



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

**ESTUDIO DE LOS EFECTOS DE ALGUNOS
ADITIVOS EN EL ELECTRODEPÓSITO DE COBRE**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

PRESENTA:

SAUCEDO MARTÍNEZ JOSÉ LUIS



Ciudad Universitaria, Cd. Mx.

2016



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Jurado asignado:

Presidente	Prof. Carlos González Rivera
Vocal	Prof. Francisco Javier Garfias Vásquez
Secretario	Prof. Pedro Roquero Tejeda
1er. Suplente	Prof. Carlos Rivera González
2º. Suplente	Prof. Marco Antonio Talavera Rosales

Sitio en donde se desarrolló el tema

Universidad Nacional Autónoma de México
Facultad de Química, Edificio E, Laboratorio 222
Departamento de Ingeniería Química Metalúrgica
Laboratorio de Ingeniería Electroquímica

Asesor: Dr. Pedro Roquero Tejeda

Supervisor Técnico: Orlando Ugalde Reyes

Sustentante: José Luis Saucedo Martínez

INDICE

I. RESUMEN.....	1
II. OBJETIVOS.....	2
II.I. Objetivo general.....	2
II.II. Objetivos particulares.....	3
III. PREFACIO.....	4
IV. FUNDAMENTOS TEÓRICOS.....	6
IV.I. Introducción: Minería del cobre esencial para la vida humana.....	6
IV.II. Proceso de obtención de cobre a partir de material mineral.....	8
IV.III. Lixiviación.....	11
IV.IV. Extracción por solventes.....	13
IV.V. Electrodeposición de cobre.....	16
IV.VI. Reacciones de electrólisis.....	16
IV.VII. Tensión en la celda y consumo de energía.....	18
IV.VIII. Eficiencia de corriente catódica: interferencia de las reacciones con hierro.....	19
IV.IX. Problemas frecuentes del proceso de electrodeposición de cobre.....	21
IV.X. Influencia de aditivos orgánicos	23
V. METODOLOGÍA.....	26
V.I. Introducción.....	26
V.II. Técnicas de análisis.....	26
V.II.I. Absorción atómica.....	26
V.II.II. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR).....	26
V.II.III. Técnicas electroquímicas de corriente directa.....	27
V.II.III.I. Voltamperometría cíclica.....	28
V.II.III.II. Electrodo de disco rotatorio (RED).....	28
V.II.III.III. Voltamperometría de barrido lineal.....	29

V.III. Microscopía electrónica de barrido (SEM).....	30
V.IV. Análisis por fuerza atómica (AFM).....	30
VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	31
VI.I. Preparación de electrodos.....	31
VI.II. Determinación de la ventana electroquímica.....	31
VI.III. Estudio de electrolitos de cobre.....	32
VI.IV. Estudio del efecto del selenio.....	34
VI.V. Diseño y construcción de un reactor.....	35
VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	37
VII.I. Análisis por Absorción Atómica.....	37
VII.II. Determinación de la Ventana Electroquímica.....	38
VII.III. Voltamperometría Cíclica Sobre Electrolitos de Cobre.....	39
VII.IV. Voltamperometría de Barrido Lineal con sobre electrolitos de cobre... 48	48
VII.V. Voltamperometría Cíclica sobre el electrolito de Selenio.....	54
VII.VI. Microscopía Electrónica de Barrido SEM.....	58
VII.VI.a. Microscopía electrónica para el Cobre.....	58
VII.VI.b. Microscopía electrónica para el Selenio.....	62
VII.VII. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).....	64
VII.VIII. Espectroscopía de Infrarrojo.....	69
VII.IX. Acoplamiento del Reactor.....	70
VIII. CONCLUSIONES.....	73
IX. BIBLIOGRAFÍA.....	76
X. VOCABULARIO.....	77
XI. APÉNDICE.....	80

LISTA DE ABREVIATURAS Y SÍMBOLOS (SIGLAS)

MM	<i>Minera México</i>
ESDE	<i>Extracción por solventes de Depósito Electroquímico</i>
EW	<i>Electrodepósito (Electrowinning)</i>
ER	<i>Electrorefinación (Electrorefining)</i>
WE	<i>Electrodo de Trabajo</i>
AE	<i>Electrodo Auxiliar</i>
SR	<i>Rapidez de barrido</i>
SS	<i>Acero inoxidable</i>
ER	<i>Electrolito Rico</i>
DCC	<i>Descarga de Celdas Comerciales</i>
DCL	<i>Descarga de Celdas Limpiadoras</i>
ESD	<i>Electrolito Sintético Diluido</i>
ESC	<i>Electrolito Sintético Concentrado</i>
SEM	<i>Microscopía Electrónica de Barrido</i>
EDR	<i>Electrodo de Disco Rotatorio</i>
CA	<i>Cronoamperometría</i>
VC	<i>Voltamperometría Cíclica</i>
VBL	<i>Voltamperometría de Barrido Lineal</i>
OCP	<i>Potencial de Circuito Abierto (Valor de corriente nula)</i>
PIB	<i>Producto Interno Bruto</i>
FTIR	<i>Rayos Infrarrojos de Transformada de Fourier</i>
SX	<i>Solvent Extracction</i>
ξ	<i>Tensión de celda teórica</i>
EEQ	<i>Equivalente electroquímico</i>

I. RESUMEN

En el presente trabajo se realizó un estudio de los efectos de un aditivo y un contaminante durante el electrodeposición de cobre. El aditivo utilizado fue el quartec como agente abrillantador y una sal de selenio como contaminante. El estudio del comportamiento electroquímico del cobre al ser electroreducido en presencia de estos dos elementos se evaluó partiendo de tres electrolitos industriales (directos de planta) y dos sintéticos (fabricados en el laboratorio).

La caracterización electroquímica se realizó bajo tres líneas principales:

- a. Caracterización del electrolito mediante técnicas electroquímicas de corriente directa: voltamperometría cíclica, electrodo de disco rotatorio y voltamperometría de barrido lineal.
- b. Microscopía electrónica de barrido y Análisis por fuerza atómica.
- c. Diseño y construcción de un reactor electroquímico de placas paralelas que consta de seis cátodos y siete ánodos.

Para tal efecto, se recibieron muestras de tres electrolitos industriales utilizados en la planta ESDE - Cananea, en los cuales se identificó y cuantificó la concentración de cada una de las especies iónicas presentes. Estos sistemas reaccionantes reales fueron comparados con otros dos sintéticos preparados en el laboratorio con concentraciones de la especie electroactiva aproximadas a las industriales, éstos sin contaminantes.

Para la realización de los experimentos, sobre los electrolitos de cobre, se empleó una celda de tres electrodos. Dicha celda constó de una barra de grafito como electrodo auxiliar, un electrodo de sulfato mercurioso de referencia y un electrodo de acero inoxidable 316-L como electrodo de trabajo. Toda la celda estuvo conectada a un potenciostato y a un procesador donde se recolectaron las gráficas correspondientes a cada prueba. Con la ayuda del electrodo de disco rotatorio, se realizaron las pruebas de barrido lineal, modificando las condiciones hidrodinámicas para los tres electrolitos de planta y los dos sintéticos.

También se determinó la ventana de estabilidad electroquímica del electrodo de acero a los potenciales en que se descompone el disolvente por reducción y por oxidación respectivamente. Mediante la técnica de voltamperometría cíclica fue

posible conocer el intervalo de potencial eléctrico en que comenzó la formación del depósito de cobre a partir de los electrolitos proporcionados por la planta.

Por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio fue posible determinar los valores de corriente límite difusional, a partir de los cuales se calcularon coeficientes de difusión del cobre en cada mezcla (electrolitos industriales). Asimismo, se determinaron los potenciales óptimos para el electrodeposición de cobre donde se obtiene la mayor eficiencia de corriente y el máximo rendimiento químico.

Las pruebas voltamperométricas revelaron la causa de las posibles contaminaciones con selenio durante el electrodeposición de cobre a partir de electrolitos industriales. De esta serie de experimentos fue posible conocer los potenciales en que se deposita el selenio y, además, se encontraron evidencias para proponer que la reducción de este elemento ocurre en más de una etapa.

Mediante el microscopio electrónico de barrido se ha podido observar la influencia de la velocidad de rotación del electrodo de trabajo sobre la calidad del depósito de cobre. A partir del microscopio de fuerza atómica se evaluó cualitativamente la rugosidad del depósito en función de la concentración del aditivo orgánico, el quartec.

Quedó lista la construcción del equipo de proceso a escala laboratorio para iniciar la experimentación de técnicas de análisis de los electrolitos industriales donde será posible simular las condiciones industriales de operación.

II. OBJETIVOS: generales y particulares

II.I. Objetivo general

Mediante la aplicación de técnicas de corriente directa y microscopía electrónica, realizar un diagnóstico del efecto del aditivo quartec y una sal de selenio como contaminante en el proceso de electrodeposición de cobre a partir de electrolitos industriales y sintéticos.

II.II. Objetivos particulares

- Precisar la ventana electroquímica de actividad del EW SS 316 – L en presencia de H_2SO_4 180 g/L vs. Hg_2SO_4 , es decir, conocer los potenciales en que se descompone el disolvente por reducción y por oxidación respectivamente.
- Con la técnica de voltamperometría cíclica determinar en los tres electrolitos recibidos de planta (electrolito rico ER, descarga de celdas comerciales DCC y descarga de celdas limpiadoras DCL)¹ los potenciales en los que comienza la formación de núcleos termodinámicamente estables de cobre sobre la superficie del EW SS 316-L.
- Determinar los coeficientes de difusión del cobre en los tres electrolitos industriales.
- Determinar los potenciales óptimos para el electrodeposición de cobre según las condiciones del desarrollo experimental.
- Definir las razones que dan origen al codepósito del selenio y cobre sobre EW SS 316 – L durante el tiempo de cosecha².
- Verificar la influencia del aditivo orgánico Guartec en la naturaleza y superficie del depósito de cobre (morfología), mediante el uso del electrodo de disco rotatorio y la inspección microscópica.
- Construir un equipo de electrólisis con el cual sea posible simular las condiciones de operación de los electrolitos industriales, mediante el uso de un reactor de placas paralelas de flujo continuo.

¹ En la operación industrial, el Electrolito Rico (ER), desde donde se ha tomado la primera muestra, proviene directamente de la extracción por solventes. Éste pasa por unos intercambiadores de calor para elevar su temperatura hasta 45-49 °C y entra a las Celdas Limpiadoras donde se realiza el primer contacto del electrolito con el electrodo de trabajo. A su salida de las celdas limpiadoras se ha tomado otra muestra del electrolito, señalada como Descarga de Celdas Limpiadoras (DCL, que evidentemente posee una concentración de cobre menor que la del ER y mayor que la de las Celdas Comerciales). Posteriormente, el electrolito es bombeado a las Celdas Comerciales donde permanece el electrolito de seis a siete días en cosecha, a cuya salida se ha tomado la tercera muestra.

² En el periodo en que se llevó a cabo este estudio la planta ESDE en Nacozari tenía un problema por la presencia de selenio en el electrolito. Por ello se decidió estudiar, en este trabajo, el efecto de una sal de este elemento, como contaminante de los cátodos de cobre.

III. PREFACIO

La economía de México se encuentra sujeta a una diversa cantidad de factores, entre ellos, y de gran relevancia, la explotación de sus recursos naturales. La minería extractiva, en específico, es puntual en el desarrollo económico del país, su aportación es del 2% del producto interno bruto³, además de generar 300 mil empleos directos a lo largo y ancho del país. México se halla en una posición envidiable en cuanto a la cantidad de recursos que posee, cuenta con importantes yacimientos minerales de metales como cobre, plata, oro, zinc y molibdeno, por mencionar solo algunos de ellos.

Durante la última década los principales estados productores del sector minero en México fueron: Sonora (23%), Zacatecas (23%), Chihuahua (14%), Coahuila (11%), San Luis Potosí (6%) y Durango (6%). La producción minera de México se divide en oro (21%), plata (20%), cobre (14%), zinc (8%), arena (5%), grava (4%), hierro (4%) y otros (24%). México tiene el primer lugar como productor de plata en el mundo, el tercero de bismuto, el quinto de plomo, el noveno de oro y el onceavo de cobre⁴. Esta enorme cantidad de materias primas obliga a mantener elevados niveles de eficiencia operativa y competitiva, en armonía con el cuidado de los recursos naturales, el entorno y las comunidades donde se opera.

Minera México (MM) es la compañía minera más grande en México, se posiciona como el tercer productor de cobre más grande del mundo, segundo en el molibdeno, cuarto productor más grande de plata y octavo productor de zinc. Hoy día, el cobre ha alcanzado un costo promedio en el mercado de US \$3.12/lb⁵ y hace que la explotación del metal alrededor del mundo sea muy atractiva. MM opera a través de subsidiarias que se agrupan en tres unidades separadas. a) Mexicana de Cobre, b) Mexicana de Cananea y c) Industrial Minera México.

- a) Mexicana de Cobre (Nacozari – la Caridad) opera una mina de cobre de tajo abierto, maneja aproximadamente: 90,000 toneladas métricas por día de mineral de cobre en la Concentradora, 22,000 toneladas métricas de cobre

³ http://www.promexico.gob.mx/es_us/promexico/Mining, consultado 08-07-2013

⁴ http://es.wikipedia.org/wiki/Industria_minera_en_M%C3%A9xico, consultado 08-07-2013

⁵ <http://www.mineriaaldia.com/precio-metales/>, consultado 08-07-2013

en la Planta ESDE⁶, 300,000 toneladas métricas por año en la Fundición, 300,000 toneladas métricas por año en la Refinería, 150,000 toneladas métricas por año en la Planta de Alambrón; 15 millones de onzas por año de plata y 100,000 onzas por año de oro en la Planta de Metales Preciosos.

b) Mexicana de Cananea opera una mina de cobre de tajo abierto considerada como una de las más grandes del mundo en depósitos de mineral de cobre. Cuenta con una planta concentradora que maneja más de 80,000 toneladas métricas de mineral por día; y dos Plantas ESDE con una capacidad combinada de 55,000 toneladas métricas por año de cátodos “electrowon”. Las reservas geológicas de este yacimiento superan los 3,200 millones de toneladas con una ley de mineral promedio de 0.58% de cobre. El recurso considerado de baja ley, entre 0.15% y 0.35% de cobre, es de 3,773 millones de toneladas, con una ley promedio de 0.24% de cobre. Las reservas minerales para el Tajo Final suman más de 2,400 millones de una ley promedio de 0.59% de cobre.

c) Industrial Minera México comprende siete minas subterráneas localizadas en la parte central y norte México para producir zinc, cobre, plata y oro.

La tendencia actual en cuanto a Tecnología Minera se refiere, dentro de la Metalurgia Extractiva del Cobre, es el proceso para obtención de cátodos de cobre por la vía hidrometalúrgica ESDE. Dicho proceso es muy rentable por el hecho de tener principalmente bajos costos de operación respecto al proceso tradicional que consiste en concentración, fundición (pirometalurgia) y refinería (electrometalurgia). Además de ser más amigable con el medio ambiente.

El trabajo desarrollado en esta tesis formó parte de un proyecto para la industria MM, para la Planta ESDE de CANANEA. El objetivo general consistió en efectuar un análisis y optimización de la eficiencia de corriente en el proceso de electrodeposición de cobre. El desarrollo general de este proyecto consistió en realizar pruebas específicas con ánodos de plomo y cátodos de acero, electrolitos de hierro,

⁶ Extracción por solventes de depósitos electroquímicos: El cobre presente en soluciones lixiviadas es recuperado en la forma de cátodos de cobre por electrólisis.

evaluación la eficiencia de corriente, construcción de un equipo de medición del potencial catódico en planta industrial para establecer distribuciones de potencial y un estudio de los efectos de algunos aditivos durante el electrodeposición de cobre.

IV. FUNDAMENTOS TEORICOS

IV.I. Introducción – minería del cobre esencial para la vida humana

Los integrantes de las sociedades modernas, que crecieron alejados del medio rural y concentrados en grandes ciudades, han visto satisfechas sus necesidades casi sólo extendiendo la mano para obtenerlo: con ir al supermercado, una farmacia, una ferretería, etc. Sin embargo, somos poco conscientes que cada objeto utilizado para la vida diaria conlleva un largo proceso de creación, el cual implica la transformación de materias primas extraídas de los recursos naturales del planeta, especialmente de los materiales minerales, los cuales se someten a diversos tratamientos hasta obtener un objeto útil. Las líneas sobre las que descansa la metalurgia para la extracción y procesamiento de los metales son la pirometalurgia, electrometalurgia e hidrometalurgia.

Diversos estudios señalan que un ser humano requiere en promedio de 1200 toneladas de minerales, metales y combustibles durante toda su vida (Ver Tabla 1)⁷. Por su parte, los metales se encuentran entre las pocas materias primas básicas para la subsistencia de la humanidad. Los beneficios de los metales en el mundo son indiscutibles. La civilización actual se desmoronaría sin ellos, sin embargo, no hay duda de que la minería, debe desenvolverse de una manera ambientalmente segura.

Para el México del siglo XXI la minería sigue siendo palanca de desarrollo económico. Basta con ver alrededor de una unidad minera, ubicada comúnmente en un lugar inhóspito donde los pobladores carecen de cualquier tipo de fuente de empleo, cómo se construyen carreteras, centros de salud, escuelas, se provee de servicios de luz y agua, además de emplear a miles de trabajadores y profesionistas desde el momento en que se comienza con el diseño del proyecto.

⁷ http://es.wikipedia.org/wiki/C3%ADa_econ%C3%B3mica, consultado 15-09-2012

En la minería actual es muy importante buscar mejorar las relaciones con las comunidades donde se explota el recurso. La finalidad es prestar servicios sociales, promover el crecimiento de la economía local, permitir el florecimiento de las culturas, los estilos de vida tradicionales de los indígenas y ofrecer un mejor nivel de vida, en comparación con el que se tenía anterior a la construcción de la mina e incluso después del cierre de operaciones.

Arenas y gravas	460 t	Fosfato	3.4 t
Petróleo	166 t	Azufre	1.9 t
Piedra escoliera	146 t	Roca ornamental	1.8 t
Carbón	145 t	Sal potásica	1.6 t
Caliza	99 t	Aluminio	1.4 t
Acero	39 t	Acero Inoxidable	1.0 t
Cemento	36 t	Cobre	1.0 t
Arcillas	29 t	Consumo Total 1181 t (16.8	
Arenas Industriales	23 t	t/año)	
Sal	13 t		
Yeso	6 t		
Dolomita	2.5 t		

Tabla 1. Consumo de minerales-metales de una persona durante 70 años de su vida.

Sin embargo, poseer recursos minerales es una condición necesaria, pero no suficiente, para tener una minería de clase mundial (moderna), como la que México puede y debe desarrollar para beneficio de los mexicanos. Esto será posible haciendo frente a los retos:

- a. Reducción al máximo los consumos de energía ya sean fósiles o eléctricos.
- b. Incremento de la eficiencia en los procesos operativos.
- c. Disminuir la emisión de gases tóxicos a la atmosfera y efluentes sobre la (desarrollo sustentable).
- d. Optimización de los consumos de agua, reutilizando el mayor número de veces posible,
- e. Redoblar esfuerzos en innovación de transferencia tecnológica, con el propósito de bajar costos, aumentar reservas y dar valor agregado a los productos.

IV.II. Proceso de obtención de cobre a partir de material mineral

En el desarrollo para la obtención de metales y no metales, la ciencia ha tomado un rol crítico al utilizar técnicas tanto clásicas como vanguardistas asociadas con alguna rama particular (química, física, matemáticas, entre otras). El recurso metálico tiene su origen en determinados lugares del planeta y su explotación requiere de procedimientos de origen y naturaleza tanto física como química, algunos de estos aún en estudio. Específicamente, las líneas sobre las que descansa la metalurgia, para la extracción y procesamiento de los metales, son la pirometalurgia, la electrometalurgia y la hidrometalurgia. En el presente análisis experimental, se hace uso de las herramientas y métodos de la físico-química, con el propósito de efectuar un diagnóstico sobre algunos aspectos del proceso de electro-obtención de cobre.

El cobre es uno de los metales industriales más importantes puesto que se usa en numerosas aplicaciones. Es de gran utilidad en la transmisión de energía, se utiliza para conducir la electricidad desde las grandes plantas elaboradoras hasta la más pequeña instalación doméstica, pasando por el cableado de los automóviles, de las computadoras o de sistemas de telecomunicaciones. Tiene un mercado prácticamente sin competencia para el cableado residencial y las líneas subterráneas de energía. Se utiliza para plomería, pipas, tanques, en la robótica, unidades de acondicionamiento y refrigeración, instrumentos científicos, redes de transporte de agua, hornos de microondas, etc. Para incrementar las propiedades mecánicas del cobre en general, éste es aleado con otros elementos como el zinc, aluminio, níquel, estaño, silicio y otros.

En las últimas décadas, los procesos industriales para la comprensión y estudio de la producción del cobre, son tratados con los métodos de la físico-química, más bien desde un punto de vista macroscópico (empleo intensivo de balances de masa y de energía). En este sentido, las operaciones unitarias juegan un rol central: la fisicoquímica, termodinámica y la ciencia de los materiales aparecen con vigor alcanzando un papel relevante y de alto impacto.

El cobre se encuentra más frecuentemente en forma de sulfuros, también se presenta en forma oxidada como carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos (ver tabla

2)⁸. La mayor parte de los minerales de óxido no pueden ser concentrados eficientemente por flotación en espuma y, por consiguiente, se tratan con mayor efectividad con técnicas hidrometalúrgicas, es decir, por lixiviación, mediante ácido sulfúrico seguida por la precipitación o electrólisis del cobre de la solución.

Prácticamente el 90% del cobre que se produce a nivel mundial, tiene su origen en minerales sulfurados. Estos no se lixivian con mucha facilidad, por tanto, las técnicas principales de tratamiento son propias de la pirometalurgia más que de la hidrometalurgia. También es sabido que el procedimiento de tratamiento de concentrados está básicamente constituido por las tres etapas que se enuncian a continuación: (1) Concentración por flotación con espuma, (2) Fundición en hornos del tipo flash y (3) Conversión a cobre blister en hornos convertidores.

Entre las etapas (1) y (2), existe un proceso optativo denominado tostación para el caso de concentrados con alto contenido de arsénico.

La descripción del proceso de extracción del cobre de tipo hidrometalúrgico se lleva a cabo del siguiente modo:

- a. La mena se prepara para la lixiviación quebrándola por trituración y molienda, con el fin de exponer una superficie amplia que permita la extracción eficiente.
- b. El mineral triturado se pone en contacto con un disolvente (H_2SO_4 concentrado), ya sea por gravedad en terreros grandes; por pilas de mena

Tabla 2. Minerales de Cobre

<i>Mineral</i>	<i>Composición Teórica</i>
SULFUROS	
Calcopirita	$CuFe_2$
Calcocita	Cu_2S
Bornita	$CuFeS_4$
Novelita	CuS
OXIDOS	
Malaquita	$CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Azurita	$2 CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$
Cuprita	Cu_2O
Crisocola	$CuSiO_3 \cdot 2H_2O$
Antlerita	$Cu_3SO_4(OH)_4$

⁸ BISWAS A.K., *El Cobre*, Metalurgia Extractiva, W.G. Davenport, 1993, p. 32-36

de bajo grado o por agitación mecánica en tinajas o tanques (para menas de alto grado o concentrados).

- c. Las soluciones provenientes de la lixiviación en terreros como son consideradas de bajo grado ($<5 \text{ Kg/m}^3$ de Cu), pasan a la extracción líquido-líquido o extracción por solventes. Este proceso de extracción se usa principalmente para extraer el cobre de soluciones de lixiviación diluidas para producir electrolitos con alto contenido de cobre y de ácido (40 a 50 kg Cu/m³). Este proceso implica el paso de una serie de metales disueltos en forma de iones en una fase acuosa a otra fase líquida, inmisible con ella, generalmente son disolventes orgánicos que extraen selectivamente los iones de cobre de dichas soluciones.
- d. Posteriormente, el cobre puede ser recuperado en forma comercial mediante electrólisis a partir de los electrolitos producidos por la técnica de extracción por solventes. En este caso, la celda electrolítica posee un ánodo de plomo donde se realiza la oxidación de agua a oxígeno molecular y de un cátodo de acero inoxidable de alta pureza que permite el electrodeposición del cobre que viene disuelto en la solución electrolítica.
- e. Finalmente, los cátodos obtenidos por electrodeposición se funden en una atmósfera reductora controlada para colado en moldes comerciales. Los combustibles usados en la fundición tienen baja concentración de azufre para evitar su absorción en el producto. Normalmente este producto se usa para cables, láminas y tubos, o se vende directamente para elaborar aleaciones (bronces, latones, etc.).

IV.III. Lixiviación

La Lixiviación es la operación unitaria fundamental de la hidrometalurgia y su objetivo es disolver en forma parcial o total un sólido con el fin de recuperar algunas especies metálicas contenidas en él. El medio de lixiviación para minerales de cobre casi siempre es una solución acuosa de ácido sulfúrico. Las ventajas principales del ácido sulfúrico son su bajo costo, su acción rápida sobre los minerales de cobre que contienen oxígeno y el hecho de que son regenerados cuando son lixiviados minerales de sulfato o sulfuro.

Los minerales de sulfuro también son lixiviados con ácido sulfúrico para la extracción de cobre, pero el proceso es muy lento. Esto ha restringido la lixiviación de sulfuros al tratamiento prolongado de desechos minerales de óxidos y sulfuros por periodos de 3 a 30 años. Los principales minerales de sulfuro encontrados en los depósitos de lixiviación son la calcopirita (CuFeS_2), calcosita (Cu_2S) y la pirita (FeS_2). No obstante, son extraídas grandes cantidades de cobre mediante estas técnicas de lixiviación prolongadas (300,000 toneladas métricas por año) y su importancia como suministro de cobre va en aumento.

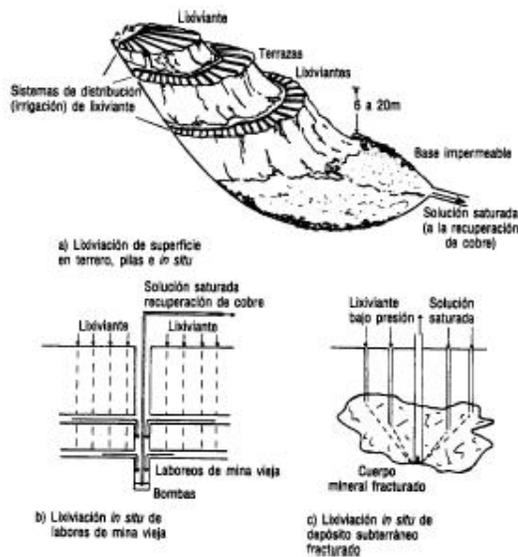


Figura 1: Lixiviación In Situ

Los métodos de lixiviación corresponden a la forma en que se contactan las soluciones lixiviantes con las menas con contenidos metálicos de interés. Los métodos más conocidos son (fig. 1): lixiviación In Situ, lixiviación en terreros y lixiviación en pilas, lixiviación por percolación, lixiviación por agitación y lixiviación a presión.

Estos tipos de lixiviación se pueden aplicar en forma muy eficiente a la mayoría de los metales que están contenidos en menas tales como: cobre (minerales sulfurados y oxidados), oro

(nativo), plata (nativa), aluminio (óxidos), zinc (óxidos y sulfuros), níquel (sulfuros y óxidos) y las formas minerales de los metales cobalto, circonio, hafnio, etc.

La lixiviación in situ, en terreros y pilas es esencialmente la misma técnica. El mineral que se utiliza para la lixiviación tiene una ley de entre 0.15 y 0.30% de Cu. El material es enviado del tajo de mina y es apilado en terreros divididos en capas de 15 metros de altura. En ocasiones las capas son de 30 y a veces hasta de 40 metros. Los terreros se construyen dándole una geometría de pirámide truncada para tener un área superficial de riego en la parte superior. La solución lixiviante es aplicada mediante un sistema de líneas y bombeo que transporta la solución desde la pila de colas hasta las diferentes áreas de riego en diversos terreros. Esta solución tiene un pH de 1.7 aproximadamente.

La mena o mineral se tritura para exponer los minerales de cobre en las interfaces de fractura generalmente débiles y el lixiviante (soluciones diluidas de ácido sulfúrico que generalmente contienen bacterias) al esparcirse sobre la pila escurre por gravedad entre las piezas colocadas con mineral triturado. Las condiciones especiales para los tres métodos son una base impermeable (natural y artificial) en la que puedan recolectarse las soluciones de lixiviación saturadas.

Las condiciones oxidantes para la lixiviación de este tipo de minerales son proporcionadas por el aire atmosférico. Los mecanismos del proceso no se conocen bien, pero se sabe que diversas bacterias autotróficas aceleran las reacciones de lixiviación en algún grado. Se piensa que la bacteria activa es la Thiobacillus Ferrooxidans la cual se alimenta de la reacción:



Se cree que el proceso de lixiviación causado por bacterias tiene lugar como sigue:

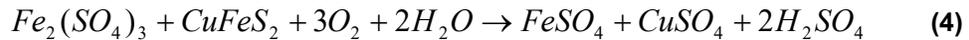
- a) Los iones ferrosos pasan a la solución por la acción química del ácido sulfúrico y el oxígeno sobre los minerales de sulfuro de hierro, por ejemplo:



- b) La Thiobacillus ferrooxidans ataca químicamente los iones ferrosos para formar iones férricos.



- c) Los iones férricos actúan como un lixivante para los minerales de sulfuro, por ejemplo:



Todas estas reacciones pueden proceder sin la presencia de bacterias, pero las enzimas de la *Thiobacillus ferrooxidans* catalizan la reacción “b” y aceleran el proceso total de la lixiviación. Los microorganismos que intervienen en la transformación de estos minerales tienen como característica principal su alta resistencia para desarrollarse en ambientes que resultarían agresivos para los seres vivos. Condiciones definidas por bajos valores de pH y temperaturas diversas. En la hidrometalurgia el estudio cinético es imprescindible, pues generalmente los procesos aplicados son lentos ya que se trabaja a temperatura ambiente o algo poco superior, y las reacciones son de carácter heterogéneas.

IV.IV. Extracción por solventes

El proceso de extracción por solventes, conocido en la hidrometalurgia del cobre también como SX (del inglés Solvent Extraction), consiste en la extracción selectiva del cobre contenido en las soluciones de lixiviación mediante un solvente orgánico, para luego transferirlo a una solución de sulfato de cobre pura y concentrada, denominada electrolito rico.

La planta SX recibe la solución rica generada en la etapa de lixiviación en pilas de minerales de cobre. Esta solución se caracteriza por tener una baja concentración de cobre disuelto, junto con impurezas como el Fe, Cl, Al, Mn, Mg, Na y otros disueltos durante el proceso. El objetivo del proceso SX es extraer selectivamente el cobre contenido en esta solución rica impura, mediante intercambio iónico entre la fase acuosa (solución rica) y el reactivo orgánico.

En cuanto al cobre, la extracción con disolventes comprende:

- a) La extracción selectiva del cobre a partir de soluciones de lixiviación ácidas en una fase orgánica inmiscible.
- b) El agotamiento del cobre de esta fase orgánica se realiza en una solución acuosa fuertemente ácida ($150 \text{ Kg H}_2\text{SO}_4/\text{m}^3$). Esta solución acuosa absorbe

al cobre en una alta concentración (30 a 50 Kg/m³) y sirve como electrolito para la electrólisis de dicho elemento.

El disolvente orgánico tiene muy poca solubilidad para las impurezas metálicas de manera que estos permanecen casi en su totalidad dentro de la solución de lixiviación original. Por consiguiente, el electrolito final está de hecho, por decirlo así, libre de impurezas. Este proceso de extracción con solventes extrae el cobre de las soluciones de lixiviación diluidas de los cuales pueden ser obtenidos por separación por electrólisis cátodos de cobre de alta pureza.

La figura 2 muestra un diagrama de flujo esquemático del proceso de extracción con disolvente aplicado a soluciones de lixiviación de cobre diluidas e indica el intervalo de las concentraciones encontradas en los procesos industriales.

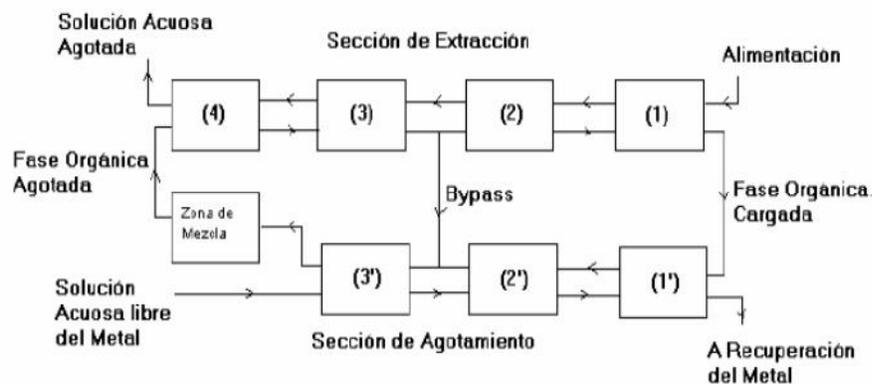


Figura 2. Diagrama del proceso de Extracción por solvente a contracorriente.

Las ventajas de la extracción con disolventes son:

- a) Se produce un electrolito con suficiente concentración de cobre para la reacción de electrólisis directa a partir de soluciones de lixiviación diluida.
- b) Se evita casi por completo que las impurezas de la solución de lixiviación pasen al electrolito.

Ambas ventajas son importantes en el tratamiento de soluciones diluidas de cobre y “b” también es empleada en la obtención de electrolitos puros a partir de soluciones concentradas (30 Kg Cu/m³) impuras. Los disolventes orgánicos más promisorios para la extracción de cobre en soluciones de lixiviación son los reactivos (LIX) y los reactivos KELEX. Ambos tipos son agentes quelantes como lo muestran

sus estructuras en la tabla 3. Los disolventes son disueltos siempre (5 a 20 % en volumen) en un portador orgánico (por ejemplo Keroseno) para obtener un líquido poco viscoso. Por lo general, se añade un modificador para mejorar las rapidezces de reacción o las separaciones de fase.

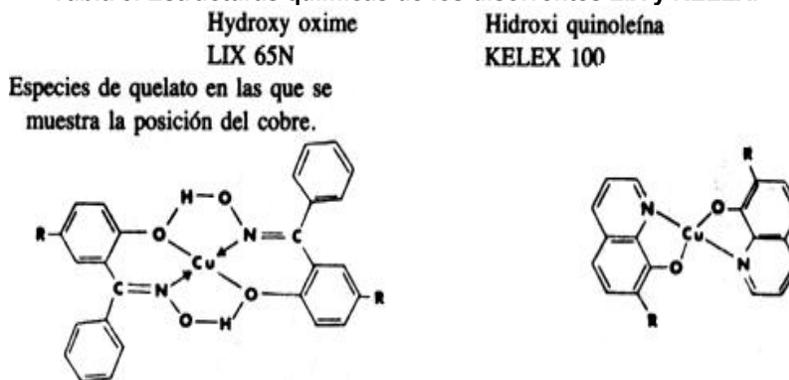
La tabla 3 muestra que los disolventes LIX y KELEX reemplazan a los átomos de hidrógeno de las moléculas de solvente por un átomo de cobre absorbido⁹. La reacción general es:



Así la fase orgánica puede ser:

- Provista por cobre proveniente de las soluciones de lixiviación bajas en cobre y en ácido.
- Desprovista de cobre cuando esté en contacto con una solución acuosa de ácido sulfúrico concentrada (etapa de despojo). Además, la concentración de cobre en la solución desprovista fuertemente ácida es mucho más alta que la concentración de la solución de lixiviación original.

Tabla 3. Estructuras químicas de los disolventes LIX y KELEX.



⁹ BISWAS A.K., *ELCOBRE*, Metalurgia Extractiva, W.G. Davenport., 1993, pag. 32-36

IV.V. Electrodepósito del cobre

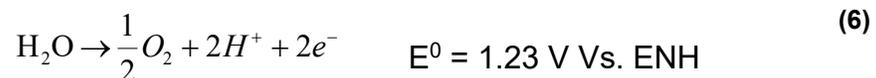
Las operaciones de lixiviación y las de lixiviación más las de extracción por disolventes producen soluciones que contienen de 30 a 60 Kg de cobre disuelto por m³. En la operación industrial, una vez que es obtenido el electrolito rico (ER), proveniente de la extracción por solventes, pasa por unos intercambiadores de calor para elevar la temperatura en el rango de 45-49 °C. Posteriormente ese ER entra directamente a las celdas limpiadoras (DCL), donde se lleva a cabo la primera cosecha y de ahí va a las celdas comerciales (DCC) donde permanece de 6 a 7 días cosechándose el cobre sobre los cátodos. El cobre recuperado en forma de cátodos por electrólisis comprende la aplicación de un potencial eléctrico entre un ánodo inerte (Ca-Pb-Sn) y un cátodo de acero inoxidable (SS 316- L), ambos sumergidos en una solución que contiene cationes de cobre (DCL o DCC).

Respecto al proceso de electrorefinación, las celdas y los circuitos eléctricos son similares. Las diferencias esenciales entre los procesos son:

- a) En la electrorefinación se usan ánodos de cobre, desde los cuales el cobre entra al electrolito durante el proceso.
- b) En el electrobeneficio se usan ánodos inertes base plomo (no se disuelven). Todo el cobre obtenido en los cátodos durante el electrobeneficio se origina en las soluciones de lixiviación.

IV.VI. Reacciones de electrólisis

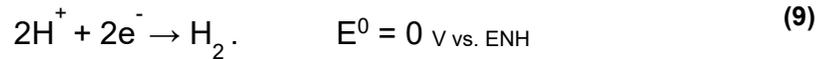
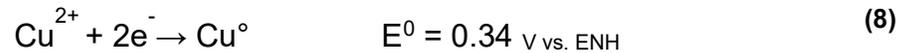
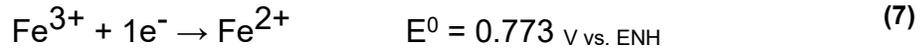
En la separación por electrólisis, la reacción en el cátodo es idéntica a la de refinación (reacción 8), pero la reacción en el ánodo es completamente diferente. Puesto que el ánodo es inerte, no existe cobre para disolver y debe ocurrir alguna otra reacción de oxidación. La reacción anódica principal corresponde a la oxidación del agua y se representa de la siguiente manera:



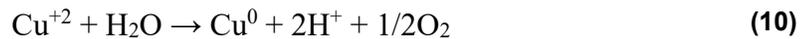
con esta reacción se forma oxígeno en fase gas.

Toda reacción anódica siempre tiene asociada una reacción catódica, en el caso de este proceso es más de una reacción de reducción, principalmente por la

naturaleza del electrolito. A continuación, se mencionan en su respectivo orden termodinámico:



La reacción total de celda, considerando solamente la reacción principal de depósito de cobre, es:



En la ecuación anterior se puede ver que los productos de la electrólisis son cobre metálico en el cátodo, oxígeno gaseoso en el ánodo y regeneración neta de ácido sulfúrico el cual se recircula a los circuitos de lixiviación o agotamiento en el caso de extracción con disolventes. Los resultados del proceso electrolítico son:

- i. Depósito del cobre en el cátodo
- ii. Evolución de oxígeno en el ánodo
- iii. El electrolito se enriquece en ácido y se empobrece en cobre.

En cada celda, los cátodos de acero inoxidable (1 m²) se posicionan entre dos ánodos de plomo aleado y permanecen alrededor de 6-7 días recibiendo cobre en sus dos caras, logrando cosechar un peso de 45 a 55 kg de cobre catódico por cara. Los cátodos cosechados posteriormente se someten a las operaciones de lavado, despegue de las láminas de cobre, encerado del borde inferior y retorno a la celda.

CELDA ELECTROLITICA : La energía eléctrica se transforma en energía química

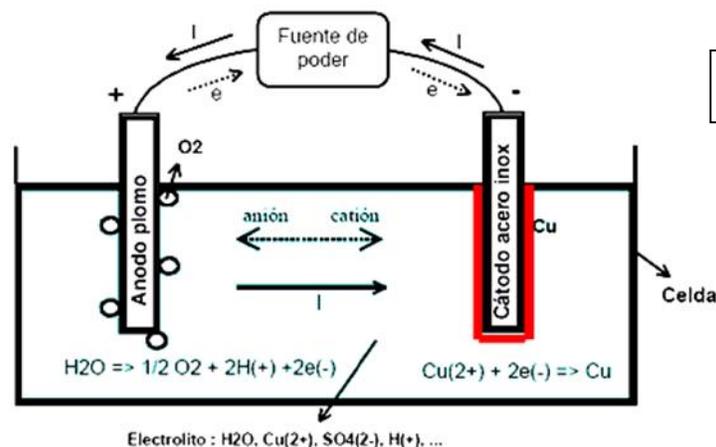


Figura3.
Esquema de una

IV.VII. Tensión de la celda y consumo de energía

El arreglo eléctrico que tienen las celdas es en serie, conectadas a dos rectificadores en paralelo que suministran 200 VCD y un amperaje típico de 30000 A (15000 A cada rectificador). El modo de operación de las celdas es Galvanostático, la modificación de la corriente está en función de la concentración de iones cobre en el electrolito.

En el proceso de electrólisis es necesario el cambio de especies iónicas a especies atómicas de manera que se requiere energía definida y una tensión de descomposición. La tensión necesaria teórica puede ser calculada a partir del potencial de reacción estándar y las actividades de los iones en la solución, es decir:

$$\xi = \xi_{\text{IRx.5}}^0 - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{a_{\text{H}^+}}{a_{\text{Cu}^{2+}}} \right) \quad (11)$$

(Suponiendo que los productos del electrodo son Cu^0 y O_2 puro)

El valor de $a_{\text{Cu}^{2+}}$ es aproximadamente 0.1 (solución molar 0.5, coeficiente de actividad 0.2) mientras que a_{H^+} es aproximadamente 1 en la solución fuertemente ácida, de lo cual:

$$\xi^0 = -0.92 \text{ V (318 °K)}$$

Aparte de este potencial de descomposición teórico, para producir oxígeno gaseoso en el ánodo se necesita una sobretensión significativa, en el orden de $\frac{1}{2}$ V. Esta sobretensión debe ser aplicada para obtener la energía de activación para que se combinen los átomos de oxígeno adsorbido (en el ánodo) en el oxígeno gaseoso (O_2). Así el potencial de descomposición real es de aproximadamente 0.5 V y el potencial total en la celda (operando a una densidad de corriente de 180 A/m²).

La tensión total de celda para la separación por electrólisis está entre 2.5 V comparado con 0.25 V de la electrorefinación. La mayor parte de este potencial extra se debe al potencial de descomposición de 1.5 V, además, la caída de tensión IR a través de las soluciones de separación por electrólisis es alta debido a su concentración de H_2SO_4 relativamente baja. La conductividad de los electrolitos de lixiviación es del orden de $0.2 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; la de los electrolitos de la extracción por disolventes es de $0.6 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$; y la de los electrolitos de refinación es de aproximadamente $0.7 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

La energía eléctrica por tonelada de cátodo de cobre es directamente proporcional a la tensión de celda, o sea,

$$(kWh/tdeCu) = \frac{V * 8.4 * 10^5 (ampere.hora / t)}{1000 * CE / 100} \quad (12)$$

Se puede ver que la energía consumida en la separación por electrólisis es de aproximadamente 10 veces la de la electrefinación, es decir, 2000-2700 KWh-H/Ton Cu, tomando en cuenta la CA para la rectificación. Este consumo de energía puede ser reducido ligeramente si disminuye la densidad de corriente, (lo cual baja la caída de tensión de IR en todo el sistema eléctrico), pero este paso tiene el efecto negativo de disminuir la producción de cátodo de cobre.

IV.VIII. Eficiencia de corriente catódica: interferencia de las reacciones con hierro

Las eficiencias de corriente en el cátodo, en las plantas de separación por electrólisis, varía de 76 a 90 %. Estos valores más bien bajos indican altos consumos de energía (por tonelada de cobre depositado) y baja producción. Teóricamente, si la eficiencia de corriente es del 100 por ciento, la energía requerida para producir un kilogramo de cobre es 843.3 A-hr.

Existen algunos factores que influyen en la eficiencia de corriente¹⁰:

- a. El número y grado de severidad de los cortos circuitos generados entre ánodos y cátodos.
- b. Composición del electrolito y su temperatura.
- c. Altas y bajas de corriente eléctrica en celdas.
- d. Limpieza de buses de cobre conductores de corriente en celdas.
- e. Reacción de oxidación en los ánodos de plomo.

Las bajas eficiencias de corriente son, por lo general, resultado de las altas concentraciones del ion férrico en el electrolito, el cual consume una parte de la corriente catódica mediante la reacción:

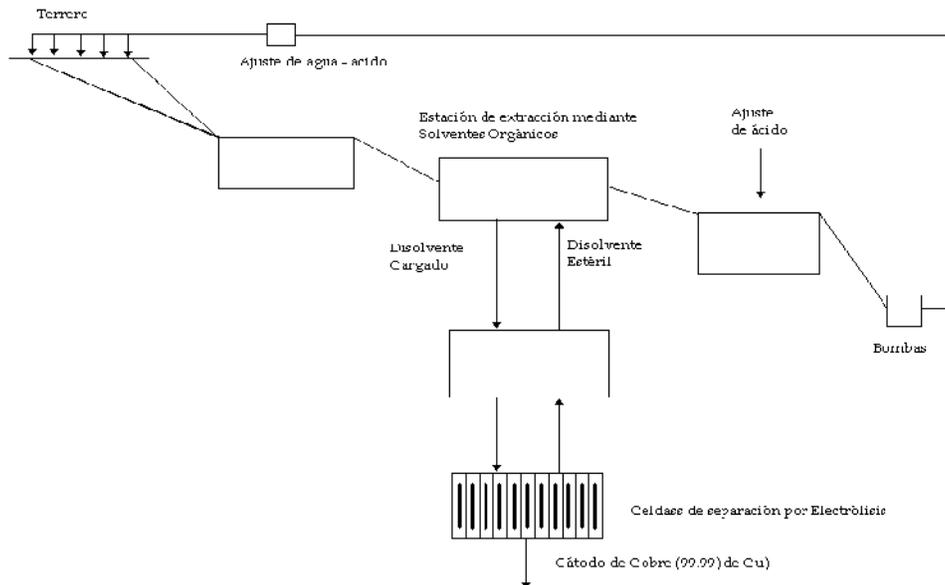


¹⁰ S.C. Das, P. Gopala Krishna 1995, *Effect of Fe(III) during copper electrowinning at higher current density*, INTERNATIONAL JOURNAL OF MINERAL PROCESSING ELSEVIER

En una operación típica de planta la concentración máxima de hierro en electrolito permisible es de 3 gr/lit. A demás los iones Fe^{2+} resultantes pueden ser reoxidados por el oxígeno disuelto (proveniente del aire o del oxígeno desprendido en el ánodo) de manera que los iones Fe^{3+} pueden ser regenerados. El resultado de ello es que las reacciones de reducción-oxidación del hierro se vuelven cíclicas y como consecuencia se consumen cantidades significativas de corriente catódica. Un procedimiento importante para disminuir el costo de energía y elevar la producción sería, por consiguiente, eliminar el hierro del electrolito.

El hierro siempre está presente en los minerales que entran a la planta de lixiviación y siempre se disuelve en cierto grado en el electrolito. Por consiguiente, debe eliminarse para evitar su aumento paulatino durante el curso cíclico del electrolito como agente de lixiviación. La eliminación, en la industria, no se realiza por no haber aún un proceso económicamente viable a grandes producciones.

Figura 4. Diagrama General del proceso de extracción del cobre.



IV.IX. Problemas frecuentes en el proceso de electrodeposición de cobre

Los electrolitos de extracción por solventes difieren de los electrolitos de la lixiviación directa en que tienen alto contenido de ácido sulfúrico alrededor de (150-180 Kg/m³), muy pocas impurezas y están contaminados con el disolvente de extracción.

En este proceso de electrodeposición de cobre frecuentemente se presentan problemas en los electrolitos al ser tratados, por ejemplo:

- 1) Propiedades del Cu depositado sobre el cátodo de acero inoxidable tales como: Grado de adherencia al sustrato (importante en el caso de láminas iniciales, ya que deben desprenderse fácilmente), deben poseer cierto espesor, calidad en apariencia representada en el brillo y estar libre de porosidades y rugosidad¹¹.
- 2) La pureza de los cátodos obtenidos por separación por electrólisis generalmente es inferior a la de los cátodos electrorefinados (+99.99% de Cu y menos de 0.004% de impurezas metálicas). No obstante, son apropiados para todos los usos que no sean eléctricos.

La mayor parte de de las impurezas del cátodo son causadas por la oclusión de material sólido proveniente de:

- a) filtración incompleta de la solución de lixiviación.
 - b) los productos de corrosión (sulfato de plomo sólido u óxido de plomo) proveniente de los ánodos de plomo.
- 3) El desprendimiento de oxígeno gaseoso en los ánodos crea condiciones turbulentas en las celdas de separación por electrólisis, lo que ocasiona que las partículas sólidas al desprenderse (PbO₂) alcancen la superficie de donde existe una alta probabilidad de que exista la oclusión.
 - 4) La fuente más importante de impurezas es el ánodo de plomo. La superficie de éste se oxida para formar una capa de óxido casi insoluble (PbO₂), pero ésta tiende a formar escamas. En este proceso de electrodeposición de cobre, el electrolito es una solución de sulfato de cobre (II) en ácido sulfúrico. En una

¹¹ IBAÑEZ A., *Mechanical and structural properties of electrodeposited copper their relation with the electrodeposition parameters*, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, 2004

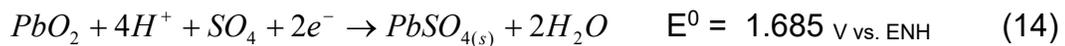
planta industrial generalmente la corriente de operación es de 200-340 Am⁻², los ánodos de plomo son cubiertos con una capa pasiva de dióxido de plomo (IV), la cual es favorecida a potenciales más altos que el potencial de equilibrio para la reacción de evolución de oxígeno. Por otra parte, es bien conocido que estos ánodos de plomo usados en el electrodepósito de Cu pueden corroerse cuando la corriente es reencendida o después de una interrupción, fenómeno que puede explicarse en términos de pérdida de pasividad del ánodo que tiene lugar en ausencia de la corriente aplicada¹².

Cuando la corriente de celda es suspendida, la fase de óxido queda en contacto directo con el ácido sulfúrico concentrado y como la película de óxido es porosa, el plomo metálico está también en contacto con el ácido y ésta también se disuelve. El sulfato de plomo sólido se forma únicamente cuando el plomo está inmerso en ácido sulfúrico concentrado. Las reacciones que tienen lugar son las siguientes:

En los poros



En la superficie del óxido



La formación del Sulfato de plomo (II) sólido causa el rompimiento de la película protectora, debido a esto la corrosión ocurre. Estudios recientes han mostrado que la adición de sulfato de cobalto (Co²⁺) al electrolito en la celda convencional decrece el sobrepotencial de oxígeno en los ánodos permanentes de Pb. También es usado para producir una dura capa de óxido (Co₂O₃) que se adhiere a la superficie de los ánodos. Dicha capa extiende la vida útil de los ánodos, minimiza su corrosión y minimiza la contaminación del cátodo por plomo.

- 5) Un problema adicional causado por los iones férricos es que tienden a causar corrosión en las orejas de los cátodos en la línea de solución según la reacción:

¹² CIFUENTES G., L. Cifuentes and G. Crisostomo 1998, *A lead-acid battery analogue to in situ anode degradation in copper electrometallurgy*, CORROSION SCIENCE, Vol. 40, No 3/3 pp. 225-234 or ELSEVIER



Esto restringe el tiempo que un cátodo puede estar en la celda. Por esta razón, los cátodos obtenidos por electrólisis son un poco más ligeros (de 40 a 100 Kg) que los cátodos de refinación (de 100 a 160 Kg). Este problema se soluciona hasta cierto grado si se varía el nivel del electrolito y se opera a una temperatura más baja, de 30 a 35 °C.

- 6) La densidad de corriente y los aditivos orgánicos tiene una influencia definitiva en la morfología del depósito, estas morfologías pueden ser ásperas con hendiduras, nodulares tipo coliflor¹³.
- 7) Decoloración de los depósitos catódicos en la parte superior del cátodo como resultado de pequeñas cantidades de fase orgánica proveniente del proceso de extracción por solventes.

IV.X. Influencia de aditivos orgánicos

En la industria de electrodeposición de cobre, en general, necesitan ser dosificados aditivos orgánicos y cloruros para producir depósitos suaves, brillantes y libres de agujeros o poros. Estos aditivos orgánicos tienen una influencia significativa en la relación corriente–potencial. Por tanto, esos aditivos tienen que ser cuidadosamente seleccionados de acuerdo a su rol en la interfaz metal-electrolito para controlar la nucleación y el crecimiento de los clusters durante el depósito (Ver tabla 4).

Estos componentes minoritarios son principalmente una mezcla de compuestos orgánicos y se les atribuyen diferentes efectos, entre los que destacan los siguientes:

- a) Propiedades nivelantes: adsorción preferencial en la superficie del metal en el que se lleva a cabo el depósito, por ejemplo, en sitios activos de alta densidad de corriente local, permitiendo la obtención de recubrimientos más homogéneos.
- b) Refinadores en el tamaño de grano: los compuestos orgánicos presentes en el electrolito, pueden controlar las etapas iniciales de crecimiento de los

¹³ A. Ibañez, E. Fatas, *Mechanical and structural propertis of electrodeposited copper their relation with the electrodeposition parameters*, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, ELSEVIER, 2004

cristales, modificando el tamaño de grano, por lo que es posible obtener superficies brillantes si los depósitos están formados por cristales pequeños.

- c) Propiedades surfactantes: los compuestos orgánicos utilizados pueden modificar la tensión superficial del electrolito, favoreciendo, por ejemplo, la adsorción de especies sobre la superficie del electrodo, por lo tanto, modificando las características de la interfaz electrodo-electrolito.

De lo anterior se desprende que los efectos de los aditivos pueden ser múltiples, dependiendo de las propiedades de los compuestos que los constituyen.

Tabla 4. Aditivos Industriales Standard usados en la electrometalurgia del cobre

Rol del Aditivo	Electrorefinación		Electrodeposición	
	Aditivo	mg/L	Aditivo	mg/L
Nivelador	Goma	1	Nil	Nil
Abrillantador			Guar	0.25-5
Refinador de Grano	Tiourea	2	Nil	Nil
Despolarizador	Cl-	50-60	Cl-	20-25

Un electrodo está polarizado cuando, bajo condiciones experimentales constantes, el potencial en la presencia de un aditivo es menos negativo. Los polarizador/inhibidor/nivelador controlan el crecimiento vertical para producir depósitos suaves y confieren una adsorción preferencial sobre los picos activos. El refinador de grano/acelerador podría predominantemente controlar el proceso de nucleación o promover la formación de nuevos núcleos. Este proceso sinérgico entre el inhibidor y el refinador de grano está dirigido a mejorar la calidad global del depósito de cobre: pureza, suavidad, productividad de la planta, tiempo de electrodeposición, por ejemplo, reducción o eliminación de los cortos circuitos causados por dendritas.

La primera etapa en el electrodeposición del metal es la formación de núcleos del metal depositante primeramente sobre un substrato extraño y posteriormente sobre el mismo metal. La estructura de la primera monocapa tiene un impacto sobre el depósito de las capas subsecuentes y por lo tanto sobre la morfología del metal depositado. La competencia entre la nucleación y el crecimiento determina la suavidad del depósito: la más alta rapidez de nucleación o la finura del tamaño del cristal.

Además, la forma del crecimiento de los cristales, determina su estructura y apariencia física. Una rapidez de crecimiento más alta del cristal normal al sustrato, lleva a una estructura más fibrosa/columnar. Un efecto abrillantador puede ser activado cuando hay crecimiento paralelo de las caras de los cristales sobre el sustrato (no perpendicular)¹⁴.

El Guar es un polímero natural que se produce a partir de la galactosa-manosa, usado como floculante y coagulante con pesos moleculares típicos en el rango de 200,000 hasta 500,000 Da. Este aditivo orgánico Guar, es el aditivo estándar industrial en el proceso de electrodeposición de cobre como un débil agente nivelador desde alrededor de hace 40 años para producir depósitos de cobre brillantes.

El Guar es una cadena lineal de azúcar D-manosa con un azúcar D-galactosa, como se muestra en la siguiente figura:

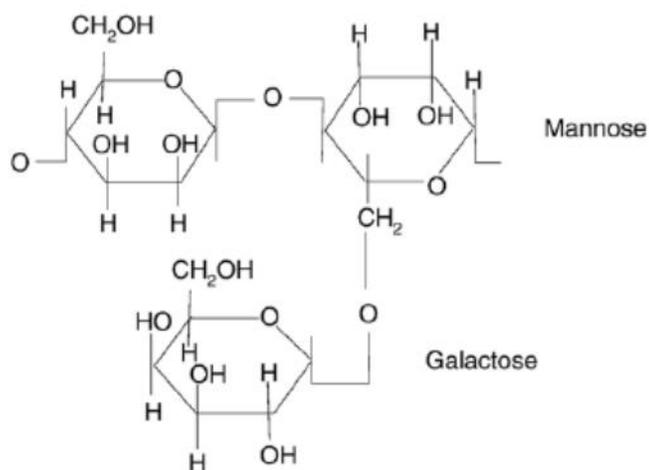


Figura 5. Estructura química del GUAR.

¹⁴ FABIAN C. P. et al, *Assessment of activated polyacrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition*, ELSEVIER, 2006

V. METODOLOGÍA

V.I. Introducción

El estudio metodológico de los efectos del aditivo orgánico y el contaminante durante el electrodeposición de cobre, a partir de electrolitos industriales y sintéticos, descansa en tres líneas principales:

- a) Caracterización del electrolito mediante técnicas electroquímicas de corriente directa¹⁵ (voltamperometría cíclica¹⁶, electrodo de disco rotatorio y voltamperometría de barrido lineal¹⁷).
- b) Microscopía electrónica de barrido y Análisis por fuerza atómica.
- c) Diseño y construcción de un reactor electroquímico de placas paralelas.

V.II. Técnicas de análisis

V.II.1. Absorción atómica

Se recibieron muestras de tres electrolitos diferentes provenientes de la operación ESDE en Cananea de diferentes etapas del proceso: electrolito rico (ER), electrolito de descarga de celdas limpiadoras (DCL) y electrolito de descarga de celdas comerciales (DCC). A cada uno se realizó un análisis de absorción atómica con un equipo marca Perkin-Elmer modelo 2100. Gracias a esta técnica fue posible identificar las especies iónicas presentes y la concentración en la que se encontraban presentes en cada uno de los electrolitos.

Esta técnica de espectroscopía de absorción atómica permite hacer un análisis cuantitativo de precisión para un metal dado o una mezcla de ellos.

V.II.2. Espectroscopía de infrarrojo (FTIR)

Con el objeto de identificar las especies orgánicas presentes en los tres electrolitos industriales se realizó una prueba de espectroscopía de infrarrojo. Los espectros

¹⁵ Estas técnicas de corriente directa permiten realizar depósitos metálicos en condiciones controladas y estudiar diferentes aspectos fundamentales de la manera en que se forman y crecen las películas metálicas al electrodeponerse.

¹⁶ Ver anexo, sección X.I

¹⁷ Ver anexo, sección X.II

fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Nicolet 510 con una resolución de 2 cm^{-1} .

La porción infrarroja del espectro electromagnético se divide en tres regiones: el infrarrojo cercano, medio y lejano, así nombrados por su relación con el espectro visible. El infrarrojo lejano abarca $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ y se encuentra adyacente a la región de **microondas**, posee una baja energía. El infrarrojo medio abarca $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ y se usa para estudiar las vibraciones fundamentales. El infrarrojo cercano de $14000\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$ puede excitar **sobretonos** o vibraciones **armónicas**. La espectroscopía de infrarrojo funciona porque los **enlaces químicos** tienen frecuencias específicas a las cuales vibran y su correspondiente **nivel de energía**. Las **frecuencias resonantes** o frecuencias vibracionales son determinadas por la forma de las superficies de energía potencial molecular, las masas de los átomos y por el **acoplamiento vibrónico** asociado. Para medir una muestra, un rayo de luz infrarroja atraviesa la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida en cada longitud de onda. Esto puede lograrse escaneando el espectro con un rayo **monocromático**, el cual cambia de longitud de onda a través del tiempo, o usando una **transformada de Fourier** para medir todas las longitudes de onda a la vez. A partir de esto, se puede trazar un espectro de **transmitancia** o **absorbancia**, el cual muestra a cuáles longitudes de onda la muestra absorbe el IR y permite una interpretación de cuales enlaces están presentes. Esta técnica funciona exclusivamente con **enlaces covalentes**, y como tal es de gran utilidad en **química orgánica**.

V.II.3. Técnicas electroquímicas de corriente directa

Las pruebas de medición electroquímica son utilizadas para caracterizar la superficie de los electrodos. Esta caracterización se realizó por determinaciones de voltamperometría cíclica. Esta técnica, al variar el potencial en función del tiempo, cambia la energía de la superficie del electrodo observándose picos que son interpretados en términos de fenómenos rédox, en este caso: reducción del Cu^{2+} a Cu^0 y oxidación del agua, $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_{2(\text{g})} + 4\text{e}^-$.

V.II.3.1. Voltamperometría cíclica

Para conocer el comportamiento electroquímico del sistema se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas empleando cinco electrolitos de cobre en ácido sulfúrico, tres provenientes de la planta y dos sintéticos: electrolito rico, descarga de celdas comerciales, descarga de celdas limpiadoras, electrolito sintético concentrado y sintético diluido (ER, DCC, DCL, ESD y ESC). Por medio de esta técnica ha sido posible caracterizar la reacción de reducción del cobre que tiene lugar sobre el electrodo de trabajo en cada uno de los electrolitos señalados.

Con la técnica de voltamperometría la medición del potencial se determina bajo condiciones reversibles, en forma termodinámica por barridos de potencial. Para obtener mediciones analíticas válidas en potenciometría, uno de los electrodos deberá ser de potencial constante y que no sufra cambios entre uno y otro experimento. El electrodo que cumple esta condición se conoce como electrodo de referencia. Debido a la estabilidad del electrodo de referencia, cualquier cambio en el potencial del sistema se deberá a la contribución del otro electrodo, llamado electrodo de trabajo en este caso acero inoxidable (SS 316 - L).

Esta técnica voltamperométrica es usada, principalmente, como herramienta para análisis cualitativo. Los parámetros principales que permiten la identificación del catolito a través del barrido de potencial son: el potencial de pico catódico (E_{pc}), el potencial de pico anódico (E_{pa}), la corriente de pico catódica (I_{pc}) y la corriente de pico anódico (I_{pa}). Puntos que serán especificados en cada gráfica.

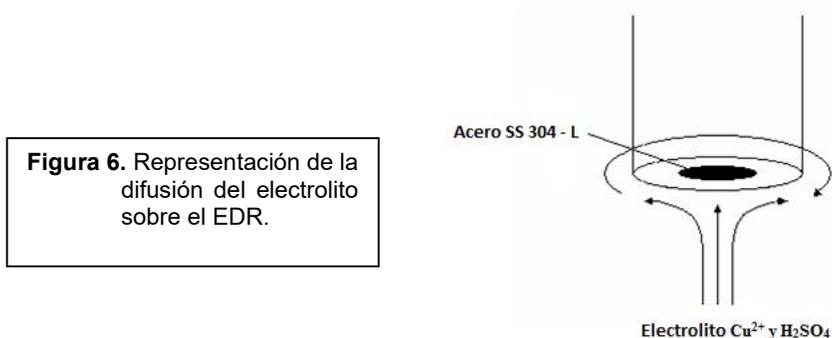
V.II.3.2. Electrodo de disco rotatorio (EDR)

Con el fin de considerar el control por transferencia de masa y evaluar los coeficientes de difusión en los diferentes electrolitos (industriales y sintéticos) fue utilizado un electrodo de disco rotatorio (EDR) para el estudio del mecanismo y la cinética de las reacciones electródicas del sistema.

El electrodo de disco rotatorio es una de las técnicas electroquímicas en que el transporte de materia al electrodo se realiza por difusión. Consiste de un disco con una cara expuesta a la solución que, al girar, pone en movimiento el electrolito

por debajo de él que fluye hacia la superficie del mismo. Con los experimentos del EDR (figura 6) es posible distinguir la corriente asociada con procesos de difusión de aquellas que corresponden a la oxidación o reducción del material del electrodo. Cuando la densidad de corriente varía con la velocidad de rotación, puede asumirse que el proceso es influenciado por la difusión.

Esta técnica por su fácil realización, permite mantener bien controladas las condiciones de flujo (modificando las velocidades de rotación del electrodo) en un amplio rango de velocidades. En consecuencia, las condiciones de transporte de materia se pueden variar rápidamente alterando las velocidades de rotación.



V.II.3.3. Voltamperometría de barrido lineal

Para estudiar las características electroquímicas de formación de la película de Cu sobre el electrodo de trabajo, con la ayuda del EDR se realizaron voltamperometrías de barrido lineal modificando las condiciones hidrodinámicas empleando los tres electrolitos de planta y los dos sintéticos.

De las técnicas de barrido de potencial que existen, ésta es la técnica más simple. Involucra un barrido de potencial sobre el electrodo de trabajo en un intervalo definido entre E_1 y E_2 a una rapidez de barrido conocida. A partir de las gráficas obtenidas por medio de esta técnica es posible conocer la corriente límite para la reacción catódica del Cu^{2+} , como respuesta de la aplicación de un sobrepotencial. También pueden ser conocidas, de manera cualitativa, la influencia de la rapidez de barrido y de la velocidad de rotación del electrodo sobre el gradiente de concentración de la especie electroactiva (Cu^{2+}) en la superficie del electrodo de trabajo (desplazamiento del sistema de un estado estable a uno inestable).

V.III. Microscopía electrónica de barrido (SEM sus siglas en inglés)

Esta técnica fue utilizada para observar y caracterizar los depósitos de cobre sobre el electrodo de trabajo (SS 316-L). Los depósitos se llevaron a cabo en el electrodo de disco rotatorio a diferentes velocidades de barrido. El microscopio electrónico empleado fue un equipo JEOL JSM-6060 LV, mediante el cual se obtuvieron imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (imágenes de composición y topográfica).

V.IV. Análisis por fuerza atómica (AFM sus siglas en inglés)

Con el propósito de verificar la influencia del quartec sobre la morfología del depósito de cobre, fue utilizado el microscopio de fuerza atómica (AFM) a fin de proveer una visión topográfica del cobre electrodepositado a una densidad de corriente definida. Las imágenes fueron capturadas usando un equipo The Whit Light Interference Microscope, model WYKO NT3300 (Instituto de investigaciones de Materiales UNAM).

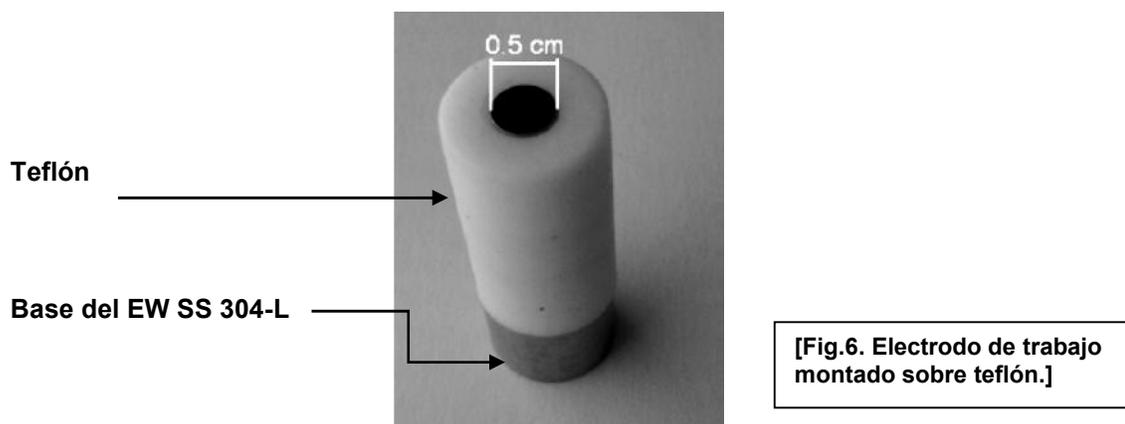
El [Microscopio](#) de fuerza atómica (AFM, de sus siglas en inglés *Atomic Force Microscope*) es un instrumento mecano-óptico capaz de rastrear una muestra y registrar continuamente su [topografía](#) mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible de sólo unos 200 μm . El microscopio de fuerza atómica es esencial en el desarrollo de la [nanotecnología](#), para la caracterización y visualización de muestras a dimensiones hasta 1 nm.

VI. DESARROLLO EXPERIMENTAL

VI.I.Preparación de electrodos

Los electrodos de trabajo fueron seleccionados de acero inoxidable 316-L y 0.5 cm de diámetro. Fueron recubiertos de Teflón¹⁸ para ser adaptados al electrodo de disco rotatorio.

Una vez que estuvieron recubiertos por teflón, la cara que quedó expuesta fue pulida con papel abrasivo de SiC hasta número 2000 y alúmina del 0.5. Finalmente, la probeta fue colocada en un baño ultrasónico durante 15 minutos para eliminar residuos de alúmina, puesto que la calidad del análisis decrece cuando su superficie no está totalmente limpia.



VI.II. Determinación de la ventana electroquímica

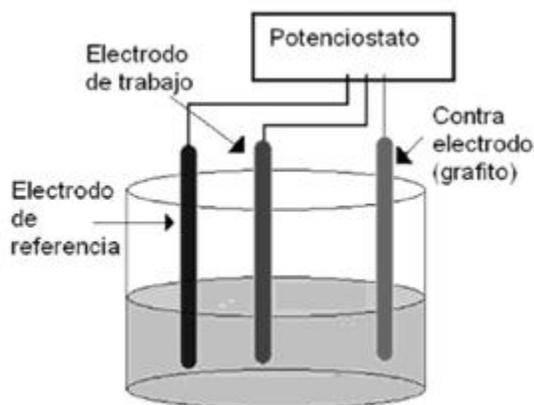
En un electrolito soporte constituido por H_2SO_4 (180 g/L en agua desionizada) se hicieron barridos de potencial para determinar la ventana electroquímica de actividad (VEQ) del electrodo de trabajo (SS 316 - L). Por medio de esta ventana electroquímica es posible saber cuál es el intervalo de potencial en que se

¹⁸ El teflón o fluoro-polímetro presenta una excepcional resistencia a altas temperaturas, reacción química, corrosión y rajaduras por estrés, gracias a estas características es posible utilizarlo en pruebas electroquímicas de este tipo.

descompone el disolvente por reducción y por oxidación respectivamente. También revela el potencial en el cual el electrodo de trabajo se comienza a oxidar.

VI.III. Estudio de electrolitos de cobre

En una celda de tres electrodos se realizaron los estudios electroquímicos de barrido de potencial cíclico y lineal. Se empleó grafito como electrodo auxiliar, un electrodo de sulfato mercurioso como referencia y un electrodo de acero inoxidable 316-L como electrodo de trabajo.



[Figura 7. Celda electroquímica de tres electrodos.]

Las curvas presentadas en los resultados corresponden al comportamiento electroquímico del electrodo de trabajo en cada prueba. Toda la celda estuvo conectada a un potencióstato y a un procesador donde se recolectaban las gráficas correspondientes a cada prueba.

En general, el estudio de los distintos electrolitos de cobre se llevo acabo en el la siguiente orden:

a) Prueba de Absorción Atómica

Se recibieron muestras de tres electrolitos diferentes provenientes de la operación ESDE en Cananea: electrolito rico ER, descarga de celdas comerciales DCC y descarga de celdas limpiadoras DCL. A cada uno se realizó un análisis de absorción atómica con un equipo marca Perkin-Elmer modelo 2100, para identificar las especies iónicas presentes y su concentración. Asimismo, se prepararon dos electrolitos sintéticos, uno concentrado (45 000 ppm de Cu^{2+} y H_2SO_4 180 g/L en agua desionizada) y

otro diluido (11 250 ppm Cu^{2+} y H_2SO_4 180 g/L en agua desionizada) con el fin de establecer y reconocer posibles diferencias entre los electrolitos industriales y éstos al ser tratados electroquímicamente.

b) Espectroscopía de Infrarojo (FTIR)

Con el objeto de identificar las especies orgánicas presentes en los tres electrolitos industriales se realizó una prueba de espectroscopía de infrarrojo. Los espectros fueron obtenidos en un espectrofotómetro marca Nicolet 510 con una resolución de 2 cm^{-1} . Se han obtenido espectros con una longitud de onda entre 2.5 y 50 μms .

c) Voltamperometría Cíclica (VC)

Para caracterizar la reacción de reducción del cobre que tiene lugar sobre el electrodo de trabajo, se llevaron a cabo voltamperometrías cíclicas empleando cinco electrolitos de cobre en ácido sulfúrico: tres de la planta y dos sintéticos (ER, DCC, DCL, ESD y ESC). Los experimentos se realizaron sobre el intervalo de potencial definido por la ventana electroquímica de actividad a diferentes rapidezces de barrido (5, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s). Estos experimentos de VC se efectuaron en una celda de tres electrodos, operando con un volumen de 60 ml en todos los experimentos, a una temperatura de 25 °C. Los voltamperogramas obtenidos en cada una de las pruebas experimentales fueron realizados en un equipo Voltalab 50 controlado por el software Voltmaster 4.0. Todos los potenciales reportados son referidos al electrodo reversible de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) y como contra electrodo una barra de grafito.

d) Voltamperometría de Barrido Lineal

Para estudiar las características electroquímicas de formación de la película de Cu sobre el electrodo de trabajo, con la ayuda del electrodo de disco rotatorio (EDR) se realizaron voltamperometrías de barrido lineal modificando las condiciones hidrodinámicas empleando los tres electrolitos de planta y los dos sintéticos.

El procedimiento experimental consiste en que a cada uno de los electrolitos se determine el valor de potencial de circuito abierto o corriente

nula (OCP, por sus siglas en inglés: Open Circuit Potential). Entonces a partir de este valor de OCP se realizan barridos de potencial con una rapidez de 5 y 25 mV/s, hacia potenciales más negativos en los que ocurre la reducción de cobre. El electrodo es limpiado al final del barrido (desprendimiento del depósito) y la secuencia se repite variando la velocidad de rotación del electrodo. Las velocidades de rotación utilizadas en todos los experimentos fueron 0, 50, 100, 250, 500, 1000 y 1500 rpm.

e) SEM (microscopía electrónica de barrido)

El electrodepósito utilizado en la prueba de microscopía electrónica de barrido fue el obtenido a partir del electrolito rico. Fueron, por tanto, nuevamente corridas voltamperometrías de barrido lineal a las mismas velocidades de rotación del electrodo (0, 50, 100, 250, 500, 1000 y 1500 rpm). El depósito obtenido de cobre se llevaba al SEM.

f) AFM

Se prepararon 3 muestras de acero inoxidable 316- L como está descrito en la sección VI.I de éste capítulo. Posteriormente se realizó un electrodepósito de cobre sobre la superficie de los mismos con un electrodo de disco rotatorio a una rapidez de barrido de 5 mV/seg y 500 rpm. Se analizaron tres electrolitos, dos sintéticos concentrados y el electrolito rico. Los electrolitos sintéticos fueron dosificados con dos concentraciones de quartec distintas, ambas superiores a las que posee el electrolito industrial real. Los resultados gráficos se compararon entre sí. Durante esta prueba básicamente se midió el efecto del agente orgánico en la morfología del electrodepósito. El Quartec (agente orgánico) fue dosificado al electrolito sintético concentrado (45 000 ppm de Cu^{2+} y H_2SO_4 180 g/L en agua desionizada) en una concentración 0.1 y 0.5 g/L respectivamente.

VI.IV. Estudio del efecto del selenio

La primera prueba electroquímica para el estudio del selenio consistió en realizar dos experimentos modificando la ventana electroquímica de valores de potencial. La primera serie de experimentos se realizó en un intervalo de potenciales de -1 V

hasta 0.5 V vs. HgSO₄. Para la segunda serie se amplió la ventana electroquímica de -1.5 y -2.0 V hasta 0.5 V vs. HgSO₄.

En la composición del electrolito soporte se empleó SeO₂ (0.1 M) disuelto en una solución de H₂SO₄ (180 g/L en agua desionizada), con lo que se obtuvo un electrolito con cationes Se (IV). El electrodo de trabajo fue de acero inoxidable 316-L. A continuación se midió su potencial de circuito abierto (OCP). Posteriormente se siguió un procedimiento similar al del electrolito con Cu²⁺:

- a) a partir del valor de OCP se hizo un barrido hacia potenciales negativos, en la primera serie de experimentos hasta -1 V vs. HgSO₄.
- b) luego se invirtió la dirección de barrido hacia potenciales positivos hasta 0.5 V vs. HgSO₄, y luego nuevamente hacia potenciales negativos hasta regresar al valor de circuito abierto.

Se utilizaron las mismas rapidezces de barrido que en las pruebas con cobre: 5, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s.

La siguiente prueba electroquímica consistió en tomar el mismo electrolito preparado para los experimentos anteriores, pero ahora modificando la rapidez de barrido de potencial y la temperatura. La temperatura fue 25 y 55 °C con las mismas rapidezces de barrido.

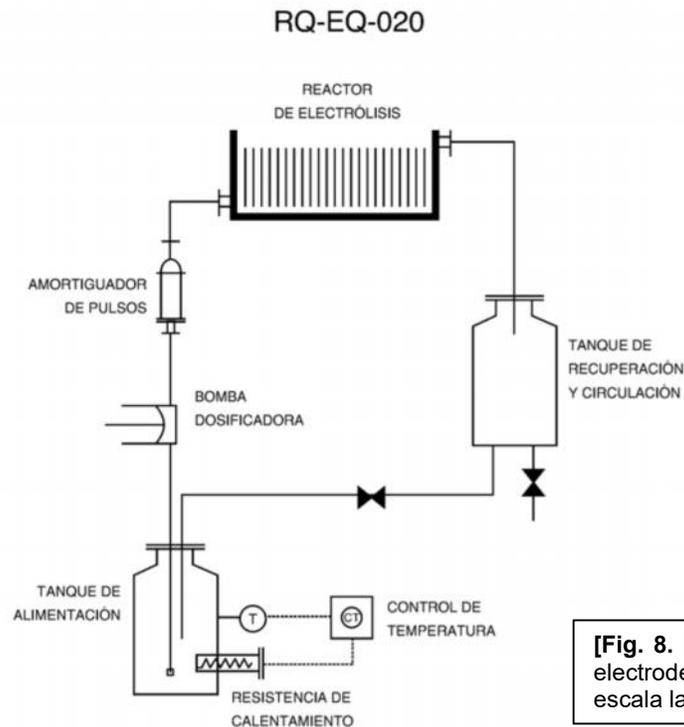
VI.V. Diseño y construcción de un reactor

Con el fin de caracterizar las variables, aditivos, reacciones electródicas, consumo de potencia, naturaleza del depósito, morfología de la superficie y la eficiencia de corriente de los depósitos de cobre, se ha diseñado un sistema a escala laboratorio donde sea posible simular las condiciones industriales de operación.

Para tal realización se adquirieron los cátodos de acero inoxidable 316-L. Los ánodos se recibieron directamente tal cual son empleados en la operación industrial. Éstos como no poseían las dimensiones adecuadas para el reactor a escala laboratorio que fue construido, se tuvieron que cortar y laminar en frío.

Se utilizó una laminadora convencional para uso en laboratorio que consta de dos rodillos ajustables manualmente para reducción de espesor. Cada rodillo tiene un diámetro de 9 cm y una longitud axial de 12 cm aprox. Este equipo

proporciona una carga de laminación máxima de 1 Ton de peso. Se trabajó a una velocidad media de 40 rpm. Antes de deformar, el electrodo se limpió de óxido y grasa con papel abrasivo (SiC) No. 600.



El reactor de placas paralelas a escala laboratorio se construyó para ser operado con 7 ánodos y 6 cátodos, los cuales fueron cortados y laminados según la escala del reactor. A fin de reproducir las condiciones de planta, los cátodos empleados fueron de acero inoxidable 316-L. Al reactor construido se le adaptó una franja de cobre como colector de corriente. Todo el equipo periférico para la operación de este reactor se mandó articular a una empresa especialista en este tipo de trabajos.

El planteamiento y configuración del sistema periférico consta de un tanque de alimentación con calentamiento y control de temperatura desde el que se bombeará electrolito a través del reactor y se recibirá en un segundo tanque en el que se hará la toma de muestras para análisis. Este sistema permitirá hacer el

análisis del comportamiento del reactor por cada paso de electrolito o en operación cerrada con recirculación continua.

VII. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

VII.I. Análisis por Absorción Atómica

Se recibieron muestras de tres electrolitos diferentes provenientes de la operación ESDE en Cananea. Se realizaron análisis de absorción atómica de cada electrolito con los resultados presentados en la tabla 5. Estos resultados son similares a los obtenidos en planta (los electrolitos entre sí, poseen diferente concentración sin variar considerablemente). A partir de los resultados se nota que al pasar el electrolito rico por el reactor, disminuye la concentración de todas las especies presentes. El cobre disminuye en 12 762.8 ppm de Cu^{2+} (12 762.8 g Cu/L) respecto del de descarga de celdas comerciales, electrolito final del circuito de proceso, lo que representa un 25 % de grado de electrodeposición.

En una primera instancia, podría pensarse que las diferencias de materia asociadas con estos cambios de concentración se deben a que se depositan impurezas de Mn, Pb, Fe y Se en los cátodos. Otra posibilidad es que esta diferencia permanezca dentro del reactor en forma de lodos, o que se asocie con especies orgánicas incorporándose a otra fase líquida que no fue analizada.

Tabla 5. Resultados cuantitativos del análisis de absorción atómica.

Muestra	Cobre (ppm)	Manganeso (ppm)	Plomo (ppm)	Hierro (ppm)	Selenio (ppm)
Electrolito Rico	44853.00	7.5833	90.00	2750.50	5.967
Descarga de Celdas Limpiadoras	43809.75	5.9167	32.50	2713.33	4.533
Descarga de Celdas Comerciales	32090.25	5.0833	31.66	2668.83	2.900

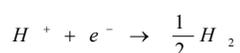
Durante la formación del electrodeposición de cobre sobre el electrodo de trabajo, y con el fin de efectuar comparaciones del comportamiento electroquímico durante los diferentes barridos de potencial, cíclico y lineal, se prepararon dos electrolitos sintéticos: uno concentrado (45 000 ppm de Cu^{2+} y H_2SO_4 180 g/L en

agua desionizada) y otro diluido (11 250 ppm Cu^{2+} y H_2SO_4 180 g/L en agua desionizada). Con estos dos electrolitos sintéticos se pretende establecer y reconocer posibles diferencias con los electrolitos industriales al ser tratados electroquímicamente, como se verá más adelante.

VII.II. Determinación de la Ventana Electroquímica

En una celda de tres electrodos (figura 7) se realizaron los estudios electroquímicos preliminares de voltamperometría cíclica (VC) a una temperatura de 25 °C. Todos los potenciales reportados son referidos al electrodo reversible de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$). El electrodo de trabajo fue acero comercial SS 316-L y como contra electrodo una barra de grafito.

Ya montada la celda, en un electrolito exclusivamente con H_2SO_4 (180 g/L en agua desionizada) se hicieron barridos de potencial para determinar la ventana electroquímica de actividad o intervalo de electroactividad. Esta ventana electroquímica permite reconocer en el electrolito soporte cuándo se comienza a descomponer en sus especies constitutivas. En la figura 9 se presenta el resultado de esta prueba y en ella se pueden observar los diferentes fenómenos que ocurren en el sistema. La formación de hidrógeno molecular ocurre en potenciales menores a -1 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, punto A de la gráfica. Puede notarse que la curva cae abruptamente como resultado de la formación de H_2 :



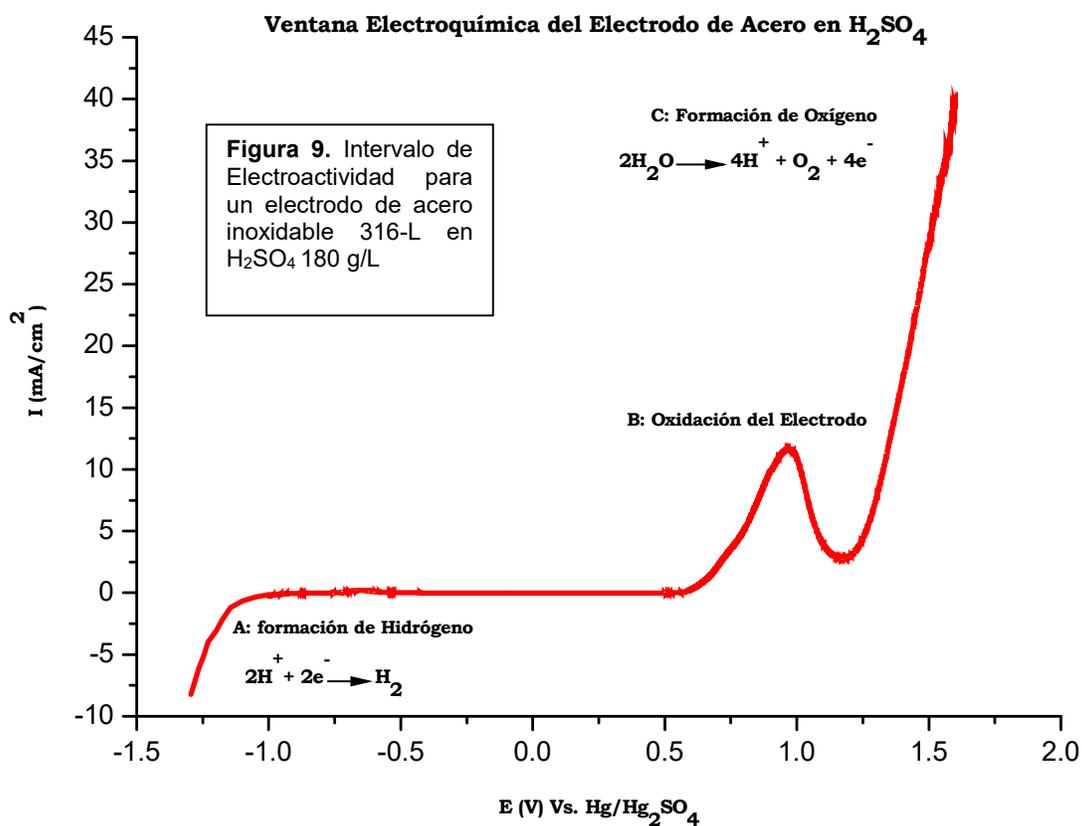
Entre -1 V y un poco más de 0.5 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ no ocurren reacciones electroquímicas (la corriente eléctrica es cero). Más adelante se observa un pico de oxidación alrededor de 1 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ que corresponde a la oxidación del acero, punto B. En un potencial mayor a 1.2 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ aumenta la corriente anódica debido a la descomposición del disolvente para formar oxígeno, punto C:



A partir de los datos obtenidos con la gráfica anterior es posible decir que el dominio de electroactividad de este electrodo, en este medio (H_2SO_4), está acotado entre -1 y 1.2 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, potenciales en que se descompone el disolvente

por reducción y por oxidación respectivamente (aunque podría restringirse a un intervalo de -1 a 0.5 V y así evitar el consumo de corriente por oxidación del electrodo).

Por lo anterior se confirma que los fenómenos electroquímicos que pueden ser estudiados para este sistema son los que ocurran entre estos dos valores de potencial eléctrico. Esta curva es entonces la referencia general para analizar el comportamiento de electrolitos en que se encontrarán presentes, además de agua y ácido, especies como cobre, hierro, selenio y manganeso.



VII.III. Voltamperometría Cíclica Sobre Electrolitos de Cobre

Una vez que se determinó el intervalo de electroactividad del electrodo de trabajo (SS 316-L) en presencia del electrolito soporte (H₂SO₄) se procedió a la caracterización de las reacciones que tienen lugar sobre el electrodo de acero.

Se llevaron a cabo pruebas de voltamperometría cíclica en los tres electrolitos recibidos de la planta: electrolito rico ER, descarga de celdas limpiadoras DCL y descarga de celdas comerciales DCC junto con los dos electrolitos sintéticos preparados en el laboratorio con concentraciones aproximadas (tabla 6).

Tabla 6. Concentración del cobre en los electrolitos.

Concentración (ppm) de Cu ²⁺ en cada electrolito.				
ER	DCL	DCC	ESC	ESD
44853	43810	32090	45000	11250

El procedimiento general consiste, primero, en la determinación experimental del potencial de circuito abierto. Con el electrodo de acero limpio, éste parámetro se estableció entre -10 y 19 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Cuando ya existe un recubrimiento de cobre en el electrodo, el valor del potencial de circuito abierto se fija en -390 mV vs. Hg/Hg₂SO₄.

Posteriormente, se llevaron a cabo los barridos de potencial de VC a partir del valor de circuito abierto, primero hacia potenciales negativos, con lo que el electrodo adquiere propiedades de cátodo. Al alcanzar -1 V vs. Hg/Hg₂SO₄, se invierte la dirección del barrido hacia potenciales positivos, hasta alcanzar 0.6 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Durante este barrido inverso se observan los fenómenos anódicos que ocurren en el sistema. Se invierte nuevamente la dirección del barrido hasta regresar al valor inicial del potencial de circuito abierto. Cada electrolito fue sometido a diferentes rapidezces de barrido: 5, 25, 50, 100, 500 y 1000 mV/s.

Las características morfológicas de los depósitos obtenidos difieren considerablemente en función de la rapidez de barrido que fue aplicada a cada prueba. En la figura 10 se presentan el electrodo de acero y dos electrodepositos de cobre partiendo del electrolito rico. Se puede ver que con una baja rapidez de barrido (figura 10 B) se logra un depósito homogéneo, suave y ligeramente brillante, mientras que con una alta rapidez de barrido (figura 10 C), la fase de cobre tiene un color más opaco, rugoso y presenta marcas producidas por burbujas del hidrógeno generado en la etapa de reducción.

A

B

C



Figura 10. Electrodo para pruebas de voltamperometría cíclica. A) Electrodo de acero. B) Depósito de Cobre obtenido mediante barrido a 5 mV/s. C) Depósito de Cobre obtenido mediante barrido a 500 mV/s.

La figura 11 presenta una voltamperometría cíclica en la cual se aprecia el comportamiento electroquímico de los electrolitos industriales al haber sido aplicada una rapidez de barrido de 5 mV/s. En ella puede observarse que cuando el potencial alcanza valores más negativos que -0.6 V vs. HgSO_4 , se desarrolla una corriente catódica debida a la reducción del catión Cu^{2+} a Cu^0 sobre el cátodo.

Puede observarse que en la región señalada entre los puntos A y B de la gráfica tiene lugar un rápido aumento de la corriente. Esto se debe a que al ser aplicado un sobrepotencial el sistema sale del equilibrio y la concentración superficial del Cu^{2+} sobre el electrodo de trabajo se hace cada vez menor. La corriente del pico catódico ($E_{pc} = -0.7\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, para el ER), punto B, representa la corriente máxima para la reacción de reducción del Cu^{2+} y donde el sistema es controlado por la difusión.

Se puede apreciar que en el punto C, $\sim -1.0\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, se invierte la dirección del barrido. Sin embargo, la corriente continúa siendo catódica incluso cuando el barrido se dirige a potenciales más positivos, porque en estos potenciales, todavía es posible la reacción de reducción del Cu^{2+} a Cu^0 sobre el cátodo.

Una vez que el potencial es lo mínimamente negativo como para que continúe la reducción del Cu^{2+} (podría decirse que es a partir del potencial de sobrecruce o potencial de equilibrio), la corriente cae a cero y se convierte de una reacción catódica en anódica, tal y como puede verse en el gráfico. Esta nueva corriente de carácter anódico es el resultado de la reoxidación del Cu^0 a Cu^{2+} que se ha ido acumulando en la superficie del cátodo durante el transcurso del barrido de potencial. Esta corriente anódica da un pico D ($E_{pa} = -0.33\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, para el

ER) y después disminuye a medida que el Cu^0 depositado se consume en la reacción anódica. No se observaron reacciones intermedias en el gráfico.

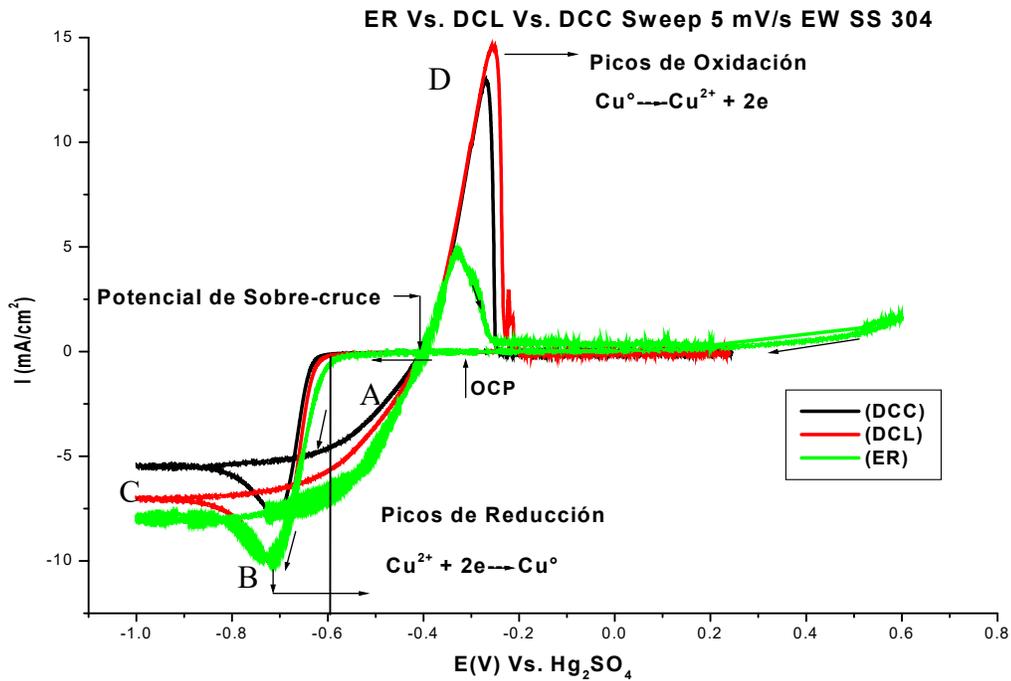


Fig 11.- Voltamperometría cíclica para diferentes electrolitos industriales de cobre, obtenida sobre un electrodo de acero inoxidable 316-L a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

La diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio (-0.4 V) y el potencial en que se observa el aumento de corriente catódica (~ -0.6 V) está asociado con la energía necesaria para generar núcleos microscópicos de cobre metálico a partir de los que se formará el depósito macroscópico. Se puede observar que esta energía es menor para el electrolito rico (puesto que posee una concentración más alta de la especie electroactiva Cu^{2+} que los otros electrolitos) y mayor para el efluente de descarga de celdas comerciales (el que tiene menos cobre).

La figura 12 muestra las curvas voltamperometricas para los 5 electrolitos estudiados a una rapidez de barrido de 5 mV/s. En ella puede verse el mismo patrón de potencial que en la gráfica anterior. A una concentración menor de la especie electroactiva se requiere de una energía mayor para que el fenómeno de la nucleación aparezca (-0.7 V vs. Hg/Hg₂SO₄ para el electrolito sintético diluido y -0.6 V vs. Hg/Hg₂SO₄ para el electrolito rico y el ESC). No obstante, puede apreciarse

en ambos voltamperogramas (figs. 11 y 12) que debido a la precipitación de los iones de cobre sobre el cátodo, la densidad de corriente¹⁹ aumenta en la medida en que la concentración del catión en el electrolito es mayor.

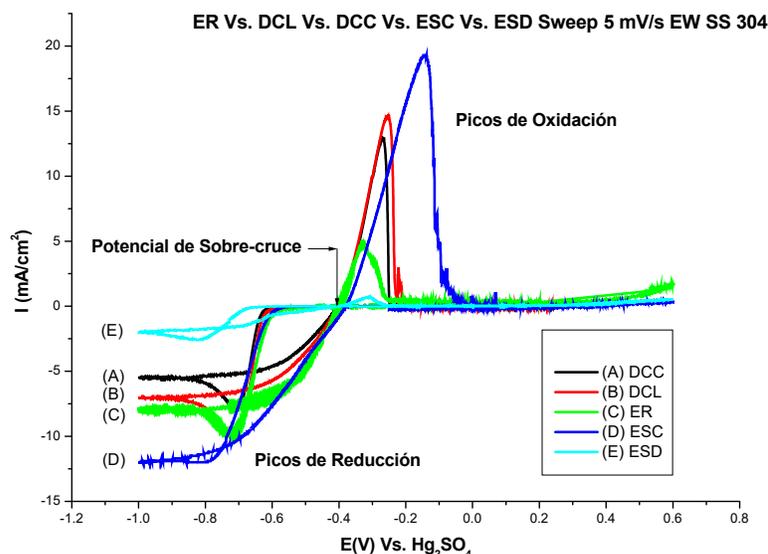


Figura 12. Voltamperometría cíclica correspondiente al electrodeposición de cobre con los cinco electrolitos: 3 industriales y 2 sintéticos. Realizada a una velocidad de barrido de 5 mV/s.

Esto se debe a que mientras transcurre la migración del catión Cu^{2+} del seno de electrolito hacia el cátodo, en las proximidades del electrodo tiende a disminuir su concentración rápidamente con un correspondiente aumento de la densidad de corriente por la transferencia electrónica que se realiza²⁰. En la figura 13 puede apreciarse el comportamiento electroquímico del electrolito rico (ER: concentración constante 44 853 ppm de Cu^{2+}) al ser sometido a diferentes rapidezces de barrido²¹. Los picos de reducción aumentan el valor de densidad de corriente en la medida en que es incrementada la rapidez del barrido de potencial. Este comportamiento puede ser explicado porque la especie electroactiva (Cu^{2+}) que reacciona a mayor

¹⁹ La densidad de corriente es la suma algebraica de las densidades de corriente anódica y catódica parciales. La corriente de reducción se toma como negativa, mientras que la corriente de oxidación es positiva. La densidad de corriente de intercambio es un parámetro cinético que explica la medida del grado de actividad de transferencia electrónica en el potencial de equilibrio. Es una medida de las propiedades electrocatalíticas del electrodo para una reacción dada.

²⁰ GOMES L. F., *Manual Básico de Corrosión para Ingenieros*, Publicaciones Universidad de Murcia, 2006, p.44

²¹ Las curvas voltamperometricas obtenidas para los demás electrolitos (ESC, ESD, DCC, DCL) son similares al del electrolito rico, cuyo desarrollo es explicado en este punto.

rapidez de barrido es consumida totalmente en la superficie del electrodo y la densidad de corriente aumenta como resultado de la transferencia electrónica y cantidad de materia que está reaccionando.

Igualmente, se aprecia en el voltamperograma de la fig. 13 que el electrolito a concentración constante y sometido a diferentes rapidezces de barrido, es necesario suministrar una mayor energía para que comience el proceso de nucleación del electrodeposición, en la medida, en que la rapidez de barrido es incrementada (punto A). Se puede decir, entonces, que la densidad de corriente de pico catódico es proporcional a la concentración de la especie electroactiva (Cu^{2+}) y al coeficiente de difusión.

Rapidez de Barrido (mV/s)	Densidad de Corriente de pico catódico: mA/cm ²	E vs. Hg/Hg ₂ SO ₄ donde comienza la reducción: Cu ²⁺
5	-10.5	-0.6
25	-19.5	-0.61
50	-27	-0.66

Tabla 7. Valores de Potencial vs. Hg/Hg₂SO₄, Rapidez de Barrido y densidad de corriente de pico de reducción del

Otra característica observable en este voltamperograma es la variación de la amplitud del pico como consecuencia del aumento de la rapidez de barrido. El aumento en la amplitud del pico catódico es mayor en la medida que es incrementada la rapidez de barrido de potencial. Esta respuesta es resultado de que el gradiente de concentración ($\Delta c/\Delta x$) crece rápidamente al aumentar la rapidez de barrido. Al alcanzar el Δc máximo, la corriente decrece, por lo que se observa un pico llamado “de difusión” puesto que en valores de potencial más negativos, la reacción estará controlada por la transferencia de masa. El efecto más notable es la separación del pico, al cual se le ha llamado amplitud de pico.

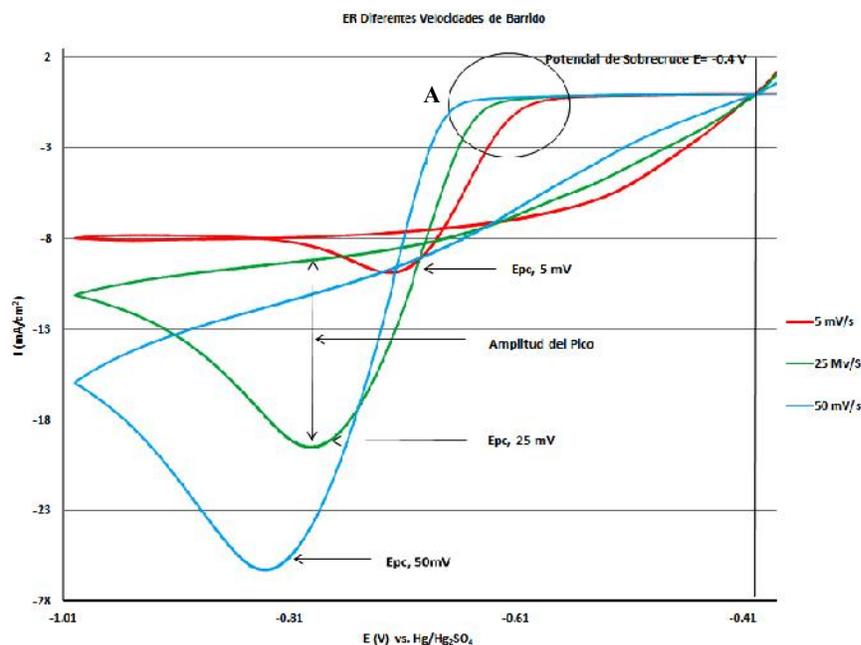
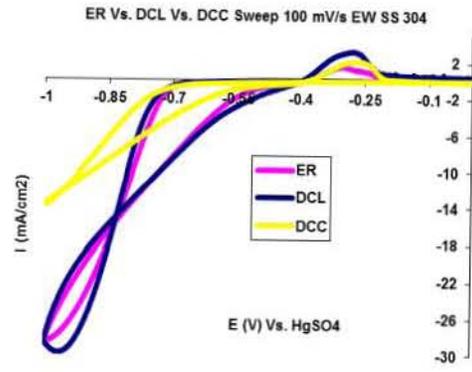
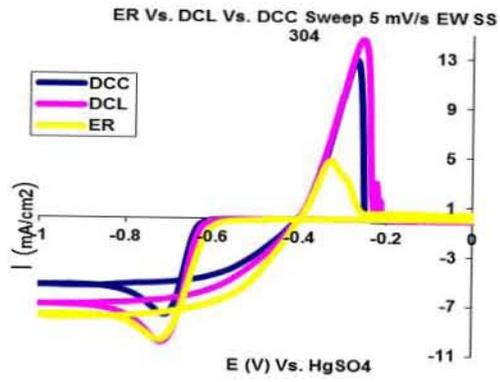


Figura 13. Voltamperometría cíclica correspondiente al electro depósito de cobre a una misma concentración en la que puede apreciarse el efecto del incremento de la velocidad de barrido.

La figura 14 muestra un conjunto de curvas voltamperometricas completas para los tres electrolitos industriales estudiados a diferentes rapidezces de barrido. Pueden ser vistos los picos de reoxidación del cobre y que durante el barrido de reversa, los electrodos depositados a partir del electrolito rico son los que alcanzan un potencial de oxidación más pronto que los otros electrolitos (este comportamiento es natural puesto que la cantidad de cobre depositado desde el ER sobre el electrodo es mayor).

En este voltamperograma comparativo del ER, en la parte correspondiente a la reacción de reducción del Cu^{2+} puede ser confirmado que el patrón: rapidez de barrido - concentración del catión Cu^{2+} - pico de reducción - energía de nucleación, descrito para los voltamperogramas anteriores se conserva. Es decir, en la medida que aumenta la rapidez de barrido, se ve incrementada la densidad de corriente. A mayor concentración de la especie electroactiva Cu^{2+} , mayor densidad de corriente de pico. A mayor concentración del catión Cu^{2+} , se requiere menor energía para la formación de núcleos microscópicos. A mayor velocidad de barrido y concentración constante del catión Cu^{2+} , mayor separación (amplitud) de pico catódico.



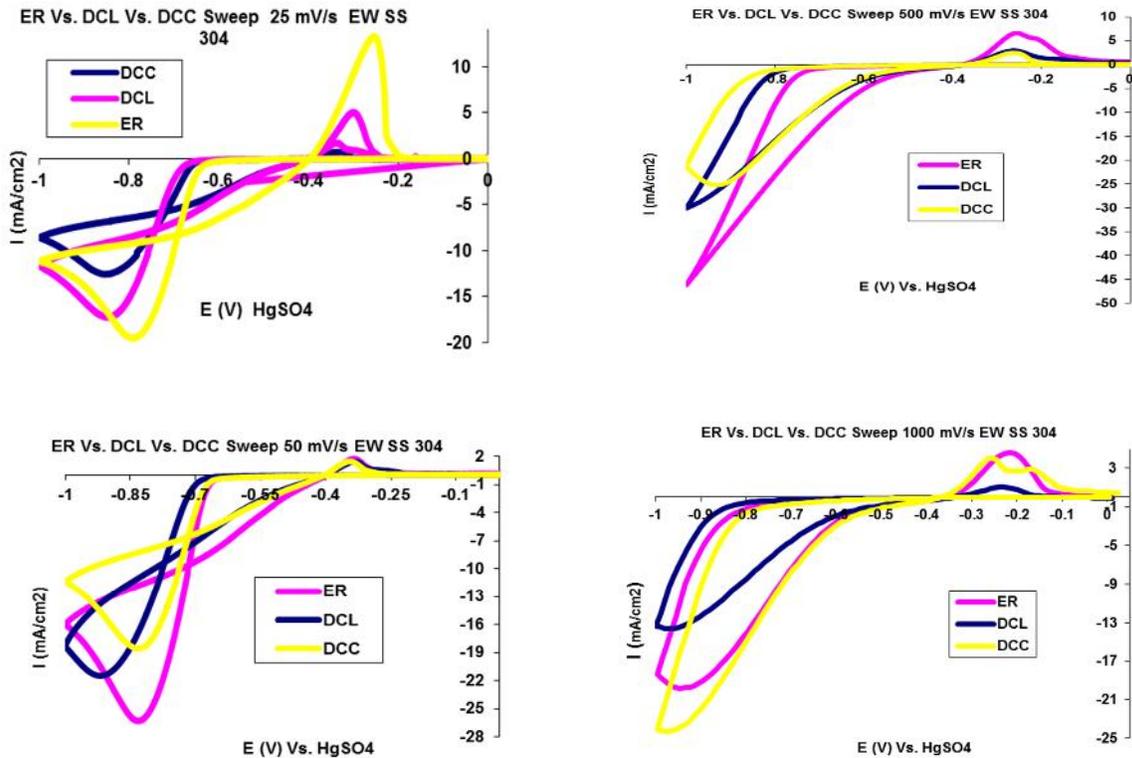


Figura 14. Grupo de voltamperometrías cíclicas comparativo, correspondientes a los tres electrolitos industriales sometidos a diferentes rapidezces de barrido 5, 25, 50, 100, 500 y 1000 mV/s.

No obstante, se aprecia una diferencia en el experimento a un barrido de 1000 mV/s respecto a los demás. El electrolito al ser tratado a altas rapidezces de barrido pierde la sincronía respecto a las pruebas experimentales anteriores, entre los electrolitos sometidos a esta rapidez de barrido ya no es posible distinguir cuál necesita la energía mayor para comenzar el proceso de nucleación. El electrolito rico ER (de más alta concentración) no es, ahora, el que posee una densidad de corriente de pico catódico más alta sino el DCC, el cual, por ser efluente, la densidad de corriente de pico suele ser la menor de todas. Dice la literatura que los experimentos al ser realizados a rapidezces de barrido arriba de 1000 mV/s, llevan a muchas dificultades experimentales, por ejemplo: los efectos de carga de la doble capa de carga y la caída de potencial pueden ambos ser muy grandes, por tanto, a altas rapidezces de barrido se restringe su aplicación.

También es notable un efecto en el sistema respecto a los electrolitos sintéticos (figura 15). Las curvas voltamperométricas de estos dos electrolitos (electrolito sintético concentrado ESC, electrolito sintético diluido ESD) han quedado retrasadas de la escala que presentan los electrolitos industriales (sólo se muestran dos experimentos: 50 y 1000 mV/s). Esto se debe, probablemente, a la ausencia de impurezas que contaminen el electrolito sintético.

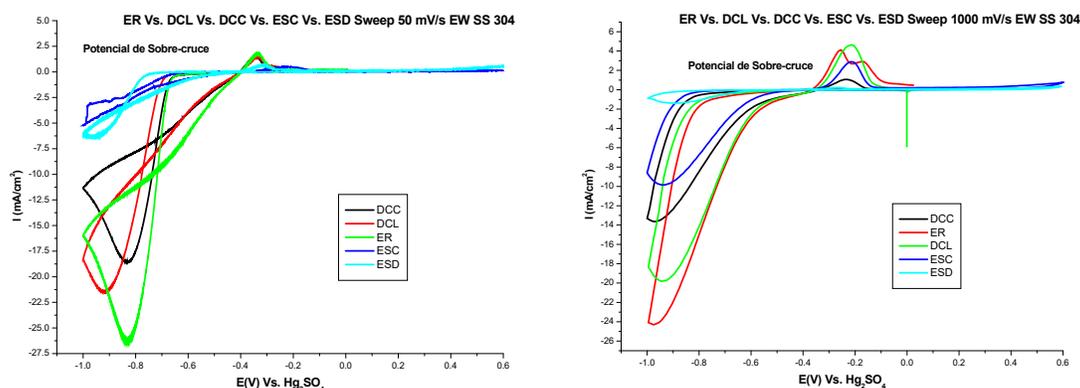


Figura 15. Grupo de voltamperométrías cíclicas comparativo, correspondientes a los cinco electrolitos estudiados sometidos a diferentes rapidezces de barrido 50 y 1000 mV/s.

No obstante, si hay presencia de estas impurezas y se encuentran dentro del intervalo de potenciales donde se realiza la reducción del cobre y la oxidación del agua, consumirán energía en cantidades considerables al reaccionar (reacciones parásitas) como es el caso de los electrolitos industriales (ver tabla 5): Fe, Mn, Pb y Se. Además, algunas de estas especies dentro del sistema de electrodeposición se vuelven cíclicas y consumen altas cantidades energía al ser reducidas y posteriormente reoxidadas como es el caso del Fe^{3+} a Fe^{2+} .

En las siguientes tablas se presentan los valores correspondientes a los picos de reducción y oxidación para cada electrolito a tres velocidades de barrido.

Tabla 8. 1er Ciclo a 5 mV/s

	EpA V	IpA (mA)	EpC (V)	IpC (mA)	IpA/IpC
DCC	-0.27	13.35	-0.7	-7.6	-1.756
DCL	-0.25	14.3	-0.731	-9.79	-1.46
ER	-0.32	4.35	-0.735	-9.80	-0.443
ESD	0.307	0.692	-0.83	-2.56	-0.270
ESC	-0.138	19.2	-0.811	-12.0	-1.6

Tabla 9. 1er Ciclo a 50 mV/s

	EpA (V)	IpA (mA)	EpC (V)	IpC (mA)	IpA/IpC
DCC	-0.342	1.446	-0.837	-18.553	-0.077
DCL	-0.333	1.275	-0.926	-21.453	-0.059
ER	-0.331	1.753	-0.837	-26.196	-0.066
ESD	-0.312	0.602	-0.977	-6.31	-0.095
ESC	-0.213	0.482	-0.989	-5.06	-0.095

Tabla 10. 1er Ciclo a 1000 mV/s

-	EpA (V)	IpA (mA)	EpC (V)	IpC (mA)	IpA/IpC
DCC	-0.255	4.11	-0.975	-24.30	-0.169
DCL	-0.215	1.065	-0.97	-13.64	-0.078
ER	-0.215	4.637	-0.945	-19.81	-0.234
ESD	-0.26	0.223	-0.895	-1.30	-0.171
ESC	-0.21	2.89	-0.94	-9.86	-0.293

VII.IV. Voltamperometría de Barrido Lineal sobre electrolitos de Cobre

Para estudiar la cinética del sistema se han llevado a cabo voltamperometrías lineales que han permitido determinar cómo varía la corriente límite frente a los barridos de potencial, la concentración de la especie electroactiva Cu^{2+} y las rpm del electrodo de disco rotatorio. Para ello, se efectuaron diferentes pruebas de electrodeposición con un electrodo de disco rotatorio EDR a diferentes grados de agitación, empleando los cinco electrolitos ya descritos (tres industriales y dos sintéticos). Las pruebas para cada electrolito fueron a una rapidez de barrido de 5 y 25 mV/s. El procedimiento experimental ya ha sido detallado en el apartado V.III. d.

En cada caso, se ha podido determinar la corriente límite²² difusional asociada a la reacción de reducción del cobre, a partir de la cual, se han calculado coeficientes de difusión (resultados presentados en la tabla 10).

La figura 15 muestra una voltamperometría lineal que corresponde al electrolito rico. En ella se observa un barrido catódico a una rapidez de 5 mV/s (hacia potenciales negativos) y diferentes velocidades de rotación del electrodo. Puede apreciarse que el control por transferencia de carga domina el sistema entre los valores del potencial de circuito abierto OCP hasta -600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, valor termodinámico donde comienza la reducción del cobre: punto A. En ese intervalo

²² Es la corriente eléctrica máxima permitida para la etapa no electroquímica más lenta del proceso de un electrodo dado. Esta corriente límite, I_L , es independiente del potencial del electrodo y en un gráfico aparece como una meseta.

de potenciales no hay corriente de tipo faradaica²³. Es de notar que se pueden obtener mayores densidades de corriente a medida que incrementa la velocidad de rotación del electrodo.

Puede apreciarse en la gráfica que la meseta que responde a la corriente límite no se dibuja por arriba de 500 rpm (por arriba de estas rpm no se alcanza un valor estacionario de I_L). Entre los valores de potenciales -725 y -600 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, el dominio de transporte de materia es mixto, por transferencia de carga y difusión: punto B. Esto se puede atribuir a la alta velocidad de transferencia de masa proporcionada por el EDR hacia la superficie del electrodo y el correspondiente aumento de la densidad de corriente.

Para explicar este comportamiento es necesario considerar la forma de los perfiles de concentración del Cu²⁺ como una función del potencial. Antes de ser suministrado un sobrepotencial al sistema, éste permanece en condiciones de estado estacionario, es decir, los gradientes de concentración del catión Cu²⁺ cerca del electrodo son lineales y el transporte de materia es gobernado por la convección natural. Al ser aplicado un potencial más negativo la concentración del Cu²⁺ en la superficie del electrodo también disminuye progresivamente por electrodeposición. Los gradientes de concentración son, por lo tanto, incrementados y, de aquí, la corriente también aumenta. En los experimentos a 0, 50, 100 y 250 rpm, la corriente alcanza un valor máximo (I_L) representado en una meseta (corriente límite: punto C) donde el dominio de transporte es gobernado por difusión.

²³ Una C.F. es aquella que puede dar lugar a corrientes a través de una interfaz electrodo/electrolito. Implica una transferencia de electrones vía una reacción de oxidación en un electrodo y una de reducción en el otro. Proceso llamado faradaico porque está gobernado por la ley de Faraday que establece que una reacción química en un electrodo es proporcional a la intensidad de corriente; las corrientes resultantes se denominan corrientes faradaicas. Un electrón viaja a través del circuito externo hacia la superficie del electrodo, cuando éste alcanza la interfaz de la disolución puede suceder: a) Que permanezca en la superficie del electrodo y aumente la carga de la doble capa o, b) abandonar la superficie del electrodo y transferirse a una especie en el electrolito, convirtiéndose en parte de una corriente faradaica.

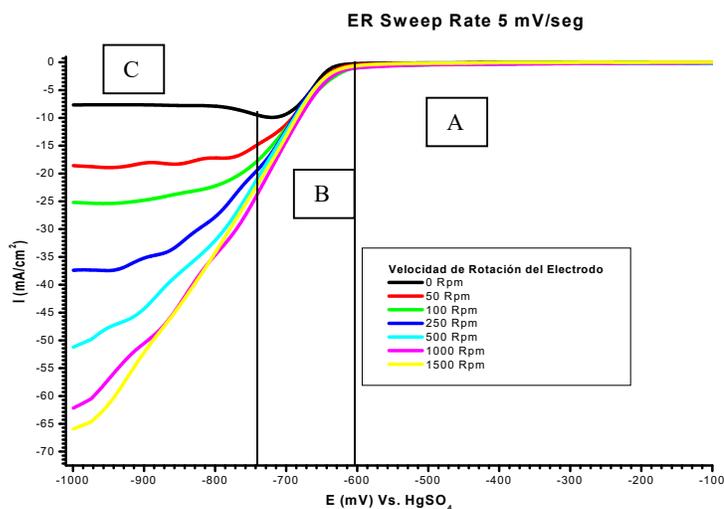


Figura 15 .Voltamperograma de electrodo de disco rotatorio para el ER a 5 mV/s y diferentes velocidades de rotación, donde pueden ser apreciadas las diferentes zonas de dominio de transporte: A: transferencia electrónica; B: transporte mixto; C: transporte por difusión.

La figura 16 traza una curva voltamperométrica para el ER a una rapidez de barrido 25 mV/s. En ella se distinguen algunas diferencias respecto de la prueba realizada a un barrido de 5 mV/s: Al incrementar la velocidad de barrido en el sistema, cada una de las curvas dibujadas disminuye el consumo de energía para comenzar a llevarse a cabo la reacción catódica (decrece de -725 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ del barrido a 5 mV/s hasta -460 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ del barrido a 25 mV/s). Desde ahí, el control por transferencia de carga domina el sistema (punto A) hasta el valor de OCP. Ello implica que las curvas, a diferencia de las realizadas a un barrido más lento, se vean modificadas hacia valores de densidades de corriente más altos. El barrido de potencial muestra que la densidad de corriente alcanza un valor estable a partir de 880 mV vs. Hg/Hg₂SO₄, valor de corriente límite.

Puede apreciarse en la gráfica que la meseta que responde a la corriente límite no se dibuja por arriba de 500 rpm, igualmente que en el barrido más lento a 5 mV/s. Entre los valores de potenciales (-880 y -460 mV vs. Hg/Hg₂SO₄), el dominio de transporte de materia es mixto y con extensión entre potenciales considerablemente mayores que la presentada a un barrido más lento (punto B).

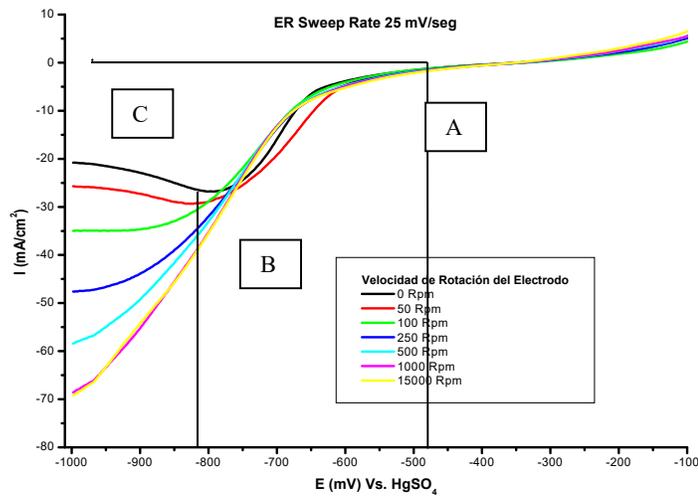


Figura 16 .Voltamograma de electrodo de disco rotatorio para el ER a 25 mV/s y diferentes velocidades de rotación, donde pueden ser apreciadas las diferentes zonas de dominio de transporte: A: transferencia electrónica; B: transporte mixto; C: transporte por difusión.

Fue posible observar que el grado de agitación tiene una influencia importante en la calidad de los depósitos obtenidos. Cuando no se aplica ningún tipo de agitación, el depósito adquiere una morfología granular, poco firme, y puede ser desprendido con mucha facilidad. A velocidades mayores a 500 rpm se consiguen depósitos más uniformes, mejor adheridos al electrodo y más homogéneos fig. 18.

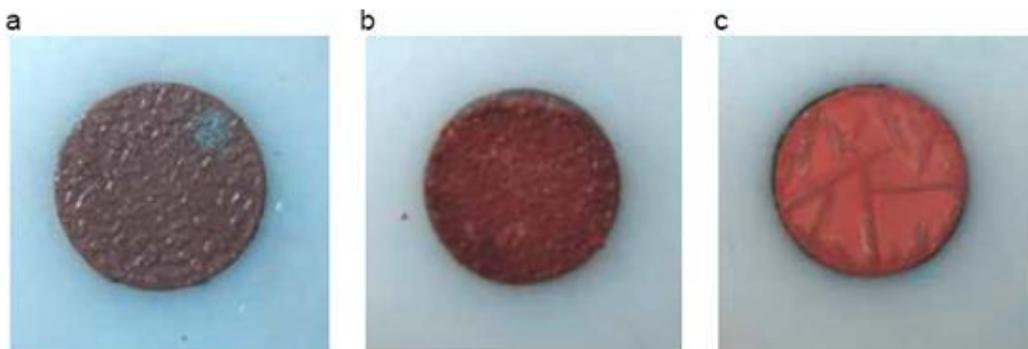


Figura 18. Aspecto general de depósitos de cobre obtenidos a partir del electrolito rico industrial con diferentes velocidades de barrido. a) 0 Revoluciones Por Minuto. b) 500 RPM. c) 1500 RPM

Los voltamperogramas de la figura 17 son el resultado de las pruebas realizadas a dos rapidezces de barrido: 5 y 25 mV/s para todos los electrolitos de estudio y 7 velocidades de rotación.

Estos experimentos permiten hacer una serie de observaciones sobre la naturaleza del sistema estudiado. Por una parte, en todos los electrolitos tratados a una rapidez de barrido de 5 mV/s se encuentra que la corriente límite difusional se establece en valores de potencial menores a -725 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Se ha establecido ya que la reacción de formación de hidrógeno es activada en un potencial menor a -1000 mV vs. Hg/Hg₂SO₄ en el electrodo de acero 316-L. Con este resultado es ahora posible afirmar que la máxima eficiencia de corriente y el máximo rendimiento químico, en el proceso de electrodeposición de cobre, debe obtenerse cuando los cátodos en planta industrial operen entre -1000 mV y -725 mV vs. Hg₂SO₄.

Por otra parte, en todos los electrolitos tratados a una rapidez de barrido de 25mV/s se encuentra que la corriente límite difusional se establece en valores de potencial menores a -880 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Por las condiciones de formación del hidrógeno ($E_{[H_2]} \leq -1000$ mV vs. Hg/Hg₂SO₄) la máxima eficiencia de corriente y rendimiento químico para este barrido se encuentra -1000 mV y -880 mV vs. Hg/Hg₂SO₄. Por comparación de ambos experimentos, es obvio, que es más conveniente trabajar a rapidezces de barrido bajas puesto que la energía necesaria para la formación de núcleos microscópicos de Cobre es menor.

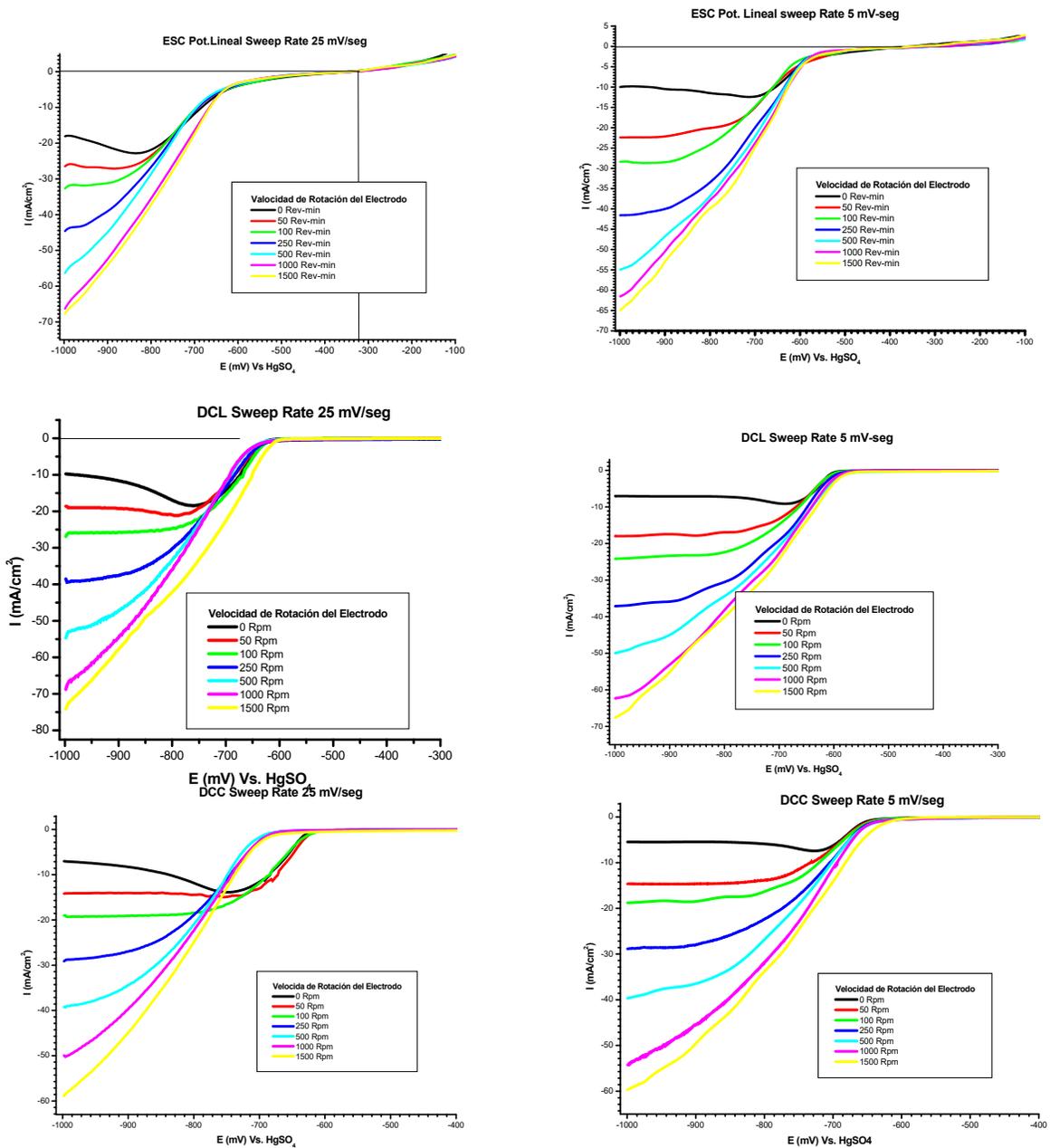


Figura 17. Conjunto de voltamperometrias de electrodo de disco rotatorio para 4 electrolitos ER, DCC, DCL, ESC a 5 y 25 mV/s y diferentes velocidades de rotación: 0, 50, 100, 250, 500, 1000 y 1500 rpm.

Estos experimentos permitieron calcular coeficientes de difusión del cobre en cada electrolito a partir de la ecuación de Levich y la pendiente de la gráfica I_L vs. rpm^2 (ver: Apéndice, sección X.II). Los resultados se presentan en la tabla 10. Los valores obtenidos son una aproximación bastante cercana de los valores reales (los

coeficientes de difusión para muchos iones metálicos en disolución acuosa a 25 °C caen normalmente dentro del rango $3-7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ ²⁴. Para efectuar un cálculo muy preciso, faltaría corregirlos con la viscosidad de cada electrolito²⁵, sin embargo, los datos reportados en estos resultados son confiables y diferirían poco en relación con los obtenidos en estos experimentos. No obstante, la tendencia de los resultados se conserva.

Entre los aspectos que se pueden destacar, está el hecho que, comparando los dos electrolitos que tienen concentraciones altas y similares de cobre (electrolito rico y sintético concentrado) se puede concluir que el electrolito rico tiene una menor rapidez de difusión. Esto estaría de acuerdo con la observación de la presencia de compuestos de coordinación detectados por infrarrojo. La existencia de especies orgánicas en el electrolito industrial tiene por consecuencia una difusión más lenta del cobre en este medio.

Tabla 11. Coeficientes de difusión calculados de los cinco electrolitos estudiados a 5 mV/s con rapidez de barrido 50 y 1000 mV/s.

Electrolito	Concentración de cobre (g/L)	Coefficiente de difusión (m^2/s)
Electrolito Rico	44.853	5.56273×10^{-10}
Descarga de celdas limpiadoras	43.81	6.15627×10^{-10}
Descarga de celdas comerciales	32.09	8.33655×10^{-10}
Electrolito Sintético Concentrado	45	4.8761×10^{-10}
Electrolito Sintético Diluido	11.25	1.50263×10^{-9}

VII.V. Voltamperometría Cíclica sobre el electrolito de Selenio

Sobre el electrodo de acero se investigó el comportamiento electroquímico de una sal de selenio. Se empleó SeO_2 (0.1 M) disuelto en una solución de H_2SO_4 (180 g/L en agua desionizada), con lo que se obtuvo un electrolito con cationes Se (IV).

²⁴ WALSH F., *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*, Edit. Club Universitario, 2000, p. 356

²⁵ Para los cálculos de los coeficientes de difusión se tomó un valor constante de viscosidad cinemática de $1\text{cS} = 10^{-6} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ (Es un valor convencional para electrolitos acuosos a 298 K y disminuye con la temperatura).

El potencial de circuito abierto en este medio es -0.34 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Se siguió un procedimiento similar al del electrolito con Cu²⁺. A partir del valor de circuito abierto se hizo un barrido hacia potenciales negativos, en una primera serie de experimentos, hasta -1 V vs. HgSO₄. Luego se invirtió la dirección de barrido hacia potenciales positivos, hasta 0.5 V vs. Hg/Hg₂SO₄ y luego nuevamente hacia potenciales negativos hasta regresar al valor de circuito abierto.

En la figura 19 se presenta el resultado de esta voltamperometría. En el primer barrido se observa una corriente catódica a partir de -0.65 V que aumenta drásticamente a partir de -0.85 V. Este valor es cercano al de descomposición del electrolito por formación de hidrógeno (-1 V, figura 9). El fenómeno que se observa aquí es la reducción de Se (IV) a alguna especie de Se (II). En los siguientes barridos no se observan fenómenos electroquímicos considerables.

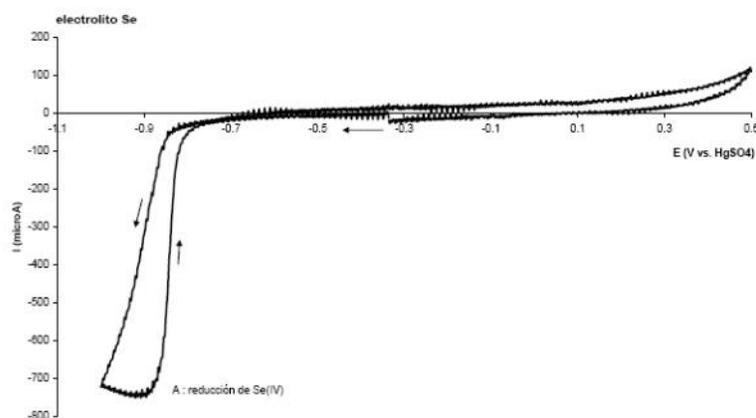


Figura 19. Voltamperograma de una solución de SeO₂ en H₂SO₄ sobre un electrodo de acero inoxidable 316 - L

Posteriormente se realizó una segunda serie de experimentos en que la ventana electroquímica fue cambiada para abarcar potenciales más negativos, entre -1.5 y -2.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Los resultados son presentados en la figura 20. El experimento fue realizado a una rapidez de barrido de 50 mV/s. Partiendo del OCP, el barrido de potencial se recorre hacia valores más negativos y aumenta la corriente catódica igual que en el caso anterior (pico B: -0.85 mV vs. Hg/Hg₂SO₄). Al ir más lejos en potenciales negativos comienza la descomposición del electrolito (pico A: formación de gas hidrógeno a partir del ácido). En este mismo intervalo continúa la reducción de selenio, ahora alcanzando un menor estado de oxidación

que el derivado en el caso anterior, Se^0 , y se deposita en el electrodo con una nueva fase de color marrón, la cual fue inspeccionada con microscopía electrónica de barrido (figura 27).

En el barrido inverso se observa a potenciales más altos un pico de oxidación (C) el cual no aparecía en el voltamperograma con una ventana electroquímica acotada a $-1.0 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$. De lo anterior se puede concluir que al aplicar un potencial entre -0.85 y $-1 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ ocurre una reducción parcial del selenio, formando un óxido de menor estado de oxidación (SeO), pero al aplicar potenciales más negativos ($-1.5 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$) se forman simultáneamente hidrógeno y selenio metálico (Se^0). Por ello, en este caso se observa un pico de oxidación (C) en el barrido inverso, que no se observa en el primer experimento: sólo el depósito de Se metálico se oxida al aumentar el potencial.

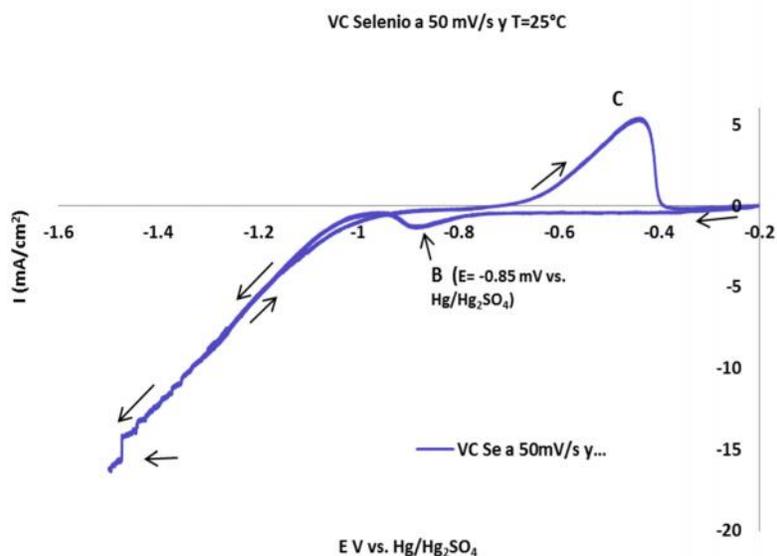


Figura 20
inoxidable

V vs. Hg/Hg₂SO₄

índice
/ -2.0

Se entiende que el Selenio es capaz de electrodepositarse a los mismos potenciales en los que se forma el hidrógeno. Se realizaron otros experimentos con el propósito de conocer el comportamiento electroquímico de catión Se^{4+} a una temperatura más elevada. Para esta prueba electroquímica se han elegido dos temperaturas $25 \text{ }^\circ\text{C}$ y $55 \text{ }^\circ\text{C}$. De todas las rapidezces de barrido sólo se han seleccionado dos: 50 y 500 mV/s .

Las figuras 21 y 22 exponen dos voltamperogramas comparativos sobre el mismo electrolito utilizado en las pruebas pasadas: SeO_2 (0.1 M) disuelto en una solución de H_2SO_4 (180 g/L en agua desionizada). Puede ser notado en la curva que se dibuja con el incremento de temperatura del electrolito ($T=55^\circ\text{C}$ y un barrido de 50 mV/s) figura 21, no aparece ningún pico catódico correspondiente a alguna reducción parcial del selenio. Sólo se evidencia la formación de hidrógeno junto con el electrodeposición de selenio a potenciales más negativos que $-1.0\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ y su correspondiente redisolución electrolítica. La voltamperometría con la que es comparada ya ha sido estudiada en la figura 20, $T= 25^\circ\text{C}$.

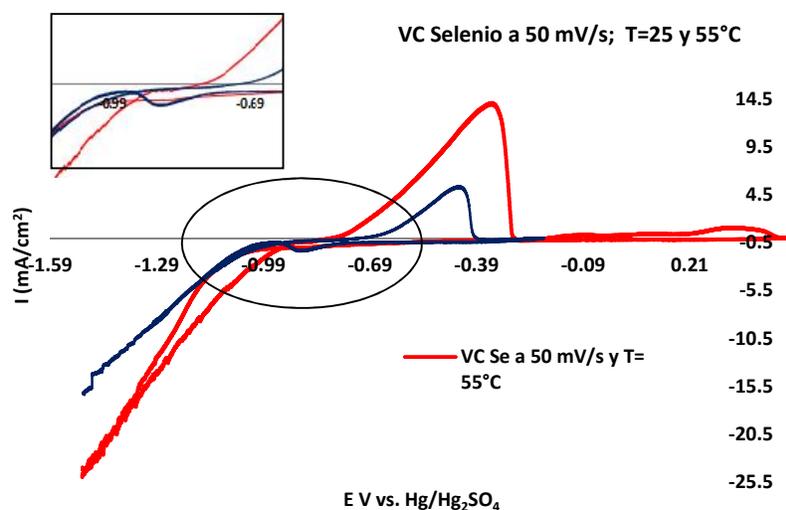


Figura 21. Voltamperograma de una solución de SeO_2 en H_2SO_4 sobre un electrodo de acero inoxidable 316–L con incremento de temperatura del electrolito de 25 hasta 55°C y un barrido

La figura 22 presenta los resultados voltamperométricos del electrolito de selenio a una $T=55$ y 25°C y un barrido de 500 mV/s. En la curva que se dibuja con el incremento de temperatura del electrolito a este barrido, sobresale un pico de reducción parcial del selenio a un potencial de $-0.85\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, mientras que el pico de reducción parcial del selenio a $T= 25^\circ\text{C}$ se ha desplazado hasta un potencial de $-0.9\text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$. Los experimentos realizados con el electrolito que fue calentado no presentaron pico de reducción parcial del selenio por debajo de un barrido de potencial de 500 mV/s. Es posible que las reacciones ocurran a muy alta rapidez.

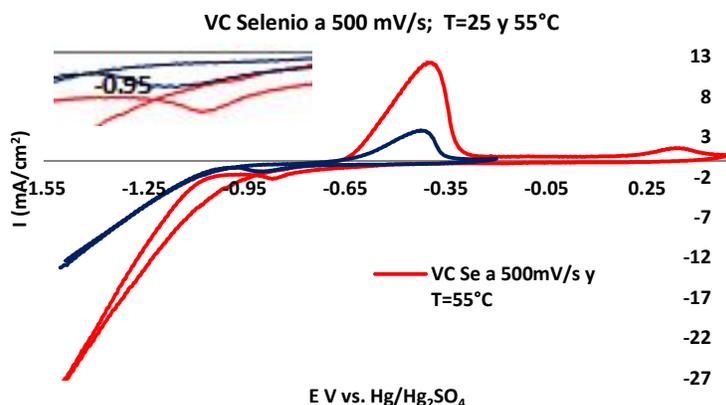


Figura 22. Voltamperograma de una solución de SeO_2 en H_2SO_4 sobre un electrodo de acero inoxidable 316-L con incremento de temperatura del electrolito de 25 hasta 55°C y un barrido

El comportamiento voltamperométrico de los compuestos de selenio, presenta actividad electroquímica sólo en dos estados de oxidación, Se^{4+} y Se^{2+} . En medio ácido suele dar gráficos complicados debido a las especies iónicas que se generan (Apéndice X.IV.). Según los resultados presentados, a -0.85 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ y temperatura ambiente el selenio se reduce parcialmente a alguna especie iónica como: H_2SO_3 , HSO_3^- o SeO_3^{2-} . Estos compuestos resultan a partir de las reacciones de SeO_2 con H_2O y H^+ de donde se obtiene el Se^0 al hacer más negativos de -1.0 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ los valores de potencial. Sin embargo, al elevar la temperatura del electrolito y a rapidezces de barrido más bajas de 500 mV/s no se observa una reducción parcial del Se^{4+} , lo cual no quiere decir que no se realice la reducción.²⁶

VII.VI. Microscopía Electrónica de Barrido SEM

VII.VI.a. Microscopía electrónica para el Cobre

Con la intención de conocer la forma y distribución del cobre depositado sobre el electrodo de acero se hizo un estudio por microscopía electrónica de barrido. De esta manera se pueden conocer por aproximación las características del depósito a

²⁶ BOUROISJOAN M., et al., *On a Thermodynamic description of Se (IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and cathodes in acidic aqueous solution*, ELSEVIER, 26 January 2000.

nivel industrial. El aspecto real obtenido desde el electrodepósito a 0, 500 y 1500 rpm se presenta en la figura 18.

La figura 23 exhibe la micrografía de un depósito formado a partir del electrolito rico ER a 0 rpm (estado estacionario) y dos aumentos: 80 y 1000X. En ella se percibe que la formación de cristales ha sido muy irregular, ha habido una nucleación no homogénea. Los cristales difieren en cuanto a orientación y tamaño. Hay separación entre unos y otros que provoca poca firmeza en el depósito. Inclusive, individualmente, en algunos de ellos se notan defectos que parecen fracturas transversales. Este modo de estar del depósito lo hace, a nivel macroscópico, un material vulnerable (de mala calidad): suave, poco resistente al impacto, que fácilmente puede ser desmoronado (sin cohesión). Su aspecto es granular. Puede ser verificado en los depósitos explicados de la figura 18.

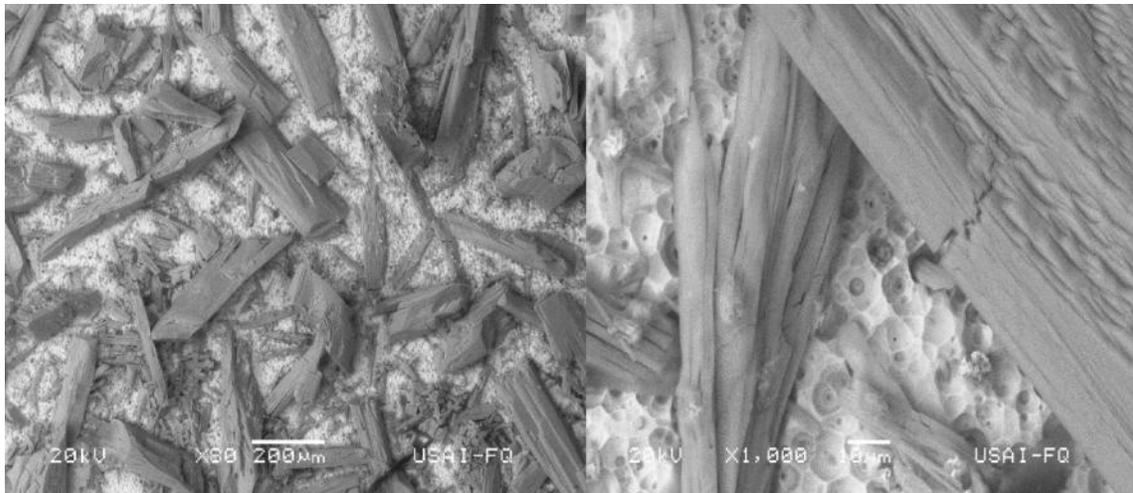


Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido para ER a 0 rpm y un barrido de 25 mV/s.

La figura 24 presenta la micrografía de un depósito surgido a partir del electrolito rico ER a 500 rpm y dos aumentos 80 y 1000X. Puede ser notado que la cantidad de cristales por unidad de área ha aumentado considerablemente y sus propiedades mecánicas también, no obstante, también la cantidad de impurezas: los puntos blancos, identificados por el mapeo de análisis elemental, son clusters de azufre. El cobre depositado posee una mayor homogeneidad en cuanto a forma y tamaño.

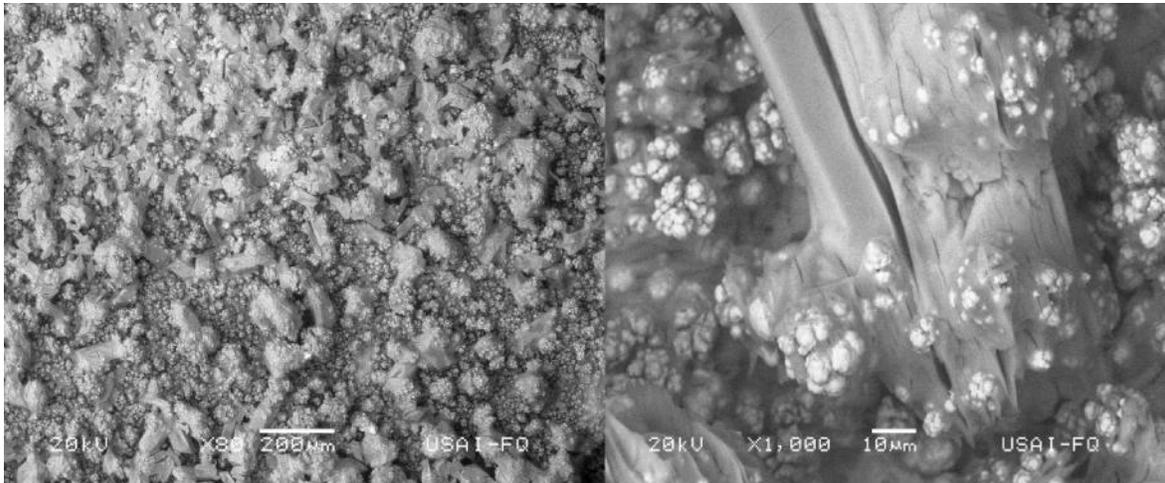


Figura 24. Imagen de microscopía electrónica de barrido para ER a 500 rpm y un barrido de 25 mV/s.

La figura 25 muestra la micrografía de un depósito obtenido a partir del electrolito rico ER a 1500 rpm y dos aumentos: 80 y 250X. Los cristales difieren en tamaño, sin embargo, su forma y orientación es muy semejante. Se encuentran los cristales unidos unos con otros, lo cual confiere al material, a nivel macroscópico, una dureza elevada, alta resistencia al impacto y un aspecto más homogéneo y sin gránulos. Resultó difícil de ser desprendido del cátodo, se tuvo que hacer uso de papel abrasivo.

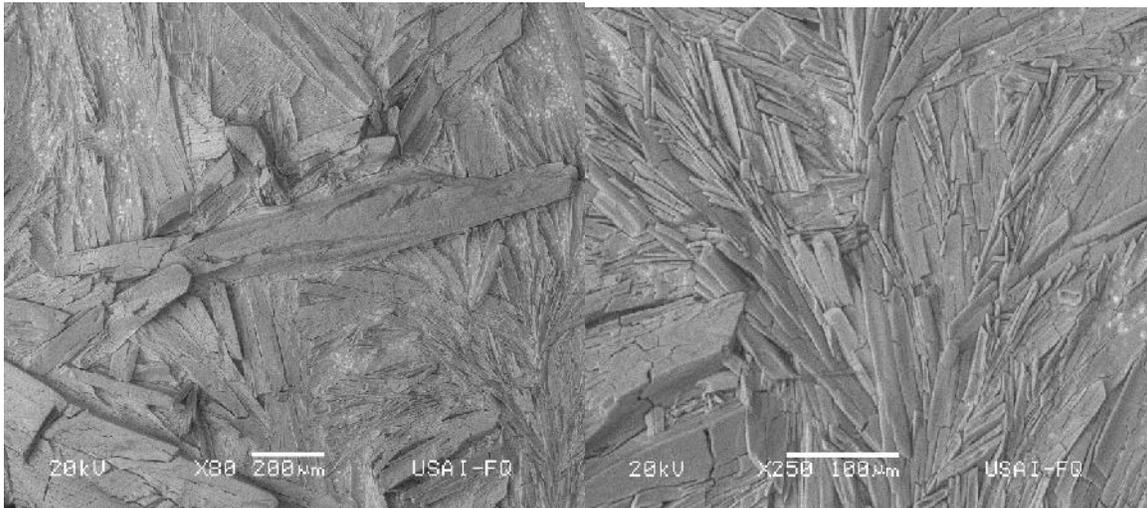


Figura 25. Imagen de microscopía electrónica de barrido para ER a 1500 rpm y un barrido de 25 mV/s.

La figura 26 presenta un mapeo de análisis elemental mediante rayos X característicos y se observa la dispersión de elementos presentes en el depósito de

cobre. La imagen del relieve (superior izquierda) es la correspondiente a la figura 23 (ER, 0 rpm y un barrido de 25 mV/s). A partir de ésta es posible identificar que el depósito de cobre acumula contaminación con azufre según el mapeo correspondiente a ese elemento. El mapeo no presenta codepósito de selenio, puesto que fue trabajada la voltamperometría lineal a un valor negativo máximo de potencial de -1.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄. A éste valor de potencial no es posible la reducción del selenio a estado sólido.

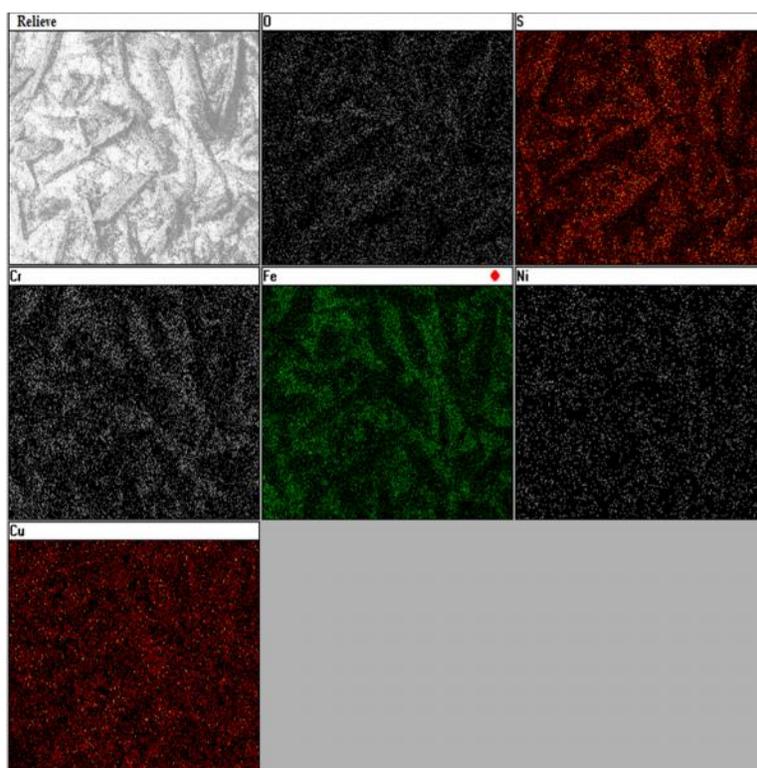


Figura 26. Mapeo de análisis elemental de un depósito de cobre donde se diferencian los elementos: Oxígeno, Azufre, Cromo, Niquel, Cobre y Hierro.

A partir de las diferencias microestructurales observadas en las pruebas a 0, 500 y 1500 rpm, puede deducirse que éstas son debidas al incremento en la densidad de corriente alcanzada durante cada electrodepósito. A mayor velocidad de rotación del electrodo, mayor rapidez de transferencia de masa y, por tanto, la cantidad de núcleos microscópicos es mayor, de donde se expande el cristal. Es decir, con el aumento de la velocidad de rotación, se incrementó la densidad de

corriente límite. Así, a 1500 rpm, los efectos morfológicos obtenidos en el depósito se caracterizan por ser menos suaves, más uniformes y más compactos.²⁷

VII.VI.b. Microscopía electrónica para el Selenio

Del experimento a $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un barrido de 50 mV/s , donde fue abierta la ventana electroquímica de potencial hacia valores más negativos de -1.0 V , se obtuvieron por SEM imágenes donde se observa el Selenio depositado sobre el electrodo de acero (Figura 27). Se realizó una inspección, primero, a 350 aumentos y luego a 1500. En ella se observa un depósito homogéneo de selenio con una serie de manchas oscuras cuya descripción fue referida por el mapeo de análisis elemental.

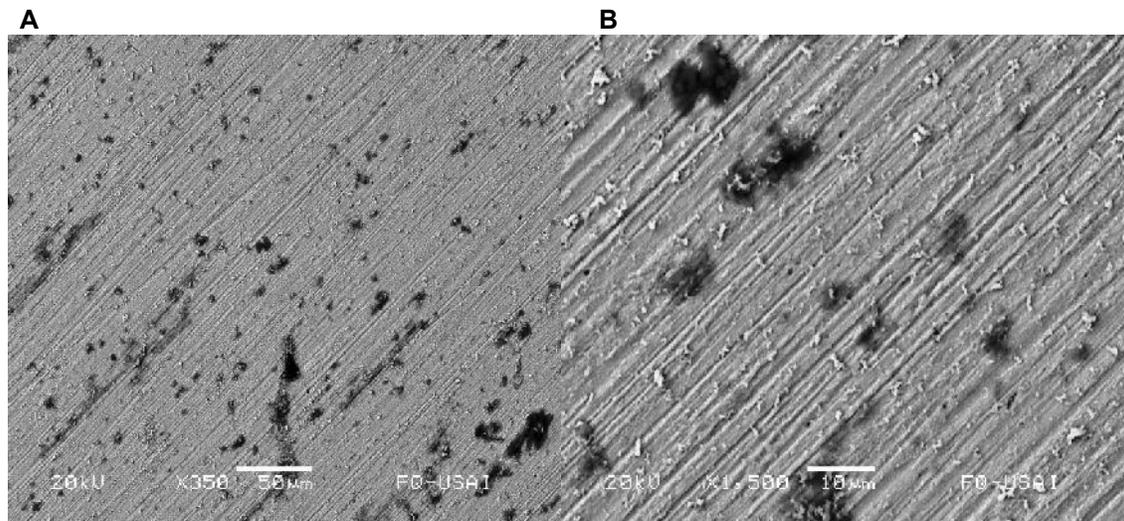


Figura 27. Microscopía electrónica de barrido de un depósito de selenio sobre acero.

El análisis por rayos X característicos (figura 28) en la zona donde se halló el selenio, permitió detectar la presencia de este último elemento, además de azufre.

²⁷ IBAÑEZ A., *Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters*, ELSEVIER, JUNIO 2004.

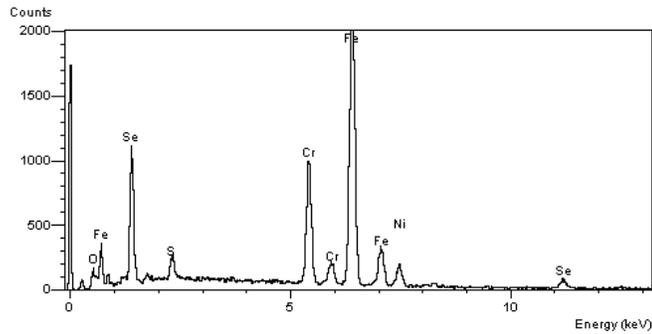


Figura 28. Espectro de rayos X característicos de la fase de selenio estudiada en la figura 28 B.

Se hizo un mapeo de análisis elemental mediante rayos X característicos, que permitieron determinar que el depósito de selenio forma pequeñas escamas sobre la superficie. Las zonas oscuras son debidas a una contaminación con azufre según el mapeo correspondiente a ese elemento (figura 29).

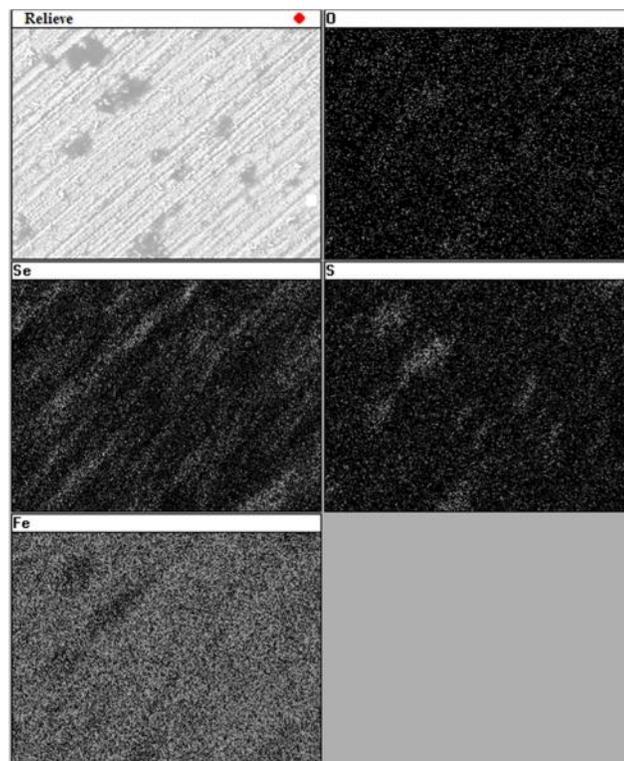


Figura 29. Mapeo de análisis elemental de un depósito de selenio, donde se diferencian los elementos: Oxígeno, Selenio, Azufre y Hierro.

VI.VII. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)

Se analizaron tres electrodepósitos de cobre con el microscopio de fuerza atómica. Las muestras utilizadas provenían, una del electrolito rico (ER 44853.00 ppm de Cobre) que ya posee una concentración de quartec empleada en la planta y las otras dos del electrolito sintético concentrado (ESC 45000.00 ppm de Cobre) a las que se les añadió quartec en diferentes concentraciones. Las muestras fueron depositadas a una velocidad de rotación de 500 rpm. Por medio de este dispositivo fue posible obtener una visión topográfica de los depósitos sobre el electrodo de acero.

La figura 30 muestra seis imágenes correspondientes a los tres depósitos nombrados y concentraciones diferentes del aditivo orgánico quartec. Puede apreciarse que la morfología entre ellos difiere en cuanto al tamaño y forma. Las dos imágenes del primer renglón corresponden al depósito obtenido desde el electrolito rico. Las dos imágenes del segundo renglón es un depósito obtenido a 0.1 g/L de quartec. Las dos imágenes del tercer renglón es otro depósito correspondientes a 0.5 g/L de quartec. Las imágenes de la fila derecha sólo son ampliificaciones de las de la fila izquierda.

A partir de las diferencias morfológicas observadas entre los depósitos de cobre mostrados en la figura 30, se puede decir lo siguiente:

- 1)** El depósito que posee la menor concentración de quartec, es decir, el electrolito rico, presenta una morfología más rugosa, más gruesa y menos brillante que las otras dos.
- 2)** En el depósito que posee la concentración intermedia de quartec ha disminuido considerablemente el tamaño de la microestructura, desde 2.44 hasta 0.99 micrómetros y se aprecia un relieve más homogéneo.
- 3)** El depósito con mayor concentración de quartec ha adquirido una morfología muy bien distribuida, es mucho más brillante que los otros dos y no se aprecian picos que indiquen una rugosidad exacerbada en el depósito como es el caso de los otros dos. El perfil de corte transversal proporcionado por el software del AFM revela que no existen relieves desproporcionados y es una película compacta, homogénea y lisa. Esta imagen, además, se

diferencia de las otras porque su morfología no es en forma de tallos alargados, sino que se presenta como granos muy pequeños, vistos solamente en nanómetros.

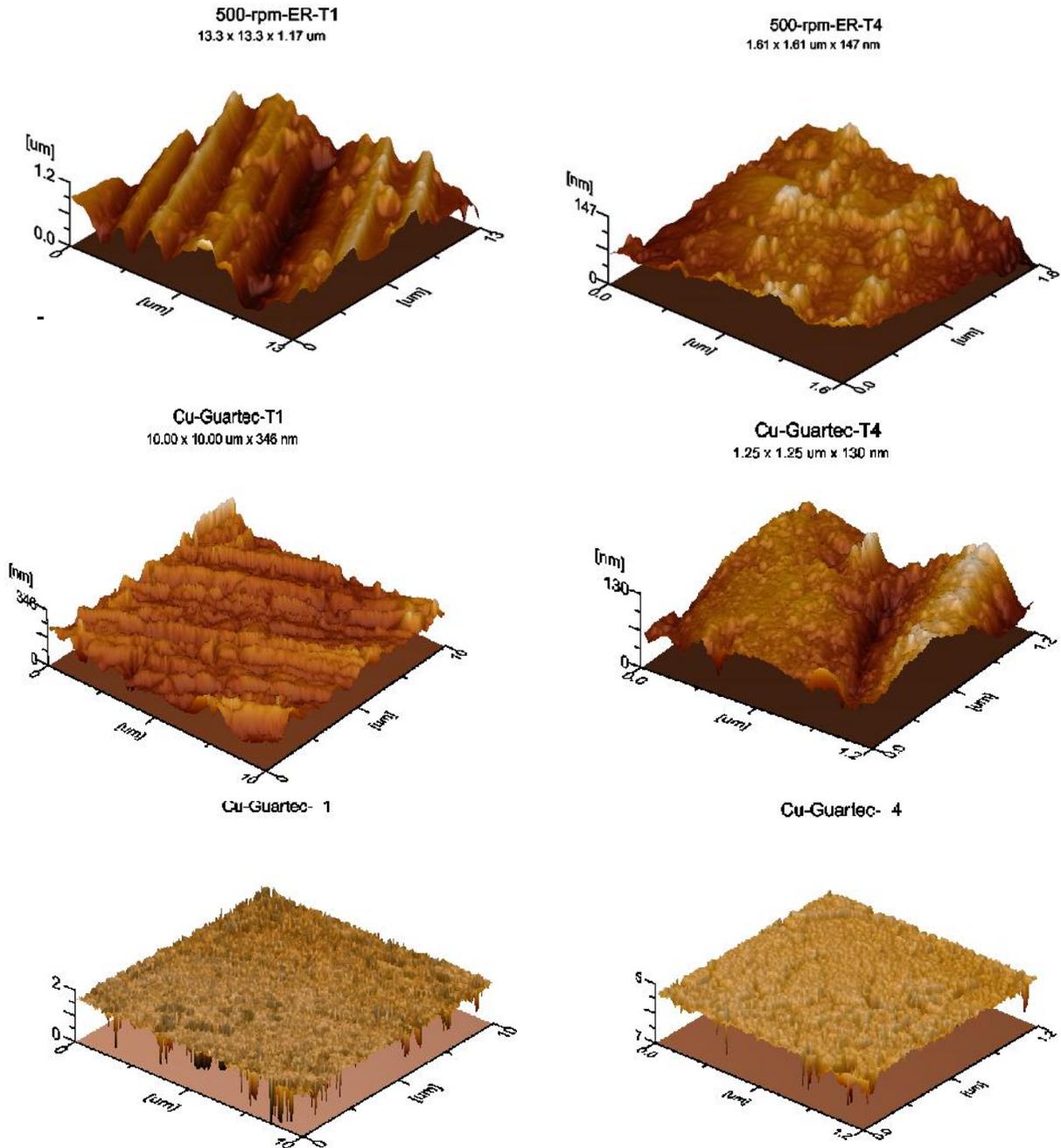


Figura 30. Imágenes en 3/D de la rugosidad de electrodepositos de cobre analizados por el AFM a tres concentraciones diferentes de guartec (en orden descendente): ER, 0.1 y 0.5 g/L.

En las imágenes de la figura 31 se alcanzan a apreciar partículas pequeñísimas, casi tan pequeñas como un nanómetro. Por el color blanco y el parecido entre ellas, podría decirse que es contaminación por azufre. La figura A corresponde a un depósito de cobre a partir del electrolito rico (ER) a 500 rpm. La figura B corresponde al depósito del electrolito sintético concentrado (ESC) a 500 rpm.

Puede ser notado, por una parte, que en el depósito del ER la densidad de partículas es menos y de menor tamaño.

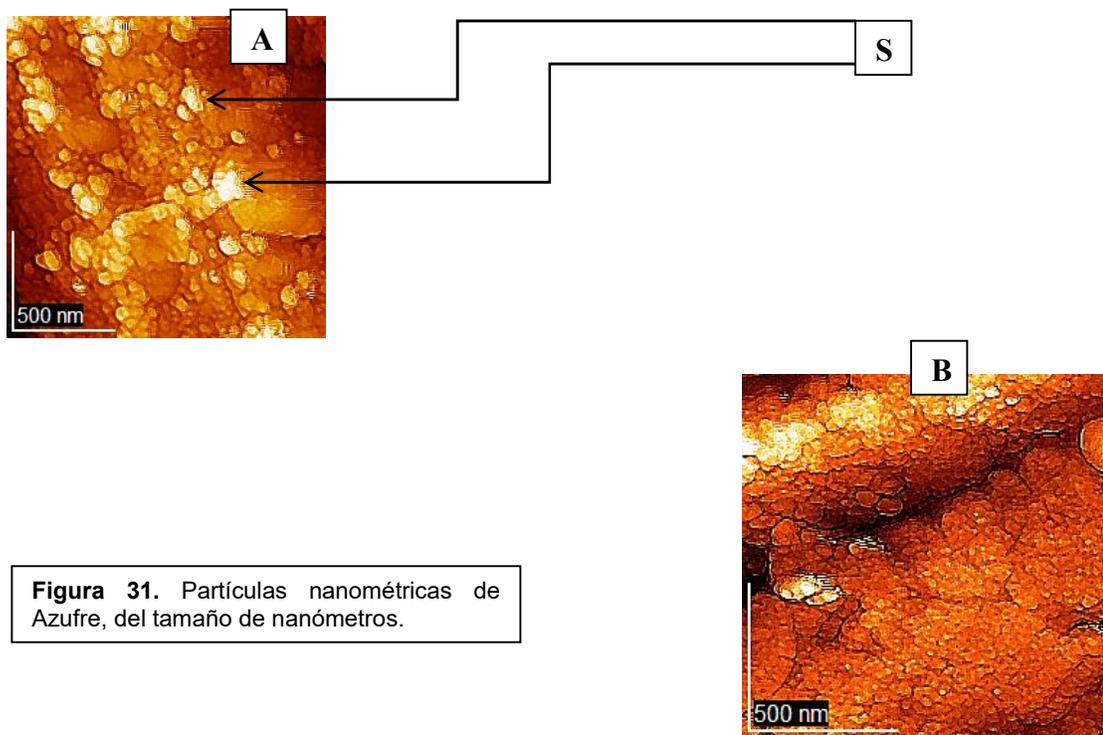


Figura 31. Partículas nanométricas de Azufre, del tamaño de nanómetros.

Cabe mencionar que entre los aditivos orgánicos utilizados en la industria del electrodeposición del cobre el principal papel del quartec es de proporcionar brillo. El aditivo orgánico quartec tiene un efecto representativo no en la velocidad de nucleación sino en el acomodo de estos núcleos. Copio del punto IV.X. de este trabajo: “Un electrodo esta polarizado cuando, bajo condiciones experimentales constantes, el potencial en la presencia de un aditivo es menos negativo. Los polarizador/inhibidor/nivelador controlan el crecimiento vertical para producir depósitos suaves y confieren una adsorción preferencial sobre los picos activos. El

refinador de grano/acelerador podría predominantemente controlar el proceso de nucleación o promover la formación de nuevos núcleos. Este proceso sinérgico entre el inhibidor y el refinador de grano está dirigido a mejorar la calidad global del depósito de cobre: aumentar la brillantez, disminuir la rugosidad, favorecer la pureza, suavidad, productividad de la planta, tiempo de electrodeposición, por ejemplo, reducción o eliminación de los cortos circuitos causados por dendritas...”, en efecto, puede decirse que algunas de estas características se han evidenciado, en los resultados obtenidos y observados por el AFM.

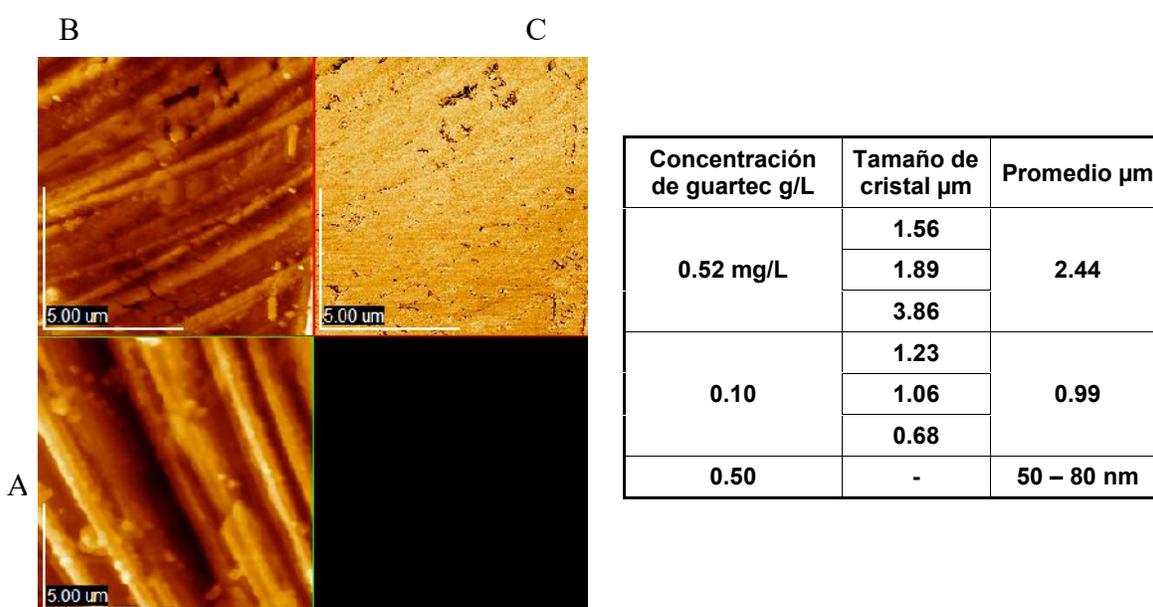


Figura 32. Lado izquierdo: Imágenes en 2/D de la superficie de electrodepositos de cobre analizados por el AFM a tres concentraciones diferentes de guartec: ER (A), 0.1 (B) y 0.5 (C) g/L. Lado derecho: Tabla de tamaños aproximados de microestructura en función de la concentración de guartec.

Puede notarse que la rugosidad de la superficie es fuertemente influenciada por la densidad de corriente. A bajas densidades de corriente las superficies de los depósitos resultan ser más lisas. Inicialmente, al realizarse un electrodeposición los núcleos crecen en forma mutuamente independiente y el crecimiento está controlado por la difusión. Después de algún tiempo, los campos difusionales alrededor de cada núcleo interactúan (se “solapan”), hasta que, eventualmente, el

crecimiento del depósito queda controlado por la difusión lineal hacia la superficie plana del electrodo.

Por medio del software del AFM fue posible medir el tamaño de la microestructura de cada imagen. La figura 32, por una parte, presenta una imagen en 2 dimensiones que contiene los tres depósitos de cobre analizados por AFM. Las tres imágenes están tomadas a los mismos aumentos, cada una posee una longitud de lado de $10 \times 10 \mu\text{m}$. En cada una de esas figuras se pueden observar sus características propias de relieve y rugosidad. Excepto en la imagen "C" que es completamente lisa, cuya concentración de quartec es la mayor. Así, de las otras dos imágenes A y B fue posible medir la longitud transversal de sus relieves. Los resultados son presentados en la tabla de la figura 32.

A pesar de efectuar mediciones tan pequeñas (micrómetros) del tamaño de partícula, la imagen "C-más alta concentración de quartec" (0.5 g/L) no ha sido posible medir en esa escala el tamaño de sus partículas. Son tan pequeñas que se tuvo que reducir la escala a nanómetros para poder observarlas. El tamaño de grano que se puede ver en la figura 33, está en el orden de 50 a 70 nanómetros. Es un depósito muy compacto, brillante, suave y con un tamaño de grano muy pequeño.

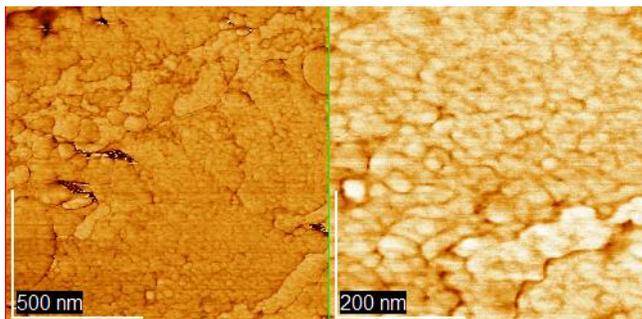


Figura 33. Imagen en 2 – D de un depósito de cobre con una concentración de quartec de 0.5 g/L.

La figura 34 muestra un ejemplo de cómo se tomaron las medidas correspondientes de cada depósito.

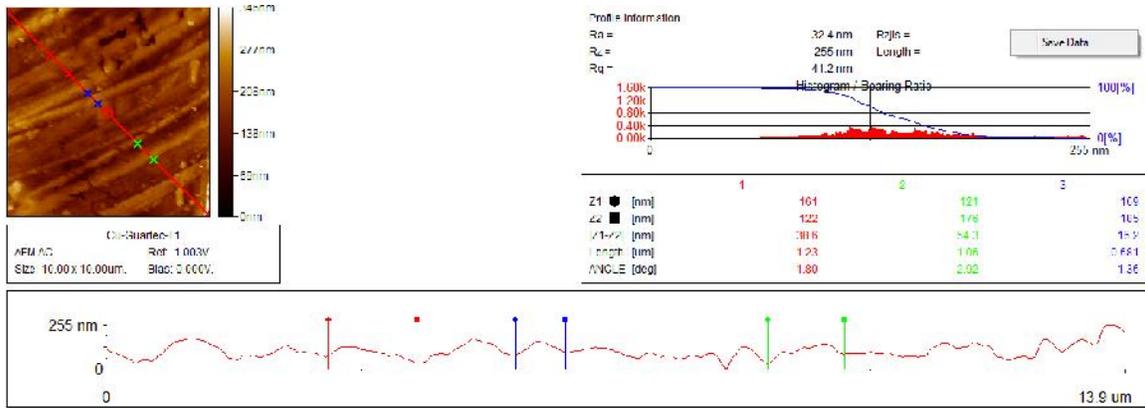


Figura 34. Perfil de corte trasversal para el electrodeposito de cobre a 0.1 g/L de guartec. En ella, en la parte inferior, se observan los postes de colores que proporcionan la longitud en μm que existe entre ellos, es decir, la longitud del corte transversal de la microestructura que se observa.

VII.VIII. Espectroscopía de Rayos Infrarrojos

Se realizaron extracciones con éter etílico en las tres muestras de electrolito proporcionadas por la empresa y con los extractos se hicieron análisis de espectroscopía de infrarrojo. Los resultados, presentados en la figura 1, revelan la presencia de diferentes especies orgánicas formando seguramente compuestos de coordinación con cationes de cobre.

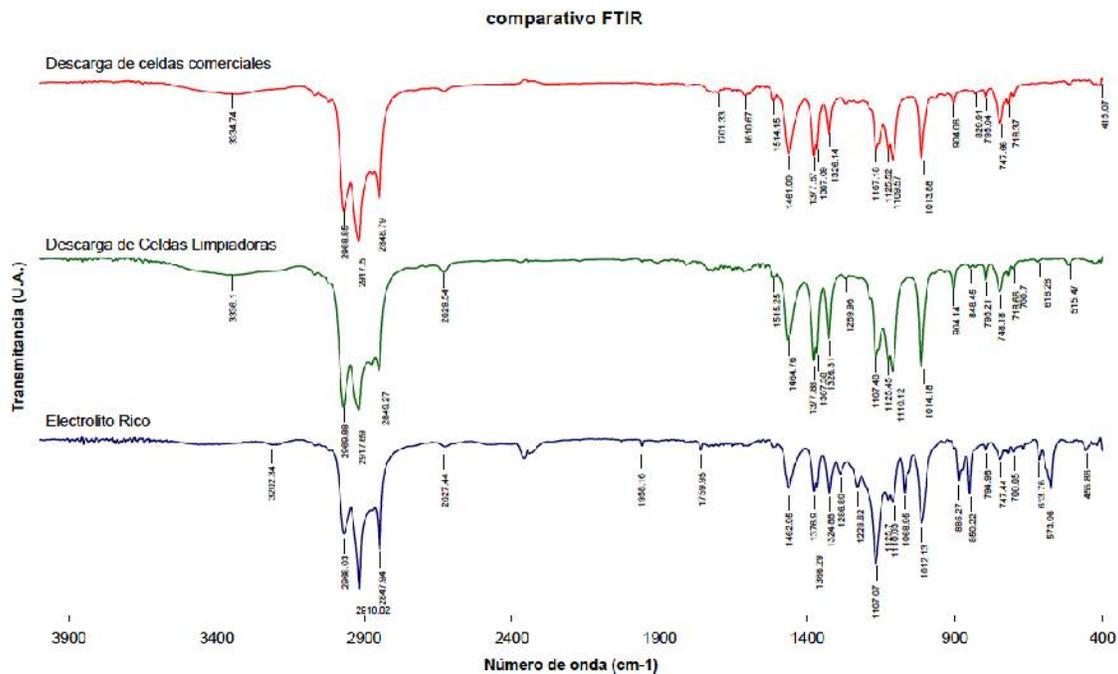


Figura 35. Espectros de infrarrojo de extractos de los electrolitos industriales.

Si bien los espectros presentados son complejos, es posible afirmar que hay presencia de diferentes especies orgánicas, entre otras algún tipo de polímero (derivados con cadenas de polietileno o polipropileno) a partir de la comparación con bases de datos. Esto es plausible considerando que el guartec es un derivado oxidado de la goma guar (2-hidroxipropil goma guar). Por otra parte, es muy probable que dichas especies orgánicas se encuentren en interacción con cationes de cobre, pues es posible que contengan residuos de un extractante tipo oxima, como el que se emplea para la formulación de los productos LIX 65 N y LIX 64 N.

Estos espectros muestran que los compuestos orgánicos se encuentran dentro del infrarrojo medio (aproximadamente $4000-400\text{ cm}^{-1}$), en este caso menor que 3000 cm^{-1} y mayor que 400 cm^{-1} . Lo que indica que la longitud de onda que abarca está entre los valores $2.5 - 50\ \mu\text{m}$.²⁸ Específicamente los electrolitos estudiados tienen una banda de transmitancia grande alrededor de 2900 cm^{-1} , a lo mucho dice la literatura que si los componentes son orgánicos y caen entre en el intervalo de $3200\text{ a }2700\text{ cm}^{-1}$, son especies que contienen carbono e hidrógeno. Y si la absorción principal está aproximadamente entre $2935\text{ y }2860\text{ cm}^{-1}$, y hay además absorciones entre $1470\text{ y }720\text{ cm}^{-1}$, como es el caso de estos resultados, entonces probablemente el compuesto contiene una gran²⁹ cadena lineal alifática.

VII.IX. Acoplamiento del Reactor³⁰.

El reactor en el que se llevará a cabo la caracterización electroquímica a escala laboratorio de los depósitos de cobre se construyó de acrílico, dado que este material resiste las condiciones bajo las cuales se operará: (Temperatura = $55\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\text{H}_2\text{SO}_4\text{ }1\text{M}$). Las dimensiones del reactor son las siguientes: 15 cm de largo x 12 cm de fondo x 9 cm de ancho, se conectará una fuente de poder de 15 amperes y una bomba de flujo continuo con una capacidad de $4\text{ a }17\text{ L/min.}$, de la misma manera permanecerá conectada a un tanque de almacenamiento conteniendo el electrolito

²⁸ SETTLE F.A., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, Inc., Brasil 1997, p. 251

²⁹ COATES J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Jhon Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 20

³⁰ El estudio detallado de la operación del reactor es tema de otra tesis: SANCHEZ J., S., *Estudio del Desempeño de un Reactor de Electrorefinación de Cobre*, UNAM, FQ, México D.F., 2010

que abastecerá al reactor, así mismo, en el interior de este tanque se colocara una resistencia que proporcionara la temperatura deseada.

Los electrodos poseerán las siguientes dimensiones: 12 cm de alto x 9 cm de ancho x 2 mm de espesor. Un electrodo con un espesor grande es más difícil de polarizar. Por otra parte, la planta proporcionó muestras de sus ánodos, dado que no fue posible obtener este tipo de aleación en las comercializadoras conocidas. La reducción de área de los ánodos se efectuó por medios mecánicos manuales, con arco y segueta y con una cinta sierra, y la reducción del espesor por medio de una laminación en frío.

Con el fin de verificar si el ánodo laminado conservaba sus propiedades mecánicas después de la laminación, se consideró como cambiaba la dureza antes y después del trabajado en frío puesto que la reducción del espesor fue desde 6.0 hasta 2.0 mm.

Se Verificó: Si las tensiones residuales producidas por la laminación habían fragilizado el electrodo. El ensayo de dureza se realizó bajo la norma ASTM E 384 – 05a, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials y la preparación metalografica se efectuó bajo las normas del Metals Handbook. Los resultados de la prueba fueron los siguientes: la velocidad de laminación y la cantidad de veces que se vea deformada por esfuerzo para esta aleación no tiene ningún efecto representativo, ya que es una aleación muy dúctil y recristaliza espontáneamente a temperatura ambiente.



Figura 37. Reactor de placas paralelas de flujo continuo para el electrodeposición de cobre.



Figura 37. Equipo de electrólisis para el electrodeposición de Cobre.



Figura 38. Reactor de placas paralelas operando con el electrodeposición de cobre.

VIII. CONCLUSIONES

Se determinó la ventana de estabilidad electroquímica del electrodo de acero a los potenciales en que se descompone el disolvente por reducción y por oxidación respectivamente. Los valores de potencial referentes a la ventana se encuentran entre -1 y 1.2 V vs. Hg/Hg₂SO₄.

Mediante la técnica de voltamperometría cíclica fue posible conocer el intervalo de potencial eléctrico en que comienza la formación de núcleos termodinámicamente estables que constituirán el depósito de cobre a partir de los electrolitos proporcionados por la empresa. Desde del potencial de equilibrio, -0.4 V, se observa un aumento de corriente catódica hasta ~ -0.6 V. Este incremento se asocia con la energía necesaria para generar núcleos microscópicos de cobre metálico desde los que se formará la película depositada. No obstante, el mayor desarrollo de la nucleación se tiende entre los valores -0.6 V y -0.7 V vs. Hg/Hg₂SO₄ (valor de corriente límite) respecto de cada electrolito de planta: concentrado, descarga de celdas limpiadoras y comerciales (según nivel de concentración de la especie electroactiva en cada electrolito).

Mediante la técnica de Electrodo de Disco Rotatorio (EDR) fue posible determinar los valores de corriente límite difusional, a partir de los cuales se calcularon coeficientes de difusión del cobre en cada mezcla (electrolitos industriales).

Electrolito	Concentración de Cobre (g/L)	Coefficientes de Difusión (m ² /s)
Electrolito Sintético Concentrado	45	4.8 x 10 ⁻¹⁰
Electrolito Rico	44.853	5.5 x 10 ⁻¹⁰
Descarga de Celdas Limpiadoras	43.81	6.1 x 10 ⁻¹⁰
Descarga de Celdas Comerciales	32.09	8.3 x 10 ⁻¹⁰
Electrolito sintético Diluido	11.25	1.5 x 10 ⁻¹⁰

(Dato verificado por la literatura donde los coeficientes de difusión para muchos iones metálicos en disolución acuosa a 25 °C caen normalmente dentro del rango $3-7 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$).

A partir de la técnica de voltamperometría de barrido lineal se han determinado los potenciales óptimos para el electrodepósito de cobre. Éstos potenciales indican la máxima eficiencia de corriente y el mayor rendimiento químico durante la operación industrial. Se encuentran en el intervalo comprendido entre -1000 y -725 mV vs. Hg/Hg₂SO₄.

Se hicieron pruebas para analizar posibles contaminaciones con selenio sobre el electrodepósito de cobre. De esta serie de experimentos fue posible conocer los potenciales en que se deposita el selenio, además de encontrarse evidencias para proponer que la reducción de este elemento ocurre en más de una etapa. El selenio metálico se deposita en los mismos potenciales en que se forma hidrógeno (-1 V vs. Hg/Hg₂SO₄). Este dato indica que es posible evitar la contaminación con este reactivo mediante el monitoreo del potencial eléctrico de cátodos. Si el sistema en planta, durante el proceso de electrodepósito de cobre, posee selenio en estado iónico y, además, trabaja a potenciales superiores de -1.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄, invariablemente el depósito de cobre obtenido contendrá selenio como contaminante.

Mediante el análisis elemental por rayos X característicos se observa que en los experimentos del depósito de cobre formado desde el electrolito rico, no presentan selenio en la microestructura puesto que en el laboratorio se ha trabajado a potenciales no mayores de -1 V vs. Hg/Hg₂SO₄ respectivamente. Con esto se verifica que si son controlados los potenciales de trabajo para el sistema electroquímico, es decir, si la ventana electroquímica se restringe a un potencial de -1.0 V vs. Hg/Hg₂SO₄ y no se avanza hacia valores más negativos, la reducción del selenio y su consecuente depósito podrá evitarse. Los análisis elementales obtenidos mediante el microscopio electrónico de barrido

permitieron establecer también que en los casos de depósito de selenio ocurre también una contaminación por azufre.

A partir de la microscopía electrónica de barrido se ha podido determinar que el empleo de velocidades mayores de rotación del electrodo de disco rotatorio, se incrementa la densidad de corriente y se obtienen depósitos de cobre más duros y menos rugosos que aquellos que fueron obtenidos a velocidades de rotación más bajas.

A partir del microscopio de fuerza atómica se ha podido evaluar la calidad del electrodepósito en función de la concentración del aditivo orgánico guatec utilizado en cada experimento. Con una adecuada concentración de éste se obtuvieron depósitos más suaves, menos rugosos y más brillosos: granos finos y sin presencia de nódulos.

Ha quedado lista la construcción de un equipo de proceso de electrodepósito de cobre, el cual consta de un reactor de flujo continuo de placas paralelas, una bomba peristáltica, un tanque de recirculación, un tanque de almacenamiento y una fuente de poder. Con este dispositivo integrado será posible simular las condiciones industriales de operación a escala laboratorio (tema de otra tesis).

IX. BIBLIOGRAFIA

BARD A. J., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Jhon Wiley & Sons Ltd, 2001

BISWAS A.K., *El Cobre*, Metalurgia Extractiva, W.G. Davenport, 1993, p. 32-36

BOUROISJOAN M., et al., *On a Thermodynamic description of Se (IV) electroreduction and CdSe electrolytic formation on Ni, Ti and cathodes in acidic aqueous solution*, ELSEVIER, 26 January 2000

CIFUENTES G., *A lead – acid battery analogue to in situ anode degradation in copper electrometallurgy*. Corrosion Science Vol. 40, No 3/3, 1998, p. 225 – 234

COATES J., *Interpretation of Infrared Spectra, A Practical Approach*, Encyclopedia of Analytical Chemistry, Jhon Wiley & Sons Ltd, 2000, p. 20

COSTA J.M., *Fundamentos de electródica*, Alambra, 1981, p. 173-286.

IBAÑEZ A., *Mechanical and structural propertis of electrodeposited copper their relation with the electrodeposition parameters*, ELSEVIER, junio 2004.

FABIAN C. P. et al, *Assessment of activated polyacrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition*, ELSEVIER, 2006

GOMES L. F., *Manual Básico de Corrosión para Ingenieros*, Publicaciones Universidad de Murcia, 2006, p.44

KRISHNA P. G., *Effect of Fe(III) during copper electrowinning at higher current density*, International Journal of Mineral Processing, ELSEVIER, 1995

NICOLAS ALONSO, *Electroquímica y Electrocatálisis*, e-libro.net, Buenos Aires, 2002

ORDOÑEZ L. C., *Desarrollo de catalizador PtMo/C para la electro-oxidación de metanol*, Tesis doctoral, UNAM, 2006.

PANDA B., *Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid*. *Hydrometallurgy*, 2001.

SETTLE F.A., *Handbook of Instrumental Techniques for Analytical Chemistry*, Prentice Hall, Inc., Brasil 1997, p. 251

TREJO C. G., *Desarrollo de Depósitos Anticorrosivos de Aleaciones Zinc-Cobalto*, Tesis Doctoral, UNAM, 2002

WALSH F., *Un primer curso de Ingeniería Electroquímica*, Edit. Club Universitario, 2000, p. 356

http://www.promexico.gob.mx/es_us/promexico/Mining, consultado: 08-07-2013

http://es.wikipedia.org/wiki/Industria_minera_en_M%C3%A9xico, consultado: 08-07-2013

<http://www.mineriaaldia.com/precio-metales/>, consultado 08-07-2013

X. VOCABULARIO

Agente Quelante: Un agente quelante o antagonista de **metales pesados**, es una sustancia que en el cuerpo promueve la formación de complejos con iones de metales pesados. Los quelatos son complejos formados por la unión de un metal y un compuesto que contiene dos o más ligandos potenciales. El proceso de formación del quelato se conoce cómo quelatación. El producto de tal reacción es un anillo heterocíclico. Un ligando quelatante es un ligando polidentado que se coordina a un ion central por dos o más átomos dativos. Los anillos de 5 a 6

miembros poseen más estabilidad por lo que se diseñan quelantes polidentados, es decir, multiligantes para lograr complejos de alta estabilidad. La formación de quelatos polidentados dan por resultado un compuesto mucho más estable que cuando el metal se une solamente con un **átomo** ligante (monodentado).

Bacterias autotróficas: Bacterias que no requieren materia orgánica para su desarrollo.

Electrolito: Un electrolito o electrólito es cualquier sustancia que contiene **iones** libres, los que se comportan como un medio **conductor eléctrico**. Debido a que generalmente consisten en iones en solución, los electrólitos también son conocidos como soluciones iónicas. Comúnmente, los electrolitos existen como disoluciones de **ácidos, bases o sales**.

Equivalente electroquímico: El equivalente electroquímico (EEQ) de la sustancia transformada, se define como la cantidad de sustancia que es afectada por el paso de una corriente de 1 A en 1 hora.

Flotación: Una operación unitaria puede definirse como un área del proceso o un equipo donde se incorporan materiales, insumos o materias primas y en que ocurre una función determinada. Son actividades básicas que forman parte del proceso.

Hidrometalurgia: Se entiende por hidrometalurgia los procesos de lixiviación selectiva (disolución) de los componentes valiosos de las menas y su posterior recuperación de la solución por diferentes métodos. El nombre de hidrometalurgia se refiere al empleo generalizado de soluciones acuosas como agente de disolución. La hidro-electrometalurgia comprende el conjunto de procesos de lixiviación y precipitación por medio de electrólisis, donde los procesos electroquímicos son precedidos por los procesos hidrometalúrgicos. En general los metales extraídos por esta técnica son provenientes de minerales anteriormente **Lixiviados** en medios sulfato, cloruro, amoniacal, etc. Los procesos hidrometalúrgicos normalmente operan a temperaturas bajas (en el rango de 25°C a 250°C

Lixiviación: También llamada Lixiviación Bacteriana, es un proceso natural de disolución selectiva, que resulta de la acción de un grupo de bacterias que oxidan

minerales sulfurados para su alimentación, permitiendo la liberación de los metales contenidos en ellos.

Mena: Es un **mineral** del que se puede extraer un **elemento**, un **metal** generalmente, por contenerlo en cantidad suficiente para ser aprovechado, es decir, obtener un valor económico. Así, se dice que un mineral es mena de un metal cuando mediante **minería** es posible extraer ese mineral de un **yacimiento** y luego mediante **metalurgia** obtener el metal de ese mineral.

Microestructura: Metalúrgicamente, la estructura de los metales y aleaciones como se revela después de un pulido y lavado al agua fuerte de la superficie del espécimen, observando la estructura cristalina con una amplificación mayor de 25 aumentos. Es la estructura microscópica

Operación Unitaria: Una operación unitaria puede definirse como un área del proceso o un equipo donde se incorporan materiales, insumos o materias primas y en que ocurre una función determinada. Son actividades básicas que forman parte del proceso.

PIB: Producto interno bruto, es el **valor monetario** total de la producción corriente de bienes y servicios de un país durante un período de tiempo (normalmente un año). El PIB es una magnitud denominada de flujo, que contabiliza sólo los bienes y servicios producidos durante la etapa de estudio. Es una magnitud que trata de medir la riqueza disponible. Es una medida del bienestar material de una sociedad.

Pirometalurgia: Rama de metalurgia en que la obtención y refinación de los metales se lleva a cabo utilizando calor, como en el caso de la fundición. Prácticamente todos los metales como el hierro, níquel, estaño y la mayor parte del cobre, oro y plata son obtenidos desde el mineral o su concentrado por métodos pirometalúrgicos. La pirometalurgia o tostación del cobre opera en el rango de temperaturas de 500 a 700 °C.

Reacción Electroquímica: Es aquella que permite el cambio del número de oxidación de una sustancia a nivel de una interfase conductor electrónico/conductor iónico. Por ejemplo; la transformación de ión Fe(II) en ion Fe(III).

Reactor: Un reactor químico es un equipo en cuyo interior tiene lugar una **reacción química**, estando éste diseñado para maximizar la conversión y selectividad de la

misma con el menor coste posible. El diseño de un reactor químico requiere conocimientos de termodinámica, cinética química, transferencia de masa y energía, así como de [mecánica de fluidos](#); balances de materia y energía son necesarios. Por lo general se busca conocer el tamaño y tipo de reactor, así como el método de operación.

Thiobacillus ferrooxidans: Bacteria que presenta forma bacilar de 0.5 a 1.7 μ , algunas cepas tienen flagelos, es quimioautotrófico, capaz de oxidar compuestos inorgánicos como iones ferroso (Fe(II)) y azufre, los que le sirven de fuente primaria de energía. El carbono necesario para su arquitectura celular lo obtiene por fijación de CO₂. Es aerobio (requiere de O₂ como aceptor final de electrones), acidófilo (se desarrolla en rangos de pH que varían entre 1.5 y 3.0), y a temperaturas que oscilan entre 25-35°C. Es considerada como el mayor contribuyente en la producción de aguas ácidas que drenan de depósitos de metales sulfurados, gracias a la capacidad que tienen de oxidar minerales de disulfuro de hierro, generando soluciones ácidas de sulfato férrico.

Valor Agregado: es el valor de mercado del producto en cada etapa de su producción, menos el valor de mercado de los insumos utilizados para obtener dicho producto; es decir, que el PIB se cuantifica a través del aporte neto de cada sector de la economía.

XI. APÉNDICE

XI.I. Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica electroquímica en la cual la corriente originada por una reacción de transferencia de electrones en la superficie de un electrodo se mide en función del potencial aplicado al mismo. Para ello se aplica un programa de potencial en función del tiempo y se observa el gráfico resultante corriente vs potencial o voltamperograma³¹.

³¹ Costa J.M., *Fundamentos de electródica*, Alambra, 1981, p. 173-286.

Las especies químicas a analizar deben ser oxidables o reducibles sobre el electrodo (electroactivas). El parámetro que controla este proceso (oxidación o reducción) es el potencial del electrodo. A la corriente que resulta de la reacción electroquímica se la denomina corriente faradaica. Cuando se cambia el potencial de electrodo aparece una corriente transitoria de carga, o capacitiva que puede enmascarar a la corriente faradaica. La corriente faradaica de reducción (catódica) tiene, por convención, signo negativo y la corriente de oxidación (anódica) signo positivo.

La imposición al electrodo de una variación lineal de potencial y determinación de la corriente correspondiente, permite obtener directamente la curva intensidad de corriente-potencial. El método se suele denominar voltamperometría. Las curvas intensidad-potencial aportan una primera información acerca del proceso del electrodo en estudio, permitiendo conocer la reversibilidad del mismo y examinar las etapas en que se desarrolla.

El dispositivo experimental para obtener las curvas de corriente-potencial, está constituido por un sistema electródico y un circuito eléctrico exterior incluido en el aparato de medida. El sistema electródico consiste fundamentalmente en dos electrodos dispuestos en una celda y conectados al circuito exterior de polarización. El electrodo donde tiene lugar la reacción en estudio se llama electrodo de trabajo y está acoplado a un electrodo no polarizable, denominado electrodo auxiliar, que actúa como electrodo de referencia. Sin embargo, a densidades de corriente altas aparece una sobretensión que no permite el empleo del electrodo auxiliar como electrodo de referencia. Por esta razón y con el objeto de que las medidas no sean alteradas por otros fenómenos, es conveniente utilizar como electrodo de referencia un tercer electrodo. El electrodo de referencia debe tener un potencial estable y reproducible y durante el experimento no ha de pasar corriente a través de él para que su potencial permanezca constante. El electrodo auxiliar puede ser un electrodo de grafito ya que es útil en un intervalo de potenciales negativos menor que el del electrodo de mercurio y mayor que el del electrodo de platino y su intervalo positivo es bastante amplio.

La voltamperometría cíclica no tiene igual relevancia para determinaciones cuantitativas, sin embargo, mediante ensayos relativamente sencillos y rápidos es posible obtener un importante conjunto de informaciones de las reacciones redox en un sistema.

Esta técnica se basa en aplicar un barrido de potencial al electrodo de trabajo tanto en el sentido directo como en el inverso, es decir, realizando lo que se denomina barrido triangular de potencial, como lo muestra la figura siguiente:

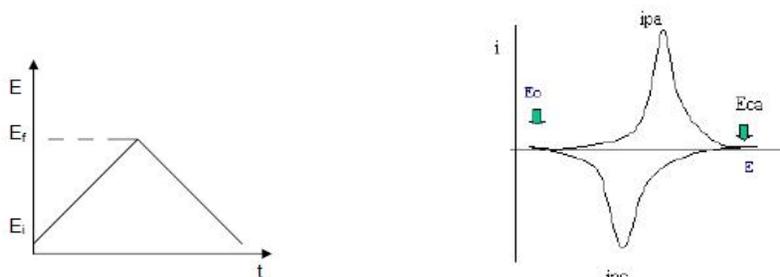


Fig. Barrido triangular de potencial.

En este tipo de perturbación, la pendiente de la variación de potencial se conoce como "rapidez de barrido". Cabe aclarar que no necesariamente el potencial final del barrido tiene que coincidir con el valor inicial, por lo que sería más adecuado mencionar que existen 3 valores de potencial importantes, el potencial inicial E_0 , el potencial de corte anódico E_a y el potencial de corte catódico E_c . El barrido puede ser iniciado en cualquier sentido (hacia potenciales positivos o negativos con respecto a E_0) y esta técnica permite repetir este ciclo las veces que sea necesario.

Una vez alcanzado el valor de potencial de corte anódico, el barrido de potencial es invertido y se obtiene un aumento de corriente catódica correspondiente a la reacción de reducción. El ciclo finaliza a un valor de potencial, en este caso, coincidente con el valor de potencial inicial. Dos valores importantes para el análisis del proceso de óxido reducción, son las densidades de corriente obtenidas en los máximos, llamados corriente de pico anódico (i_{pa}) y corriente de pico catódico (i_{pc}) en la figura señalada, respectivamente.

XI.II. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM, por *Scanning Electron Microscope*), es una técnica de microscopía electrónica capaz de producir imágenes de alta resolución de la superficie de una muestra utilizando las interacciones electrón-materia. Utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen.

El procedimiento consiste en un haz de electrones que barre la superficie de la muestra a analizar, que, en respuesta, reemite algunas partículas. Estas partículas son analizadas por los diferentes sensores que hacen que sea posible la reconstrucción de una imagen tridimensional de la superficie.

Muchos equipados poseen detectores de electrones secundarios cuya resolución se sitúa entre 0,4 y 20 nanómetros.

Los microscopios de barrido poseen una gran profundidad de campo, que permite enfocar a la vez gran parte de la muestra. También producen imágenes de alta resolución, de forma que las características más ínfimas de la muestra pueden ser examinadas con gran amplificación. Sólo se requiere que las muestras sean conductoras. Si es conductora la muestra, generalmente se recubre con una capa de carbono o una capa delgada de un metal, como el oro, para darle carácter conductor. Posteriormente, se barre la superficie con electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector formado por lentes basadas en electroimanes, mide la cantidad e intensidad de los electrones que devuelve la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones mediante imagen digital.

En el microscopio electrónico de barrido es necesario acelerar los electrones en un campo eléctrico, para aprovechar de esta manera su comportamiento ondulatorio, lo cual se lleva a cabo en la columna del microscopio, donde se aceleran mediante una diferencia de potencial que puede ir desde 50 hasta 30 000 voltios. Los electrones acelerados por un voltaje pequeño se utilizan para muestras muy sensibles, como podrían ser las muestras biológicas sin preparación adicional o muestras muy aislantes. Los voltajes elevados se utilizan para muestras

metálicas, ya que éstas en general no sufren daños como las biológicas y de esta manera se aprovecha la menor longitud de onda para tener una mejor resolución. Los electrones acelerados salen del cañón, y se enfocan mediante las lentes condensadora y objetiva, cuya función es reducir la imagen del filamento, de manera que incida en la muestra un haz de electrones lo más pequeño posible (para así tener una mejor resolución). Con las bobinas deflectoras se barre este fino haz de electrones sobre la muestra, punto por punto y línea por línea.

Cuando el haz incide sobre la muestra, se producen muchas interacciones entre los electrones del mismo haz y los átomos de la muestra; puede haber, por ejemplo, electrones que reboten como las bolas de billar. Por otra parte, la energía que pierden los electrones al chocar contra la muestra puede hacer que otros electrones salgan despedidos (electrones secundarios), y producir rayos X, etc. El más común de éstos es el que detecta electrones secundarios, y es con el que se hacen la mayoría de las imágenes de microscopios de barrido.

XI.III. Potenciometria lineal.

[ER] ppm	[DDC] ppm	[DCL] ppm	[ESC] ppm	[ESD] ppm
44853	32090.25	43809.75	45000	11250
[ER] mol/m3	[DDC] mol/m3	[DCL] mol/m3	[ESC] mol/m3	[ESD] mol/m3
705.902	505.04	689.483	708.2152975	177.0538244

XI.IV. Coeficientes de difusión.

En experimentos donde se emplea el electrodo de disco rotatorio la corriente es independiente del tiempo. Si adicionalmente los demás parámetros se mantienen constantes y la composición de la solución no cambia, esa corriente estará limitada por la transferencia de masa y responde a la ecuación conocida como Levich:

$$I = 0.62 AnFD^{2/3} \nu^{-1/6} c \omega^{1/2} \quad m = 0.62 AnFD^{2/3} \nu^{-1/6} c$$

r (m)=	0.0025
--------	--------

A (m ²)=	1.9635E-05
n=	2
F (C/mol)=	95485
viscosid (m ² /s)=	0.000001

Los coeficientes de difusión para iones metálicos siempre están entre valores de $3-7 \cdot 10^{-10}$

ESC	w (min-1)	w (s-1)	w ^{1/2} (s-1/2)	5 mV/s abs(IL (mA))	abs(IL (A))	25 mV/s abs(IL (mA))(*JLSM)
C Cu (g/L)=	45	0	0	9.9	0.0099	21.6625
C Cu (mol/L)=	0.708215297	50	0.833333333	22.4	0.0224	26.0281
C Cu (mol/m ³)=	708.2152975	100	1.666666667	28.7	0.0287	35.0469
		250	4.166666667	41.1	0.0411	46.6938
		500	8.333333333	51.8	0.0518	55.375
		1000	16.66666667	56.7	0.0567	63.2844
		1500	25	59.6	0.0596	62.2781
m=	0.0102					
D (m ² /s)=	4.8761E-10					

ER	w (min-1)	w (s-1)	w ^{1/2} (s-1/2)	5 mV/s abs(IL (mA))	abs(IL (A))	25 mV/s abs(IL (mA))(*JLSM)
C Cu (g/L)=	44.853	0	0	7.64	0.00764	21.6625
C Cu (mol/L)=	0.705901794	50	0.833333333	18.9	0.0189	26.0281
C Cu (mol/m ³)=	705.9017941	100	1.666666667	25.37	0.02537	35.0469
		250	4.166666667	37.45	0.03745	46.6938
		500	8.333333333	47.7	0.0477	55.375
		1000	16.66666667	57.02	0.05702	63.2844
		1500	25	61.49	0.06149	62.2781
m=	0.0111					
D (m ² /s)=	5.56273E-10					

XI.V. Potenciales de los diferentes compuestos del selenio en medio ácido:

Semirreacción	E° / V
$\text{SeO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$	+0.880
$\text{SeO}_4^{2-} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{SeO}_3^{2-} + 2\text{OH}^-$	+0.05
$\text{SeO}_4^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSeO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	+1.075
$\text{SeO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1.15
$\text{HSeO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SeO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	+1.090
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.875
$\text{HSeO}_3^- + 5\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.778
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se(s)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.740
$\text{SeO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.276
$\text{SeO}_3^{2-} + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSe}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.414
$\text{HSeO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSe}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.349
$\text{HSeO}_3^- + 7\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(g)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.386
$\text{H}_2\text{SeO}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(g)} + 3\text{H}_2\text{O}$	+0.360
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(g)}$	- 0.369
$\text{Se(s)} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Se}^{2-}$	- 0.924
$\text{Se(s)} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{HSe}^-$	- 0.510
$\text{Se(s)} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2\text{Se(g)}$	- 0.399

XI.VI. Microscopía de Fuerza Atómica aplicada al electrodeposición de cobre.

El electrodeposición de cobre, o técnicamente llamado cristalización de un metal por vía electroquímica, se produce debido a una desviación del equilibrio termodinámico del sistema, que implica la existencia de un sobrepotencial. Este tipo de cristalización puede ser de dos maneras: nucleación instantánea y nucleación progresiva. La primera corresponde al caso donde la velocidad de formación de los núcleos es igual a la velocidad de crecimiento. El proceso de nucleación progresiva corresponde al caso donde núcleos nuevos se están formando continuamente, es decir, que la velocidad de crecimiento es mayor que la de formación de los núcleos.

Las reacciones electródicas que involucran la formación de una fase sólida por reducción en solución recibe el nombre de electrodeposición o electrocristalización. En el caso particular del depósito de cobre los fenómenos

fundamentales en el desplazamiento del metal como ión desde el seno del electrolito hasta su incorporación al electrodo (cátodo) son los siguientes (etapas de un caso ideal)³²:

Transporte del ion hasta la capa límite.

Difusión del ion a través de la capa límite hasta la capa externa de Helmholtz.

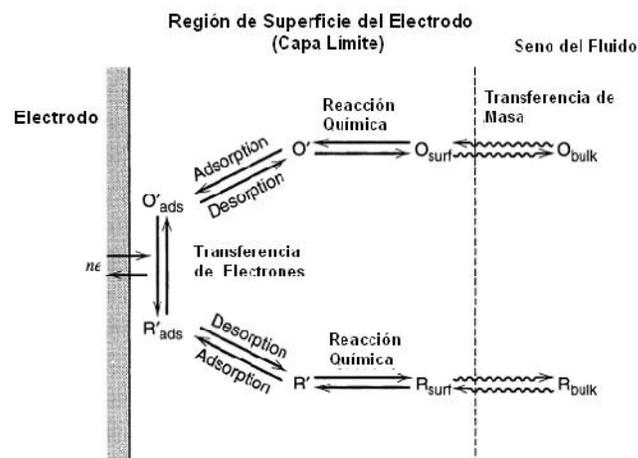
Transferencia de electrones desde el metal hasta el ión.

Desolvatación parcial y formación de un átomo.

Difusión superficial del átomo.

Nucleación con formación de agregados atómicos.

Crecimiento de una película continua.



El electrodeposición de cobre se lleva a cabo como una combinación de todos estos fenómenos, que ocurren ya sea en serie o en paralelo. Considerando a esa especie metálica: los iones completamente solvatados se acercan al electrodo, difundiendo a través de la capa límite, al llegar, los iones cambian su carga, se desolvatan parcialmente, y pasan a estar ligados químicamente a la superficie del cristal (átomos). Como ésta presenta defectos, como escalones, puede existir interacción entre estos últimos y los átomos. Esta interacción ocasiona la perpetuación de la estructura base, mientras que la interacción átomo-átomo da lugar a estructuras nuevas, llamadas agregados (cluster). Es posible que la

³² BARD A. J., *Electrochemical Methods Fundamentals and Applications*, Jhon Wiley & Sons, Inc., New York, 2001 p. 23-24.

formación de estos clusters se vea influida por la presencia de iones o impurezas adsorbidas en la superficie.

Existe además en el proceso de electrodeposición:

-Control por difusión: En el que el crecimiento del núcleo está limitado por la velocidad a la que el material es transportado a través de la disolución a la superficie del electrodo.

-Control interfacial o de transferencia de carga: en este caso la velocidad del crecimiento del núcleo la limita la transferencia electrónica.

El primer tipo está favorecido por bajas concentraciones y altos sobrepotenciales, mientras que el segundo ocurre trabajando con altas concentraciones y bajos sobrepotenciales. Las concentraciones utilizadas en este estudio indican que en nuestro caso tendremos control por difusión.

En la literatura se explica que en un sistema electroquímico a baja corriente predomina el crecimiento lateral. A medida que aumenta la corriente, la nucleación es mayor, y el crecimiento se hace progresivamente más vertical que lateral.

Es necesario hacer notar que la corriente (o densidad de corriente) corresponde a la tasa de transferencia de carga (por unidad de área), es decir, a la cantidad de electrones que transfiere desde el cátodo hasta los iones en la capa de Helmholtz por unidad de tiempo.