

10523
S



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
CITYAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN



**"ELECTRODEPOSITO DE COBRE SOBRE FIGURAS DE PLOMO
CON BASE EN UN ESTUDIO TEORICO DE ESPECIACION
PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES OPTIMAS DEL
RECUBRIMIENTO"**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
MARCO POLO GARCIA MONTES

ASESORES DE TESIS:
M.C. ANA MARIA VELAZQUEZ SANCHEZ
M.C. JULIO CESAR BOTELLO POZOS



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES**

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen Garcia Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

Electrodeposito de cobre sobre figuras de plomo con base en un estudio teórico de
especiación para determinar las condiciones óptimas del recubrimiento.

que presenta El pasante: Marco Polo García Múntes
con número de cuenta: 09754900-4 para obtener el título de :
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 3 de Marzo de 2003

PRESIDENTE

M. en C. Ana María Velázquez Sánchez

Ana María Velázquez Sánchez

VOCAL

Q.F.B. Delia Reyes Jaramillo

Delia Reyes Jaramillo

SECRETARIO

M. en C. Guillermo Rodríguez Romero

Guillermo Rodríguez Romero

PRIMER SUPLENTE

Q. Antonio García Osornio

Antonio García Osornio

SEGUNDO SUPLENTE

M. en C. César Soto Figueroa

César Soto Figueroa

B

AGRADECIMIENTOS ACADÉMICOS

A mis asesores de tesis Ana María Velázquez Sánchez y Julio César Botello Pozos.
Por su paciencia, confianza e invaluable asesorías.

A todos mis maestros.
Mi deuda con ustedes es eterna.

A mi asesora de Servicio Social, Dra. Gilda Flores Rosales.
Porque su trayectoria y conocimientos generan impronta profesional de manera inequívoca.

A la carrera de Química.
Respeto y agradecimiento total.

A la Coordinación de la carrera de Química, a la Nave 3000 de Química Industrial, a los Laboratorios de Ciencia Básica y de Química Experimental, así como al Departamento de Microscopía Electrónica y de todos quienes ahí laboran.
Por su amabilidad y todas las facilidades otorgadas para la realización de este trabajo.

**A FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES - CUAUTITLÁN y a nuestra gloriosa
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.**
Porque toda una vida de trabajo dedicada al Alma Mater no sería suficiente para
pagar un solo segundo en alguna de sus aulas.

AGRADECIMIENTOS PERSONALES

A mis padres; José Guadalupe y Fabi.
Por su amor y apoyo infinitos.

A José Cruz.
Porque más que un tío, es el mejor amigo que uno pueda tener.

A mis hermanas Lupita y Liz.

A mi niña Ekel

A toda la generación 24 de Químicos de FESC.

A Esaú, Olivier, Gerardo, Josefina, Gabriela y en especial a Jaimico.

Porque el tiempo tal vez nos haga olvidar nombres, pero nunca borrará nuestros rostros de la memoria.

DISTINCIÓN

La Federación Latinoamericana de Asociaciones Químicas y la Sociedad Química de México, A.C. otorgaron un reconocimiento a:

M.C. Ana María Velázquez Sánchez, M.C. Julio César Botello Pozos, Q. Victoria Hernández Palacios, Q. Porfirio García Estrada, Q. Antonio García Osornio y Marco Polo García Montes

Por haber obtenido Mención Honorífica en el concurso de carteles estudiantiles, realizado en el marco de actividades científicas del XXV Congreso Latinoamericano de Química llevado a cabo en Cancún, Q. Roo del 22 al 26 de Septiembre del 2002 con el trabajo intitulado:

“ELECTRODEPÓSITO DE COBRE SOBRE FIGURAS DE PLOMO CON BASE EN UN ESTUDIO TEÓRICO DE ESPECIACIÓN PARA DETERMINAR LAS CONDICIONES ÓPTIMAS DEL RECUBRIMIENTO”.

El cual contenía una gran parte del trabajo que constituye esta tesis.

H

INDICE

Objetivos	Página
Introducción	1
Capítulo I Generalidades	
1.1 Propiedades físicas del plomo	4
1.2 Recolección y manejo de plomo de desecho	4
1.3 Fundición	5
1.4 Electrodeposición	6
1.5 Estructura de los electrodeósitos	9
1.6 Análisis de superficie metálica por microscopía electrónica	10
Capítulo II Estudio Teórico	
2.1 Electroquímica	13
2.2 Construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio, DZP, para plomo en presencia de H_2SO_4	19
2.3 Construcción del diagrama de Pourbaix para plomo en presencia de sulfatos	23
2.4 Construcción de los Diagramas de Zonas de Predominio, DZP, para cobre en presencia de H_2SO_4	24
2.5 Construcción del diagrama de Pourbaix para cobre en presencia de sulfatos	37
Capítulo III Parte Experimental	
3.1 Fundición	29
3.2 Electrodeposición	32
3.3 Rastreo de iones Pb^{2+}	33
3.4 Análisis de superficie metálica por microscopía electrónica de barrido	34

Capítulo IV Resultados; Análisis y discusión	
4.1 Resultados; Análisis y discusión	35
Conclusiones	47
Anexo I	
Tabla 2. Datos para la curva de calibración Absorción Atómica.	48
Tabla 3. Datos sobre la migración de iones a través del electrodepósito	48
Anexo II	
Acerca de Fundición	50
Bibliografía	53

Objetivos

PAGINACIÓN

DISCONTINUA

OBJETIVOS

Objetivo general:

- Determinar mediante un estudio teórico de especiación las condiciones óptimas para generar un depósito de cobre sobre figuras elaboradas con plomo recuperado de desechos industriales.

Objetivos Particulares:

- 1) Reciclar plomo de desecho y fabricar figuras mediante el proceso de fundición.
- 2) Realizar un estudio teórico de especiación sustentado en diagramas de tipo Pourbaix para determinar las condiciones óptimas en el recubrimiento electroquímico de las figuras de plomo.
- 3) Llevar a cabo el electrodeposición de cobre sobre de plomo con base en el estudio teórico de especiación química.
- 4) Realizar un rastreo sobre la migración de iones plomo a través del electrodeposición de cobre en función del tiempo.
- 5) Verificar los cúmulos que constituyen el electrodeposición en la superficie de plomo mediante microscopía.

Introducción

Introducción

Nunca ha sido tan importante como ahora recuperar y reciclar los metales contenidos en los residuos industriales, y ello por una doble razón: los recursos minerales son limitados y no renovables. En el caso concreto del plomo, a las reservas hoy conocidas se les estima una vida de entre 30 y 40 años. En la actualidad es más escasa la chatarra procedente de tuberías, planchas y otras aplicaciones del plomo debido al uso decreciente del mismo en dichas aplicaciones. En cambio, la batería es la principal fuente de residuos de plomo, sin dejar de tomar en cuenta los desechos electrónicos, como los monitores de computadora y pantallas de televisor, los cuales contienen en promedio de 2 a 4 kilos de plomo.

La fundición de metales ha sido una alternativa de reciclaje ampliamente usada, además de la necesidad de elaborar piezas metálicas de formas específicas han sido las razones del hombre para el empleo de esta técnica, y parte de este trabajo de tesis consiste en el manejo, recuperación y reciclaje de desechos de plomo.

Los compuestos de plomo son muy tóxicos y tienen un efecto acumulativo en el cuerpo. Pequeñas cantidades de metal ingeridas durante cierto periodo pueden ser fatales. La vida media del plomo en los huesos es de 32 años y en el riñón es de 7 años. El nivel de plomo en los huesos se incrementa con la edad¹⁰.

Basado en estudios de balance metabólico con ²⁰⁴Pb estable, el plomo absorbido afecta principalmente al sistema nervioso central (SNC). la sangre, el tracto gastrointestinal y los riñones. También han sido notados los efectos sobre los sistemas endocrino, reproductivo y pulmonar⁸.

El plomo en estos tejidos se elimina solamente en forma lenta, por los agentes quelantes. El SNC es altamente susceptible a los efectos tóxicos del plomo. Niveles de plomo en la sangre por encima de 30mg/L en niños y 40mg/L en adultos son generalmente asociados con encefalopatías agudas, las cuales se presentan de forma más severa cuando existe envenenamiento. La anemia está siempre presente en envenenamiento por plomo.

Por estas razones, la principal sugerencia es el abandono del uso o fabricación de piezas elaboradas con plomo, sin embargo, debido a su bajo costo, su fácil acceso y características físicas y químicas, el plomo sigue siendo utilizado.

Lo que se pretende con este trabajo, y ante la imposibilidad de desechar el uso del plomo de manera definitiva, es eliminar los riesgos que se corren al maniobrar objetos elaborados con este material. El trabajo se desarrolla en cuatro etapas:

- 1) La primera etapa constituyó un trabajo de metalurgia, que involucró la adquisición de los desechos industriales, la fundición y obtención de la pieza de plomo.
- 2) La segunda etapa, conformada por un estudio teórico de especiación química, respaldado con la elaboración de los diagramas de tipo Pourbaix, que determinó las condiciones de trabajo óptimas; comprobando experimentalmente el depósito electroquímico de cobre sobre la pieza anteriormente elaborada.
- 3) Una sección de equilibrio fisicoquímico donde se analizó químicamente la migración de los iones plomo a través del cobre depositado a los 7, 15, 21, 30,45 y 60 días.
- 4) Un análisis de superficie mediante microscopía electrónica donde se comparó las superficies de una pieza de plomo, cobre comercial, una pieza con película de cobre a los 7 días y una a los 60 días del electrodeposición, con el propósito de complementar los resultados obtenidos en el estudio fisicoquímico.

Como respaldo teórico y experimental, se emplearon los diagramas de Pourbaix, (diagramas Potencial - pH), herramienta que resulta útil en la interpretación de las reacciones de óxido-reducción, ya que los datos de potencial estándar comúnmente tabulados en la literatura, sólo se refieren a valores limitados de pH. Estos diagramas, desarrollados y sistematizados por Marcel Pourbaix y otros (Centro Belga de Estudios de la Corrosión), permiten situar las regiones termodinámicamente más probables de potencial, pH y concentración de iones metálicos, que corresponden a diferentes comportamientos

electroquímicos de un metal. Cuando se estudian los electrodepósitos, por ejemplo, los metales presentan diversos equilibrios químicos y electroquímicos en agua, de manera que resulta necesario tomar en cuenta el efecto del pH del medio sobre una reacción y es preciso elaborar diagramas potencial- pH para cada metal en particular. Según el tipo de reacción, los diferentes estados de equilibrios y las gráficas que los representan pueden quedar incluidos en tres tipos generales: equilibrio independiente del pH, equilibrio independiente del potencial y equilibrio dependiente del pH y el potencial.

No obstante que estos diagramas resultan útiles en muchos casos, su uso adecuado depende, en gran medida, de la confiabilidad de los datos disponibles y de la interpretación misma de los diagramas, ya que, la concordancia entre los datos graficados y los obtenidos experimentalmente en una situación real particular, resulta muy importante. De cualquier manera, los diagramas E-pH ofrecen ventajas en campos diversos como la química analítica, la corrosión y particularmente en el área de los estudios sobre electroquímica.

Una vez realizados los estudios teóricos para determinar las condiciones de trabajo, se llevaron a cabo los depósitos de cobre sobre plomo y se analizó una posible migración de iones plomo a través de la película de cobre.

Capítulo I

Generalidades

Capítulo I

Generalidades

1.1 Propiedades Físicas del Plomo

El plomo es un metal blando tóxico, que desde tiempos remotos, se fundía y se utilizaba para ornamentos, tubería, pesas y otros artículos. Su punto de fusión es de 327°C; su gravedad específica es de 11.342 y su densidad es de 11.3464 g/cm³. El mineral más común del plomo es el sulfuro, (PbS), conocido como galena. El plomo es un metal pesado de color plateado cuando está recientemente cortado y gris cuando está oxidado. Tiene alta densidad, baja resistencia a la tracción, baja ductibilidad, alta maleabilidad; baja resistencia mecánica; además tiene propiedades de lubricación, baja conductividad eléctrica y alto coeficiente de expansión. El plomo tiene una alta resistencia a la corrosión y se alea con antimonio y estaño para diferentes usos. Por su alta densidad se utiliza como material de protección contra la radiación nuclear y de rayos x, para forrar cables y la mayor parte de la producción de plomo se utiliza en la manufactura de acumuladores eléctricos. En algunos casos, el plomo se añade a aceros, latones y bronce para mejorar sus propiedades. Como recubrimiento sobre alambre, el plomo actúa como lubricante de estiramiento. Se aprovecha su alta resistencia a la corrosión utilizándolo para equipo en la industria química^{2, 17}.

1.2 Recolección y manejo de plomo de desecho

La recolección del plomo se realiza en los establecimientos de desperdicio de metales cercanos a zonas industriales, donde el plomo es empleado para diversas funciones. Es posible encontrar piezas de plomo de diversas formas y tamaños. Puede resultar difícil localizar aleaciones de plomo de la misma composición química, es decir, las aleaciones pueden contener diversos porcentajes de otros metales; el antimonio es uno de los principales constituyentes de estas aleaciones¹⁷. Si los desperdicios de plomo contienen grasas o polvos, se utilizan disolventes orgánicos para removerlos.

1.3 Fundición

El trabajo de fundición se plantea como una alternativa a otros métodos aplicados en la recuperación, reciclaje de metales además tiene la ventaja de darle formas precisas a un objeto de metal. La fabricación a partir de piezas separadas o la obtención desde un pedazo macizo de material pueden resultar tareas extremadamente difíciles.

Los requerimientos básicos de una fundición son: a) un modelo que es una representación muy próxima a la pieza a fundir. Por procedimientos que se detallarán más adelante, a partir del modelo se elabora un molde, el cual es una cavidad que nuevamente constituye una representación de la pieza a fundir, pero en negativo; b) el metal, contenido en un crisol, se funde en un horno y se vierte en el molde para llenar el hueco. Permanece en el molde el tiempo suficiente para que se produzca la solidificación, en su momento se abre y rompe el molde y se extrae la pieza fundida.

En cualquier fundición, son de capital importancia los medios empleados para la fusión del metal. En el capítulo III se darán en detalle los procesos que involucra la elaboración de una pieza metálica y que fueron empleados en este trabajo.

De entre los pasos involucrados en la producción de piezas por el proceso de fundición, tienen mayor importancia los métodos empleados en la fusión del metal y en el vertido de éste en el molde. La manipulación del horno y del metal exige precauciones y una cierta dosis de habilidad para que los resultados sean satisfactorios.

Por otra parte, cuando las cargas a fundir se realizan con material de desecho, existe la dificultad de regular la composición de los metales a cualquier grado con cierta precisión. Pero de ninguna manera debe tomarse esto como una indicación de que las piezas fundidas obtenidas no serán útiles. Pueden obtenerse piezas fundidas perfectamente compactas en cualquier metal, por lo tanto, la sugerencia debe tomarse como mera indicación referente a algunos de los puntos principales que conviene atender.

1.4 Electrodeposición

La galvanostegia consiste intrínsecamente en la producción de películas metálicas sobre objetos de metal y, también, sobre un reducido número de artículos no metálicos. Estas capas son revestimientos muy delgados de algún otro metal o metales sobre la superficie del objeto. Este revestimiento puede aplicarse con fines puramente decorativos, otras veces la finalidad puede ser aumentar la resistencia contra la corrosión del metal sobre el cual se hará el recubrimiento, alargando su vida industrial, o como en este caso, la prevención al contacto con el plomo. La galvanostegia permite el uso de metales relativamente baratos, de los cuales puede fabricarse el objeto en cuestión, recubriéndose luego éste con una o varias capas de otros metales para mejorar su aspecto externo o para aumentar su resistencia a la influencia destructiva de los agentes atmosféricos o del medio en que trabajan.

Es importante resaltar que durante la reacción electroquímica el cátodo no se altera. Su misión consiste en actuar como superficie para la adsorción de átomos de cobre reducidos durante la reacción. O bien, si se prefiere referirlo a términos de la red cristalina que constituye el cátodo (electrocatalizador sólido), el retículo cristalino no se desintegra porque sus partículas constitutivas pasan a la disolución y crece por la adición permanente de partículas de la disolución a la red cristalina. La superficie del cátodo es una frontera estable⁵ (figura 1.1).

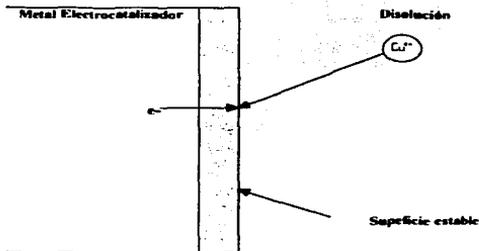


Figura 1.1. Representación de una superficie estable durante una reacción química.

Cuando se introduce una pieza de plomo en una disolución de sulfato de cobre y se aplica un potencial eléctrico, la reducción de los iones Cu^{2+} implica la formación de cobre metálico sobre el plomo, y la superficie argenta del plomo se recubre de una película rojiza. Un corte del electrodo muestra que la superficie del electrodo ha avanzado hacia la disolución (figura 1.2).

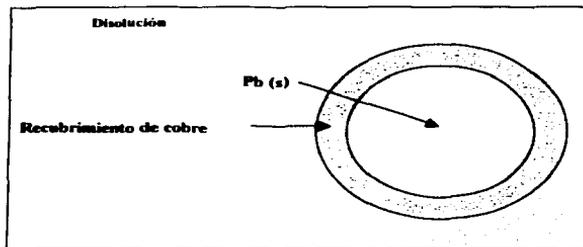


Figura 1.2. Ilustración de cómo el electrodo de plomo de la figura 5 ha cambiado durante la reducción de los iones Cu^{2+} .

¿Qué sucede en el proceso de electrocristalización? ¿Cómo se cristalizan electrolíticamente los metales sobre otros metales? En realidad, esta pregunta entraña dos aspectos. El primero (figuras 1.3a y 1.3b) constituye el proceso de depósito, es decir, el camino que emprende un ión de la disolución cuando se desplaza y se incorpora a las redes cristalinas de los metales que constituyen el electrodo. El segundo aspecto (figuras 1.4a, 1.4b y 1.4c) se refiere al proceso de cristalización o crecimiento del cristal, que es el nombre dado al proceso conjunto por el cual los actos individuales del depósito de iones se enlazan para hacer crecer los cristales que constituyen el metal por recubrir u originar un nuevo cristal.



Figura 1.3. Camino seguido por los iones que sufren la electrodeposición e incorporación a la red para formar una nueva capa de átomos.

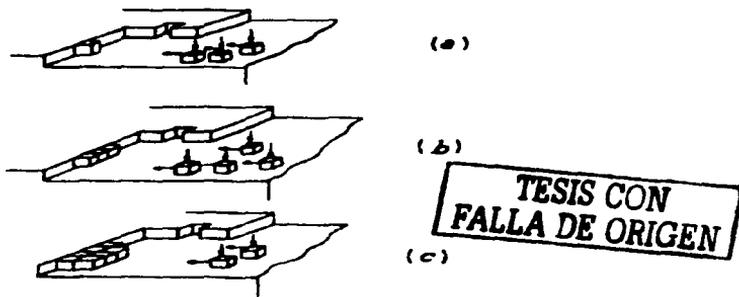


Figura 1.4. Formación de un depósito cristalino. Pasos consecutivos en que participan varios iones que muestran el avance de un escalón durante la formación de un retículo.

Elementos que integran los baños de galvanostegia.

Estos baños pueden considerarse constituidos por las siguientes partes:

- La sal o el ácido que contiene el ion metálico;
- Si no se trata de una sal conductora, se añadirá otra sal cuya misión es aumentar la conductibilidad del baño;

- Sustancias llamadas agentes de adición, empleadas en pequeñas cantidades, para influir en la naturaleza cristalina del depósito;
- Si el baño sólo opera con éxito dentro de estrechos límites de acidez, una sustancia que contribuya a conservar el pH adecuado en la solución.

Algunos baños pueden contener todas estas sustancias; otros no, por cuanto una de ellas puede cumplir más de una función.

Desde el punto de vista industrial, los baños pueden dividirse en cierto número de tipos, de los que son ejemplos los baños de sulfatos, los de cianuros, de cloruros, de percloratos y de fosfatos y las soluciones de las que se obtienen por deposición metales preciosos.

1.5 Estructura de los depósitos

Examinados por los rayos x, todos los metales depositados electrolíticamente presentan estructura cristalina. Parece que la diversidad de propiedades físicas y de aspecto son causadas por las diferencias de tamaño y forma de los cristales. Las características de los recubrimientos vienen afectadas por varios factores, tales como la densidad de corriente, la concentración y agitación de la solución, su temperatura, conductibilidad, concentración de iones metálicos y de iones hidrógeno, el empleo de agentes de adición, la estructura del metal que va a ser recubierto y el poder de penetración de la disolución. Este término se refiere a la mejora de la razón de la distribución del metal sobre el objeto que se recubre, frente a la razón de la distribución de la corriente primaria sobre un cátodo. Para una disolución, el poder de penetración es una medida de su capacidad de depositar metales uniformemente sobre un cátodo de forma irregular. Las variables de las que depende el poder de penetración son la polarización, la conductividad y el rendimiento del cátodo. El poder de penetración de los baños electrolíticos debe medirse empíricamente¹⁸.

El poder de penetración se mide cualitativamente a partir del depósito en hueco de distintas profundidades practicados en cátodos, o bien en formas dobladas en ángulo recto y que penden verticalmente con la sección doblada apuntando al ánodo.

Cuando las irregularidades del cátodo son del carácter de grietas dejadas por la pulverización, pulido y preparación de la superficie, incluso las disoluciones de poder de penetración pobre darán distribución uniforme. A esta característica se le da el nombre de poder de micropenetración y se valora por medidas de la rugosidad relativa de la superficie.

Los baños galvanostégicos se hacen trabajar dentro de los límites definidos de la densidad de corriente, más allá de los cuales los depósitos obtenidos son de calidad deficiente. Los baños de baja concentración iónica del metal son generalmente empleados para obtener depósitos de grano fino, llamados amorfos¹⁸.

Clasificación de tamaños de grano.

Existen diversos métodos para determinar el tamaño de grano, como se ven en un microscopio. El método que se explica aquí es el que utilizan con frecuencia los fabricantes. El tamaño de grano se determina por medio de la cuenta de los granos en cada pulgada cuadrada bajo un aumento de 100x.

1.6 Análisis de superficie metálica por microscopia

La misión de la metalografía consiste en ser un instrumento de regulación, control y verificación de los materiales y procesos metalúrgicos, pues los metales y aleaciones se emplean por sus propiedades, que satisfacen las exigencias tecnológicas. Estas propiedades, que hacen a los metales útiles, están en función de la microestructura. Por este motivo interesa el estudio de la misma: el tamaño del grano, el tamaño, forma y distribución de las diversas fases e inclusiones.

Para la investigación de las propiedades de los metales y aleaciones se ha utilizado el método químico, el ensayo mecánico, y la metalografía. En la actualidad, la metalografía ha implantado nuevos métodos de investigación, que a la vez de explicar algunas de las dificultades no aclaradas por otros métodos, son de gran importancia para completar e interpretar los resultados del análisis químico de los metales y aleaciones.

Los detalles de la estructura de los metales no son fácilmente visibles a simple vista, pero las estructuras de grano de los metales pueden verse con un microscopio. Las características del metal y el tamaño de grano pueden determinarse estudiando la micrografía. Para este propósito se utiliza el microscopio metalúrgico y técnicas asociadas de fotomicroscopía. El microscopio metalúrgico es un instrumento de gran precisión ideado para el examen visual y para el registro permanente de las estructuras metálicas por medio de la fotografía (figura 1.5). El microscopio metalúrgico de luz reflejada es similar a los utilizados para otros propósitos, excepto que contiene un sistema de iluminación dentro del sistema de lentes para proveer iluminación vertical (figura 1.6).

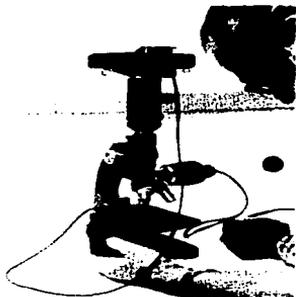


Figura 1.5. Método para producir micrografías con una cámara de 35 mm.

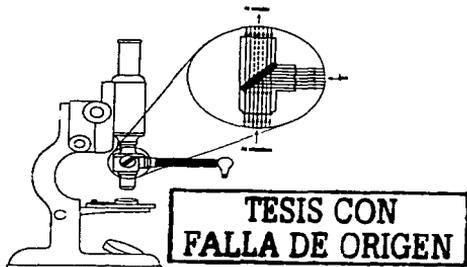


Figura 1.6. Esquema de un microscopio Metalúrgico y sistema de iluminación.

El desarrollo más reciente en microscopía ha sido el microscopio electrónico, que aún con una resolución de 200 \AA es diez veces la del mejor microscopio metalúrgico.

El microscopio electrónico de reflexión, de exploración o de barrido "scanning electron microscope" (SEM) se ha introducido con gran éxito en metalografía. En la figura 1.7 se ha esquematizado el fundamento de este tipo de microscopio. En esta técnica se hace incidir sobre la probeta un haz de electrones acelerado por una diferencia de potencial variable entre 1 y 30 kV, y enfocado mediante una serie de lentes electromagnéticas. Junto a la

energía reflejada, también se emite una energía secundaria de los electrones afectados por la radiación. Cada electrón origina un gran número de electrones secundarios de baja energía. Las características de estos electrones secundarios dependen no sólo de la energía del haz incidente, sino también de los detalles superficiales de la muestra, y pueden ser recogidos para la observación electrónica de la superficie de la muestra irradiada.

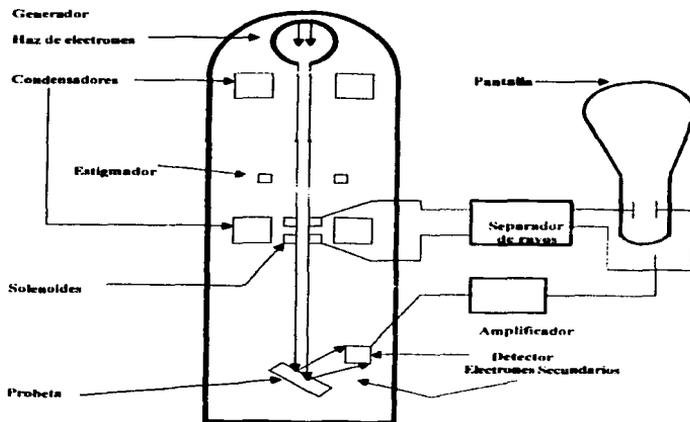


Figura 1.7. Esquema del microscopio de barrido.

Las principales ventajas del microscopio electrónico de barrido sobre el microscopio óptico de luz visible son:

- Una gran profundidad de foco
- Dispone de una gama de aumentos (de 20x a 20.000x).
- Posibilidad de observar el campo que se ha de estudiar en 3D
- Poder de resolución de 130 Å aproximadamente .

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

En este trabajo se empleó el microscopio electrónico de barrido.

Capítulo II

Estudio Teórico

K-A

Capítulo II

Estudio Teórico

2.1 Electroquímica

La electroquímica estudia las propiedades de las disoluciones de electrolitos y de los procesos que se verifican en los electrodos. Un buen punto de partida son las leyes de Faraday de la electrólisis, que relacionan la masa de la sustancia depositada en un electrodo con la cantidad de electricidad (corriente por tiempo) que atraviesa la disolución, y con la masa atómica relativa o masa molecular de la sustancia.

Durante los años 1833 y 1834, Michael Faraday publicó los resultados de una amplia serie de investigaciones acerca de las relaciones entre la cantidad de electricidad que atraviesa una disolución y la cantidad de material que se libera en los electrodos. Él formuló las *Leyes de Faraday de la electrólisis*, que se resumen a continuación:

1.- La masa de un elemento que se produce en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad Q que atraviesa el líquido; la unidad de Q en el sistema SI es el coulomb (C). La cantidad de electricidad se define como la corriente I (unidad del SI = ampere, A), multiplicada por el tiempo t (unidad en SI = segundo, s):

$$Q = I t \quad (2.1)$$

2.- La masa de un elemento que se libera en un electrodo es proporcional al peso equivalente del elemento¹⁵.

La recomendación del sistema SI, apoyada por la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada y otros cuerpos científicos internacionales, es que se deje de emplear la palabra equivalente y se haga referencia a moles. Sin embargo, el concepto equivalente aún se utiliza¹⁵.

La carga eléctrica, designada q , se mide en coulombs, con símbolo C. La carga del electrón es $1.60217733 \times 10^{-19}$ C. Un mol de electrones tiene carga de 9.6485309×10^4 C; este número se denomina constante de Faraday y se le asigna el símbolo F. La relación entre la

cantidad de electricidad expresada en coulombs y la cantidad de materia expresada en moles es por tanto

$$q = n F \quad (2.2)$$

La diferencia de potencial eléctrico entre dos puntos es una medida del trabajo eléctrico requerido (o realizable) cuando una carga eléctrica se desplaza de un punto a otro. El símbolo E denota la diferencia de potencial (o tensión eléctrica) medida en volts (V). El trabajo eléctrico tiene una dimensión de energía, cuya unidad es el Julio (J).

Cuando una carga, q , es desplazada por una diferencia de potencial, E , el trabajo eléctrico efectuado es

$$\text{Trabajo}_e = E q \quad (2.3)$$

Se gana o se pierde un Julio de energía cuando una carga de un coulomb se desplaza por una diferencia de potencial de un volt. La ecuación (2.3) indica que un volt equivale a un J/C (Julio /coulomb).

A mayor diferencia de potencial entre dos puntos mayor fuerza se efectúa sobre la partícula cargada que circula entre esos puntos. Una batería de 12V "empuja" los electrones en un circuito con una fuerza ocho veces mayor que una pila seca de 1.5V.

El cambio de energía libre, ΔG , para una reacción química realizada reversiblemente a temperatura y presión constantes, es igual al trabajo eléctrico máximo que la reacción puede efectuar sobre sus alrededores.

$$\text{Trabajo}_e = - \Delta G \quad (2.4)$$

En la ecuación 2.4, el signo negativo indica que la energía libre de un sistema disminuye cuando el trabajo realizado sobre los alrededores es positivo.

Combinando las ecuaciones 2.1, 2.2 y 2.3 se obtiene una relación de importancia capital en electroquímica:

$$\Delta G = - \text{Trabajo}_{\text{el}} = - E q$$

$$\Delta G = - n F E \quad (2.5)$$

La ecuación 2.5 relaciona el cambio de energía libre de una reacción y la diferencia de potencial eléctrico que aquella puede generar.

Para las reacciones que ocurren en condiciones estándares, la fuerza que las impulsa aumenta con el valor positivo de E° . Se sabe que el cambio de las concentraciones de los reactivos y productos influye en el cambio de energía libre de la reacción. La fuerza impulsora neta para una reacción se expresa mediante la ecuación de Nernst, que incluye la fuerza impulsora en condiciones estándares (E°) y un término que expresa la dependencia respecto a las concentraciones.

Para la reacción balanceada



la ecuación de Nernst que indica el potencial de celda. E. es

$$E = E^\circ - RT / nF \ln (a_C)^c (a_D)^d / (a_A)^a (a_B)^b \quad (2.7)$$

Donde E° = potencial estándar de reducción ($a_C = a_D = a_A = a_B = 1$)

R = constante de los gases (8.31451 VC / K mol)

T = temperatura (K)

n = número de electrones en cada semirreacción

F = constante de Faraday (9.6485309×10^4 C / mol)

a_i = actividad de la especie i

El término logarítmico de la ecuación de Nernst es el coeficiente de reacción, Q (también llamado índice o coeficiente de reacción).

$$Q = (a_C)^c (a_D)^d / (a_A)^a (a_B)^b \quad (8)$$

Q tiene la misma forma que una constante de equilibrio, pero no se requiere que las actividades tengan los valores de equilibrio. Esto es, $Q \neq K$ a menos de que el sistema se encuentre precisamente en el equilibrio.

Convirtiendo el logaritmo natural de la ecuación (2.7) en logaritmo de base 10 y sustituyendo T por 298.15K (25.00°C), se obtiene una forma de la ecuación de Nernst más fácil de usar:

$$E = E^\circ - 0.05916 \text{ V} / n \ln (a_c)^c (a_p)^d / (a_\lambda)^a (a_b)^b \quad (9)$$

Cuando $E = 0$, la celda está en equilibrio. Por lo tanto, en este caso el cociente de reacción, Q es igual a la constante de equilibrio, K . Esto permite establecer una importante relación entre K y E° para una reacción química:

$$E = E^\circ - 0.06 / n \log Q \quad (\text{en cualquier momento}) \quad (10)$$

$$0 = E^\circ - 0.06 / n \log K \quad (\text{en el equilibrio}) \quad (11)$$

Reagrupando la ecuación (11) se obtiene

$$0.06 / n \log K = E^\circ \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (12)$$

o bien

$$K = 10^{nE^\circ / 0.06} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (13)$$

La ecuación (2.13) permite evaluar la constante de equilibrio de cualquier reacción para la cual se conozca E° . Por el contrario, si se conoce la constante de equilibrio de una reacción, esto permite hallar E° mediante la ecuación (2.12).

La forma correcta de la ecuación (2.13) a cualquier temperatura es

$$K = 10^{nE^\circ / RT} \quad \text{a } 25^\circ\text{C} \quad (2.14)$$

Las ecuaciones 2.10 y 2.11 se emplean en la elaboración de diagramas de tipo Pourbaix.

Con el objetivo de determinar las condiciones experimentales para llevar a cabo el recubrimiento de las figuras de plomo, se realizó el estudio teórico de especiación. Dicho estudio permite mediante los diagramas de Pourbaix establecer las condiciones de trabajo. El proceso de construcción de los diagramas se explica a continuación:

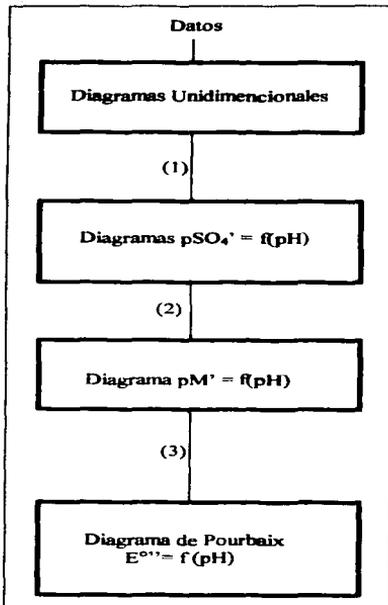


Figura 2.1. Diagrama de flujo para la construcción de Diagramas de Pourbaix.

Donde (1), (2) y (3) = se emplea para construir...

Se elaboraron los diagramas unidimensionales para las especies solubles e insolubles de cobre y plomo, figuras 2.2, 2.4, 2.10 y 2.12; a partir de estos diagramas, se seleccionaron los equilibrios representativos o particulares para cada intervalo de pH, que sirvieron para construir los diagramas de zonas de predominio, DZP, $pSO_4' = f(pH)$ para las especies solubles e insolubles de cobre y plomo. (Figuras 2.3, 2.5, 2.11 y 2.13).

Dadas las condiciones de trabajo establecidas, se realizaron los cortes a estos diagramas que permitieron la obtención de diagramas unidimensionales para las especies predominantes de plomo y cobre a $pSO_4' = 0.0$. (Figuras 2.6 y 2.14), y así poder seleccionar los equilibrios representativos para cada intervalo de pH y construir los diagramas $p(M)'$ en función del pH; donde M es Pb(II) y Cu(II). (Figuras 2.7 y 2.15).

Al realizar los respectivos cortes, se pudieron construir los diagramas unidimensionales $M(II) + 2e^- = M^0$ (figuras 2.8 y 2.16); según las especies que predominaron en $pM' = 0.0$ y seleccionar los equilibrios particulares para cada intervalo de pH.

Finalmente, se elaboraron los diagramas de tipo Pourbaix, $[E^{000} = f(pH)]$ para cobre y plomo respectivamente (figuras 2.9 y 2.17), y poder determinar así las condiciones óptimas para efectuar el trabajo experimental.

La figura 2.18 es el resultado de la integración de los diagramas 2.9 y 2.17. La discusión, el análisis y la fase experimental pueden verificarse a partir del capítulo III de este trabajo.

2.2 Construcción de los diagramas de zona de predominio, DZP para Pb en presencia de H_2SO_4

Estudio para $Pb'(II)$

Se considera primero al $Pb'(II)$, para esto se utilizan las siguientes constantes (Obtenidos del programa analítico computacional Medusa):

Pb^{2+}	=	$H^+ + Pb(OH)^+$	$\text{Log}K = -7.71$
Pb^{2+}	=	$2H^+ + Pb(OH)_2$	$\text{Log}K = -17.12$
Pb^{2+}	=	$3H^+ + Pb(OH)_3^-$	$\text{Log}K = -28.06$
Pb^{2+}	=	$4H^+ + Pb(OH)_4^{2-}$	$\text{Log}K = -39.7$
Pb^{2+}	=	$PbSO_4$	$\text{Log}K = 2.75$
$Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	=	$Pb(SO_4)^{2-}$	$\text{Log}K = 3.47$
$Pb^{2+} + SO_4^{2-}$	=	$PbSO_4 \downarrow$	$\text{Log}K = 7.79$
Pb^{2+}	=	$Pb(OH)_2 \downarrow$	$\text{Log}K = -8.15$
HSO_4^-	=	$H^+ + SO_4^{2-}$	$pK_{a2} = 1.98$

Para las especies solubles de $Pb^{(II)}$

Equilibrio generalizado



De las constantes anteriores, se construyen los diagramas unidimensionales para las especies solubles mostrados a continuación.

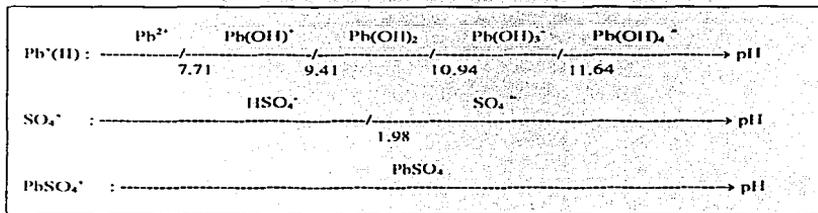


Figura 2.2. Diagramas unidimensionales para especies solubles de plomo.

De los diagramas anteriores se seleccionan los equilibrios representativos a cada intervalo de pH, para construir la figura 2.3.

$0.0 \leq \text{pH} \leq 1.98$
 $1.98 \leq \text{pH} \leq 7.71$
 $7.71 \leq \text{pH} \leq 9.41$
 $9.41 \leq \text{pH} \leq 9.575$
 $9.575 \leq \text{pH} \leq 10.94$
 $10.94 \leq \text{pH} \leq 11.64$
 $11.64 \leq \text{pH} \leq 14.00$

$0.77 + \text{pH}$
 2.75
 $10.46 - \text{pH}$
 $19.87 - 2\text{pH}$
 $10.295 - \text{pH}$
 $15.765 - 3/2 \text{pH}$
 $21.585 + 2\text{pH}$

$- 1.26 + \text{pH}$
 0.72
 0.72

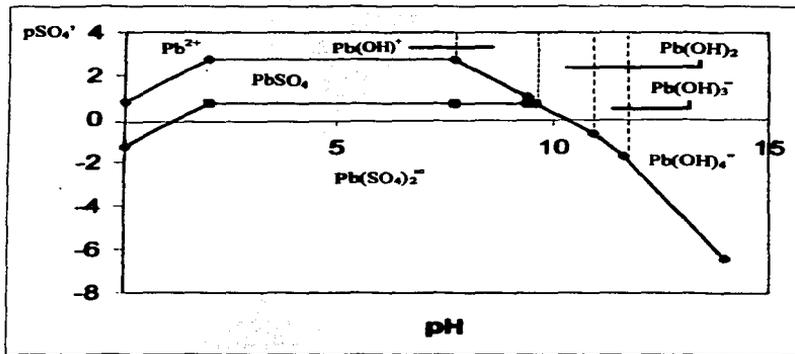


Figura 2.3. Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de plomo

Para las especies insolubles de Pb⁺⁺ (II) ↓

Recordando que el Pb⁺⁺ (II) ↓ = Pb(OH)₂↓ y que el Pb(SO₄)⁺ (II) ↓ = Pb(SO₄)₂↓, utilizando los equilibrios representativos en cada intervalo de pH, se construye la figura 2.4.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

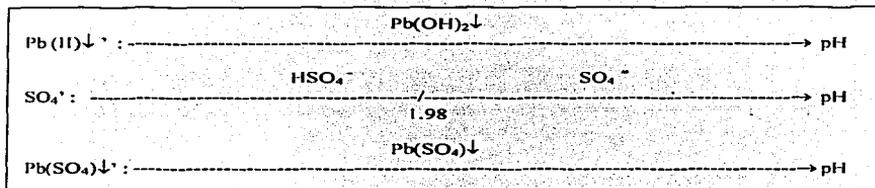


Figura 2.4. Diagramas unidimensionales para especies insolubles de plomo.

Intervalos para los equilibrios representativos para las especies insolubles

$$0.0 \leq \text{pH} \leq 1.98$$

$$13.96 - \text{pH}$$

$$1.98 \leq \text{pH} \leq 14.00$$

$$15.94 - 3\text{pH}$$

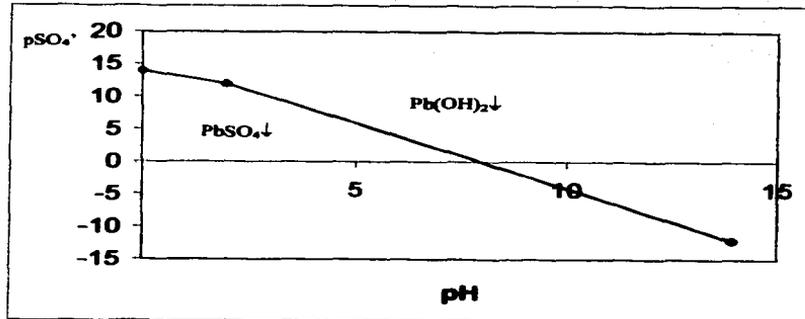


Figura 2.5. Diagrama de zonas de predominio para especies insolubles de plomo

Considerando que se tiene una concentración de 1M de sulfatos, se hace un corte en las figuras 2.3 y 2.5 a un $\text{pSO}_4^{2-} = 0.0$ para obtener los siguientes diagramas unidimensionales que se presentan en la figura 2.6.

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

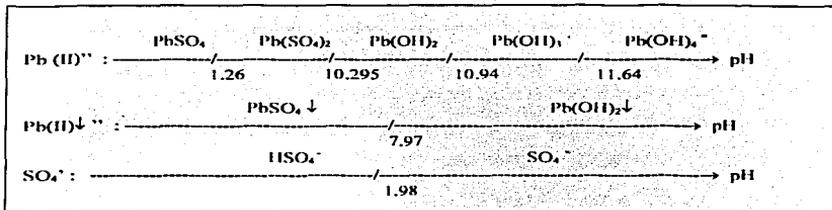


Figura 2.6. Diagramas de especies predominantes a $p\text{SO}_4 = 0.0$

Intervalos para los equilibrios representativos a $p\text{SO}_4 = 0.0$

$0.0 \leq \text{pH} \leq 1.26$	5.04
$1.26 \leq \text{pH} \leq 1.98$	$6.3 - \text{pH}$
$1.98 \leq \text{pH} \leq 7.97$	4.32
$7.97 \leq \text{pH} \leq 10.295$	$-11.62 + 2 \text{pH}$
$10.295 \leq \text{pH} \leq 10.94$	8.97
$10.94 \leq \text{pH} \leq 11.64$	$19.91 - \text{pH}$
$11.64 \leq \text{pH} \leq 14.00$	$31.55 - 2 \text{pH}$

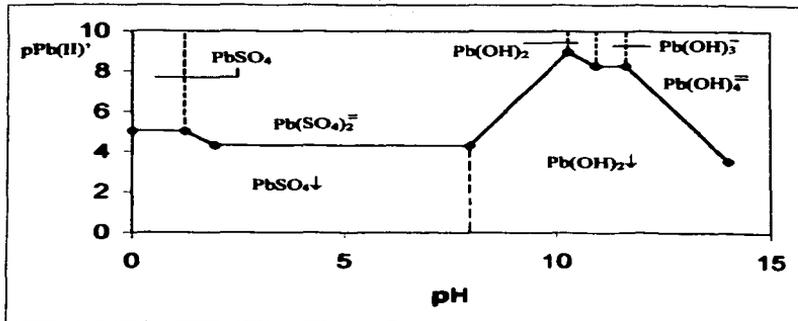


Figura 2.7. Diagrama $p\text{Pb}^{2+} = f(\text{pH})$

2.3 Construcción del diagrama de Pourbaix para plomo en presencia de sulfatos

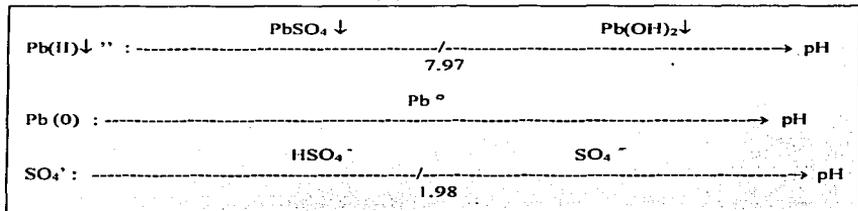


Figura 2.8. Diagramas unidimensionales $\text{Pb(II)} + 2e^- = \text{Pb}^\circ$

Intervalos para los equilibrios representativos a $p\text{Pb}' = 0.0$

$$0.0 \leq \text{pH} \leq 1.98$$

$$E^{o'} = 0.3003 - 0.03 \text{ pH}$$

$$1.98 \leq \text{pH} \leq 7.97$$

$$E^{o'} = -0.3597$$

$$7.97 \leq \text{pH} \leq 14.00$$

$$E^{o'} = 0.1185 - 0.03 (2 \text{ pH})$$

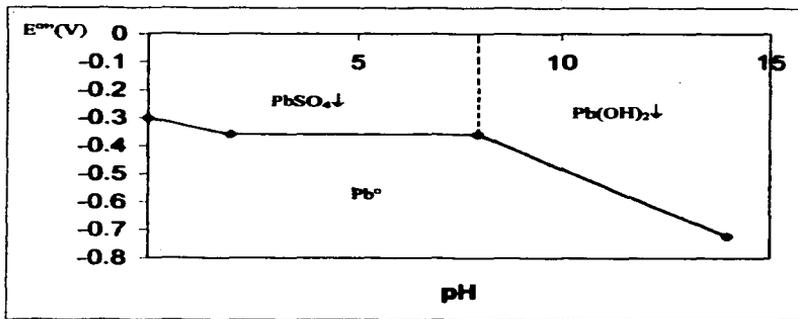
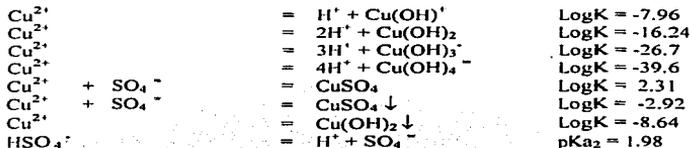


Figura 2.9. Diagrama tipo Pourbaix $E^{o'}$ vs. PH para plomo en presencia de sulfatos.

2.4 Construcción de los diagramas de zona de predominio, DZP para Cu en presencia de H₂SO₄

Estudio para Cu^(II)

Se considera primero al Cu^(II), para esto se utilizan las siguientes constantes (Obtenidos del programa analítico computacional Medusa):



Equilibrio generalizado



De las constantes anteriores, se construyen los diagramas unidimensionales para las especies solubles, mostrados a continuación.

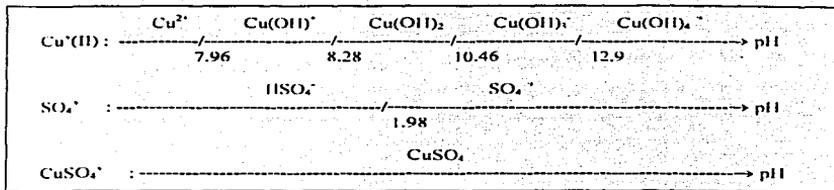


Figura 2.10. Diagramas unidimensionales para especies solubles de cobre

De los diagramas anteriores se seleccionan los equilibrios representativos a cada intervalo de pH, para construir la figura 2.11.

0.0 ≤ pH ≤ 1.98	0.33 + pH
1.98 ≤ pH ≤ 7.96	2.31
7.96 ≤ pH ≤ 8.28	10.27 - pH
8.28 ≤ pH ≤ 10.46	18.55 - 2pH
10.46 ≤ pH ≤ 12.9	29.01 - 3pH
12.9 ≤ pH ≤ 14.00	41.91 - 4pH

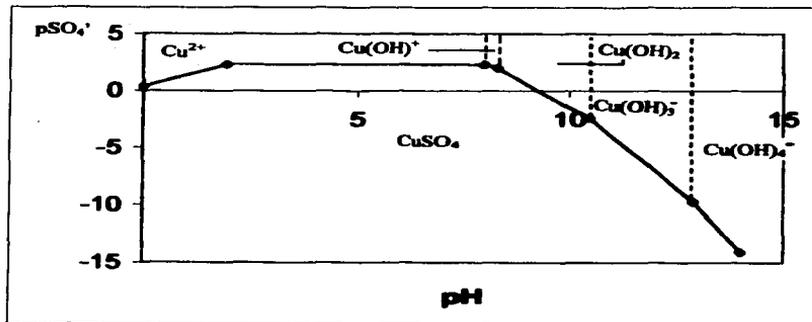


Figura 2.11. Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de cobre

Para las especies insolubles de Cu⁺⁺ (II) ↓

Recordando que el Cu⁺⁺ (II) ↓ = Cu(OH)₂↓ y que el Cu (SO₄)⁺ (II)↓ = Cu(SO₄)↓, utilizando los equilibrios representativos en cada intervalo de pH, se construye la figura 2.12.

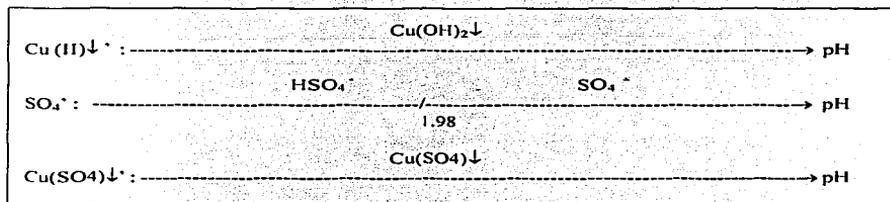


Figura 2.12. Diagramas unidimensionales para especies insolubles de cobre

Intervalos para los equilibrios representativos de las especies insolubles

$$0.0 \leq \text{pH} \leq 1.98$$

$$1.98 \leq \text{pH} \leq 14.00$$

$$3.74 - \text{pH}$$

$$5.72 - 2\text{pH}$$

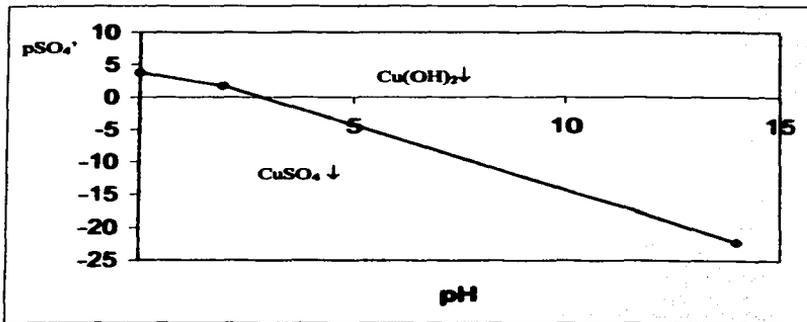


Figura 2.13. Diagrama de zonas de predominio para especies solubles de cobre

Considerando que se tiene una concentración de 1M de sulfatos, se hace un corte en las figuras 2.11 y 2.13 a un $pSO_4^* = 0.0$ para obtener los siguientes diagramas unidimensionales que se presentan en la figura 2.14.

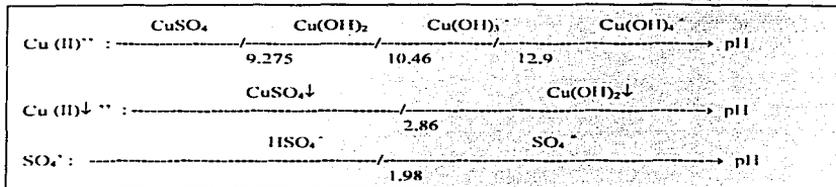


Figura 2.14. Diagramas unidimensionales de especies predominantes en $pSO_4^* = 0.0$

Intervalos para los equilibrios representativos a $pSO_4^* = 0.0$

$0.0 \leq pH \leq 2.86$	- 5.23
$2.86 \leq pH \leq 9.275$	- 10.95 + 2pH
$9.275 \leq pH \leq 10.46$	7.6
$10.46 \leq pH \leq 12.9$	18.06 - pH
$12.9 \leq pH \leq 14.00$	30.96 - 2pH

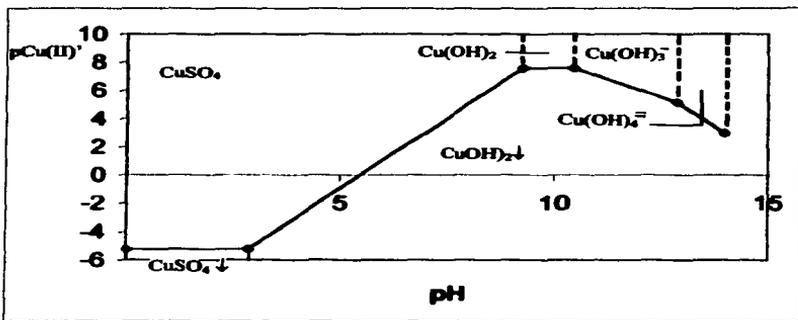


Figura 2.15. Diagrama $pCu' = f(pH)$

2.5 Construcción del diagrama de Pourbaix para cobre en presencia de sulfatos

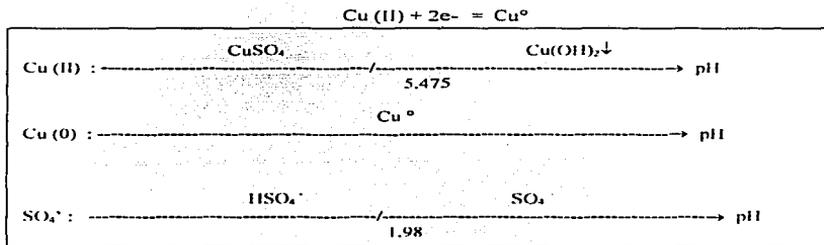


Figura 2.16. Diagramas unidimensionales $Pb(II) + 2e^- = Pb^*$

Intervalos para los equilibrios representativos a $pCu' = 0.0$

$$0.0 \leq pH \leq 1.98$$

$$1.98 \leq pH \leq 5.475$$

$$5.475 \leq pH \leq 14.00$$

$$E^{0**} = 0.3291 - 0.03 \text{ pH}$$

$$E^{0**} = 0.2697$$

$$E^{0**} = 0.5982 - 0.03(2 \text{ pH})$$

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

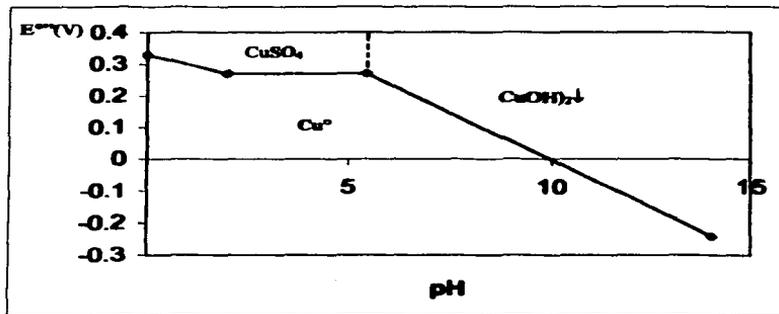


Figura 2.17. Diagrama tipo Pourbaix E° vs pH para cobre en presencia de sulfatos

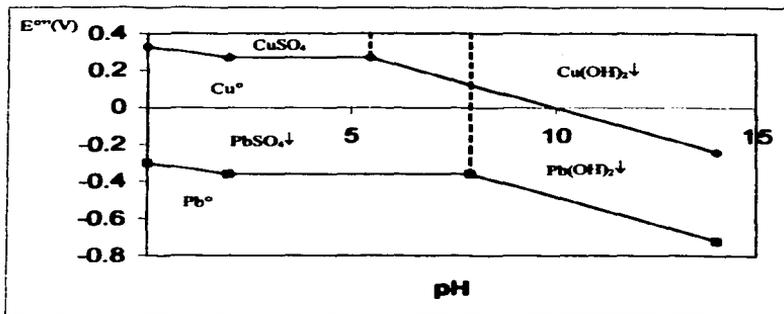


Figura 2.18. Integración de las figuras 2.9 y 2.17 para el sistema experimental.

Capítulo III

Parte Experimental

Capítulo III

Parte experimental

Metodología

3.1 Realización de la pieza de plomo para su posterior recubrimiento con cobre

3.1.1 Material y reactivos:

- Plomo de desecho
- Molde
- Tanque de gas butano con quemador
- Equipo de protección personal
- Crisol de grafito tipo salamandra
- Horno de tipo monolítico

3.1.2 Proceso de elaboración

- Dependiendo de lo que se pretende realizar se elige la forma necesaria de la figura.
- Para verificar condiciones óptimas del recubrimiento, se emplea el vaciado en molde metálico a presión y la forma de la figura que se elige es cúbica.
- Para el rastreo de iones, se elige el vaciado en molde metálico por gravedad y la forma de la figura que se elige es cilíndrica.
- A partir de un modelo de plástico o madera, se elabora el molde.

Existen diversos métodos y moldes para elaborar una pieza metálica por fundición^{1,13,20,22}.

La siguiente lista, presenta algunos de ellos:

- Vaciado en molde de arena
- Vaciado en molde metálico por gravedad
- Vaciado en molde metálico a presión
- Vaciado en molde metálico a baja presión
- Vaciado por succión
- Vaciado por el método de la "cera perdida"

El método que se elige para la elaboración de una pieza se hace dependiendo de las necesidades y características que ésta debe cumplir.

En el presente trabajo, se emplearon los tres primeros métodos (vaciados en molde de arena para la construcción de los moldes metálicos, en molde metálico por gravedad, y en molde metálico a presión) los cuales se explican a continuación:

El vaciado en molde de arena (figura 3.1) es el método menos costoso, cuando se requieren pocos vaciados, que se puede aplicar a casi todo tipo de vaciado, sea pequeño o grande, simple o complejo. Es el método empleado para la construcción de los moldes metálicos usados posteriormente.

De ser necesario, es posible alcanzar una textura tersa en la superficie que se acerque a la del vaciado en el molde metálico. Existen pocos límites técnicos para el vaciado por este método a pesar de que no es fácil vaciar secciones con resistencia adecuada por debajo de un espesor de 5mm.

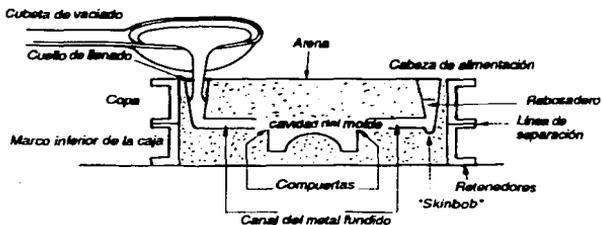


Figura 3.1. Sección esquemática del vaciado en molde de arena en caja o base de moldeado.

El *vaciado en molde metálico por gravedad* como método de producción está condicionada por: a) el número de vaciados idénticos requeridos (por lo general, el costo de fabricación del molde se justifica por corridas de entre 1000 y 5000) y b) las propiedades mecánicas necesarias para la función que lleven a cabo los vaciados. El vaciado en molde metálico, a pesar de ser muy versátil, impone alguna limitaciones prácticas cuando los vaciados son muy grandes y se acentúan los problemas relacionados con la alimentación de secciones delgadas y con los esfuerzos debidos a la contracción. Este método fue empleado en la elaboración de cilindros para el seguimiento fisicoquímico de la migración de iones.

El costo de fabricación de los moldes para el vaciado en *molde metálico a presión* (figura 3.2) conocido también como “vaciado por inyección” es normalmente elevado y en general sólo se recupera a partir de una corrida de producción de 10 mil o más vaciados, aunque puede resultar económico para cantidades menores si las piezas son chicas y con diseños muy simples.

Los vaciados en moldes metálicos a presión tienen por lo general las propiedades mecánicas más elevadas de todas en relación con el peso; las superficies son lisas y la precisión dimensional es muy alta. Requieren muy poco acabado y resulta posible lograr secciones muy delgadas. Esta técnica fue empleada en la elaboración de prismas rectangulares para determinar los datos precisos sobre el electrodepósito y para el estudio de microscopía electrónica.

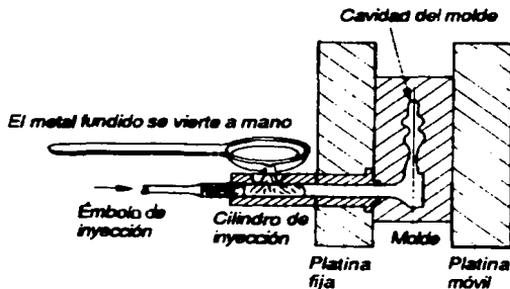


Figura 3.2. Sección esquemática del vaciado en molde metálico a presión.

- El paso siguiente es la fusión del metal y en el vertido de éste en el molde. La manipulación del horno y del metal exige cuidado y una cierta dosis de habilidad si se quiere que los resultados sean satisfactorios.

3.2 Electrodeposición de cobre sobre plomo

3.2.1 Material y reactivos

- Figura de plomo como electrodo (cátodo)
- Alambre de cobre (ánodo)
- Fuente de poder
- Voltímetro
- Ácido sulfúrico concentrado
- Sulfato de cobre Grado reactivo analítico
- Vasos de precipitado 50, 100 y 250 mL.
- Báscula analítica
- Pipetas volumétricas 1,5, 10 y 25 mL.
- Matraces volumétricos 50 y 100 mL.
- Cronómetro

3.2.2 Proceso de electrodeposición

- Realizar el montaje que aparece en la figura 3.3.
- La concentración de la disolución de CuSO_4 es 1M
- Ajustar el pH a 0-1 con H_2SO_4
- Ajustar el voltaje en el intervalo semiabierto $[-0.4, -0.3\text{V}] = \{x / -0.4 \leq x < -0.3\text{V}\}$.

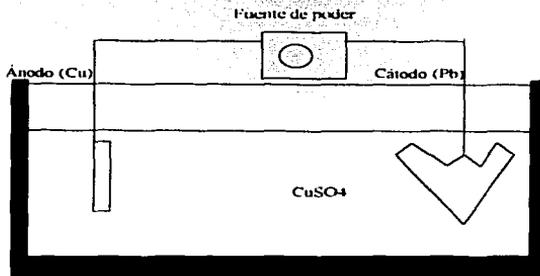


Figura 3.3. Celda electroquímica en que se produce la electronización del ion Cu^{2+} en una fuente de electrones.

3.3 Realizar un rastreo acerca de la migración de iones plomo a través del depósito de cobre.

Determinación de plomo en las muestras por espectroscopia de absorción atómica⁶.

Una pieza de plomo recubierta con cobre se pesa y se disuelve sólo la película de cobre en ácido nítrico. Después de una dilución apropiada, la muestra se aspira en una flama y se mide la absorción de la radiación de una lámpara de cátodo hueco.

Preparación de la disolución

Solución estándar de plomo, 100 mg/L. Secar una cantidad de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ grado reactivo por 1 hora a 110°C . Enfriar y pesar 0.17 g en un matraz volumétrico de 1 L. Disolver en una disolución de 5 mL de agua y 1 a 3 mL de HNO_3 concentrado. Diluir a la marca con agua destilada y mezclar bien.

Procedimiento

Pesar muestras duplicadas del problema (nota 1) en vasos de 150 mL. Cubrir con vidrios de reloj y disolver (utilizar una campana) en una mezcla que consiste de unos 4 mL de HNO_3 concentrado y 4 mL de HCl concentrado (nota 2). Hervir suavemente para eliminar óxidos de nitrógeno. Enfriar; transferir cuantitativamente las soluciones a matraces volumétricos de 250 mL individuales, diluir a la marca con agua y mezclar bien.

Utilizar pipetas volumétricas para distribuir porciones de 0, 1, 3, 5, 8, 10, 13 y 15 mL de la solución estándar de plomo a matraces volumétricos de 100 mL individuales. Adicionar 4 mL de HNO_3 concentrado y 4 mL de HCl concentrado a cada uno y diluir a la marca con agua. Transferir alícuotas de 5.00 mL de cada muestra a matraces volumétricos de 50 mL y diluir a la marca con agua.

Ajustar el monocromador a 217.00 nm y medir la absorbancia para cada estándar y la muestra a esa longitud de onda con un tiempo de medición de 10.00 segundos. Tomar al menos dos lecturas para cada medición.

Trazar una gráfica con los datos de calibración. Informar el porcentaje de plomo en cada una de las muestras problema.

3.4 Análisis de superficies por microscopía electrónica

Con el fin de completar y respaldar los resultados obtenidos en los estudios químicos de electrodepósito y de la migración de iones a través de la película de cobre es preciso un análisis de la superficie y estructura de las siguientes muestras:

- 1.- Plomo de desecho con el que se elaboran las figuras
- 2.- Cobre
- 3.- Superficie de plomo a 7 días de haber sido recubierto electrolíticamente con cobre
- 4.- Superficie de plomo a 60 días de haber sido recubierto electrolíticamente con cobre

Los detalles de la estructura de los metales no son fácilmente visibles a simple vista, pero las estructuras de grano de los metales pueden verse de manera precisa a través de un microscopio electrónico de barrido (MEB – SEM - “Scanning Electron Microscop”). Las características del metal y el tamaño de grano pueden determinarse estudiando la micrografía. El especialista realiza el examen visual para el registro de las estructuras metálicas por medio de la fotografía.

En el capítulo IV pueden apreciarse las metalografías seleccionadas y su descripción.

Capítulo IV

Resultados, Análisis y Discusión

Capítulo IV

Análisis y discusión de resultados

Resultados Condiciones del Recubrimiento

TABLA 1. DATOS DEL ELECTRODEPÓSITO.

n	m ₁ (g)	m ₂ (g)	m ₂ -m ₁ (g)	At. (cm ²)	m ₂ -m ₁ / A
1	55.1987	55.2164	0.0177	18.00	0.0010
2	60.0602	60.0794	0.0192	19.16	0.0010
3	58.6765	58.6925	0.016	18.58	0.0009
4	59.7321	59.7449	0.0128	18.87	0.0007

Donde:

m₁ = Masa de la figura de plomo

m₂ = Masa de la figura recubierta con cobre

m₂ - m₁ = Masa de cobre fijado

At = Area total de la figura de plomo determinada mediante la ecuación:

$$At = 2(a + b)c + 2ab$$
, correspondiente a un paralelepípedo rectangular.

La relación (m₂ - m₁) / A permite apreciar la uniformidad en cuanto a los electrodepositos realizados.

Promedio = 0.0009

Desviación estándar = 0.00012

Discusión

Puede apreciarse en las gráficas que en el pH de trabajo (entre 0 y 1) y con el potencial ajustado en [-0.4 ≤ x < -0.3V), las especies que predominan en el sistema son Pb⁰ y Cu²⁺ que pasa a Cu⁰.

Es importante resaltar que durante la reacción electroquímica el cátodo no se altera. Su misión consiste en actuar como superficie para la adsorción de átomos de cobre reducidos durante la reacción. O bien, si se prefiere referirlo a términos de la red cristalina que constituye el cátodo (electrocatalizador sólido), el retículo cristalino no se desintegra porque sus partículas constitutivas pasan a la disolución y crece por la adición permanente de partículas de la disolución a la red cristalina. La superficie del cátodo es una frontera estable.

De la tabla (1) podemos observar que el depósito en estas condiciones es uniforme, la relación masa depositada / área es prácticamente constante. Es importante recalcar la importancia que adquiere la elaboración de la pieza, dado que para esta parte del experimento, se contó con prismas rectangulares vaciados en molde metálico a presión, obteniendo así superficies más planas y por lo tanto recubrimientos homogéneos.

Resultados Rastreo de Iones

Se recubrieron con cobre 18 piezas de plomo de diferentes volúmenes y vaciadas en molde metálico por gravedad.

Se quitó el recubrimiento de cobre a tres piezas cada siete días, hasta cumplir treinta; a partir de ahí, el recubrimiento se quitó cada 14 días hasta cumplir los sesenta días.

El rastreo se realizó por medio de espectrometría de absorción atómica determinando las cantidades para trazar la curva de calibración que se muestra en la figura 4.1. (Ver datos en el anexo I, Tabla 2)

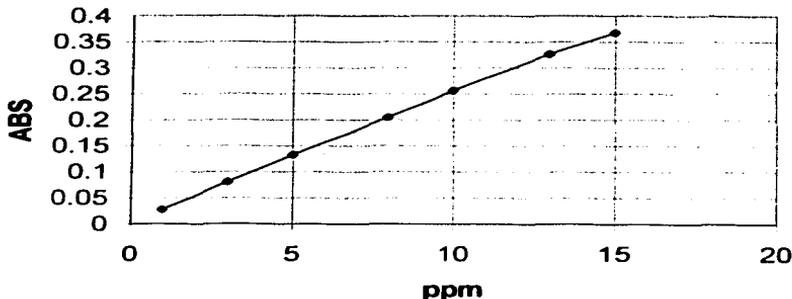


Figura 4.1. Curva de calibración. Absorbancia = f (Concentración)

Cada una de las concentraciones obtenidas fue dividida por el área de la pieza de donde fue removido el recubrimiento, obteniendo una relación denominada particularmente para este trabajo como $[Pb]^*/A$. (Ver datos en el anexo. Tabla 3)

Al graficar $[Pb]^*/A$ con respecto al tiempo transcurrido en quitar el depósito, obtenemos el siguiente gráfico:

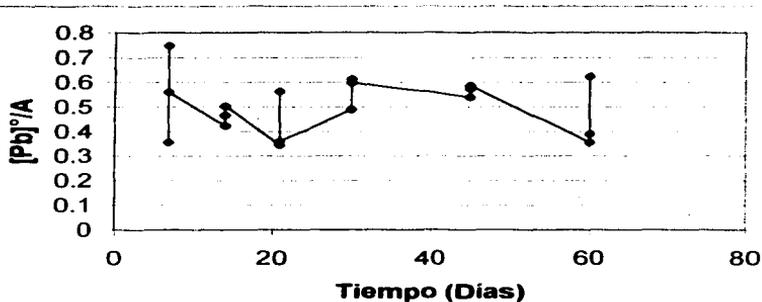


Figura 4.2. Diagrama de la relación de $[Pb]^*/A$ con respecto al tiempo.

El promedio para tres muestras cuyo depósito fue removido el mismo día se graficó en la figura 4.3, donde también se aprecia la media estadística:

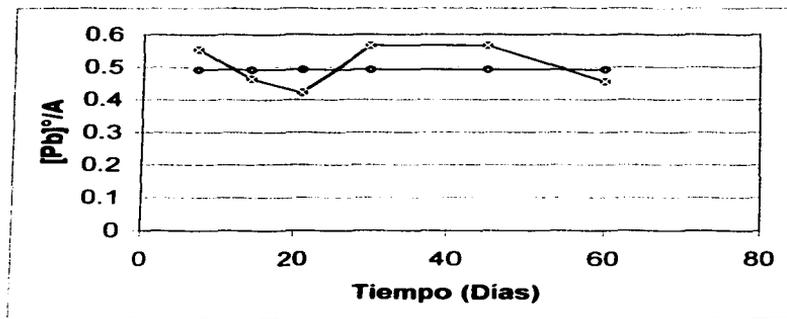


Figura 4.3. Diagrama del comportamiento fisicoquímico acerca de la migración de iones plomo a través de la película de cobre con respecto al tiempo.

—○— Prom [Pb]²⁺/A
 —●— Media

Donde :

Discusión

La concentración de plomo encontrado en cada una de las muestras presenta cierto rango de uniformidad, sin embargo, no se aprecia un incremento con respecto al tiempo.

La concentración de plomo presente se debe a la técnica de remoción del cobre, el cual fue realizado por disolución con HNO₃ y que superficialmente disolvió parte de la pieza.

Aún con el grado de disolución que se presenta, esta técnica resultó más eficiente que cualquier otro tipo de proceso mecánico (como raspado), que habría sido causa de muchas imprecisiones.

La importancia de no tener una migración de plomo es por tener seguridad en el manejo de piezas de ornato elaboradas con este material.

Después del rastreo realizado por absorción atómica, al manejar los datos se obtuvo la figura 4.2, que es un indicativo para establecer que no hay una migración por considerar dado que casi todos los valores de $[Pb]^*/A$ se encuentran entre las 3 y las 5 unidades.

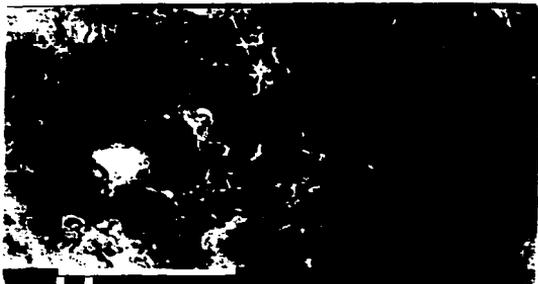
Aún el diagrama 4.2 no resulta lo bastante explícito como para confirmar que no hay migración, sin embargo, cuando verificamos el promedio para los valores de $[Pb]^*/A$ en cada uno de los días establecidos para el análisis, (figura 4.3), podemos apreciar el comportamiento encontrado a través de los 60 días en que se mantuvo el depósito de cobre sobre las piezas de plomo.

En la figura 4.3, se estableció la media estadística que es también una referencia para verificar el comportamiento fisicoquímico de los electrodepósito con respecto al tiempo.

Tomando en cuenta que para el estudio sobre la migración de iones no resultaba imprescindible una superficie totalmente lisa, las piezas empleadas para este propósito fueron vaciadas en molde metálico por gravedad.

Por otra parte, como la cantidad de masa depositada es muy pequeña (tabla 1), es necesario mencionar que el comportamiento puede variar (figura 4.2) dependiendo de la técnica empleada en la elaboración de las piezas sobre las cuales se realiza el depósito³⁰.

Resultados de Microscopía Electrónica

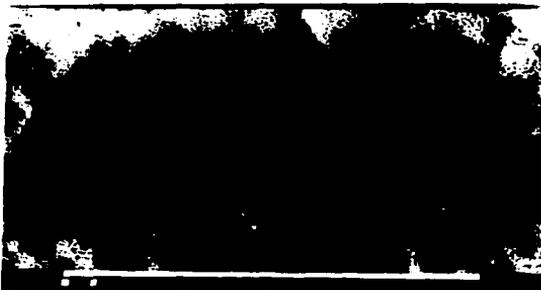


*Figura 4.4. Metalografía de la superficie metálica del control de plomo 4500x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

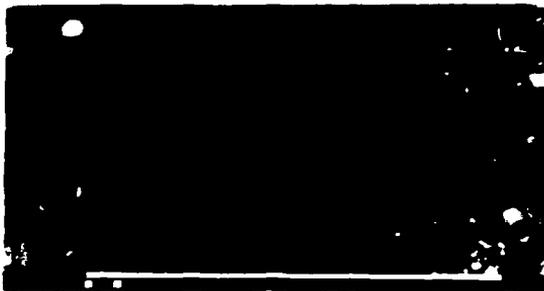


*Figura 4.5. Metalografía de la superficie metálica del control de plomo 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



*Figura 4.6. Metalografía II de la superficie metálica del control de plomo 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

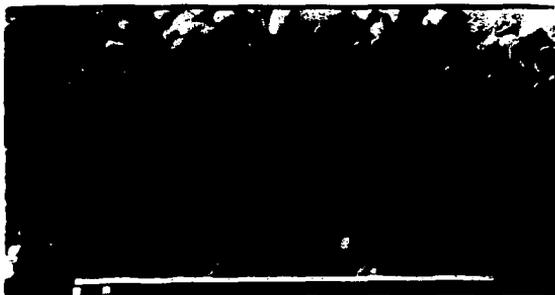


*Figura 4.7. Metalografía de la superficie metálica del control de cobre 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

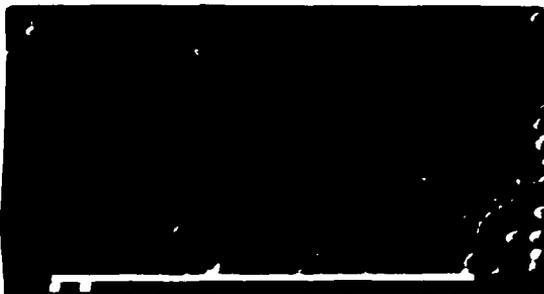


*Figura 4.8. Metalografía II de la superficie metálica del control de cobre 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*



*Figura 4.9. Metalografía de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 7
días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



*Figura 4.10. Metalografía II de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 7 días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*



*Figura 4.11. Metalografía III de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 7 días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



*Figura 4.12. Metalografía de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 60 días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*



*Figura 4.13. Metalografía II de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 60 días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



*Figura 4.14. Metalografía III de la superficie metálica de la pieza de plomo con película de cobre a 60 días del depósito 7000x.
Trabajo de microscopía electrónica FES-Cuautitlán. UNAM
Fotografías: Tec. Rodolfo Robles Gómez*

Discusión microscopía electrónica

Puede apreciarse en la figura 4.4 que la pieza de plomo presenta homogeneidad en su superficie y que el terminado obtenido en la fundición es aceptable. Es necesario recalcar que no fue sometida a tratamientos de maleabilidad.

Cuando el aumento se intensifica a 7000x, podemos seguir apreciando que la superficie tiene acabados satisfactorios. Las posibles fracturas no son de mayor importancia (las piezas no serán sometidas a ningún esfuerzo mecánico considerable).

Las figuras 4.5 y 4.6 son fotos control de la superficie a 7000 aumentos para las piezas de plomo obtenidas, mientras que las figuras 4.7 y 4.8 son fotos control también a 7000 aumentos para una superficie de cobre sometido a laminado. Observar diferencias.

Son por demás interesantes los resultados para las tomas obtenidas después del los electrodepósitos. En las metalografías 4.9, 4.10 y 4.11 grabadas a los siete días del proceso

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

electroquímico pueden apreciarse cúmulos de cobre distribuidos homogéneamente sobre la superficie de plomo. Estos cúmulos se presentan como aglomeraciones esféricas.

La diferencia con el control de cobre se debe a que la muestra fue una lámina, es decir, se observan diferentes tipos de grano, dado que ninguno de los dos electrodepósitos fueron sometidos a tratamientos de maleabilidad.

Sin embargo, con respecto a las metalografías del control de plomo, las muestras con recubrimiento dejan claro que no hay plomo superficial, incluso en la zona donde no se aprecian esferas o cúmulos, la superficie presenta relieves diferentes a los que se observan en el control. Esto refuerza y confirma los resultados del estudio químico sobre el rastreo de iones de plomo a través de la película.

En cuanto a los resultados que se muestran en las figuras 4.12, 4.13 y 4.14, también se aprecian los cúmulos de cobre. Ciertamente, hay diferencias notables entre los recubrimientos de 7 y 60 días; no en cuanto a la homogeneidad del electrodepósito, sino a la forma, dado que en las metalografías de la muestra de 60 días se observan estructuras cristalinas, sobre todo en la figura 4.12.

Si tomamos en cuenta el tamaño de grano, después de los electrodepósitos, se puede apreciar la homogeneidad de la película, dado que el tamaño se determina con aumento de 100x y en éste trabajo se hicieron a 7000x; los cúmulos son microgranos.

Conclusiones

46-A

Conclusiones

- Dada la problemática que implica la contaminación del medio por plomo, es posible reciclar éste, fabricar figuras mediante el proceso de fundición y recubrirlas con un metal que no represente un problema en cuanto a contaminación ambiental.
- Con base en el estudio teórico, se determinó que las condiciones óptimas para el recubrimiento de plomo con cobre son:
$$0 < \text{pH} < 1 \text{ y } -0.3 > E^{\text{om}} \geq -0.4 \text{ V}$$
donde el cobre en solución se deposita y las superficies de plomo permanecen estables.
- Se verificó experimentalmente la información obtenida a partir de los diagramas de Pourbaix acerca del recubrimiento electroquímico de cobre sobre plomo.
- Los estudios fisicoquímico y de microscopía electrónica indican que no hay una migración significativa de iones de plomo a través de la película de cobre.

Anexo I

47-A

Anexo I

TABLA 2. DATOS PARA LA CURVA DE CALIBRACIÓN

n	STD (ppm)	ABS
1	1	0.0273
2	3	0.0803
3	5	0.1325
4	8	0.2046
5	10	0.2563
6	13	0.3268
7	15	0.3679

TABLA 3. DATOS SOBRE LA MIGRACIÓN DE IONES

n	t	m ₁	m ₂	m ₂ - m ₁	ABS ₁	ABS ₂	ABS _p	[Pb]	A(cm ³)	[Pb]*/A
1	7	18.5314	18.5364	0.0050	0.1169	0.1163	0.1166	4.39	12.3370	0.3558
2	7	17.4966	17.5017	0.0051	0.2330	0.2335	0.2333	9.09	12.1768	0.7465
3	7	15.9270	15.9322	0.0052	0.1742	0.1739	0.1741	6.67	11.9098	0.5600
4	14	20.0628	20.0676	0.0048	0.1407	0.1409	0.1408	5.34	12.6041	0.4237
5	14	18.6479	18.6530	0.0051	0.1500	0.1487	0.1493	5.68	12.1912	0.4659
6	14	14.6952	14.7005	0.0053	0.1540	0.1535	0.1538	5.86	11.6427	0.5033
7	21	15.1800	15.1852	0.0052	0.1077	0.1072	0.1074	4.04	11.7496	0.3438
8	21	19.1191	19.1239	0.0048	0.1817	0.1827	0.1822	7.00	12.4438	0.5625
9	21	10.5807	10.5856	0.0049	0.1047	0.1048	0.1048	3.93	10.9484	0.3590
10	30	14.5632	14.5690	0.0058	0.1493	0.1499	0.1496	5.69	11.6427	0.4887
11	30	17.7108	17.7159	0.0051	0.1936	0.1935	0.1935	7.46	12.1768	0.6126
12	30	16.6930	16.6979	0.0049	0.1869	0.1869	0.1869	7.19	12.0433	0.5970
13	45	15.7755	15.7824	0.0069	0.1675	0.1674	0.1674	6.40	11.8564	0.5398
14	45	15.5791	15.5856	0.0065	0.1745	0.1746	0.1745	6.77	11.8030	0.5736
15	45	15.3326	15.3389	0.0063	0.1782	0.1780	0.1781	6.91	11.8030	0.5854
16	60	12.6909	12.6969	0.0060	0.1069	0.1064	0.1066	4.01	11.3223	0.3542
17	60	15.1238	15.1304	0.0066	0.1207	0.1212	0.1209	4.56	11.7496	0.3881
18	60	18.1029	18.1083	0.0054	0.1936	0.1940	0.1938	7.54	12.1036	0.6230

Donde m_1 = Masa de la figura de plomo

m_2 = Masa de la figura recubierta con cobre

$m_2 - m_1$ = Masa de cobre fijado

t = Tiempo de permanencia del depósito (en días).

ABS_1 = Absorbancia de la muestra

ABS_2 = Absorbancia de la muestra (Duplicado)

ABS_p = Absorbancia promedio

A = Área de la figura. El área fue determinada mediante la ecuación

$$A_{cilindro} = 2\pi rh + 2\pi r^2, \text{ correspondiente a un cilindro.}$$

$[Pb]$ = Concentración de plomo (ppm)

$[Pb] \cdot A$ = Relación de la concentración de plomo en solución con respecto al volumen de la figura.

Anexo II

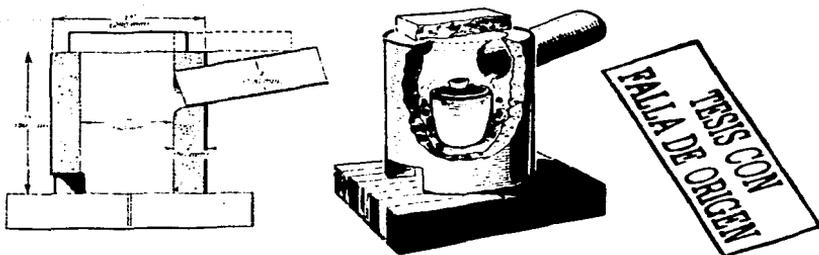
Anexo II

Construcción del horno

En la industria, actualmente, muchos de las estructuras de horno, responden al tipo conocido como "monolítico". El término resulta más descriptivo que correcto y hace referencia al tipo de forma, a base de irlo formando hacia arriba, sobre el terreno, a partir de materiales refractarios adecuados, dentro de la cavidad limitada por el revestimiento externo y una estructura provisional interna adecuada. La figura 1 es una ilustración de un ejemplo de este horno. En la parte inferior se practica una abertura que se utiliza simultáneamente como agujero para evacuación de cenizas y para el chorro de aire.

El material utilizado para la estructura es una mezcla 1:1 de arcilla refractaria y "grog"- término utilizado para describir el ladrillo refractario calcinado y finamente molido con que se refuerza la arcilla- para mejorar su resistencia mecánica, su resistencia a altas temperaturas y para reducir la tendencia a la formación de grietas.

En una zona industrial se tiene poca dificultad en la obtención de los materiales necesarios, si se acude a la dirección de alguna de las fábricas de ladrillos local. La calidad de la arcilla puede variar, pero sin duda, por el tipo de horno de que se trata, los resultados serán satisfactorios. En el supuesto de que se encuentre lejos de la zona industrial, se podrá obtener una arcilla de buena calidad de uno de los fabricantes de crisoles.



Anexo II. Figura 1. Horno de fácil construcción de revestimiento interno de estructura monolítica.

Selección del crisol

El tipo de crisol más utilizado en la fundición es el de arcilla refractaria mezclada con grafito y, excepto en los casos en que dispositivos especiales del horno exigen formas especiales, el mismo tipo resulta adecuado para cualquiera de los metales habituales, se denomina como crisol Salamandra y se muestra en la figura 2.



Anexo II. Figura 2. Crisoles salamandra de grafito; el de la derecha ha llegado al final de su vida, el de la izquierda está sin estrenar.

Cuando se funden diferentes metales, por lo general resulta aconsejable tener un crisol específico para cada uno de ellos. Para la fusión de aleaciones no férricas, la vida de uno de estos crisoles de grafito, excluyendo accidentes, resulta casi ilimitada. Siempre debe prestarse atención al introducirlo y sacarlo del horno.

Bibliografía

BIBLIOGRAFÍA

- [1] ASPIN B. T. (1995). **Principios de Fundición**. G. Gili, S.A. de C.V. México.
- [2] AVNER, S. H. (1992). **Introducción a la Metalurgia Física**. 2ª. Ed. McGraw – Hill. México D. F.
- [3] BARD, A. J., FAULKNER, L. R. (1980). **Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications**. Jonh Wiley & Sons. USA.
- [4] BERT, R., DUPINIAN, Ch., JAMBON, P., TRANCHANT, Y. (1999). **Curso de diseño y Fabricación de Piezas Metálicas**. Limusa. México.
- [5] BOCKRIS, John O'M., REDDY, Almulya K.N. 1980. **Electroquímica Moderna**. Vol. I y Vol. II. Reverté, S.A. España.
- [6] BRETT, C. M. A., BRETT, A. M. O. (1998). **Electrochemistry. Priciples, Methods and Applications**. Oxford University Press. Great Britain.
- [7] CHRISTIAN, Gary D. (1981). **Química Analítica** . 2ª. Ed. Limusa. México.
- [8] CONCON, J. M. (1988). **Food Toxicology. Part B. Contaminants and Additives**. Marcel Dekker, Inc. USA.
- [9] CROW, D. R. (1988). **Principles and Applications of Electrochemistry**. 3rd Ed. Ghapman & Hall. Great Britain.
- [10] DREISBACH, R. M. (1983). **Manual de Toxicología Clínica. Prevención. Diagnóstico y Tratamiento**. 5ª Ed. El manual moderno. México.
- [11] FRITZ, J.S., SHENK, G.H. (1979). **Química Analítica Cuantitativa**. Limusa. Grupo Noriega Editores
- [12] HARRIS, D.C., (2001). **Análisis Químico Cuantitativo**. Reverté.S.A. Barcelona. España.
- [13] KING, F. (1992). **El Aluminio y sus Aleaciones**. Limusa. México.
- [14] KORYTA, J., DVORÁK, J., KAVAN, L. 1993. **Principles of Electrochemistry**. 2nd Ed. Wiley. Great Britain.
- [15] LAIDLER, K. J., MEISER, J. H. (1999). **Fisicoquímica**. 2ª. Edición. Compañía Editorial Continental, S.A. de C.V. México.
- [16] LENEL, F. V. (1980). **Powder Metallurgy. Principles and Applications**. Metal Powder Industries Federation, New Jersey. USA.

- [17] MALISHEV, A., NIKOLAIEV, G., SHUVALOV, Y. (1987). **Tecnología de los Metales**. MIR. Moscú, Rusia.
- [18] MANTELL, C. L. (1962). **Ingeniería Electroquímica**. Reverté, S.A. Barcelona, España.
- [19] MORRAL, F. R., JIMENO, E., MOLERA, P. (1985). **Metalurgia General**. Tomo II. Reverté, S.A. Barcelona, España.
- [20] NEELY, John E. (1999). **Metalurgia y Materiales Industriales**. Limusa, México.
- [21] NEWMAN, M. C., McINTOSH, A. W. (1991). **Metal Ecotoxicology. Concepts & Applications**. Lewis Publishers. USA.
- [22] NUFFIELD, F. (1975). **Metalurgia**. Reverté, S.A. Barcelona, España.
- [23] SAWYER, D. T., SOBKWIAK, A., ROBERTS, J. L. (1995). **Electrochemistry for Chemist**. 2nd Ed. John Wiley & Sons. USA.
- [24] SKOOG, Douglas A., WEST, Donald M., HOLLER, F. James. (1998). **Química Analítica**. 6ta Ed. McGraw Hill. México.
- [25] SKOOG, Douglas A., WEST, Donald M. (1984). **Análisis Instrumental**. 2^a. Ed. Nueva Editorial Interamericana S.A. de C. V. México.
- [26] TREJO, C. G., ROJAS, H.A., RAMÍREZ, S. M. T. (1993). **Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico**. Universidad Autónoma Metropolitana. U.I. México D.F.
- [27] WEST, J. M. (1986). **Corrosión y Oxidación: Fundamentos**. Limusa, España.

Hemerografía

[28] D'AMICO, J.F., DeANGELO, M.A., McLARNON, F.R. October of 1980. "Cooper Electrodeposition onto Moving High Resistance Electroless Films". **Journal of Electrochemical Society**. Vol. 132. NO. 10. p. 2330.

[29] FARMER, J.C. November of 1985. "Underpotential Deposition of Copper on Gold and the Effects of Thiourea Studied by AC Impedance". **Journal of Electrochemical Society**. Vol. 132. NO. 11. p. 2640.

[30] HG. H.K., TSEUNG, A.C.C., HIBBERT. May of 1985. "Deposition of Copper in Cylindrical Pores by a Pulse Plating Technique". **Journal of Electrochemical Society**. Vol. 127. NO. 5. p. 1034.

OTRAS CONSULTAS

[31] <http://www.lafacu.com/apuntes/medicina/plomo/default.htm>

[32] <http://www.confemetal.es/uniplom/recuperacion.htm>

[33] www.cec.uchile.cl/

[34] <http://www.barrameda.com.ar/noticias/restox02.htm>

[35] <http://www.ifent.org/lecciones/electrodinamica2.htm>