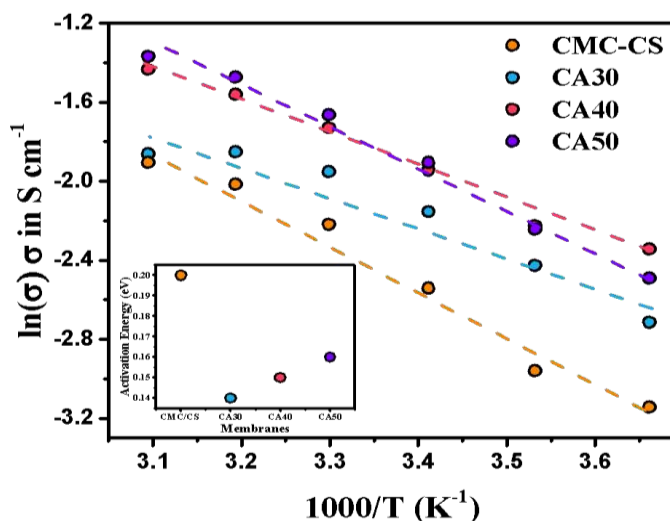


Figure 4. Ionic conductivity of CMC/CS-based electrolytes at different temperatures. Inset: Activation Energy (E_a) for CMC/CS-based electrolytes.

The SW of the CS/CMC hydrogel electrolytes was determined according to the KOH absorption percentage using equation 1 and is presented with ionic conductivity in Figure 5. For all the membranes, their enormous capacity of swelling is observed, capable of holding more than their dried weight to three times it. Besides, Figure 4 shows the increase in ionic conductivity is inversely proportional to the swelled KOH, reaching a maximum of 150 mS/cm for the CA50 sw hydrogel. The results follow the trend of the decrease in crystallinity provoked by the KOH solution, already discussed in the XRD results. This effect is enhanced when the temperature

increases, generating a more structural relaxation of the polymer chains and expanding the free volume, causing increased conductivity, as evidenced in Figure 4. Hence, this agrees with the reports that state decrease in crystallinity goes hand in hand with the increase in ionic conductivity [54,55].

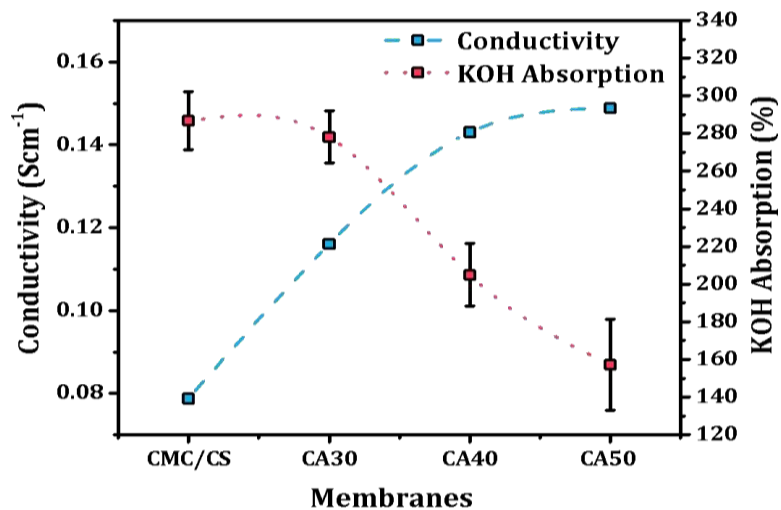


Figure 5. Comparison between the ionic conductive values and KOH absorption percentage (SR) of CMC/CS hydrogels. 2539

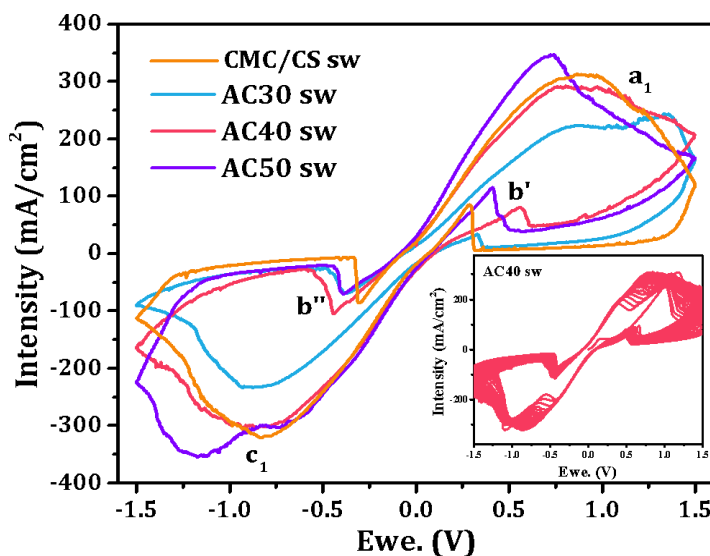
Table III. KOH Absorption (%), activation energy (Ea), and conductivity (σ) values of CMC/CS KOH electrolytes. σ values were obtained at T = 30 °C

Membranes	KOH Absorption (%)	Ea (eV)	σ (S/cm)
CMC/CS	286.68	0.20	0.079
CA30	278.07	0.14	0.12
CA40	204.83	0.15	0.14
CA50	157.14	0.16	0.15

3.5. Cyclic Voltammetry (CV)

A cyclic voltammetric study was conducted to study Zn²⁺ conduction inside the CS/CMC hydrogels, as presented in Figure 6. When performing the technique, the electrochemical stability window is observed to be in the range of -1,5 V to 1.5 V. All the membranes appear to undergo oxidation/reduction reactions through the redox peaks in the CV plot. It is observed that the

intensity goes to a maximum of 320 mA/cm² for the CMC/CS sw film to 350 mA/cm² for the CA50 sw film. Nevertheless, all the membranes present a good electrochemical behavior, keeping the stability of the peaks when performing 30 consecutive cycles, showing the reversibility of the system. Since the intensity values results depend on the number of electrons transferred between the redox species and the electrode, which depends on the ions' movement, the current increase may be related to the improvement of the fast-ionic motion across the electrolyte matrix [24,56]. In terms of the peaks' shape, they evidence a quasi-reversible behavior for the redox processes; the anodic peak is attributed to zinc oxidation to Zn²⁺ cations, while the cathodic peak corresponds to the reduction process of Zn²⁺ to Zn⁰ [24]. The ionic conductive behavior of the CS/CMC hydrogels has been reported to be due to the heteroatoms from CS and CMC donating electron pairs from s orbitals to Lewis acids forming a complex-transport system [57]. Therefore, it confirms the applicability of the membranes in electrochemical devices.



2540

Figure 6. Cyclic voltammograms of the CS/CMC swollen membranes. Inset: 30 consecutive cycles of the CA40 sw hydrogel.

4. CONCLUSIONS

The present work aimed to prove the CS/CMC hydrogels' applicability to electrochemical systems. The relevant results show to be caused by the mixing of both biopolymers, besides the

use of crosslinking strategies. All the membranes present excellent swelling ratios, with magnitudes of 150–300% of KOH 12 M retained. This ionic solution provides the matrix with the necessary OH⁻ molecules to provoke the ionic conduction.

On the other hand, the structural characterization carried out by ATR-FTIR and XRD techniques revealed the decrease in the crystallinity inside the polymer blend with the proposed synthesis. Moreover, the amorphousness of the membrane increased when it was soaked in KOH solution. In the case of TGA studies, the thermal stability of the synthesized membranes with respect to the pure polymer matrixes is evidenced.

In the electrochemical characterization, the conductivity and voltammetric intensity values increased with the amount of citric acid incorporated into the hydrogel. In addition, a quasi-reversible voltammetric behavior was observed for all CS/CMC matrixes, whose intensity peaks increase with the amount of CA in the polymer and reach intensity values approximately three times higher than those found for CS-KOH gels, thus confirming the high ionic transfer through the gel polymer to favor the Zn/Zn²⁺ redox processes.

Finally, the membranes have shown excellent electrochemical results, with favorable structural and conformational changes, due to the extended amorphous regions and the free volume inside the polymeric matrix. Hence, these hydrogels are an excellent candidate to be employed in all-solid energy storage devices.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

We would like to acknowledge all support for this work provided by Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C. "CIMAV" grant number PI-22-05 "Nanoengineering of materials to increase durability in Zinc-air battery prototypes".

6. REFERENCES

- [1] P.W. Jaschin, Y. Gao, Y. Li, S.H. Bo, A materials perspective on magnesium-ion-based solid-state electrolytes, *J. Mater. Chem. A*. 8 (2020) 2875–2897.
<https://doi.org/10.1039/c9ta11729f>.

- [2] L. Qiu, W. Xiang, W. Tian, C.L. Xu, Y.C. Li, Z.G. Wu, T.R. Chen, K. Jia, D. Wang, F.R. He, X.D. Guo, Polyanion and cation co-doping stabilized Ni-rich Ni–Co–Al material as cathode with enhanced electrochemical performance for Li-ion battery, *Nano Energy*. 63 (2019) 103818. <https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2019.06.014>.
- [3] Y. Di Xu, W. Xiang, Z.G. Wu, C.L. Xu, Y.C. Li, X.D. Guo, G.P. Lv, X. Peng, B.H. Zhong, Improving cycling performance and rate capability of Ni-rich LiNi_{0.8}Co_{0.1}Mn_{0.1}O₂ cathode materials by Li₄Ti₅O₁₂ coating, *Electrochim. Acta*. 268 (2018) 358–365. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.02.049>.
- [4] V. Etacheri, R. Marom, R. Elazari, G. Salitra, D. Aurbach, Challenges in the development of advanced Li-ion batteries: A review, *Energy Environ. Sci.* 4 (2011) 3243–3262. <https://doi.org/10.1039/c1ee01598b>.
- [5] Y. Wang, J. Yi, Y. Xia, Recent progress in aqueous lithium-ion batteries, *Adv. Energy Mater.* 2 (2012) 830–840. <https://doi.org/10.1002/aenm.201200065>.
- [6] H. Kim, J. Hong, K.Y. Park, H. Kim, S.W. Kim, K. Kang, Aqueous rechargeable Li and Na ion batteries, *Chem. Rev.* 114 (2014) 11788–11827. <https://doi.org/10.1021/cr500232y>
- [7] K. Wu, J. Huang, J. Yi, X. Liu, Y. Liu, Y. Wang, J. Zhang, Y. Xia, Recent Advances in Polymer Electrolytes for Zinc Ion Batteries: Mechanisms, Properties, and Perspectives, *Adv. Energy Mater.* 10 (2020) 1903977. <https://doi.org/10.1002/aenm.201903977>.
- [8] W. He, S. Zuo, X. Xu, L. Zeng, L. Liu, W. Zhao, J. Liu, Challenges and strategies of zinc anode for aqueous zinc-ion batteries, *Mater. Chem. Front.* 5 (2021) 2201–2217. <https://doi.org/10.1039/d0qm00693a>.
- [9] T. Ye, L. Li, Y. Zhang, Recent Progress in Solid Electrolytes for Energy Storage Devices, *Adv. Funct. Mater.* 30 (2020) 1–20. <https://doi.org/10.1002/adfm.202000077>.
- [10] C. Zhao, L. Liu, X. Qi, Y. Lu, F. Wu, J. Zhao, Y. Yu, Y.S. Hu, L. Chen, Solid-State Sodium Batteries, *Adv. Energy Mater.* 8 (2018) 1703012. <https://doi.org/10.1002/aenm.201703012>.
- [11] K.N. Wood, E. Kazyak, A.F. Chadwick, K.-H. Chen, J.-G. Zhang, K. Thornton, N.P. Dasgupta, Dendrites and Pits: Untangling the Complex Behavior of Li Metal Anodes through Operando Video Microscopy, *ECS Meet. Abstr.* MA2017-01 (2017) 518.

- <https://doi.org/10.1149/ma2017-01/5/518>.
- [12] F. Wu, Y.X. Yuan, X.B. Cheng, Y. Bai, Y. Li, C. Wu, Q. Zhang, Perspectives for restraining harsh lithium dendrite growth: Towards robust lithium metal anodes, *Energy Storage Mater.* 15 (2018) 148–170. <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2018.03.024>.
- [13] H. Zhang, C. Li, M. Piszcz, E. Coya, T. Rojo, L.M. Rodriguez-Martinez, M. Armand, Z. Zhou, Single lithium-ion conducting solid polymer electrolytes: Advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 797–815. <https://doi.org/10.1039/c6cs00491a>.
- [14] D.T. Hallinan, I. Villaluenga, N.P. Balsara, Polymer and composite electrolytes, *MRS Bull.* 43 (2018) 775–781. <https://doi.org/10.1557/mrs.2018.212>.
- [15] J. Mindemark, M.J. Lacey, T. Bowden, D. Brandell, Beyond PEO—Alternative host materials for Li⁺-conducting solid polymer electrolytes, *Prog. Polym. Sci.* 81 (2018) 114–143. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2017.12.004>.
- [16] M.F. Bósquez-Cáceres, S. Hidalgo-Bonilla, V.M. Córdova, R.M. Michell, J.P. Tafur, Nanocomposite Polymer Electrolytes for Zinc and Magnesium Batteries: From Synthetic to Biopolymers, *Polymers (Basel)*. 13 (2021) 4284. 2543
<https://doi.org/10.3390/POLYM13244284>.
- [17] H. Pan, Y. Shao, P. Yan, Y. Cheng, K.S. Han, Z. Nie, C. Wang, J. Yang, X. Li, P. Bhattacharya, K.T. Mueller, J. Liu, Reversible aqueous zinc/manganese oxide energy storage from conversion reactions, *Nat. Energy*. 1 (2016) 16039. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.39>.
- [18] D. Kundu, B.D. Adams, V. Duffort, S.H. Vajargah, L.F. Nazar, A high-capacity and long-life aqueous rechargeable zinc battery using a metal oxide intercalation cathode, *Nat. Energy*. 1 (2016) 16119. <https://doi.org/10.1038/nenergy.2016.119>.
- [19] F. Liu, Z. Chen, G. Fang, Z. Wang, Y. Cai, B. Tang, J. Zhou, S. Liang, V₂O₅ Nanospheres with Mixed Vanadium Valences as High Electrochemically Active Aqueous Zinc-Ion Battery Cathode, *Nano-Micro Lett.* 11 (2019) 1–11. <https://doi.org/10.1007/s40820-019-0256-2>.
- [20] R. Deivanayagam, B.J. Ingram, R. Shahbazian-Yassar, Progress in development of electrolytes for magnesium batteries, *Energy Storage Mater.* 21 (2019) 136–153.

- <https://doi.org/10.1016/j.ensm.2019.05.028>.
- [21] F. Wang, O. Borodin, T. Gao, X. Fan, W. Sun, F. Han, A. Faraone, J.A. Dura, K. Xu, C. Wang, Highly reversible zinc metal anode for aqueous batteries, *Nat. Mater.* 17 (2018) 543–549. <https://doi.org/10.1038/s41563-018-0063-z>.
- [22] N. Boaretto, L. Meabe, M. Martinez-Ibañez, M. Armand, H. Zhang, Review—Polymer Electrolytes for Rechargeable Batteries: From Nanocomposite to Nanohybrid, *J. Electrochem. Soc.* 167 (2020) 070524. <https://doi.org/10.1149/1945-7111/ab7221>.
- [23] G. Fang, C. Zhu, M. Chen, J. Zhou, B. Tang, X. Cao, X. Zheng, A. Pan, S. Liang, Suppressing Manganese Dissolution in Potassium Manganate with Rich Oxygen Defects Engaged High-Energy-Density and Durable Aqueous Zinc-Ion Battery, *Adv. Funct. Mater.* 29 (2019). <https://doi.org/10.1002/adfm.201808375>.
- [24] A.A.I. Velez, E. Reyes, A. Diaz-Barrios, F. Santos, A.J. Fernández Romero, J.P. Tafur, Properties of the PVA-VAVTD KOH Blend as a Gel Polymer Electrolyte for Zinc Batteries, *Gels* 2021. 7 (2021) 256. <https://doi.org/10.3390/GELS7040256>.
- [25] S. Peter, N. Lyczko, D. Gopakumar, H.J. Maria, A. Nzihou, S. Thomas, Chitin and Chitosan Based Composites for Energy and Environmental Applications: A Review, *Waste Biomass Valorization* 2020 129. 12 (2020) 4777–4804. <https://doi.org/10.1007/S12649-020-01244-6>. 2544
- [26] S.A. Muhmed, N.A.M. Nor, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, F. Aziz, N. Yusof, Emerging chitosan and cellulose green materials for ion exchange membrane fuel cell: a review, *Energy, Ecol. Environ.* 2019 52. 5 (2019) 85–107. <https://doi.org/10.1007/S40974-019-00127-4>.
- [27] N.S. Mohamed, R.H.Y. Subban, A.K. Arof, Polymer batteries fabricated from lithium complexed acetylated chitosan, *J. Power Sources.* 56 (1995) 153–156. [https://doi.org/10.1016/0378-7753\(95\)80027-E](https://doi.org/10.1016/0378-7753(95)80027-E).
- [28] C. Rosca, M.I. Popa, G. Lisa, G.C. Chitanu, Interaction of chitosan with natural or synthetic anionic polyelectrolytes. 1. The chitosan-carboxymethylcellulose complex, *Carbohydr. Polym.* 62 (2005) 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.07.004>.
- [29] J. Shang, Z. Shao, X. Chen, Electrical Behavior of a Natural Polyelectrolyte Hydrogel:

- Chitosan/Carboxymethylcellulose Hydrogel, *Biomacromolecules*. 9 (2008) 1208–1213.
<https://doi.org/10.1021/bm701204j>.
- [30] S. Bratskaya, Y. Privar, D. Nesterov, E. Modin, M. Kodess, A. Slobodyuk, D. Marinin, A. Pestov, Chitosan Gels and Cryogels Cross-Linked with Diglycidyl Ethers of Ethylene Glycol and Polyethylene Glycol in Acidic Media, *Biomacromolecules*. 20 (2019) 1635–1643. <https://doi.org/10.1021/ACS.BIOMAC.8B01817>.
- [31] H. Mittal, S.S. Ray, B.S. Kaith, J.K. Bhatia, Sukriti, J. Sharma, S.M. Alhassan, Recent progress in the structural modification of chitosan for applications in diversified biomedical fields, *Eur. Polym. J.* 109 (2018) 402–434.
<https://doi.org/10.1016/J.EURPOLYMJ.2018.10.013>.
- [32] V.K. Thakur, M.K. Thakur, Recent Advances in Graft Copolymerization and Applications of Chitosan: A Review, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 2 (2014) 2637–2652.
<https://doi.org/10.1021/SC500634P>.
- [33] L.A. Calderón Salas, L. De Lima Eljuri, M. Caetano Sousa, Synthesis and Characterization of Chemically Crosslinked Carboxymethyl Cellulose/Chitosan Composite Hydrogels, 2545
Universidad de Investigación de Tecnología Experimental Yachay, 2021. _____
- [34] H. Putz, K. Brandenburg, Match! - Phase Analysis using Powder Diffraction, (n.d.).
<https://www.crystalimpact.de/match> (accessed August 16, 2022).
- [35] X. He, H. Xu, H. Li, X. He, H. Xu, H. Li, Cr(VI) Removal from Aqueous Solution by Chitosan/Carboxymethyl Cellulose/Silica Hybrid Membrane, *World J. Eng. Technol.* 3 (2015) 234–240. <https://doi.org/10.4236/WJET.2015.33C034>.
- [36] D.R. Biswal, R.P. Singh, Characterisation of carboxymethyl cellulose and polyacrylamide graft copolymer, *Carbohydr. Polym.* 57 (2004) 379–387.
<https://doi.org/10.1016/J.CARBPOL.2004.04.020>.
- [37] A.S. Samsudin, E.C.H. Kuan, M.I.N. Isa, Investigation of the Potential of Proton-Conducting Biopolymer Electrolytes Based Methyl Cellulose-Glycolic Acid, <Http://Dx.Doi.Org/10.1080/1023666X.2011.600810>. 16 (2011) 477–485.
<https://doi.org/10.1080/1023666X.2011.600810>.
- [38] D.L. Pavia, G.M. Lampman, G.S. Kriz, J.R. Vyvyan, *Introduction to Spectroscopy*, 5th

- ed., 2013. https://drive.google.com/file/d/1B9dvUY8WfVgDj4_iju-ugkagqvWB6NN/view (accessed June 30, 2022).
- [39] M.F.Z. Kadir, Z. Aspanut, S.R. Majid, A.K. Arof, FTIR studies of plasticized poly(vinyl alcohol)-chitosan blend doped with NH₄NO₃ polymer electrolyte membrane, *Spectrochim. Acta - Part A Mol. Biomol. Spectrosc.* 78 (2011) 1068–1074. <https://doi.org/10.1016/j.saa.2010.12.051>.
- [40] I. Corazzari, R. Nisticò, F. Turci, M.G. Faga, F. Franzoso, S. Tabasso, G. Magnacca, Advanced physico-chemical characterization of chitosan by means of TGA coupled on-line with FTIR and GCMS: Thermal degradation and water adsorption capacity, *Polym. Degrad. Stab.* 112 (2015) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2014.12.006>.
- [41] M.S.A. Rani, N.S. Mohamed, M.I.N. Isa, Characterization of proton conducting carboxymethyl cellulose/chitosan dual-blend based biopolymer electrolytes, *Mater. Sci. Forum.* 846 (2016) 539–544. <https://doi.org/10.4028/WWW.SCIENTIFIC.NET/MSF.846.539>.
- [42] K.A. Uyanga, W.A. Daoud, Green and sustainable carboxymethyl cellulose-chitosan composite hydrogels: Effect of crosslinker on microstructure, *Cellulose.* 28 (2021) 5493–5512. <https://doi.org/10.1007/S10570-021-03870-2> 2546
- [43] K. V. Harish Prashanth, F.S. Kittur, R.N. Tharanathan, Solid state structure of chitosan prepared under different N-deacetylating conditions, *Carbohydr. Polym.* 50 (2002) 27–33. [https://doi.org/10.1016/S0144-8617\(01\)00371-X](https://doi.org/10.1016/S0144-8617(01)00371-X).
- [44] S.B. Aziz, Z.H.Z. Abidin, Ion-transport study in nanocomposite solid polymer electrolytes based on chitosan: Electrical and dielectric analysis, *J. Appl. Polym. Sci.* 132 (2015) 41774. <https://doi.org/10.1002/app.41774>.
- [45] M.A. M Saeed, O. Gh Abdullah, membranes Effect of High Ammonium Salt Concentration and Temperature on the Structure, Morphology, and Ionic Conductivity of Proton-Conductor Solid Polymer Electrolytes Based PVA, (n.d.). <https://doi.org/10.3390/membranes10100262>.
- [46] O.G.H. Abdullah, R.R. Hanna, Y.A.K. Salman, Structural and electrical conductivity of CH:MC bio-poly-blend films: optimize the perfect composition of the blend system, *Bull.*

- Mater. Sci. 2019 422. 42 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1007/S12034-019-1742-3>.
- [47] K. Suppiah, T.P. Leng, S. Husseinsyah, R. Rahman, Y.C. Keat, C.W. Heng, Thermal properties of carboxymethyl cellulose (CMC) filled halloysite nanotube (HNT) bio-nanocomposite films, Mater. Today Proc. 16 (2019) 1611–1616. <https://doi.org/10.1016/J.MATPR.2019.06.025>.
- [48] V.K. Rana, A.K. Pandey, R.P. Singh, B. Kumar, S. Mishra, C.S. Ha, Enhancement of thermal stability and phase relaxation behavior of chitosan dissolved in aqueous l-lactic acid: Using ‘silver nanoparticles’ as nano filler, Macromol. Res. 2010 188. 18 (2010) 713–720. <https://doi.org/10.1007/S13233-010-0801-9>.
- [49] K. Werner, L. Pommer, M. Broström, Thermal decomposition of hemicelluloses, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 110 (2014) 130–137. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2014.08.013>.
- [50] I. Farinha, F. Freitas, Chemically modified chitin, chitosan, and chitinous polymers as biomaterials, Handb. Chitin Chitosan. (2020) 43–69. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817966-6.00002-9>.
- [51] A.T. Paulino, J.I. Simionato, J.C. Garcia, J. Nozaki, Characterization of chitosan and chitin, produced from silkworm crysalides, Carbohydr. Polym. 64 (2006) 98–103. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2005.10.032>.
- [52] C.A. Strydom, A.C. Collins, J.R. Bunt, The influence of various potassium compound additions on the plasticity of a high-swelling South African coal under pyrolyzing conditions, J. Anal. Appl. Pyrolysis. 112 (2015) 221–229. <https://doi.org/10.1016/J.JAAP.2015.01.023>.
- [53] F.F. Hatta, M.Z.A. Yahya, A.M.M. Ali, R.H.Y. Subban, M.K. Harun, A.A. Mohamad, Electrical conductivity studies on PVA/PVP-KOH alkaline solid polymer blend electrolyte, Ionics 2005 115. 11 (2005) 418–422. <https://doi.org/10.1007/BF02430259>.
- [54] C. Maheshwaran, K. Mishra, D.K. Kanchan, D. Kumar, Mg²⁺ conducting polymer gel electrolytes: physical and electrochemical investigations, Ionics (Kiel). 26 (2020) 2969–2980. <https://doi.org/10.1007/s11581-020-03459-y>.
- [55] G.P. Pandey, R.C. Agrawal, S.A. Hashmi, Magnesium ion-conducting gel polymer electrolytes dispersed with fumed silica for rechargeable magnesium battery application, J.

Solid State Electrochem. 15 (2011) 2253–2264. <https://doi.org/10.1007/s10008-010-1240-4>.

- [56] J.P. Tafur, A.J.F. Romero, Interaction between Zn²⁺ cations and n-methyl-2-pyrrolidone in ionic liquid-based Gel Polymer Electrolytes for Zn batteries, *Electrochim. Acta.* 176 (2015) 1447–1453. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2015.07.132>.
- [57] F. Santos, J.P. Tafur, J. Abad, A.J. Fernández Romero, Structural modifications and ionic transport of PVA-KOH hydrogels applied in Zn/Air batteries, *J. Electroanal. Chem.* 850 (2019) 113380. <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2019.113380>.

MEJORAMIENTO DE CAPACITANCIA EN CARBONES OBTENIDOS EN ATMÓSFERA DE AIRE POR MEDIO DE ACTIVACIÓN A BASE DE ÁCIDO CÍTRICO

G.G. Suárez-Velázquez^{1*}, M.G. Burgos-Quíroz¹, J.A. Galaviz-Pérez², W.J. Pech-
Rodríguez¹

¹Universidad Politécnica de Victoria.

²Universidad Juárez Autónoma de Tabasco.

E-mail: gsuarezv@upv.edu.mx

RESUMEN

En este trabajo se incrementa la capacitancia de carbones obtenidos en atmósfera de aire por medio de ácido cítrico para aplicación en supercapacitores. Para comprobar los valores de capacitancia específica se realizaron pruebas de voltametría cíclica en un electrolito de 1M de H₂SO₄. Los resultados obtenidos indican que hay un incremento de 152 F/g respecto los carbones obtenidos en atmosfera de aire que no fueron sometidos a tratamiento de acido citrico. El incremento de la capacitancia por medio del ácido cítrico proporciona un método práctico, sencillo y rápido. En el cual simplemente se agrega ácido cítrico en una proporción 1:4 sin necesidad de enjuague ni de someterlo de nuevo a temperaturas elevadas.

Palabras Clave: activación, ácido cítrico, capacitancia, cáscara de naranja, voltametría cíclica

1. INTRODUCCIÓN

La funcionalización de materiales carbonosos por medio de ácido cítrico (AC) ha sido utilizado ampliamente debido a la facilidad de su proceso. En aplicaciones de adsorción ha sido utilizado para modificar la superficie de carbón activado granular [1]. En el campo de supercapacitores el AC también ha sido utilizado para mejorar propiedades capacitivas. Como es el caso de nanofibras de NiO por medio de AC para supercapacitores hechos por la técnica de electrospinning [2]. Mientras que en el caso de los materiales carbonosos aplicados a supercapacitores también el AC ha sido utilizado en materiales de carbono jerárquico. Los cuales han sido fabricados por carbonización de 1 solo paso y activados por medio de polisacáridos carboximetilcelulosa, celulosa bacteriana y AC [3]. Sin embargo, no se han encontrado trabajos de activación solamente a partir de AC sobre carbones sintetizados en atmósfera de aire. De esta manera, en este trabajo se propone la activación de material carbonoso sintetizados en atmósfera de aire por medio de ácido cítrico, para aplicaciones supercapacitivas, lo que resulta sencillo, rápido y efectivo.

2550

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Metodología

Los carbones utilizados para este trabajo fueron obtenidos de cáscara de naranja de Cd. Victoria, Tamaulipas, México. El proceso de carbonización se llevó a cabo en una atmósfera de aire a 1000°C durante 60 minutos en una mufla, siguiendo el procedimiento descrito en [4]. Para efectos de comparación, una muestra de carbón no fue sometida a activación y fue llamada OPC. Mientras que otros carbones fueron sometidos a activación para incrementar la capacitancia por medio de un postratamiento durante 3 horas en AC. Posteriormente, el producto fue secado a 120°C, a estos carbones se les llamó carbones activados en ácido cítrico OPC-AC.

2.2. Caracterización de carbones

Los grupos funcionales fueron identificados por medio de la técnica de FTIR. Mientras que la parte electroquímica fue evaluada por voltametría cíclica.

2.2.1 Evaluación Electroquímica

Los experimentos electroquímicos fueron llevados a cabo en una celda de 100ml con una concentración de 1 M de H_2SO_4 . Los electrodos usados fueron contraelectrodo de grafito, Ag/AgCl como electrodo de referencia y electrodo de carbón vitreo como electrodo de trabajo. Sobre el electrodo de trabajo se depositaron 5 microlitros de tinta preparada con etanol, carbón activado con AC y nafion^{MR}. Las voltametrías cíclicas fueron llevadas a cabo a una velocidad de 10 mV/s en un potenciostato marca Gill ACM.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas de FTIR de la muestra original OPC y OPC-AC son mostradas en la Figura 1. Donde se observan en ambas muestras dos pequeñas bandas localizadas en 2367 cm^{-1} y 2925 cm^{-1} correspondientes al CO_2 [5] de la elaboración de los carbones y CH [6] respectivamente. También se observa que la banda localizada en 3424 cm^{-1} perteneciente al grupo O-H [6] incrementó en la muestra OPC-AC respecto a la muestra original. Además, se observan las bandas pertenecientes a C-H y CaCO_2 ubicados en 1441 cm^{-1} y 869 cm^{-1} respectivamente [7] no prevalecieron en la OPC-AC.

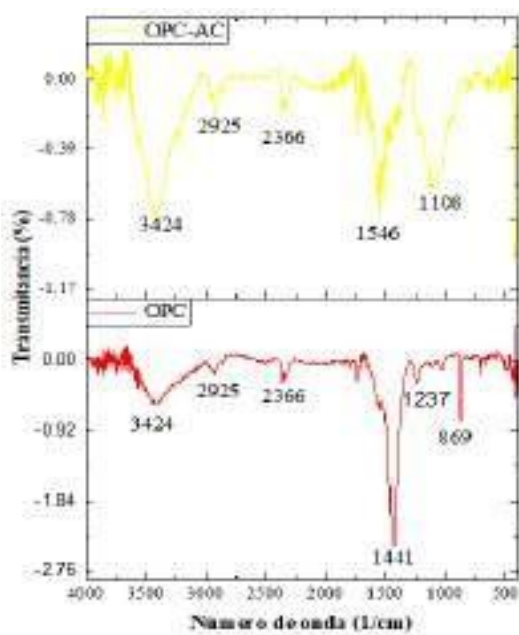
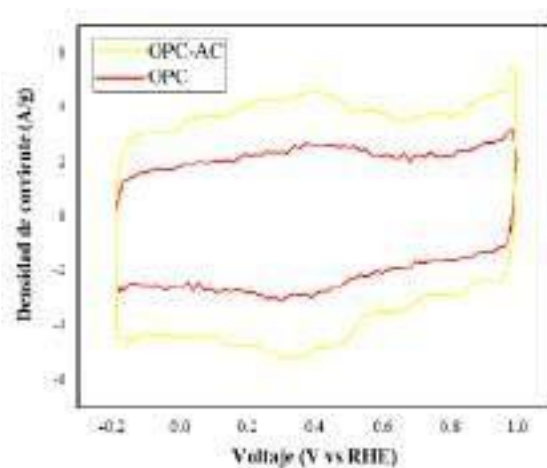


Figura 1. FTIR de las muestras OPC y OPC-AC.

Las curvas de la voltimetría cíclica mostradas en la Figura 2 arrojaron una forma semirrectangular característica de los materiales capacitivos tanto en la muestra OPC como en la muestra OPC-AC. A simple vista se puede apreciar que la curva en color amarillo perteneciente a OPC-AC es mas amplia que la roja perteneciente a la muestra OPC. Lo que indica una mayor capacitancia.



2552

Figura 2. Curvas de voltametría cíclica en las muestras OPC y OPC-AC.

Para el cálculo de la capacitancia específica, se utilizó la siguiente ecuación [5].

$$C = \frac{\int_{V_2}^{V_1} I dV}{v * (V_0 - V_1)} \quad (1)$$

Donde C es la capacitancia específica (F/g), I , es la densidad de corriente (A/g), v es la velocidad de escaneo (V/s), V_0 y V_1 son los límites de potencial del rango seleccionado.

Al calcular la capacitancia mediante ec. 1 se obtuvieron los valores de 251 F/g en la muestra OPC, contra la activada OPC-AC de 403 F/g. Lo que muestra un incremento de capacitancia de 152 F/g. Estos valores resultan por encima de los encontrados en la literatura a base de KOH [6] H₂SO₄ [7].

4. CONCLUSIONES

La activación con AC de los carbones sintetizados en atmósfera de aire permitió incrementar la capacitancia a valores por encima de los 403 F/g. Donde el uso de activación incrementó la capacitancia en un 62 % respecto a la muestra sin activador. Estos valores de capacitancia obtenidos resultan comparativos con los carbones a base de activados por KOH y H₂SO₄ encontrados en la literatura.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Universidad Juárez Autónoma de Tabasco y Universidad Politécnica de Victoria por el apoyo al proporcionar el equipo necesario para el desarrollo de carbones activados por medio de ácido cítrico.

6. REFERENCIAS

- 2553
- [1] Chen J. Paul, Wu Shunnian, and Chong Kai-Hau, "Surface modification of a granular activated carbon by citric acid for enhancement of copper adsorption," *Carbon*, pp. 1979–1986, 2003. Accessed: Jun. 27, 2022. [Online]. Available: _____
- [2] B. Ren, M. Fan, Q. Liu, J. Wang, D. Song, and X. Bai, "Hollow NiO nanofibers modified by citric acid and the performances as supercapacitor electrode," *Electrochim. Acta*, vol. 92, pp. 197–204, Mar. 2013, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2013.01.009.
- [3] J. Tan, H. Chen, Y. Gao, and H. Li, "Nitrogen-doped porous carbon derived from citric acid and urea with outstanding supercapacitance performance," *Electrochim. Acta*, vol. 178, pp. 144–152, Oct. 2015, doi: 10.1016/J.ELECTACTA.2015.08.008.
- [4] G. G. Suárez-Velázquez *et al.*, "Orange peel as substrate to synthesize conductive carbon nanostructures by a green thermal process," *Rev. Int. Contam. Ambie.*, vol. 38, pp. 34–47, 2022, [Online]. Available: <https://doi.org/10.20937/RICA.54242>
- [5] W. Shen, Z. Li, and Y. Liu, "Surface Chemical Functional Groups Modification of Porous Carbon," *Recent Patents Chem. Eng.*, vol. 1, no. 1, pp. 27–40, 2010
- [6] K. Prusty, S. Barik, and S. K. Swain, *A Corelation Between the Graphene Surface Area, Functional Groups, Defects, and Porosity on the Performance of the Nanocomposites*. Elsevier Inc., 2018. doi: 10.1016/B978-0-12-814548-7.00013-1.

- [7] P. Tingaut, R. Hauert, and T. Zimmermann, “Highly efficient and straightforward functionalization of cellulose films with thiol-ene click chemistry,” *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 40, pp. 16066–16076, 2011, doi: 10.1039/c1jm11620g.

ELECTRODOS BASADOS EN CARBÓN PARA ELECTRODIALISIS REVERSA PARTE I: MATERIALES PARA TRANSFERENCIA DE ELECTRONES EN UN MECANISMO REDOX DE ESFERA EXTERNA

J. N. Hernández Pérez^{1*}, R. G. González Huerta¹, J. L. Reyes Rodríguez¹

¹ESIQIE – IPN, Instituto Politécnico Nacional, MX 07739.

E-mail: nahum.hdz3200@gmail.com

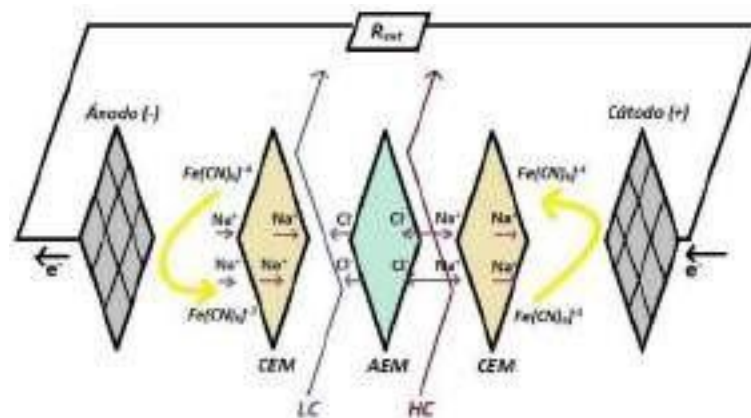
RESUMEN

La electrodiálisis reversa (RED) es una tecnología que permite extraer parte de la energía de gradiente salino para convertirla en electricidad. El uso de reacciones redox reversibles permite aprovechar el potencial eléctrico generado por membranas de intercambio iónico a partir ²⁵⁵⁵ del gradiente salino alimentado. La transferencia de cargas por parte del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ se lleva a cabo por un mecanismo de esfera externa por lo que no hay rompimiento de enlaces ni adsorción de la especie en la superficie del electrodo, por ello la superficie del electrodo debe ser inerte a procesos redox paralelos, electroquímicamente estable y altamente conductora. En muchos trabajos de RED se reporta el uso de electrodos tipo DSA debido a su alta fiabilidad, sin embargo, estos utilizan metales nobles como Pt, Ru o Ir recubiertos sobre un substrato de Ti. En este trabajo, se analizan algunos materiales conductores como superficies de intercambio de electrones para aplicaciones de RED, usando el par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, determinando que la mejor opción entre estos es el carbón negro Vulcan XC-72R, debido a su gran área superficial lo que genera una mayor densidad de corriente anódica y catódica, además de su bajo costo, en concordancia con lo reportado en la literatura, lo cual se atribuye principalmente a un incremento del área electroquímica disponible.

Palabras Clave: Electrodiálisis Reversa, Área electroquímica, Mecanismo de esfera externa.

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente existe una creciente crisis por la disponibilidad de recursos energéticos en todo el mundo. La obtención de energía a partir de fuentes renovables permite reducir la dependencia actual hacia los combustibles fósiles y aminorar el impacto ambiental [1–3]. La electrodiálisis reversa (RED) es una tecnología emergente que permite aprovechar parte de la energía de gradiente salino (SGE) para la producción de electricidad, mediante el uso de membranas de intercambio iónico (IEM) y reacciones redox reversibles en electrodos conductores e inertes al medio de reacción [4–6]. La Figura 1 muestra una representación esquemática de la RED.



2556

Figura 1. Diagrama esquemático de una unidad RED conectado a una carga eléctrica externa. La corriente iónica generada por la pila de membranas es convertida en electricidad a través de un sistema de electrodos basado en pares redox homogéneos en solución con electrodos dimensionalmente estables.

Aunque el corazón de la tecnología es la pila de membranas de intercambio iónico, ya que gracias a esta es posible generar un potencial eléctrico en función del gradiente salino, este solo transformarse en electricidad mediante una reacción redox, la cual recae en el sistema de electrodos (SE). La función del sistema de electrodos (SE) es convertir la energía generada por el transporte de iones en electricidad, a través de una reacción redox en la superficie de los electrodos [4–10]. Existen diferentes sistemas de electrodos para aplicaciones RED, y con base en las reacciones redox específicas llevadas a cabo en el ánodo y cátodo, pueden clasificarse en dos categorías: con reacciones opuestas y sin reacciones opuestas, como se muestra en la Figura 2[4, 9, 10].

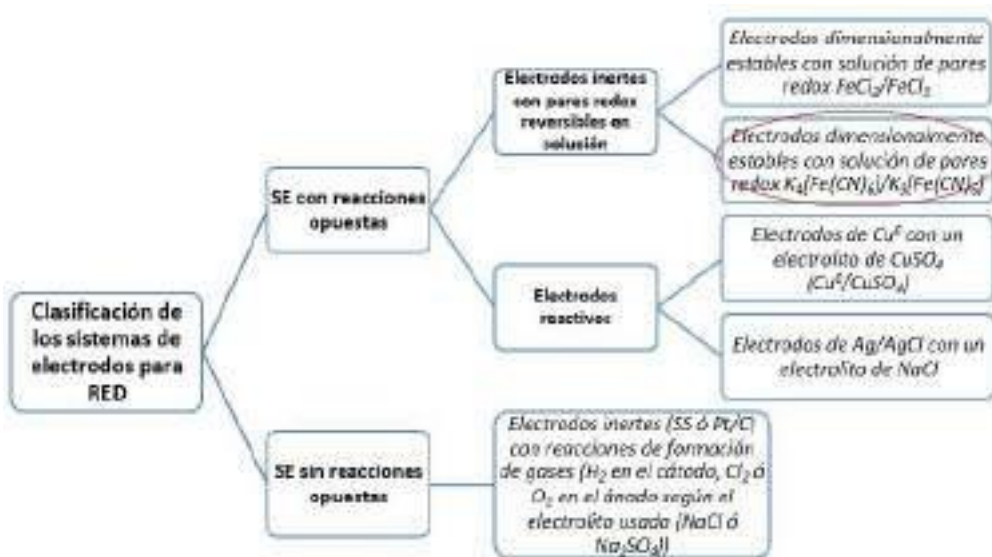
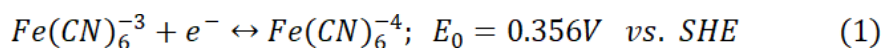


Figura 2. Clasificación de los sistemas de electrodos para procesos RED con base al tipo de reacción redox que se lleva a cabo.

En los sistemas con reacciones opuestas no hay una reacción química neta en el par redox reversible, por lo que el voltaje termodinámico es nulo [9]. Un sistema RED con estas características puede generar energía eléctrica a partir de solamente algunas pocas celdas debido a que teóricamente la energía generada no es consumida por el proceso redox, otra ventaja es la ausencia de formación de gases [5, 7].

En los sistemas con pares redox homogéneos y electrodos dimensionalmente estables, el proceso de transferencia de carga se lleva a cabo por el par reversible redox que se encuentra en solución junto a un electrolito soporte ($NaCl$ o Na_2SO_4), el cual es recirculado continuamente manteniendo la electroneutralidad del sistema. Diversos autores han hecho publicaciones sobre sistemas RED que utilizan el par redox reversible $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ para la generación de energía a partir de gradiente salino [5–7, 9].

La diferencia de potencial necesaria para la reducción de $[Fe(CN)_6]^{-3}$ a $[Fe(CN)_6]^{-4}$ en el cátodo es contrabalanceada por la oxidación de la especie $[Fe(CN)_6]^{-4}$ a $[Fe(CN)_6]^{-3}$, requiriendo un potencial de 0.356 V, como se describe en la Ecuación (1) [5]. De esta forma el complejo $[Fe(CN)_6]^{-3}$ es reducido a $[Fe(CN)_6]^{-4}$ en el cátodo y a su vez re-oxidado en el ánodo de forma cíclica debido a su reversibilidad [5, 9].



El gradiente salino dentro de la pila induce la movilidad iónica en el sistema de electrodos; el electrolito soporte y la recirculación continua permiten la electroneutralidad a través del balance de cargas en el SE. De forma teórica toda la estructura de la molécula del complejo redox permanece intacta, y solamente experimenta la pérdida y ganancia de un electrón, por lo que no existe rompimiento o formación de enlaces, ni tampoco adsorción. A este tipo de proceso de transferencia de cargas se le denomina mecanismo de esfera externa [11, 12] .

Actualmente el uso de ánodos dimensionalmente estables (DSA) y malla de Pt/Ti han sido reportados en resultados experimentales para aplicaciones de RED [5], [6], debido a su alta conductividad asociada a su carácter metálico y su alta estabilidad electroquímica. Sin embargo, dichos electrodos utilizan materiales de alto costo tales como Pt, IrO₂ y RuO₂ [6, 13, 14]. Lee et al [8] estudiaron la reversibilidad del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ usando diferentes materiales mediante voltametría cíclica, determinando que el carbón Vulcan era una opción recomendable al presentar un sobrepotencial y picos de corriente similares al Pt/C @ 10%. En un trabajo posterior, Lee et al. [6] analizan el efecto del Vulcan depositado en un substrato de grafito, comprobando un incremento en la densidad de corriente anódica y catódica para el mismo par redox, asociado a un incremento del área disponible para la transferencia de cargas. En este trabajo se analizan diferentes materiales (carbón vitreo, Au, así como dispersiones de Vulcan y Grafito y malla de Pt/Ti, como superficies de intercambio de electrones para el proceso redox del par reversible $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, con el fin de encontrar un material alternativo al usado en los electrodos en aplicaciones de RED.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Sistema Electroquímico

Se compararon cinco materiales conductores como electrodos donde se lleva a cabo la reacción reversible del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, el cual es un componente del electrolito usado en el sistema de electrodos de la unidad RED desarrollada. La Figura 3 muestra la metodología experimental usada en la evaluación electroquímica de estos materiales, en donde se detalla la composición de las tintas analizadas y los pasos que se siguieron durante la experimentación. Cada resultado se obtuvo por triplicado.

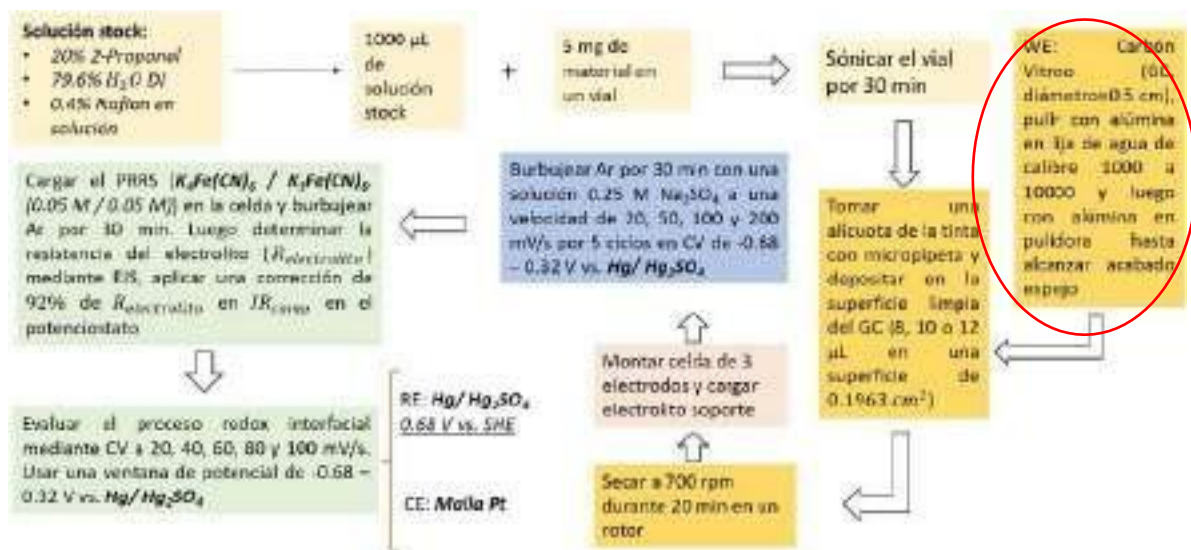


Figura 3. Metodología experimental de mediciones electroquímicas

Para la preparación de las tintas se pesaron 5 mg de material en un vial y luego se añadieron 1000 µL de solución dispersante (solución stock) con una composición de 20% 2- Propanol, 79.6 % H₂O DI y 0.4% de Nafion en solución al 5% (Aldrich, EUA). Posteriormente el vial se sonicó por 30 min hasta alcanzar la dispersión total, después de esto se tomó una alícuota de 10 µL y se depositó sobre la superficie del sustrato del electrodo de trabajo para secarlo a 700rpm por 20 min. La carga de material depositado para Vulcan y Grafito fue de 0.255 mg cm⁻². Las curvas de voltametría cíclica (CV) para todos los materiales analizados se obtuvieron en un Potenciostato PGS32 (Autolab, Países Bajos). Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente usando una celda de vidrio de tres electrodos. Como electrodo de trabajo (WE del inglés Working Electrode) se usaron electrodos circulares con la misma área geométrica de Oro (Au) y carbón vitreo (GC). Este último actuó también como sustrato para el soporte de dispersiones de carbón Vulcan XC-72R (Vulcan) (Fuelcell store, EUA) y Grafito (Grp) en formade tinta. También se usó una malla de Ti recubierta de Pt (Pt/Ti) (Fuelcell store, EUA) para comparar el desempeño entre este material usado como DSA y los demás. El área geométrica de los electrodos circulares fue de 0.196 cm², mientras que la sección de la malla Pt/Ti sumergida en la solución de trabajo fue de 0.7 x 1.5 cm². Como contra electrodo se usó una malla de Pt y como electrodo de referencia se utilizó uno de Hg/Hg₂SO₄ con un potencial de referencia de 0.68 V vs. SHE.

La composición de la solución de trabajo fue similar a las condiciones de RED (0.05 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ (Aldrich, pureza > 99%)) con excepción del NaCl, el cual fue substituido por 0.25 M Na_2SO_4 (Fermont, composición > 99.5%) como electrolito soporte con el propósito de evitar la formación de Cl_2 . El pH de la solución fue evaluado con un pHmetroPC45 (Conductronic, México), obteniendo un valor de 7.71. Un proceso de activación se llevó en el electrodo de trabajo antes de cada análisis con la solución de trabajo, usando la composición del electrolito soporte (0.25 M Na_2SO_4) con 3 ciclos de 20 y 50 $mV s^{-1}$, y 5 ciclos de 100 y 200 $mV s^{-1}$. Para el análisis con la solución de trabajo se hicieron barridos de 5 ciclos de 20, 40, 60, 80 y 100 $mV s^{-1}$. Todas las mediciones electroquímicas se hicieron en una ventana de potencial de -0.68 a +0.32 V vs. Hg/Hg₂SO₄, de forma que fueran equivalentes a una ventana de 0 – 1 V vs. SHE, considerando el potencial del electrodo de referencia. Antes de cada experimento todas las soluciones fueron burbujeadas con Ar por 30 min, con el fin de remover el oxígeno disuelto, y se consideró una compensación IR antes de cada medición, con el fin de corregir la aportación a la resistencia del electrolito.

2560

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados obtenidos por CV a 20 y 100 $mV s^{-1}$ de velocidad de barrido muestran el pico anódico y catódico característico del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ para todos los materiales analizados entre 0.43 – 0.46 V y 0.53 – 0.56 V vs. SHE respectivamente, a excepción de la malla de Pt/Ti en donde la separación de los picos fue mayor, lo cual demuestra que dentro de la ventana de potencial establecida no existen reacciones secundarias, según se observa en la Figura 4, en donde los valores se normalizaron respecto al área geométrica. Para todos los casos, en ambas velocidades de barrido existe muy poca diferencia entre los potenciales formales de reacción E^0 obtenidos, los cuales son proporcionales al sobrepotencial de activación del electrodo. Según se observa la zona donde domina la cinética de oxidación y reducción en los voltamogramas es notablemente similar en todos los materiales estudiados, independientemente de si sus propiedades son catalíticas o no en otros procesos electroquímicos. Esto respalda estudios como el de Burheim et al. [13], en donde se demuestra que la cinética de la transferencia de cargas para el par redox estudiado no tiene una relación predominante con el material del electrodo, más bien depende de su conductividad electrónica y morfología superficial,

observando cinéticas iguales para electrodos DSA y grafito, consistente con fenómenos electroquímicos de esfera externa.

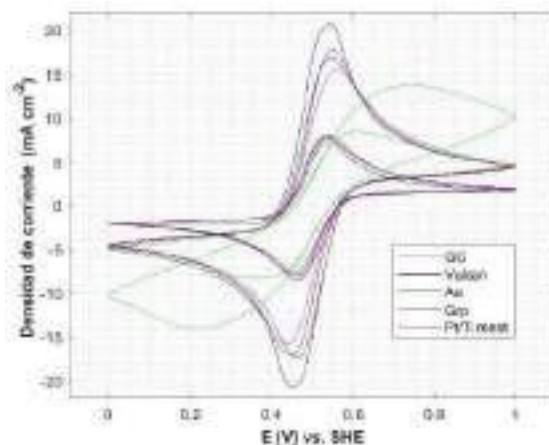


Figura 4. Voltamogramas realizados con Au, GC, Vulcan, Grp y Pt/Ti malla como WE, usando una solución 0.05 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ como par redox y 0.25 M Na_2SO_4 como electrolito soporte a temperatura ambiente. Se uso una velocidad de barrido de 20 y 100 $mV \cdot s^{-1}$.

Según se observa en la Figura 4, los resultados en CV a 100 $mV s^{-1}$ muestran una diferencia en la intensidad de los picos de densidad de corriente anódicos y catódicos identificados. En el caso de la malla Pt/Ti tanto los picos de corriente anódico y catódico fueron los menores de todos los materiales estudiados a esa velocidad, luego siguió el GC, el Grafito, el Oro y finalmente el Vulcan, el cual obtuvo una densidad de corriente mayor al resto. Los potenciales formales, así como los valores en densidad de corriente se reportan en la Tabla I para las velocidades de 20 y 100 $mV s^{-1}$.

Tabla I. Sumario de resultados obtenidos de los voltamogramas finales usando GC, Vulcan, Au, Grp y Pt/Ti mesh como WE con un par redox 0.05 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ y 0.25 M Na_2SO_4 como electrolito soporte. Se muestran los resultados a 20 y 100 $mV s^{-1}$ de velocidad de barrido.

WE	Reducción		Oxidación		ΔE_p (V)
	E (V) vs. SHE	J ($mA cm^{-2}$)	E (V) vs. SHE	J ($mA cm^{-2}$)	
@ 20 / 100 $mV s^{-1}$					
GC	0.4520/0.4371	-7.6939/-15.8293	0.5439/0.5599	7.2866/15.5417	0.0919/0.1228
Vulcan	0.4620/0.4514	-8.5785/-20.7233	0.5290/0.5418	7.9007/20.7762	0.0670/0.0904
Au	0.4695/0.4642	-8.0406/-17.3824	0.5461/0.5503	7.9613/17.8721	0.0766/0.0861
Grafito	0.4567/0.4461	-7.9722/-17.1181	0.5365/0.5450	7.8649/17.0389	0.0798/0.0989
Pt/Ti mesh	0.3680/0.2175	-8.2572/-14.1107	0.6113/0.7470	8.4199/13.7881	0.2433/0.5294
WE	E^0 (V)		Ratio		
GC	0.4980/0.4985		1.0509/1.0185		

Vulcan	0.4955/0.4966	1.0858/0.9975
Au	0.5078/0.5073	1.0100/0.9726
Grafito	0.4966/0.4956	1.0136/1.0047
Pt/Ti mesh	0.4896/0.4822	0.9807/1.0234

Los datos obtenidos muestran que en términos generales existe una gran reversibilidad y simetría de la reacción en todos los materiales. El potencial formal de la reacción también es muy similar para todos los materiales y está en un valor entre 0.48 – 0.5 V. Considerando que se hizo una compensación por la resistencia de la solución, y al no haber una reacción concreta el voltaje termodinámico es nulo, el potencial de la reacción se debe al sobrepotencial de activación del electrodo, el cual es cuasi constante para todos los materiales estudiados. Sin embargo, la diferencia en los picos de oxidación y reducción (anódico y catódico respectivamente) es notable, sobre todo a una velocidad elevada como 100 mV s^{-1} , en donde la transferencia de electrones ocurre más deprisa. Estos resultados son congruentes con los reportados por Lee et al. [8], aunque cabe mencionar que en el caso del Au, su trabajo reporta una densidad de corriente cercana al doble a lo reportado en este trabajo bajo condiciones experimentales similares. 2562

Con los datos de corriente sin normalizar de cada material (Figura 5), se registraron los picos anódicos y catódicos a velocidades de 20, 40, 60, 80 y 100 mV s^{-1} . Se hizo uso de estos datos para aplicar la ecuación de Randles – Sevcik [8] (Ecuación (2)) para obtener el área electroquímicamente activa en el proceso de transferencia de carga, determinando la pendiente de la ecuación de forma experimental mediante una regresión lineal de la relación i_p vs. $(\text{V s}^{-1})^{1/2}$ construida con los datos de pico de corriente anódica y catódica, según se muestra en la Figura 6.

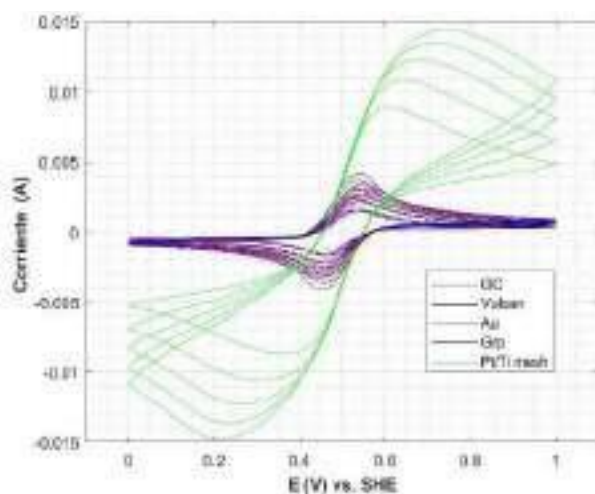


Figura 5. Voltametría cíclica usando Au, GC, Vulcan, Grp y Pt/Ti malla como WE, con una solución 0.05 M $K_4[Fe(CN)_6]$, 0.05 M $K_3[Fe(CN)_6]$ como par redox y 0.25 M Na_2SO_4 como electrolito soporte a temperatura ambiente. Se usaron velocidades de barrido de 20, 40, 60, 80 y 100 $mV s^{-1}$. La corriente esta reportada en A y no esta normalizada respecto al área geométrica.

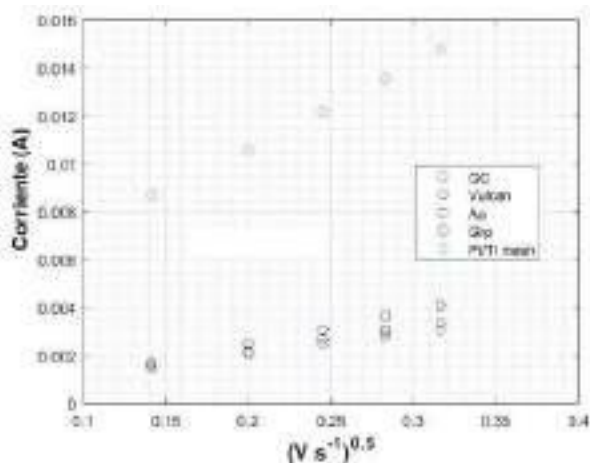


Figura 6. Corriente (A) vs. Velocidad de barrido $(V s^{-1})^{0.5}$ usando GC, (magenta), Vulcan (negro), Au (rojo), grafito (azul) y malla Pt/Ti (verde).

$$Y = m X \quad (2)$$

$$i_p(A) = 2.686 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A_{act}(cm^2) c(mol cm^{-3}) D_i^{1/2}(cm^2 s^{-1}) v^{1/2}(V s^{-1})$$

Donde i_p es el pico de corriente anódico o catódico en A, n el número de electrones transferidos, A_{act} es el área electroquímicamente activa en cm^2 , c la concentración de la especie reactante en $mol cm^{-3}$, D_i el coeficiente de difusión de la especie reactante en $cm^2 s^{-1}$ y v la velocidad de barrido en $V s^{-1}$. Por tanto, al obtener la pendiente se puede igualar para resolver la ecuación resultante y obtener el valor de A_{act} , considerando que es una reacción reversible donde se transfiere 1 electrón ($n = 1$), que el valor de D_i para el par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$ puede tomarse de la literatura ($D_i = 0.677 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$) [15] y que la concentración de ambos pares redox es la misma y es constante ($c = 0.00005 mol cm^{-3}$). Al sustituir los valores y reacomodar términos se tiene la ecuación (3):

$$m = 2.686 \times 10^5 n^{\frac{3}{2}} A_{act}(cm^2) c(mol cm^{-3}) D_i^{1/2}(cm^2 s^{-1})$$

$$\therefore A_{act}(cm^2) = \frac{m}{2.686 \times 10^5 \cdot 12^3 (5 \times 10^{-5} mol cm^{-3}) (0.677 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1})^{1/2}} \quad (3)$$

Como se ha demostrado, existe una simetría en la relación de los picos de corriente alcanzados a diferentes velocidades, por lo que hay una gran concordancia entre las pendientes obtenidas a partir de datos de oxidación y reducción. Con base en ello se reportó una sola pendiente correspondiente para cada material y a partir de ella se obtuvo el área electroquímicamente activa según la Ecuación (3.2), según se reporta en la Tabla II.

Tabla I. Área electroquímicamente activa de los WE estudiados (GC, Vulcan, Au, Grp y Pt/Ti malla).

<i>WE</i>	<i>m</i>	Área geométrica (cm^2)	Área electroquímicamente activa (cm^2)
GC	0.00945	0.1963	0.2704
Vulcan	0.0139	0.1963	0.3977
Au	0.01065	0.1963	0.3047
Grafito	0.0102	0.1963	0.2918
Pt/Ti malla	0.03385	1.05	0.9686

2564

Los resultados obtenidos demuestran un incremento de 102 % al aplicar el recubrimiento de Vulcan respecto al área geométrica del sustrato sin recubrir (GC). Esto explica el incremento en los picos de corriente de oxidación y reducción del Vulcan respecto a los demás materiales analizados con un área geométrica de 0.1963 cm^2 . Los valores de área electroquímicamente activa para el sustrato (GC), así como para el Au y el recubrimiento de Grafito, muestran poca diferencia entre sí. Esto se asocia a una baja ganancia de área en el caso la tinta de grafito y la presencia de microestructuras como fisuras o canales para el Au y el GC, los cuales incrementan su valor respecto al valor de área geométrica. En este sentido, los resultados son congruentes en términos cualitativos a lo reportado por Lee et al. [6]. En el caso de la malla Pt/Ti, el área electroquímicamente activa es menor al área geométrica, lo cual se atribuye a que se consideró un área geométrica regular cuando se trata de una sección de malla. Esta área mayor de la malla respecto a los otros electrodos de trabajo es consistente con la corriente obtenida en las señales de óxido-reducción, manteniendo todos los materiales la misma cinética.

Con base en los resultados, se demuestra que el sobrepotencial de activación en todos los materiales analizados es en términos prácticos el mismo, y que la disponibilidad de una mayor área electroquímicamente conductora, en la cual se lleva a cabo la transferencia de electrones por un mecanismo de esfera externa entre la especie redox, permite una mayor transferencia de electrones lo que deriva en corrientes más grandes. Esto es de relevancia para el proceso de electrodiálisis reversa, en donde se necesita que las corrientes de oxidación y reducción alcanzadas por el par redox sean lo mayor posibles, con el fin de obtener el mayor aprovechamiento del potencial eléctrico generado por las membranas, en especial a condiciones de máxima potencia, en donde el número de electrones transferidos se incrementa, viéndose favorecido el proceso si existe una mayor superficie conductora.

Por ello se comprueba que el carbón Vulcan XC-72R resulta la mejor opción entre los materiales analizados, debido a su estabilidad electroquímica, la alta reversibilidad del par redox $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, así como la disponibilidad de una mayor superficie conductora disponible en una misma área geométrica, asociada a su nanoestructura porosa [16]. Además de ello, se trata de un material de bajo costo sobre todo al compararse con el Au o el Pt, por lo que resulta una alternativa atractiva para el desarrollo de electrodos eficientes y de bajo costo para aplicaciones de RED.

4. CONCLUSIONES

Se evaluaron diferentes materiales conductores (GC, Vulcan, Au, Grafito y malla Pt/Ti) mediante voltametría cíclica, como superficies donadoras oceptoras de electrones para la reacción del par redox reversible $[Fe(CN)_6]^{-4}/[Fe(CN)_6]^{-3}$, el cual corresponde a un mecanismo de reacción de esfera externa, comprobando que de entre estos el Vulcan XC-72R resulta la mejor opción al tener un bajo sobrepotencial de activación, permitir una alta reversibilidad del par redox, contar con un área superficial elevada y tener un bajo costo, en comparación con materiales como Au y Pt. El incremento en los picos de corriente usando Vulcan respecto a otros materiales de la misma área geométrica se atribuye a un efecto del área conductora disponible para la transferencia de cargas por parte del par redox. Esto se comprobó usando la ecuación de Randless – Sevcik, estimando un área de 0.397 cm^2 al aplicar el recubrimiento de Vulcan sobre un substrato de GC, lo cual representó un incremento de 102 %

respecto al área geométrica sobre la que se depositó usando una carga de 0.255 mg cm^{-2} . Era importante realizar esta experimentación bajo las condiciones reales del laboratorio del IPN para determinar el área que se tendrá en los electrodos del sistema RED que se diseñó.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT proyecto del CEMIE-Océano 249795: Línea Transversal I-LT1 Tecnologías y estrategias de interconexión eléctrica de energías del océano para el mar Territorial Mexicano, por el apoyo económico asignado al desarrollo de este trabajo. Así mismo al Instituto Politécnico Nacional por el financiamiento otorgado a partir de la convocatoria de Proyectos de Desarrollo Tecnológico o Innovación para Alumnos del IPN 2021.

6. REFERENCIAS

- [1] Acuerdos de París relativos a la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático, (2015). 2566
- [2] D. A. Mora and A. de Rijck, “GSDR 2015 Brief Blue Energy: Salinity Gradient Power in Practice.”, Wageningen University and Research Centre, NL (2015)
- [3] T. R. Anderson, E. Hawkins, and P. D. Jones, *Endeavour*, **40** (3), 178–187, Sep. 2016
- [4] J. Veerman and D. A. Vermaas, *Sustainable Energy from Salinity Gradients*, p. 77–133, Elsevier. (2016).
- [5] J. Veerman, M. Saakes, S. J. Metz, and G. J. Harmsen, *Journal of Applied Electrochemistry*, **40** (8), 1461–1474, (2010).
- [6] S. Y. Lee et al., *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **91**, 34–40, (2016).
- [7] Y. Mei and C. Y. Tang, *Desalination*, **425**, 156–174, (2018).
- [8] S.-Y. Lee, D.-J. Lee, K.-H. Yeon, W.-G. Kim, M.-S. Kang, and J.-S. Park., *Journal of the Korean Electrochemical Society*, **16** (3), 145–150, (2013).
- [9] O. Scialdone, C. Guarisco, S. Grispo, A. D. Angelo, and A. Galia., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **681**, 66–75, (2012).
- [10] O. Scialdone, A. Albanese, A. D’Angelo, A. Galia, and C. Guarisco., *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **704**, 1–9, (2013).

[11] C. Sanchez and E. Leiva, *Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications*. John Wiley & Sons, (2010).

[12] Leiva E. and Sanchez C., *Handbook of fuel cells : fundamentals, technology, and applications*. John Wiley & Sons, (2010).

[13] O. S. Burheim, F. Seland, J. G. Pharoah, and S. Kjelstrup., *Desalination*, **285**, 147–152, (2012).

[14] G. Bewer, H. Debrodt, and H. Herbst., *Journal of Metals*, (1982).

[15] S. J. Konopka and B. McDuffie., *Analytical Chemistry*. **42** (14), 1741 – 1746, (1970).

[16] M.J. Lázaro, L. Calvillo, V. Celorrio1, J.I. Pardo, S. Perathoner and R. Moliner, *Carbon Black: Production, Properties and Uses*, p. 41–67, Nova Science Publishers, Inc. (2011).

ESTABILIZACIÓN DE LA ALEACIÓN TERNARIA Pt-Pd-Co PARA INCREMENTAR LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE MATERIALES DE ELECTRODO EN CELDA DE COMBUSTIBLE DE METANOL EN MEDIO BÁSICO

D. Vázquez Castillo¹, S. B. Brachetti Sibaja¹, E. Ramírez Meneses^{2*}, M. A. Domínguez Crespo^{3**}, A. M. Torres Huerta³, U. Paramo García¹, A. E. Rodríguez Salazar⁴

¹TecNM, IT de Ciudad Madero, Cd. Madero, Tamps., C.P. 89440, México.

²Universidad Iberoamericana, Ciudad de México, C.P. 01219, México.

³Instituto Politécnico Nacional, UPIIH-Hidalgo, San Agustín Tlaxiaca, Hgo, C.P. 42162, México.

⁴Instituto Politécnico Nacional, CICATA Querétaro, Querétaro, Qro, México.

E-mail: esther.ramirez@ibero.mx, adcrespo2000@yahoo.com.mx

RESUMEN

2568

Las celdas de combustible de alcohol directo (PEM) son una alternativa viable para sustituir los combustibles fósiles y aminorar los daños que estos provocan al medio ambiente. El Pt es el catalizador anódico más empleado debido a sus excelentes electroquímicas; sin embargo este posee un alto costo y se envenena con facilidad durante la reacción de oxidación del alcohol, por lo que se han realizado numerosos estudios para encontrar materiales que al ser combinados con este mejoren sus propiedades catalíticas y reduzca el costo del catalizador. El paladio, níquel y cobalto son elementos que han demostrado resultados prometedores. En este trabajo se caracterizaron nanomateriales a base de Pt-Pd-Co, Pt-Pd-Ni mediante las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría para estudiar los procesos redox que ocurren durante la reacción, así como la estabilidad y la resistencia a la transferencia de carga.

Palabras Clave: PEM, catalizador, nanomateriales, caracterización .

1. INTRODUCCIÓN

Actualmente el sector energético representa un problema para la sociedad y se ha contemplado el uso de los recursos renovables como el sol, agua, viento, biomasa para la generación de energía renovable. Dentro de este contexto las celdas de combustibles son dispositivos electroquímicos considerados como fuentes de energía alternativa para sustituir a los combustibles fósiles. Debido a que no generan gases de efecto invernadero, son más amigables con el medio ambiente [1, 2].

Existen diferentes clases de pilas según el tipo de electrolito utilizado, entre ellas las PEM (membrana de intercambio protónico) han tomado la delantera ya que ofrecen la más elevada densidad de potencia; mientras se mantengan las condiciones favorables para la membrana, la celda opera con un aceptable rango de eficiencia. Este tipo de celdas operan comúnmente a base de alcohol y oxígeno que se obtiene directamente de la atmósfera [3-5].

El platino es el catalizador anódico y catódico por excelencia para este tipo de sistemas debido a sus excelentes propiedades electroquímicas; sin embargo, es muy costoso y se envenena con facilidad durante la reacción de oxidación del alcohol. Es por esto que se han realizado numerosos estudios sobre la incorporación de nuevos materiales al Pt para mejorar sus propiedades, alargar el tiempo de vida y disminuir costos [6-8].

Entre estos materiales, los sistemas bimetálicos a base de paladio han sido estudiados por varios autores, empleando diferentes métodos de síntesis para su uso como electrocatalizador en ánodo y/o cátodo de PEM. Los catalizadores basados en Pd se consideran una buena alternativa a la sustitución de Pt debido a las similitudes en su estructura electrónica y reservas más abundantes. Por estas razones y siendo materiales de costo considerablemente menor que el del Pt, se propone como una alternativa viable en la reacción de oxidación del alcohol. Entre otros estudios se ha descubierto que al alearse el platino con metales de transición como el Co y el Ni, estos le añaden una mayor estabilidad debido a la transferencia de electrones y la energía de enlace Pt-Co, Pt-Ni, así como el efecto sinérgico de los óxidos e hidróxidos que pueden ser producidos ya que las nanopartículas envenenadas con el monóxido de carbono pueden regenerarse durante la reacción del CO con óxidos e hidróxidos sobre la superficie del catalizador [9-12].

En este trabajo fueron analizados mediante técnicas estructurales y electroquímicas materiales de PtPdNi, PtPdCo, preparados anteriormente por el método coloidal. Se utilizó difracción de rayos X para estudiar la cristalografía del material; para los procesos de óxido reducción, estabilidad y resistencia a la transferencia de carga, se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y cronoamperometría.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

Las mediciones electroquímicas se realizaron en una celda convencional de tres electrodos (Figura 1) a temperatura ambiente. Se utilizó un electrodo de Calomel saturado, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$, como referencia (Figura 2), el cual se emplea para dar estabilidad y generar un potencial sin depender de la composición del material; una barra de grafito como contraelectrodo y carbón vítreo como electrodo de trabajo, en el cual se deposita el material sintetizado y se lleva a cabo la reacción que se desea evaluar.

2570



Figura 1. Celda convencional de tres electrodos.

El material del electrodo fue preparado a partir de los polvos obtenidos de las aleaciones de platino, se mezclaron con el Nafion y etanol, para obtener una “tinta” mediante el siguiente

procedimiento: se mezclaron 1.1 mg de catalizador (carbón vulcan XC-72R que contiene 30% en peso de carga) con 5 mL de Nafion con 30 mL de etanol, sometiéndose a ultrasonido durante 20 minutos para formar una suspensión uniforme (tinta). La tinta fue depositada en la superficie del carbón vítreo quedando una capa uniforme (Figura 3). El electrodo de trabajo de carbón vítreo, Gc (5 mm de diámetro) fué previamente pulido con polvo de alúmina (aproximadamente 0.3 mm) sobre paño. Se utilizaron 10 mL de la tinta preparada para revestir la superficie de la sección transversal de Gc y posteriormente secado en condiciones ambientales.



2571

Figura 2. Electrodo de Hg/Hg₂Cl₂.



Figura 3. Electrodo de carbón vítreo con la tinta depositada.

Se emplearon las técnicas de voltametría cíclica y cronoamperometría para estudiar los procesos redox, la estabilidad del material y la resistencia a la transferencia de carga. En la primera se aplica un determinado potencial eléctrico a un electrodo de trabajo sumergido en una disolución que contiene una especie electroactiva y se mide la intensidad de corriente que circula por este. La segunda consiste en aplicar un potencial fijo en un intervalo de tiempo, con esto se puede obtener información de los fenómenos redox que ocurren en la región interfacial y analizar

la interacción del electrodo de trabajo con especies químicas presentes en una solución durante ese periodo.

Para asegurarse de eliminar alguna impureza en la superficie del catalizador, se corrió la muestra durante 20 ciclos a una velocidad de barrido de 500 mV/s en una solución de KOH 1M, después de haber burbujeado la solución con N₂ durante 20 minutos. Bajo las mismas condiciones se llevó a cabo la activación del material a una velocidad de 50 mV/s hasta que se estabilizó el sistema. Para la oxidación se empleó KOH 1M+CH₃OH 2M a 50 mV/s. Se llevó a cabo la técnica de cronoamperometría en una solución de KOH 1M + CH₃OH 2M, para estudiar la estabilidad del material.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla I se muestran los materiales que fueron analizados mediante las técnicas de voltamperometría cíclica y cronoamperometría.

Tabla I. Descripción de las muestras.

2572

Composición teórica (% peso)
Pt ₇₀ Pd ₂₀ Co ₁₀ /C
Pt ₇₀ Pd ₁₀ Co ₂₀ / C
Pd ₇₀ Pt ₂₀ Ni ₁₀ / C
Pd ₇₀ Pt ₁₀ Co ₂₀ / C
Co ₇₀ Pt ₁₀ Pd ₂₀ / C
Co ₇₀ Pt ₁₀ Pd ₂₀ / C

Las voltametrías se realizaron en un intervalo de potencial del -0.9 a 0.8 V, utilizando el electrodo de calomel saturado (Hg/Hg₂Cl₂), una barra de grafito como contraelectrodo y carbón vítreo como electrodo de trabajo. Se corrió durante 20 ciclos con una velocidad de barrido de 500 mV/s, para asegurar la limpieza del material, seguido a ello se llevó a cabo la activación en el

mismo intervalo de -0.9 a 0.8, a una 50 mV/s durante 3 ciclos, esto se realizó en un medio alcalino de KOH 1M. De la misma forma, se llevó a cabo la reacción de oxidación de metanol bajo los mismos parámetros, a 50 mV/s en KOH 1M + CH₃OH 2M.

En la Figura 4a se muestra el voltamograma del catalizador de Pd₇₀Pt₁₀Ni₂₀, como puede verse, no se aprecia claramente el pico característico del níquel, que se encuentra aproximadamente en 0.4 y 0.5 V_{ECS} [13, 15], probablemente debido a la poca cantidad de este presente en la aleación. De acuerdo a la bibliografía consultada, la señal del platino puro aparece en -0.4 V_{ECS} y se pueden observar claramente los picos de corriente de reducción del óxido de paladio. Se ha reportado en otros trabajos que la oxidación del metanol en los electrodos de níquel lisos y porosos, tiene lugar después de la oxidación de Ni(OH)₂ a NiOOH en donde el par redox Ni²⁺/Ni³⁺ actúa como catalizador para la oxidación de metanol en soluciones básicas.

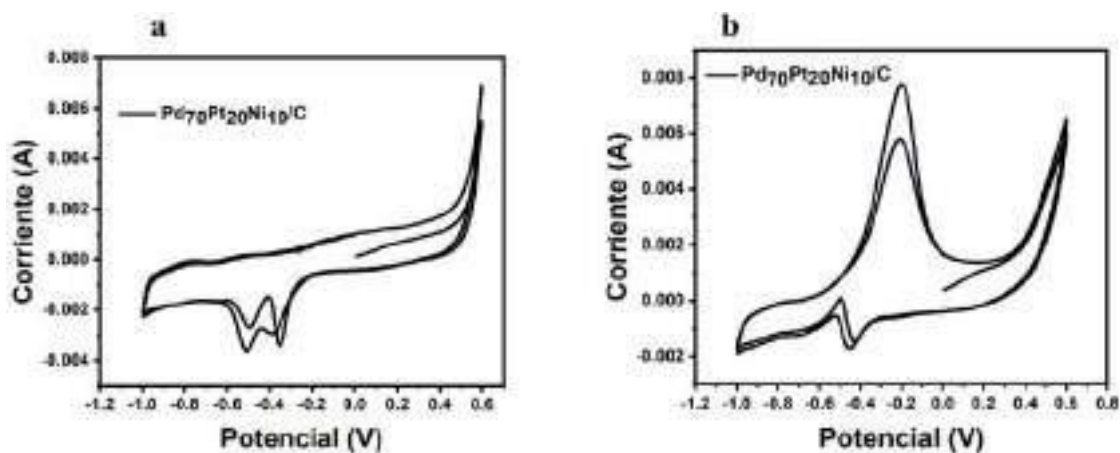
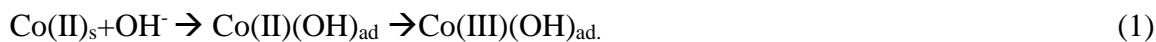


Figura 4. Curva de CV de los catalizadores de a) Pd₇₀Pt₁₀Ni₂₀/C KOH 1M, b) Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C KOH 1M+CH₃OH 2M.

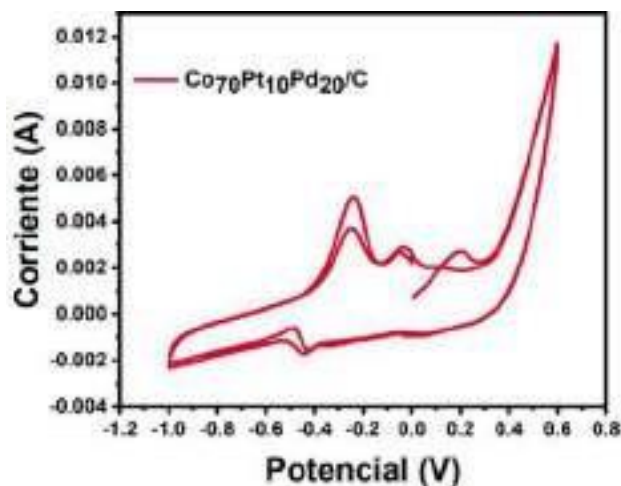
En el potencial de 0.39 V_{ECS} debería encontrarse la señal característica de alfa-Ni(OH)₂/NiOOH. Como se muestra en la Figura 4b el potencial de pico directo para la electrooxidación de metanol en el electrodo de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀ fue de -0.2 V_{ECS} y la densidad de corriente asociada con la oxidación de metanol en la velocidad de exploración directa fue de 0.0077 Acm⁻², por lo que se puede decir que las corrientes catalíticas más altas a potenciales más negativos mejoran la eficiencia de DMFC.

Se ha reportado que el pico anódico de la formación de óxidos/hidróxidos de cobalto de mayor valencia aparece entre 0.420 y 0.500 V_{ECS}. De acuerdo con la literatura, el pico observado

a -0.3 se atribuye al Pd y el 0.26 V_{ECS} puede atribuirse a la oxidación de Co(II) que está presente en la estructura reticular, a especies que contienen Co(III) [15], Ecuación 1:



El platino generalmente muestra tener picos bien separados en las regiones de adsorción-desorción del H₂, sin embargo, en ninguna de las respuestas (Figura 5) se logra apreciar claramente esta área, que se encuentra cercana a 0 [16]. Se puede apreciar una característica importante que es la formación de un sólo pico al estabilizarse el material en el proceso de reducción en los catalizadores que contienen cobalto, esto se ha reconocido como una distribución superficial homogénea de los átomos que forman la aleación Pd-Pd-Co.



2574

Figura 5. Voltamograma del catalizador Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C.

Ha sido bien establecido que el camino para la reacción de oxidación del metanol implica varios pasos, pero los hallazgos previos han confirmado tres pasos generales en medio alcalino. El primero ocurre a un potencial por debajo de los 0.2 volts y exige múltiples sitios de $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{CO}_{\text{ads}} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$. El segundo contempla la formación de CO₂, $\text{CO}_{\text{ads}} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ y/o la transformación directa de metanol a CO₂: $\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^-$ [17]. Así basándose en estos resultados electroquímicos, la primera

alternativa parece ser la más probable. En la Figura 6 se puede apreciar que la aleación que presentó una mayor densidad de corriente fue la de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C, seguido de Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C.

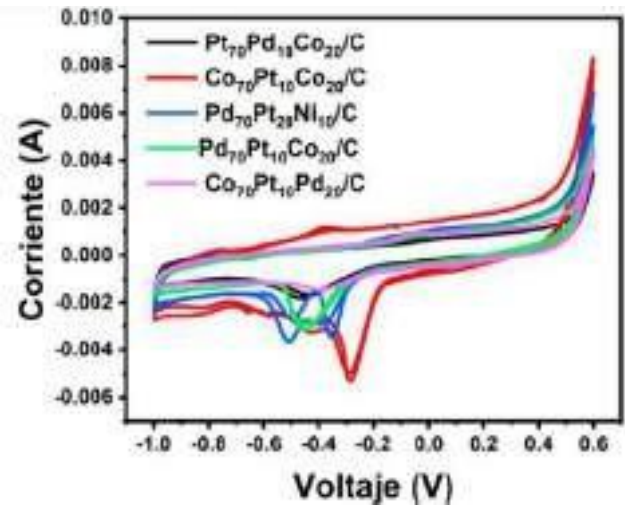


Figura 6. Voltamograma de los catalizadores sintetizados en KOH 1M.

2575

El potencial de inicio se ha utilizado comunmente como parámetro de la cinética de transferencia de electrones en el MOR. Los valores se determinaron en los forward scans en el segmento donde la densidad de corriente comenzó a aumentar. En general, los valores de potencial onset (OP) bajo, sugieren un aumento en la actividad catalítica del material del electrodo [18, 19]. En la Figura 7, se puede observar que el catalizador de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C muestrala OP más baja de todas las aleaciones, quedando de la siguiente manera: Pd₇₀Pt₁₀Co₂₀/C < Co₇₀Pt₂₀Pd₁₀/C < Pt₇₀Pd₂₀Co₁₀/C < Co₇₀Pt₁₀Co₂₀/C < Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C.

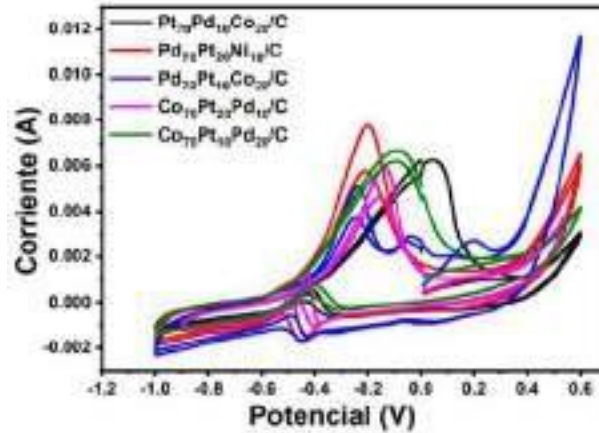


Figura 7. Voltamograma de los catalizadores sintetizados en KOH 1M + CH₃OH 2M.

La tolerancia al CO de las nanoestructuras estabilizadas, también se evaluó con la relación If/Ib (Tabla II). Las relaciones If/Ib superiores sugieren un catalizador más eficiente para impedir la adsorción de monóxido de carbono, como se puede observar el catalizador que presentó la relación If/Ib más alto fue el de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C, seguido de Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C. La mayor actividad y estabilidad de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C para la oxidación de metanol en medios alcalinos se puede atribuir a la transferencia de electrones de Ni a Pt, lo que reduce la densidad de estados en el nivel de Fermi y reduce la energía del enlace Pt-CO [20]. Además, las características electrocatalíticas del catalizador de aleación de Pt-Ni también se pueden entender en función del papel sinérgico del Pt y los óxidos/hidróxidos de níquel. Las nanopartículas de Pt envenenadas con CO se pueden regenerar a través de la reacción del CO superficial con óxidos/hidróxidos de níquel en las superficies del catalizador. Por lo tanto, la cantidad adecuada de Ni puede mejorar la actividad y la estabilidad para la oxidación del metanol en medios alcalinos. Seguido de ello, el catalizador de Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C presentó una relación If/Ib de 9.2148 A, lo que indica una pequeña acumulación de especies carbonosas y una excelente tolerancia al CO [21], se cree que el Co en los catalizadores a base de Pt juega un papel importante en la reducción del potencial de inicio y la mejora de la actividad catalítica a través del efecto sinérgico, en el que la adsorción de especies oxigenadas se produjo a un potencial mucho menor en el aditivo Co [22]. El resultado anterior sugiere nuevamente que al alearse el Pt-Co es más favorable para la oxidación del metanol. De esta manera, está claro que las nanoestructuras de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C y Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C presentan una mayor tolerancia al monóxido de carbono.

Tabla II. Relación If/Ib en KOH 1M + CH₃OH 2M.

Muestra	Potencial onset (V _{NHE})	Potencial máximo (Va)	Pico de corriente (If)	Pico de potencial (Vb)	Pico de corriente (Ib)	If/Ib
Pt ₇₀ Pd ₁₀ Co ₂₀ /C	-0.663	-0.198	6.25 E-3	-0.489	7.54 E-4	8.289
Co ₇₀ Pt ₂₀ Pd ₁₀ /C	-0.666	-0.091	5.9 E-3	-0.3989	1.36 E-4	4.331
Pd ₇₀ Pt ₂₀ Ni ₁₀ /C	-0.601	-0.200	7.76 e-3	-0.424	1.04E-4	74.615
Pd ₇₀ Pt ₁₀ Co ₂₀ /C	-0.672	0.0439	4.98 E-3	-0.413	5.78 E-4	-8.615
Co ₇₀ Pt ₁₀ Pd ₂₀ /C	-0.506	0.232	6.69E-3	-0.490	7.26 E-4	9.214

Se realizaron mediciones cronoamperométricas en una solución de KOH 1M + CH₃OH 2M utilizando un potencial aplicado de -0.19 V_{ECS} durante 1000 s (Figura 8). Se seleccionó el sobrepotencial para asegurar que la evaluación ocurra en el potencial donde se inició el MOR (reacción de oxidación de metanol). Se puede observar que los materiales demostraron una disminución en la densidad de corriente en el periodo inicial de tiempo hasta alcanza valores ²⁵⁷⁷ más estables. Esto se ha correlacionado con la actividad inicial de los catalizadores de metal- Pt y el envenenamiento de los sitios activos durante la adsorción de CO en estos [23, 24].

Durante el tiempo de evaluación después de 1000 s, las densidades de corriente para los catalizadores de Pt₇₀Pd₂₀Co₁₀/C, Pt₇₀Pd₁₀Co₂₀/C, Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C, Pd₇₀Pt₁₀Co₂₀/C, Co₇₀Pt₁₀Pd₂₀/C fueron 3.71 E⁻⁴, 3.01 E⁻⁴, 6.63 E⁻⁵, 1.705 E⁻⁵, 3.73 E⁻⁵ A cm⁻², respectivamente. Inicialmente los materiales mostraron densidad de corriente más altas, debido a la disponibilidad de los sitios activos disponibles. Como se puede ver, las evaluaciones cronoamperométricas mostraron que los electrodos de Pt₇₀Pd₁₀Co₂₀/C seguido de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C, mostraron una mayor densidad de corriente que el resto de los materiales.

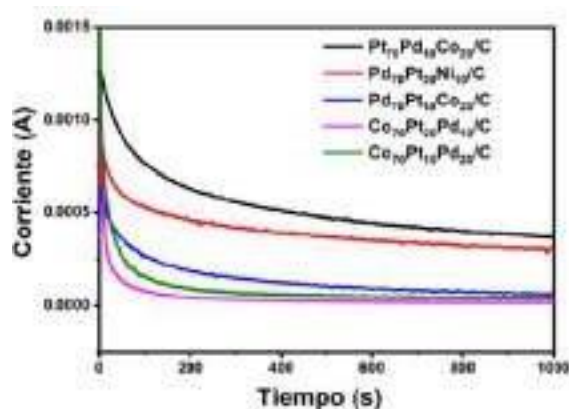


Figura 8. Voltamograma de los catalizadores sintetizados en KOH 1M + CH₃OH 2M.

4. CONCLUSIONES

Hasta el momento se han caracterizado todos los materiales mediante las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y cromoamperometría. Se pudo observar que el catalizador de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C muestra la OP más baja de todas las aleaciones, por lo que sugiere un aumento en la actividad catalítica del electrodo, también presentó el valor más alto If/Ib, lo que quiere decir que presenta mayor resistencia al envenenamiento por CO, el siguiente que presentó el valor más alto fue Co₇₀Pd₁₀Co₂₀/C, éste mostró en los cronoamperogramas estabilidad y densidad de corriente alta, lo que demuestra que hasta el momento el material que ha presentado mejores resultados es el de Pd₇₀Pt₂₀Ni₁₀/C.

2578

5. AGRADECIMIENTOS

Dalia Nallely Vázquez Castillo agradece a CONACyT por su beca y al TecNM/I.T. de Ciudad Madero. Los autores agradecen en el apoyo financiero brindado por el Instituto Politécnico Nacional a través de los proyectos SIP: 2022-0668, 2022-0671, 2022-1153, 2022- 1155, 2022-0244 y COFAA. Este trabajo también ha sido financiado por CONACyT a través del proyecto CB-2015-252181 y SNI-CONACyT.

6. REFERENCIAS

[1] A. Anwara, M. Siddiquea, E. Doganbe, A. Doganbe, *Renewable Energy*, **164**, 956 (2021).

- [2] F. Chien, T. Ajaz, Z. Andlib, K. Y. Chau, P. Ahmad, A. Sharif, *Renewable Energy*, **177**, 308 (2021).
- [3] L. Borup, A. Kusoglu, C. Kenneth, R. Mukunda, K. A. Rajesh, C. More, Z. Adam, D. Myers, *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, 192 (2020).
- [4] M. Mehrpooya, B. Ghorbani, B. Jafari, M. Aghbashlo, M. Pouriman, *Thermal Science and Engineering Progress*, **7**, 8 (2018).
- [5] R. L. Borup, A. Kusoglu, K. C. Neyerlin, R. Mukunda, R. K. Ahluwalia, D. A. Cullen, K. L. More, A. Z. Weber, D. J. Myers, *Current Opinion in Electrochemistry*, **21**, 192 (2020).
- [6] M. Deng, Q. Zhang, Y. Huang, X. Zhang, *Energy Conversion and Management*, **236**, 114062 (2021).
- [7] N. D. Sanandiyaa, S. Lee, S. Rho, H. Lee, I. Kim, D.S. Hwang, *Carbon hydrogen Polymer*, **208**, 77 (2019).
- [8] S. Papisavva, M. Veenstra, J. Waldecker, T. West, *International Journal of Hydrogen Energy*, **46**, 21136 (2021).
- [9] M. Plevovaa, R. Ashu, T. Zitkab, M. Paidara, *International Journal of Hydrogen Energy*, **44**, 17493 (2019).

- [10] W. Wang, F. L. B. Lei, S. Wan, M. C. Luo, S. J. Guo, *Advanced Energy Materials*, **28**, 10117 (2016).
- [11] H. Mistry, A. S. Varela, S. Kuhl, P. Strasser, B. R. Cuenya, *Rev. Materials*, **6**, 1075 (2016).
- [12] M. Sunitha, N. Durgadevi, A. Sathish, T. Ramachandran, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **46**, 592 (20018).
- [13] Q. Tan, C. Shu, J. Abbott, Q. Zhao, L. Liu, T. Qu, Y. Chen, H. Zhu, Y. Liu, G. Wu, *ACS Catalysis*, **7**, 6362 (2019).
- [14] L. Xiong, X. Yang, M. Xu, Y. Xu, D. Wu, *Solid State Electrochem*, **17**, 805 (2013).
- [15] M. Sunitha, N. Durgadevi, A. Sathish, S. Ramachandran, *Journal of Fuel Chemistry and Technology*, **46**, 592 (2018).
- [16] M. G. Hosseini, M. Abdolmaleki, S. Ashrafpoor, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 1712 (2013).
- [17] J. Huang, Z. Liu, C. He, L. M. Gan, *Journal Physic Chemical*, **109**, 16644 (2015).
- [18] M. Jafarian, M. G. Mahjani, H. Heli, F. Gobal, H. Khajehsharifi, M. H. Hamedi, *Electrochim Acta*, **48**, 3423 (2003).

- [19] M. Xu, Z. Su, Z. Weng, C. Z. Wang, B. Dong, *Mater Chem Phys*, **124**, 785 (2010).
- [20] L. Naidoo, S. Naidoo, L. Petrik, A. Nechaev, P. Ndungu, *International Journal Hydrogen Energy*, **37**, 9459 (2013).
- [21] J. Zhao, Y. Zhou, L. Qin, M. Zhao, *Materials Letters*, **216**, 166 (2018).
- [22] H. Qiu, X. Shen, X. Wang, J. Q. Hirata, A., Fujita, T. Wang, Y. Chen, M. W., *ACS Catalysis*, **5**, 3779 (2015).
- [23] L. Liu, E. Pippel, R. Scholz. *Nano Letters*, **9**, 4352 (2009).
- [24] Y. Yang, M. Luo, R. Zhang, J. Du, P. Shen, X. Dai. *Electrochim Acta*, **222**, 1094 (2016).

BIS(OXALATO)BORATO DE MAGNESIO COMO POTENCIAL ELECTROLITO EN BATERÍAS RECARGABLES DE ION MAGNESIO

J. Guzmán Torres, M. de la Luz Hernández Nieto, D. L. Ochoa Gamboa, L.L. Garza Tovar, L.C. Torres González, S. M. de la Parra Arciniega, E. González Juárez, M.I.C. Gómez de la Fuente, E.M. Sánchez Cervantes *

Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ciencias Químicas, Av. Universidad S/N Ciudad Universitaria, San Nicolas de los Garza, C.P. 66451, Nuevo León, México.

*E-mail: eduardo.sanchezcv@uanl.edu.mx

RESUMEN

Se llevó a cabo el proceso de obtención libre de solventes de la sal bis(oxalato)borato de magnesio ($\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{BOB})_2$) la cual es potencialmente viable para ser utilizada como material electrolítico en baterías recargables de iones de Magnesio (RMIB). La síntesis utilizada fue por estado sólido donde en un primer paso se mezcló manualmente dentro de un mortero de ágata homogéneamente sus tres precursores; ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio con una relación molar de 4:2:1, respectivamente. Como segundo paso, y debido a que se utilizan compuestos higroscópicos, se evitó la exposición de manera prolongada a la humedad ambiental llevándolos a un secado dentro un horno de vacío a 60 °C durante 1 hora continua seguido de un tratamiento térmico de 110 °C por 3 horas, para la eliminación del agua residual previo a la temperatura de síntesis de 150 °C. El $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ sintetizado se caracterizó por difracción de rayos X (DRX) y por microscopía electrónica de barrido (MEB). Los resultados obtenidos mediante espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR) dentro del rango de número de onda de 4000–400 cm^{-1} confirmaron la aparición de los grupos funcionales del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, identificados por sus bandas características de absorción C=O, C-O-B-O-C, O-B-O y B-O. Además, el polvo del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ se utilizó para preparar un electrolito líquido con el solvente Tetrahidrofurano (THF) y se evaluó en celdas de tres electrodos y medias celdas prototipo, caracterizadas con curvas de voltamperometría cíclica (VC).

Palabras Clave: $\text{Mg}(\text{BOB})_2$, Electrolito, Deposición/Disolución de Mg

1. INTRODUCCIÓN

Las necesidades asociadas con el desarrollo tecnológico como son la portabilidad y un alto desempeño de los dispositivos electrónicos han promovido la investigación, así como el desarrollo de nuevas formas de almacenamiento y suministro de energía [1]. La mejora o perfeccionamiento de los dispositivos de almacenamiento de energía permitirá abordar uno de los retos más importantes a los que nos enfrentamos en la actualidad, como es el disminuir nuestra dependencia a los combustibles fósiles, mediante el uso de materiales avanzados que permitan almacenar la electricidad producida a partir de energías renovables [2]. Muchos grupos de investigación han intensificado la búsqueda de fuentes alternas de energía, tales como la energía solar, la energía eólica, la energía hidráulica, la nuclear o la química. En este último tipo de energía es en el que se fundamentan las baterías recargables [3]. Las baterías recargables de ion litio son actualmente los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más capaces que existen, sin embargo, el metal litio es de abundancia limitada [4]. Por otra parte el costo del sistema para extracción y manufactura del metal litio y sodio es más caro que el del magnesio (Mg) por lo que económicamente hablando utilizar Mg es una buena alternativa para detener este excesivo consumo del metal litio [5]. Otra de las ventajas del Mg con respecto al litio es que éste primero no cuenta con crecimiento de dendritas lo cual impacta positivamente en el desempeño de la batería, sin embargo su mayor desventaja es que a corto plazo pierde su capacidad de almacenamiento una vez descargada parcialmente la batería [6]. Si bien ofrecen un gran potencial como dispositivos de almacenamiento de energía económicos y seguros, las RMIB aún se encuentran en la etapa de investigación [7]. Las RMIB actuales en términos de voltaje de salida y densidad de energía siguen lejos de ser comparables con las baterías de litio [8]. Los electrolitos de Mg, en general, que son compatibles tanto con el ánodo de Mg como con los cátodos de voltaje suficientemente alto, aún no proporcionan mejores eficiencias. El nuevo diseño electrolítico puede ofrecer la promesa de proporcionar una alta pureza promoviendo alta compatibilidad con los ánodos de Mg [9]. Además, un electrolito altamente conductor es importante para obtener una batería de alta velocidad. También, existe una necesidad por alejarse de los electrolitos inestables e inflamables como los que dependen de disolventes a base de éter. El principal problema de las baterías tipo ion Mg es que no han alcanzado un mejor desempeño electroquímico que las baterías de ion litio ya que la ciclabilidad del Mg es difícil de lograr en la mayoría de los electrolitos [10-12]. En ese sentido, se preparó un electrolito basado en una

novedosa sal de Mg con nombre bis(oxalato)borato de magnesio ($\text{Mg}(\text{B}(\text{C}_2\text{O}_4)_2)_2$, $\text{Mg}(\text{BOB})_2$), obtenida mediante una síntesis en estado sólido, el electrolito a base del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ fue evaluado en diversos solventes encontrando que es más soluble en Tetrahidrofurano (THF), de tal modo que permite la deposición y disolución de los iones Mg^{2+} sobre la superficie de un electrodo de platino, ciclado en celdas electroquímicas de tres electrodos, encontrando que tiene características para una potencial aplicación en RMIB así como en otros dispositivos de almacenamiento y conversión de energía.

2. SECCIÓN EXPERIMENTAL

2.1. Síntesis del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$

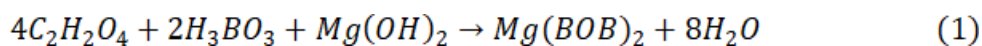
$\text{Mg}(\text{BOB})_2$ fue sintetizado utilizando hidróxido de magnesio ($\text{Mg}(\text{OH})_2$, grado reactivo $\geq 95\%$, Sigma-Aldrich), ácido bórico (H_3BO_3 , reactivo ACS $\geq 99.5\%$, Sigma-Aldrich) y ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$, anhidro $\geq 99\%$, Sigma-Aldrich) como materiales de partida (Tabla I).

2583

Tabla I. Materias primas como precursores del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$

Precusores	Peso molecular	Formula química	Pureza
Ácido oxálico	90.03 g/mol	$\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$	Anhidro $\geq 99.0\%$
Ácido bórico	61.83 g/mol	H_3BO_3	ACS Reactivo $\geq 99.5\%$
Hidróxido de magnesio	58.32 g/mol	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	Grado reactivo $\geq 95\%$

Se mezclaron cantidades estequiométricas en la ruta de reacción de la siguiente manera (ecuación química 1):



La reacción se llevó a cabo mediante el método cerámico (estado sólido) que consistió en secar previamente en un horno de vacío a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 hora todos los precursores, para posteriormente mezclarlos durante 15 minutos dentro de un mortero de ágata y después preparar pastillas prensadas en seco a una presión de 2 MPa (presión manométrica). La mezcla uniforme se comprimió en muchas piezas con un área circular de 1 cm^2 y un espesor de 0.5 cm. Después, las piezas fueron llevadas a un tratamiento térmico de $110\text{ }^\circ\text{C}$ por 3 horas, para la eliminación del agua, y $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas para la obtención del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$. El producto se transfirió, con poco tiempo de exposición a la atmósfera ambiental, adentro de una caja de guantes llena de argón (O_2

y $\text{H}_2\text{O} < 5$ ppm), para moler las pastillas y utilizar el polvo del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ resultante sin un proceso de purificación posterior a la síntesis. Los solventes Acetonitrilo (ACN), Propileno Carbonato (PC), Etileno Carbonato (EC), Dimetil Carbonato (DMC) y Tetrahidrofurano (THF) fueron comprados en grado batería Sigma-Aldrich y utilizados así como se recibieron.

2.2. Caracterización estructural y morfológica

La estructura cristalina así como la identificación de la fase del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ fue obtenida con el software McMaille con la previa caracterización por DRX usando un D2-Phaser (Bruker) con fuente de radiación $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La morfología de las partículas fueron analizadas utilizando un MEB (JEOL Neoscope 6000). En el análisis por FTIR (Interspec 200-X), operado en un rango de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} , se utilizó bromuro de potasio (KBr) como blanco.

2.3. Preparación de los electrolitos

Todos los electrolitos a base de la sal $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ se prepararon en una caja de guantes, con las condiciones antes mencionadas, a una concentración de 50 mM en ACN, PC, EC:PC (1:1 % vol.), EC:PC:DMC (1:1:3 % vol.) y THF para evaluar su ciclabilidad con el objetivo de seleccionar el mejor solvente. Cada solución resultante se agitó durante 24 h previo a su caracterización electroquímica.

2.4. Mediciones electroquímicas

Voltamperometría cíclica (VC): En nuestro estudio, la VC se realizó en celdas de tres electrodos con un potenciostato/galvanostato Biologic Science Instruments VMP3 a temperatura ambiente usando un electrodo de trabajo de platino y dos tiras de Mg (pureza de 99.9%, Sigma-Aldrich) como contraelectrodos y electrodos de referencia, respectivamente.

Voltamperometría de barrido lineal (LSV): También se utilizó una celda de tres electrodos que comprendía varios electrodos de trabajo de Cobre (Cu), Plata con chapa de Oro (Ag/Au), Plata (Ag), Carbón Vitreo (GC), Acero Inoxidable 304 (SS304), Níquel (Ni), Acero inoxidable 316 (SS316), Platino (Pt) y Aluminio (Al) así como dos tiras de Mg como contraelectrodos y

electrodos de referencia, respectivamente. El electrolito utilizado para esta prueba fue de 250mM Mg(BOB)₂/THF.

Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS): La conductividad iónica de varios electrolitos se estudió mediante mediciones de EIS. Las membranas de fibra de vidrio se empaparon con 120 µL de varios electrolitos con una concentración de X Mg(BOB)₂/THF donde X = 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM, 300mM, 350mM y 400mM y luego se intercalaron entre un par de electrodos de bloqueo SS316 dentro de celdas tipo moneda. Se calentaron a 40 °C durante 12 h para lograr un buen contacto entre los electrodos y los electrolitos, posteriormente las celdas se dejaron enfriar a temperatura ambiente y reposaron durante 24 h antes de ser probadas en estaciones de trabajo electroquímicas. Las mediciones de EIS se llevaron a cabo en el rango de temperatura de 30 a 80 °C, en el que se permitió que la celda se equilibrara térmicamente durante al menos 3 h antes de la prueba. Las EIS se registraron en el rango de frecuencia de 1000 Hz a 10 mHz aplicando una onda sinusoidal con una amplitud de 10 mV similar a lo publicado en la literatura [13]. La conductividad iónica se calculó a partir de la ecuación 2, donde σ representa la conductividad iónica en S/cm, l es el espesor de la membrana de fibra de vidrio empapada con los electrolitos de varias concentraciones en cm, S es el área de la membrana de fibra de vidrio en cm^2 y R representa la resistencia determinada por el diagrama de Nyquist en S^{-1} :

$$\sigma = \frac{l}{SR} \quad (2)$$

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 mostramos los resultados obtenidos por DRX del Mg(BOB)₂. Se utilizó el software McMaille para la indexación del patrón de difracción de potencia [14], a través de Expo2014 [<https://www.ba.ic.cnr.it/softwareic/expo/>] pudimos resolver la estructura cristalina del Mg(BOB)₂ como una estructura tipo monoclinica con un grupo espacial de $P2_1/c$ con $a = 11.63 \text{ \AA}$, $b = 10.16 \text{ \AA}$, $c = 8.80 \text{ \AA}$, $\alpha = \gamma = 90^\circ$, $\beta = 94.02^\circ$ y un volumen de celda de 1039.29 \AA^3 con 2 moléculas por celda unitaria. El tamaño medio de los cristalitos se determinó a partir de las cuatro intensidades más altas utilizando la ecuación de Scherrer (ecuación 3) donde D es el tamaño de grano del cristal, m es el FWHM, λ es la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de

difracción y K es la constante de Scherrer, expresada en radianes cuando tomamos el valor de 0.89.

$$D = \frac{K\lambda}{m\cos\theta} \quad (3)$$

Por lo tanto, el valor del FWHM también debe expresarse en forma de radianes para garantizar la consistencia de la unidad durante todo el proceso de cálculo [15]. Los tamaños de los cristalitas de cinco intensidades máximas se muestran en la Tabla II. Con base en el valor de ancho completo a la mitad del máximo (FWHM) obtenido del patrón de difracción de rayos X, se encontró que el tamaño medio de los cristalitas fue de 44.89 nm con una proximidad del tamaño máximo de 54.15 nm y el tamaño mínimo de 35.47 nm. La morfología se observa en la imagen obtenida por MEB del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ que se encuentra en el recuadro de la Figura 1. Está compuesta de micropartículas irregulares con tamaño en micrómetros, similar a sus análogos reportados en la literatura [16-23].

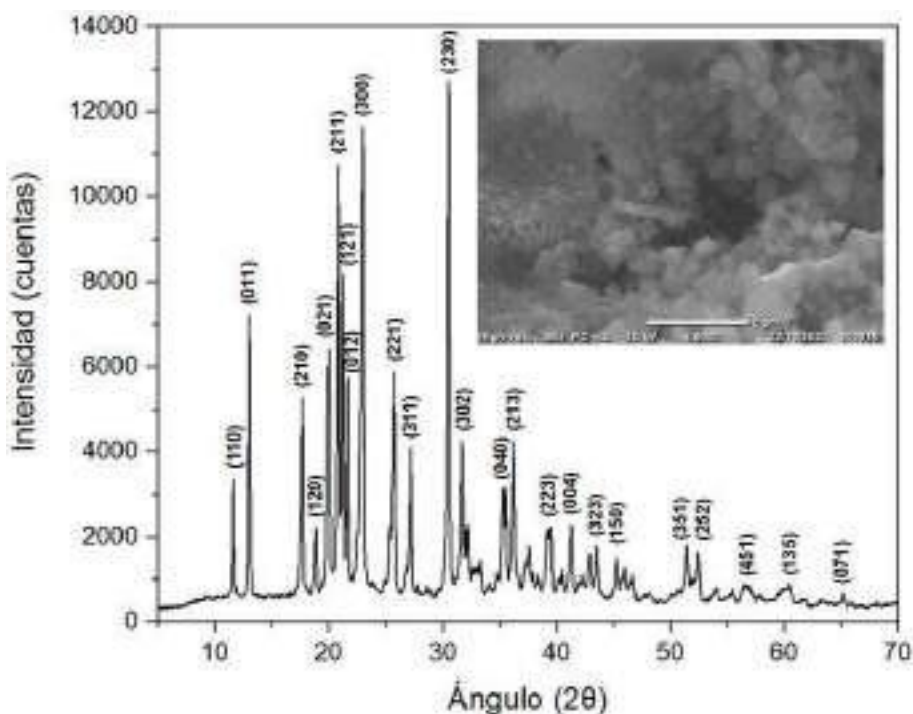
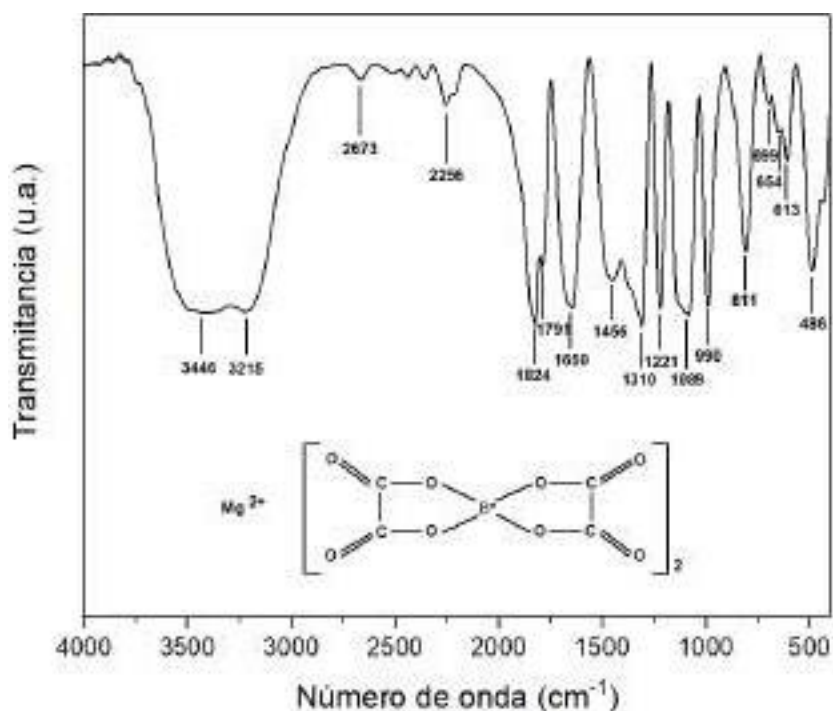


Figura 1. Patrón DRX del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$. Recuadro: Imagen MEB del sólido.

Tabla II. Resultados del cálculo del tamaño de los cristalitas por la ecuación de Scherrer

Ángulo (2θ)	FWHM (radianes)	Tamaño del cristalito (nm)
12.97	0.146	54.155
20.81	0.168	47.544
21.22	0.168	47.575
22.95	0.226	35.470
30.49	0.205	39.720

Se realizó FTIR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ para identificar los grupos funcionales mediante la técnica de polvos [24]. La exploración de espectroscopia FTIR se analizó dentro del rango de número de onda de 4000 a 400 cm^{-1} tal y como se observa en la Figura 2. Las principales bandas IR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ y sus distribuciones se muestran en la Tabla III.

**Figura 2.** Espectro FTIR del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$. Recuadro: Estructura de la molécula.

Las bandas de vibración en el número de onda 3446 y 3215 cm^{-1} de los enlaces O-H corresponden a impurezas de agua absorbida por las partículas [25]. A su vez las bandas que aparecen en 2673 y 2256 cm^{-1} podrían deberse a las vibraciones de estiramiento de los átomos en el enlace C–O [26] del CO_2 gaseoso absorbido en el polvo analizado. Los números de onda 1824 y 1791 cm^{-1} indican la aparición de los grupos funcionales C=O con oscilaciones en y fuera de

fase del anión BOB [27], respectivamente, de igual forma los estiramientos asimétrico y simétrico COO corresponden a los números de onda en 1650 y 1456 cm^{-1} [28]. La huella dactilar del compuesto $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ se mostró en los números de onda 1310, 1221, 1089 y 990 cm^{-1} , que representan el estiramiento C-O-B-O-C, estiramiento asimétrico C-O-C, estiramiento O-B-O y estiramiento C-O-C simétricos, respectivamente. También hay otros posibles grupos funcionales del tipo estiramiento simétrico O-B-O a 811 cm^{-1} y estiramiento asimétrico O-B-O a 699 cm^{-1} , así como un enlace tipo BO_4 a 486 cm^{-1} , similar al del espectro FTIR reportado por Shiyou et al. [29].

Tabla III. Grupos funcionales y bandas de absorción del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ sintetizado

Grupos funcionales	Número de onda (cm^{-1})	
O-H	3446, 3215	
C-O	2673, 2256	
C=O oscilación en fase	1824	
C=O oscilación fuera de fase	1791	
COO ⁻ estiramiento asimétrico	1650	
COO ⁻ estiramiento simétrico	1456	
C-O-B-O-C estiramiento	1310	
C-O-C estiramiento asimétrico	1221	
O-B-O estiramiento simétrico	1089	2588
C-O-C estiramiento simétrico	990	
O-B-O simétrico	811	
O-B-O estiramiento asimétrico	699	
COO ⁻ deformación	654	
B-O deformación	613	
BO_4	486	

Los resultados de la VC a una baja concentración de 50mM del $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ en diferentes solventes se encuentran en la Figura 3, todas las pruebas de ciclabilidad fueron llevadas a cabo a una velocidad de escaneo de 25 mVs^{-1} . Podemos observar que los únicos dos solventes que mostraron deposición de Mg sobre la superficie del electrodo de trabajo de Pt fueron el ACN y el THF, sin embargo este primero no mostró disolución de Mg al igual que el resto de los otros solventes, por lo que concluimos que ese alto grado de insolubilidad con las sales de Mg [30-32] no podía mejorar aunque se aumentaran las cantidades de solvente. Por consiguiente se seleccionó el THF como el mejor solvente, debido a su alta compatibilidad con el $\text{Mg}(\text{BOB})_2$ similar a otras sales de este tipo [33-35]. La descomposición del electrolito 50mM $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$ ocurre por encima de los 2 V por lo que se decidió acortar la ventana hasta este voltaje para las pruebas a diferentes concentraciones del electrolito X $\text{Mg}(\text{BOB})_2/\text{THF}$.

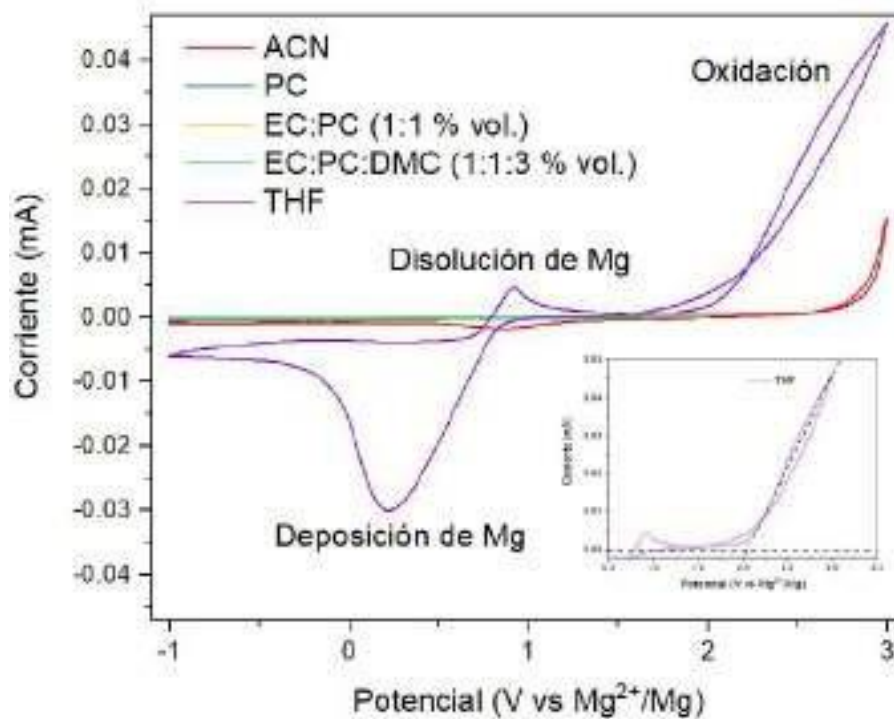


Figura 3. VC que muestra la deposición/disolución del Mg en un electrodo de Pt en un electrolito con una ²⁵⁸⁹ concentración de 50mM Mg(BOB)₂ disuelto en diferentes solventes, recolectados a una velocidad de escaneo de 25 mVs⁻¹ dentro del rango potencial de -1.0+3.0 V (frente a Mg²⁺/Mg).

Por otra parte se seleccionó la concentración de 250mM porque con ella se obtuvo una mayor cantidad de densidad de carga catódica J (deposición de Mg) de aproximadamente -1.74 mA/cm² para el primer ciclo (recuadro b de la Figura 4) partiendo de un OCV de 1.10 V (recuadro a de la Figura 4) hacia la zona catódica. Esta misma celda de tres electrodos fue ciclada hasta 250 ciclos demostrando una buena ciclabilidad en comparación con el resto de las otras concentraciones, siendo la única en mostrar los fenómenos de deposición/disolución de Mg más intensos denotando una alta reversibilidad, cuya característica es fundamental en los electrolitos para baterías secundarias de Mg [36].

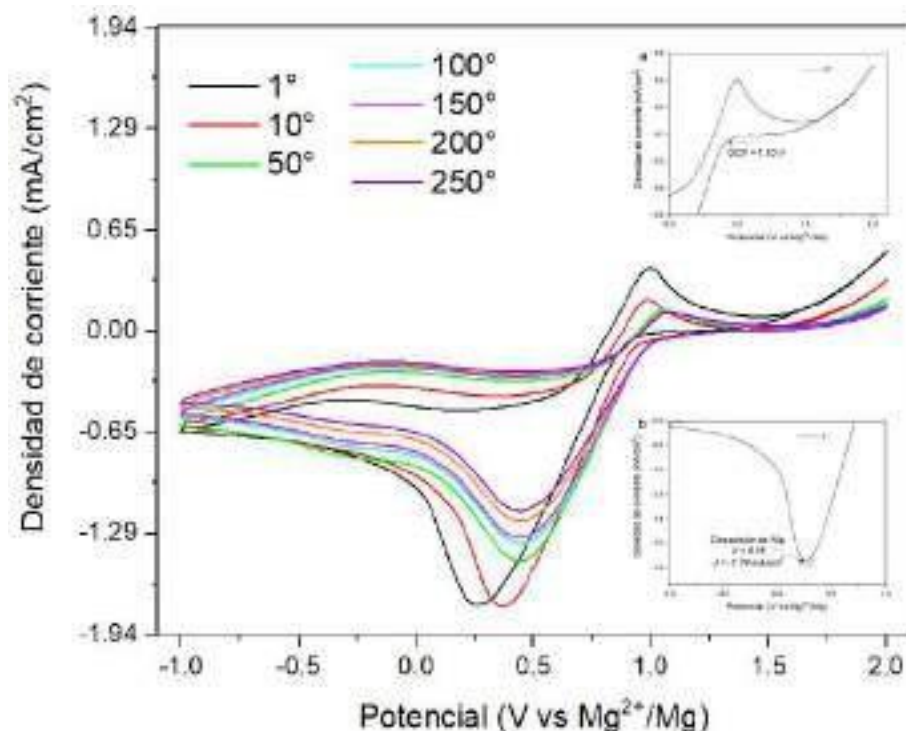
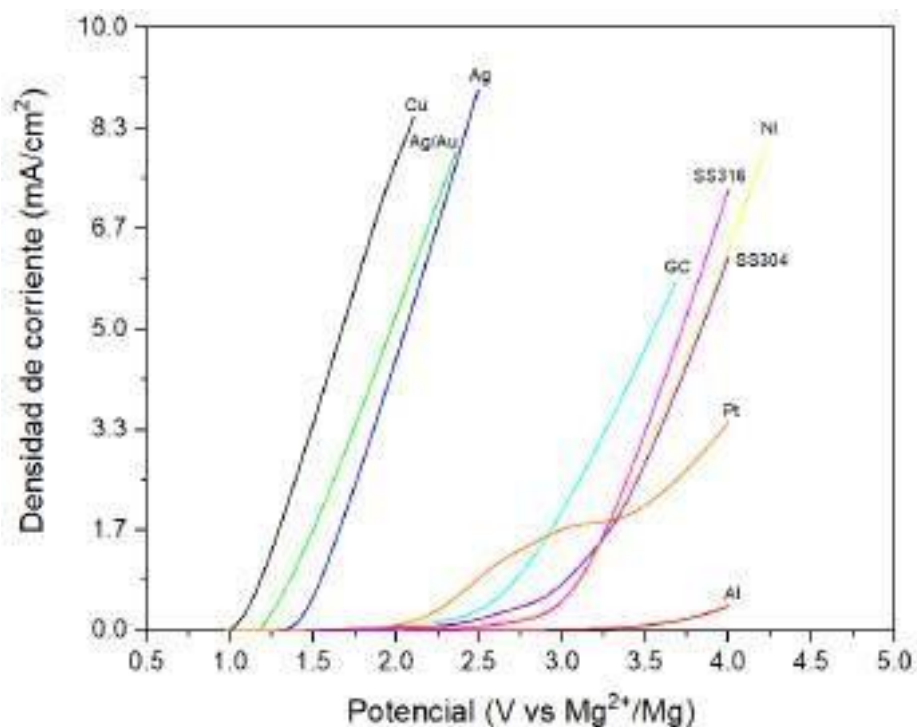


Figura 4. VC que muestra la deposición/disolución de Mg en un electrodo de Pt en un electrolito con una ²⁵⁹⁰ concentración de 250mM Mg(BOB)₂/THF recolectadas a una velocidad de escaneo de 25 mVs⁻¹ dentro del rango potencial de -1.0+2.0 V (frente a Mg²⁺/Mg). Todas las mediciones se realizaron utilizando una celda de tres electrodos, se utilizó una lámina de Mg como electrodo de referencia y contraelectrodo. Recuadros a) OCV del primer ciclo y b) Voltaje de deposición del Mg y densidad de corriente (J) a este potencial.

Los resultados del LSV los podemos encontrar en la Figura 5. Con un nuevo electrolito de la misma concentración molar (250mM) se evaluaron diferentes electrodos de trabajo encontrando que el cobre y el aluminio generan la menor y la mayor estabilidad electroquímica de 1.05 V y 3.5 V respectivamente, siendo de los materiales más utilizados como colectores de corriente para las baterías comerciales [37]. Para ver la diferencia entre los colectores de corriente más utilizados para las RMIB se incluyó al SS316 vs SS304, encontrando que el SS316 tiene una mejor estabilidad electroquímica en el electrolito 250mM Mg(BOB)₂/THF el cual además de soportar más la corrosión del acero [38] alcanza un valor ligeramente mayor de ≈ 0.5 V por encima del SS304, por lo que para las RMIB contribuye mucho ya que poder trabajar en una ventana de potencial más amplia es algo que en la actualidad se busca con la investigación de nuevos materiales [39].



2591

Figura 5. LSV del electrolito 250mM Mg(BOB)₂/THF en una celda de tres electodos utilizando Cu (negro), Ag/Au (verde), Ag (azul), Pt (naranja), Carbón Vítreo (turquesa), SS304 (púrpura), SS316 (fucsia), Ni (amarillo) y Al (rojo) como electodos de trabajo, medidos a una velocidad de escaneo de 25 mVs⁻¹.

Finalmente el electrolito X Mg(BOB)₂/THF fue evaluado con la tecnica de los electodos bloqueantes utilizando celdas tipo moneda modelo SS316 para medir su conductividad. En la Figura 6 podemos notar que, al igual que en las pruebas de ciclabilidad, el electrolito con la concentración de 250mM vuelve a ser el mejor, ya que a temperatura ambiente logró alcanzar un valor de $4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$ dejándolo por encima de las demás concentraciones. El cambio en la pendiente de la curva en la Figura 6 se debe al punto de ebullición (pe) del THF.

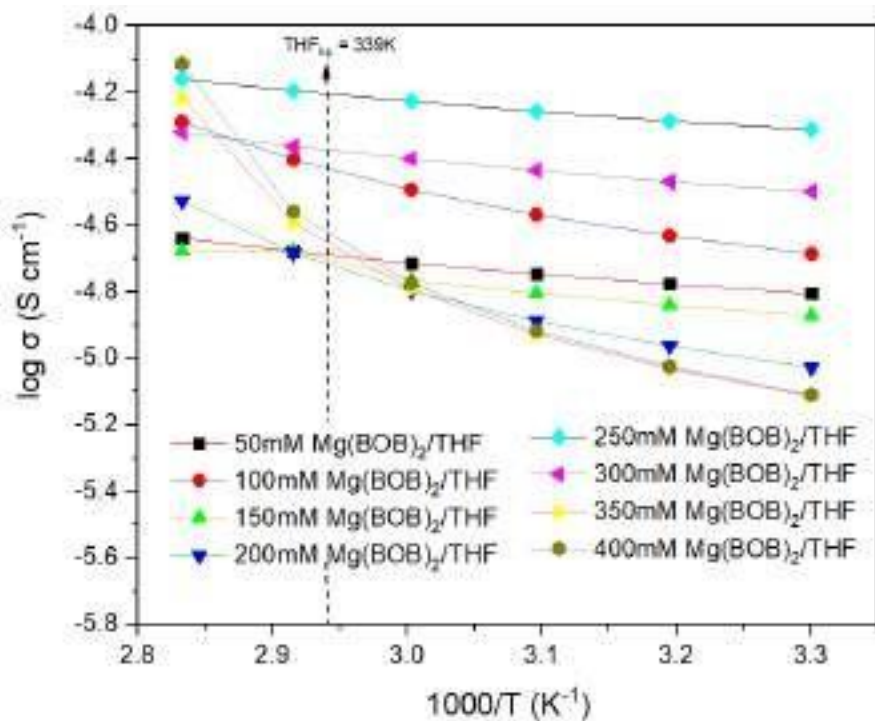


Figura 6. Gráfico de Arrhenius de la conductividad iónica de las membranas de fibra de vidrio empapadas con un electrolito a una concentración de X Mg(BOB)₂/THF, donde X = 50mM, 100mM, 150mM, 200mM, 250mM, 300mM, 350mM y 400mM. 2592

4. CONCLUSIONES

En resumen, se obtuvo una sal de magnesio Mg(BOB)₂ utilizando ácido oxálico, ácido bórico e hidróxido de magnesio como materiales de partida anhidros, de alta pureza y de bajo costo mediante la aplicación de la síntesis por estado sólido. Un electrolito de Mg basado en el complejo preparado con una concentración de 250mM Mg(BOB)₂/THF posee un comportamiento de ciclado de Mg altamente reversible (>250 ciclos), una buena estabilidad anódica (2.8 V frente a Mg del SS316) y una buena conductividad iónica a temperatura ambiente ($4.9 \times 10^{-5} \text{ Scm}^{-1}$). El nuevo electrolito demostró tener buenas propiedades químicas y electroquímicas como su baja toxicidad, baja volatilidad una vez armada los dispositivos y una alta reversibilidad siendo evaluado en celdas de tres electrodos así como en medias celdas, asumiendo el reto de las complejas interacciones del electrolito con los diferentes solventes estudiados al igual que con los electrodos comerciales preparados, por lo tanto se requiere más trabajo para probar todo su potencial como electrolito de alto rendimiento para las RMIB.

5. AGRADECIMIENTOS

Agradecemos a la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Autónoma de Nuevo León por brindarnos los equipos utilizados en este proyecto, ubicados en el Laboratorio de Materiales 2 de la División de Estudios de Posgrado, así como también agradecemos al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para continuar los estudios de doctorado.

6. REFERENCIAS

1. Yeru Liang, Chen-Zi Zhao, Hong Yuan, Yuan Chen, Weicai Zhang, Jia-Qi Huang, Dingshan Yu, Yingliang Liu, Maria-Magdalena Titirici, Yu-Lun Chueh, Haijun Yu and Qiang Zhang, *InfoMat*, **1**, 6-32 (2019).
2. Dolf Gielen, Francisco Boshell, Deger Saygin, Morgan D. Bazilian, Nicholas Wagner and Ricardo Gorini, *Energy Strategy Reviews*, **24**, 38-50 (2019).
3. John B. Goodenough, *Nature Electronics*, **1**, 204 (2018). 2593
4. Alagar Ramar and Fu-Ming Wang, *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, **31**, 21832-21855 (2020).
5. Aruto Watanabe, Kentaro Yamamoto, Yuki Orikasa, Titus Masese, Takuya Mori, Tomoki Uchiyama, Toshiyuki Matsunaga and Yoshiharu Uchimoto, *Solid State Ionics*, **349**, 115311 (2020).
6. Xin Lei, Yongping Zheng, Fan Zhang, Yong Wang and Yongbing Tang, *Energy Storage Materials*, **30**, 34-41 (2020).
7. Zhonghua Zhang, Shamu Dong, Zili Cui, Aobing Du, Guicun Li and Guanglei Cui, *Small Methods*, **2**, 1800020 (2018).
8. Tobias Placke, Richard Kloepsch, Simon Dühnen and Martin Winter, *Journal of Solid State Electrochem*, **21**, 1939-1964 (2017).
9. Ran Attias, Michael Salama, Baruch Hirsch, Yosef Goffer and Doron Aurbach, *Journal Joule*, **3**, 27-52 (2019).
10. Ramasubramonian Deivanayagam, Brian J. Ingram and Reza Shahbazian-Yassar, *Energy Storage Materials*, **21**, 136-153 (2019).

11. Robert Dominko, Jan Bitenc, Romain Berthelot, Magali Gauthierf, GioelePagot and Vito Di Noto, *Journal of Power Sources*, **478**, 229027 (2020).
12. Muhammad Rashad, Muhammad Asif, Yuxin Wang, He Zhen and Iftikhar Ahmed, *Energy Storage Materials*, **25**, 342-375 (2020).
13. Zhonghua Zhang, Zili Cui, Lixin Qiao, Jing Guan, Huimin Xu, Xiaogang Wang, Pu Hu, Huiping Du, Shizhen Li, Xinhong Zhou, Shanmu Dong, Zhihong Liu, Guanglei Cui and Liquan Chen, *Advanced Energy Materials*, **7**, 1602055 (2017).
14. A. Le Baila, *Powder Diffraction*, **19**, 249-254 (2004).
15. Kai He, Nuofu Chen, Congjie Wang, Lishuai Wei and Jikun Chen, *Crystal Research and Technology*, **53**, 1700157 (2018).
16. Ety Marti Wigayati, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi, Fadli Rohman and Titik Lestariningsih, *Indonesian Journal of Chemistry*, **15**, 242-247 (2015).
17. Chunhua Ge, Lixia Wang, Lili Xue, Zhong-Shuai Wu, Hehe Li, Zailin Gong and Xiang-Dong Zhang, *Journal of Power Sources*, **248**, 77-82 (2014).
18. Lixia Wang, Weifang Han, Chunhua Ge, Rui Zhang, Yufeng Bai and Xiangdong Zhang, *Chemistry Select*, **3**, 9293-9300 (2018). 2594
19. TitikL estariningsih, Christin Rina Ratri, Ety Marty Wigayati and Qolby Sabrina, *AIP Conference Proceedings*, **1711**, 060005 (2016).
20. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Achmad Subhan, Christin Rina Ratri and Ibrahim Purawiardi, *Ionics*, **22**, 43-50 (2016).
21. Ety Marti Wigayati, Titik Lestariningsih, Christin Rina Ratri, Ibrahim Purawiardi and Bambang Prihandoko, *Makara Journal of Technology*, **21**, 26-32 (2017).
22. Ceren Zora, Yaprak Subası, Durata Hacıub, Mehmet Somer and Semih Afyon, *Journal of Physical Chemistry C*, **125**, 11310-11317 (2021).
23. Fangyuan Cheng, Xiaoyu Zhang, Yuegang Qiu, Jinxu Zhang, Yi Liu, Peng Wei, Mingyang Ou, Shixiong Sun, Yue Xu, Qing Li, Chun Fang, Jiantao Han and Yunhui Huang, *Nano Energy*, **88**, 106301 (2021).
24. Alexander A. Kamnev, Anna V. Tugarova, Yulia A. Dyatlova, Petros A. Tarantilis, Olga P. Grigoryeva, Alexander M. Fainleib and Stefania De Luca, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **193**, 558-564 (2018).
25. E. F. Medvedev and A. Sh. Komarevskaya, *Glass and Ceramics*, **64**, 42-46 (2007).

26. Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Theory and Applications in Inorganic Chemistry*, pp. 152-154 5th Ed., Wiley, New York, (1997).
27. Akiko Tsurumaki, Mario Branchi, Alessio Rigano, Ruggero Poiana, Stefania Panero and Maria Assunta Navarra, *Electrochimica Acta*, **315**, 17-23 (2019).
28. T. Lestariningsih, Q. Sabrina, I. Nuroniah, B. Prihandoko, E. Marti Wigayati and C. Rina Ratri, *Journal of Physics: Conference Series*, **1282**, 012044 (2019).
29. Li Shiyou, Li Wenbo, Cui Xiaoling, Li Chunlei, Han Yamin, Yang Li, Wang Peng, Wang Jie and Wei Yuan. Patent number: CN 110305151 A (2019).
30. John Muldoon, Claudiu B. Bucur, Allen G. Oliver, Tsuyoshi Sugimoto, Masaki Matsui, Hee Soo Kim, Gary D. Allred, Jaroslav Zajicek and Yukinari Kotani, *Energy & Environmental Science*, **5**, 5941-5950 (2012).
31. Long Kong, Chong Yan, Jia-Qi Huang, Meng-Qiang Zhao, Maria-Magdalena Titirici, Rong Xiang and Qiang Zhang, *Energy & Environmental Materials*, **1**, 100-112 (2018).
32. Partha Saha, Moni Kanchan Datta, Oleg I. Velikokhatnyi, Ayyakkannu Manivannan, David Alman and Prashant N. Kumta, *Progress in Materials Science*, **66**, 1-86 (2014). 2595
33. Rana Mohtadi and Fuminori Mizuno, *Beilstein Journal of Nanotechnology*, **5**, 1291-1311 (2014).
34. Zheng Ma, Douglas R. MacFarlane and Mega Kar, *Batteries & Supercaps*, **2**, 115-127 (2019).
35. Zhirong Zhao-Karger and Maximilian Fichtner, *Frontiers in Chemistry*, **6**, 656 (2019).
36. Honglei Shuai, Jing Xu and Kejing Huang, *Coordination Chemistry Reviews*, **422**, 213478 (2020).
37. Alexander Chernyaev, Jere Partinen, Lassi Klemettinen, Benjamin P. Wilson, Ari Jokilaakso and Mari Lundstrom, *Hydrometallurgy*, **203**, 105608 (2021).
38. Yehia Youssef, Walaa El Bestawy, Mootaz Ghazy, Mohamed Shehadeh and Ibrahim Hassan, *International Journal of Chemical Engineering and Applications*, **9**, 135-138 (2018).
39. Yufei Zhang, Hongbo Geng, Weifeng Wei, Jianming Ma, Libao Chen and Cheng Chao Li, *Energy Storage Materials*, **20**, 118-138 (2018).

USO DE BIOCARBONES DERIVADOS DE LODOS DE DEPURADORA COMO CATALIZADORES DE BIOÁNODOS PARA LA GENERACIÓN DE ENERGÍA Y EL TRATAMIENTO DEL NEJAYOTE EN CELDAS DE COMBUSTIBLE MICROBIANAS

Y. M. Maldonado^{1,*}, F. J. Rodríguez Varela¹, F. Fernández Luqueño¹, B. Escobar Morales², I. L. Alonso Lemus³

¹Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Unidad Saltillo, Av. Industria Metalúrgica 1062, C.P. 25900, Ramos Arizpe, Coahuila, México.

²CONACyT, Centro de Investigación Científica de Yucatán, Km. 5.5 Carr. Sierra Papacal-Chuburná Puerto. Tablaje 31257, Sierra Papacal, Yucatán 97302, México.

³CONACYT, Sustentabilidad de los Recursos Naturales y Energía, Cinvestav Saltillo, Ramos Arizpe, México.

E-mail: yessica.maldonado@cinvestav.mx

RESUMEN

2596

En este trabajo se evalúa el comportamiento electrocatalítico de novedosos bioánodos conteniendo biocarbones derivados de lodos de depuradora (BLD) como catalizadores y una biopelícula de *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) como microorganismo electroquímicamente activo (MEA), para la generación de energía y el tratamiento del nejayote en una celda de combustible microbiana (CCM). El tratamiento hidrotérmico y la activación con $ZnCl_2$ modificaron la estructura y propiedades texturales produciendo biocarbones autodopados con heteroátomos de N y S. Adicionalmente, la funcionalización con metanol mediante el calentamiento intermitente por microondas (CIM) influye positivamente en la respuesta electroquímica del biocarbón derivado de lodos de depuradora funcionalizado (BLDF) en comparación con el BLD sin funcionalizar. La caracterización electroquímica en media celda mostró que con la biopelícula de *Bacillus subtilis* (*B. subtilis*) se incrementa la densidad de corriente. Por tanto, los resultados muestran que el bioánodo BLDF + *B. subtilis* es el mejor candidato para ser evaluado en una CCM utilizando nejayote como sustrato.

Palabras Clave: Nejayote, biocarbones derivados de lodos de depuradora, *B. subtilis*, celdas de combustible microbianas.

1. INTRODUCCIÓN

Las CCM se consideran una tecnología prometedora para la producción de energía y el tratamiento simultáneo de aguas residuales. Esto se logra debido a su capacidad para oxidar la materia orgánica contenida en dichas aguas, empleando una biopelícula formada por un MEA en el bioánodo de la celda [1]. Más aún, recientemente se ha reportado que el uso de biocarbones (BCs) como catalizadores en bioánodos de CCM mejoran su desempeño, debido a su biocompatibilidad con el MEA [2].

Por otra parte, el nejayote es un efluente generado en grandes volúmenes por la industria de la tortilla en México ($14.4 \text{ millones m}^3 \text{ año}^{-1}$). Asimismo, la demanda química de oxígeno (DQO) es un parámetro el cual nos permite evaluar la calidad del agua y conocer el nivel de contaminación orgánica contenida en las aguas residuales [3]. En este sentido, el nejayote contiene altas concentraciones de materia orgánica ($\text{DQO} \sim 21,280 \text{ mg L}^{-1}$) [4]. Lo anterior hace del nejayote un buen candidato para evaluar la generación de energía empleándolo como sustrato en CCM. Por otro lado, de las cerca de 2,500 plantas de tratamiento de aguas residuales municipales y ~~3600~~²⁵⁹⁷ industriales, se generan cerca de 640 millones de toneladas de lodos al año [5]. Es decir, grandes volúmenes de biomasa que pueden ser tratados térmicamente para obtener BCs con propiedades fisicoquímicas ventajosas para su uso en CCM.

En este trabajo, se emplearon lodos de la planta tratadora de aguas de Saltillo, Coahuila, para obtener BCs sin funcionalizar (BLD) y funcionalizados con una solución de metanol (BLDF). Estos se usaron para fabricar bioánodos empleando un soporte de tela de carbón y *B. subtilis* como MEA. La configuración de los bioánodos es: soporte + BLD + *B. subtilis* (o BLDF en su caso). Como sustrato se utilizó nejayote el cual fue obtenido del proceso de nixtamalización en una empresa local de Saltillo (Pollo Feliz).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Obtención de lodos de depuradora

Los lodos de depuradora se obtuvieron de la planta de tratamiento de aguas residuales de Saltillo, Coahuila. Los lodos, se secaron a 80 °C, y se pulverizaron en un mortero de ágata hasta obtener un polvo fino.

2.2. *Síntesis de biocarbones (catalizadores)*

El biocarbón derivado de lodos de depuradora (BLD) se obtuvo de la siguiente manera: 1 g de polvo de lodos se disperso en 20 mL de una solución acuosa 0.23 M de ácido acético (Sigma-Aldrich, 99.7 % de pureza), la dispersión se colocó en una autoclave sellada con recubrimiento de teflón y se mantuvo a 200 °C por 12 h. El hidrocábón obtenido de este proceso se identificó como LDH. Posteriormente, LDH se sometió a una activación química con ZnCl₂ en una relación en peso 1:2 y se colocó en un horno tubular (Thermo Scientific) en atmósfera de nitrógeno a 800 °C durante 2 h, con una rampa de calentamiento de 10 °C min⁻¹. El biocarbón obtenido se etiquetó como BLD. Adicionalmente, una muestra del BLD se funcionalizó mediante un tratamiento por calentamiento intermitente por microondas con una solución 0.15 M de metanol durante 0.25 h, aplicando pulsos de 25 seg on/15 seg off, obteniendo un biocarbón funcionalizado etiquetado como BLDF.

2.3. *Obtención del nejayote (sustrato)*

El nejayote se obtuvo del centro de producción de la empresa "Pollo Feliz", en Saltillo, Coahuila. En esta empresa el proceso de nixtamalización se realiza de forma artesanal. El nejayote se colectó al final de dicho proceso, el cual tiene un pH de 11.3.

2.4. *Preparación de bioánodos*

El soporte se fabricó de tela de carbón ELAT LT-1200W con medidas de 1 x 2 cm, el cual se unió a un alambre de cobre por su cara posterior utilizando tinta de grafito. Posteriormente, se delimitó un área de 1 cm² (1 x 1 cm) utilizando resina epóxica. Después, se depositaron los catalizadores (biocarbones) cubriendo toda la zona delimitada. Para la deposición de los catalizadores se prepararon tintas catalíticas con la siguiente composición: 5mg de biocarbón, 64 µL de Nafion® (Sigma-Aldrich) y 64 µL de isopropanol (Sigma-Aldrich) y se sometieron a un

baño de ultrasonido durante 0.5 h, después se depositaron sobre el soporte mediante la técnica de goteo y se secaron a temperatura ambiente durante 24 h. Posteriormente, los ánodos se introdujeron en caldo nutritivo Luria Bertani (LB) inoculado con *B. subtilis* y se incubaron a 30 ± 2 °C durante 6 días. Finalmente, se obtuvieron bioánodos identificados como BLD + *B. subtilis* y BLDF + *B. subtilis*.

2.5. Caracterización fisicoquímica

La determinación de los grupos funcionales de LD, LDH, BLD y BLDF se realizó mediante espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), usando el accesorio de reflexión total atenuada (ATR) en un espectrómetro Bruker (Tensor II) con cristal de diamante. Las mediciones se realizaron en el rango de $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, con una resolución de 4 cm^{-1} . La composición química de los biocarbones BLD y BLDF se determinó usando un microscopio electrónico de barrido (MEB) PHILIPS XL30 ESEM acoplado con un detector de espectroscopía de energía dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés), con un voltaje de aceleración de 20 kV. La composición química es reportada a partir del resultado promedio del análisis de 5 zonas diferentes a una magnificación de 500x. La caracterización de la estructura de los biocarbones se realizó empleando la técnica de espectroscopía Raman, en un microscopio Thermo Scientific (DXR Raman Microscope) equipado con una fuente de He-Ne, láser de 630 nm y lente objetivo de 50x. Finalmente, la estructura cristalina de los biocarbones se analizó mediante la técnica de difracción de rayos X en polvo (XRD, por sus siglas en inglés) en un equipo Bruker modelo D2 PHASER, empleando una fuente de radiación de Cu $K\alpha$ ($\lambda = 0.154184\text{ nm}$).

2.6. Caracterización electroquímica

Las pruebas electroquímicas se llevaron a cabo en un montaje de media celda con un bipotenciostato Bio-Logic modelo VSP-300, en una configuración de tres electrodos. El electrodo de referencia fue de Ag/AgCl (3 M NaCl, 0.209 V vs. SHE) y un alambre de platino se utilizó como contraelectrodo. Como electrodo de trabajo se evaluaron los bioánodos conformados de soporte (de tela de carbón), capa catalítica (BLD o BLDF) y una biopelícula de *B. subtilis*. Todos

los potenciales se reportan en la escala del Electrodo Reversible de Hidrógeno (RHE, por sus siglas en inglés).

Los voltamperogramas cíclicos (VCs) fueron obtenidos en una ventana de potencial de 0.05 a 1.2 V vs. RHE a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ en un sustrato saturado con N₂, usando nejayote como sustrato con un pH de 11.3.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se presentan los espectros de infrarojo de LD, LDH, BLD y BLDF. Como se puede observar, hay cambio en los grupos funcionales en cada parte del proceso para la obtención de los biocarbones. Por ejemplo, LD y LDH muestran señales intensas en 3565 cm⁻¹ (enlace -OH) y entre 2886 y 2981 cm⁻¹ (C-H) [6]. Las primeras dos señales ya no se aprecian en BLD, lo que indica que tras el proceso de activación con ZnCl₂ el grupo hidroxilo y carboxilo se eliminan. Interesantemente, tras el proceso de funcionalización con metanol el enlace -OH se aprecia en BLDF. Las señales de 1666, 1708 y 1761 cm⁻¹ se deben al estiramiento de los carbonilos [7]. Los picos a 1486 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones del enlace C-C secundario. Por su parte, ²⁶⁰⁰las señales a 1167 cm⁻¹ corresponden a las vibraciones de los enlaces C-H y C-O [8]. Los picos de 913 y 955 cm⁻¹ se atribuyen a una torsión de grupo carboxilo (-COOH). Las señales a 818 cm⁻¹ se atribuyen a SiO₂, el cual es de esperarse ya que el BLD tiene silicio [9]. Además, las señales a 638 cm⁻¹ se atribuyen a vibraciones de torsión del enlace =C-OH.

La Tabla I muestra la composición química de BLD y BLDF obtenidas mediante el análisis de EDS, en el cual se detectaron 15 elementos incluyendo la presencia de heteroátomos como nitrógeno y azufre. Ambos biocarbones están compuestos principalmente por carbono (~ 30 % at.) y oxígeno (~ 20 % at.). Además, se observa la presencia de cloro y zinc residual debido al proceso de activación química. La variada composición química es de esperarse debido a que se usó LD como materia prima para la obtención de estos biocarbones.

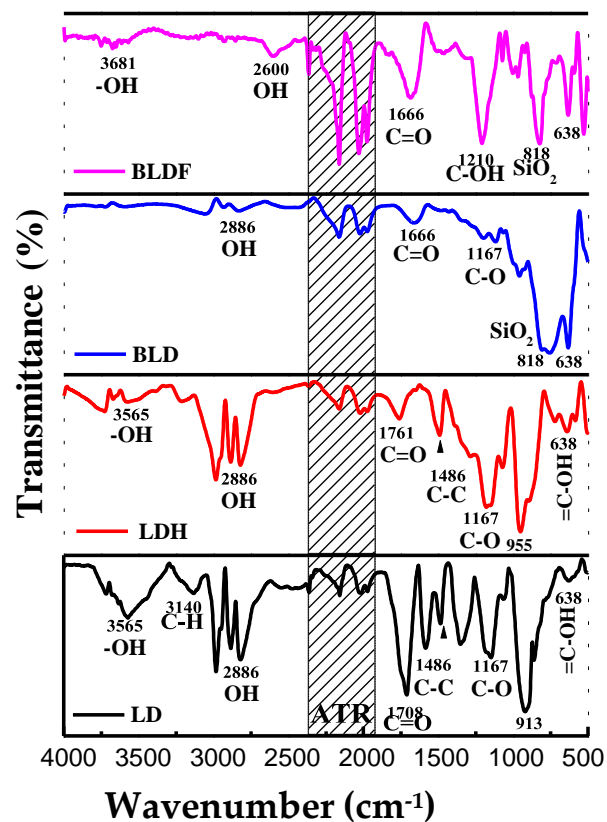


Figura 1. Espectros FTIR de LD, LDH, BLD y BLDF.

Tabla I. Composición química de BLD y BLDF obtenida por EDS.

Material	Composicion química (% at.)														
	C	O	N	Mg	Al	Si	P	S	Ni	Ca	Ti	Cr	Fe	Cl	Zn
BLD	32.03	18.46	7.78	0.28	4.80	6.90	0.81	2.04	0.22	2.67	1.01	0.5	3.75	0.74	17.87
	±4.94 ²	±3.33	±1.17	±0.06	±0.20	±1.76	±0.34	±0.62	±0.11	±0.83	±0.14	±0.35	±1.08	±0.09	±5.22
BLDF	30.15	21.73	8.71	0.33	5.17	7.71	1.13	1.86	0.14	3.40	1	0.31	3.11	0.45	14.74
	±1.36	±1.35	±0.55	±0.03	±0.23	±0.48	±0.16	±0.05	±0.08	±0.43	±0.07	±0.13	±0.49	±0.06	±1.99

²: Desviación estandar

La Figura 2 muestra las micrografías obtenidas por MEB de a) BLD y b) BLDF, ambos catalizadores estan compuestos de partículas de forma irregular de varias micras de tamaño. El mapeo químico, confirma una composición heterogénea, con la presencia de 15 elementos que coinciden con los obtenidos mediante EDS.

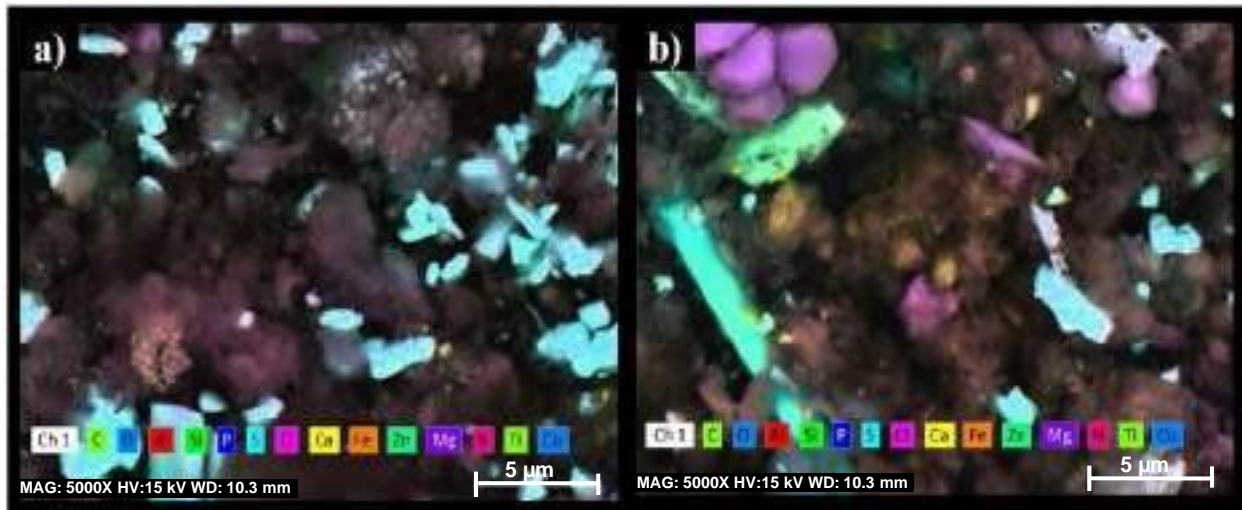


Figura 2. Micrografías MEB y mapeo elemental de a) BLD y b) BLDF.

En la Figura 3 se presentan los espectros Raman de BLD y BLDF. En ambos se observan picos con características típicas de materiales de carbono. Las bandas D y G de BLD se observan a 1328 y 1587 cm^{-1} , respectivamente. Mientras que las bandas D y G de BLDF se observan a 1323 y 1597 cm^{-1} . La banda G se asocia generalmente a las estructuras sp^2 del carbono y la banda D se asocia al desorden de la estructura correspondiente a la hibridación sp^3 [10, 11]. Por otro lado, la relación de intensidades de las bandas D y G (I_D/I_G) están relacionada con el grado de amorfidad o desorden de la estructura [12]. Los valores de I_D/I_G fueron de 1.30 y 1.29 para BLD y BLDF, respectivamente. Lo anterior indica que la funcionalización no tiene un efecto relevante en términos de desorden estructural.

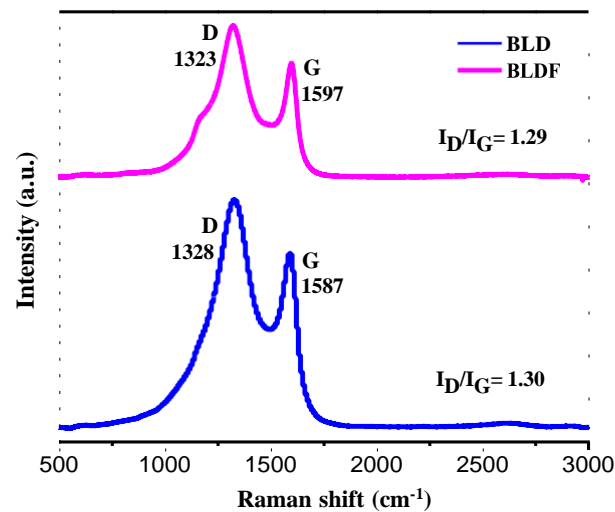
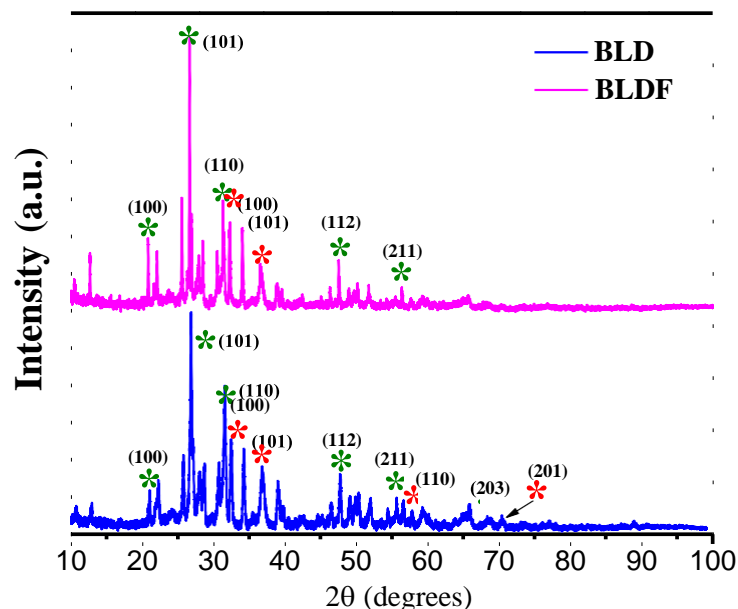


Figura 3. Espectros Raman de BLD y BLDF.

En la Figura 4 se muestran los patrones de difracción de rayos X de BLD y BLDF. En BLD y BLDF se observan picos en $2\theta = 20.94^\circ, 26.71^\circ, 36.61^\circ, 50.20^\circ, 60.02^\circ$ y 68.21° atribuidos a los planos (100), (101), (110), (112), (211) y (230), respectivamente, del cuarzo (SiO_2) (PDF-00-046-1045) [13]. Asimismo, para ambos se observan picos en $2\theta = 32^\circ, 37.3^\circ, 57.8^\circ$ y 71.2° atribuidos a los planos (100), (101), (110) y (201), respectivamente, correspondientes a la fase de ZnO (COD 2300116).



2603

Figura 4. Patrones XRD de BLD y BLDF.

La Figura 5 muestra los voltamperogramas cíclicos (VCs) del soporte y de los bioánodos BLD + *B. subtilis* y BLDF + *B. subtilis*, usando nejayote como sustrato. El VC del soporte tiene la densidad de corriente (j) más baja, mientras que los bioánodo BLD + *B. subtilis* y BLDF + *B. subtilis* muestran curvas de forma cuasi-rectangular sin picos redox. Se observa que el bioánodo donde se utilizó BLDF como catalizador tiene un incremento en j respecto del bioánodo donde se utilizó BLD, lo que indica que el tratamiento de funcionalización influye en las características de la biopelícula mejorando la respuesta electroquímica.

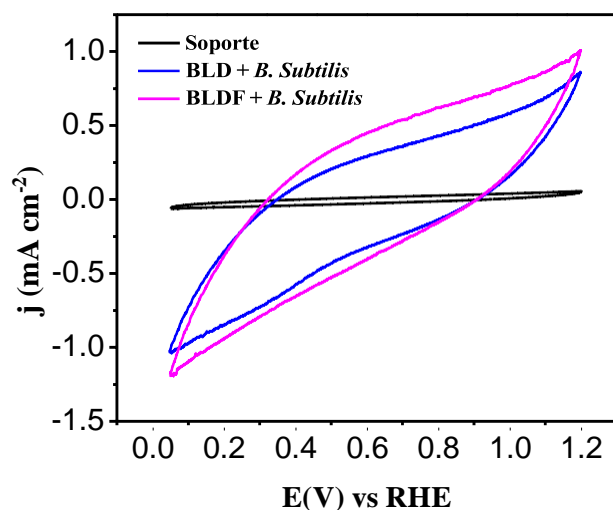


Figura 5. VCs de BLD + *B. subtilis* y BLDF + *B. subtilis*. Sustrato: Nejayote (pH=11.3) saturado con N₂. Velocidad de barrido: 20 mV s⁻¹.

4. CONCLUSIONES

BLD + *B. subtilis* y BLDF + *B. subtilis* mostraron la presencia de heteroátomos de N y S ²⁶⁰⁴ en su composición química. Estos heteroátomos pueden influir positivamente en el desempeño electroquímico de la CCM.

La funcionalización influyó positivamente en la respuesta electroquímica del bioánodo BLDF + *B. subtilis*, mostrando un ligero aumento en la densidad de corriente que BLD + *B. subtilis*.

BLDF + *B. subtilis* mostró ser un bioánodo con potencial para ser evaluado en CCM utilizando nejayote como sustrato.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores desean agradecer al personal directivo de la empresa Pollo Feliz quienes dieron las facilidades para obtener el nejayote, lo que permitió llevar este estudio a cabo. Yessica Manuela Maldonado agradece al CONACYT por la beca de doctorado otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] P. L. McCarty, J. Bae, J. Kim. *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 17 (2011).
- [2] T. M. Huggins, J. J. Pietron, H. M. Wang, Z. J. Ren, J. C. Biffinger. *Bioresour. Technol.*, **195**, 147 (2015).
- [3] J. Li, G. B. Luo, L. J. He, J. Xu, J. Z. Lyu. *Crit. Rev. Anal. Chem.*, **48**, 1 (2018).
- [4] C. Rojas-García, S. García-Lara, S.O. Serna-Saldivar, J.A. Gutierrez-Urbe. *Plant. Foods Hum. Nutr.*, **67**, 94 (2012).
- [5] Estadísticas del agua en México, Comisión Nacional del Agua, Edición 2019. <http://sina.conagua.gob.mx/sina/index.php?publicaciones=1>, consultado en agosto de 2022.
- [6] A. Bhatt, B. Singh, D. Archana, A. Verma, P. Dutta. *J. Polym. Mater.* **30**, 2 (2013).
- [7] X. Zhou, X. Chen, H. Li, J. Xiong, X. Li, W. Li. *Electrochim. Acta.* **209**, (2016).
- [8] T.-H. Liou. *Chem. Eng. J.* **158**, 2 (2010).
- [9] P. Launer, B. Arkles, G.L. Larson, *Infrared Analysis of Organosilicon Compounds: Spectra-Structure Correlations*, pp. 175–178, Eds. Gelest Inc., Morrisville, (2013). 2605
- [10] I. L. Alonso-Lemus, F. J. Rodríguez-Varela, M. Z. Figueroa-Torres, M. E. Sánchez-Castro, A. Hernández Ramírez, D. Lardizabal-Gutiérrez, P. Quintana-Owen. *Int. J. Hydrog. Energy.*, **41**, 48 (2016).
- [11] C. Tang, Q. Zhang. *Adv. Mater.*, **29**, 13 (2017).
- [12] T. T. Ji, K. H. Han, Z. C. Teng, J. X. Li, M.M. Wang, J. G. Zhang, Y. Cao, J. H. Qi. *Int. J. Electrochem. Sci.* **16**, 1 (2021).
- [13] R. Chávez Alcázar, Aplicación de un Biocarbón Obtenido de Lodos de Aguas Residuales como Soporte de Nanoestructuras Núcleo-coraza Ni@Pt para Promover las Reacciones de Evolución y de Reducción de Oxígeno. <https://repositorio.cinvestav.mx/handle/cinvestav/3778>. Tesis de Maestría, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional Unidad Saltillo, (2021).

WO₃/PANI COMO SOPORTE PARA PLATINO EN LA REACCIÓN DE OXIDACIÓN DE METANOL

M. A. Olvera-Hernández¹, M. Guerra-Balcázar¹, J. Ledesma-García, S. Rivas^{1*},

¹Universidad Autónoma de Querétaro.

E-mail: sandra.virginia.rivas@uaq.edu.mx

RESUMEN

Se sintetizó, caracterizó y evaluó WO₃ y WO₃/PAni como soporte para platino hacia la reacción de oxidación de metanol en medio ácido. Se comparó el Pt soportado por reducción química (25.5%) sobre el WO₃ y mezclado físicamente con la PANi sintetizada por vía química²⁶⁰⁶ (Pt/WO₃/PAni(20%)), con una mezcla física de los tres materiales (Pt/WO₃/PAni-MF). Los perfiles de oxidación de metanol en medio ácido, muestran que la polianilina pudiera estar bloqueando el acceso al Pt soportado por reducción química pero que al mismo tiempo facilita la oxidación de CO a CO₂. En el caso de la mezcla física de los tres materiales se observa un efecto combinado del WO₃ y la PANi, obteniéndose una relación de densidad de corriente anódica/catódica de 5, mientras que para el Pt/WO₃/PAni (20%) es de 3.07. Los resultados obtenidos muestran que es posible combinar el efecto de ambos hacia el CO.

Palabras Clave: WO₃, soporte, oxidación de metanol

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son una alternativa de generación de energía eléctrica ambientalmente más amigable que las tecnologías convencionales. Las celdas de combustible que atraen más la atención son las de baja temperatura como las de hidrógeno (PEMFC, por sus siglas en inglés) y las de combustibles líquidos, debido a que son más fáciles de utilizar en aplicaciones móviles. Aunque el hidrógeno es considerado como el vector que permitirá hacer la transición energética [1, 2], sigue enfrentando retos en su generación, almacenamiento y distribución [3], [4] que dificultan su uso masivo. Por otro lado, las celdas de combustibles líquidos (CCL) tienen un importante impulso, aunque esto no implica que estén libres de complicaciones [5], [6] relacionadas con sus componentes y combustibles [7]. La eficiencia de una celda de combustible depende, entre otras cosas, de la estabilidad del electrocatalizador, generalmente se utilizan metales nobles en medio ácido y materiales más económicos en medio básico [5]. Para reducirlos costos, el electrocatalizador se soporta sobre un material que debe ser eléctricamente conductor, de elevada área superficial y porosidad, debe ser resistente a la corrosión y tener buena interacción con el electrocatalizador [8], [9].

2607

El Carbón Vulcan, material que comúnmente se utiliza como soporte para electrocatalizador, es susceptible de corroerse en las condiciones de operación de las PEMFC afectando así el rendimiento de la celda [10]. Si bien, en las CCL la corrosión del carbón no es un problema, si se ha determinado que algunos óxidos metálicos pueden mejorar la actividad catalítica del platino hacia las reacciones de oxidación de metanol y etanol en medio ácido, esto al evitar el envenenamiento por CO [11]. Este tipo de materiales presenta baja área superficial comparada con la del Carbón Vulcan, por lo que una alternativa interesante es integrarlos con polímeros conductores como la polianilina o el polipirrol, entre otros [12].

En este trabajo, se presentan resultados de la síntesis y caracterización del WO_3 como soporte para platino, así como el efecto de la presencia de polianilina hacia la reacción de oxidación de metanol en medio ácido.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de Pt/WO_3 y Pt/WO_3 -PAni

2.1.1. Síntesis de WO_3

El soporte WO_3 se sintetizó por el método de precipitación ácida [13]. Se preparó una disolución 16 mM de tungstato de sodio dihidratado ($\text{Na}_2\text{O}_4\text{W}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Sigma-Aldrich), para lo cual previamente se calentó el agua a $80\text{ }^\circ\text{C}$ y posteriormente se añadió la sal de tungsteno. A continuación se añadieron por goteo 135 ml de HNO_3 (69-70%, J. T. Baker) concentrado (15.6M), manteniendo la agitación y la temperatura durante la reacción y por 50 minutos adicionales al terminar de agregar el ácido. Concluido este periodo se dejó reposar a temperatura ambiente durante 3 horas. Finalmente, se realizaron cinco lavados por centrifugación a 7000 rpm, con agua desionizada y alcohol etílico. El precipitado se dejó secar por 12 horas a $80\text{ }^\circ\text{C}$, y se calcinó a $400\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 horas.

2.1.2. Depósito de Pt

El depósito de Pt sobre el soporte se hizo por reducción química utilizando el método poliol [14]. En 10 mL de etilenglicol (J.T. Baker[®]) se disolvieron 100 mg de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB, Sigma-Aldrich[®]) como agente surfactante y 40 mg de ácido ascórbico (J.T. Baker[®]) como agente reductor. Esta mezcla se calentó hasta alcanzar una temperatura de $160\text{ }^\circ\text{C}$. Al llegar a este punto, se agregaron 50 mg de la sal de platino H_2PtCl_6 (Sigma-Aldrich[®]) previamente disuelta en 5 mL del etilenglicol. Transcurridos diez minutos, se procedió a la adición de 120 mg de soporte disperso en 1 mL de etilenglicol. Se mantuvo la reacción en agitación por 3 horas a temperatura constante y en reflujo con un intervalo de $10\text{ }^\circ\text{C}$ a $15\text{ }^\circ\text{C}$. Posteriormente se dejó en reposo por 24 horas a temperatura ambiente. Transcurrido el tiempo de reacción se lavó el material por centrifugado a 4000 rpm, haciendo de 4 a 5 lavados con agua desionizada y etanol. Finalmente, se recuperó el precipitado y se dejó secar por 12 horas en un horno a $90\text{ }^\circ\text{C}$.

2.1.3. Síntesis de PANi

La polianilina se sintetizó por vía química, para ello se disolvieron 30 mg de anilina (Sigma-Aldrich[®]) en 18 ml de H_2SO_4 (J.T. Baker[®]) 10 mM y se mantuvo en agitación constante a temperatura ambiente, posteriormente se agregaron 2 ml de persulfato de amonio (Sigma-Aldrich[®]) 0.16 M. La reacción se mantuvo en agitación durante 30 segundos y finalmente se dejó reposar 24 horas a temperatura ambiente.

2.2. Caracterización.

2.2.1. Fisicoquímica

La caracterización cristalográfica se realizó utilizando un difractómetro D8 Advance de Bruker[®] mediante una fuente de radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda=1.541\text{\AA}$), con un barrido de ángulo de Bragg (2θ) de 10° a 100° . El área superficial se determinó mediante las isotermas de adsorción-desorción de Nitrógeno a -198°C , utilizando el equipo Micromeritics[®] ASAP 2020. Para el análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM) se utilizó un microscopio JEOL JSM- 6010LA. El análisis de composición de los materiales mediante XRF se realizó con el equipo S2 PICOFOX de Bruker[®], con una fuente de radiación de Molibdeno.

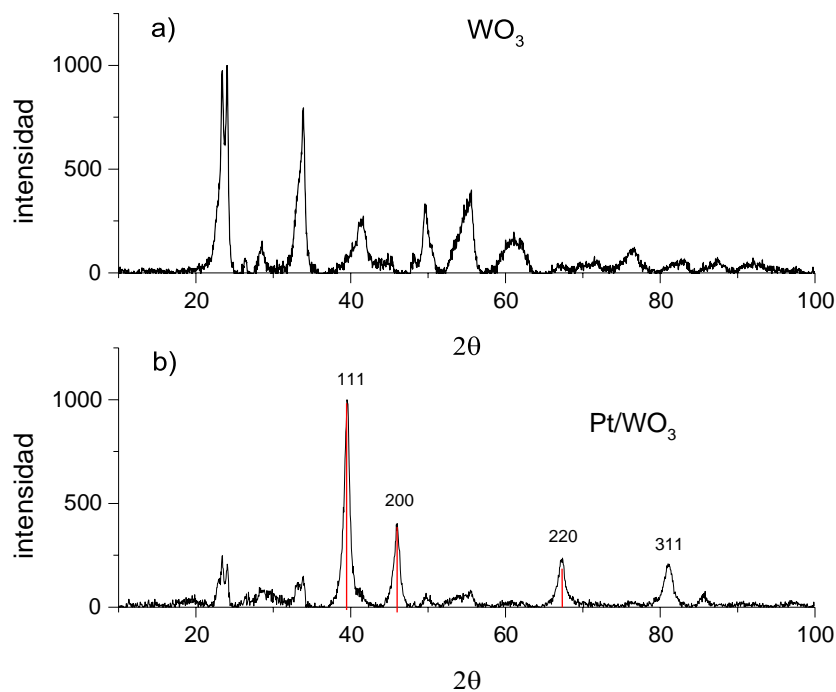
Electroquímica

La caracterización electroquímica se hizo mediante voltamperometría cíclica a 50 mV/s , utilizando un potenciostato VSP de Bio-logic[®] con el arreglo de tres electrodos: sulfatos de mercurio como ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) electrodo de referencia, una barra de grafito como contra electrodo y un electrodo de trabajo de carbón vítreo de 3 mm de diámetro. Como electrolito de trabajo se utilizó metanol 0.5 M en ácido sulfúrico 0.5 M . El medio se nitrogenó por 20 minutos para eliminar el oxígeno presente. Para el análisis electroquímico de los materiales obtenidos, se elaboraron tintas partiendo de la proporción 5 mg de soporte y/o materiales sólidos pulverizados, $30\mu\text{l}$ de solución de Nafion al 5% y $30\mu\text{l}$ de alcohol isopropílico como dispersante. De este modo se mantuvo una relación de Nafion 22% en peso y 78% del Pt/WO_3 o el $\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{PAni}$. La tinta se homogeneizó por agitación ultrasónica durante una hora y por agitación en vortex previo al depósito sobre el electrodo de trabajo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1, se muestran los patrones de difracción de rayos X para el soporte WO_3 y el Pt/WO_3 . El análisis se realizó con ayuda del Software libre QualX [15], [16] y la base de datos Crystallography Open Database [17]–[23]. Para el WO_3 (Figura 1a) se determinó la presencia de la fase monoclinica y se confirma en la revisión de los trabajos de Supothina y Martínez [13], [24]. En el caso del Pt soportado, se encuentran los planos 111, 200, 220, 311 y 222 para $2\theta =$

39.61, 46.06, 67.18, 80.89, 85.37 respectivamente (CIF 00-101-1109), correspondiente a una estructura cúbica del Pt (Figura 1b).



2610

Figura 1. Difracción de rayos X del soporte (a) y el electrocatalizador soportado (b).

En cuanto al análisis de área superficial, se determinó que el WO₃ sintetizado presenta un área de 28.78 m²/g y un diámetro promedio de poro de 33.128 nm, es decir, en el rango de mesoporos. Para la PANi, el área obtenida fue de 38.8 m²/g.

En la Figura 2a se observa que la morfología del WO₃ es granular y forma aglomerados. Mientras que la polianilina (Figura 2b), presenta una morfología básicamente granular y porosa con algunas estructuras esféricas. De acuerdo con Kaner [25], la agitación mecánica conduce a una nucleación heterogénea que da lugar a estructuras granulares, mientras que la ausencia de agitación resulta en estructuras fibrilares, esto coincide con las condiciones establecidas en esta síntesis. La polianilina sintetizada presenta el color verde de la emeraldina conductora [26].

Una vez caracterizado el WO₃ y realizado el depósito del Pt por reducción química, se determinó por XRF la cantidad de Pt realmente soportado, la relación Pt/WO₃ resultante fue de 25.5/74.5 en porcentajes.

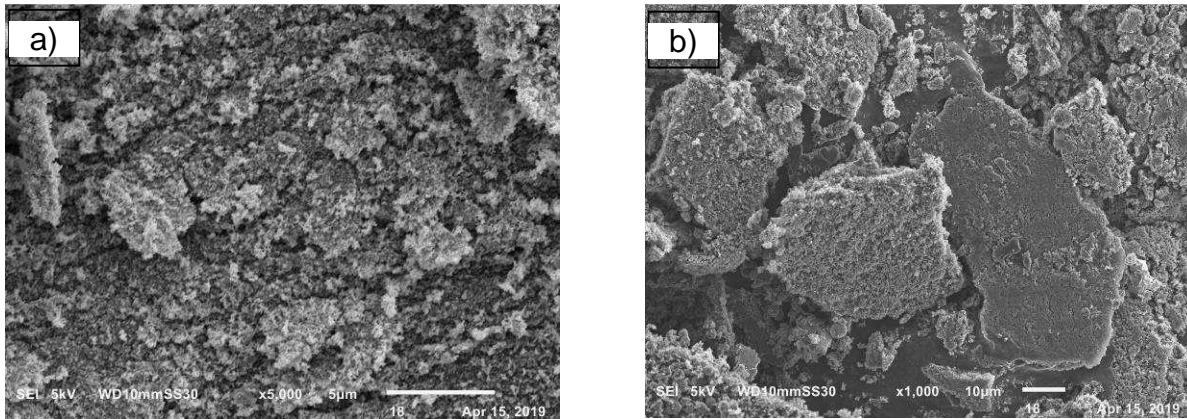
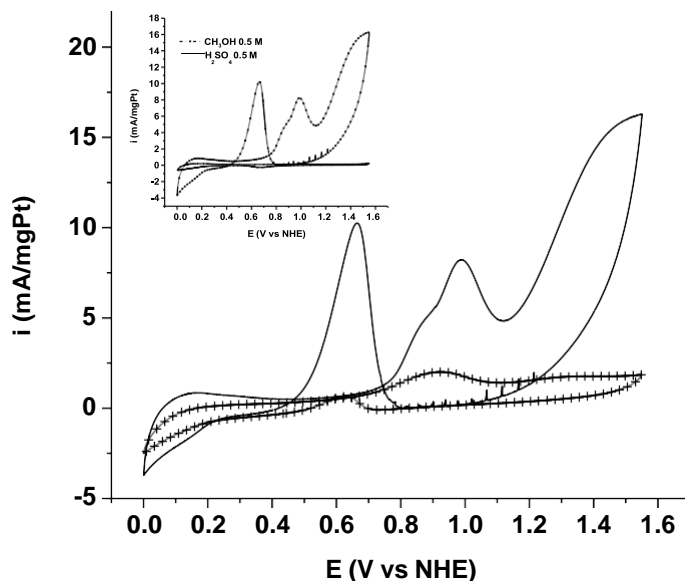


Figura 2. Morfología del WO_3 (a) y de la polianilina (b)

Para la evaluación electroquímica, se comparan el Pt soportado por reducción química sobre el WO_3 (Pt/WO_3) y mezclado físicamente con la PANi ($\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{PANi}(20\%)$), así como una mezcla física de los tres elementos ($\text{Pt}/\text{WO}_3/\text{PANi-MF}$). En ambos casos la relación de PANi: Pt/WO_3 es de 20:80 (% peso).

En la Figura 3 se muestra la respuesta del Pt soportado por reducción química, que de acuerdo con los resultados de XRF corresponde a un 25.5% en peso. La imagen inserta corresponde al material sin PANi en presencia y ausencia de metanol. La presencia de PANi afecta con una reducción de 93.6% en la corriente catódica y un 75.67% en la corriente anódica, esto después de normalizar por la cantidad de Pt soportado. Los potenciales de pico son aproximados entre sí, 0.66 V y 0.62 V para el pico catódico, 0.99 V y 0.9 V para el anódico para los materiales sin y con PANi, respectivamente. Los potenciales de oxidación y reducción no se ven significativamente modificados por la PANi, sin embargo, el método elegido para su integración con el Pt/WO_3 si influye en la disponibilidad de sitios de Pt para la reacción. Otro efecto asociado a la PANi es la inversión de la tendencia en los picos anódico y catódico; en presencia de PANi, el pico anódico es superior al catódico (2 mA/mgPt vs 0.65 mA/mgPt), esto se atribuye a la formación de $\text{Pt-OH}_{\text{ads}}$ el cuál promueve la oxidación de CO a CO_2 [27, 28]. Aunque las densidades de corriente obtenidas pueden verse modificadas por el método de síntesis de la PANi [29], los resultados aquí presentados muestran que el efecto sobre el CO no se modifica por la morfología resultante del polímero, pues en nuestro caso la morfología es granular y en el estudio de Zhiani [27] se trata de nanofibras obtenidas por electropolimerización, mientras que en el de Zhongwei [28] son nanofibras sintetizadas químicamente por el método interfacial. En cuanto al efecto del WO_3 , se ha reportado que en medio ácido, el óxido de tungsteno forma bronces de

hidrógeno (H_xWO_3) que facilitan la formación de CO_2 . La oxidación de metanol sobre Pt forma el intermediario $Pt-(CHO)_{ads} + Pt-(OH)_{ads}$ y en presencia de WO_3 , se genera el H_xWO_3 , el cuál facilita la reacción de dehidrogenación del metanol en el Pt [30]–[32]. El H_xWO_3 se oxida fácilmente para generar WO_3 , iones hidrógeno y electrones; y el platino queda libre para reaccionar con nuevas moléculas de metanol.



2612

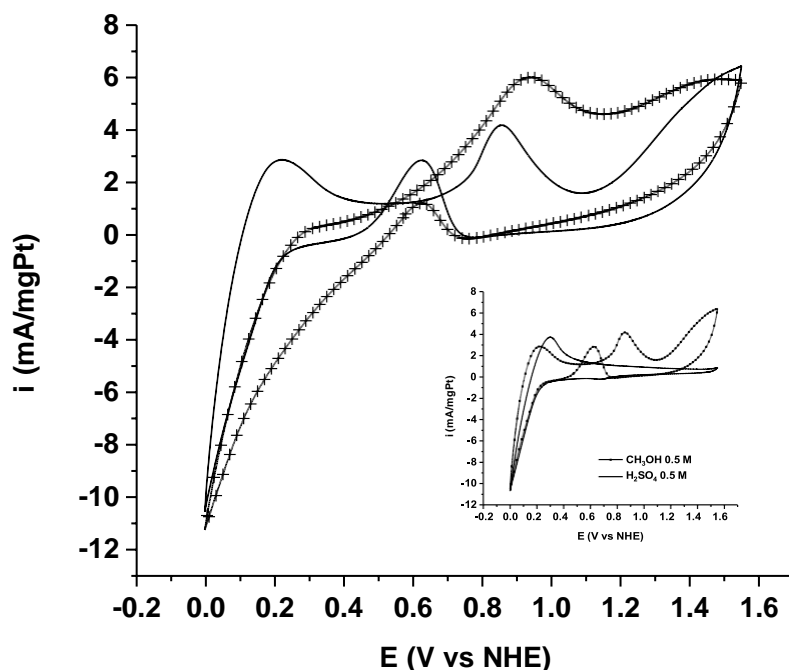
Figura 3. Voltamperometría (50 mV/s) cíclica de (-) Pt/ WO_3 , (+) Pt/ WO_3 /PAni (20%) en CH_3OH 0.5 M.

De acuerdo con lo anterior, se esperaría que el Pt/ WO_3 mostrara un pico anódico mayor al catódico, en este caso no hay un efecto notorio, sin embargo, el Pt/ WO_3 ha demostrado tener mayor actividad que el Pt/C [30], [32]. La relación entre los picos anódico/catódico es de 0.83 para el Pt/ WO_3 y 3.07 para el Pt/ WO_3 /PAni(20%).

En la Figura 4 se muestran los voltamperogramas para la mezcla física de los tres elementos, en una proporción Pt/ WO_3 20:80 en % peso, y estos a su vez en una relación (Pt/ WO_3)/PAni 80:20 % en peso. Los potenciales no se modifican para el pico catódico (0.62 V), mientras que para el pico anódico son de 0.85 V y 0.93 V para los materiales sin y con PAni, respectivamente. En este caso, las densidades de corriente de pico catódico son de 2.84 mA/mgPt y 1.2 mA/mgPt para la muestra sin y con PAni, respectivamente, mientras que para los picos anódicos los máximos se invierten siendo superior para la muestra con PAni (6 mA/mgPt vs 4.17 mg/Pt). La muestra Pt/ WO_3 por mezcla física presenta menor densidad de corriente que la

preparada por reducción del Pt sobre el WO_3 , esto se asocia a que los depósitos por reducción química sobre el soporte resultan en una mejor distribución del electrocatalizador, mientras que la mezcla física puede presentar formación de aglomerados.

La muestra con PANi preparado por reducción química (Figura 3 (+) Pt/ WO_3 /PANi (20%)) contiene la misma cantidad (en peso) de platino que la muestra preparada por mezcla física de los tres, sin embargo, en esta última la densidad de corriente anódica triplica a la obtenida con la muestra preparada por reducción sobre el WO_3 , esto podría deberse a una distribución no homogénea del Pt y la PANi y por tanto, mayor exposición de sitios activos. Adicionalmente, en este caso se observa que tanto el WO_3 como la PANi contribuyen a la oxidación de CO a CO_2 . [27], [28]. La relación entre los picos anódico/catódico es de 1.47 para el Pt(20%)/ WO_3 y 5 para el Pt(20%)/ WO_3 /PANi-MF. Esta relación se toma también como un indicativo de la tolerancia a la presencia de CO [28].



2613

Figura 4. Voltamperometría (50 mV/s) cíclica en CH_3OH 0.5 M, de mezcla física: (-) Pt(20%)/ WO_3 , (+) Pt(20%)/ WO_3 /PANi (PANi(20%)) respecto al Pt(20%)/ WO_3

4. CONCLUSIONES

El óxido de tungsteno y la polianilina han funcionado por separado como soportes para elPt hacia la reacción de oxidación de metanol. Los resultados obtenidos en este trabajo muestran que el compósito WO₃/PAni representa una alternativa al Vulcan, pues además de la estabilidad del WO₃, es posible combinar los efectos de ambos en relación con el CO, más allá de buscar sólo un incremento de área superficial del soporte. Aunque la morfología de la PAni parece no influir en su efecto sobre el CO, es necesario evaluar otros métodos de integración con el Pt/WO₃, así como su proporción respecto al mismo.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a CONACyT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto 241601.

6. REFERENCIAS

- [1] K. T. Møller, T. R. Jensen, E. Akiba, y H. Li, «Hydrogen - A sustainable energy carrier», *Progress in Natural Science: Materials International*, vol. 27, n.º 1, pp. 34-40, feb. 2017, doi: 10.1016/j.pnsc.2016.12.014.
- [2] M. Noussan, P. P. Raimondi, R. Scita, y M. Hafner, «The Role of Green and Blue Hydrogen in the Energy Transition—A Technological and Geopolitical Perspective», *Sustainability*, vol. 13, n.º 1, p. 298, dic. 2020, doi: 10.3390/su13010298.
- [3] I. A. Hassan, H. S. Ramadan, M. A. Saleh, y D. Hissel, «Hydrogen storage technologies for stationary and mobile applications: Review, analysis and perspectives», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 149, p. 111311, oct. 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.111311.
- [4] G. Sdanghi, G. Maranzana, A. Celzard, y V. Fierro, «Review of the current technologies and performances of hydrogen compression for stationary and automotive applications», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 102, pp. 150-170, mar. 2019, doi: 10.1016/j.rser.2018.11.028.
- [5] N. Shaari, S. K. Kamarudin, R. Bahru, S. H. Osman, y N. A. I. Md Ishak, «Progress and challenges: Review for direct liquid fuel cell», *Int J Energy Res*, vol. 45, n.º 5, pp. 6644- 6688, abr. 2021, doi: 10.1002/er.6353.
- [6] G. L. Soloveichik, «Liquid fuel cells», *Beilstein J. Nanotechnol.*, vol. 5, pp. 1399-1418, ago. 2014, doi: 10.3762/bjnano.5.153.

- [7] U. B. Demirci, «Direct liquid-feed fuel cells: Thermodynamic and environmental concerns», *Journal of Power Sources*, vol. 169, n.º 2, pp. 239-246, jun. 2007, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.03.050.
- [8] E. Antolini, «Carbon supports for low-temperature fuel cell catalysts», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 88, n.º 1-2, pp. 1-24, abr. 2009, doi: 10.1016/j.apcatb.2008.09.030.
- [9] S. Sharma y B. G. Pollet, «Support materials for PEMFC and DMFC electrocatalysts—A review», *Journal of Power Sources*, vol. 208, pp. 96-119, jun. 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.02.011.
- [10] S. Maass, F. Finsterwalder, G. Frank, R. Hartmann, y C. Merten, «Carbon support oxidation in PEM fuel cell cathodes», *Journal of Power Sources*, vol. 176, n.º 2, pp. 444-451, feb. 2008, doi: 10.1016/j.jpowsour.2007.08.053.
- [11] E. Antolini y E. R. Gonzalez, «Ceramic materials as supports for low-temperature fuel cell catalysts», *Solid State Ionics*, vol. 180, n.º 9-10, pp. 746-763, may 2009, doi: 10.1016/j.ssi.2009.03.007.
- [12] E. Antolini, «Composite materials: An emerging class of fuel cell catalyst supports», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 100, n.º 3-4, pp. 413-426, oct. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.08.025.
- [13] S. Supothina, P. Seeharaj, S. Yoriya, y M. Sriyudthsak, «Synthesis of tungsten oxide nanoparticles by acid precipitation method», *Ceramics International*, vol. 33, n.º 6, pp. 931-936, ago. 2007, doi: 10.1016/j.ceramint.2006.02.007.
- [14] A. Aguilar-Vallejo *et al.*, «Electrocatalytic Evaluation of Highly Stable Pt/ZrO₂ Electrocatalysts for the Methanol Oxidation Reaction Synthesized Without the Assistance of Any Carbon Support», *ChemElectroChem*, vol. 6, n.º 7, pp. 2107-2118, abr. 2019, doi: 10.1002/celec.201900220.
- [15] A. Altomare, C. Cuocci, C. Giocovazzo, A. Moliterni, y R. Rizzi, «QUALX: a computer program for qualitative analysis using power diffraction data», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 41, n.º 4, pp. 815-817, 2008.
- [16] A. Altomare, N. Corriero, C. Cuocci, A. Falcicchio, A. Moliterni, y R. Rizzi, «QUALX2.0: a qualitative phase analysis software using the freely available database POW_COD», *Journal of Applied Crystallography*, vol. 48, pp. 598-603, 2015.

- [17] S. Gražulis, A. Merkys, A. Vaitkus, y M. Okulič-Kazarinas, «Computing stoichiometric molecular composition from crystal structures», *J Appl Crystallogr*, vol. 48, n.º 1, pp. 85-91, feb. 2015, doi: 10.1107/S1600576714025904.
- [18] S. Gražulis *et al.*, «Crystallography Open Database – an open-access collection of crystal structures», *J Appl Crystallogr*, vol. 42, n.º 4, pp. 726-729, ago. 2009, doi: 10.1107/S0021889809016690.
- [19] S. Gražulis *et al.*, «Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration», *Nucleic Acids Research*, vol. 40, n.º D1, pp. D420-D427, ene. 2012, doi: 10.1093/nar/gkr900.
- [20] R. T. Dows y M. Hall-Wallace, «The American Mineralogist Crystal Structure Database», *American Mineralogist*, vol. 88, pp. 247-250, 2003.
- [21] M. Quirós, S. Gražulis, S. Girdzijauskaitė, A. Merkys, y A. Vaitkus, «Using SMILES strings for the description of chemical connectivity in the Crystallography Open Database», *J Cheminform*, vol. 10, n.º 1, p. 23, dic. 2018, doi: 10.1186/s13321-018-0279-6.
- [22] A. Vaitkus, A. Merkys, y S. Gražulis, «Validation of the Crystallography Open Database using the Crystallographic Information Framework», *J Appl Crystallogr*, vol. 54, n.º 2, pp. ~~661~~²⁶¹⁶–672, abr. 2021, doi: 10.1107/S1600576720016532.
- [23] A. Merkys, A. Vaitkus, J. Butkus, M. Okulič-Kazarinas, V. Kairys, y S. Gražulis, *J Appl Crystallogr*, vol. 49, n.º 1, pp. 292-301, feb. 2016, doi: 10.1107/S1600576715022396.
- [24] A. Martínez-de la Cruz, D. S. Martínez, y E. L. Cuéllar, «Synthesis and characterization of WO₃ nanoparticles prepared by the precipitation method: Evaluation of photocatalytic activity under vis-irradiation», *Solid State Sciences*, vol. 12, n.º 1, pp. 88-94, ene. 2010, doi: 10.1016/j.solidstatesciences.2009.10.010.
- [25] D. Li y R. B. Kaner, «Shape and Aggregation Control of Nanoparticles: Not Shaken, Not Stirred», *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 128, n.º 3, pp. 968-975, ene. 2006, doi: 10.1021/ja056609n.
- [26] M. L. Mota *et al.*, «Synthesis and Novel Purification Process of PANI and PANI/AgNPs Composite», *Molecules*, vol. 24, n.º 8, p. 1621, abr. 2019, doi: 10.3390/molecules24081621.
- [27] M. Zhiani, B. Rezaei, y J. Jalili, «Methanol electro-oxidation on Pt/C modified by polyaniline nanofibers for DMFC applications», *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, n.º 17, pp. 9298-9305, sep. 2010, doi: 10.1016/j.ijhydene.2010.03.050.

- [28] Z. Chen, L. Xu, W. Li, M. Waje, y Y. Yan, «Polyaniline nanofibre supported platinum nanoelectrocatalysts for direct methanol fuel cells», *Nanotechnology*, vol. 17, n.º 20, pp. 5254-5259, oct. 2006, doi: 10.1088/0957-4484/17/20/035.
- [29] H. H. Zhou, S. Q. Jiao, J. H. Chen, W. Z. Wei, y Y. F. Kuang, «Effects of conductive polyaniline (PANI) preparation and platinum electrodeposition on electroactivity of methanol oxidation», *Journal of Applied Electrochemistry*, vol. 34, n.º 4, pp. 455-459, abr. 2004, doi: 10.1023/B:JACH.0000016635.35555.04.
- [30] X. Cui *et al.*, «Platinum/Mesoporous WO₃ as a Carbon-Free Electrocatalyst with Enhanced Electrochemical Activity for Methanol Oxidation», *J. Phys. Chem. B*, vol. 112, n.º 38, pp. 12024-12031, sep. 2008, doi: 10.1021/jp803565k.
- [31] E. Antolini y E. R. Gonzalez, «Tungsten-based materials for fuel cell applications», *Applied Catalysis B: Environmental*, vol. 96, n.º 3-4, pp. 245-266, jun. 2010, doi: 10.1016/j.apcatb.2010.02.039.
- [32] Z. Cui, L. Feng, C. Liu, y W. Xing, «Pt nanoparticles supported on WO₃/C hybrid materials and their electrocatalytic activity for methanol electro-oxidation», *Journal of Power Sources*, vol. 196, n.º 5, pp. 2621-2626, mar. 2011, doi: 10.1016/j.jpowsour.2010.08.118.

ALTA EFICIENCIA Y ESTABILIDAD DE ENSAMBLES MEMBRANA ELECTRODO CON Ir₄₀Ru₁₀/ATO₅₀ COMO CATALIZADOR PARA LA OER EN SISTEMAS DE ELECTRÓLISIS PEM

A. Martínez Septimo, R. de G. Gonzalez Huerta
Laboratorio de investigación en electroquímica – ESIQIE – IPN
E-mail: abissaid@hotmail.com

RESUMEN

Recientemente, se ha propuesto al hidrógeno verde como un vector energético viable para almacenar superávits energéticos, aprovechando su alta densidad energética (33 KWh kg^{-1}). La mejor tecnología de electrólisis para acoplar a fuentes energéticas renovables es la electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEM). En este trabajo, se presenta el desarrollo de un sistema de electrólisis PEM con alta eficiencia y estabilidad, utilizando un ensamble membrana- electrodos (MEA), capas catalíticas de Ir₄₀Ru₁₀/ATO₅₀ en el ánodo con una reducida carga (1 mg cm^{-2}) de Ir, Ru en comparación a los sistemas de electrólisis PEM comerciales ($2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$). El electrolizador alcanzó una eficiencia de 60 % a 2 A cm^{-2} , siendo este valor comparable a la de electrolizadores comerciales. La cronopotenciometría a 1 A cm^{-2} durante 384 horas, mostró una alta estabilidad del sistema, con un incremento de voltaje de 84 mV h^{-1} , consecuencia del aumento de la resistencia óhmica del sistema sin la desactivación de las capas catalíticas, según lo muestran los resultados de las espectroscopias de impedancia electroquímica (EIS).

Palabras Clave: Catalizador de Ir-Ru, Electrólisis PEM, Producción de hidrogeno verde.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha prouesto la producción de hidrógeno verde como un vector energético viable para almacenar superávits energéticos provenientes de energías renovables, es decir, los excedentes energeticos que se obtienen cuando la demanada energética es sensiblemente menor a la oferta en un determinado tiempo de operación, por lo que está energía puede redirigirse hacia la producción de hidrógeno aprovechando sus cualidades de tener una alta densidad energética (33 KWh kg^{-1}). Además, el hidrógeno puede ser producido utilizando distintas metodologías: químicas, biológicas, electroquímicas, entre otras, siendo las electroquímicas, mediante la electrólisis del agua, la más prometedora hasta el momento, con la capacidad de escalarse hasta un nivel industrial [1].

Diversos estudios [2]–[4] han encontrado que, la tecnología de electrólisis más eficiente y fácil de acoplar a fuentes energéticas renovables es la electrólisis de membrana de intercambio protónico (PEM por sus siglas en inglés). No obstante, esta tecnología usa capas catalíticas con altos contenidos de metales nobles (Ir, Ru, Pt, entre otros) debido a su alta actividad y estabilidad a las condiciones de la reacción de evolución de hidrógeno (HER) y oxígeno (OER) en el cátodo y el ánodo, respectivamente, siendo la OER la reacción con el mayor potencial termonetral (1.46 V/RHE) y la principal fuente de resistencias cinéticas de este tipo de electrolizadores. En este trabajo, se presenta el desarrollo de un sistema de electrólisis PEM con alta eficiencia y estabilidad, utilizando capas catalíticas de $\text{Ir}_{40}\text{Ru}_{10}/\text{ATO}_{50}$ en el ánodo con una reducida carga (1 mg cm^{-2}) de Ir, Ru en comparación a los sistemas de electrólisis PEM comerciales ($2\text{-}3 \text{ mg cm}^{-2}$).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Preparación de ensambles membrana-electrodos

El catalizador $\text{Ir}_{40}\text{Ru}_{10}/\text{ATO}_{50}$, fue sintetizado mediante una ruta clásica de impregnación, seguida de la reducción química de los precursores de Ir ($\text{IrCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) y Ru ($\text{RuCl}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) en las cantidades de precursores y ATO (soporte catalítico) calculadas para obtener las proporciones planeadas, el producto resultante se integró a una tinta catalítica compuesta por el catalizador, disolvente y solución Nafion® como aglutinante, esta tinta se depositó manualmente mediante

aspersión sobre una membrana de intercambio protónico del tipo Nafion® 117 hasta obtener una capa catalítica anódica con una carga estimada de $1 \text{ mg}_{\text{Ir+Ru}} \text{ cm}^{-2}$, para el caso de la capa catalítica catódica, se depositó, mediante aspersión, el catalizador comercial Pt₄₀/C₆₀, hasta obtener una capa catalítica catódica con una carga estimada de $0,4 \text{ mg}_{\text{Pt}}$.

Después de depositar ambas capas catalíticas sobre la membrana, el ensamble membrana-electrodos se sometió a un proceso de sinterizado térmico a 125°C aplicando una presión de 5 toneladas fuerza durante 5 minutos con la finalidad de integrar adecuadamente el catalizador con el Nafion® proveniente de la tinta catalítica a la membrana, mejorando el contacto entre estos elementos, incrementando su conductividad.

2.2. *Evaluación de ensambles membrana-electrodos*

Previo a la evaluación del ensamble membrana-electrodos, se activaron sus capas catalíticas previo a su evaluación, manteniendo una densidad de corriente constante de 0.025 A cm^{-2} durante 30 minutos registrando el voltaje al inicio y al final. Posteriormente, la densidad de corriente se incrementó hasta 0.25 A cm^{-2} durante 30 minutos, registrándose el voltaje al inicio y al final. Para medir la respuesta de voltaje a una determinada densidad de corriente (curva de polarización) del electrolizador de prueba con el ensamble membrana electrodos, posterior a la activación de las capas catalíticas, se incrementó gradualmente la densidad corriente desde 0.0025 A cm^{-2} hasta 2 A cm^{-2} registrando el valor del voltaje en cada punto de densidad de corriente mostrado en la Tabla 1, cada densidad de corriente se mantuvo constante al menos por 30 segundos o hasta que la variación en voltaje fuese $<2 \text{ mV}$, el valor de cada voltaje se registró de manera manual.

Una vez realizada la curva de polarización, se midieron cuantitativamente las resistencias internas del electrolizador mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) por sus siglas en inglés. Para la EIS, el electrolizador se desconectó de la fuente de poder para conectarse a un potencióstato Gamry Interface 5000 en modo galvánico, la densidad de corriente se ajustó a 1 A cm^{-2} (máxima densidad de corriente que puede otorgar el equipo), el barrido de frecuencias se realizó de 0.1 a 70,000 Hz con una amplitud de 37.5 mA cm^{-2} utilizando 10 puntos por década de corriente.

Posterior a la EIS, se conectó nuevamente el electrolizador a la fuente de poder, incrementando lentamente la densidad de corriente (siguiendo la Tabla 1) hasta alcanzar la corriente en la que se realizará la prueba de degradación (cronopotenciometria).

Tabla I. Puntos de densidad de corriente para la curva de polarización

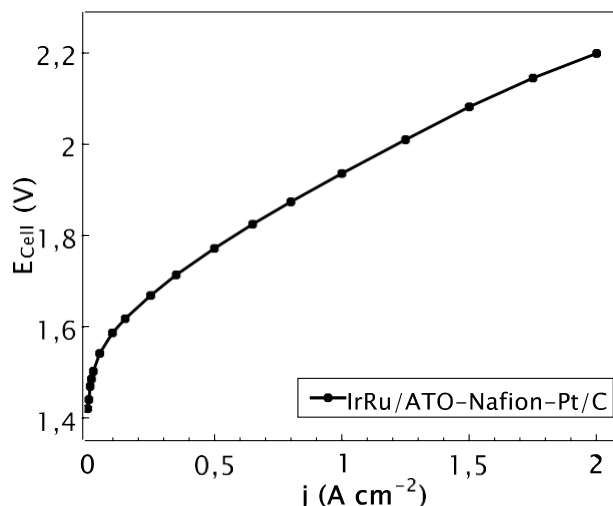
Punto No.	j (A cm⁻²)	Punto No.	j (A cm⁻²)
1	0.0125	9	0.5
2	0.0175	10	0.65
3	0.025	11	0.8
4	0.05	12	1
5	0.1	13	1.25
6	0.15	14	1.5
7	0.25	15	1.75
8	0.35	16	2

2621

Iniciada la prueba de degradación, el valor del voltaje se midió y registró manualmente cada 24 horas utilizando un multímetro Volcraft VC185, la razón de incremento en el voltaje demandando por el sistema a una determinada densidad de corriente es una medida indirecta de su estabilidad dado que, a mayor voltaje a una misma densidad de corriente, mayores son las resistencias internas del electrolizador, debido a posibles efectos de corrosión, desactivación o desprendimiento del catalizador, pérdida de conductividad por parte de la membrana, entre otros, y por lo tanto, mayor es la degradación de sus componentes.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Después de comprobar que el ensamble del electrolizador de prueba era capaz de producir hidrogeno y oxígeno y posterior a la activación de sus capas catalíticas, se obtuvo su curva de polarización, mostrada en la Figura 1, siguiendo los puntos de corriente descritos anteriormente en el protocolo de caracterización.



2622

Figura 1. Curva de polarización del electrolizador de prueba con MEA de IrRu/ATO-Pt/C

Se calculo la eficiencia de voltaje ($\% \eta_E$) del electrolizador siguiendo las ecuaciones (1) y (2).

$$\% \eta_E = 100\% * \frac{E_T}{E_{Cell}} \quad (1)$$

$$E_T = \frac{1}{zF} (E_0 - nC_p \Delta T) \quad (2)$$

Donde:

E_T : es el voltaje termoneutral (ideal) a una determinada temperatura

E_0 : es el voltaje termoneutral (ideal) a 298K

E_{Cell} : es el voltaje real alcanzado por la celda a una determinada temperatura

z : es el número de electrones necesarios para formar una molécula de hidrogeno

F : es la constante de Faraday

n : es el número de moles que participan de la reacción

C_p : es la capacidad calorífica específica a presión constante

ΔT : es el gradiente de temperatura

Sustituyendo en (2), se tiene que el voltaje termoneutral a 80°C (353K) es

$$E_T = 1.481 V - \frac{1}{2 * 96.485} * (1 * 0.0219 * (323 - 298))$$

$$E_T = 1.474 V$$

Con el valor del voltaje termoneutral a 80°C, fue posible calcular la eficiencia de voltaje en cada punto de densidad de corriente, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, es importante aclarar que, para densidades de corriente $< 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ la eficiencia de voltaje es superior al 100% debido a que parte de la energía suministrada al electrolizador se transforma en calor provocando que el MEA se encuentre a una temperatura mayor a la temperatura del agua (80°C), ocasionando una disminución entre el voltaje termoneutral calculado y el voltaje termoneutral in-situ, esta diferencia se reduce considerablemente a densidades de corriente $> 0.05 \text{ A cm}^{-2}$ debido a que la reducción de estos efectos térmicos sobre el voltaje termoneutral los cuales son inversamente proporcionales a la densidad de corriente [5].

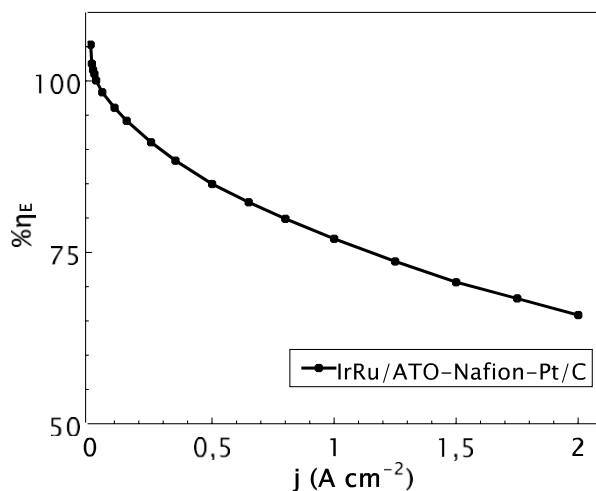


Figura 2. Eficiencia de voltaje del electrolizador de prueba con MEA de IrRu/ATO-Pt/C

Cabe añadir que, mientras mayor es la densidad de corriente, menor es la eficiencia de voltaje debido al efecto de las resistencias internas del electrolizador que no están asociadas con la cinética de la reacción, tal como las resistencias por transporte de masa, aumentan de manera directamente proporcional con la densidad de corriente, disminuyendo la eficiencia de voltaje, la tendiendo hasta un mínimo de 60% a densidades de corriente $>2 \text{ A cm}^{-2}$, no obstante, este valor está dentro de lo esperado para sistemas de electrolisis PEM tipo monocelda a 80°C utilizando catalizadores con cargas reducidas de Ir-Ru en el ánodo y catalizadores comerciales en el cátodo

[6] además, de que es comparable con el de sistemas de electrolisis PEM con capas catalíticas compuestas de catalizadores comerciales.

Las pruebas de estabilidad se llevaron a cabo tal como se describe en el protocolo de caracterización. Se realizaron dos pruebas utilizando dos densidades de corriente distintas: 1 y 2 A cm^{-2} . La respuesta de voltaje del sistema en función del tiempo a cada determinada densidad de corriente (cronopotenciometría) se muestra en la Figura 3. Es importante mencionar que, la primera cronopotenciometría, mostrada con la línea de tendencia negra, se realizó a 1 A cm^{-2} durante 384 horas (16 días), posteriormente, se incrementó la densidad de corriente hasta 2 A cm^{-2} , mostrada con la línea de tendencia azul, midiéndose la respuesta de voltaje del electrolizador durante 240 horas (10 días).

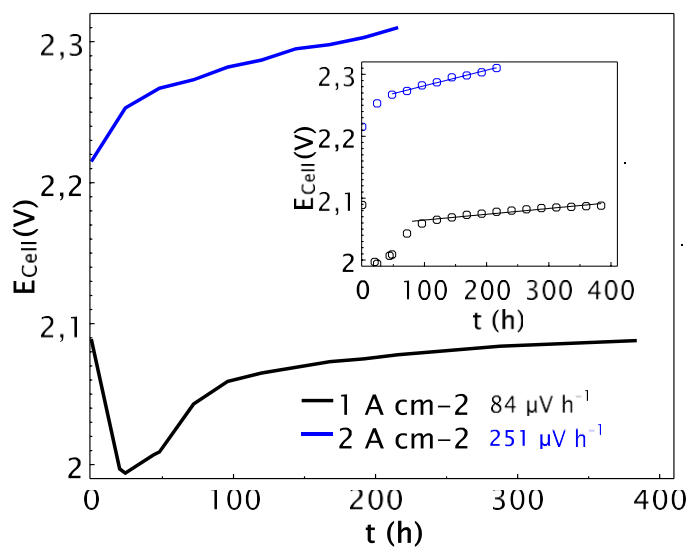
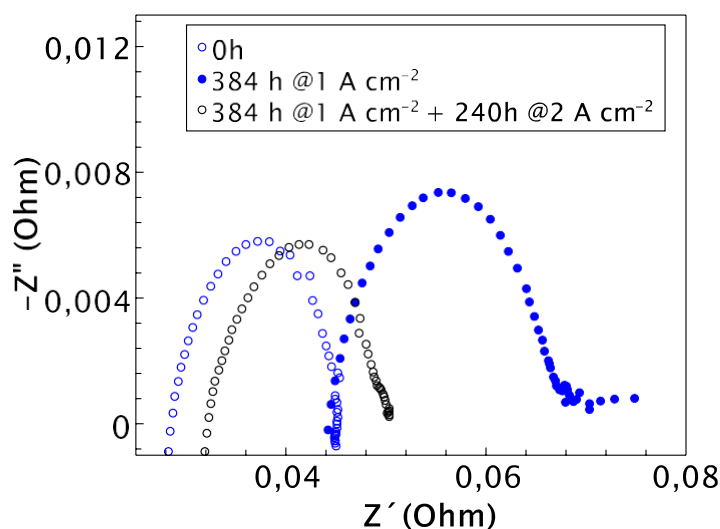


Figura 3 Cronopotenciometrías del electrolizador de prueba con MEA de IrRu/ATO-Pt/C

Para la cronopotenciometría a 1 A cm^{-2} , es evidente que durante las primeras 24 horas del experimento, hubo una disminución considerable (approx. 90 mV) en el voltaje del electrolizador, esta disminución se atribuye a la activación gradual de las capas catalíticas y al condicionamiento general del sistema, es decir, el periodo en el que alcanza su mínimo voltaje de celda debido al incremento de la cinética de reacción por efecto de la corriente aplicada. Posteriormente, de las 24 a las 100 horas del experimento, el voltaje incrementó aproximadamente 60 mV, indicando una alta velocidad de degradación durante este periodo, esta degradación, probablemente está relacionada con la pasivación de los platos bipolares y capas difusoras de gases del electrolizador este proceso ocurre cuando la superficie metálica de estos componentes del electrolizador, compuestos en su mayoría por Ti, se oxidan por efecto del voltaje y el medio acuoso, obteniéndose especies de TiO_x las cuales tienen una conductividad electrónica menor que el Ti, aumentando la resistencia óhmica del sistema [7], [8]. Posterior a las 100 horas del experimento, la razón de incremento del voltaje estabilizó a un valor aproximado de 84 mV h^{-1} (calculado mediante el ajuste lineal de los valores de voltaje de 100 a 384 horas, mostrado en el inserto de la Figura 3). Este menor incremento de voltaje se asocia principalmente con la lenta desactivación y desprendimiento de las capas catalíticas de la MEA, combinado con la pérdida gradual de conductividad electrónica de la membrana [9], [10]. El experimento a 1 A cm^{-2} se detuvo a las 384 horas de operación para aumentar la densidad de corriente hasta 2 A cm^{-2} y comprobar si se mantenía la tasa de incremento de voltaje.

En el caso del experimento de degradación a 2 A cm^{-2} , se obtuvo un incremento de voltaje considerable durante las primeras 72 horas de operación, este incremento se estabilizó hasta alcanzar una tendencia lineal desde las 72 hasta las 240 horas. La razón de incremento de voltaje después de las 72 horas de operación a 2 A cm^{-2} fue más de 3 veces más alta en comparación a cuando el experimento se hizo a 1 A cm^{-2} . Esta acelerada razón de incremento se le atribuye a la corrosión y degradación acelerada de los componentes del sistema de electrolisis, especialmente el ensamble membrana-electrodos, la cual, posiblemente perdió una cantidad considerable de catalizador, aunado a que, la membrana de intercambio protónico pudo perder mucha conductividad electrónica debido al cambio en su estructura polimérica y a la degradación acelerada de sus grupos funcionales que transportan protones desde el ánodo hacia el cátodo [11], [12].

Se realizó EIS antes y después de cronopotenciometría a las distintas densidades de corriente, los resultados se muestran en los diagramas de Nyquist de la Figura 4. Es evidente que, después de la cronopotenciometría a 2 A cm^{-2} se obtuvo un ligero aumento en la resistencia óhmica (medida en donde el valor del componente real Z' de la impedancia intercepta al valor 0 del componente complejo de la impedancia Z''), mientras que, las resistencias asociadas a la energía de activación y resistencias cinéticas en general (consideradas como el área englobada dentro del perímetro del semicírculo formado por los valores de impedancia), no incrementaron después de 384 horas a 1 A cm^{-2} , este resultado apoya la teoría de que el sistema de electrolisis es relativamente estable a esa densidad de corriente y que sólo se tuvo un incremento en las resistencias óhmicas debido, principalmente, a la pasivación de los elementos metálicos del electrolizador [7], [13].



2626

Figura 4. Diagramas de Nyquist de la EIS antes y después de cronopotenciometría

Por otro lado, los valores de la impedancia medidos después del experimento a 2 A cm^{-2} , muestran un incremento bastante considerable en las resistencias óhmicas y en las resistencias cinéticas del electrolizador, este resultado concuerda con la hipótesis de que gran parte de las capas catalíticas pudieron desprenderse del ensamble membrana electrodos como consecuencia de la alta densidad de corriente que pudo, entre varios efectos negativos, generar una cantidad considerable de burbujas que desprendieron gradualmente al Ir-Ru/ATO depositado sobre la membrana de intercambio protónico [14], [15]. Además, el incremento considerable en la resistencia Óhmica sugiere que la membrana de intercambio protónico se degradó

considerablemente, como consecuencia del cambio en su estructura polimérica y la desactivación acelerada de sus grupos funcionales conductores de protones, como consecuencia de la gran cantidad de iones metálicos, resultado de la corrosión de las partes del electrolizador, que pudieron bloquear los canales iónicos de la membrana, reduciendo su capacidad para conducir eficientemente a los protones provenientes del ánodo hacia el cátodo. Se realizarán pruebas de DRX y SEM para determinar este proceso de degradación de la membrana.

4. CONCLUSIONES

Reduciendo en 50% la cantidad de Ir-Ru, el ensamble membrana electrodos, con una MEA con Ir-Ru/ATO como capa catalítica anódica, fue capaz de producir hidrógeno y oxígeno mediante la electrólisis del agua, obteniendo valores de respuesta de corriente-voltaje y eficiencia de voltaje comparables a los de electrolizadores con capas catalíticas compuestas de catalizadores comerciales.

2627

La estabilidad del electrolizador con una MEA con Ir-Ru/ATO como capa catalítica anódica, está en función a la densidad de corriente, a 1 A cm^{-2} , el incremento en las resistencias óhmicas, consecuencia de la pasivación de las partes del electrolizador, fue la mayor contribución a la degradación, mientras que a 2 A cm^{-2} , se obtuvo una mayor degradación debido a la corrosión de las partes del electrolizador, desactivación acelerada de las capas catalíticas y reducción considerable en la conductividad de la membrana de intercambio protónico.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud al CONACYT por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación.

6. REFERENCIAS

- [1] M. Newborough and G. Cooley, “Green hydrogen: water use implications and opportunities,” *Fuel Cells Bull.*, vol. 2021, no. 12, pp. 12–15, 2021, doi: 10.1016/S1464-2859(21)00658-1.
- [2] M. Maier, K. Smith, J. Dodwell, G. Hinds, P. R. Shearing, and D. J. L. Brett, “Mass transport in PEM water electrolyzers: A review,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 47, no. 1, pp. 30–56, 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.10.013.
- [3] S. Y. Kang *et al.*, “High-performance and durable water electrolysis using a highly conductive and stable anion-exchange membrane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, Jan. 2022, doi: 10.1016/j.ijhydene.2022.01.002.
- [4] R. Gonz and A. De Lucas-consuegra, “Electrolysis and Electrode Manufacturing,” *Molecules*, vol. 26, pp. 1–24, 2021, doi: <https://doi.org/10.3390/molecules26216326>.
- [5] D. S. Falcão and A. M. F. R. Pinto, “A review on PEM Electrolyzer Modelling: guidelines for beginners,” *J. Clean. Prod.*, p. 121184, Mar. 2020, doi: 10.1016/J.JCLEPRO.2020.121184. 2628
- [6] J. P. Hughes, J. Clipsham, H. Chavushoglu, S. J. Rowley-Neale, and C. E. Banks, “Polymer electrolyte electrolysis: A review of the activity and stability of non-precious metal hydrogen evolution reaction and oxygen evolution reaction catalysts,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 139, no. December 2020, p. 110709, 2021, doi: 10.1016/j.rser.2021.110709.
- [7] P. Lettenmeier, A. S. Gago, and K. A. Friedrich, “Protective Coatings for Low-Cost Bipolar Plates and Current Collectors of Proton Exchange Membrane Electrolyzers for Large Scale Energy Storage from Renewables,” *New Technol. Prot. Coatings*, 2017, doi: 10.5772/intechopen.68528.
- [8] E. Borgardt *et al.*, “Mechanical characterization and durability of sintered porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 374, no. November 2017, pp. 84–91, 2018, doi: 10.1016/j.jpowsour.2017.11.027.
- [9] J. Mo *et al.*, “Study on corrosion migrations within catalyst-coated membranes of proton exchange membrane electrolyzer cells,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 44, pp. 27343–27349, 2017, doi: 10.1016/j.ijhydene.2017.09.020.
- [10] J. Mo, S. M. Steen, F. Y. Zhang, T. J. Toops, M. P. Brady, and J. B. Green,

- “Electrochemical investigation of stainless steel corrosion in a proton exchange membrane electrolyzer cell,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 36, pp. 12506–12511, 2015, doi: 10.1016/j.ijhydene.2015.07.061.
- [11] J. Mo *et al.*, “Mechanical characterization and durability of sintered porous transport layers for polymer electrolyte membrane electrolysis,” *J. Power Sources*, vol. 374, no. 36, pp. 84–91, 2012, doi: 10.1016/j.jpowsour.2012.01.045.
- [12] A. A. H. Tajuddin *et al.*, “Corrosion-resistant non-noble metal electrodes for PEM-type water electrolyzer,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 46, no. 78, pp. 38603–38611, Nov. 2021, doi: 10.1016/j.ijhydene.2021.09.116.
- [13] P. Lettenmeier *et al.*, “Low-cost and durable bipolar plates for proton exchange membrane electrolyzers,” *Sci. Rep.*, vol. 7, no. March, pp. 1–12, 2017, doi: 10.1038/srep44035.
- [14] P. Lettenmeier *et al.*, “Durable Membrane Electrode Assemblies for Proton Exchange Membrane Electrolyzer Systems Operating at High Current Densities,” *Electrochim. Acta*, vol. 210, pp. 502–511, 2016, doi: 10.1016/j.electacta.2016.04.164.
- [15] C. Rozain, E. Mayousse, N. Guillet, and P. Millet, “Influence of iridium oxide loadings on the performance of PEM water electrolysis cells: Part II - Advanced oxygen electrodes,” *Appl. Catal. B Environ.*, vol. 182, pp. 123–131, 2016, doi: 10.1016/j.apcatb.2015.09.011.

ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE NANOPARTICULAS Pd-Ni SINTETIZADO POR ELECTRODEPÓSITO EN LA OXIDACIÓN DE ÁCIDO FÓRMICO

V. A. Medina Rojano¹, M. Landa Castro¹, M. A. Romero Romo¹, E. Arce Estrada², M. E. Palomar Pardavé¹, M. G. Montes de Oca Yemha^{1*}

¹Universidad Autónoma Metropolitana-Azcapotzalco. Departamento de Materiales, Área Ingeniería de Materiales. Av. San Pablo No. 180 Col. Reynosa-Tamaulipas, C. P. 02200, CDMX, México.

²Instituto Politécnico Nacional, ESQIE, Departamento de Ingeniería en Metalurgia y Materiales, Ciudad de México, CDMX, México.
E-mail: mgmy@azc.uam.mx

2630

RESUMEN

En el presente trabajo se estudió la respuesta electrocatalítica para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF), empleando nanoestructuras de paladio-níquel obtenidas por electrodeposición en un disolvente eutéctico profundo constituido por cloruro de colina: urea en una relación molar 1: 2, relin. También se realizó la síntesis del electrocatalizador de Pd por el mismo método para comparar con el sistema bimetálico. Para la evaluación de la actividad electrocatalítica de Pd-Ni y Pd se emplearon de técnicas potenciodinámicas y potencioestáticas para obtener los potenciales de oxidación para la ROAF y actividad másica. La caracterización fisicoquímica para verificar morfología y composición, se realizó mediante microscopía electrónica de barrido. Los electrocatalizadores de Pd-Ni presentaron mayor actividades másicas en comparación a los electrocatalizadores de Pd obtenidos bajo las mismas condiciones.

Palabras Clave: Paladio-Níquel, ácido fórmico, actividad electrocatalítica.

1. INTRODUCCIÓN

En los últimos años se ha buscado remediar la situación del cambio climático producido principalmente por el efecto invernadero, que tiene sus orígenes en el consumo de energéticos de origen fósil, con la finalidad de la generación de energía que es suministrada en grandes cantidades en las principales ciudades a nivel mundial. Esta situación catastrófica a puesto en alerta a grandes potencias y a países en desarrollo, a trabajar en conjunto para minimizar dicha problemática [1,2]. Tanto sectores públicos como privados están caminando conjuntamente de la mano con algunas universidades en busca de alternativas de generación de energía limpia, renovable y eficiente.

Actualmente, las energías limpias y renovables son implementadas y mejorando su forma de obtención con el objetivo de que el ser humano cuide más del medio ambiente. Algunos procesos o reacciones se encuentran inmersos en la implementación de técnicas de conversión de reactivos a productos, se busca minimizar tiempos de proceso y alta durabilidad de los materiales fabricados y la disminución de los desechos producidos [3,4]. Algunos materiales que se han empleado en gran partes de procesos catalíticos para la generación de energías limpias son los metales nobles, ya que estos presentan buenas propiedades químicas y físicas, como son el platino, paladio, oro y plata, por mencionar algunos. El inconveniente que han presentado algunos de estos metales es su proceso de obtención, ya que se les debe suministrar grandes cantidades de energía para cambiar su naturaleza y en algunos casos su proceso no es convencional, lo que trae como consecuencia un alto costo de compra.

Los requisitos necesarios que deben presentar los materiales metálicos como electrocatalizadores para ser considerados como candidatos, es contar con actividad catalítica, selectividad, estabilidad, área superficial, sitios activos, baja carga metálica, resistencia mecánica y porosidad. La investigación en la actualidad ha progresado, se han desarrollado distintos métodos químicos y físicos para preparar electrocatalizadores.

Por mencionar alguna clasificación de los electrocatalizadores algunos autores los categorizan por su naturaleza [5]. Electrocatalizadores de Pt y base Pt incorporando algún metal de transición, para mejorar su rendimiento catalítico y reducir su coste. Electrocatalizadores de Pd y base Pd por sus propiedades intrínsecas similares a las propiedades del Pt, su bajo coste en comparación, y presentar mejor tolerancia al envenenamiento por CO (mecanismo bifuncional

y/o efecto ligando). Electrocatalizadores de metales no nobles, para reducir aún más los costes, libres de Pt y Pd. Por ejemplo, óxidos de metales de transición, sulfuros y nitruros metálicos. Electrocatalizadores libres de metales y dopados con heteroátomos de materiales de carbono [6].

A inicios de este siglo Abbott y col. descubrieron los disolventes eutécticos profundos (DES), un nuevo tipo de disolvente de tipo orgánico [7]. Rápidamente fueron utilizados para múltiples investigaciones, determinando sus propiedades y enfocándose principalmente en cloruro de colina-urea (ChCl-U, Reline), la primera mezcla utilizada por Abbott et al. en sus investigaciones. En 2006, Abbott y su grupo de investigadores determinan una característica innovadora relacionada a la capacidad de disolver diferentes tipos de sales, hidróxidos e inclusive óxidos metálicos [8]. La alta solubilidad se debe gracias a la elevada fracción de enlaces contenidos de hidrógeno entre el anión de haluro y el catión cuaternario de amonio facilitando su implementación. En base a lo anterior, el presente trabajo trata de la electrodeposición de Pd y PdNi empleando el DES, reline a 70 °C, para después emplear las nanopartículas de Pd y Pd-Ni como electrotracatalizadores para la reacción de oxidación de ácido fórmico (ROAF). El Pd-Ni presentó una actividad másica superior al Pd sintetizado por electrodeposición bajo mismas condiciones.

2632

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Caracterización Electroquímica

2.1.1. Análisis Electroquímico

Los experimentos realizados se obtuvieron mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (VC) y cronoamperometría (CA). Se utilizó un arreglo convencional de tres electrodos en una celda electroquímica de vidrio de capacidad 70 ml, como electrodo de trabajo se utiliza (ET) la superficie de carbono vítreo de 5 mm de diámetro, electrodo de referencia (QER) alambre de Ag alta pureza, contra electrodo (CE) barra de grafito con un área superior al ET y distintos electrolitos soporte para la síntesis y la evaluación electrocatalítica. En DES fueron las sales metálicas disueltas (Pd y PdNi).

2.1.2. Preparación Electroquímica

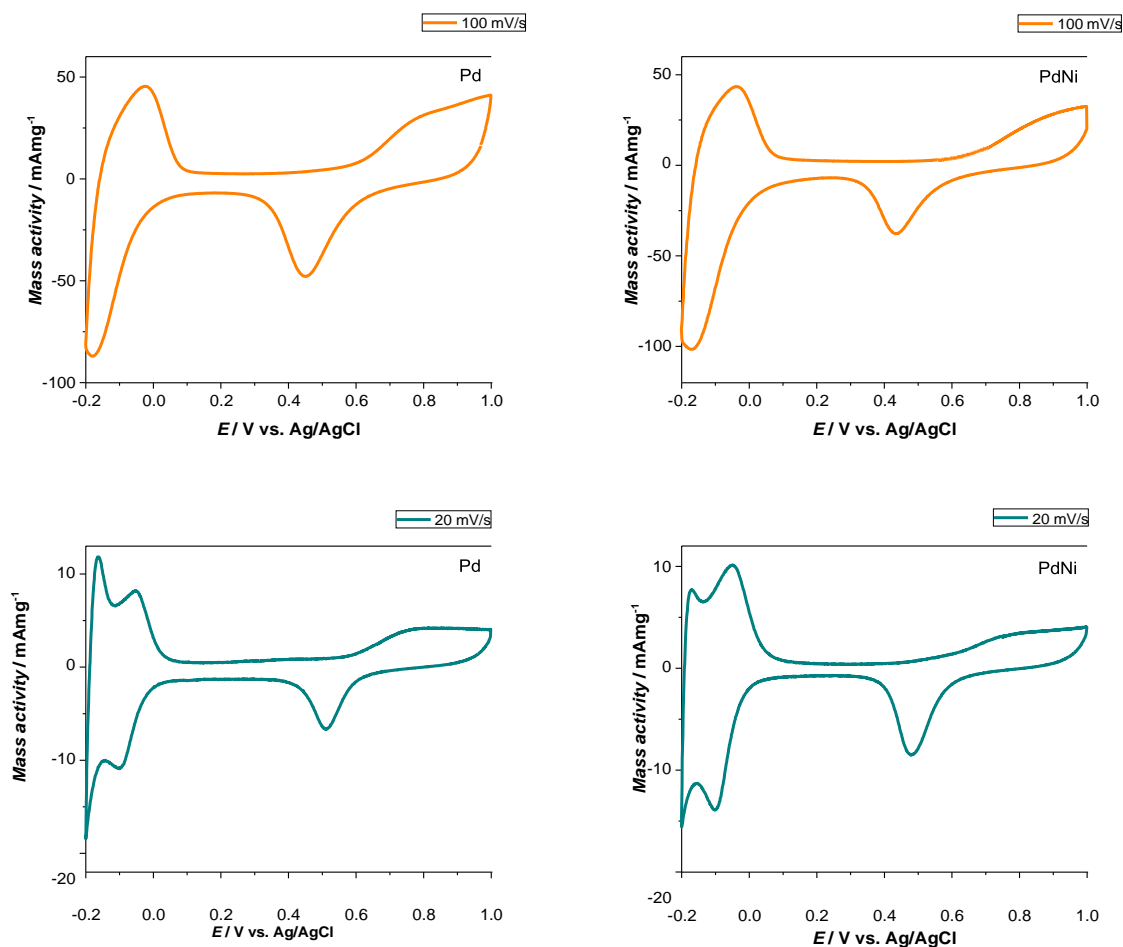
Para la obtención de las respuestas electroquímicas se utilizaron distintos electrolitos soportes; DES con presencia de 50 mM PdCl₂, DES con 50 mM PdCl₂ y 50 mM NiCl₂, disolución 0.1 M de HClO₄ y una disolución 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH.

Las VCs para la evaluación de la ROAF se trabajaron en los electrolitos soportes, en los intervalos de potencial de -0.2 a 1.0 V a las velocidades de barrido de 20 y 100 mV s⁻¹.

Los transitorios potencioestáticos para la ROAF fueron analizados en los mismos electrolitos soportes de las VCs. Los potenciales de la electrodeposición metálica empleada fue de -0.42 V durante 300 segundos y posterior la actividad electrocatalítica de la ROAF a 900 segundos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La respuesta electroquímica observada en la Figura 1, evidencia la presencia de Pd y PdNi. Todas las VCs se encuentran normalizados en actividad másica obtenida del transitorio potencioestático para la síntesis de la muestra. Dentro de esta respuesta electroquímica, se observan ²⁶³³ picos anódicos entre 0.7 y 1.0 V (asociados a la formación del óxido de Pd) y desde 0.0 a -0.2 V a la desorción de hidrógeno. Las respuestas catódicas son debidas a la reducción del óxido de Pd entre 0.3 y 0.5 V, y reducción de protones para tener hidrógeno adsorbido y absorbido desde -0.1 a -0.2 V.



2634

Figura 1. Voltamperometrías cíclicas en 0.1 M HClO₄ de las nanopartículas de Pd y PdNi a 20 y 100 mVs⁻¹.

Para analizar la ROAF, se emplearon las técnicas de VC y CA en una disolución 0.1 M de HClO₄ + 1.0 M de HCOOH en el intervalo de potencial de -0.2 a 1.0 V a una velocidad de barrido de 20 mVs⁻¹. La Figura 2 muestra los voltamperogramas de ROAF de las distintas nanopartículas, el barrido de potencial se inició en el potencial de circuito abierto, en la dirección en sentido anódico hasta llegar al potencial de 1.0 V, después se invirtió el sentido del barrido en dirección catódico hasta alcanzar el potencial de -0.2 V. Durante este recorrido a 0.3 V se observó como el Pd y PdNi van oxidando el ácido fórmico durante su recorrido. Al paralelo que se efectúa la ROAF, se va generando óxido de Pd que disminuye la capacidad de seguir oxidando el ácido fórmico. Al invertirse el sentido del barrido, cuando la superficie de Pd se regenera a través de la reducción del óxido de Pd a 0.6 V. El ácido fórmico empieza nuevamente a oxidarse y la actividad másica en sentido anódico crece abruptamente, hasta alcanzar un pico máximo, observando entre 0.6 a 0.4 V. El incremento presente es asociado con la desorción de las especies

que contienen oxígeno y la regeneración de la superficie de Pd a través de la reducción del óxido de Pd.

La reducción del óxido de Pd activa la ROAF, como ya se ha reportado para superficies de Pd policristalino. Una propiedad que es notoria en los voltamperogramas es las diferentes densidades de corriente en el barrido de ida y de regreso, lo cual sugiere la formación de intermediarios que envenenen la superficie de los electrodos.

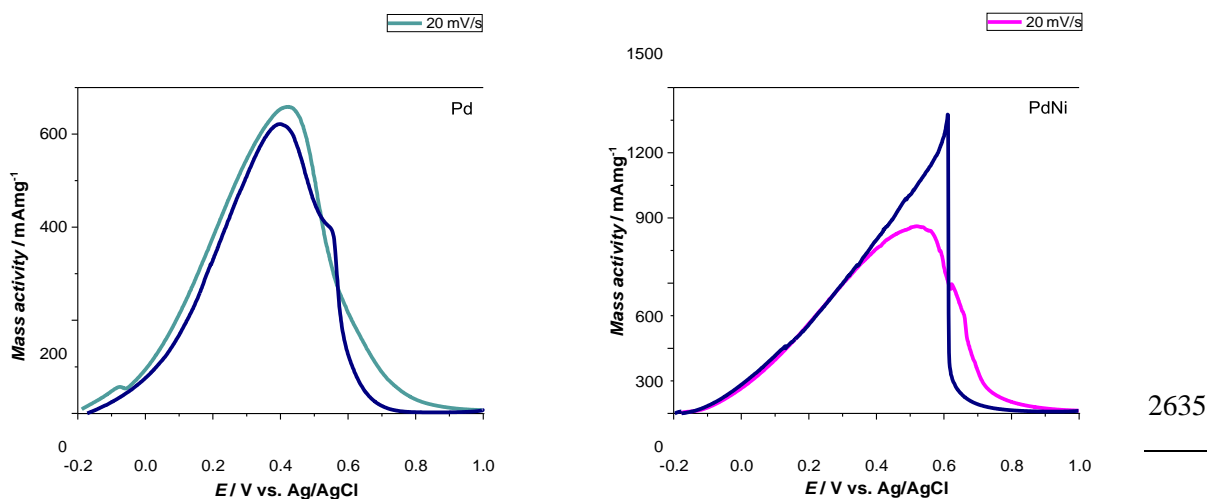


Figura 2. Voltamperometrías cíclicas en 0.1 M HClO₄ + 1.0 HCOOH a 20 mVs⁻¹ de las nanopartículas de Pd y PdNi.

Posterior a las VC, se realizaron los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente, mismos que fueron analizados en la misma disolución de las VC a los potenciales de 0.2 y 0.4 V durante 900 segundos. Cada muestra fue evaluada electroquímicamente por al menos cinco veces para buscar la reproducibilidad de los resultados.

En las Figuras 3 y 4, se comparan las respuestas electroquímicas de las nanoestructuras de Pd y PdNi evaluadas en ROAF a los potenciales constantes de 0.2 y 0.4 V, respectivamente. En los transitorios potencioestáticos de densidad de corriente, las densidades de corrientes disminuyen acercándose a cero dentro de los primeros segundos del experimento. Los transitorios muestran que la densidad de corriente para Pd y PdNi se aproximan a cero a un estado estacionario. La menor actividad catalítica es observada para Pd en 0.2 y 0.4 V.

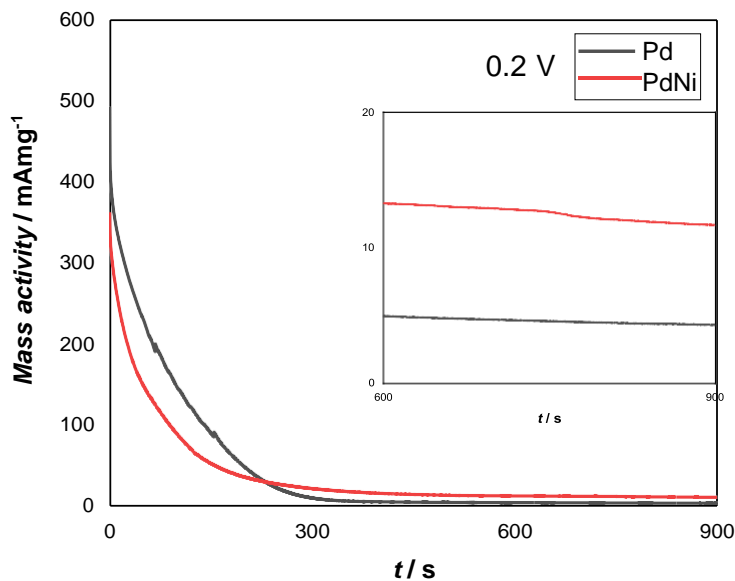
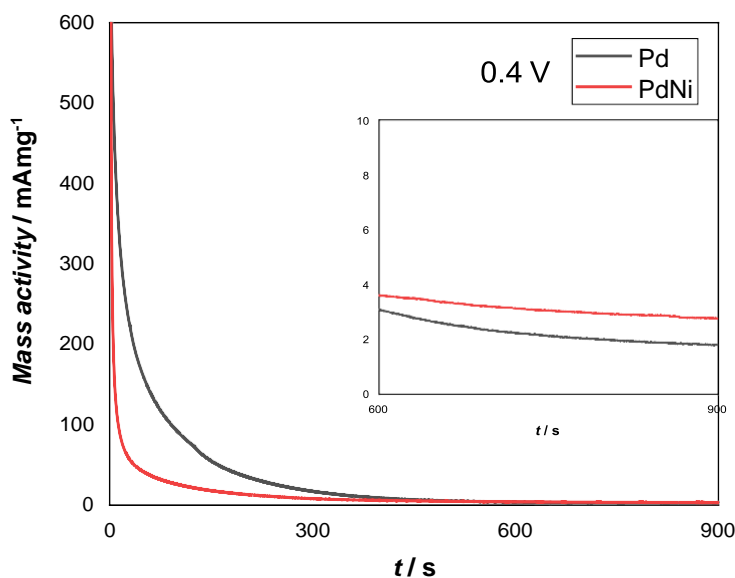


Figura 4. Transitorio potenciostático de densidad de corriente de Pd y PdNi a 900 seg a 0.2 V, en 0.1 M de HClO_4 +1.0 M de HCOOH .



2636

Figura 5. Transitorio potenciostático de densidad de corriente de Pd y PdNi a 900 seg a 0.4 V, en 0.1 M de HClO_4 +1.0 M de HCOOH .

En la Figura 6, se observa la distribución del depósito metálico con morfología en forma esférica que adquirieron las nano partículas de Pd podemos observar su forma tonalidad brillantes de forma clara. La Figura 7, muestra las nano partículas de PdNi con una alta

concentración de aglomerados de forma globular en gran parte de la superficie del carbono vítreo, antes de ser evaluadas en la ROAF, a los potencias constantes de -0.42 V, por 300 s.

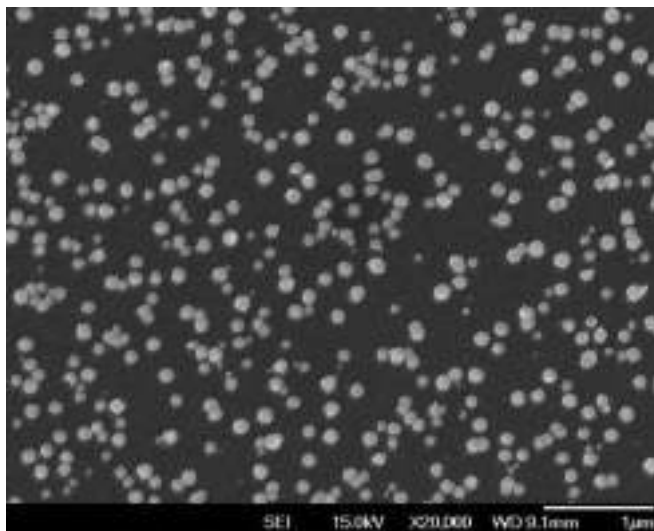


Figura 6. SEM de las nanopartículas de Pd sobre el carbono vítreo para -0.42 V de depósito.

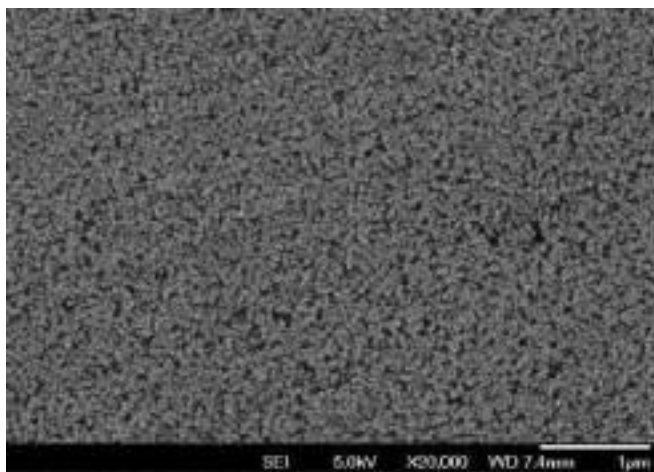


Figura 7. SEM de las nanopartículas de PdNi sobre el carbono vítreo para -0.42 V de depósito.

2637

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se ha presentado la evaluación electrocatalítica para la ROAF empleando las nanopartículas de Pd y PdNi soportadas en carbono vítreo. La actividad electrocatalítica observada para la ROAF demostró que PdNi presentó mayor actividad másica para los potenciales de 0.2 y 0.4 V en comparación a Pd sintetizado bajo las mismas condiciones. La misma respuesta superior de PdNi fue observada en el estudio potenciodinámico para la ROAF.

5. AGRADECIMIENTOS

VAMR y MLC agradecen al CONACyT por el apoyo otorgado para realizar los estudios de posgrado en Ciencias e Ingeniería de Materiales de la Universidad Autónoma Metropolitana. Este trabajo fue realizado en la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad-Azcapotzalco, Área Ingeniería de Materiales. MGYM, EMAE, MEPP y MARR agradecen al SNI por la distinción otorgada.

6. REFERENCIAS

- [1] S. Andrew Mejia. *Global Environmentalism and the World-System: A Cross National Analysis of Air Pollution*, Sociological Perspectives, Vol. **63**(2) 276–291, (2020).
- [2] N. Lozano Gracia. and M. Edisa Soppelsa. *Pollution's Role in Reducing Urban Quality of Life in the Developing World*, Journal of Economic Surveys, Vol. **35**, No. 1, pp. 330–347, (2021).
- [3] Lanka Horstink, Julia M. Wittmayer, Kiat Ng. *Pluralising the European energy landscape: Collective renewable energy prosumers and the EU's clean energy vision*, Energy Policy **153**, 112–262, (2021).
- [4] Ekaterina Azarova and Hannah Jun. *Investigating Determinants of International Clean Energy Investments in Emerging Markets*. Sustainability, **13**, 11843, (2021).
- [5] M. Liu, R. Zhang, W. Chen. *Graphene-Supported Nanoelectrocatalysts for Fuel Cells: Synthesis, Properties, and Applications*, Chem. Rev, **114**, 5117-5160, (2014).
- [6] J. C. Calderon Gómez, R. Moliner, M. J. Lazaro. *Palladium-Based Catalysts as Electrodes for Direct Methanol Fuel Cells: A Las Ten Years Review*, Catalysts, **6**, 130, (2016).
- [7] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., Rasheed, R. K., and Tambyrajah, V., “*Novel solvent properties of choline chloride/urea mixtures*”, Chem. Commun., vol. **9**, no. 1, pp. 70–71, (2003).
- [8] Abbott, A. P., Capper, G., Davies, D. L., McKenzie, K. J., and Obi, S. U., “*Solubility of metal oxides in deep eutectic solvents based on choline chloride*”, J. Chem. Eng. Data, vol. **51**, no. 4, pp. 1280–1282, (2006).

PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE ELECTRODOS MODIFICADOS A BASE DE POLÍMEROS CONDUCTORES (PEDOT) Y PEROVSKITAS PARA APLICACIONES DE ALMACENAMIENTO DE ENERGÍA

D. M. López Calzonci¹, C. L. Gaona Soto¹, W. Y. Barrientos Leal¹, J. A. Lara Gámez^{1*}, J. E. Ruíz Rocha¹, S. Gutiérrez Granados¹, J. S. Jaime Ferrer²

¹Universidad de Guanajuato, División Ciencias Naturales y Exactas, Cerro de la Venada S/N.

²Centro de Innovación Aplicada en Tecnologías Competitivas Calle Omega 201.

E-mail: gutigs@ugto.mx

RESUMEN

2639

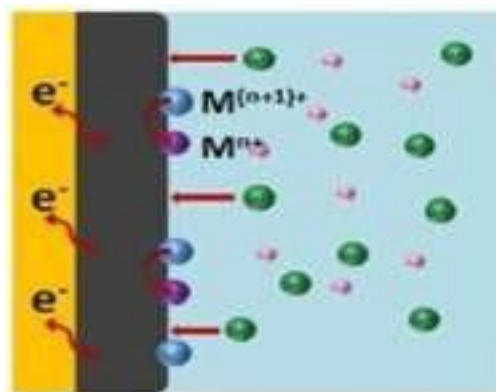
Recientemente, las perovskitas han sido ampliamente estudiadas como materiales funcionales. Gracias a los valores de capacitancia, alta estabilidad y gran área superficial con respecto a otros óxidos metálicos complejos, los sistemas de tipo perovskita resultan atractivos para ser desarrollados como material pseudocapacitor. En este trabajo se prepararon y caracterizaron electrodos, por medio de voltamperometría cíclica, con las perovskitas LSMO, LCMO y LMO como un material electroactivo y el PEDOT como material binder-conductor eléctrico para su posible aplicación en almacenamiento de energía.

Palabras Clave: perovskita, supercapacitor, PEDOT.

1. INTRODUCCIÓN

En años recientes, el agotamiento gradual de las fuentes de energía fósil tradicional y la demanda del desarrollo de dispositivos sostenibles y altamente efectivos para la conversión y almacenamiento de energía se ha vuelto cada vez más importante.

Los supercapacitores (Figura 1), conocidos también como condensadores electroquímicos, son uno de los dispositivos de almacenamiento de energía electroquímica más atractivos debido a sus densidades de potencia y energía relativamente altas, ciclo de vida prolongado y respeto al medio ambiente, que también llenan la brecha entre las baterías y los dispositivos convencionales [1]. Por lo que, los supercapacitores se están empleando ampliamente en una variedad de aplicaciones, incluida la electrónica de consumo, electrónica médica, aplicaciones militares, sistemas de respaldo de memoria y vehículos eléctricos híbridos [2].



2640

Figura 1. Principio de un supercapacitor a base de reacciones redox en la superficie del electrodo.

Según los mecanismos de almacenamiento de carga, los supercapacitores se pueden clasificar en capacitores eléctricos de doble capa (EDLC) y pseudocapacitores. Los EDLC almacenan energía por separación de carga iónica en la interfase electrodo/electrolito, y por otro lado, los pseudocapacitores son dispositivos capaces de realizar un almacenamiento de energía rápido mediante reacciones redox faradaicas rápidas y reversibles, que ocurren en la superficie o cerca de la superficie de las sustancias electroactivas (Figura 1) [1]. El valor de la capacitancia de estos materiales indica su capacidad de almacenar energía [1].

Normalmente un electrodo de un pseudocapacitor consta de tres componentes fundamentales, un material conductor eléctrico, comúnmente son negro de carbón o grafito,

derivados de grafeno; un material electroactivo. Existen varios materiales que se han utilizado para este tipo de dispositivos que almacenan energía tales como polímeros redox (polianilina, politiofeno, polipirrol), iones redox solubles ($\text{Fe}(\text{CN})_6^- / \text{Fe}(\text{CN})_6$, $\text{V}^{+} / \text{V}_3^{+} / \text{V}_2\text{O}^{+}$) y óxidos metálicos, tales como RuO_2 , IrO_2 , Co_3O_4 , MnO_2 , V_2O_5 , FeO_x [3] y las perovskitas [4].

Para unir estos dos componentes se usa un material aglutinante (binder), como por ejemplo PVDF, PVDF-HFP, PTFE. Los dos primeros participan activamente en las reacciones electroquímicas, mientras que el binder solo proporciona estabilidad mecánica al electrodo, llegando a entorpecer la eficiencia de la reacción debido a su falta de conductividad eléctrica. Como se ha mencionado, se han utilizado polímeros conductores como pseudocapacitores, por lo que una propuesta es eliminar el sistema que usa binder tradicional, por uno de tipo binder-conductor, aprovechando las propiedades estructurales y eléctricas de los polímeros conductores; por un sistema de solo dos componentes, binder-conductor/material electroactivo.

Algunos materiales similares a las perovskitas, como PEDOT:PSS, muestra una capacitancia específica de 21.7 F g^{-1} , el Grafeno/ MnO_2 da un valor de 175.2 F g^{-1} y el sistema $\text{MoS}_2/\text{CNTs-MnO}_2$ tiene un valor de capacitancia específica de 50.5 F g^{-1} [3]. Gracias a los valores de capacitancia, alta estabilidad y gran área superficial con respecto a otros óxidos metálicos complejos, los sistemas de tipo perovskita resultan los más atractivos para ser desarrollados como material pseudocapacitor.

Las perovskitas (Figura 2) son óxidos con estructuras cristalinas cúbicas con fórmula ABO_3 , donde los sitios A son ocupados por tierras raras o metales alcalinotérreos, mientras que los sitios B son ocupados por metales de transición. Este tipo de estructuras podrían mejorar las propiedades electroquímicas de un pseudocapacitor [5].

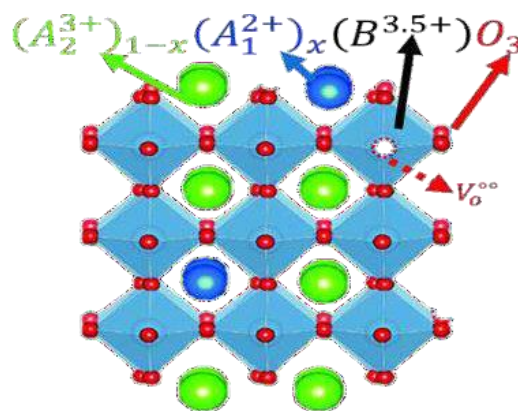
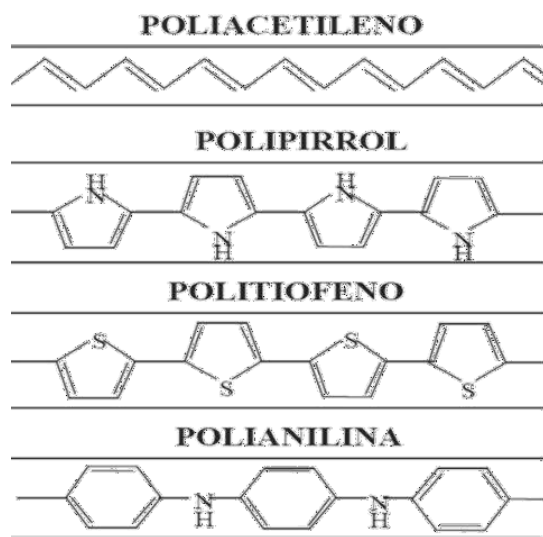


Figura 2. Estructura de las perovskitas.

Por otro lado, los polímeros conductores (CP) se reconocen como una clase de materiales orgánicos con propiedades eléctricas y ópticas únicas similares a las de los metales y semiconductores inorgánicos. Los CP se pueden sintetizar utilizando enfoques simples, versátiles y rentables. Se pueden ensamblar fácilmente en estructuras supramoleculares con capacidades multifuncionales mediante procesos de electropolimerización simples.

Hay una gran cantidad de CP y sus clasificaciones se basan en sus tipos de carga eléctrica, como electrones π deslocalizados, nanomateriales conductores e iones, siendo los más comunes son el polipirrol, la polianilina y el politiofeno y sus derivados (Figura 3) [6].



2642

Figura 3. Estructura de los polímeros conductores más comunes.

El poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT) (Figura 4), es un polímero conductor que ha sido ampliamente utilizado como material de electrodo para supercapacitores.

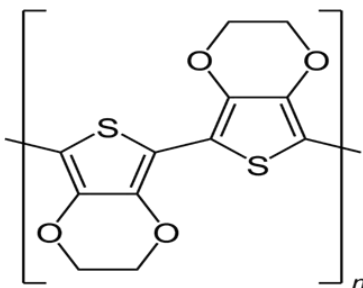
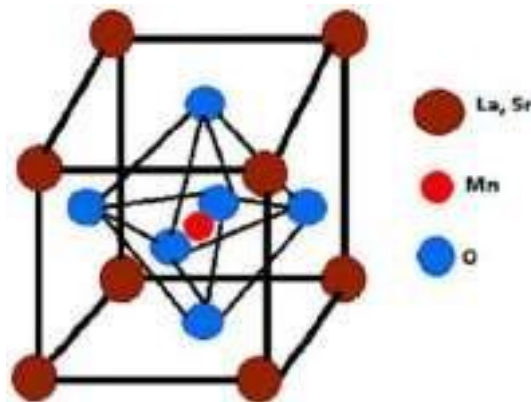


Figura 4. Estructura del poli (3,4-etilendioxitiofeno) (PEDOT).

Dicho polímero tiene excelentes propiedades electrónicas y mecánicas, alta tasa de dopaje-desdopaje durante la carga-descarga y una buena estabilidad ambiental [7]. También, gracias a su conductividad, es reportado como material pseudocapacitor por sí solo, no obstante, debido a su naturaleza polimérica, se convierte en una opción como sustituyente a los materiales “binder” tradicionales, (no conductores), pudiendo mejorar la conductividad del material [8].

Sin embargo, como es bien sabido, debido al hinchamiento y contracción de los electrodos basados en PEDOT en los procesos continuos de carga-descarga (dopaje-desdopaje), la disminución del rendimiento de la capacidad y la mala estabilidad son los principales problemas que limitan su uso y aplicaciones en supercapacitores [5].



2643

Figura 5. Estructura de la manganita de estroncio y lantano.

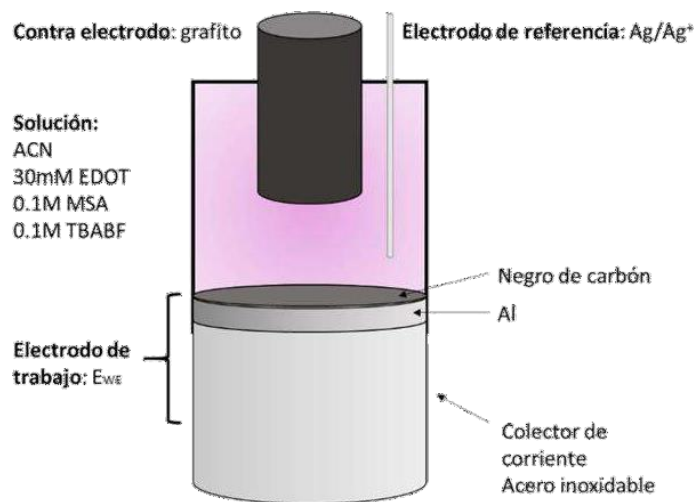
El objetivo de este trabajo es utilizar las perovskitas como un material electroactivo y el PEDOT como material binder-conductor eléctrico (aprovechando su proceso de dopado).

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

El PEDOT se prepara por la técnica de voltamperometría cíclica en presencia de la perovskita que se encuentra en suspensión, para que de esta manera se incorpore la perovskita en el seno del polímero y calcular el valor de la capacitancia del material formado. Las perovskitas que se estudian en este trabajo son: LMO (Manganita de Lantano), LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) (figura 5) y LCMO (Manganita de Calcio y Lantano).

2.1. Sistema electroquímico

El sistema utilizado fue de tres electrodos (Figura 6), en donde el electrodo de trabajo fue una capa de aluminio con una capa de negro de carbono, una barra de grafito como contraelectrodo y un alambre de plata como electrodo de pseudoreferencia. Se prepararon soluciones de acetonitrilo (ACN), como disolvente y tetrabutilamonio tetrafluoroborato (TBABF), como electrolito soporte con concentración 0.1 M y ácido metanosulfónico (MSA) para aumentar la conductividad del electrolito. Las soluciones que se prepararon fueron en 5%, 10%, 15%, 20% y 30% de perovskita en peso con respecto al EDOT. Cada solución de perovskita fue sonicada durante 7 minutos. La electropolimerización del EDOT se realizó por la técnica de voltamperometría cíclica en un intervalo de potencial de 0 a 1.4V a una velocidad de barrido de potencial de 10 mV/s y 10 ciclos de potencial.



2644

Figura 6. Esquema de celda electroquímica.

2.2. Caracterización electroquímica

Los electrodos PEDOT-Perovskita se caracterizaron por voltamperometría cíclica a una velocidad de barrido de 10, 25, 50, 100 mV/s y tres ciclos de potencial. Los estudios se realizaron en el potenciostato BioLogic modelo VSP.

2.3. Caracterización de los electrodos

El material obtenido que arrojó mejores valores de capacitancia también se caracterizó por microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopia de energía dispersiva (EDS) y difracción de rayos X (DRX) con el objetivo de conocer la morfología y composición del material y confirmar que la perovskita se incorporó al seno del PEDOT.

2.4. Cálculo de capacitancia

Se realizaron gráficas de corriente (I/mA) contra tiempo (s) en el Software EC-Lab. Para calcular la capacitancia, con ayuda del software, se obtuvo el valor del área bajo la curva de la primer descarga de cada velocidad de barrido a la que se hizo la caracterización. Posteriormente estos datos se procesaron en un excel para obtener el valor en F/g.

2. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La figura 7 muestra la electropolimerización de EDOT con 20% de perovskita LSMO por medio de voltamperometría cíclica en la capa de aluminio con negro de carbono. Durante el primer ciclo, se observa el pico anódico correspondiente a la electropolimerización del EDOT a 1.3 V. Durante ciclos sucesivos, se observa claramente el crecimiento constante de un pico anódico amplio de 0.1 a 0.4 V y se atribuye a la formación del estado oxidado del PEDOT depositado en el electrodo después de cada ciclo. La oxidación del polímero se produce a un potencial catódico de 1.4 V y su altura aumenta después de cada ciclo.

El voltamperograma de electropolimerización de la perovskita LCMO arrojó una corriente máxima de 1.7 mA y la perovskita LMO dió el valor de 2.9 mA, ambas en el último ciclo. Por otro lado, la perovskita LSMO dió 3.3 mA en el último ciclo, siendo mayor el valor de corriente alas otras dos perovskitas con el porcentaje de 20% en peso respecto al EDOT.

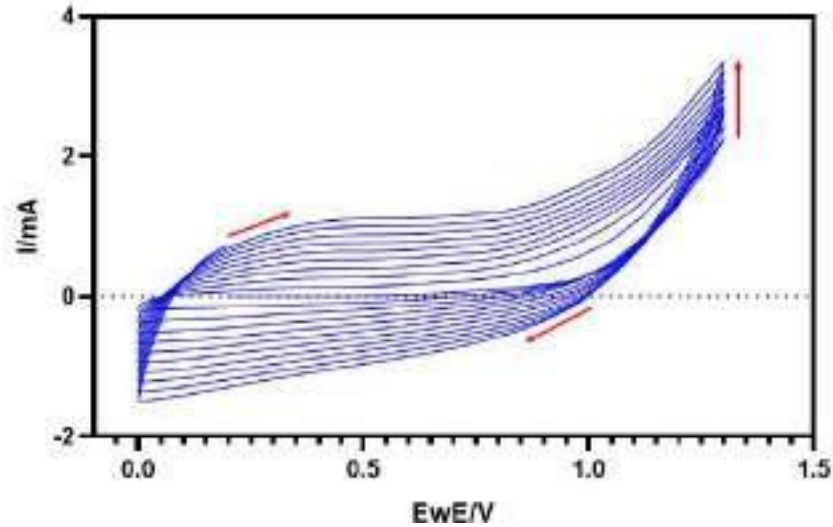


Figura 7. Voltamperograma de electropolimerización del electrodo PEDOT con 20 % de perovskita LSMO, ACN en 01.M TBABF a 100 mV/s

La figura 8 presenta la caracterización del electrodo PEDOT-LSMO al 20 % a diferentes velocidades de barrido de potencial, en donde se puede confirmar que el electrodo está modificado con el polímero. Igualmente se puede apreciar que la forma de estas curvas corresponden a sistemas ²⁶⁴⁶capacitivos ideales. Por otra parte, la caracterización de las perovskitas

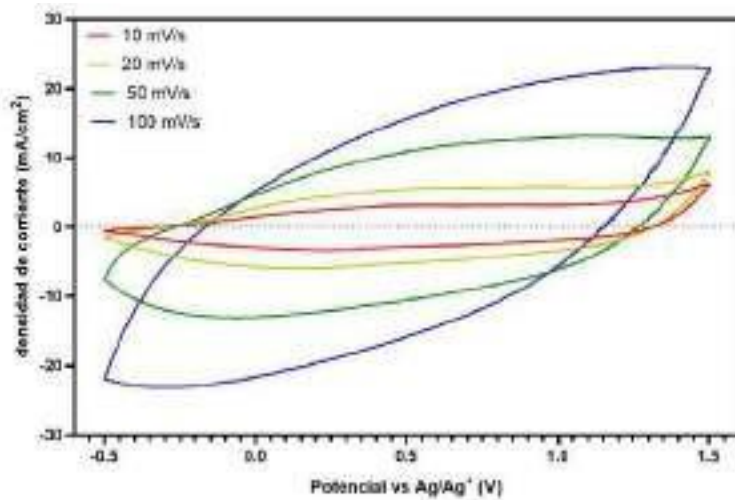
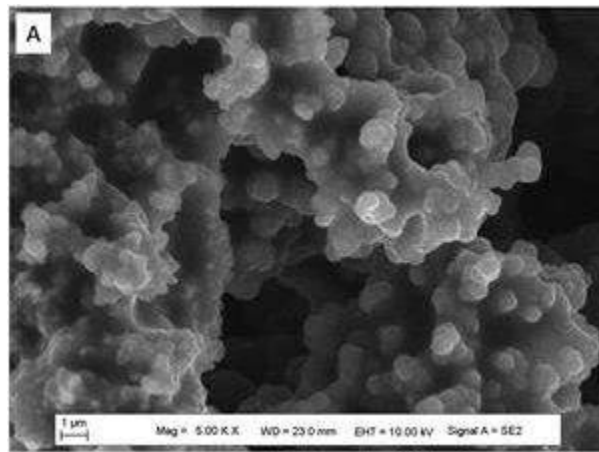


Figura 8. Voltamperograma de caracterización PEDOT-LSMO al 20% a diferentes velocidades de barrido de potencial.

LCMO y LMO mostró una densidad de corriente menor a la LSMO y la forma de las curvas no eran las esperadas para un sistema capacitivo ideal.

La figura 9 presenta la caracterización del electrodo PEDOT-LSMO al 20 % por la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) para conocer la morfología del material. Se observa una morfología tipo esponja en SEM y en el análisis SEM-EDS (Figura 10) observa la presencia de lantano (puntos verdes) correspondiente a la perovskita, donde se puede observar que la perovskita esta distribuida de manera homogénea.



2647

Figura 9. (A) Imágen SEM de PEDOT-LSMO al 20 % en C/Al ciclado.

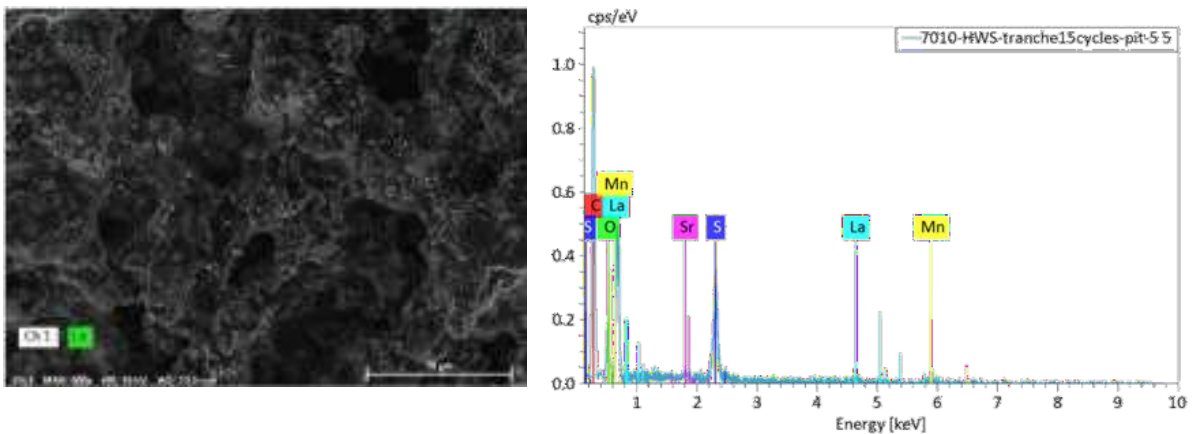


Figura 10. Análisis SEM-EDS de PEDOT-LSMO al 20%

El espectro EDS del material PEDOT- LSMO al 20 % (Figura 10) presenta varias señales que corresponden a diferentes elementos, sin embargo, las señales importantes para nuestro estudio son las de lantano y estroncio, los cuales están presentes.

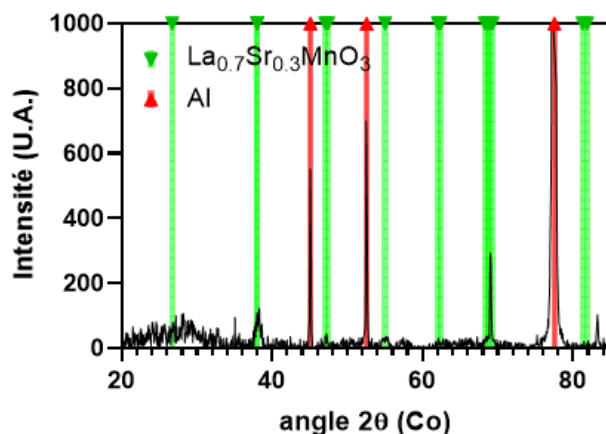


Figura 11. Espectro de difracción de rayos X del PEDOT-LSMO al 15 %

La figura 11 presenta el espectro de difracción de rayos X, donde se observan igualmente las señales correspondientes a la perovskita en verde y en rojo las señales debidas al sustrato ²⁶⁴⁸ de aluminio, confirmando una vez más la incorporación de este óxido en el seno del PEDOT.

La capacitancia, como se describe en la metodología, se calculó midiendo el área (área sombreado en amarillo) bajo la curva de la primera descarga a cada velocidad (Figura 12).

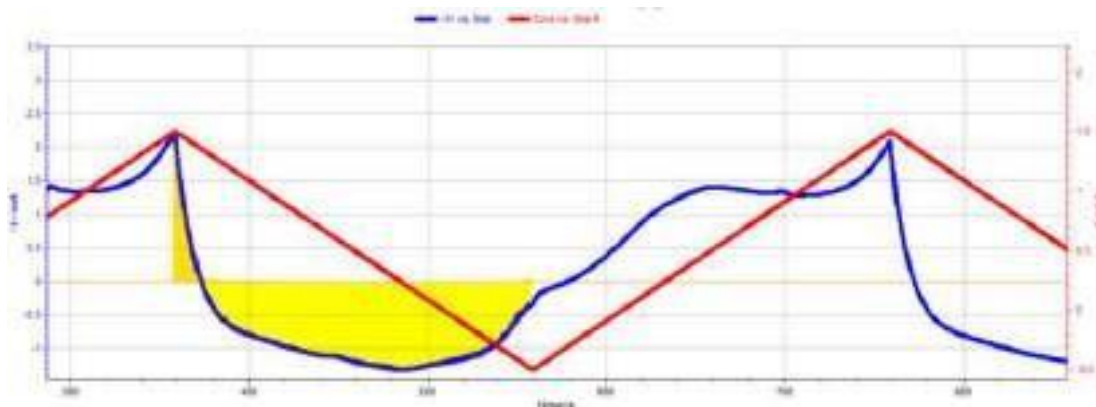


Figura 12. Curva de carga y descarga del PEDOT-LSMO al 20%, área para calcular la capacitancia.

Se calculó la capacitancia de los electrodos preparados con diferentes cantidades de perovskitas LSMO, LCMO y LMO. La perovskita LCMO mostró una capacitancia máxima de 116 F/g a una concentración de 15%; la LMO su capacitancia máxima fue de 69.1 F/g a 15%. Sin

embargo, la perovskita LSMO superó estos valores, obteniéndose una capacitancia de 112 F/g a una concentración de 20%. Partiendo de esto, se analizó la variación de capacitancia con el porcentaje de LSMO y LCMO, como se observa en la figura 13.

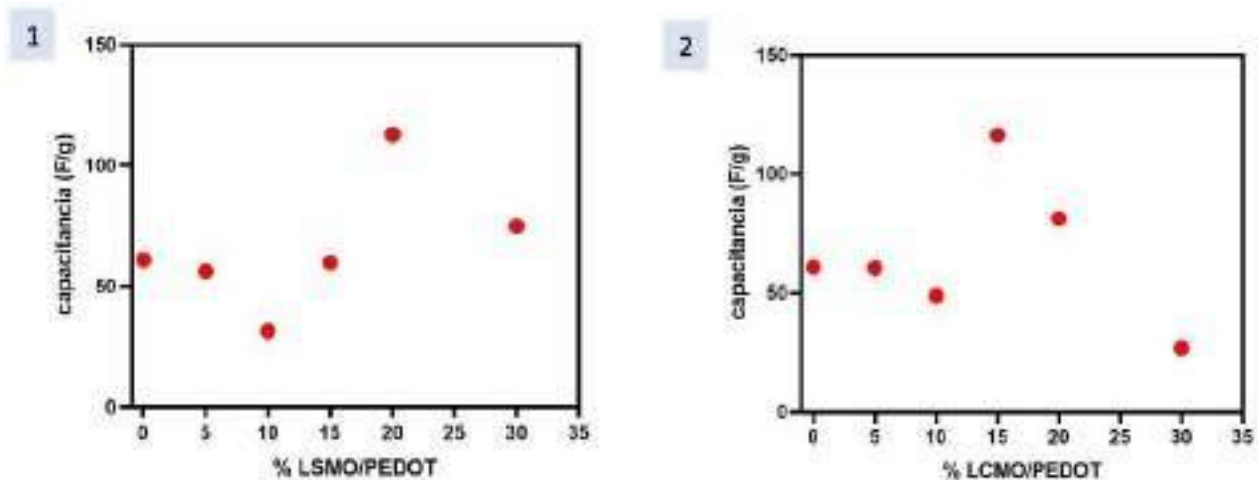


Figura 13. Variación de la capacitancia con el % de perovskita (1) LSMO y (2) LCMO

Comparando valores de capacitancia ya reportados de sistemas similares al nuestro,²⁶⁴⁹ la capacitancia obtenida es buena (Tabla I), y se seguirá trabajando para aumentar este valor.

Tabla I. Valores de capacitancia para diferentes materiales reportados.

Electrodo	Capacitancia (F/g)	Referencia
PEDOT		Lim, I et al., <i>Materials Letters</i> . 2018, 96.84 211, 1-4.
PEDOT-MnO ₂		Nizhegorodova, A et al., <i>J Solid State Electrochem.</i> 2018, 22, 2357–2366. 169
PEDOT-LSMO	112	Presente trabajo

3. CONCLUSIONES

En este trabajo se prepararon posibles supercapacitores de electrodo polimérico de PEDOT con diferentes cantidades de perovskitas (LSMO, LCMO, LMO) y fueron caracterizados electroquímicamente.

Por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) se pudo observar la morfología grumosa de los electrodos PEDOT-LSMO. Por espectroscopía Espectroscopia de energía dispersiva (EDS) se observan las señales de la perovskitas (Lantano y estroncio) y esto se confirma con el espectro de difracción de rayos X (DRX). Esto confirma que la LSMO efectivamente se incorporó al seno del polímero.

Se encontró una relación creciente entre la cantidad de perovskita y la capacitancia, donde el mejor electrodo fue el de 20% en peso de perovskita con respecto al PEDOT, con una capacitancia de 112 F/g.

Con base de lo anterior, se puede pensar que la perovskita LSMO (Manganita de Estroncio y Lantano) puede ser un buen material para el almacenamiento de energía

4. REFERENCIAS

[1] Zhou, H., Zhi, X. & Zhai, HJ. *J Mater Sci: Mater Electron*. 2018, 29, 3935–3942.

[2] Amr M. Obeidat. *Mater. Today Ener*. 2018, 10, 81- 88.

[3] Nilesh R. Chodankar, et al., *Small* August 2020.

[4] Zhenye Xu, et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018, 10, 11.

[5] Hao-shan Nan, et al. *Mater. Sci. Semicond. Process*. 2019, 94.

[6] *Chem. Rev*. 2018, 118, 14, 6766–6843

[7] Du, H.Y., Liu, X.X., Ren, Z. et al. *J Solid State Electrochem*, 2018, 22, 3947–3954.

[8] P. Tang et al., *ChemElectroChem*. 2015, 2, 7.

SÍNTESIS DE MATERIALES PtNi CON DIFERENTES PROPORCIONES METÁLICAS COMO ELECTROCATALIZADORES PARA REACCIONES ELECTROQUÍMICAS

J. C. Gallegos Granados, C. Silva Carrillo¹, B. Trujillo Navarrete, E. A. Reynoso Soto,
R. M. Félix Navarro

Tecnológico Nacional de México/ IT Tijuana /Centro de Graduados e Investigación en Química. Blvd.
Alberto Limón Padilla s/n Col. Otoy Tecnológico, Tijuana, B.C., México
E-mail: rmfelix@tectijuana.mx (R.M. Félix-Navarro)

RESUMEN

Se han realizado grandes esfuerzos en investigación para aumentar la eficiencia de la celda de electrólisis de agua mediante la preparación y evaluación de electrocatalizadores basados en metales no preciosos como el níquel. En este trabajo se sintetizaron catalizadores bimetalicos PtNi en diferentes proporciones (Pt₁Ni₄, Pt₁Ni₂, Pt₁Ni₁ y Pt₁Ni_{0.5}), se estudió la actividad electrocatalítica para la reacción de evolución de hidrogeno (REH) en medio alcalino.

Los catalizadores sintetizados se caracterizaron por medio de espectroscopia de emisión por plasma acoplado inductivo (ICP-ES), análisis termogravimétrico (TGA), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (SEM).

El mejor electrocatalizador podrá ser utilizado como cátodo en un electrolizador alcalino.

Palabras Clave: Electrocatalizador, PtNi NPs, bimetalico, HER, alcalino

1. INTRODUCCIÓN

Al momento de hablar del impacto ambiental actual sobre la energía, es de mayor impacto el considerar al hidrogeno como un combustible alternativo prometedor para un futuro sustentable[1,2], renovable y limpio. Se considera que el hidrogeno sustituirá a los combustibles fósiles tradicionales en un futuro[3,4]. Existen diferentes rutas para la producción de hidrogeno, uno de ellas es apartir de la electrolisis del agua, la cual puede llevarse a cabo en un electrolizador ácido o alcalino. [1-3].

La cinética de la REH en medios alcalinos sobre metales preciosos (Pt, Ru, Ir o Pd) es lenta en comparación con electrolitos ácidos [5, 6]. El entorno alcalino permite el uso de metales no nobles como electrocatalizadores reduciendo los costos de la electrolisis. Actualmente, el platino (Pt) es ampliamente utilizado para REH, pero su aplicación está limitada por el alto precio y la escasez [7,8].

Una estrategia para el diseño de electrocatalizadores para la REH usanso Pt es el uso de Pt nanoestructurado en combinación con metales no nobles, lo cual permite reducir el contenido de Pt y por lo tanto del electrocatalizador [9-11].

2652

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2.1. Síntesis de nanomateriales PtNi

La síntesis de los materiales bimetálicos PtNi se realizó usando como plantillanopartículas de níquel (Ni NPs), las cuales se dispersaron en agua con el precursor de Pt usando una sonda de ultrasonido, seguido de la adición del agente reductor, dejandolo reaccionar por dos horas a temperatura ambiente y agitación vigorosa. El método de síntesis es amigable con el medio ambiente y libre de solvente orgánico.

Se prepararon materiales Pt Ni en las proporciones de Pt₁Ni₄, Pt₁Ni₂, Pt₁Ni₁ y Pt₁Ni_{0.5}, los cuales se impregnaron en 60% de carbón Ketjenblack.

2.2. Caracterización Electroquímica y estudios de actividad

La caracterización electroquímica y los estudios de actividad electrocatalitica para la REH se llevaron a cabo mediante voltamperometría cíclica (50 mV s⁻¹) y voltamperometría de barrido lineal (10 mV s⁻¹), en una celda convencional de tres electrodos; empleando como electrodo de

trabajo un electrodo de disco de carbón vítreo de 3 mm de diámetro, un contraelectrodo de alambre en forma de espiral de platino y como electrodo de referencia, un electrodo de Hg/HgO. Como electrolito se utilizó una solución de KOH 1.0 M saturado con nitrógeno a 20 °C.

Los experimentos electroquímicos se realizarán en un estación de trabajo electroquímica marca Biologic modelo VMP-300. El electrodo de trabajo se modificó con una tinta del material PtNi/C preparado con etanol y solución de Nafion al 5%, depositando 20 microlitros sobre el disco de carbón vítreo.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Figura 1 se muestran las curvas de polarización para la reacción de evolución de hidrógeno en medio alcalino de los catalizadores Pt₁Ni₄/C, Pt₁Ni₂/C, Pt₁Ni₁/C, Pt₁Ni_{0.5}/C y Pt/C comercial. Se puede ver que el catalizador más eficiente para esta reacción es el de Pt₁Ni_{0.5}/C tanto a densidades de corriente bajas como a altas, con este catalizador se requiere 73.7 mV para alcanzar 10 mA cm⁻², mientras que los catalizadores Pt₁Ni₂/C, Pt₁Ni₁/C y Pt₁Ni_{0.5}/C requieren 2653 86.8 mV, 97.3 mV y 108.1 mV respectivamente para alcanzar 10 mA cm⁻². El catalizador Pt/C requiere 92.4 mV para alcanzar 10 mA cm⁻².

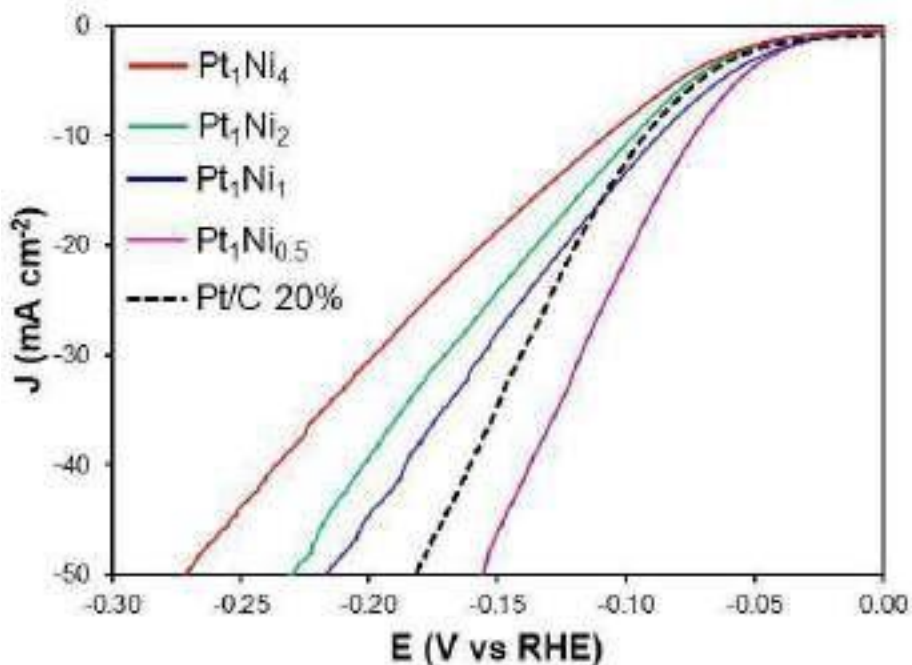
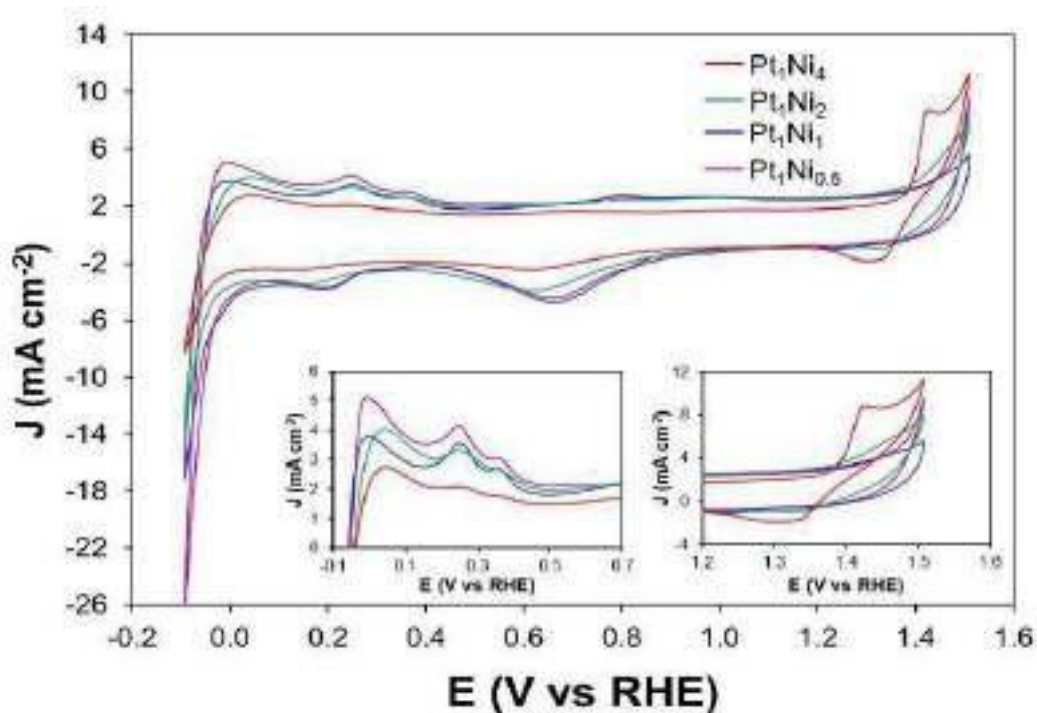


Figura 1. Curva de polarización a 50 mV s⁻¹ para la REH con los materiales PtNi en diferentes proporciones y comparativo con el Pt/C comercial.

Previo al estudio de la actividad para la REH se hace la activación del catalizador haciendo 20 ciclos de voltamperometría cíclica (VC) a 100 mV s^{-1} con los límites de -0.1 V hasta 1.5 V vs electrodo reversible de hidrogeno (RHE), después de esta activación se continuo con siete VC a 50 mV s^{-1} . En la Figura 2 se muestra el séptimo voltamperograma cíclico a 50 mV s^{-1} de cada unos de los catalizadores $\text{Pt}_1\text{Ni}_4/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Ni}_2/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Ni}_1/\text{C}$, $\text{Pt}_1\text{Ni}_{0.5}/\text{C}$.



2654

Figura 2. Voltamperometría cíclica a 50 mV s^{-1} para los materiales PtNi en diferentes proporciones.

En todos voltamperogramas en el límite positivo entre 1.2 y 1.5 V vs RHE se puede apreciar la región de oxihidróxido de Ni, que es en donde al oxidarse la superficie en medio alcalino se forma la especie NiOH. En el límite negativo entre 1.4 V y -0.1 V vs RHE se aprecia la zona de deposición a subpotencial de H (H_{UPD} , por sus siglas en inglés, underpotential deposition). En el barrido catódico desde aproximadamente 0.4 V empieza la adsorción de hidrogeno y cuando se invierte el barrido, en el barrido anódico se desorbe el hidrogeno. En la Figura 2 se puede apreciar que en el barrido anódico a aproximadamente 1.4 V vs RHE, la oxidación de Ni/Ni(II) ($\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}(\text{OH})_2$) es más evidente para el material $\text{Pt}_1\text{Ni}_4/\text{C}$, el cual es el que contiene más Ni y menos Pt. En el barrido catódico para este material se aprecia pico intenso a 1.3 V . Los demás materiales también muestran esta señal, pero la intensidad va disminuyendo a

medida que el contenido de Ni disminuye y el contenido de Pt aumenta. También se puede apreciar que la carga de desorción de hidrogeno es mayor en el catalizador $Pt_1Ni_{0.5}/C$ y este va disminuyendo en el siguiente orden Pt_1Ni_1/C , Pt_1Ni_2/C y Pt_1Ni_4/C .

4. CONCLUSIONES

Los catalizadores bimetalicos PtNi fueron sintetizados en diferentes proporciones. De todos los catalizadores sintetizados $Pt_1Ni_{0.5}$ tiene un mejor desempeño para la REH, inclusive mejor que el catalizador comercial Pt/C.

5. AGRADECIMIENTOS

Los autores externan su gratitud a la Secretaria de Energía y al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación a través del proyecto SENER-CONACYT 292862. Se agradece el apoyo al Dr. M. Salazar y al Dr. S. Pérez por el apoyo en los análisis de ICP-ES, a la Dra. D. López por analisis de TGA.

2655

6. REFERENCIAS

- [1] Z. Cao, Q. Chen, J. Zhang, H. Li, Y. Jiang, S. Shen, G. Fu, B. A. Lu, Z. Xie, L. Zheng, *Nat. Commun.* **8**, 15131 (2017).
- [2] J. Huang, Y. Li, Y. Xia, J. Zhu, Q. Yi, H. Wang, J. Xiong, Y. Sun, G. Zou, *Nano Res.* **10**, 1010 (2017).
- [3] T.F. Jaramillo, K.P. Jorgensen, J. Bonde, J.H. Nielsen, S. Horch, I. Chorkendorff, *Sci.* **317**, 100 (2007).
- [4] R. Subbaraman, D. Tripkovic, D. Strmcnik, K.-C. Chang, M. Uchimura, A. P. Paulikas, V. Stamenkovic, N.M. Markovic, *Sci.* **334**, 1256 (2011).
- [5] T. K. Sau, A. L. Rogach, *Adv. Mater.* **22**, 1781 (2010).
- [6] J. Durst, A. Siebel, C. Simon, F. Hasché, J. Herranz, H.A. Gasteiger, *Energy Environ. Sci.* **7**, 2255 (2014).
- [7] L. Bu, S. Guo, X. Zhang, X. Shen, D. Su, G. Lu, X. Zhu, J. Yao, J. Guo, X. Huang, *Nat. Commun.* **7**, 11850 (2016).

- [8] P. Chen, K. Xu, S. Tao, T. Zhou, Y. Tong, H. Ding, L. Zhang, W. Chu, C. Wu, Y. Xie, *Adv. Mater.* **28**, 7572 (2016).
- [9] J. Greeley, M. Mavrikakis, *Nat. Mater.* **3**, 810 (2004).
- [10] J. Lai, F. Lin, Y. Tang, P. Zhou, Y. Chao, Y. Zhang, S. Guo, *Adv. Energy Mater.* **9**, 1800684 (2019).
- [11] Y. Zhang, X.-L. Yuan, F.-L. Lyu, X.-C. Wang, X.-J. Jiang, M.-H. Cao, Q. Zhang, *Rare Met.* **39** 792 (2020).

ÓXIDO DE GRAFENO DOPADO CON BORO COMO ELECTROCATALIZADOR PREPARADO POR MÉTODO HIDROTÉRMICO PARA REACCIÓN DE REDUCCIÓN DE OXÍGENO(RRO)

E.M. Patlan Alvarez*, B. Ruíz Camacho, A. Medina Ramírez
Departamento de Ingeniería Química, Universidad de Guanajuato, DCNE, Col. Noria Alta s/n,
C.P. 36050, Guanajuato, Gto. México.
E-mail: em.patlanalvarez@ugto.mx

RESUMEN

El desarrollo de electrocatalizadores de metales no preciosos con actividad y estabilidad superiores para catalizar la reacción de reducción de oxígeno (RRO), sigue siendo un desafío para la aplicación de celdas de combustible. En este trabajo se sintetizaron, caracterizaron y evaluaron electrocatalizadores libres de metales del grupo del platino, para posible aplicación en cátodo de celda de combustible alcalina que favorezca a la RRO. Los resultados preliminares de caracterización por técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS), demostró que los materiales preparados no contienen boro, y el proceso de síntesis favoreció la reducción del óxido de grafeno y obtener óxido de grafeno reducido (OGr). La evaluación de la actividad electrocatalítica se efectuó mediante las técnicas electroquímicas de voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal de barrido (LSV), arrojando una respuesta aceptable, con mejora en potencial de inicio y potencial de media onda. El material con mejor respuesta se obtuvo con una relación másica de precursores de 1:10, que presenta las características más atractivas como catalizador, comparado con los demás materiales que se presentan en este trabajo.

Palabras Clave: Reacción de reducción de oxígeno, óxido de grafeno, dopado, Boro.

1. INTRODUCCIÓN

Procesos convencionales de obtención y generación de energía, basado en la quema de combustibles fósiles, han provocado una alta contaminación ambiental. Actualmente se ha considerado como problemática ambiental que debe solucionarse [1]. Como alternativa, y para abastecer los requerimientos energéticos, se encuentran las energías renovables, el gas natural, uso de baterías y celdas de combustible [1]. Adicionalmente la perspectiva se basa en el uso del hidrógeno como combustible, y así sustituir el uso de petróleo. Este paso será paulatino mientras se desarrollan nuevas tecnologías capaces de sustituir las de menor eficiencia y con mayor impacto ambiental [1]. Las celdas de combustible son una tecnología capaz de convertir la energía química de un combustible a energía eléctrica. La celda dispone de dos electrodos (ánodo/cátodo) y un electrólito, que opera de manera similar a una pila mediante una reacción redox, donde el combustible es oxidado y el oxígeno del aire es reducido [2].

La celda de combustible de intercambio aniónico (AEMFC) ha retomado interés en su investigación y desarrollo, destacando la ventaja de trabajar en medio alcalino, así como el uso de catalizadores menos costosos, capaces de mejorar la cinética de reacción del cátodo, la cual se ha reportado baja dentro de su análoga la celda de combustible de intercambio protónico PEMFC [3]. El rendimiento de las celdas de combustible depende del catalizador utilizado en sus electrodos [4]. La reacción de reducción de oxígeno (RRO), en el cátodo, es cinéticamente más lenta que la de oxidación del hidrógeno (ROH) en ánodo [5]. La RRO es un proceso multi-electrón con mecanismo complicado y cinética lenta. El platino (Pt) y elementos del grupo del Pt siguen siendo los electrocatalizadores más usados en celdas de combustible comercial con mayor eficiencia cinética y catalítica para la RRO [5],[4]. Sin embargo, la escasez, alto costo y características de baja durabilidad de los catalizadores de Pt y del grupo del Pt restringen sus aplicaciones a gran escala [5]. Como estrategia se ha planteado dar solución, aplicando: (i) electrocatalizadores con Pt grupo del Pt con tamaño nanométrico, el cual no solo reduciría el costo de la celda, sino también una mejora significativa para la actividad de RRO por sus sitios activos más expuestos; (ii) uso de metales del grupo del Pt con metales de bajo costo (Fe, Co, y Ni) en arreglos core-shell, (iii) diseños y síntesis de catalizadores con metales no preciosos, incluyendo óxidos metálicos de transición, sulfuros, nitruros e hidróxidos. Para remplazar catalizadores del grupo de Pt; (iv) se exploran los

electrocatalizadores libres de metales [6]. Entre los que destacan el desarrollo de electrocatalizadores libres de metales especialmente los carbonos nanoestructurados dopados con heteroátomos (B, P, S, N, etc.) que favorecen la cinética de adsorción y reducción del oxígeno, debido a la modificación de la estructura y densidad electrónica del carbono [7].

Siguiendo esta línea de investigación, se presenta en este trabajo la síntesis, caracterización y evaluación de óxido de grafeno tratado con ácido bórico para su posible aplicación como cátodo en una celda de combustible. Se utiliza el método hidrotérmico para tratar el óxido de grafeno con ácido bórico y lograr la modificación estructural para favorecer la RRO. Esta reacción es evaluada por pruebas electroquímicas de CV y LSV, para analizar el efecto catalítico del material y su capacidad de reducir el oxígeno. Adicionalmente se empleó la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X, (XPS) para corroborar la presencia de boro en la estructura de óxido de grafeno y la modificación superficial de los grupos funcionales con oxígeno propios del óxido de grafeno para correlacionar estos resultados con la actividad electrocatalítica.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES

2659

2.1. Materiales y reactivos para la síntesis de B-OG.

2.1.1. *Reactivos.*

Óxido de grafeno y ácido bórico 99.5% (H_3BO_3) marca Sigma Aldrich. Solución 5% de Nafion[®] (Sigma Aldrich), hidróxido de potasio 85% (KOH) marca Meyer, alcohol isopropílico ($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$) marca Sigma Aldrich, y agua desionizada, la cual fue utilizada como solvente.

2.1.2. *Síntesis de de B-OG.*

La preparación de óxido de grafeno dopado con B con relación másica 1:1 de OG y ácido bórico, respectivamente, llamada B-OG-1, fue propuesta para analizar el efecto catalítico por el átomo de B. Partiendo de una solución (1 mg mL^{-1}) de OG se colocó en el ultrasonido por 90 minutos, posteriormente se añadió una cantidad de ácido bórico conocida a la solución ultrasónica y agitada manualmente, después la mezcla fue transferida a la autoclave de acero inoxidable revestido de teflón. La autoclave fue llevada a una temperatura de $180 \text{ }^\circ\text{C}$ usando una rampa de $5 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ para dar un tratamiento hidrotérmico por 12 horas. Después se dejó enfriar a

temperatura ambiente, se filtró y se lavo con etanol-agua desionizada hasta registrar pH~7. Posteriormente la muestra fue secada en estufa a 85°C toda la noche. De la misma manera se prepara B-OG-2 con relación másica 1:10 y B-OG-3 con relación 1:100. Ambas muestras se iniciaron con una solución de OG (4 mg mL⁻¹).

2.2. Caracterización física XPS.

El análisis XPS se llevó a cabo en el equipo (Espectrómetro de fotoelectrones emitidos por rayos X modelo K-Alphan+TM -Thermo Scientific) para determinar el estado químico del boro dentro de la red del óxido de grafeno y la modificación superficial de grupos funcionales oxigenados propios del óxido de grafeno. Los valores de las líneas de XPS se ajustaron al pico de C1s como referencia a 284.8 eV.

2.3. Caracterización Electroquímica

La actividad electroquímica de los materiales B-OG sintetizados fue investigado por voltamperometría cíclica (CV) y voltamperometría lineal de barrido (LSV) en una celda convencional con capacidad de 100 mL de tres electrodos usando un potencióstato/galvanostato ²⁶⁶⁰ Gamry Instrument reference 1000T. El electrodo de referencia fue un Electrodo de Calomel Saturado (SCE) (E=0.241 V vs ENH), el contraelectrodo usado fue un alambre de platino y un electrodo de carbón vitreo modificado como electrodo de trabajo. Una tinta catalítica fue preparada usando 3 mg del electrocatalizador, 300 µL de alcohol isopropílico y 3 µL de una solución 5 wt% Nafion®. 10 µL de tinta fue depositada sobre el electrodo de trabajo (5 mm de diámetro). Las curvas de CV fueron medidas a una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ en una atmosfera de nitrógeno en medio alcalino (0.5 M KOH); el potencial aplicado fue entre 0.05 y 1.2 V. 10 ciclos fueron necesarios para la activación del proceso. Para la RRO, la técnica de LSV fue usada a diferentes velocidades: 100, 200, 400, 900, 1600 rpm en electrolito KOH 0.5 M saturado de oxígeno con una velocidad de barrido de 5 mV s⁻¹. La corriente obtenida fue convertida a densidad de corriente usando el área de superficie del electrodo (0.1963 cm²). El número de electrones transferidos (*n*) por molécula de oxígeno fue determinada usando la ecuación de Koutecky-Levich (K-L) [6]

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_L} + \frac{1}{j_K} = \frac{1}{B\omega^{1/2}} + \frac{1}{j_K} \quad (1)$$

$$B = 0.62nFC_0 D_0^{2/3} \nu^{-1/6} \quad (2)$$

$$j_K = nF\kappa C_0 \quad (3)$$

donde j , j_K , y j_L son densidad de corriente medida, densidad de corriente cinética y densidad de corriente límite, respectivamente, ω es la velocidad angular, n es el número de electrones transferidos totales en el proceso de RRO, F es la constante de Faraday (96485 C mol^{-1}), C_0 es la concentración de O_2 en 0.5 M KOH ($1.2 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$), D_0 es el coeficiente de difusión de O_2 en 0.5 M KOH ($1.9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$), y κ es la constante de velocidad de transferencia de electrones.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización física por XPS.

2661

Por medio de la técnica de espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) se investigó el porcentaje atómico elemental en los materiales sintetizados. La respuesta que se obtuvo indica que no hay presencia de boro en los materiales, la señal característica del B1s debería aparecer entre 188 y 196 eV para los diferentes arreglos estructurales entre boro, carbono y oxígeno [8].

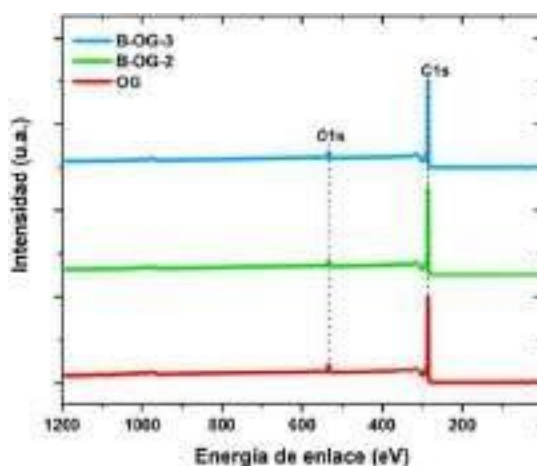
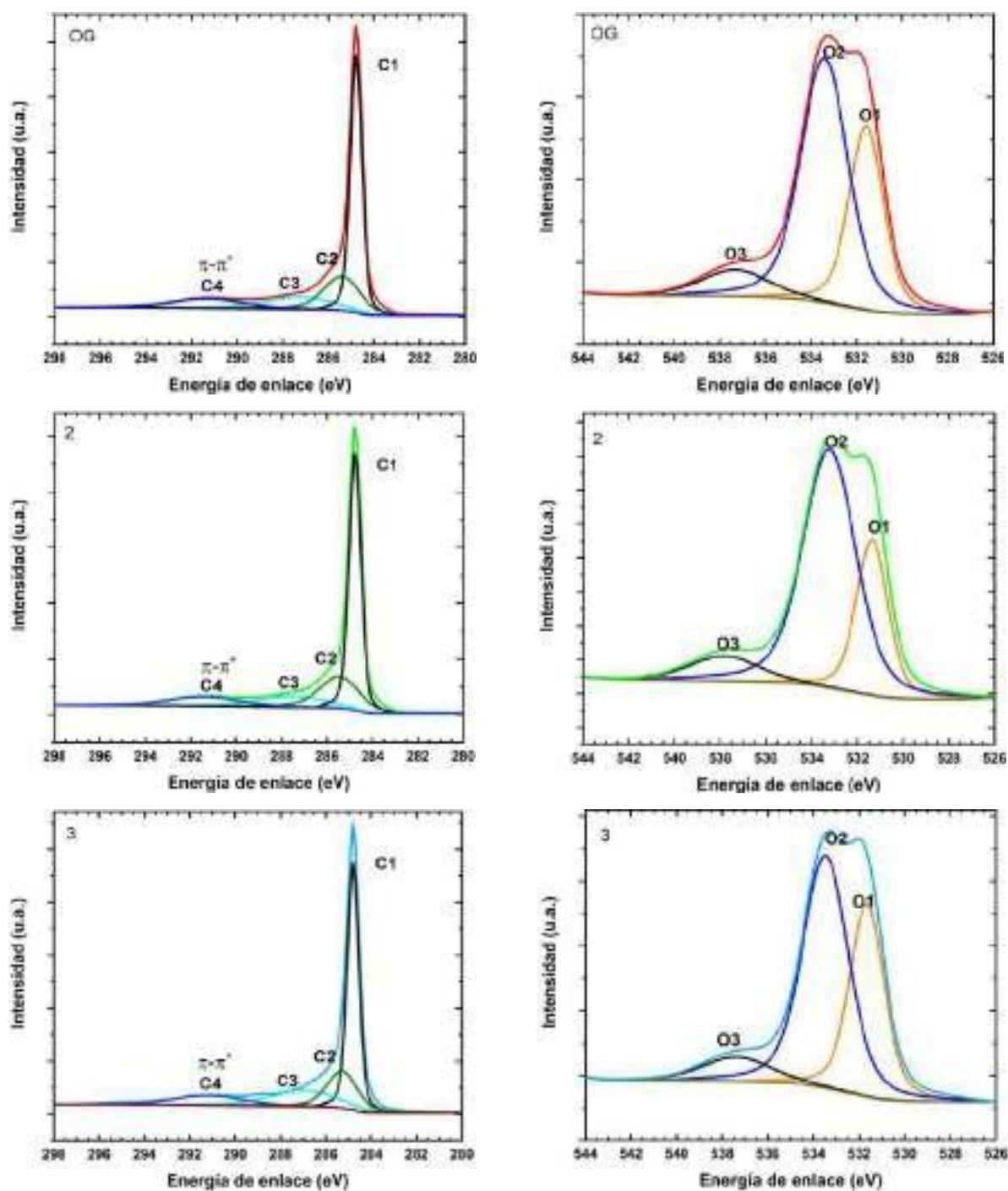


Figura 1. Espectro XPS general de los materiales OG sin tratar, B-OG-2 y B-OG-3.

En el espectro general de la Figura 1, la señal característica del B no aparece, indicando que no se logró el dopaje o incorporación de boro en la estructura del óxido de grafeno. Las mediciones de XPS condujeron a estudiar la naturaleza del C y O presente en los materiales preparados.



2662

Figura 2. Espectro XPS de (a) C1s y (b) O1s.

Figura 1, muestra evidencia de que los materiales identificados como B-OG-2 y B-OG-3 solo contienen C y O con señales en aproximadamente 284.8 y 533 eV respectivamente. En la Figura 2 se muestran los espectros de alta resolución en la región del C1s y del O1s. La deconvolución del espectro XPS de C1s en alta resolución resultó en los picos C1, C2, C3, C4 y C5, como se muestra en Figura 2(a), se localizan a energía de enlace de C1 en 284.80 eV que corresponde al enlace sencillo C-C [9]-[10], C2 en 285.39 ± 0.16 eV que corresponde al doble enlace C=C [9]-[10], C3 en 287.22 ± 0.50 eV que corresponde al enlace C-O [9]-[10], y C4 con señal en 291.31 ± 0.24 eV que corresponde a una señal tipo satélite debida a la hibridación del carbono $\pi - \pi^*$ [9]-[10]. Las señales de la deconvolución del espectro XPS en alta resolución de O1s, son identificados como: O1, O2 y O3 en Figura 2(b), el pico de O1 aparece en 531.55 ± 0.24 eV relacionada con el arreglo O-C=O [9], O2 con señal en 533.38 ± 0.19 eV característica para el enlace C-OH [9] y O3 señal en 537.51 ± 0.48 eV para la molécula de O₂ adsorbida sobre un átomo de carbono O₂/C [11], este valor tiende a disminuir significativamente referente a OG.

Tabla I. Análisis composicional XPS, y relación atómica C/O del espectro C1s y O1s de OG y de las muestras B-OG-2 y B-OG-3

Catalizador	Pico	Energía de enlace (eV)	Conc. Atómico (%)	Grupo funcional	C/O
OG	(1) C1s	284.80	52.90	C-C	15.53
	(2) C1s	286.91	19.84	C-O	
	(3) C1s	291.17	-	$\pi - \pi^*$ <i>satélite</i>	
	(4) C1s	285.28	21.21	C=C	
	(5) O1s	531.66	2.14	O-C=O	
	(6) O1s	533.47	3.39	C-OH	
	(7) O1s	537.36	0.52	O ₂ /C	
Total			100		
B-OG-2	(1) C1s	284.80	57.25	C-C	18.97
	(2) C1s	287.50	13.61	C-O	
	(3) C1s	291.45	-	$\pi - \pi^*$ <i>satélite</i>	
	(4) C1s	285.47	24.13	C=C	
	(5) O1s	531.39	1.30	O-C=O	
	(6) O1s	533.25	3.27	C-OH	
	(7) O1s	537.84	0.44	O ₂ /C	

Total			100		
B-OG-3	(1) C1s	284.80	55.76	C-C	18.30
	(2) C1s	287.24	15.32	C-O	
	(3) C1s	291.32	-	$\pi - \pi^*$ <i>satélite</i>	
	(4) C1s	285.41	23.74	C=C	
	(5) O1s	531.59	1.68	O-C=O	
	(6) O1s	533.42	3.03	C-OH	
	(7) O1s	537.34	0.47	O ₂ /C	
Total			100		

La cuantificación de concentración atómica de todos los grupos funcionales se ajustó con el software del equipo XPS y se muestra en la Tabla I. La relación atómica de carbono y oxígeno (C/O) cuantificada por XPS fue calculado, siendo 15.53, 18.97 y 18.30, para OG, B-OG-2 y B-OG-3 respectivamente, como se indican en la Tabla I, el incremento de la relación de C/O indica que parte de OG fue reducido a OGr. La concentración atómica (at. %) de la cantidad de oxígeno en forma de éster, y alcohol, disminuye considerablemente en B-OG-2 indicando una mayor hidrofobicidad del material, mientras que en B-OG-3 estos grupos incrementan y por ende el material será menos hidrofílico.

Figura 3(a) muestra la voltamperometría cíclica para los materiales identificados como OG, B-OG-1, B-OG-2 y B-OG-3 en un electrolito de KOH 0.5 M saturado con N₂, fueron obtenidas después de 10 ciclos entre 0.05 V y 1.2 V vs. ENH con una velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ para activar el material. Las curvas muestran el comportamiento típico de un electrodo de carbono en medio alcalino. A potenciales cercanos de 0.9 V se observan la formación de un pico correspondiente a la adsorción y desorción de O₂.

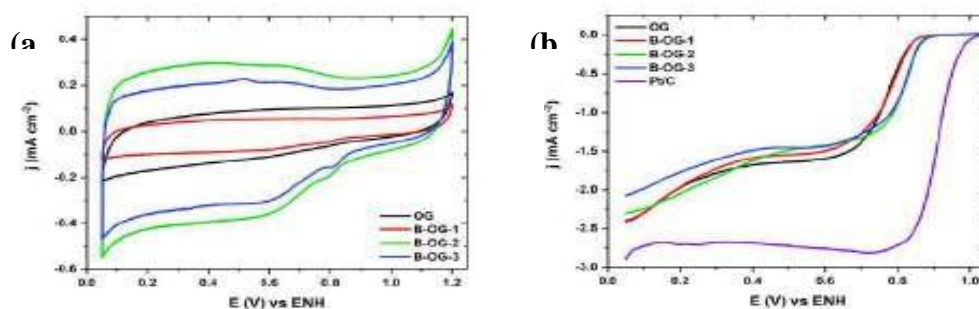
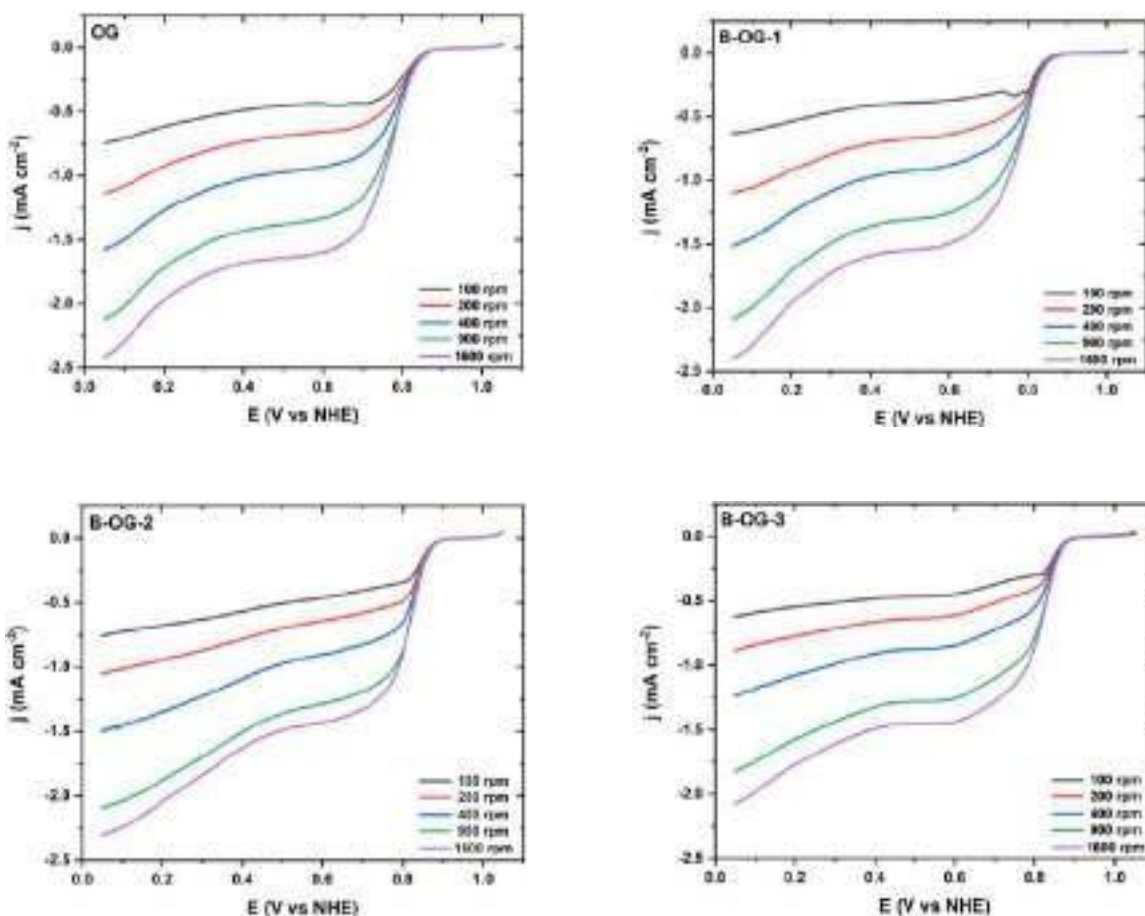


Figura 3. (a) Voltamperometría cíclica en electrolito de KOH 0.5 M a velocidad de barrido de 20 mV s⁻¹ y atmósfera de N₂, b) curvas LSV de electrocatalizadores sintetizados en la RRO en KOH 0.5 M a velocidad angular de 1600 rpm, velocidad de barrido 5 mV s⁻¹.

Para medir la actividad catalítica para la RRO, se empleó la técnica LSV usando un electrodo de disco rotatorio (RDE) en una solución con electrolito 0.5 M de KOH saturada con O_2 , y una velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} y con rotación angular de 1600 rpm. Adicionalmente, además de los materiales preparados se analizó el catalizador comercial 10%wt Pt/C E-Tek para comparar. La Figura 3(b) se muestran las curvas de LSV características para un electrocatalizador capaz de reducir la molécula de oxígeno. Se aprecia que el modificar la estructura de óxido de grafeno con ácido bórico en relación de 1:10 y 1:100, la respuesta será muy similar entre sí, teniendo un potencial de inicio y de media onda muy similares entre ambos materiales. La modificación podría lograrse con una relación 1:10 de precursores, obteniendo una respuesta aceptable. La actividad catalítica observada podría atribuirse al dopaje residual de oxígeno en los materiales de OG y por la modificación a OGr [6]-[12], y no por la incorporación de boro en la estructura del OG, como se confirmó en los resultados de la técnica de XPS.



2665

Figura 4. Curvas LSV de electrocatalizadores sintetizados en electrolito de KOH 0.5 M a diferentes velocidades de rotación y con velocidad de barrido de 5 mV s^{-1} .

la Figura 4, muestra las curvas de polarización para la RRO de los materiales sintetizados y evaluados en medio alcalino. Se investigaron usando el método LSV a diferentes velocidades de rotación con EDR a 100, 200, 400, 900 y 1600 rpm. Los gráficos de RRO muestran tres regiones distintas correspondientes a la región de transferencia cinética, región de transferencia de masa y región de control mixto. La densidad de corriente limite incrementa con la velocidad de rotación debido a la minimización de la distancia de difusión del reactivo hacia los sitios activos del material [6].

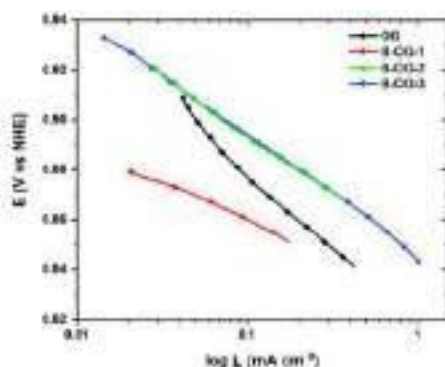


Figura 5. Grafica de pendientes de Tafel de los materiales sintetizados.

La Figura 5, muestra las pendientes de Tafel después de realizar la corrección ²⁶⁶⁶ de transferencia de masa con los resultados obtenidos por LSV. El valor de la pendiente de Tafel obtenida para cada uno de los materiales sintetizados se reporta en

Tabla II. Parámetros electroquímicos de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Pendiente K-L a 0.4 V (mA cm ⁻² rpm ^{-1/2})	n	Pendiente de Tafel (mV dec ⁻¹)
OG	19.45	2.60	64.47
B-OG-1	23.62	2.03	29.93
B-OG-2	15.75	2.64	46.05
B-OG-3	19.28	2.27	48.35

Los valores de los parámetros electroquímicos de los electrocatalizadores sintetizados por el método hidrotérmico se presentan en la Tabla III, se confirma que el material preparado en este trabajo presenta un potencial de inicio y potencial de media onda mayor comparado con trabajos de referencia para el desarrollo de esta investigación, preparados a condiciones similares. Otro parámetro a mejorar es la densidad de corriente límite, siendo un valor de al menos la mitad de los trabajos referenciados.

Tabla III. Los valores deberán estar comprendidos entre 60 y 120 mV dec^{-1} , y depende de la región de sobrepotencial. Los valores obtenidos en este trabajo son menores a 60 mV dec^{-1} , indicando una cinética lenta en comparación con Pt/C que sigue una ruta preferente por transferencia de 4 electrones.

Los materiales preparados siguen una ruta preferente por la transferencia de 2 electrones, identificando al B-OG-2 como candidato y con un mayor número de electrones transferidos. Si bien no son los mejores resultados si ayudan a confirmar que se logró la modificación superficial del óxido de grafeno con la reducción de sus grupos funcionales oxigenados, y que además presenta una actividad electrocatalítica para la RRO. Estos permiten seguir la investigación, buscando el dopaje con boro u otro elemento que modifique la estructura y densidad electrónica del grafeno.

Tabla II. Parámetros electroquímicos de los catalizadores sintetizados.

Catalizador	Pendiente K-L a 0.4 V ($\text{mA cm}^{-2} \text{rpm}^{-1/2}$)	n	Pendiente de Tafel (mV dec^{-1})
OG	19.45	2.60	64.47
B-OG-1		23.62	2.03
B-OG-2		15.75	2.64
B-OG-3		19.28	2.27

Los valores de los parámetros electroquímicos de los electrocatalizadores sintetizados por el método hidrotérmico se presentan en la Tabla III, se confirma que el material preparado en este trabajo presenta un potencial de inicio y potencial de media onda mayor comparado con trabajos de referencia para el desarrollo de esta investigación, preparados a condiciones similares. Otro parámetro a mejorar es la densidad de corriente límite, siendo un valor de al menos la mitad de los trabajos referenciados.

Tabla III. Estudios comparativos de B-OG-2 con otros autores.

Catalizador	E_{onset} (V)	E_{1/2} (V)	J_L (mA cm⁻²) a 0.3 V	Carga de catalizador (mg cm⁻²)	Electrodo de referencia	Ref.
B-OG-2.0	0.929	0.82	-1.80	0.50	ENH	Este trabajo
B-GAs	~0.910	~0.75	~ -3.75	0.14	ENH	[7]
B-rGO	0.770	~0.63	~ -2.90	0.50	ENH	[6]
B-rOG 90 min	0.833	0.67	~ -3.70	~0.14	ENH	[8]

2668

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se presentaron los resultados preliminares obtenidos para la preparación de materiales inspirados en electrocatalizadores libres de metales del grupo del platino con capacidad de catalizar la RRO. Por evaluación electroquímica se encontró que la relación másica de precursores para lograr una modificación estructural de óxido de grafeno se tiene en 1:10. Por espectroscopía XPS se encontró que los materiales sintetizados como B-OG no contienen boro, y lo que se logró bajo el proceso de síntesis fue la reducción del óxido de grafeno el cual exhibió una actividad electrocatalítica aceptable para la RRO, alcanzando un potencial de inicio de 0.929 V y un potencial de media onda de 0.82 V, logrando una transferencia de 2.64 electrones usando una

carga de catalizador de 0.50 mg cm^{-2} . Además, estos materiales preparados presentan propiedades electroquímicas con prometedoras aplicaciones en tema de energía. Este trabajo da una visión de diseño y preparación factible de catalizadores a base de OG, que pueden extenderse a otras aplicaciones catalíticas.

5. AGRADECIMIENTOS

Este trabajo se realizó gracias al financiamiento autorizado por Dirección de Apoyo a la Investigación al Posgrado de la Universidad de Guanajuato para adquirir materiales y reactivos requeridos en el desarrollo de esta investigación que se otorgó a través del proyecto DAIP-UG 054/2022. EMPA agradece al CONACyT por la beca No. 807312 concedida para realizar estudios de posgrado, Maestría en Ciencia y Tecnología de Nanomateriales de la Universidad de Guanajuato.

2669

6. REFERENCIAS

- [1] R. González, E. López, and B. Velázquez, *Hidrógeno: Introducción a la Energía Limpia*, p. 13, Universidad Autónoma de la Ciudad de México, México, (2009).
- [2] J. A. Gavilán, *Ing. Energética*, 26, 11, (2005).
- [3] H.-S. Shiau, I. V. Zenyuk, and A. Z. Weber, *J. Electrochem. Soc.*, 164, E3583, (2017).
- [4] Z. Liang, H. Zheng, and R. Cao, *ChemElectroChem*, 6, 2600, (2019).
- [5] R. Zhao, Y. Chen, and S. Huang, *Fundam. Res.*, 1, 807, (2021).
- [6] Y. L. F. Musico, N. Kakati, M. F. M. Labata, J. D. Ocon, and P. Y. A. Chuang, *Mater. Chem. Phys.*, 236, 121804, (2019).
- [7] W. Chen, L. Xu, Y. Tian, H. Li, and K. Wang, *Carbon N. Y.*, 137, 458, (2018).
- [8] J. P. Victoria Tafoya, S. Doszczeczko, M. M. Titirici, and A. B. Jorge Sobrido, *Int. J. Hydrogen Energy*, 47, 5462, (2021).
- [9] R. Al-Gaashani, A. Najjar, Y. Zakaria, S. Mansour, and M. A. Atieh, *Ceram. Int.*, 45, 14439, (2019).
- [10] Y. C. G. Kwan, G. M. Ng, and C. H. A. Huan, *Thin Solid Films*, 590, 40, (2015).
- [11] A. Nilsson, R. E. Palmer, H. Tillborg, B. Hernnäs, R. J. Guest, and N. Mårtensson, *Phys. Rev. Lett.*, 68, 982, (1992).
- [12] X. Qiao, S. Liao, G. Wang, R. Zheng, H. Song, and X. Li, *Carbon N. Y.*, 99, 272, (2016).

THE ELECTRICAL PROPERTIES OF Zr DOPED $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ SOLID ELECTROLYTES FOR SOLID OXIDE FUEL CELL APPLICATIONS

C. Bocado Roldán¹, J. A. Díaz Guillén¹, J. C. Díaz Guillén², A. F. Fuentes³, K.P. Padmasree^{3*}

¹Tecnológico Nacional de México/ Instituto Tecnológico de Saltillo, 25280-Saltillo Coahuila México

²CONACYT-Corporación Mexicana de Investigación en Materiales, 25290, Saltillo, México

³Cinvestav-Saltillo, Parque Industrial Saltillo-Ramos Arizpe, Ramos Arizpe, 25900, Coahuila, Mexico

E-mail: padmasree@cinvestav.edu.mx

ABSTRACT

Ionic conducting solid electrolytes based on Y^{3+} doped ceria $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ has been studied widely and in this work, we are studying the effect of homovalent Zr^{4+} substitution in the solid electrolyte system $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ with $x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6 . The samples were synthesized by mechanical milling and characterized by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). Starting oxide reagents were milled at different times in a planetary mill and the evolution of their structures and phases with milling time and temperature were analyzed by XRD. The milled powders were uniaxially pressed and sintered at different temperatures (1200 and 1500 °C) and the morphology, elemental composition and surface element distribution was analyzed by SEM, EDX and EDS elemental mapping. The electrical properties of these samples at different temperatures from 200-800 °C and frequencies (100-1 MHz) were analyzed by impedance spectroscopy. XRD analysis shows the formation of fluorite type cubic phases after 20 h of milling and the mechanochemistry is appropriate to obtain $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions. As temperature increases from 900 to 1200 °C, cubic fluorite phase transforms to the tetragonal phase. The analysis of electrical properties shows a decrease in conductivity with the substitution of Zr^{4+} in $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ oxide.

Key words: Mechanical milling, solid oxide fuel cells, solid electrolytes, doped ceria.

1. INTRODUCTION

The increasing demand for clean energy requires the development of new materials for energy storage and conversion devices. Solid oxide fuel cells (SOFCs) have emerged as one of the next generation energy conversion systems due to their high efficiency and environmental friendliness [1]. The conventional SOFC uses 8 mol% (Y₂O₃) doped ZrO₂ electrolyte because of their good stability in both oxidizing and reducing environments, and high ionic conductivity of 0.1 S/cm at 1000 °C, which requires high operating temperature around 1000 °C for the SOFC operation. The high operating temperature poses undesirable interface reactions and degradations which lead to a decrease in cell performance. Therefore, significant efforts have been devoted to reducing the operating temperature for the development of SOFC operation in the intermediate temperature (IT) range of 500-800 °C. Decreasing the operating temperature of SOFCs can have several advantages such as the wide range of material selection, low cost, long operational life etc. [2]. This led to the search of alternative electrolyte and electrode materials with high ionic conductivity and catalytic activity in the intermediate temperature range of operation of SOFCs. Compared to YSZ electrolyte, doped CeO₂ electrolytes exhibit high ionic conductivity in the intermediate temperature range [3-4].

It is widely accepted that doped ceria, Ce_{1-x}M_xO_{2-δ} (M = Y³⁺, Sm³⁺, Gd³⁺, etc.) with trivalent dopants is a potential electrolyte for application in IT-SOFCs because of its high oxygen ion conductivity in the intermediate temperature range [5]. Ceria forms solid solution with alkaline earth and rare earth oxides and introduces oxygen vacancies in the lattice to compensate the charge balance, and a resultant increase in oxide ion conductivity. In this type of oxides, the main electric conduction process is the diffusion of oxide ions through the oxygen vacancies, and the rate mainly depends on the concentration, distribution, and mobility of anion vacancies in the structure [6]. Diffusion of oxygen ions in a fluorite structure is a thermally activated process and the ionic conductivity dependence on the temperature can be expressed by an Arrhenius equation:

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \quad (1)$$

where E_a is the activation energy for ionic conduction which is the sum of migration enthalpy and association enthalpy, σ₀ is the pre-exponential factor which is related to the oxygen vacancy concentration and vibration frequency of the lattice and k is the Boltzmann constant.

Different synthesis methods have been reported on the preparation of doped ceria materials like co-precipitation, sol-gel, combustion, and hydrothermal methods etc. [7,8]. However, complicated reaction steps of the chemical routes, often lead to the non-reproducibility of the synthesis and comparatively high cost of the reagents have prevented them for commercial applications. In this regard, mechanochemical synthesis is considered as a cost and time effective methods for the synthesis of novel and high-performance materials. Compared to other rare-earth doped ceria, Y^{3+} doping is considered as a low-cost material for IT-SOFCs with acceptable electrochemical properties. In the present study, we have used mechanochemistry, a chemical reaction induced by mechanical milling for the synthesis of ZrO_2 substituted $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ samples. In this work, we are studying the effect of ZrO_2 addition on the synthesis, characterization and electrical properties of $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ with $x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6 solid solutions for its use as solid electrolytes in intermediate temperature SOFCs.

2. EXPERIMENTAL TECHNIQUES

The ZrO_2 substituted $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ samples with $x = 0, 0.2, 0.4, 0.6$ were synthesized ²⁶⁷²by mechanochemistry, by using a RESTCH planetary mill, model P100 with a container of 4YSZ, and six balls of the same material as the grinding media. High purity reagents (Sigma Aldrich > 99.9%) of CeO_2 , Y_2O_3 and ZrO_2 were used as the starting materials. The stoichiometric amount of the oxides were weighed and milled together at different times to induce the mechanochemical activation. The phase evolution on milling and were analyzed by X-ray diffraction in PANalytical EMPYREAN with a $CuK\alpha$ wavelength of 1.54 \AA . After determining the completion of mechanochemical reaction, the synthesized samples were calcined at different temperatures to analyze the structural evaluation by using X-ray diffraction.

The powders obtained were uniaxially pressed and sintered at 1200 and $1500 \text{ }^\circ\text{C}$ and morphology of the sintered pellets were analyzed by TESCAN-MIRA 3 scanning electron microscope. For the measurement of electrical properties, sintered pellets of ~ 10 mm diameter and ~ 9 mm thickness was used. The pellets were coated with platinum paint on opposite faces and dried at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for 6 h, to eliminate the organic remnants. Analysis of electrical properties was performed in air as a function of temperature ($200 - 800 \text{ }^\circ\text{C}$) and frequency ($100 - 1\text{MHz}$) by using a Solartron 1260 Frequency Response Analyzer (FRA). The bulk and grain boundary conductivity and activation energy for both processes were determined.

3. RESULTS AND DISCUSSION

The X-ray diffraction patterns corresponding to $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample at different milling time, representative of all other samples, is shown in Figure 1. The XRD pattern of the starting oxide mixtures is characterized by sharp diffraction peaks corresponding to CeO_2 , ZrO_2 and Y_2O_3 [8]. As milling time increases to 1 h, the Bragg reflections belonging to the Y_2O_3 , ZrO_2 phases decreases in intensity, broaden and merge together with the diffraction peaks of the CeO_2 phase. The strong overlap of the peaks of these oxides shows an asymmetric broadening of XRD lines at higher angles [8]. As milling time increases after 6 h, the slight shift towards higher angles also observed. After 10 h of milling, the diffraction peaks became fully symmetric. The disappearance of the asymmetric XRD peaks and their shift to the higher angles suggest that the mechanically induces incorporation of Y_2O_3 and ZrO_2 into the ceria structure [8]. Therefore, the formation of the mechanically triggered $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ solid solution.

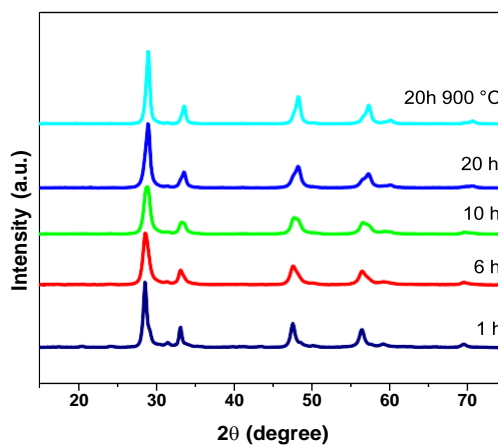


Figure 1. X-ray diffraction patterns of the $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample at different milling times.

Figure 1 also shows the sample mechanically milled for 20 h and after a thermal treatment at 900 °C for 4 h in ambient temperature. The thermal processing leads to the narrowing of XRD peaks of $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample due to an increased crystallite growth. The X-ray diffraction patterns corresponds to the cubic fluorite structure of CeO_2 (JCPDS PDF 28-811) without any representative change. Due to this, the samples milled for 20 h for each system was chosen for

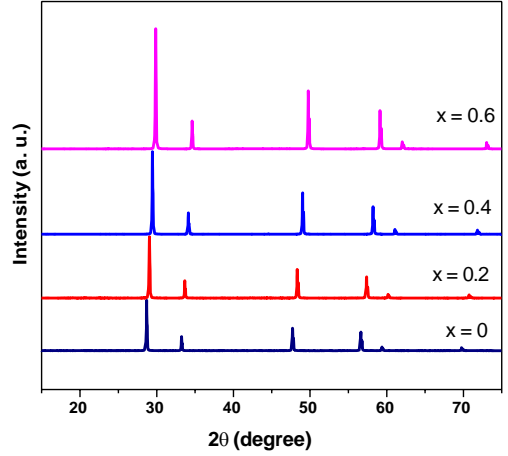


Figure 2. XRD patterns of the 20 h mechanically milled $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ after heat treatment at 1200 °C.

further characterizations. X-ray diffraction patterns shift to higher angles with the addition of Zr in $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ samples and is due to the small ionic radius of Zr^{4+} in comparison to that of Ce^{4+} . The XRD patterns of the samples after sintering at 1200 °C exhibited a tetragonal structure.²⁶⁷⁴ Similarly, XRD patterns shows that as the sintering temperature increases from 900 to 1200 °C, the intensity of the XRD peaks increases.

The SEM micrographs of $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ samples sintered at 1200 and 500 °C are shown in Figure 3 a-d and e-h. The micrographs of Figure 3 show that the samples sintered at 1500 °C are comparatively dense and increase in grain size compared to the samples sintered at 1200 °C [9].

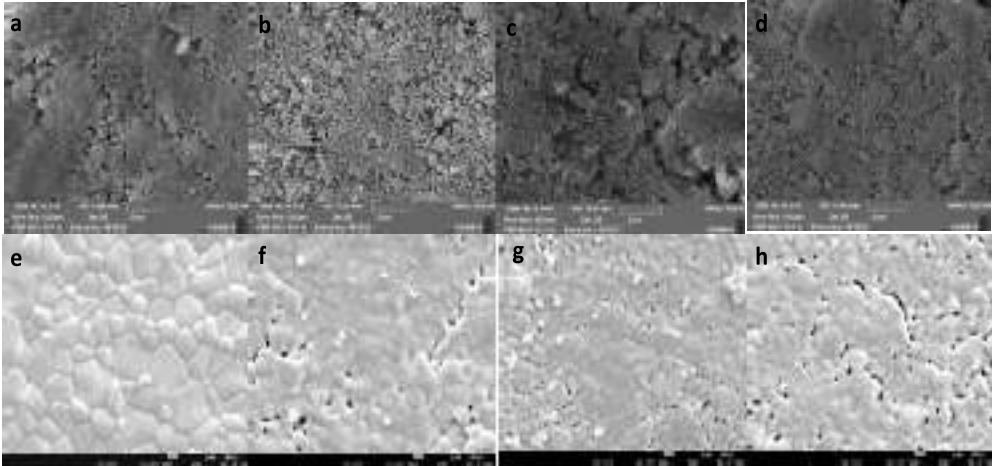


Figure 3. SEM micrographs of the $Ce_{0.6-x}Zr_xY_{0.4}O_{2-\delta}$ samples after sintering at 1200 (a-d) and 1500 °C (e-h).

The micrographs of the sample sintered at 1500 °C shows adequate sintering, distinct grains with separate borders and less porosity compared to the samples sintered at 1200 °C. Also, the grain size of the samples showed a strong dependency on the sintering temperature. The sample with $x = 0$ exhibits a completely dense structure with large grains but the ZrO_2 doped samples exhibited the presence pores and grains of small size compared to the undoped $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample.

The elemental composition and surface element distribution of $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample was analyzed by EDX and EDS elemental mapping, respectively and is shown in Figure 4. The elemental composition of $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample through EDX analysis shows that it is composed of Ce, Zr, Y, and O atoms (Figure 4a). The EDS elemental mapping analysis indicated that the Ce, Zr, Y, and O elements are evenly distributed throughout the entire matrix (Figure 4b).

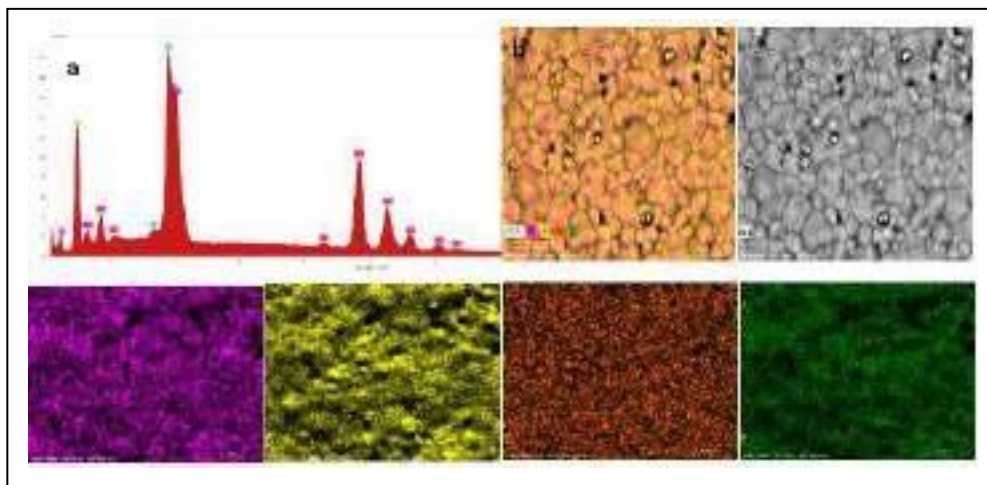


Figure 4. (a) EDX and (b) EDS elemental mapping of the $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample.

For understanding the mobile ion transport properties of these type of solid electrolytes dc measurements are considered insufficient because frequency dispersion is unavoidable in these oxides [9]. The ac impedance spectroscopy was used to analyze the electrical properties of $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ samples. The real and imaginary parts of the impedance can be obtained by applying a small sinusoidal voltage across the sample and measuring the amplitude and phase angle of the current in a steady state condition. In an ideal case, an ac impedance spectrum exhibited the contributions from bulk, grain boundary and electrode-electrolyte interfaces, which can be seen as three successive semi-circles. The intercept of the high frequency semicircle on the real axis

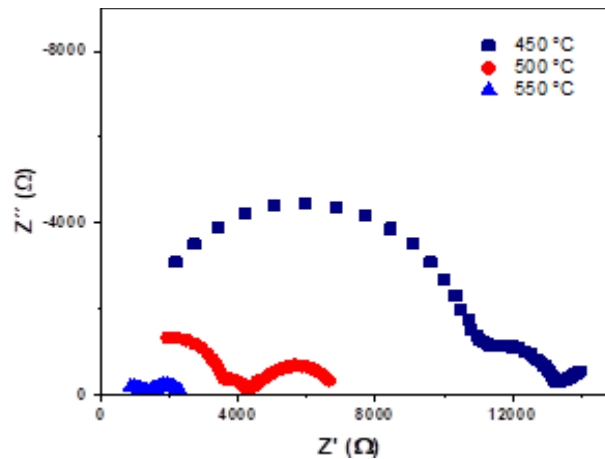


Figure 5. Impedance plots for the $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample at different temperatures

represents the grain resistance (R_g), low frequency intercept of the intermediate frequency semicircle gives the grain-boundary resistance (R_{gb}) and intercept on the low frequency semicircle is the electrode polarization resistance. The resistance at different temperatures can be obtained from the impedance plot and it can be converted into conductivity using the relation $\sigma = \frac{2676}{lAR}$, where l and A are the sample thickness and the electrode area. Figure 5 shows the impedance plots for the $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample at different temperatures. The depressed arc at high frequency is due to the resistive and capacitive effects of the bulk and the arc at low

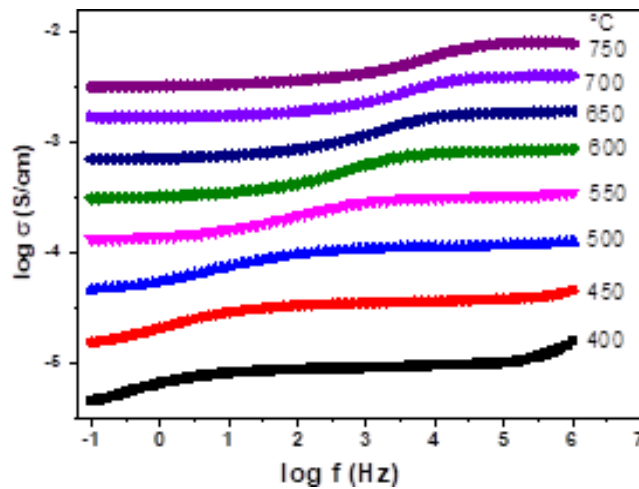


Figure 6. Conductivity versus frequency at different temperatures for $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ sample.

frequency is blocking of the charge carriers at grain boundary interface [10]. We can see the bulk resistance decreases with increasing the temperature.

The dependence of conductivity with frequency and temperature for $\text{Ce}_{0.4}\text{Zr}_{0.2}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ sample is shown in Figure 6. An increase in the ionic conductivity with the increase of temperature and it corroborates the ionic nature of these conductors. At low temperatures from 200-350 °C, the conductivity spectra followed a Universal Dynamic Response (UDR) proposed by A.K. Jonscher [11]. It explains that the ac conductivity is frequency independent at low frequencies and at high frequencies the ac conductivity increases with frequency following a power law behavior. The overall response can be given as,

$$\sigma_{(\omega)} = \sigma_0 + A\omega^n \quad (2)$$

where ω is the angular frequency, A is a constant and n is the power law exponent, $0 \leq n \leq 1$, which has been linked to the correlation effects in the dynamics of hopping ions. The temperature range at and above 400 °C (Figure 6) showed two plateaus, which are frequency independent in the low and high frequency region. In this temperature range, the conductivity value estimated from the ²⁶⁷⁷ low frequency plateau did not agree with that of the bulk conductivity but agreed with the grain-boundary conductivity estimated from the impedance spectra. Therefore, we can assume that the plateau in the low frequency range is due to the polarization of the space charge at the grain boundary [10]. But at high frequencies, the charge can follow no longer with the frequency and

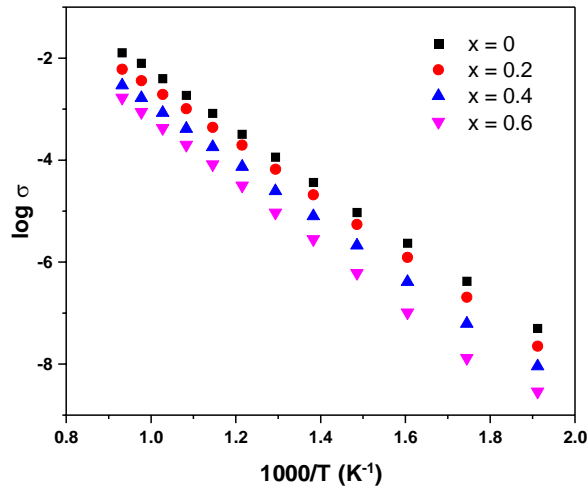


Figure 7. Temperature dependent conductivity for $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2.8}$ samples.

The high frequency plateau at corresponds to the bulk conductivity. This shows that one part of the mobile oxide-ions contributes to oxide ion conduction and the other part does to the polarization at the grain boundary barrier as the space charge. This means UDR theory could not always be appropriate in the case of oxide ion conductors. The grain conductivity ($\log \sigma$) of $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ samples as a function of inverse temperature ($1000/T$) is shown in Figure 7. The shows almost linear nature and is in accordance with the Arrhenius equation. The bulk activation energy E_a found to increase with the increase of Zr substitution. Similarly, the ionic conductivity decreases from the undoped to ZrO_2 doped samples and it is due to the low density and relatively small grain size. Similar behavior has been observed in other studies as well [9]. However, the difference was diminished as the temperature increased. It is well known that the porosity in the solid electrolytes give distinctly unfavorable effect on the ionic conductivity as it reduces the effective conducting area [10]. Furthermore, the small grain size of the solid electrolytes is accustomed to decrease the electrical conductivity by increasing the low conductive grain boundary area which normally has a higher activation energy for the ionic conduction. Consequently, the effect of porosity or grain size becomes obvious in the low temperature region, whereas the total conductivity is governed by the electrical conduction through the grain boundary [9].

4. CONCLUSIONS

The solid solutions of $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ with $x = 0, 0.2, 0.4$ and 0.6 were synthesized successfully by mechanical milling at room temperature. Milling time of 20 h in a planetary ball mill is enough to obtain $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ solid solutions. The crystallinity of the phases increases with temperature and there is a change in cubic to tetragonal phase with increase of temperature from 900 to 1200 °C. The undoped sample sintered at 1500 °C shows a dense structure, however, Zr^{4+} substituted samples exhibited the presence of pores. The impedance analysis shows an increase in resistance with the Zr^{4+} substitution in $\text{Ce}_{0.6-x}\text{Zr}_x\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$. The high ionic conductivity is shown by the undoped sample $\text{Ce}_{0.6}\text{Y}_{0.4}\text{O}_{2-\delta}$ for application as solid electrolytes in intermediate temperature SOFCs.

5. ACKNOWLEDGEMENTS

The authors gratefully acknowledge the financial support from CONACYT project grant A1-S-29845.

6. REFERENCES

- [1] N.Q. Minh, *J. Am. Ceram. Soc.* **76**, 563, (1993).
- [2] V.V. Kharton, F. M.B. Marques and A. Atkinson, *Solid State Ionics*, **174**, 135 (2004).
- [3] J.A. Díaz-Guillén, M.R. Díaz-Guillen, K.P. Padmasree, A.F. Fuentes, J. Santamaría and C. León, *Solid State Ionics*, **179**, 2160 (2008).
- [4] K. P. Padmasree, R.A. Montalvo-Lozano, S.M. Montemayor and A.F. Fuentes, *J. Alloys Compd.*, **509**, 8584 (2011).
- [5] M. Dudek, A. Rapacz-Kmita, M. Mroczkowska, M. Mosialek, G. Mordarski, *Electrochim. Acta*, **55**, 4387 (2010).
- [6] K.P. Padmasree and A.F. Fuentes, *Mater. Chem. Phys.* **223**, 466 (2019). 2679
- [7] J.G. Li, T. Ikegami, Y. Wang, T. More, *J. Solid Stat Chem.*, **168**, 52 (2002).
- [8] M. Fabian, B. Antic, V. Girman, M. V-Vasic, A. Kremenovic, S. Suzuki, H. Han and V. Sepelak, *J. Sol. Stat. Chem.*, **203**, 42 (2015).
- [9] D.S. Lee, W.S. Kim, S.H. Choi, J. Kim, H.W. Lee and J.H. Lee, *Solid State Ionics*, **176**, 33 (2005).
- [10] K.P. Padmasree, D.K. Kanchan and A. R. Kulkarni, *Solid State Ionics*, **177**, 475 (2006).
- [11] D.E. Puentes-Martinez, J.A. Diaz-Guillen and S.M. Montemayor, J.C. Diaz-Guillen, O. Burciaga-Diaz, M.E. Bazaldua-Medellin, M.R. Diaz-Guillen and A.F. Fuentes, *Int. J. Hydro. Ener.*, **45**, 14062 (2020).

DIVISIÓN 8.

Educación En Electroquímica (EE)



EXPERIMENTOS INTRODUCTORIOS DE ELECTROQUÍMICA Y CORROSIÓN A DISTANCIA

J. G. Ibáñez Cornejo

Universidad Iberoamericana. Prol. Reforma 880, 01219 Ciudad de México.

E-mail: jorge.ibanez@ibero.mx

RESUMEN

En medio de la pandemia de COVID-19 y en preparación para los semestres de Otoño 2020 y Primavera 2021, ideamos experiencias prácticas para un curso introductorio de laboratorio de electroquímica y corrosión a distancia. La limitación obvia de la falta de aparatos y materiales en los hogares de los estudiantes se eludió comprando todos los artículos requeridos y enviándolos a sus hogares. Los estudiantes pudieron trabajar en ~ 25 experimentos en cada semestre, algunos de los cuales fueron generados por ellos mismos y publicados posteriormente en revistas de circulación internacional. Los logros fueron sobresalientes en términos de motivación y resultados de aprendizaje.

2681

Palabras Clave: Corrosión, Electrólisis, Electroquímica, Experimentos caseros, Microescala.



1. INTRODUCCIÓN

Durante la pandemia SARS-Covid-19, armamos un kit de aproximadamente 80 componentes para realizar experimentos de electroquímica y corrosión, incluyendo materiales eléctricos y electrónicos, electrodos, multímetro, mini soporte universal, vidriería, soluciones, y materiales auxiliares. Debido a las medidas de distanciamiento social, nuestro departamento de compras no estaba en pleno funcionamiento y, por lo tanto, decidimos comprar todos los artículos necesarios para todos los estudiantes registrados de nuestro propio bolsillo. Este procedimiento nos dio un enorme grado de libertad. Así, enviamos por mensajería personalizada el kit a la casa de cada estudiante, lo cual les permitió realizar físicamente entre 25 y 30 experimentos en cada uno de los semestres de O-2019 y P-2021. Hemos presentado antes las generalidades de esta experiencia, y ahora presentaremos los detalles experimentales seguidos en este curso optativo de Procesos Electroquímicos y Corrosión para estudiantes de 5° a 7° semestre de Ingeniería Química, de 4 h por semana.

El objetivo principal de las experiencias diseñadas fue el de capacitar a los estudiantes para realizar prácticas experimentales durante su encierro domiciliario en el curso optativo mencionado, de nuestra licenciatura en Ingeniería Química. Pudimos seguir adelante gracias a la experiencia que habíamos acumulado durante las últimas tres décadas en el Centro Mexicano de Química Verde y Microescala, fundado en nuestra institución en 1990 con el apoyo académico del National Microscale Chemistry Center (de Merrimack College, en North Andover, Mass, USA). En este Centro, que fue reconocido por la American Chemical Society como el Capítulo Mexicano de su Instituto de Química Verde, se promovió el enfoque de microescala utilizado en los experimentos caseros que implica el uso de micromoles o microlitros de al menos un reactivo, y / o el uso de un reactor con al menos una dimensión micrométrica, para realizar o estudiar un proceso químico [1,2]. Al trabajar con pequeñas cantidades de reactivos, hemos observado disminuciones en lo siguiente [3]: cantidades de desechos vertidos en el ecosistema, toxicidad y peligro para estudiantes y profesores, costos de reactivos y energía, tiempo necesario para realizar un experimento, ruptura de material de vidrio, cantidades de reactivos y productos desperdiciados en reacciones secundarias. Asimismo, observamos aumentos en la simplicidad de experimentación y facilidad de configuración experimental, variedad de experimentos que se pueden realizar con un presupuesto más bajo, atención de los estudiantes a lo que sucede en el

experimento, tiempo disponible para las actividades de discusión y reflexión, y en los niveles de autoconfianza y satisfacción al realizar una amplia variedad de experiencias de laboratorio.

La mayoría de los experimentos en el área de la química se pueden sustituir por esta técnica, sin disminuir la ganancia educativa. Además, esto incide fuertemente en el desarrollo de habilidades y la promoción de actitudes y valores al requerir una mayor experiencia en el manejo de sustancias y equipos, así como generar una cultura de ahorro y cuidado de nuestro medio ambiente.

Las temáticas de los experimentos para el curso en cuestión versaron sobre Circuitos eléctricos básicos y medidas, reacciones redox, generación y almacenamiento de energía, deposición sin corriente y electrodeposición, electroquímica ambiental, electrólisis de agua, electroquímica orgánica, electroquímica inorgánica, y corrosión [4-7].

La clase de 2 h iniciaba con una presentación de 1 h ya sea por parte del profesor o de los estudiantes, seguida de la realización de al menos un experimento. Se requería que los estudiantes tuvieran su cámara encendida para poder dar un mejor seguimiento experimental, así como de las normas de seguridad (uso de lentes o goggles protectores, y bata).

El kit que se envió a los estudiantes contenía más de 70 artículos, entre los que se incluyen:

- Materiales eléctricos
- Materiales de laboratorio y cristalería en general
- Materiales de electrodos
- Equipos de medición y transferencia de volumen
- Soluciones y reactivos
- Equipo de seguridad

Una vez adquiridos los insumos necesarios, preparamos un juego de soluciones para colocar en goteros de plástico de 5 mL. Además, incluimos los reactivos sólidos en pequeños frascos de vidrio (5 mL c/u). Debido a las estrictas regulaciones para el envío de materiales relacionados con la química a través del correo regular o de mensajería, contratamos a un conductor privado para entregar todos los kits en los hogares de los estudiantes.

2. CONDICIONES EXPERIMENTALES Y RESULTADOS

A partir de aproximadamente la tercera parte del curso, se pidió a los estudiantes que se reunieran virtualmente en grupos de 2 o 3 personas y propusieran un experimento (de la literatura o de diseño propio) para que todo el grupo los reprodujera, previa revisión de profesor. Los experimentos más exitosos fueron después escritos en inglés y enviados para su publicación en varias revistas internacionales. La experiencia fue acompañada por un experto en didáctica y se documentó y publicó [8]. Los experimentos publicados fueron:

2.1. Plateado Casero de Bismuto por Desplazamiento Galvánico a Partir de Tabletas de Subsalicilato de Bismuto [9].

Debido a su importancia industrial, la comprensión profunda de los principios del chapado de metales es fundamental en los cursos de electroquímica y ciencia de los materiales. Aunque los conceptos teóricos necesarios para distinguir las deposiciones electroless son simples, la aplicación experimental es bastante más desafiante, especialmente para entornos de aprendizaje a distancia o laboratorios mal equipados. Los metales activos como el Fe, el Zn o el Al son comunes en los productos para el hogar. Sin embargo, los metales más nobles necesarios para la deposición espontánea mediante reacción con el primero son caros (por ejemplo, Ag, Au o Pt) o tóxicos (por ejemplo, Hg). Nosotros hicimos una deposición electroless de Bi extraído de una tableta de Pepto Bismol® por desplazamiento galvánico del recubrimiento de Zn de un clavo de hierro galvanizado. Este experimento se basa en un método y materiales fácilmente accesibles y razonablemente seguros, lo que lo hace lo más ecológico.

2.2. Diodos Emisores de Luz Como Generadores de Voltaje: Demostración del Principio de una Pila de Combustible con Electrólisis Solar Casera de Bajo Costo y Mejorada Magnéticamente [10].

Este experimento se centra en la electrólisis del agua, un experimento bien estudiado fenómeno de gran interés para la industria electroquímica. Su principal atractivo deriva del uso de la energía solar para la producción de gas hidrógeno, que se utiliza en pilas de combustible. Aquí, la función de conversión de luz a electricidad de los diodos emisores de luz se explota para producir una corriente eléctrica a partir de la radiación solar. Esta corriente es, a su vez, utilizada

para realizar electrólisis de agua a microescala en electrodos de grafito con la ayuda de un campo magnético. Por último, los productos de electrólisis se emplean para generar un voltaje, demostrando el principio de una pila de combustible.

2.3. ¿Con Plomo o sin Plomo? Electroplateado Casero de Estaño en Microescala [11].

Esta experiencia se basa en la galvanoplastia de Sn a partir de una solución acuosa de cloruro utilizando alambres de soldadura fácilmente asequibles (por ejemplo, aleación Sn-Pb o aleación Sn-Ag-Cu). Este proceso llama la atención de los estudiantes debido a su simplicidad y variedad de posibles aplicaciones que incluyen protección contra la corrosión, fabricación de componentes electrónicos, chapado de utensilios de cocina, baterías de litio, etc.

2.4. Enseñanza a Distancia: Plata Coloidal Casera [12].

Este experimento produce una solución coloidal Ag fácilmente observable y a partir de un artículo casero, pues afortunadamente las nanopartículas de plata (AgNPs) muestran colores característicos (observables a simple vista) originados por la absorción y dispersión de la luz debido a una resonancia de plasmón específica que depende de su tamaño [13], lo que hace que su caracterización inicial sea muy simple. Esta resonancia es la frecuencia a la que los electrones de la banda de conducción Ag oscilan en respuesta al campo eléctrico alterno de una radiación incidente [14]. En el presente caso, una solución de color amarillo-marrón con un pico de absorbancia reportado en las cercanías de 400 nm (que corresponde a tamaños de partícula ~ 10-40 nm) [15,16] se obtiene al aplicar un potencial eléctrico externo a una celda electroquímica utilizando un objeto Ag comúnmente disponible (por ejemplo, un anillo, un pendiente, etc.) como ánodo, y reduciendo químicamente (con miel) el Ag(I) así generado a Ag(0).

2.5. Captura y Conversión de CO₂: Un Enfoque Experimental Casero [17].

Este experimento involucra la captura de CO₂ y su reducción con un metal activo fácilmente disponible (es decir, papel de Al) en medios acuosos para generar productos potencialmente útiles. El potencial estándar altamente negativo del Al se aprovecha para la reducción de CO₂ generado en casa, y los productos se prueban químicamente. Aunque se sabe que el papel de Al es electroquímicamente inactivo para la reducción de dióxido de carbono, alentados por un informe anterior de que sí es posible la reducción de CO₂ a CO, la superficie de Al se activa en el presente

experimento mediante la eliminación de su capa de óxido natural con una solución de CuCl_2 producida en una celda electroquímica. Este procedimiento permite al Al reaccionar con CO_2 y producir una química útil. Este experimento es una estrategia de descubrimiento.

2.6. Aprendizaje a Distancia: Un Experimento Interdisciplinario sobre la Dispersión de Rayleigh [18].

El experimento consiste en la electrogeneración indirecta anódica de azufre coloidal por acidificación de la solución para producir desproporción de tiosulfato. Esto se evidencia por el conocido fenómeno de dispersión de Rayleigh. Aquí, la trayectoria y el estado de polarización de la luz se modifican por su interacción con un medio que contiene partículas de menor diámetro que las longitudes de onda de la luz incidente. Si la luz blanca interactúa con este medio, las longitudes de onda más pequeñas (por ejemplo, azul, violeta) se dispersan radialmente, mientras que las longitudes de onda más largas (por ejemplo, naranja, rojo) pasan a través de la suspensión. Tal dispersión es responsable de las hermosas puestas de sol y cielos azules, y se produce aquí por un proceso electroquímico indirecto que genera azufre coloidal. Los estudiantes evidenciaron esta dispersión de la luz mediante simples linternas de sus teléfonos celulares.

2686

3. CONCLUSIONES

Se pueden realizar experimentos caseros con una gran ganancia educativa. El grado de aprendizaje y de satisfacción de los estudiantes fue muy bueno y se pudieron publicar 6 artículos en revistas arbitradas internacionales.

4. AGRADECIMIENTOS

Agradezco a los estudiantes que participaron, así como a Marco Antonio Contreras Ruiz de nuestra Dirección de Didáctica y Acompañamiento Educativo por sus valiosas aportaciones y acompañamiento.

5. REFERENCIAS

- [1] J. G. Ibanez, M. Hernandez-Esparza, C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante, M. M. Singh, *Environmental Chemistry: Fundamentals*. Springer, New York. 2007.
- [2] J. G. Ibanez, M. Hernandez-Esparza, C. Doria-Serrano, A. Fregoso-Infante, M. M. Singh, *Environmental Chemistry: Microscale Laboratory Experiments*. Springer, New York. 2008.
- [3] J. G. Ibanez, *J. Chem. Educ.* **2011**, 88, 127–129.
- [4] K. Rajeshwar, J. G. Ibanez. *Environmental Electrochemistry: Fundamentals and Applications in Pollution Abatement*. Academic Press, San Diego. 1997.
- [5] J. G. Ibanez, K. Garcia, P. Balderas-Hernandez. *Chem. Educator* **2005**, 10, 348–351.
- [6] J. G. Ibanez, *Chem. Educ. Int. (IUPAC)* **2005**, 6, 1–7.
- [7] J. G. Ibanez, *Educ. Quim.* **2006**, 17, 274–278.
- [8] J. G. Ibanez, M. A. Contreras-Ruiz. *Int. Assoc. Jesuit Univ. Best Practices in Jesuit Higher Education* **2.1**, 97 (2021).
- [9] J. L. Aguilar-Charfen; I. Castro-Sayago; J. Turnbull-Agraz; Jorge G. Ibanez. *Chem. Teach. Int. (IUPAC)* **3**, 423 (2021).
- [10] T. Cesin-AbouAtme; C. G. Lopez-Almeida; G. Molina-Labastida; Ibanez, J. G. *J. Chem. Educ.* **98**, 3045 (2021).
- [11] M. R. Herrera-Loya; L. M. Cervantes-Herrera; S. Gutierrez-Vallejo; J. G. Ibanez. *Chem. Teach. Int. (IUPAC)* **4**, 97 (2022).
- [12] A. S. Covarrubias-Montero, J. G. Ibanez. *Nat. Sci. Adv. Technol. Educ. (Bulgaria)* **31**, 102(2022).
- [13] R. Singaravelan, S. B. S. Alwar, *Appl. Nanosci.* **2015**, 5, 983–991.
- [14] J. Chauhan, V. R. Mehto, D. Kumar, *Int. J. Appl. Nanotech.* **2019**, 5, 27–40.
- [15] S. S. Solomon, M. Bahadory, A. V. Jeyarajasingam, S. A. Rutkowsky, C. Boritz, L. Mulfinger, *J. Chem. Educ.* **2007**, 84, 322–325.
- [16] K-H. Tseng, C-J. Chou, T-C. Liu, D-C. Tien, T-C. Wu, L. Stobinski, *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2018**, Article ID 3240959.
- [17] A. Acuña-Girault, X. Gómez del Campo-Rábago, M. A. Contreras-Ruiz, J. G. Ibanez. *J. Technol. Sci. Educ.* **12**, 1 (2022).
- [18] H. N. Pérez-Vallejo; M.A. Contreras-Ruiz; J. G. Ibanez. *Chem. Teach. Int. (IUPAC)* In Press(2022).

PATROCINADORES



BUAP[®]



