



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES "ZARAGOZA"

**"ESTUDIO PRELIMINAR PARA
LA ELECTORRECUPERACIÓN DE COBRE
PROVENIENTE DE MEDIOS ELECTROLÍTICOS
(ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}), SOBRE CARBONO VÍTREO y
ACERO INOXIDABLE 304 a pH 3"**

T E S I S

PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A:
CLAUDIA MARGARITA ROLDÁN FERNÁNDEZ.

TITULARES: DR. IGNACIO GONZÁLEZ MARTÍNEZ

DR. GERARDO VÁZQUEZ HUERTA

MÉXICO, D.F.

23 DE MAYO DEL 2008





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.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
ZARAGOZA
JEFATURA DE LA CARRERA DE INGENIERÍA
QUÍMICA

OFICIO: FESZ/JCIQ/013/08

ASUNTO: Asignación de Jurado

ALUMNO: ROLDAN FERNÁNDEZ CLAUDIA MARGARITA
P R E S E N T E

En respuesta a su solicitud de asignación de jurado, la jefatura a mi cargo, ha propuesto a los siguientes sinodales:

PRESIDENTE	I. Q. Miguel José Flores Galaz
VOCAL	Dr. Ignacio González Martínez
SECRETARIO	M. en C. Gloria Peralta Otañez
SUPLENTE	I. Q. Alejandro Juvenal Guzmán Gómez
SUPLENTE	Dr. Gerardo Vázquez Huerta

Sin más por el momento, reciba un cordial saludo.

A T E N T A M E N T E
"POR MI RAZA HABLARÁ EL ESPÍRITU"

México D. F., a 1 de Abril de 2008

JEFE DE LA CARRERA

I. Q. RAUL RAMÓN MORA HERNÁNDEZ





A mis Padres y Hermanos

Gracias Dios, por darme la vida, por acompañarme en cada momento de ella, por guiar mis pasos, por mostrarme la luz en momentos de desesperación y sobre todo por darme la oportunidad de conocer el más bello ángel de mi vida que es mi Mamá, ya que sin sus enseñanzas, apoyo, ejemplo y amor, no hubiera logrado esta meta en mi vida.

Te agradezco Papá por guiarme por la premisa de que todo esfuerzo tiene su recompensa, por enseñarme a construir cada día, todos mis caminos en el hoy, porque el terreno del mañana, es demasiado incierto para hacer planes y ante todo por contagiarme de tu maravillosa fortaleza.

A mi hermana Blanca, por ser mi confidente, por compartir conmigo todos sus triunfos y mostrarme de manera pertinente mis errores, para así aprender de ellos y no volver a cometerlos.

A mi hermano Mario, por quererme con mis defectos, sin pretender cambiarme y por cuidarme, cuando más lo necesitaba.

A mi hermanita Adriana, por la felicidad que brinda a la familia desde su llegada y hacer irrepetible cada experiencia vivida

A Oscar López Jiménez por el apoyo y amor brindado.

A las familias Roldán y Fernández por la confianza y apoyo que siempre me han brindado.





Agradecimientos

A mi Director de Tesis, Dr. Ignacio González Martínez, por su generosidad al brindarme la oportunidad de recurrir a su capacidad y experiencia científica en un marco de confianza, afecto y amistad, fundamentales para la realización de este trabajo.

A mi Codirector de Tesis Q. Gerardo Vázquez Huerta, por compartir conmigo sus conocimientos, por sus valiosas sugerencias y acertados aportes durante el desarrollo de este trabajo

A mis compañeros y amigos de laboratorio: Ángeles, Omar, Jorge, David, Roman, Minerva, Jorge, Dora Liz, Mari, Fernando, Prospero, Ricardo, Alejandro y Rosita por su calidez y compañerismo al compartir inquietudes, éxitos y fracasos durante la realización de los experimentos.

A mis amigos de carrera: Daisy, Ernesto, Jaime, Beatriz, Miriam, José Luis, Francisco, Rodrigo, Jaime, Javier, Alejandro, por su presencia incondicional, amistad y amor fraternal.

Especialmente quiero agradecer a Carlitos y Angel, por hacer cada día lleno de alegría, son mi mayor fuerza y apoyo en el laboratorio, LOS QUIERO MUCHO.

A la Facultad de Estudios Superiores "Zaragoza"

Al Área de Electroquímica de la Universidad Autónoma Metropolitana.



ÍNDICE

RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	3
JUSTIFICACIÓN	3
HIPÓTESIS	4
OBJETIVOS	4
CAPÍTULO 1. GENERALIDADES	6
1.1 RECICLAJE DEL COBRE.	7
1.2 RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS.	7
1.3 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ELECTRODEPÓSITO.	8
1.4 ELECTRODEPÓSITO DE COBRE A PARTIR DE UN BAÑO DE SULFATO	9
1.5 EFECTO DEL SUSTRATO DE ELECTRODO	11
CAPÍTULO 2. ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN	12
2 ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN.	13
2.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS.	15
2.1.1 FORMACIÓN DE UNA FASE SOBRE UN SUSTRATO DE LA MISMA NATURALEZA.	16
2.1.2 FORMACIÓN DE UNA FASE DE Me SOBRE UN SUSTRATO DE NATURALEZA DIFERENTE AL METAL A DEPOSITAR.	18
2.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS.	20
2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.	22
CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	25
3.1 CELDA ELECTROQUÍMICA.	26
3.2 ELECTRODOS.	27
3.2.1 ELECTRODOS DE TRABAJO	27
3.2.2.- ELECTRODO DE REFERENCIA.	28
3.2.3.- ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO	28
3.3 SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS	28
3.4 INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA	28
3.5 MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.	29
3.5.1 EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) A TRAVÉS DEL TIEMPO	29
3.5.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV).	30



3.5.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN EL ELECTROLITO SOPORTE	30
3.5.2.2 EFECTO DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN CATÓDICA, EN EL ELECTROLITO EN PRESENCIA DE COBRE.	31
3.5.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO.	32
3.5.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).	33
3.5.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).	34
CAPITULO 4, RESULTADOS Y DISCUSIÓN	36
4.1 EVOLUCIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) A TRAVÉS DEL TIEMPO.	37
4.1.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL DEPÓSITO DE Cu^{2+} EN MEDIOS ELECTROLÍTICOS DE SO_4^{-2} , NO_3^- Y ClO_4^- SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.	37
4.2. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV)	39
4.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN EL ELECTROLITO SOPORTE	39
4.2.2 ESTUDIO DE POTENCIALES DE INVERSIÓN CATÓDICO, EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{-2} , NO_3^- Y ClO_4^-) CON Cu^{2+} , SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.	41
4.2.3 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL PROCESO DE DEPÓSITO DE Cu^{2+} .	46
4.3 ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA	51
4.3.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE	54
4.3.2 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE EN NO_3^-	60
4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).	62
4.4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{-2} , NO_3^- Y ClO_4^-), SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.	63
4.4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{-2} , NO_3^- Y ClO_4^-) EN PRESENCIA DE Cu^{2+} , SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.	68
4.5 IMÁGENES DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	75
CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO.	79
5.1 CONCLUSIONES	80
5.2 TRABAJO A FUTURO	82
REFERENCIAS	83



RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de cobre sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304, en los diferentes medios electrolíticos ácidos: perclorato (ClO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}), y que adicionalmente puede ser usados en el proceso previo de lixiviación de los residuos. A partir de los estudios fundamentales de electrocristalización, fue posible establecer estrategias eficientes para el escalamiento del electrodeposición de cobre sobre carbono y acero inoxidable. Para la obtención de los mecanismos de nucleación del cobre, se utilizaron técnicas electroquímicas en régimen no-estacionario: voltamperometría cíclica (CV), cronoamperometría (CA) y Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), debido a que la adsorción de la especie electroactiva solvatada, $\text{Cu}^{2+}_{(\text{ac})}$, es lenta. Adicionalmente, se realizaron experimentos de CA y EIS en régimen estacionario; con estas técnicas fue posible estimar la resistencia de transferencia, la corriente de intercambio y los coeficientes de transferencia de carga.

Se llevó a cabo la caracterización de los electrodepositos de cobre crecidos potencioestáticamente, con microscopía de barrido electrónico (SEM). Las micrografías de SEM corroboran el tipo de nucleación predicho por la cronoamperometría (CA).

Inicialmente se observó en la Voltamperometría Cíclica del carbono vítreo y A.I.-304, en los diferentes medios electrolíticos en presencia de Cu^{2+} , la influencia que tiene el anión, en el mecanismo de reducción del Cu^{2+} . En la solución de NO_3^- , el pico asociado al proceso de reducción, tiene la corriente de pico, I_c , más alta de todos, lo que está relacionado a un proceso adicional de reducción, el cual posiblemente sea la reducción de los iones nitrato a nitrito, sobre los núcleos de cobre recién depositados.



En el paso de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$, la presencia del anión provoca, la acumulación de los iones Cu^+ en la superficie del carbón vítreo y A.I.-304; siendo el efecto mayor, en la solución de nitratos, debido a la reacción simultánea de reducción de nitratos que compite con la reducción del Cu^+ , provocando su acumulación.

Los resultados obtenidos de EIS detectan y desglosan la presencia de diferentes etapas que ocurren simultáneamente en el depósito, a través de gráficos de Nyquist y sus correspondientes de Bode en fase, para los sistemas en ausencia y presencia de cobre a pH 3.

El análisis de SEM, mostro que el tipo de crecimiento, la morfología y el tamaño de los depósitos de cobre, están influenciados por el tipo de anión presente en el electrolito. En el caso las soluciones de SO_4^{2-} y ClO_4^- , el depósito muestra una formación granular homogénea, que es mayor en sulfatos. El análisis de EDX (Espectrómetro por Dispersión de Rayos X) muestra que la electrocristalización en SO_4^{2-} y ClO_4^- , es cobre al 100 %. Por otro lado, el crecimiento de los cristales de cobre, en la solución de nitratos, existen zonas brillantes correspondientes a cobre al 100% y zonas oscuras correspondientes a zonas pobres en cobre, las zonas oscuras se asociaron a la acción bloqueante de la adsorción de nitratos, sobre los sitios activos.



INTRODUCCIÓN

En la actualidad la demanda de cobre es elevada debido a sus múltiples usos, y debido a su alto costo en el mercado, es necesario recuperarlo de los diferentes residuos industriales en los que se encuentra presente. El cobre se encuentra en los residuos industriales de diversas formas (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros simples) dependiendo del proceso a partir del cual fueron generados. Uno de los métodos más utilizados en la recuperación de cobre, es el proceso hidrometalúrgico de cianuración; sin embargo, este proceso es poco eficiente con minerales y/o residuos que contienen carbonatos y óxidos, ya que en presencia de éstos, el ión cianuro se descompone a cianato, este proceso también produce una gran cantidad de desechos tóxicos y nocivos. De aquí, la necesidad de establecer procesos alternativos con menor impacto al medio ambiente y que compitan con la eficiencia de la "cianuración". Entre las alternativas no contaminantes para la disolución del cobre (lixiviación), se encuentra el que utiliza tiourea en medio ácido y el sistema compuesto por cloruros e hipoclorito. Una vez disuelto el cobre de los residuos correspondientes, es necesario recuperarlo en forma metálica; esta recuperación se hace agregando un nuevo reactivo o bien por electrodeposición.

La electrorrecuperación de metales puede ser una alternativa tecnológicamente viable y de desarrollo sustentable. A pesar de la gran cantidad de estudios que existen sobre estos procesos, la eficiencia es baja, y por tanto, su aplicabilidad no es la mejor. La cinética de nucleación y crecimiento de los primeros núcleos metálicos formados sobre los materiales de electrodo (electrocristalización), son las etapas que determinan las propiedades físicoquímicas finales de los metales electrodepositados, y por lo tanto son cruciales en la racionalización del proceso. De esta forma, el entendimiento de las primeras etapas del proceso de electrodeposición, permite seleccionar adecuadamente las condiciones de operación para formar electrodepositos con características específicas: películas delgadas, materiales dispersos, nanoestructuras. Desafortunadamente, el proceso de electrocristalización es muy complejo, debido a la influencia de los diferentes



factores involucrados: composición del electrolito, transporte de masa, especies adsorbidas, temperatura y la densidad de corriente. Por lo tanto, predecir el estado final y las propiedades del metal depositado es una tarea compleja, en la cual también interviene la naturaleza tanto química como estructural del sustrato.

HIPÓTESIS

El estudio sistemático de la influencia de los aniones del electrolito, así como la naturaleza del sustrato, sobre las etapas iniciales del electrodeposición de cobre, permite seleccionar las condiciones idóneas para recuperar el cobre de efluentes industriales de manera eficiente y amigable con el medio ambiente.

OBJETIVOS

1. Realizar un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de cobre (difusión, adsorción de la especie electroactiva, transferencia de carga y desolvatación) sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304, en diferentes medios electrolíticos ácidos: perclorato (ClO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}).
2. Establecer estrategias eficientes para el escalamiento del electrodeposición de cobre sobre carbono y acero inoxidable, utilizando diferentes técnicas electroquímicas (Voltamperometría cíclica (CV), Cronoamperometría (CA), Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)) y de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) para el estudio de los procesos electroquímicos de deposición metálica.



CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES



1.1 RECICLAJE DEL COBRE.

El cobre es 100% reciclable y conserva todas sus propiedades. El número de veces que el cobre puede ser reciclado es casi ilimitado, sin ninguna pérdida de las propiedades y calidad del metal, por lo que es uno de los materiales más reciclados. Además, es imposible distinguir si el cobre está hecho de fuentes primarias o recicladas.

1.2 RECUPERACIÓN DE METALES A PARTIR DE RESIDUOS.

La mayoría de los procesos industriales generan residuos en grandes cantidades, que de acuerdo a su contenido de metales, entre otros aspectos, son clasificados como tóxicos o peligrosos. Las principales industrias que generan residuos metálicos son aquellas relacionadas con las aleaciones, los recubrimientos electrolíticos, la manufactura de circuitos electrónicos y la minería de metales no ferrosos.

Los residuos de estas empresas comúnmente se constituyen de polvos, lodos o soluciones diluidas de metales no deseados, que se generan durante sus procesos de fundición, extracción y refinación. El cobre es uno de estos metales, que se presenta en los residuos en diversas formas (óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfuros simples) dependiendo del proceso a partir del cual los residuos fueron generados [1]. En la actualidad la demanda de cobre es elevada debido a sus múltiples usos. El reciclado del cobre, se basa principalmente en métodos de fundición de chatarras o de aleaciones que lo contienen. Sin embargo, existen diversas fuentes secundarias o residuos que lo contienen en su forma no elemental, las cuales requieren un tratamiento distinto a la fundición.

El concepto del máximo aprovechamiento de los recursos, aunado al costo elevado del confinamiento de los residuos y la velocidad de su generación, ha llevado a la mayoría de las industrias a establecer programas



de reciclado y tratamiento de residuos. Por lo cual, en los últimos años se ha realizado una gran cantidad de estudios con el fin de desarrollar tecnologías factibles para el reciclado de metales a partir de residuos industriales [2]. El procesamiento de estos residuos presenta como puntos atractivos, una alta concentración de cobre. Además, en algunos de ellos, para su tratamiento, no se requieren gastos de extracción, refinación y/o concentración.

Para que la obtención de metal, a partir de los residuos sea rentable, es necesario que los procesos empleados presenten las siguientes características:

- ✚ Una pequeña inversión económica.
- ✚ Que los nuevos residuos generados en dichos procesos, no sean considerados como tóxicos.
- ✚ Ofrecer flexibilidad, a las continuas variaciones en el tipo de alimentación a la planta industrial, donde son tratados.

La etapa de mayor gasto económico en los procesos hidrometalúrgicos, normalmente es la recuperación del metal, realizada frecuentemente por electrodeposición. Por sus características, la mayoría de los procesos electrometalúrgicos son insustituibles y eficientes. A pesar de su consumo energético inicial, finalmente es el más económicamente viable. Para disminuir el consumo energético es necesario establecer la relación existente entre el tipo de depósito metálico, las condiciones del baño electrolítico y las propiedades del sustrato en donde se lleva a cabo el electrodeposición.

1.3 CARACTERÍSTICAS DEL SISTEMA DE ELECTRODEPÓSITO.

La parte central de este trabajo es el estudio de las primeras etapas del electrodeposición de cobre en diferentes medios electrolíticos (ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}), por lo que a continuación se describen algunos estudios que exponen las características de los fenómenos que se llevan a cabo y que controlan los procesos del electrodeposición. Inicialmente y como base de comparación, se



muestran algunas características del baño de sulfatos, el cual en la actualidad es el más empleado para realizar el proceso de electrodeposición de cobre.

Budevski y col. han realizado una revisión reciente sobre la electrocristalización metálica [3]. La forma del crecimiento de los cristales determina la apariencia general y estructura del depósito: una mayor velocidad de crecimiento de los granos del cristal sobre la superficie del sustrato, forma una estructura fibrosa para el depósito; o bien, un mayor desarrollo de caras del cristal paralelas al sustrato, provoca un depósito de apariencia brillante.

Winand (4) realizó un estudio de electrocristalización con miras a una aplicación a nivel industrial, desde un punto de vista microscópico y macroscópico. En general, cuando se electrodeposita un metal sobre un sustrato, tres zonas se consideran a lo largo del grosor del depósito. La primera zona incluye la interfase delgada entre el sustrato y el depósito, donde ocurre la nucleación y las primeras etapas de crecimiento. Estos procesos, generalmente están influenciados, tanto por la superficie del sustrato, como por sus interacciones con iones y adátomos del metal que está siendo depositado.

Entonces, comienza una zona de transición, en el cual el número de cristales y su forma cambian progresivamente hacia la tercera zona externa, donde la estructura del depósito no es influenciada por el sustrato y depende de las condiciones de la electrólisis. Sin embargo, Winand (4) mostró que el cambio en la superficie del sustrato tiene una fuerte influencia en la nucleación y en las etapas iniciales de crecimiento, lo cual determina la apariencia y estructura del depósito.

1.4 ELECTRODEPÓSITO DE COBRE A PARTIR DE UN BAÑO DE SULFATO

El depósito de cobre en medios de sulfato ha sido investigado ampliamente, y se conocen a detalle varios de los parámetros que lo controlan.

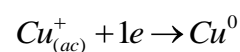
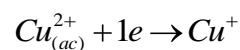


La ventaja más importante, de la utilización del ácido sulfúrico, como electrolito en los procesos industriales de recuperación es su bajo costo; además de que en la mayoría de los procesos es generado dentro del circuito hidrometalúrgico.

Dentro de las desventajas más importantes que presenta este tipo de medios, se encuentra la contaminación de los depósitos debido a impurezas que son arrastradas desde la etapa de lixiviación, y que se codepositan en el cátodo junto al cobre, debido a los altos sobrepotenciales que se requieren en la celda, y a la oxidación del agua en el ánodo [5]. Además es necesario el uso de aditivos, debido a la falta de adherencia y el crecimiento dendrítico del cobre. Aún con la problemática que este baño de sulfatos presenta, siempre ha sido el más atractivo para el depósito de cobre, por:

- La flexibilidad que presenta con etapas previas y consecutivas del proceso.
- La naturaleza del medio de sulfatos, permite la compatibilidad de diversos aditivos que mejoran las características morfológicas del cobre.
- Es un medio probado a nivel industrial, debido a la enorme cantidad de experiencia práctica que se ha generado por la investigación.

El depósito electroquímico de cobre se considera frecuentemente como la secuencia de dos reacciones:



Donde el primer paso monoelectrónico es el más lento. La situación termodinámica de dos pasos monoelectrónicos de reducción independientes, no se presenta en este sistema debido a que no existe algún ligante, que estabilice al Cu (I), como el cloruro. Esta situación ha sido presentada por Nila y González [6], por medio de análisis termodinámicos y electroquímicos del sistema de sulfatos, variando la concentración de iones cloruro. Estableciendo



que existe una relación entre las especies predominantes en solución y las observadas en la interfase en la reducción electroquímica de cobre. Las especies predominantes en solución, dependen de la concentración de los cloruros. El estudio electroquímico del mecanismo de electrodeposición en 0.73 M de ácido sulfúrico y 0.01 M de sulfato cúprico permitió establecer que, solamente a $-\log [\text{Cl}^-] < 3.32$ la reducción ocurre a través de dos etapas monoelectrónicas.

1.5 EFECTO DEL SUSTRATO DE ELECTRODO

Otro factor que afecta de manera notable la cinética del proceso de electrodeposición es el sustrato empleado como electrodo. Algunos materiales poseen características tales que: aceleran la evolución de hidrógeno (el platino), o bien la inhiben (carbono vítreo); modifican la cinética del depósito, por procesos de adsorción, o bien modifican las propiedades electrocatalíticas [7]. La evaluación de estas características ayuda a seleccionar el material de electrodo para sistemas de electrodeposición industrial, lo cual debe involucrar además del costo, la disminución del sobrepotencial de activación y la calidad del depósito obtenido.

Otras características para la selección de los cátodos son sus propiedades mecánicas, las cuales podrían afectar tanto la operación de la celda, así como el tiempo de vida de los electrodos.

Varios factores han sido tomados en consideración como los responsables para el crecimiento con orientaciones granulares preferenciales: el plano específico de adsorción del metal sobre el sustrato y los defectos del sustrato presentes [8].



CAPÍTULO 2

ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN



1 ASPECTOS GENERALES DE LA ELECTROCRISTALIZACIÓN.

Muchas reacciones del electrodo involucran la formación de una fase sólida, como es el caso del depósito de un metal sobre un cátodo. Los estados iniciales de formación de una nueva fase, sobre un sustrato, bajo la influencia de un campo eléctrico, se les define como procesos de electrocristalización. La electrocristalización de metales se lleva a cabo en la interfase de un conductor electrónico (sustrato)/ conductor iónico (electrolito) y se puede representar de modo general como se muestra en la figura 1.

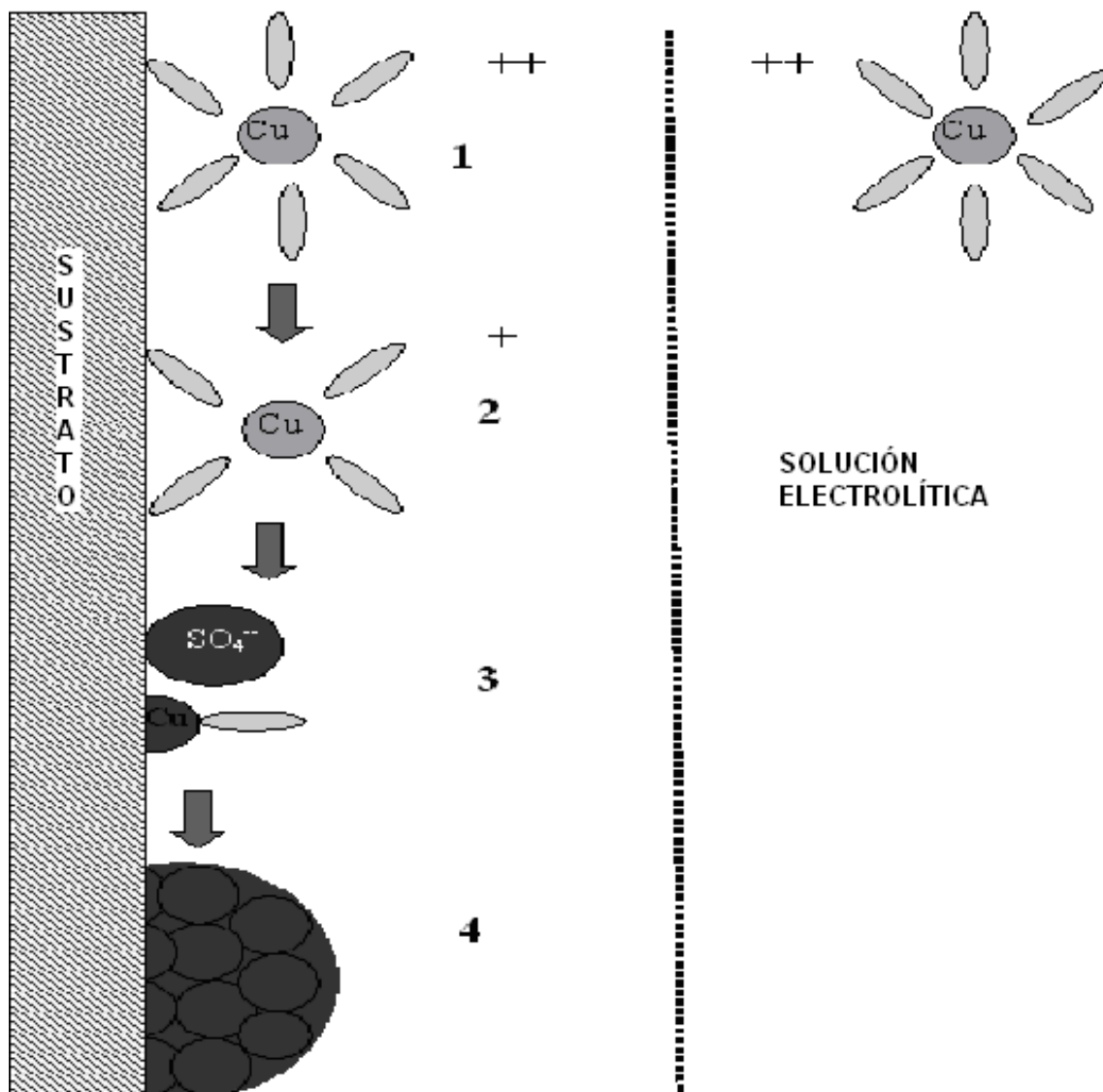


Figura 1. Etapas involucradas en el mecanismo de electrocristalización de cobre.



Una descripción del proceso de electrodeposición esquematizada en la Figura 1, involucra los siguientes pasos:

1. Transporte de las especie electroactiva, Cu^{2+} , en una solución electrolítica de SO_4^{2-} , hacia la interfase electrodo/solución.
2. Transferencia de carga: $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+ / \text{Cu}_{\text{metálico}}$
3. Diferentes estados de solvatación del adátomo (átomo adsorbido) metálico (Cu_{ads}). Los Cu_{ads} formados sobre la matriz de un sustrato, difunden superficialmente para formar grupos de átomos.
4. Los núcleos ó cristales, son centros de crecimiento de la nueva fase formada, la cual puede crecer en dirección paralela a la superficie del sustrato, crecimiento bidimensional (2D), o bien en dirección paralela y perpendicular a la superficie del sustrato, crecimiento tridimensional (3D).

Las etapas 1 y 2 corresponden a las reacciones que suceden en el electrodo (cátodo) al aplicar el potencial. Mientras que las etapas 3 y 4 son propias del proceso de electrocristalización; sin embargo, las etapas 1 y 2 tienen gran influencia en el proceso de manera indirecta [9].

Considerando la figura 1, se observa que las etapas del proceso de electrocristalización pueden ser alteradas por las propiedades que presenta la interfase, ya sea la composición química del electrolito o la naturaleza fisicoquímica del sustrato (nativo o diferente). Cabe mencionar que un sustrato de diferente naturaleza es un sólido de composición diferente al Cu y no es susceptible de oxidarse ó reducirse en el sistema de trabajo en un cierto intervalo de potencial.

El interés principal en los estudios de electrocristalización está enfocado en explicar la formación de una nueva fase, en sus estados iniciales, en función de las condiciones interfaciales. Las teorías para el estudio de la electrocristalización se han realizado en dos sentidos, considerando el aspecto termodinámico (muestra los límites de estabilidad energética que determinan las condiciones de depósito) y el aspecto cinético del crecimiento (proporciona



información a cerca de la velocidad con que se forman los núcleos). La nucleación incluye en general tres estados [10]:

- I. Formación de adátomos del metal, Me_{ads} , sobre un sustrato de la misma naturaleza o sobre un sustrato de naturaleza diferente, vía adsorción.
- II. Formación de la fase del metal bidimensional (2D) y tridimensional (3D), vía transiciones de fase (nucleación) y crecimiento de núcleos.
- III. Crecimiento de cristales 3D de la fase metálica.

Hay dos factores principales los que deben ser considerados en el proceso de deposición electroquímica de un metal. Primero, las propiedades termodinámicas y de crecimiento 2D y 3D de la fase, pueden ser tratadas de manera similar que para el depósito del metal por vapor. Segundo, las propiedades del electrolito afectan fuertemente la estructura de la interfase sustrato/electrolito, de tal modo que la cinética de la transferencia de masa y carga, a través de ella, se ven afectadas [10].

La primera etapa en la producción de una nueva fase es la formación de núcleos estables a partir de cúmulos de átomos de tamaño crítico; así, los núcleos, una vez formados, crecen espontáneamente. Es claro que los cúmulos son intermediarios en la formación de núcleos y requieren un tiempo para su distribución sobre el sustrato. Por otra parte, los núcleos son intermediarios en la formación de una nueva fase, que necesitan de un tiempo para su crecimiento [11].

2.1 CONSIDERACIONES TERMODINÁMICAS.

Los aspectos fundamentales de la electrocristalización han sido estudiados desde 1878, entre otros por Gibbs donde formuló sus conceptos termodinámicos básicos de la electrocristalización.



Las primeras teorías sobre la electrocristalización indican que un paso de nucleación se requiere para la formación de un nuevo cristal (nucleación 3D) así como para el crecimiento de un cristal perfecto por la formación de nuevas capas (nucleación 2D). Posteriormente, los mecanismos inicialmente propuestos, han sufrido una serie de modificaciones de acuerdo a la incorporación y el análisis, de diversos factores en este proceso, esto ha llevado a la generación de modelos que permiten simular el comportamiento de la electrocristalización, que en general, presentan los mismos principios fenomenológicos.

2.1.1 FORMACIÓN DE UNA FASE SOBRE UN SUSTRATO DE LA MISMA NATURALEZA.

En la formación electroquímica de una fase 3D sobre un electrodo de la misma naturaleza al metal a depositar, el equilibrio se establece por la transferencia de carga. Dado que el crecimiento de la fase se lleva a cabo en la interfase metal (sólido)/electrolito (solución acuosa) el proceso de nucleación se considera heterogéneo. Sí la reacción del electrodo es de la forma general:



donde Me_{solv}^{n+} es el ión metálico solvatado en la fase electrolítica. El potencial de equilibrio $E_{Me^{n+}/Me}$ para la reacción 1 (del par Me_{solv}^{n+}/Me) está dado por la ecuación de Nernst descrita por:

$$E_{Me^{n+} \rightarrow Me} = E_{Me^{n+} \rightarrow Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me^{n+}}}{a_{Me}} \quad (2)$$

donde $E_{Me^{n+} \rightarrow Me}^0$ es el potencial estándar del par Me_{solv}^{n+}/Me y $a_{Me^{n+}}$ es la actividad de Me_{solv}^{n+} en solución, mientras que la actividad de Me es igual a uno, y que corresponde a la fase pura del metal. Bajo estas condiciones de



equilibrio, y considerando que la etapa previa a la formación de un núcleo es la formación de adátomos del metal Me (la superficie del sustrato, se encuentra parcialmente cubierta por Me , Figura 1, etapa 3), la actividad superficial de los adátomos de Me , tiene su valor de equilibrio en $a_{Me_{ads}}^*$. Si el potencial del electrodo (Ecuación 2) se cambia a un nuevo valor donde se induce la formación de núcleos $E_{Me^{n+} \rightarrow Me} + \eta$, donde η es un sobrepotencial, la actividad superficial de los adátomos se determina por la relación:

$$\frac{a_{Me_{ads}}}{a_{Me_{ads}}^*} = \exp(-nF\eta/RT) \quad (3)$$

Donde los parámetros de la Ecuación 3 tienen su significado convencional y la energía libre de formación de la fase condensada es:

$$\Delta G = nF\eta/V \quad (4)$$

Si el volumen molar (V) se sustituye por M/ρ , donde M es el peso molecular y ρ la densidad de depósito, la energía libre de formación de la fase se expresa como:

$$\Delta G = nF\eta\rho/M \quad (5)$$

Es importante mencionar que la formación de un núcleo, a partir de un adátomo, involucra dos eventos: uno de ellos, se asocia a la energía por unidad de área, necesaria para vencer la energía superficial del sustrato y que pueda dar inicio la nucleación; para este evento, se define un cambio de energía de superficie ΔG_{sup} . El otro evento, tiene que ver con el volumen propio del núcleo, para lo cual se requiere un cambio de energía libre de formación por unidad de volumen ΔG_{bulk} . De esta manera, la energía libre total ΔG_{total} para cada núcleo esférico sobre la superficie del electrodo está dado por:

$$\Delta G_{total} = \Delta G_{bulk} + \Delta G_{sup} = 4\pi r^3 nF\eta\rho/3M + 4\pi R^2 \gamma \quad (6)$$



A partir de la Ecuación 6, se pueden obtener gráficos de ΔG_{total} vs ρ para determinados sobrepotenciales (η) [11], las curvas correspondientes presentan un máximo, asociado a la energía libre crítica y radio crítico.

En los párrafos anteriores se ha descrito la etapa de nucleación tomando en consideración una aproximación de la termodinámica “clásica”, donde la nucleación es esencialmente homogénea en el sentido que no involucra la participación del sustrato, excepto en las etapas de transferencia de carga. En la práctica, el crecimiento de una fase, frecuentemente considera una superficie preexistente del mismo material y las propiedades termodinámicas de pequeños cúmulos se suponen idénticas a aquéllas en el volumen de la fase en equilibrio [12].

De manera más práctica y general, la ecuación 2, que describe el potencial $E_{Me^{n+} \rightarrow Me}$ de equilibrio de la reacción 1, sirve como criterio para determinar la dirección de la reacción 1.

La deposición del metal se lleva a cabo por la incorporación de átomos en los sitios más accesibles del sustrato. En contraste, la disolución puede tomar lugar en todos los sitios donde los átomos de la red están al menos enlazados al cristal. Usualmente se inicia en las dislocaciones y esquinas del cristal ó superficies defectuosas y no homogéneas. Por lo tanto, el proceso deposición / disolución no necesariamente son simétricos [13].

2.1.2 FORMACIÓN DE UNA FASE DE Me SOBRE UN SUSTRATO DE NATURALEZA DIFERENTE AL METAL A DEPOSITAR.

En el caso de la formación de una fase 3D sobre un electrodo de diferente naturaleza (Me), la reacción general al electrodo de Me^{n+} / Me es:





Para el crecimiento 3D de la fase formada sobre Me , el equilibrio termodinámico se describe por la ecuación de Nernst (Ecuación 2). El potencial de electrodo aplicado E_{apl} , determina la dirección de la reacción 7, estas consideraciones son sólo válidas para un crecimiento 3D. Mientras que fases con pocos núcleos, tienen un potencial de estabilidad más negativo $E_{apl} < E_{Me/Me^{n+}}$. Bajo ciertas condiciones, las fases 2D son estables en $E > E_{Me/Me^{n+}}$ y en condiciones de no saturación sobre el sustrato Me . Por lo tanto en este caso la diferencia de potencial $E - E_{Me/Me^{n+}}$ se define por convención como:

$$E - E_{Me/Me^{n+}} = \begin{cases} \Delta E(\text{subpotencial}) > 0 \text{ para } E > E_{Me/Me^{n+}} \\ \eta(\text{sobrepotencial}) < 0 \text{ para } E < E_{Me/Me^{n+}} \end{cases} \quad (8)$$

En este caso el potencial de equilibrio de Nernst $E_{Me/Me^{n+}}$, representa el intervalo de la estabilidad entre las fase 2D y 3D. Para $E_{apl} = E_{Me/Me^{n+}}$ fases 2D y 3D coexisten. Consecuentemente, el depósito a subpotencial (UPD) y a sobrepotencial (OPD) del metal sobre el sustrato Me se relaciona con la formación de fases 2D y 3D, respectivamente [13].

El proceso de depósito a sobrepotencial en un sustrato diferente Me , se vuelve idéntico al depósito a sobrepotencial sobre un sustrato de la misma naturaleza (matriz nativa), sí la película depositada sobre Me excede un cierto espesor crítico, tal que se comporta como un crecimiento 3D. El intervalo de espesor crítico se encuentra entre una y veinte monocapas sobre Me .

Si los procesos a subpotencial y sobrepotencial de la formación de las fases 2D y 3D se realizan en condiciones de no-equilibrio, entonces la diferencia de potenciales químicos, $\Delta\mu$, η y ΔE están influenciadas por la cinética de la reacción, la transferencia de carga, transporte de masa y las



reacciones químicas anteriores ó posteriores a la transferencia de carga. Sus contribuciones tienen que considerarse en la ecuación 9.

$$\eta_c = E - E_{Me^{n+} \rightarrow Me} = \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Me_{ads}}}{a_{oMe_{ads}}} \quad (9)$$

Los aspectos termodinámicos, descritos anteriormente, muestran los límites de estabilidad energética que determinan las condiciones de depósito (UPD u OPD), así como el tipo de crecimiento (2D ó 3D). Lo más relevante de estos aspectos, es que ayudan a entender el por qué se presenta cierto tipo de crecimiento cuando el tipo de depósito es UPD u OPD, así como las ecuaciones que los describen. Las condiciones termodinámicas no proporcionan información a cerca de la velocidad con que se forman los núcleos, para esto es necesario considerar la cinética del proceso de electrocristalización.

2.2 CONSIDERACIONES CINÉTICAS.

En el caso de nucleación electroquímica, la incorporación de adátomos neutros a la superficie de un cristal es diferente y más complicada. Esto se debe, a que en la reacción de transferencia de carga es posible generar especies con carga parcial ó residual, las cuales retienen parte de su esfera de hidratación o solvatación, formando ad-iones; o bien, puede ser que después de la transferencia de carga, el átomo quede rodeado de una esfera de solvatación y en este caso se habla de adátomos [14].

La incorporación de átomos metálicos a la red del cristal, en diferentes sitios, involucra la pérdida de la esfera de solvatación. Así mismo, dependiendo del grado de solvatación, surge la tendencia por sitios preferenciales, provocando la difusión sobre la superficie del cristal de los adátomos, previa a su incorporación [15].

De lo anterior destaca que la presencia de dislocaciones o defectos sobre el cristal, favorece la incorporación de adátomos a la red. Cuando se



trata de un sustrato policristalino, aumentan los defectos estructurales. La disposición de estas dislocaciones, carecen de orden espacial en la colocación atómica de sus planos, provocando elevaciones o depresiones que se prolongan en todo el volumen; así, la incorporación de adátomos sigue la discordancia existente en los planos del sustrato. Este hecho implica que la nueva fase formada, tienda a replicar la matriz inicial del sustrato. Por esta razón se asocia al crecimiento de núcleos, una geometría específica, sean semicírculos, conos circulares ó cilindros.

El crecimiento de núcleos, requiere de un tamaño crítico (radio crítico r_c) y de una velocidad de formación (velocidad de nucleación A), esto depende de la distribución de los cúmulos en sitios preferenciales (sitios activos N_0) sobre el sustrato. Así, en la cinética heterogénea de nucleación, se define el número de sitios activos, como N_0 . La velocidad de formación de centros de crecimiento estables se expresa por la cinética de primer orden, donde la densidad numérica de centros de crecimiento (núcleos) está descrita por:

$$N(t) = N_0 \left[1 - \exp(-At) \right] \quad (10)$$

en el límite $At \gg 1$, la ecuación 10 se transforma en :

$$N(t) = N_0 \quad (11)$$

Mientras que para valores pequeños de At , la densidad numérica de centros de crecimiento está descrita por:

$$N(t) = N_0 At \quad (12)$$

En las expresiones anteriores A , es la velocidad de nucleación de primer orden y los casos límite de las ecuaciones 11 y 12, representan la nucleación instantánea y progresiva, respectivamente.



La *nucleación instantánea* indica que se forman un número de núcleos (N_s) al tiempo inicial, y ya no se forma más núcleos, en el transcurso del tiempo de depósito; es decir sólo crecen, con el tiempo, lo que ya se formaron inicialmente. La *nucleación progresiva* se refiere a que los centros de crecimiento se incrementan, en función del tiempo y la velocidad. La formación y el crecimiento de los núcleos ocurren simultáneamente.

2.3 DESCRIPCIÓN DE LOS MODELOS DE ELECTROCRISTALIZACIÓN.

De manera general, la descripción anterior muestra que las etapas de incorporación, la diferente localización de sitios activos y la velocidad de nucleación, juegan un papel muy importante, en los estados iniciales de nucleación y crecimiento del proceso de electrocristalización. Por otra parte, en los aspectos termodinámicos, se destacó la importancia de las condiciones energéticas de la interfase, en la estabilidad de formación de una fase.

Conjuntando los aspectos termodinámicos y cinéticos, se han propuesto teorías y modelos para describir de manera cuantitativa este tipo de procesos. Para simplificar el proceso de electrocristalización, estas teorías hacen uso del concepto de *etapa determinante de la velocidad*. Dependiendo del modelo, se fija dicha etapa, así como las condiciones energéticas, las cuales se asocian directamente con el potencial (campo eléctrico) aplicado a la interfase. De esta manera, los modelos de nucleación y crecimiento fueron introducidos por primera vez por Bewick y col. en 1962 [16], para el caso de electrocristalización con crecimiento 2D. Se han realizado muchos avances en los modelos, donde el fundamento central se basa en el fenómeno de traslape. Mediante la ecuación de Avrami se describe este fenómeno:

$$S = 1 - \exp(-S_x) \quad (13)$$

donde S representa el área normalizada recubierta y S_x el área normalizada expandida. En los estados iniciales de crecimiento, los núcleos están



ampliamente espaciados, pero al crecer radialmente los centros adyacentes entran en contacto, disminuyendo el área de la dislocación para la incorporación del núcleo a la red; así, los núcleos se colapsan formando un área expandida (S_x), a esto se le llama efecto de traslape.

Otras consideraciones que se hacen en los modelos, aunado al fenómeno de traslape, son: la geometría que adoptan los núcleos al crecer; la difusión de los adátomos sobre la superficie para su incorporación; el crecimiento radial y perpendicular al plano del electrodo (hemiesférico, conos rectos) [17]. Algunos modelos consideran los tiempos de adsorción y desorción de adátomos, tiempos de inducción e incorporación; además, se consideran otras etapas no propias de la nucleación, como la difusión de la especie electroactiva hacia la interfase y adsorción de especies cargadas ó neutras [18].

Todos estos modelos se han desarrollado para los diferentes casos límites de nucleación (progresiva ó instantánea) y crecimiento (2D ó 3D), donde se asocian las condiciones energéticas (potencial) de la interfase con una respuesta transitoria de la corriente, mediante la cual es posible estimar los parámetros cinéticos tales como: del número de sitios activos (N_0), la velocidad de nucleación (A), radio crítico (r_c) constantes de relajación, tiempos de incorporación, espesor de las capas formadas, número de átomos depositados.

El proceso de nucleación 3-D, controlado por difusión (3D-dc) descrito por Scharifker [19], se encuentra asociado con la carga de la doble capa y a la difusión hemiesférica. En esta etapa, los núcleos desarrollan zonas de difusión cerca de ellos, conforme las zonas de difusión se van traslapando, la transferencia de masa hemiesférica cambia a transferencia de masa lineal, la corriente disminuye y el transitorio de corriente se aproxima a difusión lineal [20].

Como primera aproximación, se puede considerar que la corriente del proceso global (I_T) del proceso de reducción del cobre, involucra dos procesos: la descarga de la doble capa y la contribución del crecimiento-nucleación 3D [21], de acuerdo a la ecuación 14.



$$I_T = I_{dl} + I_{3D-dc} \quad (14)$$

Considerando que la contribución del transitorio de corriente, a tiempos cortos, está basada en un equilibrio de adsorción – desorción, tipo Langmuir [22], y de acuerdo a Hölzle [23], la I_{DL} se describe de la siguiente forma:

$$I_{dl} = k_{ads} \exp(-k_{des}t) \quad (15)$$

Siendo $k_{ads} = k_{des}Q_{ads}$, donde: k_{ads} , k_{des} son constantes de velocidad en la adsorción y desorción; Q_{ads} , es la carga involucrada en la adsorción.

El proceso de nucleación y crecimiento de los núcleos de cobre, desarrollado por Scharifker y Mostany [24], para la contribución del proceso de reducción (3D-dc) está dado por:

$$I_{3D-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (16)$$

$$\text{Con } \theta = \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right)$$

donde: z es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, C es la concentración del ión metálico en el seno de la disolución, N_0 es el número de sitios activos, A es la velocidad de nucleación; $k = (8\pi C/\rho)^{1/2}$ y ρ es la densidad del depósito, θ es el cubrimiento de la superficie con los núcleos formados.

La respuesta transitoria de corriente ó potencial puede ser obtenida experimentalmente, aplicando diferentes tipos de perturbaciones al electrodo a través de corriente directa (cd) ó de corriente alterna (ac). Las técnicas electroquímicas son las más viables para el estudio del proceso de electrocristalización. En este trabajo se utilizan diferentes técnicas electroquímicas, de corriente directa y alterna, en estado estacionario y no-estacionario, para estudiar las diferentes etapas del proceso de



electrocristalización de cobre en diferentes medios electrolíticos (ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}), sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304 a pH 3.



CAPÍTULO 3

METODOLOGÍA EXPERIMENTAL



ESTRATEGIA EXPERIMENTAL

La respuesta transitoria de corriente ó potencial puede ser obtenida experimentalmente, aplicando diferentes tipos de perturbaciones al electrodo a través de corriente directa (cd) ó de corriente alterna (ac). Las técnicas electroquímicas son las más viables para el estudio del proceso de electrocristalización. En este trabajo se utilizan diferentes técnicas electroquímicas, de corriente directa y alterna, en estado estacionario y no-estacionario, para estudiar las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de cobre en diferentes medios electrolíticos (ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}), sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304 a pH 3.

Antes de cada experimento y para asegurar la reproducibilidad en cada uno de ellos, los electrodos se sometieron a una preparación previa: llevando a cabo el pulido, primero con una lija de carburo de silicio, grado 400 y agua desionizada; después, con un lija de $5\ \mu\text{m}$, y con acabado a espejo con alúmina (granulometría $\leq 0.05\ \mu\text{m}$). Finalmente el electrodo fue colocado en un baño de ultrasonido en agua desionizada, durante 5 minutos.

La metodología experimental consiste en trabajar primero en un medio sin Cu^{2+} (blanco), con el fin de poder determinar las mejores condiciones experimentales, para ser aplicada después al medio en presencia de Cu^{2+} .



3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Se presentan las diferentes metodologías de los pretratamientos mecánicos y electroquímicos realizados a los electrodos de trabajo (carbono vítreo y acero inoxidable 304).

Además, se presenta el método de preparación de los medios electrolíticos (ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}), los dispositivos experimentales y los equipos utilizados para la obtención de los datos experimentales.

3.1 CELDA ELECTROQUÍMICA.

Se utilizó una celda electroquímica de tres electrodos (Figura 2), con una capacidad de 100 mL, con 4 perforaciones, para mantener una atmósfera inerte con nitrógeno gas (N_2).

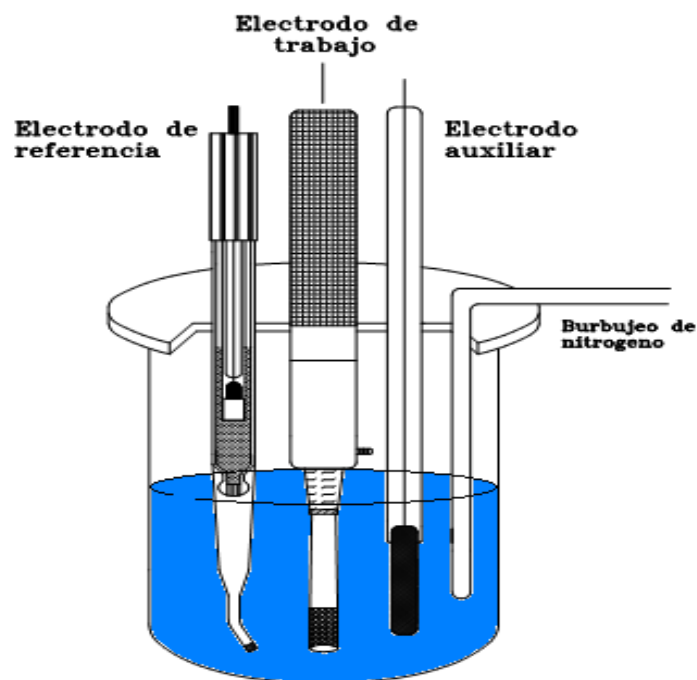


Figura 2. Celda convencional de tres electrodos empleada para el estudio de electrodeposición de cobre en medio ácido, sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304.



3.2 ELECTRODOS.

3.2.1.- ELECTRODO DE TRABAJO.

Se utilizaron dos electrodos de trabajo como cátodos, a partir de una barra de carbono vítreo y otro de acero inoxidable 304 (Figura 3). Estos fueron inmersos en teflón, y sellados con una mezcla de resina poliéster con estireno. El sustrato de acero inoxidable 304 de forma cilíndrica (área: 0.126 cm^2 y espesor: 4 mm), se construyó a partir de una barra de 3/8" de diámetro que tiene básicamente la siguiente composición: 18% de cromo y 8% de níquel, con una cantidad de carbono limitada a un máximo de 0,08%. El electrodo de carbono vítreo de ultra alta pureza (Alfa Aesar), tipo 1, con un área de 0.332 cm^2 de área y 4 mm de espesor. El electrodo fue construido de una sola pieza, con el propósito de tener contacto únicamente entre la solución y el área de sección transversal del electrodo.

Antes de cada experimento y para asegurar la reproducibilidad en cada uno de ellos, los electrodos se sometieron a una preparación previa: llevando a cabo el pulido, primero con una lija de carburo de silicio, grado 400 y agua desionizada; después, con un lija de $5 \mu\text{m}$, y con acabado a espejo con alúmina (granulometría $\leq 0.05 \mu\text{m}$). Finalmente el electrodo fue colocado en un baño de ultrasonido en agua desionizada, durante 5 minutos.



Figura 3. Electrodos de trabajo de carbono vítreo (izquierda) y de acero inoxidable 304 (derecha), empleados para el estudio de electrodeposición de cobre en medio ácido.



3.2.2.- ELECTRODO DE REFERENCIA.

Como electrodos de referencia, se utilizaron: Hg/Hg₂SO₄/K₂SO_{4(saturado)} ($E = 0.640$ V / Electrodo Estándar de Hidrógeno, SHE), en las soluciones de nitrato y sulfato; y un electrodo de calomel, Hg/Hg₂Cl₂/KCl_(saturado) ($E = 0.241$ V/SHE) en las soluciones de perclorato. El electrodo de referencia fue colocado en un capilar de Luggin.

3.2.3.- ELECTRODO AUXILIAR O CONTRAELECTRODO

El contraelectrodo fue una barra de grafito, grado AGKSP de ultra alta pureza (99.999 %, Alfa Aesar), de las siguientes dimensiones: diámetro 6.15 mm, largo 150 mm.

3.3.- SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS.

Los experimentos se realizaron en soluciones 0.1 M Cu²⁺ añadido como Cu(ClO₄)₂·6H₂O, CuSO₄·5H₂O o Cu(NO₃)₂·3H₂O, agregando 0.9 M HClO₄, H₂SO₄ o HNO₃ respectivamente, ajustadas a pH 3 con una solución diluída de NaOH. Los baños electrolíticos anteriores son designados en este documento como ClO₄⁻, SO₄²⁻ y NO₃⁻, respectivamente. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico. El oxígeno disuelto en las soluciones fue removido burbujeando nitrógeno, durante 25 minutos; la atmósfera de nitrógeno fue mantenida sobre la solución durante el transcurso de los experimentos.

3.4.- INSTRUMENTACIÓN ELECTROQUÍMICA.

Se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT30 (Figura 4) para realizar las mediciones del OCP, Voltamperometría Cíclica y Cronoamperometría. Este equipo está diseñado para sistemas que requieren corrientes altas, según el voltaje aplicado. El voltaje máximo de entrada/salida es de 30 V y la corriente



máxima de entrada/salida es de 1A. Para realizar los experimentos de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica el equipo utilizado fue un potenciostato-galvanostato PARC 283, con un analizador de frecuencias FRA Solartron Mod. 1260 (Figura 4).



Figura 4. Potenciostato PARC 283 (izquierda) y potenciostato Autolab PGSTAT30 (derecha) empleado para imponer las perturbaciones eléctricas en un arreglo de tres electrodos.

3.5 MÉTODOS Y PROCEDIMIENTOS.

3.5.1 EVOLUCIÓN DEL POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) A TRAVÉS DEL TIEMPO.

Inicialmente se determinó la evolución de los potenciales a circuito abierto, con respecto al tiempo de inmersión, de los diferentes electrolitos



(ClO_4^- , NO_3^- y SO_4^{2-}), en los diferentes sustratos (carbono vítreo y acero inoxidable 304), por espacio de 1200 segundos.

Esta prueba se hace con el fin de determinar el tiempo de inmersión en el cual los sistemas de estudio, alcanzan un estado estacionario en el potencial (E_i), y así poder establecer las mejores condiciones experimentales para el depósito de cobre. De esta manera, se obtuvo una excelente reproducibilidad en las respuestas electroquímicas. Es importante mencionar que las condiciones experimentales fueron a temperatura y presión ambiente. Para este propósito se utilizó un potenciostato Autolab PGSTAT30.

3.5.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV).

Cuando se emplea la voltamperometría cíclica para estudiar un sistema por primera vez, típicamente se inicia con un estudio cualitativo con voltamperometría cíclica, a diferentes velocidades de barrido (mV/s), en un intervalo dado de potencial. La finalidad de estas pruebas es identificar: los diferentes procesos de reducción y oxidación controlados ó limitados por la difusión de la especie electroactiva; adsorción de especies químicas y reacciones químicas acopladas, posteriores o anteriores a la transferencia de carga.

Mediante el análisis gráfico de potenciales y corrientes de pico, anódico y catódico (E_p , I_p), en función de la velocidad de barrido, se caracterizó de manera cualitativa el comportamiento del sistema a través de criterios de diagnóstico [25].

3.5.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN EL ELECTROLITO SOPORTE.

Con el fin de identificar el intervalo de potencial para realizar los experimentos de CV, sin interferencias de la descomposición del disolvente, del



electrolito soporte o la modificación del sustrato, se obtuvieron los voltamperogramas para cada uno de los sistemas electroquímicos: (a) ClO_4^- , (b) SO_4^{2-} y (c) NO_3^- .

Para este caso, se obtuvieron voltamperogramas, imponiendo barridos de potencial a una velocidad de 100 mV/s, tanto en dirección negativa como en dirección positiva, a partir del potencial de inicial (E_i). El intervalo de potencial para la obtención de los voltamperogramas, fue de -1.1 V como límite catódico y de 1.9 V como límite anódico. Para este propósito se utilizó el potenciostato Autolab PGSTAT30.

3.5.2.2 EFECTO DEL POTENCIAL DE INVERSIÓN CATÓDICA, EN EL ELECTROLITO EN PRESENCIA DE COBRE.

Se trazaron curvas voltamperométricas a partir del OCP, tanto en dirección negativa, como en dirección positiva. La ventana de potencial en la que se realizaron los ensayos experimentales, fueron de -1.1 V como límite catódico y de 1.9 V como límite anódico.

Consecutivamente se realizaron voltamperogramas, invirtiendo la dirección del barrido, a diferentes valores de potencial (E_λ), para visualizar la forma en que se va efectuando el depósito de los iones Cu^{2+} sobre la superficie (limpia) del electrodo de trabajo. El límite de potencial anódico se mantuvo constante.

Además, en los mismos voltamperogramas, se observa que después de invertir la dirección del barrido de potencial y continuar en dirección positiva hay un cruce de las respuestas de corriente, del barrido directo e inverso; a este potencial se le conoce como potencial de cruce (E_c), y ha sido descrito por Hills y Montenegro [26] como una respuesta típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente



Se utiliza esta técnica electroquímica con el fin de identificar de forma rápida las zonas de potencial, en que ocurren los procesos de reducción de los iones Cu^{2+} , para formar el cobre metálico, así como el proceso de oxidación del cobre recién depositado. Antes de cada experimento, el electrodo de trabajo se sometió a un tratamiento de limpieza (sección 3.2.1).

3.5.3 ESTUDIO CRONOAMPEROMÉTRICO.

Con el fin de observar el comportamiento del sistema Cu^{2+} , en su correspondiente solución electrolítica, con la consecuente formación de la película metálica, así como la oxidación del cobre recién depositado, se aplicó un programa de perturbación que consistió en: imponer un pulso de potencial catódico (E_{cat}), a partir del OCP (potencial inicial E_{inical}), con una duración del pulso de 10 s; después del cual, se impuso un potencial $E_{\text{anódico}}$, con una duración de 10 s, y finalmente se regresó al OCP.

Siguiendo este esquema de perturbación, se aplicaron diferentes pulsos de potencial de diferente magnitud ($E_{\text{cat}} = E_1, E_2, E_3, \dots, E_n$), seleccionados, del estudio voltamperométrico, en donde ocurre el depósito de cobre. El potencial de pulso inverso fue siempre constante $E_{\text{anódico}} = 1 \text{ V vs SSE}$, que corresponde a la oxidación del cobre metálico.

Este programa de perturbación fue realizado con y sin agitación del electrodo de trabajo (régimen estacionario y no-estacionario), a una velocidad de rotación de 1000 rpm. Por otra parte, antes de aplicar cada nuevo pulso de potencial, el electrodo de trabajo se sometió al tratamiento de limpieza (sección 3.2.1), asegurando que siempre se inicia un nuevo experimento con una superficie limpia.

En los estudios de electrodeposición de metales, desde el punto de vista fundamental, se tiene interés en caracterizar las etapas iniciales de formación de la nueva fase, mediante ciertos parámetros asociados al crecimiento. La cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para este fin, lo que ha



permitido establecer la interpretación teórica de los transitorios potencioestáticos de corriente para el proceso de electrocristalización. El análisis cuantitativo de los transitorios de corriente, permite obtener información sobre los parámetros de nucleación, tales como: la velocidad de nucleación, número de núcleos metálicos a la saturación y sitios de electrocristalización inicialmente disponibles, en función del pulso del potencial aplicado.

3.5.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

Para llevar a cabo los experimentos de impedancia electroquímica, se utilizó un Analizador de Respuestas en Frecuencia (FRA) de la marca Solartron Mod. 1260, acoplado a un potencioestado-galvanostato EG&G PAR 283 y el software de impedancia Zplot. Antes de cada perturbación el electrodo de trabajo se sometió a un tratamiento de limpieza, (sección 3.2.1).

Los diagramas de impedancia fueron realizados a partir de diferentes potenciales impuestos, aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 100mHz.

La metodología experimental consiste en trabajar primero en un medio sin Cu^{2+} (blanco), con el fin de poder determinar las mejores condiciones experimentales, para ser aplicada después al medio en presencia de Cu^{2+} . En ambos sistemas se utilizó una velocidad de rotación de 1000 rpm, para aumentar el proceso de difusión, provocando que el proceso del electrodeposición de cobre se encuentre limitado por el proceso de transferencia de carga.

La caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS), consiste, en aplicar al sistema en estudio una perturbación eléctrica de forma sinusoidal (voltaje o corriente conocidos) de pequeña amplitud, a distintas frecuencias. La respuesta es también sinusoidal (corriente o voltaje), se compara con la perturbación para deducir la impedancia a cada frecuencia.



Mediante la EIS se puede obtener información acerca de las propiedades eléctricas de la interfase (carbono vítreo/ medio ácido, acero inoxidable 304/medio ácido), en las etapas iniciales del proceso de electrodeposición de cobre; así como de presentar una idea general del comportamiento del sistema en estudio, para luego llevar a cabo el análisis de cuantitativo de los espectros de impedancia.

Para los sistemas electroquímicos han sido empleados principalmente dos de estas representaciones: el diagrama de Nyquist (en el plano complejo) y el diagrama de Bode, los cuales proporcionan diferente información del sistema de estudio.

Para sistemas que siguen un comportamiento simple, del tipo Randles, la resistencia de transferencia de carga, se puede obtener de dos formas; la más sencilla, y aproximada a partir de diagrama de Nyquist, el cual consta del ajuste de un semicírculo que intercepta al eje de las abscisas en la zona de altas y bajas frecuencias. La diferencia de éstas corresponde a la resistencia buscada. La segunda forma es, por medio del ajuste de un circuito equivalente que simule la interfase sustrato/solución.

3.5.5 CARACTERIZACIÓN SUPERFICIAL POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM).

Los estudios de SEM se realizaron obteniendo micrografías del estado superficial de los depósitos de cobre formados. Para este estudio, los depósitos fueron sustraídos del medio de caracterización, se enjuagaron con etanol, se secaron al ambiente y posteriormente se introdujeron en la cámara de un microscopio marca PHILIPS modelo XL 30, primario. Las imágenes se obtuvieron en su mayoría con electrones secundarios y algunas, con electrones retrodispersos EDX (Espectroscopia de Energía Dispersiva de rayos X). Las condiciones a las que operó el microscopio fueron las siguientes: 20 KeV con



una corriente del filamento de $0.2 \mu\text{A}$ y una distancia de trabajo (entre el detector y la superficie del sustrato) de 10 mm.

Una caracterización superficial por la técnica de SEM-EDAX, permite identificar diferentes morfologías superficiales, en la superficie del sustrato y su composición.



CAPÍTULO 4

RESULTADOS Y DISCUSIÓN.



4.1 ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL DEPÓSITO DE Cu^{2+} EN MEDIOS ELECTROLÍTICOS DE SO_4^{2-} , NO_3^- y ClO_4^- SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO y ACERO INOXIDABLE 304.

4.1.1 EVOLUCIÓN DE POTENCIAL A CIRCUITO ABIERTO (OCP) A TRAVÉS DEL TIEMPO.

Inicialmente, se determinó la evolución del potencial a circuito abierto (OCP), con respecto al tiempo de inmersión del carbono vítreo, en contacto con el electrolito que contenía ClO_4^- , durante 1200 segundos.

En la figura 5 se muestra el monitoreo del OCP, para el medio electrolítico 1M ClO_4^- , en ausencia y presencia de 0.1M Cu^{2+} . Este mismo tipo de evaluaciones se llevan a cabo para los electrolitos.

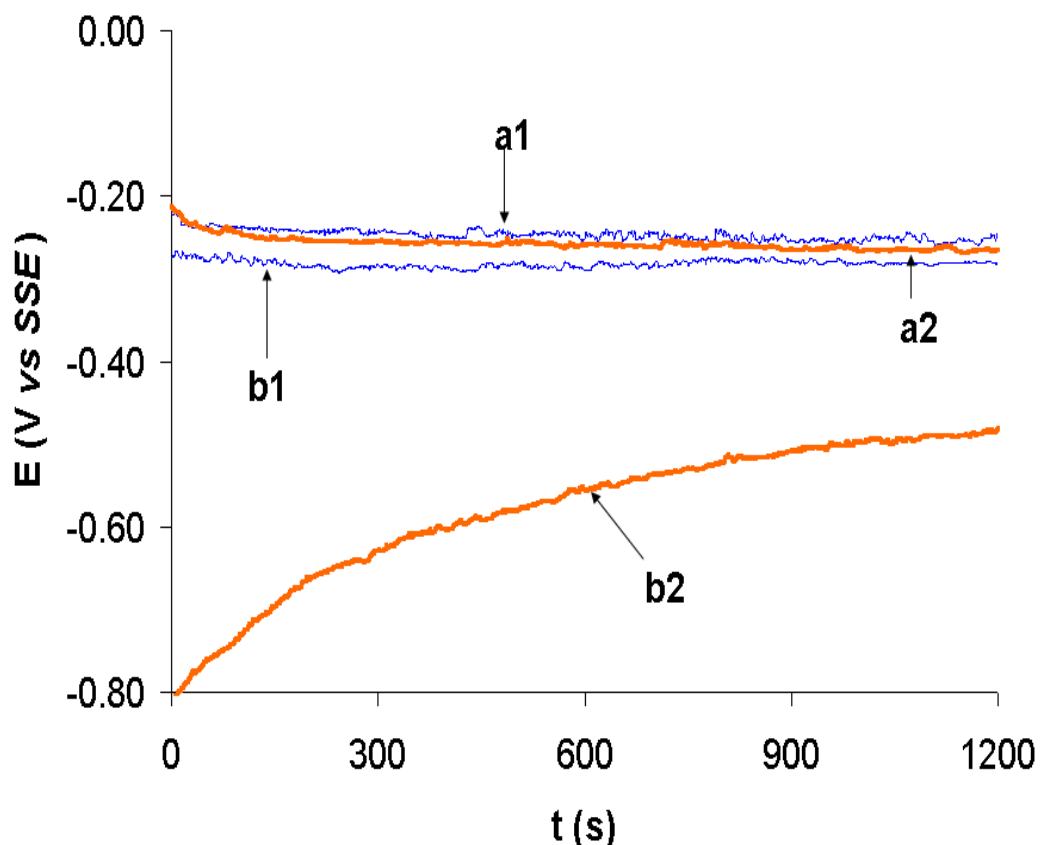


Figura 5 Variación del potencial a circuito abierto, de los electrodos de carbono vítreo (**a1** y **a2**) y acero inoxidable 304 (**b1** y **b2**), medido contra el electrodo saturado de sulfatos (SSE) en función del tiempo de inmersión, para el sistema 1M de ClO_4^- , a pH 3, en ausencia (**a2** y **b2**) y presencia (**a1** y **b1**) de 0.1 M Cu^{2+} .



En la Figura 5 se observa que las interfases sustrato (carbono vítreo y A.I.-304)/electrolito alcanzaron el estado estacionario (potencial constante), después de 200 segundos de inmersión, excepto en el caso del Al-304 en contacto con el electrolito soporte sin Cu^{2+} , el cual alcanzó un potencial constante después de 1000 s. En el caso del carbono vítreo, el potencial de circuito abierto no presentó cambios significativos durante el monitoreo, en ausencia (figura 5-a2) y presencia de Cu^{2+} (figura 5-a1); indicando que no existe una interacción significativa entre el Cu^{2+} y el sustrato. Comparando los valores de OCP para el Al-304, entre los electrolitos en ausencia y presencia de Cu^{2+} , se presentan variaciones significativas a cualquier tiempo (figura 5-b1 y 5-b2), siendo más negativo siempre el OCP en la solución sin los iones cobre. Esto sugiere que el Cu^{2+} interactúa con la capa fina, densa (no porosa) e impermeable del óxido hidratado de cromo, que se forma sobre la superficie metálica del sustrato en presencia de un electrolito acuoso [27].

En la Tabla 1, se presentan los valores del OCP al alcanzarse un potencial constante durante el monitoreo, para todos los electrolitos empleados en este estudio (SO_4^{2-} , NO_3^- y ClO_4^-).

Tabla 1. Parámetros del potencial de circuito abierto, obtenidos al alcanzar el estado estacionario, de los electrodos de carbono vítreo y acero inoxidable 304, medidos contra un electrodo saturado de sulfatos.

E _i vs SSE (V)				
1M electrolito	CARBONO VÍTREO		ACERO INOXIDABLE 304	
	sin Cu ²⁺	0.1M Cu ²⁺	sin Cu ²⁺	0.1M Cu ²⁺
	ClO ₄ ⁻	-0.242	-0.243	-0.388
SO ₄ ²⁻	-0.085	-0.105	-0.84	-0.26
NO ₃ ⁻	-0.216	-0.278	-0.402	-0.296

De los datos de la Tabla 1, se observa que el anión sulfato modifica de manera importante, la superficie tanto de carbono vítreo como la de acero



inoxidable, con respecto a los otros aniones. Esta modificación influye en el proceso de electrodeposición, como se discute más adelante.

A partir de este estudio, se obtuvieron las condiciones iniciales, con respecto al tiempo de inmersión necesario para comenzar el estudio electroquímico con la técnica de Voltamperometría Cíclica (VC), para los sustratos de carbono vítreo y Al-304, en cada medio electrolítico. Los experimentos de CV fueron iniciados cuando el potencial de circuito abierto alcanzó el valor del E_i correspondiente a cada medio electrolítico y cada sustrato, según se indica en la Tabla 1.

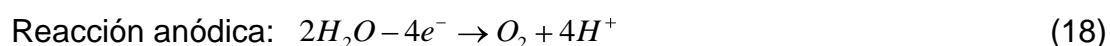
4.2. VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA (CV)

4.2.1 DOMINIO DE ELECTROACTIVIDAD EN EL ELECTROLITO SOPORTE.

Con el fin de identificar el intervalo de potencial para realizar los experimentos de VC, sin interferencias de la descomposición del disolvente, del electrolito soporte o la modificación del sustrato, se obtuvieron los voltamperogramas para cada uno de los sistemas electroquímicos: (a) ClO_4^- , (b) SO_4^{2-} y (c) NO_3^- . La velocidad de barrido se estableció en 100 mVs^{-1} , iniciando la perturbación en dirección negativa.

La ventana de potencial en la que se realizaron los experimentos, se estableció en el intervalo de -1.5 V como límite catódico y de 1.5 V como límite anódico.

En la Figura 6 se muestra que en ambos límites, catódico y anódico, se tiene un aumento en la corriente, debido a la electrólisis del disolvente [28]:



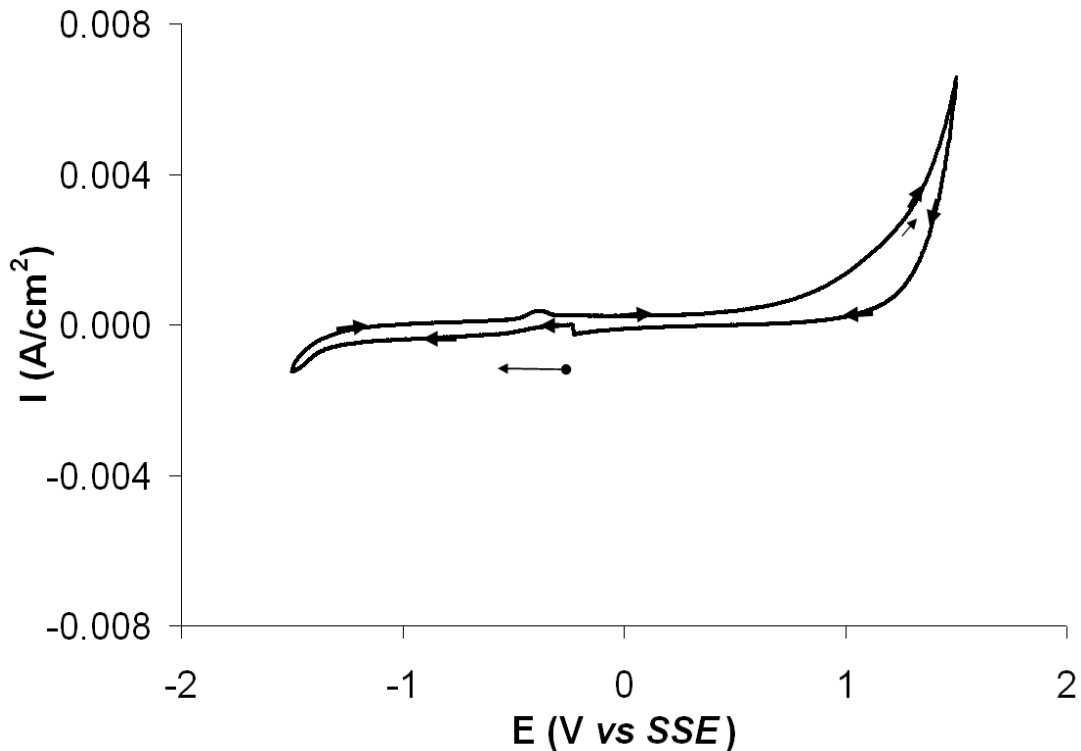


Figura 6. Respuesta voltamperométrica típica de un electrodo de carbono vítreo en un medio electrolítico $1M ClO_4^-$, a pH 3. El barrido del potencial se realizó a partir del E_i en dirección negativa, a una velocidad de $100 mVs^{-1}$.

Sin embargo, en el intervalo de $-1.1 V$ a $0.6 V$, se observa una respuesta de corriente muy pequeña de tipo capacitiva (i_c), indicando que en este intervalo el anión ClO_4^- no es electroactivo. De esta manera, la corriente en esta zona se encuentra asociada con la carga de la doble capa (i_c) y no a una transformación química (i_f , corriente faradaica).

El comportamiento para los otros medios (SO_4^{2-} y NO_3^-) sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304, es similar al descrito anteriormente, por lo que no se muestran. Teniendo como base el análisis anterior, se realizaron estudios voltamperométricos de potencial de inversión (E_{-i}) en los baños electrolíticos con Cu^{2+} .



4.2.2. ESTUDIO DE POTENCIALES DE INVERSIÓN CATÓDICO, EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{2-} , NO_3^- y ClO_4^-) CON Cu^{2+} , SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.

Se realizó un estudio de voltamperometría cíclica, iniciado el barrido en dirección catódica, a partir del correspondiente E_i (Tabla 1) a una velocidad de barrido constante de 100 mVs^{-1} . La dirección del barrido fue invertida para cada nuevo experimento en diferentes potenciales negativos (E_{-i}), manteniendo constante el límite de potencial anódico, para cada medio. Para estos experimentos, el E_{-i} toma valores diferentes, dependiendo del medio electrolítico y del tipo de sustrato.

En la Figura 7 se muestran los voltamperogramas obtenidos para el sistema 1M ClO_4^- sobre carbono vítreo, cuando se invierte la dirección del barrido de potencial a valores cercanos al E_i , en el intervalo $[-0.49, -0.41] \text{ V}$.

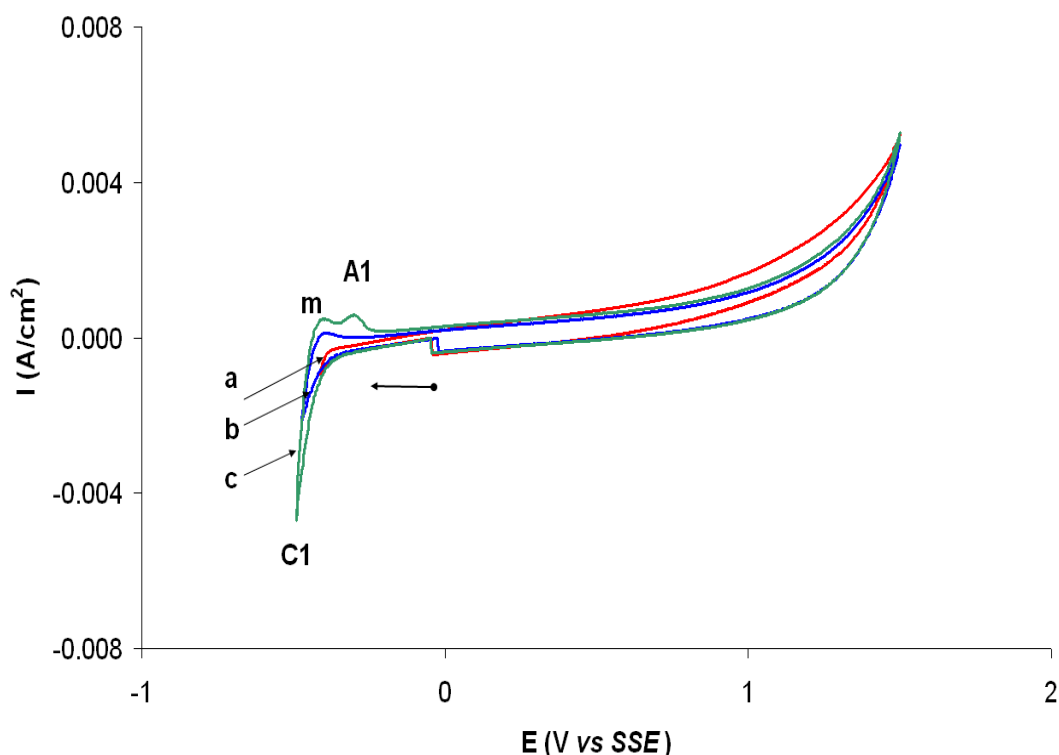


Figura 7.- Voltamperogramas obtenidos sobre carbono vítreo, en una solución acuosa 0.1M Cu^{2+} y 1M ClO_4^- , pH 3, para diferentes potenciales de inversión: a) -0.41V , b) -0.47V y c) -0.49V . La velocidad del barrido de potencial fue establecida en 100 mVs^{-1} .



En el voltamperograma que se muestra en la Figura 7a, y que corresponde a la primera inversión de potencial, no se registran corrientes de reducción asociadas al proceso de electrodeposición de Cu^{2+} , puesto que no se presenta ningún pico de oxidación típico de un electrodepósito. En la curva de la Figura 7b, se presenta un incremento en la corriente de reducción que provoca la aparición de una meseta (**m**), después de invertir la dirección del barrido. A un potencial de inversión más negativo (Figura 7c), se observa un incremento de la meseta (**m**) y la formación de un pequeño pico de oxidación (A1), indicando que un proceso de depósito de cobre se llevó a cabo, pues el pico A1 corresponde a la oxidación del cobre metálico depositado en C1. Los procesos anteriores pueden ser racionalizados termodinámicamente a través de un diagrama de tipo Pourbaix, como el que se muestra en la Figura 8.

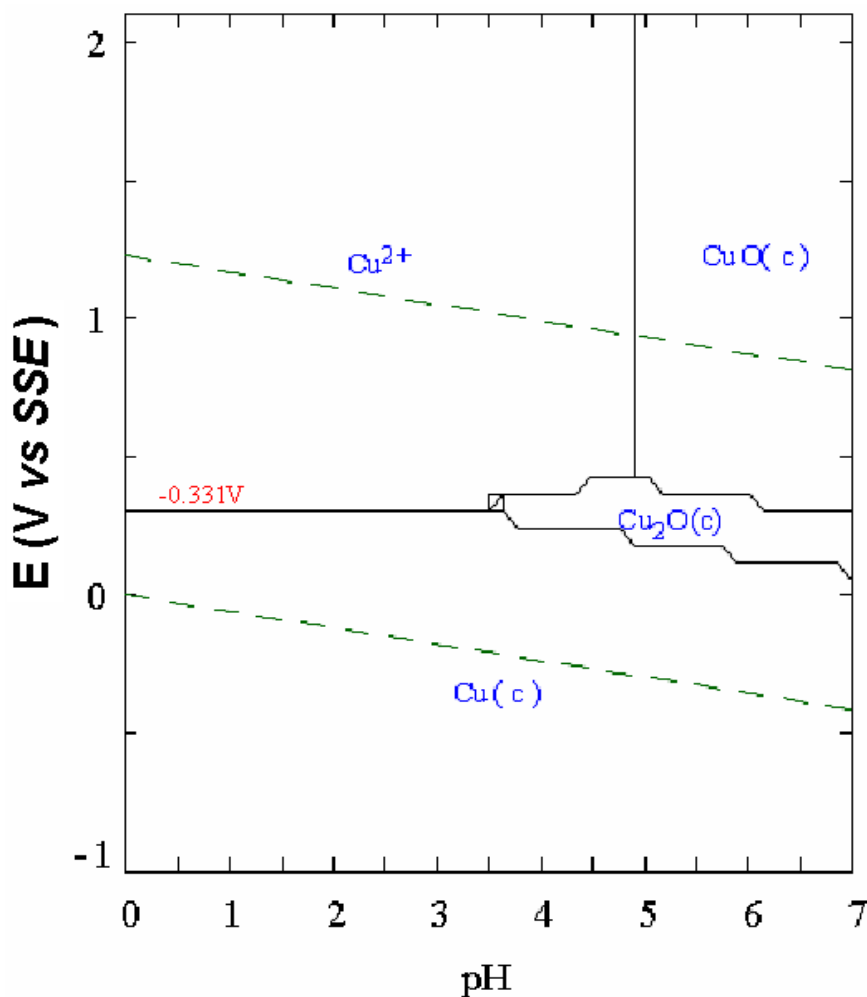


Figura 8- Diagrama de Tipo Pourbaix para el sistema $0.1\text{M Cu(II)/Cu(I)/Cu(0)}$ y 1M ClO_4^- , construido con el programa Medusa.



El diagrama de Pourbaix (Figura 8 muestra (línea vertical), el equilibrio ácido-base entre $\text{Cu}^{2+}/\text{CuO}$, el cual se consigue aumentando el pH por encima de 5. La línea horizontal representa el proceso redox que es independiente del pH, así el cobre metálico $\text{Cu}_{(s)}$, se obtiene mediante un proceso de reducción a partir del Cu^{2+} , en un potencial de de -0.33V vs SSE. Las líneas punteadas representan los límites de estabilidad de las soluciones acuosas (*ventana de estabilidad del agua*), ya que por encima de la línea superior o por debajo de la inferior, el agua se oxida o se reduce respectivamente (Reacciones 17 y 18).

Los voltamperogramas a E_{λ} más negativos se presentan en la Figura 9 en intervalos de 0.010 V entre -0.53V y -0.63V , donde al incrementar el E_{λ} hacia valores más negativos, el correspondiente pico A1 aumenta, indicando que una mayor cantidad de cobre fue depositado.

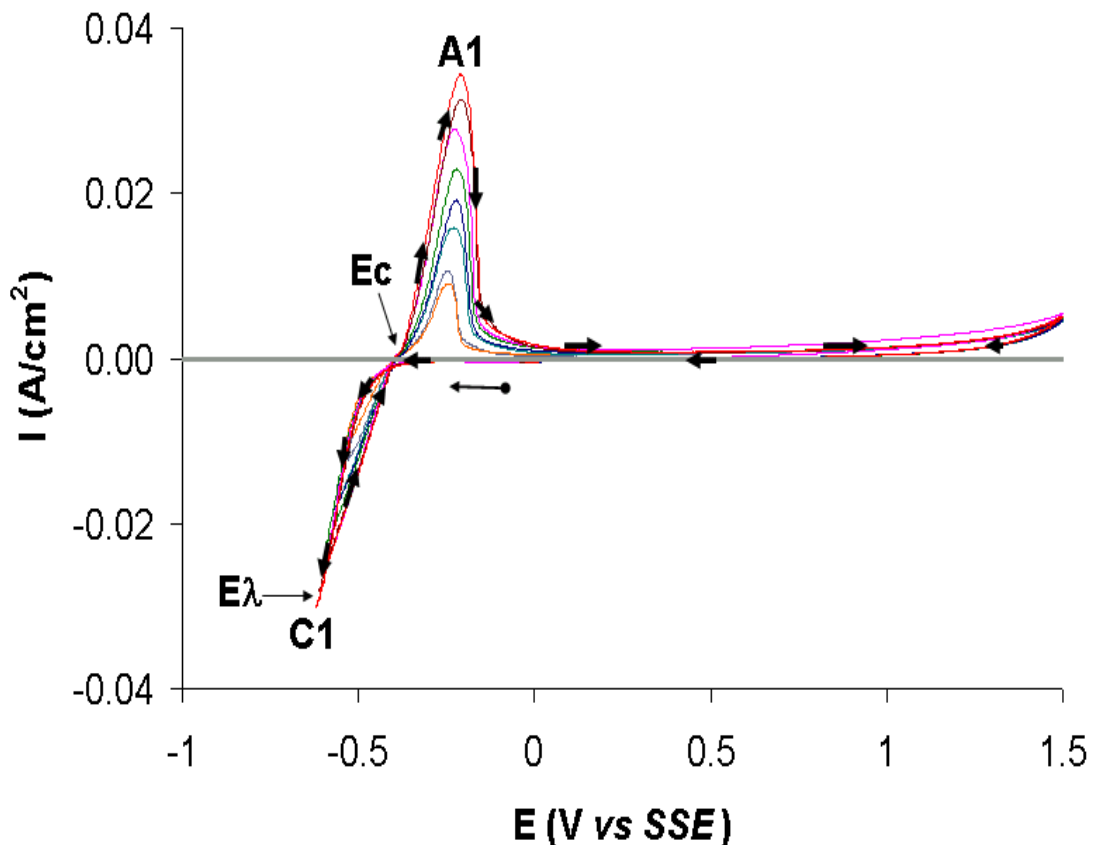


Figura 9 Voltamperogramas obtenidos sobre carbono vítreo, en 0.1 M Cu^{2+} y 1 M ClO_4^- , pH 3, para diferentes potenciales de inversión. La velocidad del barrido de potencial fue establecida en 100 mVs^{-1} .



Además, en los mismos voltamperogramas de la Figura 9 se observa que después de invertir la dirección del barrido de potencial y continuar en dirección positiva hay un cruce (cerca de -0.41 V) de las respuestas de corriente, del barrido directo e inverso; a este potencial se le conoce como potencial de cruce (E_c), y ha sido descrito por Hills y Montenegro [26] como una respuesta típica de un proceso de electrocristalización sobre un sustrato de naturaleza diferente.

El valor del E_c para los distintos potenciales de inversión (Figura 9) no varía, prácticamente, conforme $E_{-\lambda}$ es más negativo. En estos casos, Fletcher y col. [29], han propuesto que cuando E_c es independiente de $E_{-\lambda}$, entonces el E_c es aproximadamente el potencial de equilibrio termodinámico del sistema. Este comportamiento fue observado para los otros electrolitos, así como para carbono vítreo y Al304. Los datos de E_c obtenidos, así como el intervalo de $E_{-\lambda}$ utilizado en cada caso se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2. Potencial de cruce medidos contra el electrodo de sulfatos (SSE), obtenidos en los electrodos de carbono vítreo y acero inoxidable 304 en presencia de 0.1 Cu^{2+} , obtenidos para diferentes potenciales de inversión.

ELECTROLITO (1M)	CARBONO VÍTREO		ACERO INOXIDABLE-304	
	Intervalo del potencial de inversión ($E_{-\lambda}$) / V	Potencial de cruce (E_c) / V	Intervalo del potencial de inversión $E_{-\lambda}$ / V	Potencial de cruce E_c / V
ClO_4^-	[-0.53, 0.63]	-0.41	[-0.49V y 0.80]	-0.39V
SO_4^{2-}	[-0.51 y -0.67]	-0.39	[-0.51V y -0.70]	-0.39V
NO_3^-	[-0.48 Y -0.61]	-0.37	[-0.48 Y -0.63]	-0.36V

El equilibrio termodinámico electroquímico del sistema $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ se presenta a través de la siguiente reacción:





Aplicando la ecuación de Nernst:

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = E^0 - \frac{RT}{nF} \ln \frac{Cu^0}{Cu^{2+}} \quad (20)$$

El potencial termodinámico estándar del sistema Cu^{2+}/Cu^0 es 0.34V [28], medido con respecto a un electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Sustituyendo este valor en la ecuación de Nernst, se tiene que:

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.34V - \frac{(31447 J mol^{-1}) (98.1 K)}{2(9.64853 \times 10^4 C)} \ln \frac{1}{0.1} = 0.31V_{vs SHE} \quad (20a)$$

Realizando la conversión para obtener el valor de potencial con respecto al electrodo saturado de sulfato (SSE), se sigue que

$$E_{Cu^{2+}/Cu^0} = 0.31V - 0.64V = -0.33V_{vs SSE} \quad (20b)$$

Al comparar los diferentes E_c (Tabla 2), con el valor de potencial termodinámico calculado con la Ecuación (20b), se observan variaciones entre el E_c y E_{Cu^{2+}/Cu^0} de hasta 0.08 V. Las diferencias del E_c en los distintos electrolitos, puede estar asociada con: las propiedades del sustrato y el tipo de anión empleado.

En la Figura 10 se muestran los voltamperogramas a E_{λ} más negativos, en del intervalo de -0.70V a -1.1V. Donde se observa un pico de reducción bien definido C1, (curvas a, b, c y d), mientras que el pico de oxidación (A1) crece conforme el E_{λ} se vuelve más negativo.

En la Figura 10 se observa lo siguiente:



1. Un pico de reducción C1, que involucra al menos el proceso de reducción: $Cu_{(ac)}^{2+} + 2e \rightarrow Cu^0$.
2. Un pico de oxidación A1 muy agudo, debido a la disolución anódica del cobre. $Cu^0 \rightarrow Cu_{(ac)}^{2+} + 2e$

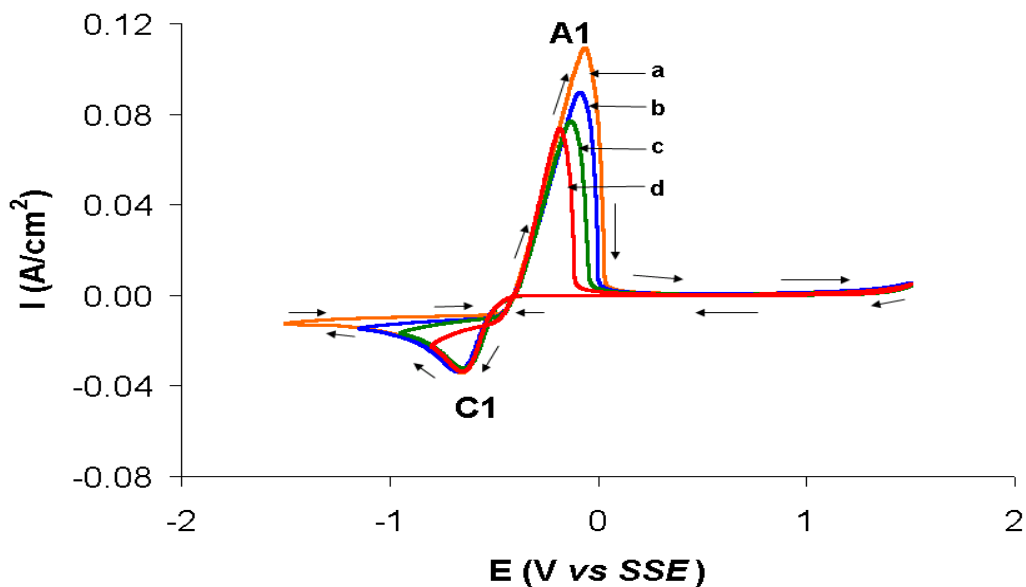


Figura 10.- Voltamperogramas obtenidos sobre carbono vítreo, en solución $0.1M Cu^{2+} + 1M ClO_4^-$, pH 3. Los potenciales de inversión son: **a)** $-1.1V$, **b)** $-0.75V$, **c)** $-0.55V$ y **d)** $-0.40V$. La velocidad del barrido de potencial fue establecida en $100 mVs^{-1}$.

4.2.3 EVALUACIÓN DE LA EFICIENCIA DEL PROCESO DE DEPÓSITO DE Cu^{2+} .

El área bajo la curva de los picos de reducción u oxidación se encuentra asociada con la carga catódica (Q_c) o anódica (Q_a) de los proceso de depósito y disolución del cobre, a través de la siguiente relación:

$$Q = I \cdot t = \frac{S}{v}$$



Donde I es la corriente que pasa por la celda para realizar la reducción (que involucra todo el pico de reducción u oxidación) y t es el tiempo en que transcurre la perturbación, E/v , (siendo v la velocidad de barrido) para que se lleve a cabo la reducción u oxidación. Esta carga se evalúa dividiendo el área, S , bajo el pico de reducción o de oxidación entre la velocidad de barrido. Una comparación de los voltamperogramas para cada uno de los sistemas electroquímicos: (a) ClO_4^- , (b) SO_4^{2-} y (c) NO_3^- , en carbono vítreo y Al-304 se presentan en las Figuras 11 y 12, respectivamente.

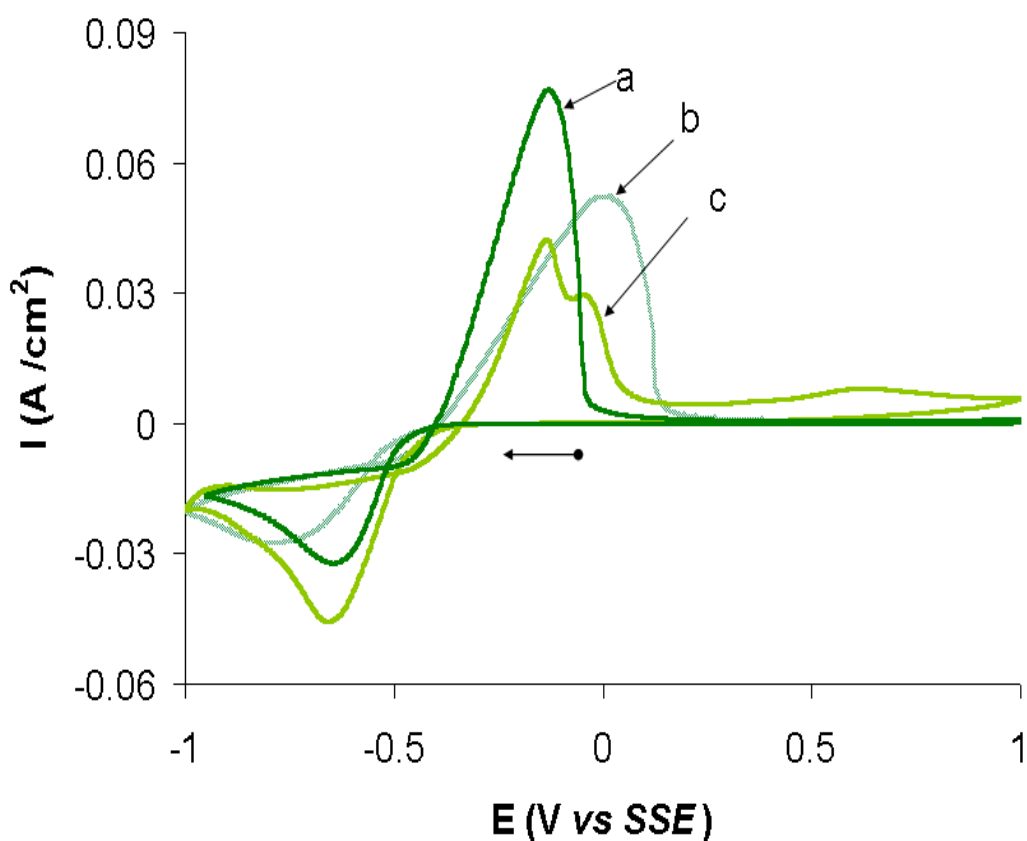


Figura 11. Voltamperogramas característicos obtenidos sobre carbono vítreo, en solución $0.1M \text{Cu}^{2+}$, $\text{pH } 3$, en diferentes medios electrolíticos: $1M$ **a)** ClO_4^- . **b)** SO_4^{2-} , y **c)** NO_3^- . En todos los casos, el barrido del potencial se inició a partir del potencial a circuito abierto, en dirección negativa. La velocidad del barrido de potencial fue establecida en 100mVs^{-1} .

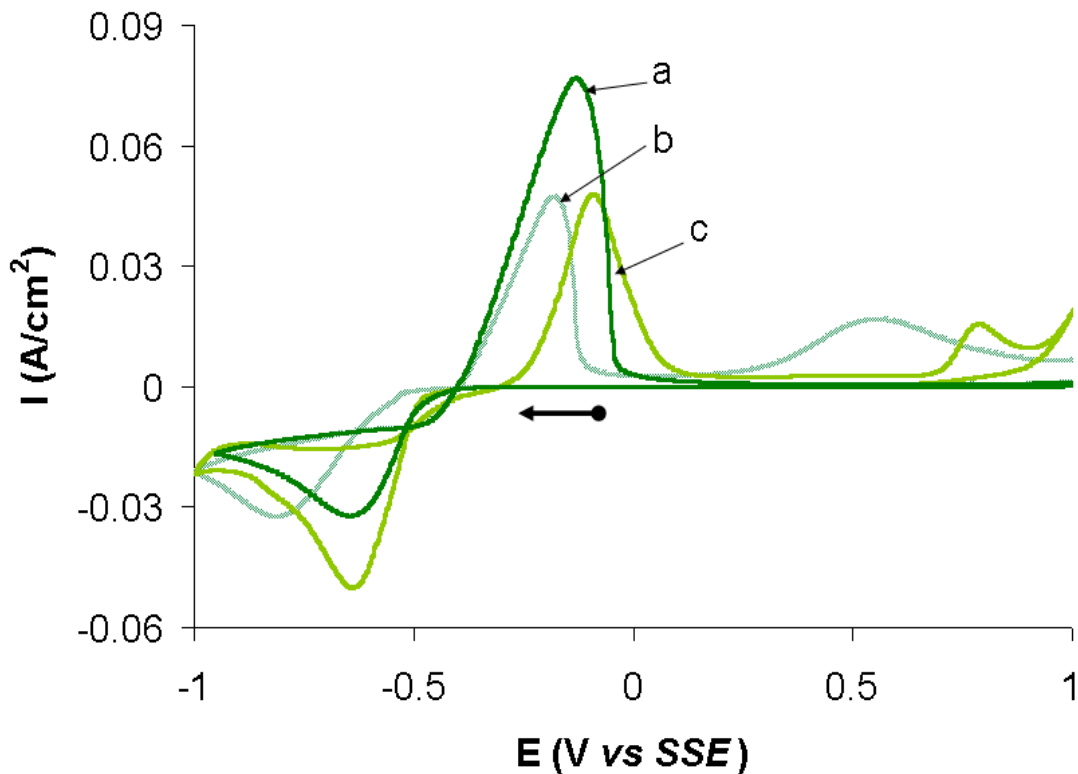


Figura 12. Voltamperogramas característicos obtenidos sobre acero inoxidable 304 en solución 0.1M Cu^{2+} , en diferentes medios electrolíticos 1M: **a)** ClO_4^- , **b)** SO_4^{2-} , y **c)** NO_3^- . En todos los casos, el barrido del potencial se inició en el E_i en dirección negativa. La velocidad del barrido de potencial fue registrado a 100mVs^{-1} .

La corriente de pico alcanzada en el proceso de reducción (I_{pc}), es diferente en cada uno de los tres medios. En el caso de la solución de SO_4^{2-} , la I_c es la menor de todas, seguida de la solución de ClO_4^- , independientemente del sustrato utilizado. La forma del pico de reducción en las soluciones de sulfatos (Figura 11b y 12b), es la más ancha de todas, fenómeno que podría ser asociado a la adsorción del SO_4^{2-} sobre el sustrato [30]. En la solución de NO_3^- , el pico asociado al proceso de reducción (Figura 11c y 12c) es más fino, y tiene la I_{pc} más alta de todas. Este incremento en la corriente con respecto a los otros medios, puede estar asociado con un proceso adicional de reducción. Por lo que se realizaron gráficas de recuperación (definidas como el cociente de la carga involucrada en los picos voltamperométricos de oxidación/reducción) para todos los sistemas estudiados, con el propósito de tener más evidencias con respecto al proceso adicional propuesto (Figuras 13 y 14).

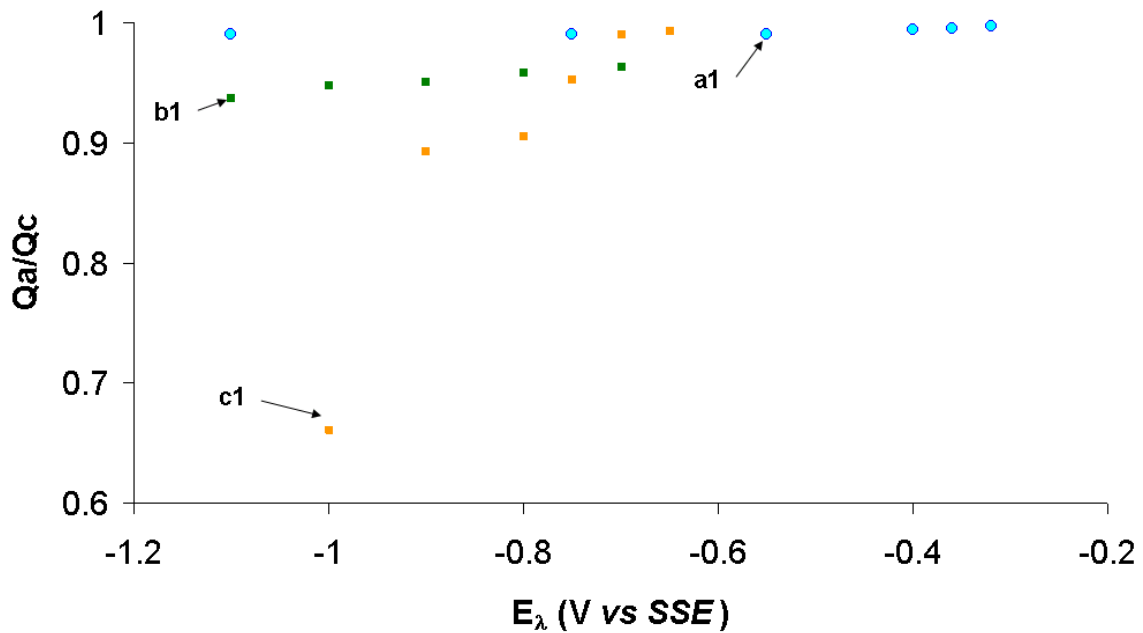


Figura 13. Recuperación de cobre, evaluada a partir de la carga involucrada en los procesos de oxidación y reducción del cobre (Q_a/Q_c), para distintos potenciales de inversión (E_{λ}) en 0.1 M Cu^{2+} y 1 M de los aniones: **a1)** ClO_4^- , **b1)** SO_4^{2-} y **c1)** NO_3^- , sobre carbono vítreo.

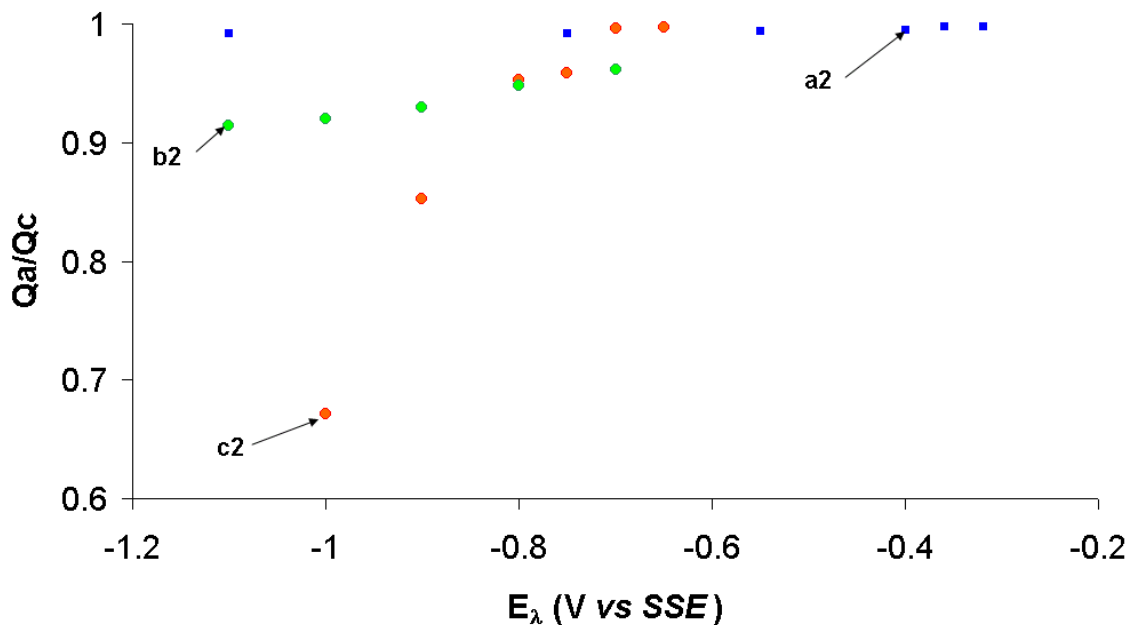


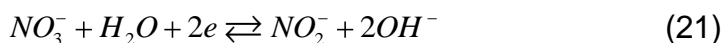
Figura 14. Recuperación de cobre, evaluada a partir de la carga involucrada en procesos oxidación y reducción del cobre (Q_a/Q_c), para distintos potenciales de inversión (E_{λ}) en 0.1 M Cu^{2+} y 1 M de los aniones: **a2)** ClO_4^- , **b2)** SO_4^{2-} y **c2)** NO_3^- , sobre acero inoxidable 304.



En los electrodepósitos de cobre en solución de percloratos que corresponde a la Figura 13(a1) y 14(a2) se obtuvieron las recuperaciones más altas (~ 99 %), siendo prácticamente independientes del E_{λ} .

En la solución de sulfatos la relación Q_a/Q_c , también es muy alta [Figura 13(a2) y 14(b2)],; sin embargo, a E_{λ} más negativos la recuperación es ligeramente menor. En la solución de NO_3^- [Figura 13(a3) y 14(b3)], casi en todos los E_{λ} , la recuperación es baja, comparada con los otros medios, además de que disminuye considerablemente, conforme el potencial de inversión se hace más negativo; confirmando la presencia de un proceso adicional al de reducción de Cu^{2+} . Sin embargo, los valores Q_a/Q_c están dentro del orden de magnitud de las recuperaciones típicas de metales [31].

La reacción colateral en la solución de nitratos, tiene que involucrar necesariamente la reducción del anión, por lo que se propone que los iones NO_3^- se reducen a NO_2^- según la reacción (21), sobre los núcleos metálicos de cobre recién formados [28]. La reacción que se propone está basada en un análisis termodinámico a través del diagrama de Pourbaix del nitrógeno [28].



Una vez establecidos los potenciales en los cuales se deposita el Cu^{2+} , en los diferentes medios electrolíticos, sobre los sustratos de carbono vítreo y Al-304, se procedió a realizar un estudio cronoamperométrico manteniendo un pulso de potencial constante, con el fin de fijar las condiciones energéticas del sistema y observar su relación con el tiempo. Puesto que en la caracterización por voltamperometría cíclica, se establece una competencia entre la velocidad en la que ocurren los procesos y la velocidad de perturbación.



4.3 ESTUDIO DE CRONOAMPEROMETRÍA

En los estudios de electrodeposición de metales, desde el punto de vista fundamental, se tiene interés en caracterizar las etapas iniciales de formación de la nueva fase, mediante los parámetros asociados al crecimiento. La cronoamperometría ha sido ampliamente utilizada para este fin, lo que ha permitido establecer modelos teóricos, que describen los transitorios de corriente, para el proceso de electrocristalización.

En la figura 15 se muestran las familias de transitorios de corriente obtenidas al aplicar diferentes pulsos de potencial de reducción (E_1), en el intervalo de -0.298 V a -0.398 V, con duración del pulso de $t_1 = 10$ s, después del cual se aplica otro pulso (E_2) con un tiempo de duración $t_2 = 10$ s. El E_2 es selecciona para logra la oxidación del cobre recién depositado.

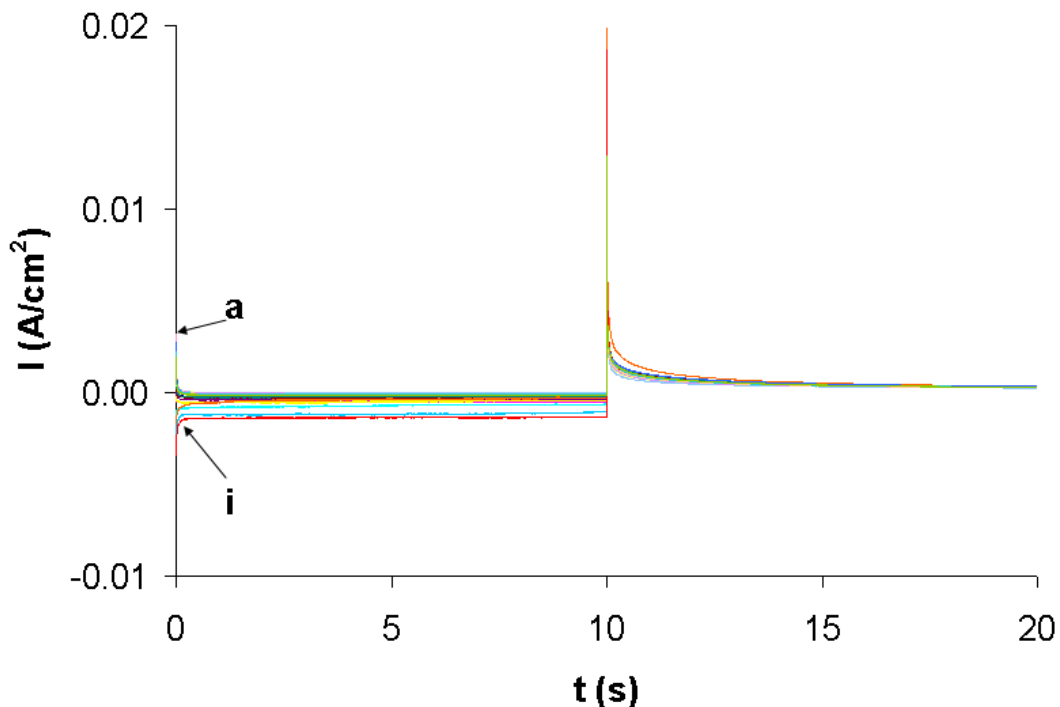


Figura 15 Transitorios de corriente obtenidos al aplicar un doble pulso de potencial, en un tiempo total de 20s. Los pulsos de potencial directos, se modifican en intervalos de 0.010 V entre (a) -0.298 V e (i) -0.398 V. Los pulsos de potencial de inversos, se mantuvieron constantes (E_{\square}) en todos los casos, para el sistema 0.1 M Cu^{2+} y 1 M de ClO_4^- , sobre carbono vítreo.



En la Figura 15 se presentan los cronoamperogramas a distintos E_1 , en intervalos de 0.010 V entre (a) de -0.53V e (i) de -0.63V, manteniendo constante E_2 ; tanto el pulso de reducción como el de oxidación, muestran un comportamiento de forma compleja. Con la finalidad de apreciar mejor la respuesta obtenida para la reducción de Cu^{2+} , en las Figuras 16, 17 y 18, se muestran sólo las cronoamperometrías correspondientes al pulso directo (reducción). En este estudio no se consideran las especies formadas en la oxidación, por lo que nos se presenta el pulso inverso.

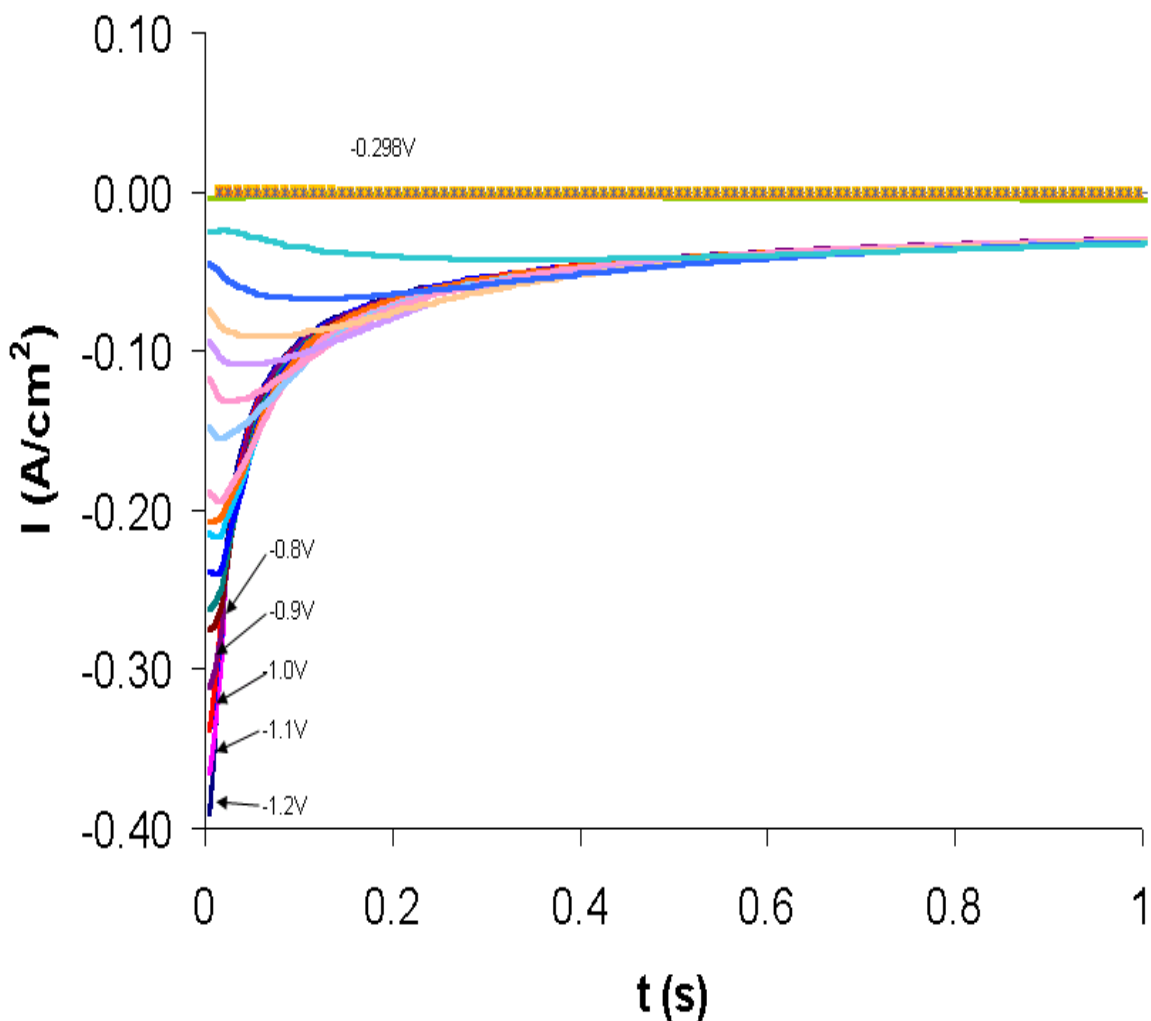


Figura 16. Transitorios de corriente, obtenidos durante el depósito de 0.1 M Cu^{2+} , sobre carbono vítreo a partir de 1 M de ClO_4^- . Pulsos de potencial catódicos en intervalos de 0.010V entre: -0.298V y -1.2V, los pulsos de potencial anódicos se mantuvieron constantes.

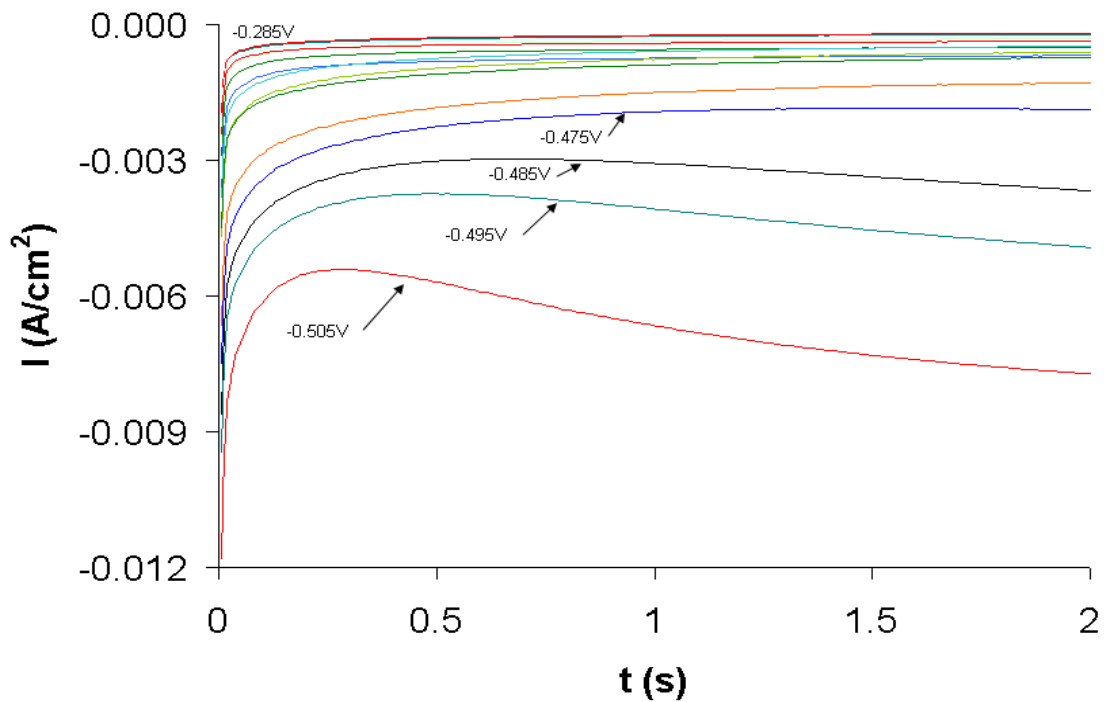


Figura 17. Transitorios de corriente, obtenidos durante el depósito de 0.1 M Cu^{2+} , sobre carbono vítreo a partir de 1 M de SO_4^{2-} . Pulsos de potencial catódicos en intervalos de 0.010V entre: (a) 0.286 V y -0.505V , los pulsos de potencial anódicos se mantuvieron constantes.

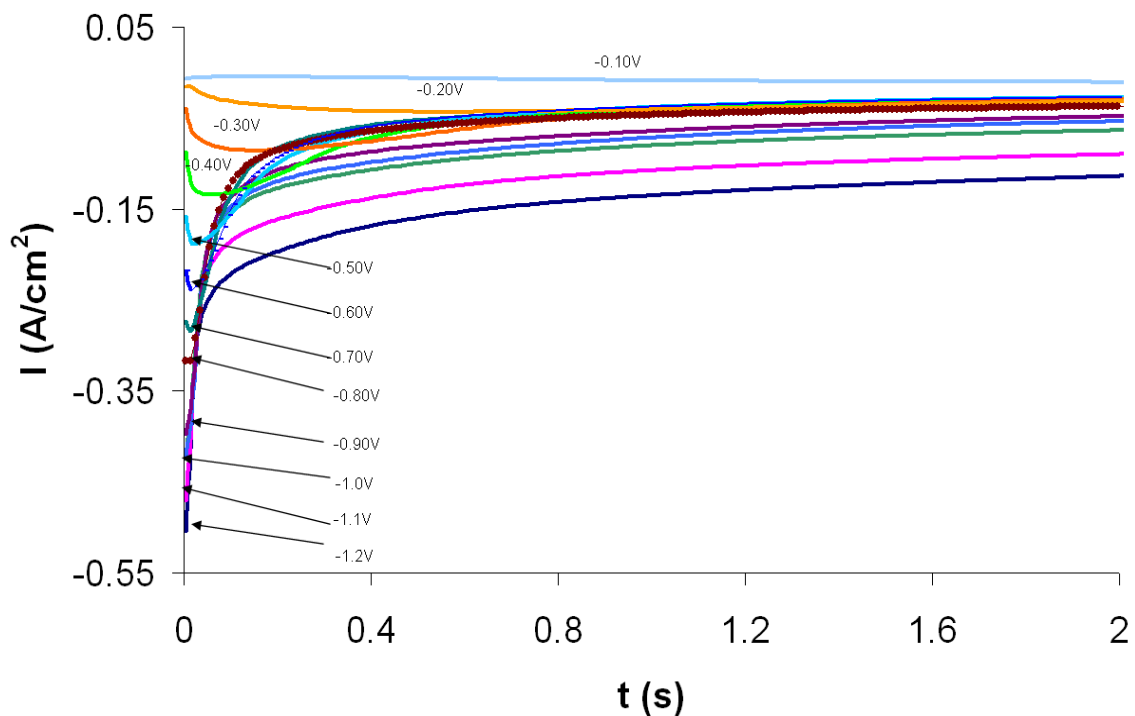


Figura 18. Transitorios de corriente, obtenidos durante el depósito de 0.1 M Cu^{2+} , sobre carbono vítreo a partir de 1 M de NO_3^- . Pulsos de potencial catódicos en intervalos de 0.010V entre: -0.010 V y -1.2V , los pulsos de potencial anódicos se mantuvieron constantes.



Las Figuras 16, 17 y 18, muestran los transitorios de corriente, obtenidos por la aplicación de diferentes pulsos de potencial, para depositar los iones de Cu^{2+} , en 1 M de: (16) ClO_4^- , (17) SO_4^{2-} , y (18) NO_3^- , respectivamente, a pH 3.

En todos los casos la forma del transitorio de corriente, exhibe la forma típica de un proceso de nucleación 3-D, controlado por difusión (3D-dc) descrito por Scharifker y col. [24]. El primer cambio repentino en el transitorio de corriente, se encuentra asociado con la carga de la doble capa, inmediatamente después, la corriente se incrementa, por el incremento del área activa en el crecimiento independiente de núcleos de cobre o, debido a la difusión hemiesférica. En esta etapa, los núcleos desarrollan zonas de difusión cerca de ellos, conforme las zonas de difusión se van traslapando, la transferencia de masa hemiesférica cambia a transferencia de masa lineal, la corriente disminuye y el transitorio de corriente se aproxima a difusión lineal [24].

4.3.1 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE

El análisis cuantitativo de los transitorios de corriente, permite obtener información sobre los parámetros de nucleación, tales como la velocidad de nucleación (A), número de núcleos de saturación (N_s) y el número de sitios de nucleación, inicialmente disponibles (N_0), en función del potencial aplicado. Como primera aproximación, se puede considerar que la corriente del proceso global (I_T) del proceso de reducción del cobre, involucra dos procesos: la descarga de la doble capa y la contribución del crecimiento-nucleación 3D [21], de acuerdo a la ecuación 22.

$$I_T = I_{dl} + I_{3D-dc} \quad (22)$$

Considerando que la contribución del transitorio de corriente, a tiempos cortos, está basada en un equilibrio de adsorción – desorción, tipo Langmuir [22], y de acuerdo a Hölzle, la I_{DL} se describe de la siguiente forma [23]:



$$I_{dl} = k_{ads} \exp(-k_{des}t) \quad (23)$$

Siendo $k_{ads} = k_{des}Q_{ads}$, donde: k_{ads} , k_{des} son constantes de velocidad en la adsorción y desorción; Q_{ads} , es la carga involucrada en la adsorción.

El proceso de nucleación y crecimiento de los núcleos de cobre, desarrollado por Scharifker y Mostany [24], para la contribución del proceso de reducción (3D-dc) está dado por:

$$I_{3D-dc}(t) = \frac{zFD^{1/2}C}{\pi^{1/2}t^{1/2}} \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right) \quad (24)$$
$$\text{con } \theta = \left(1 - \exp \left\{ -N_0 \pi k D \left[t - \frac{1 - \exp(-At)}{A} \right] \right\} \right)$$

donde: z es el número de electrones intercambiados, F es la constante de Faraday, C es la concentración del ión metálico en el seno de la disolución, N_0 es el número de sitios activos, A es la velocidad de nucleación; $k = (8\pi C/\rho)^{1/2}$ y ρ es la densidad del depósito, θ es el cubrimiento de la superficie con los núcleos formados.

En medios no complejantes, generalmente se acepta que la reacción de reducción de Cu^{2+} , ocurre en un proceso global de 2 electrones [32], como se determina en el estudio voltamperométrico. Sin embargo, la contribución $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$ a la corriente total, se conoce desde hace años, a partir de técnicas en donde la perturbación/respuesta es mucho más rápida como en el caso de las técnicas de potencial o corriente alterna (*ac*), como la espectroscopia de impedancia electroquímica. [33,34]. Milchev [35] ha propuesto, que la reacción de transferencia electrónica ($\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^+$), en soluciones de sulfatos, ocurre antes y simultáneamente, con la formación potencioestática de los núcleos (cronoamperometría), de acuerdo a las siguientes reacciones:





La reacción 25 podría conducir a una acumulación de Cu^+ , en la interfase del electrodo, si el proceso de nucleación y crecimiento de cobre no es lo suficientemente rápido [35]. La corriente asociada a la ecuación 25, se puede escribir como una reacción de transferencia de carga [35]; con a_R y b_R como constantes asociadas a la reacción de transferencia electrónica.

$$I_{et} = a_R \exp(-b_R t) \quad (27)$$

La corriente del proceso global (I_T), para la reducción del Cu^{2+} , sobre el electrodo de carbón vítreo, en SO_4^{2-} y ClO_4^- (el NO_3^- se tratarán más adelante), se obtiene sumando las contribuciones debidas a: la reacción de nucleación y crecimiento 3D-dc (Ecuación 24), la transferencia electrónica (Ecuación 27) y la contribución de la descarga de la doble capa (Ecuación 23). La corriente del proceso global es expresada entonces, de la siguiente manera:

$$I_T = I_{3D-dc} + I_{et} + I_{dl} \quad (28)$$

Utilizando la ecuación 28, se realizó el procedimiento de ajuste, con el programa Mathematica software v.5, y empleando los datos experimentales (transitorios de corriente) obtenidos en el carbono vítreo y Al-304, en los medios correspondientes. Del mejor ajuste, se obtuvieron los parámetros: a_R y b_R asociados con la reacción de transferencia electrónica de la reacción 25, la velocidad de nucleación (A), el número de sitios activos para nucleación (N_0), las constantes de velocidad k_{ads} , k_{des} de la adsorción y desorción y, la carga involucrada en la adsorción, Q_{ads} . Las tablas 3 y 4 muestra, de manera representativa, los parámetros obtenidos en la solución de ClO_4^- , en función del potencial. Adicionalmente, se ha incluido el cálculo de la carga asociada a la formación del Cu^+ en la interfase Q_{et} , evaluada por integración de la curva de corriente, construida con la ecuación 27 y los parámetros de ajuste correspondientes. Con el valor de Q_{et} , y utilizando la relación de Faraday de carga eléctrica -masa, se obtiene la cantidad de iones Cu^+ , acumulándose en la



interfase, calculadas como monocapas [19]. Los valores obtenidos (ver Tabla 3 y 4), para la constante de velocidad de nucleación (A) y número de sitios activos para nucleación (N_0), son típicos para A y N_0 , los cuales se incrementan conforme el potencial se hace más negativo. De la misma manera, los parámetros correspondientes fueron evaluados para el electrolito de sulfatos, los valores obtenidos se encuentran en las tablas 5 y 6.

Tabla 3. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en ClO_4^- (1M), a pH 3, sobre carbón vítreo.

E (V)	Monocapas							
vs SSE	a_R (A)	b_R (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0 ($\times 10^{-6}$ cm^{-2})	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Cu^+
-0.32	0.006	0.523	30	1.39	0.002	50.8	0.0091	73
-0.34	0.007	0.62	36	1.9	0.002	63.8	0.0098	80
-0.36	0.008	0.484	41	1.78	0.002	99.3	0.013	105
-0.38	0.01	0.66	59	2.97	0.003	197	0.0134	109
-0.4	0.012	0.64	73	3.28	0.003	116	0.0154	125
-0.42	0.014	0.918	87	4.65	0.003	172.2	0.0142	115
-0.44	0.023	3.043	109	9.93	---	---	0.0075	61

Tabla 4. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en ClO_4^- (1M), a pH 3, sobre acero inoxidable 304.

E (V)	Monocapas							
vs SSE	a_R (A)	b_R (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0 ($\times 10^{-6}$ cm^{-2})	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Cu^+
-0.32	0.002	0.322	11	1.005	0.0012	11.49	0.002	16
-0.34	0.003	0.415	16	1.09	0.0012	25.62	0.004	32
-0.36	0.004	0.232	23	1.22	0.0012	32.18	0.0057	46
-0.38	0.006	0.449	30	1.31	0.002	51.19	0.0091	73
-0.4	0.008	0.471	43	1.76	0.002	98.96	0.012	97
-0.42	0.01	0.657	57	2.93	0.003	156.45	0.013	105
-0.44	0.013	2.956	99	4.56	0.003	166.87	0.0139	112



Tabla 5. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en SO_4^{2-} (1M), a pH 3, sobre carbón vítreo.

E (V)								Monocapas
vs	a_R (A)	b_R (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Cu^+
SSE				($\times 10^{-6}$ cm^{-2})				
-0.32	0.003	0.409	15	2.04	0.001	16.28	0.003	24
-0.34	0.004	0.319	13	2.28	0.002	30.84	0.005	40
-0.36	0.006	0.519	30	2.69	0.002	49.52	0.0088	71
-0.38	0.007	0.62	35	3.36	0.002	84.12	0.0102	82
-0.4	0.008	0.473	43	4.97	0.002	91.05	0.012	97
-0.42	0.01	0.652	56	6.58	0.003	132.77	0.0138	109
-0.44	0.012	0.642	85	11.03	0.003	164.36	0.0064	53

Tabla 6. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en SO_4^{2-} (1M), a pH 3, sobre acero inoxidable 304.

E (V)								Monocapas
vs	a_R (A)	b_R (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Cu^+
SSE				($\times 10^{-6}$ cm^{-2})				
-0.32	0.002	0.298	9	1.85	0.001	14.92	0.003	15
-0.34	0.003	0.305	15	1.14	0.001	30.45	0.0032	24
-0.36	0.005	0.409	21	1.37	0.013	34.78	0.05	42
-0.38	0.006	0.468	28	1.52	0.002	87.76	0.0114	69
-0.4	0.008	0.481	42	2.49	0.002	99.51	0.013	96
-0.42	0.009	0.516	48	3.88	0.002	102.56	0.0135	104
-0.44	0.01	0.655	54	6.13	0.003	160.23	0.0062	52

El valor de la velocidad de nucleación, en el mismo potencial, es menor en SO_4^{2-} (Tablas 5 y 6) que en ClO_4^- (Tablas 3 y 4). Por otro lado, el N_0 en ClO_4^- es menor (un orden de magnitud) que en el baño SO_4^{2-} (Tablas 5 y 6). El número de monocapas de Cu^+ que aparecen en la superficie del electrodo, es consecuencia de la influencia del tipo de anión presente. Como el SO_4^{2-} se adsorbe considerablemente [36], evita la descarga del Cu^{2+} , por lo que el número de monocapas de Cu^+ en este electrolito, es la menor (Tablas 5 y 6). Por el contrario, la adsorción de ClO_4^- es despreciable y por lo tanto el número de monocapas de Cu^+ es mayor (tablas 3 y 4).



Con el fin de evaluar la calidad del ajuste realizado con el programa Mathematica software v.5 y los valores de las tablas 3 y 4. Se graficaron los datos obtenidos de la simulación para el carbono vítreo y Al-304, en los medios correspondientes. La comparación de estos transitorios muestran un buen ajuste entre los datos experimentales y los valores obtenidos por la simulación.

Los valores ajustados, corresponden a las curvas con líneas continuas, mientras que los datos experimentales, corresponden a las curvas punteadas (Figura 19 y 20).

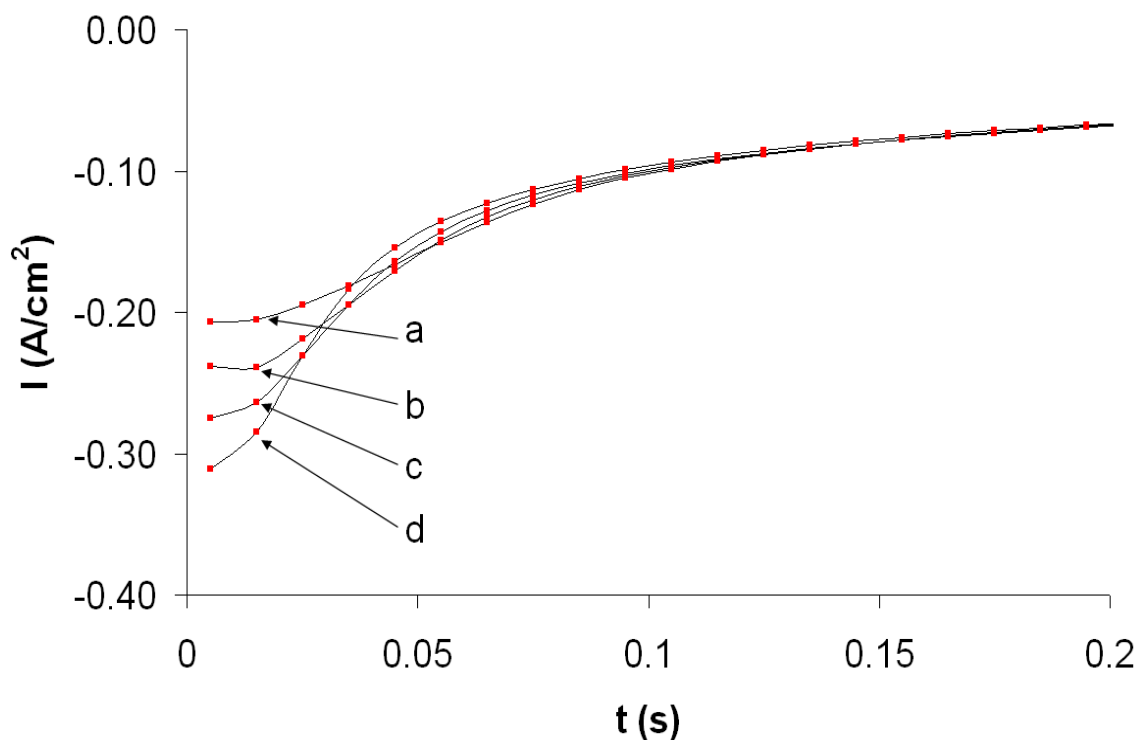


Figura 19. Transitorios de corriente, obtenidos durante el depósito de 0.1 M Cu^{2+} , sobre carbono vítreo a partir de 1 M de ClO_4^- . Pulsos de potencial catódicos en: a) -0.3V , b) -0.4V , c) -0.5V y d) -0.6V , los pulsos de potencial anódicos se mantuvieron constantes. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados y los puntos corresponden a los valores experimentales.

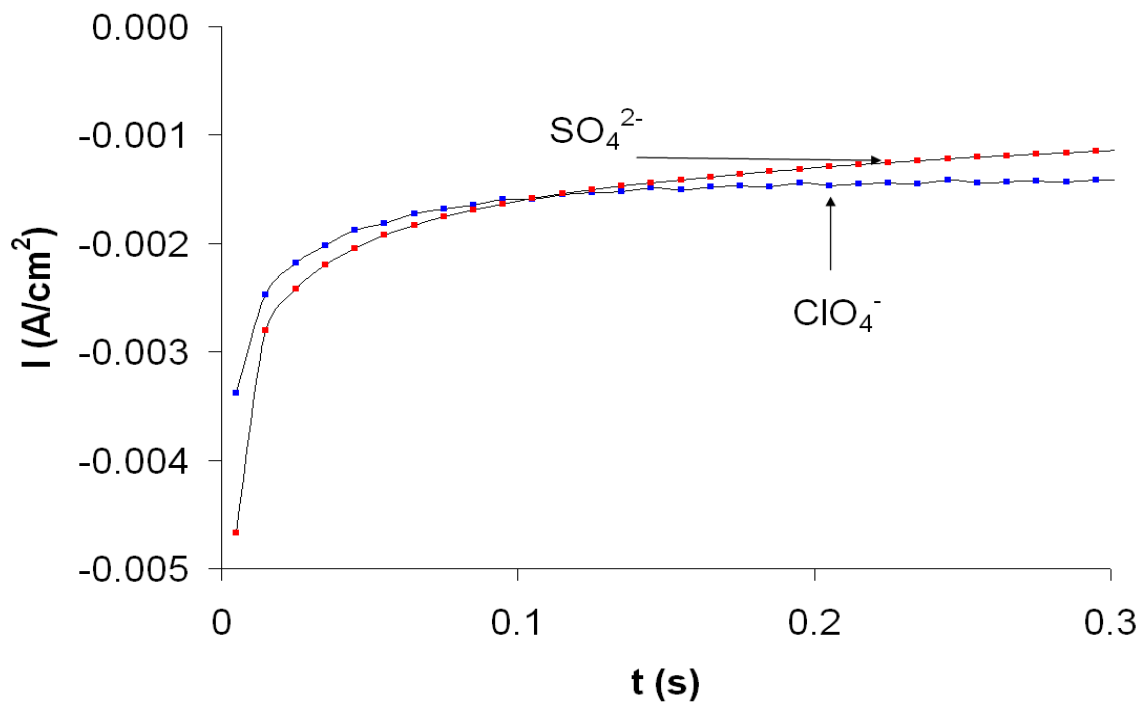


Figura 20. Transitorios de corriente, obtenidos durante el depósito de 0.1 M Cu^{2+} , sobre carbono vítreo a partir de 1 M de ClO_4^- y SO_4^{2-} . El pulso de potencial catódicos es para todos los casos de -0.45V , los pulsos de potencial anódicos se mantuvieron constantes. Las líneas continuas corresponden a los valores ajustados y los puntos corresponden a los valores experimentales.

4.3.2 ANÁLISIS DE LOS TRANSITORIOS DE CORRIENTE EN NO_3^-

En el estudio voltamperométrico se muestra la existencia de un proceso adicional en el proceso de electrocristalización del cobre, en medio de NO_3^- , presumiblemente por la reducción de NO_3^- a NO_2^- (ecuación 21) sobre los núcleos de cobre recién depositados. Por esta razón, la corriente del proceso global (I_T), según la ecuación 28, está incompleta. La contribución en corriente, por la reacción de reducción de los iones nitrato, se considera como una contribución cinética adicional (I_{NR}), descrita por:

$$I_{NR} = z_{NR} F k_{NR} \theta \quad (29)$$



donde: k_{NR} es la constante cinética de la reacción de reducción de nitratos, Z_{NR} es el número de electrones involucrados, θ es el cubrimiento de la superficie con los núcleos de cobre formados.

La I_T del proceso global de reducción del Cu^{2+} , en el caso de la solución de NO_3^- es [37]:

$$I_T = I_{3D-dc} + I_{et} + I_{dl} + I_{NR} \quad (30)$$

Con un procedimiento de ajuste de los transitorios de corriente, similar al caso de las soluciones de SO_4^{2-} y ClO_4^- , se obtuvieron los parámetros correspondientes a la solución de NO_3^- (Tablas 7 y 8). Los valores de los parámetros cinéticos son similares a los valores típicos de electrocristalización,, en los otros medios.

Tabla 7. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en NO_3^- (1M), a pH 3, sobre carbón vítreo.

E(V)	Monocapas							
vs SSE	a_R (A)	b_R (s ⁻¹)	A(s ⁻¹)	N_0 (X10 ⁻⁶ cm ⁻²)	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Cu^+
-0.32	0.006	0.64	38	1.81	0.002	61.18	0.0099	79
-0.34	0.008	0.473	40	2.09	0.002	83.44	0.01	81
-0.36	0.009	0.533	57	2.67	0.003	151.29	0.0131	106
-0.38	0.01	0.681	61	3.09	0.003	169.28	0.0147	117
-0.4	0.012	0.672	77	3.46	0.003	184.52	0.0159	127
-0.42	0.015	0.968	92	5.18	---	---	0.0079	63
-0.44	0.028	4.015	184	11.72	---	---	0.0064	51



Tabla 8. Dependencia de los parámetros cinéticos con el potencial, involucrados en el proceso de reducción de Cu^{2+} (0.1M) en NO_3^- (1M), a pH 3, sobre acero inoxidable 304.

E (V) vs SSE	a_R (A)	b_R (s^{-1})	A (s^{-1})	N_0 ($\times 10^{-6}$ cm^{-2})	k_{ads}	k_{des}	Q_{et} (C)	Monocapas Cu^+
-0.32	0.004	0.256	25	1.25	0.0015	58.46	0.0097	77
-0.34	0.006	0.512	32	1.34	0.002	62.33	0.0098	78
-0.36	0.007	0.617	57	2.92	0.002	75.41	0.01	80
-0.38	0.008	0.49	45	1.73	0.002	83.19	0.01	81
-0.4	0.01	0.62	58	2.95	0.002	87.48	0.0124	99
-0.42	0.012	0.648	59	3.12	0.003	179.37	0.015	120
-0.44	0.014	0.92	63	3.67	---	---	0.0074	59

El cálculo del número de monocapas de Cu^+ , en el caso de la solución de nitratos es el mayor de todos (tablas 7 y 8). Esto puede deberse, a que durante todo el proceso de reducción de Cu^{2+} , existe una competencia con la reacción de reducción de nitratos, que ocurre simultáneamente; la competencia provoca que algunos de los iones Cu^+ , no puedan reducirse, provocando su acumulación.

Con el fin de distinguir las diferentes etapas involucradas en el proceso de electrorecuperación de Cu^{2+} y observar la influencia que tiene el anión en la electrocristalización del cobre, se llevó a cabo un estudio de la caracterización de estas películas, utilizando las técnicas de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).



4.4 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA (EIS).

Para llevar a cabo los experimentos de impedancia electroquímica, se utilizó un Analizador de respuestas en Frecuencia (FRA) de la marca Solartron Mod. 1260, acoplado a un potencióstato-galvanostato EG&G PAR 283 y el software de impedancia Zplot2. Antes de cada experimento el electrodo de trabajo se sometió a un tratamiento de limpieza, (descrito en 3.2.1). Los diagramas de impedancia fueron trazados a diferentes potenciales impuestos, aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 100mHz.

4.4.1 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA, EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{-2} , NO_3^- y ClO_4^-) , SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO y ACERO INOXIDABLE 304.

La metodología experimental utilizada en los experimentos de impedancia, consiste en caracterizar, inicialmente, los sustratos metálicos de carbono vítreo y A.I.-304, en los medios electrolíticos en ausencia de la especie electroactiva Cu^{2+} , con el fin determinar las mejores condiciones experimentales, para ser aplicadas, posteriormente, al medio en presencia de Cu^{2+} . En los experimentos en ausencia y presencia de Cu^{2+} se utilizó una velocidad de rotación del electrodo de trabajo de 1000 rpm. En las Figuras 21 y 22 se presentan los diagramas típicos de Nyquist y de Bode (ángulo de fase vs frecuencia), al potencial de circuito abierto, obtenidos para el carbono vítreo inmerso en diferentes medios electrolíticos: a) ClO_4^- , b) SO_4^{-2} y c) NO_3^- , en ausencia de Cu^{2+} .

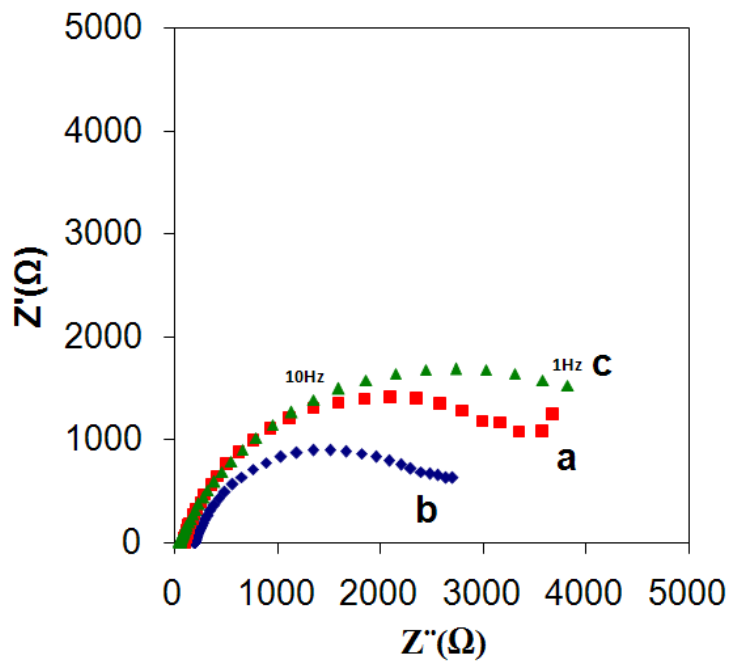


Figura 21. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo/en diferentes medios electrolíticos 1M **a)** ClO_4^- . **b)** SO_4^{2-} , y **c)** NO_3^- , a pH3. Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

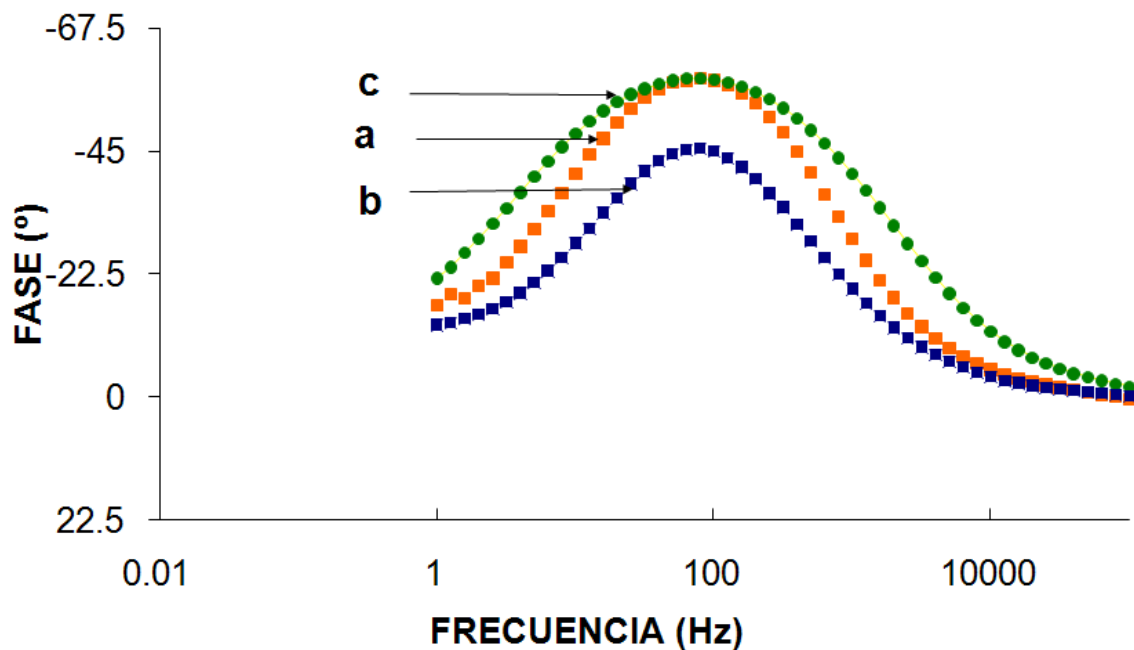


Figura 22. Diagrama típico de Bode de ángulo de fase para la interfase carbono vítreo en diferentes medios electrolíticos 1M **a)** ClO_4^- . **b)** SO_4^{2-} , y **c)** NO_3^- , a pH3. Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.



Los diagramas de Nyquist (Figura 21), en cada caso, presentan semicírculos incompletos y achatados, indicando la presencia de una constante de tiempo, en cada una de las soluciones de prueba. Los bucles muestran una dependencia con el tipo de anión utilizado. En los diagramas de Bode (Figura 22) correspondientes a la figura 21, la forma de las curvas es como de campana deformada, lo cual involucra la presencia de una constante de tiempo. De manera similar, la forma de cada diagrama, se ve afectada por el tipo de anión utilizado, confirmando lo discutido en la variación del OCP (figura 5), el tipo de anión tiene un efecto notable en el comportamiento de la superficie.

En las Figuras 23 y 24 se observa el efecto del potencial, en los diagramas de Nyquist y de Bode, del carbono vítreo en 1 M ClO_4^- , en ausencia de Cu^{2+} . Los diagramas de Nyquist (Figura 23) para cada uno de los potenciales indicados, presentan semicírculos incompletos y achatados, lo cual indica la presencia de una constante de tiempo. Los bucles en cada caso, presentan una disminución en los valores de impedancia real (Z_{re}) e imaginarios (Z_{im}), conforme el potencial aplicado (E_f) es más negativo, el efecto se observa más claramente a bajas frecuencias que en las altas (zoom de la figura 23).

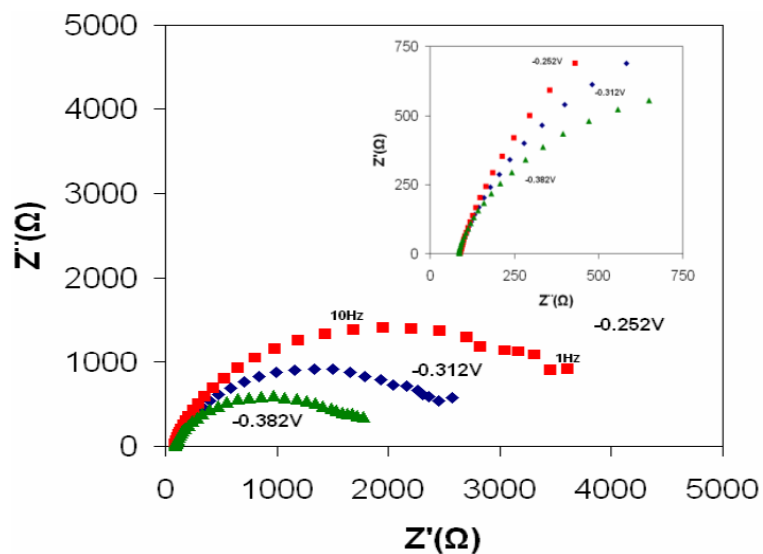


Figura 23. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo/medio 1M de ClO_4^- a pH3. El potencial impuesto al electrodo fue: a) -0.252V, b) -0.312V, c) -0.382V; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

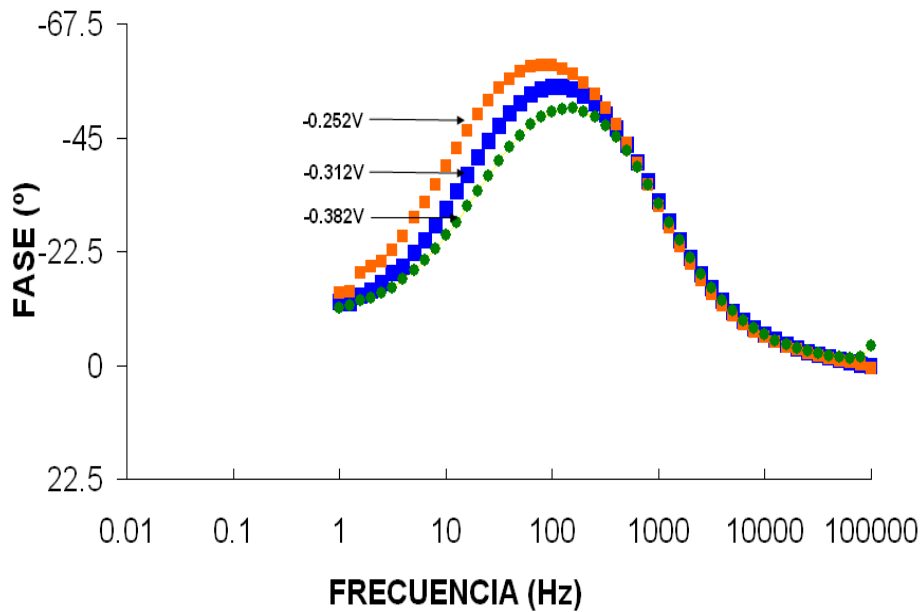


Figura 24. Diagrama típico de Bode de ángulo de fase para la interfase carbono vítreo/medio 1M de ClO_4^- a pH3. El potencial impuesto al electrodo fue: a) -0.252V, b) -0.312V, c) -0.382V; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

En los diagramas de Bode (Figura 24) correspondientes a la figura 23, la forma de campana deformada, también se ve afectada por el potencial. Las variaciones observadas en los diagramas de Nyquist y Bode son debidas al rearrreglo de la doble capa, en la interfase carbono vítreo/solución, ya que para cada potencial impuesto, la carga involucrada en la doble capa es diferente [39].

El comportamiento observado en los diagramas de Nyquist y de Bode, del carbono vítreo en ClO_4^- aplicando un potencial, es similar en las soluciones de SO_4^{2-} y NO_3^- , por esta razón no se muestran.

De manera similar, se realizó la caracterización por EIS del A.I.-304, en los medios electrolíticos: a) ClO_4^- , b) SO_4^{2-} y c) NO_3^- , en ausencia de Cu^{2+} (no se muestran), sólo se muestra el caso del A.I.-304 en ClO_4^- en la figura 25, donde la respuesta obtenida, a diferentes potenciales iniciando en el OCP. Las curvas en la figura 25 presentan semicírculos incompletos, lo cual indica la presencia de una constante de tiempo. Una respuesta similar se obtiene para los casos de SO_4^{2-} y NO_3^- (los espectros de Nyquist son independientes del tipo de electrolito utilizado).

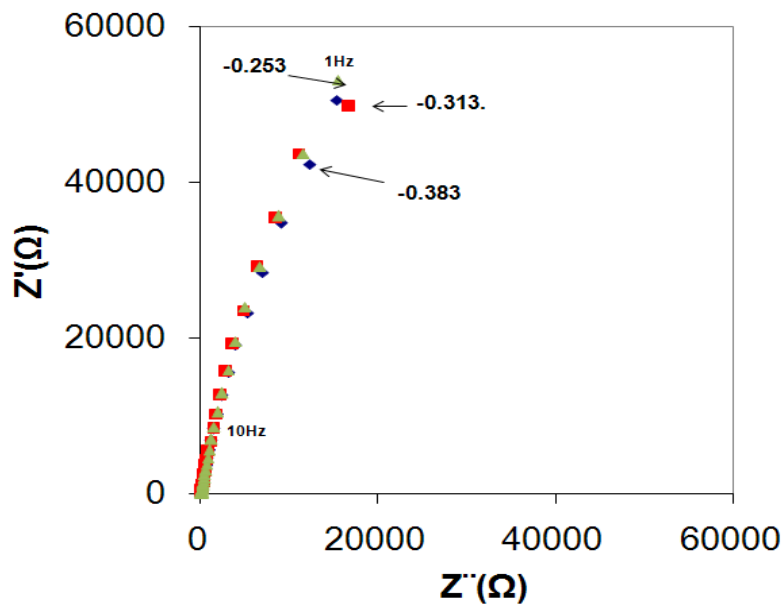


Figura 25. Diagrama típico de Nyquist para la interfase acero inoxidable 304/medio 1M de HClO_4 a pH3. El potencial impuesto al electrodo fue: a)- 0.253V, b) -0.313V, c) -0.383V; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz

Por otro lado, existe una gran diferencia en cuanto a la magnitud de impedancia presentada por el A.I-304, cuando se le compara con la del carbono vítreo (figura 26 y 27).

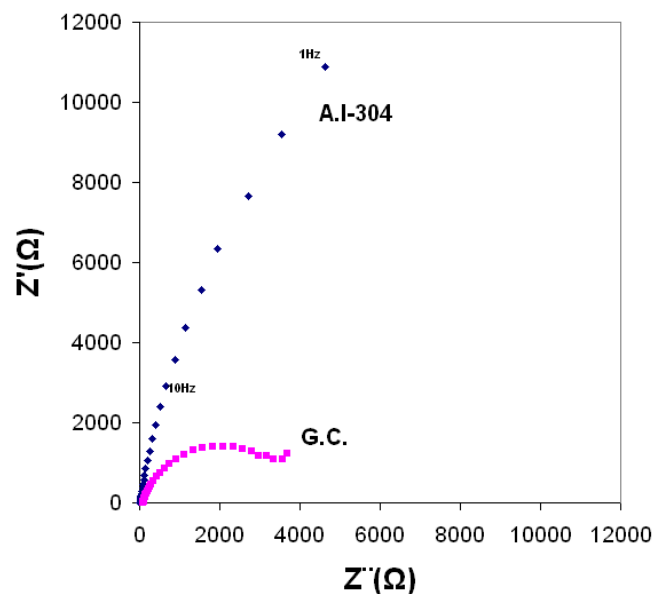


Figura 26. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo y acero inoxidable 304, en medio electrolítico 1M ClO_4^- (pH 3). Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 100mHz.

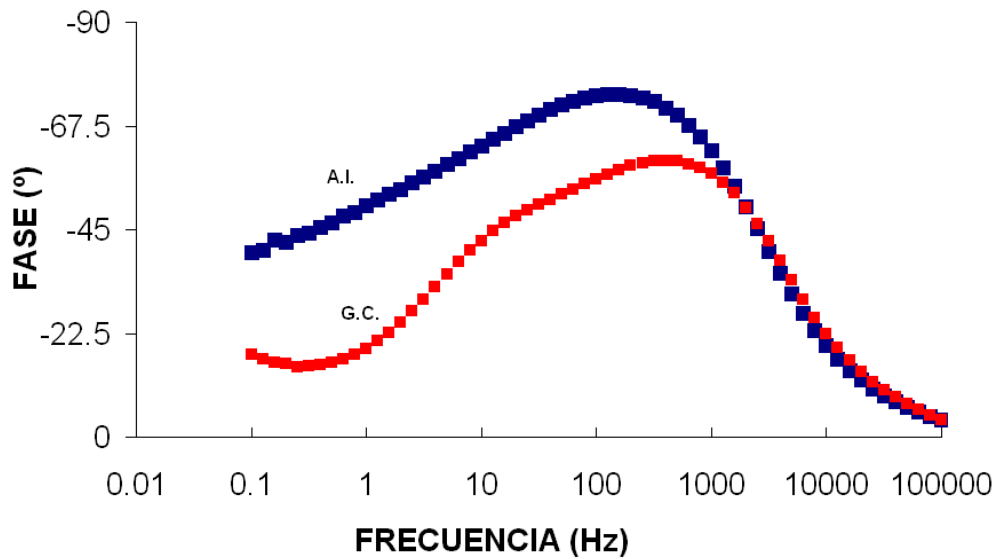


Figura 27. Espectros de impedancia de la interfase carbono vítreo y acero inoxidable 304 en, en medio electrolítico $1M ClO_4^-$ (pH 3). Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una perturbación sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 100mHz.

Esta diferencia (Figuras 26 y 27) puede ser debida a la película pasiva del óxido de cromo, formada sobre el acero inoxidable de manera natural [3]. La formación de este óxido de cromo, protege la oxidación del acero en el medio ácido, que además podría influir en la cinética del proceso de depósito de iones Cu^{+2} , al imponer diferentes potenciales de reducción

4.4.2 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA EN LOS DIFERENTES ELECTROLITOS (SO_4^{-2} , NO_3^- Y ClO_4^-) EN PRESENCIA DE Cu^{2+} , SOBRE SUSTRATOS DE CARBONO VÍTREO Y ACERO INOXIDABLE 304.

Con el fin de observar la variación de la impedancia durante el depósito, por medio de la aplicación de un potencial de reducción, se llevó a cabo la caracterización por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica para el carbono vítreo y acero inoxidable 304 en soluciones acuosas de ClO_4^- , SO_4^{-2} y NO_3^- , en presencia de iones Cu^{+2} , a diferentes potenciales de reducción. En las Figuras 28 y 29 se observa el efecto del potencial, en los diagramas de Nyquist



y de Bode (ángulo de fase vs frecuencia), del carbono vítreo en ClO_4^- , en presencia de Cu^{2+} .

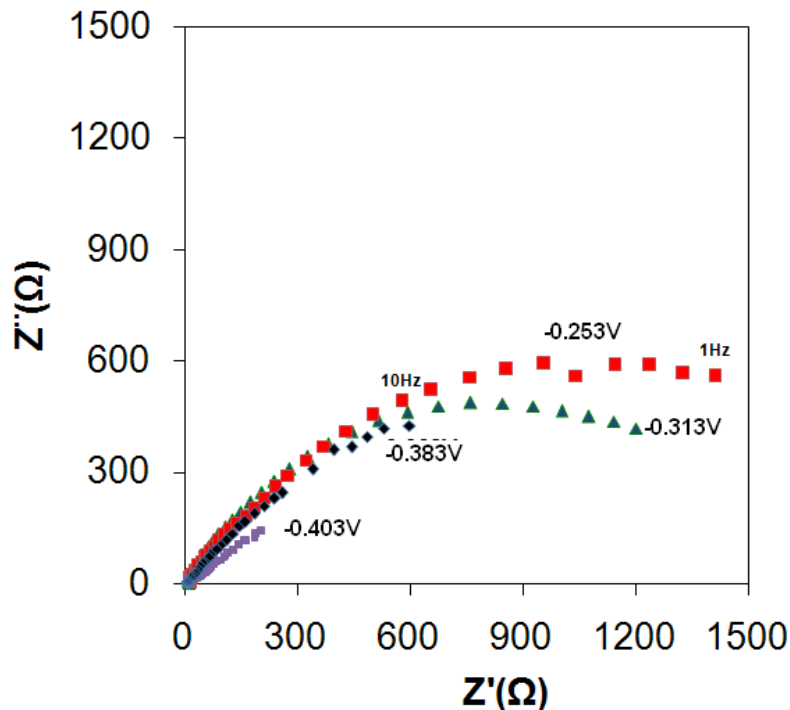


Figura 28. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo en solución $0.1M \text{Cu}^{2+}$, $\text{pH } 3$, en medio electrolítico $1M \text{ClO}_4^-$. Los diagramas se adquirieron a diferentes potenciales impuestos descritos en la figura; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de $\pm 10 \text{ mV}$, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz .

La curva del diagrama de Nyquist (Figura 28), en el potencial de -0.253V , presenta semicírculos incompletos, similar a su respuesta sin Cu^{2+} , la forma de esta curva podría indicar la presencia de una constante de tiempo. Sin embargo, al aumentar de manera negativa el potencial, en el diagrama de Bode (Figura 29), aparece una segunda constante de tiempo, manifestada en los diagramas de fase vs frecuencia, por la presencia de dos máximos en la curva (Figura 29). La segunda constante de tiempo se define mejor, al hacerse más negativo el potencial, en todos los casos. Esta segunda constante de tiempo puede asociarse con el proceso de electrodeposición de cobre, ya que en los experimentos de impedancia de los diferentes medios electrolitos: a) ClO_4^- , b) SO_4^{2-} y c) NO_3^- , en ausencia de Cu^{2+} , sobre carbono vítreo (Figuras 21 y 22), la aplicación de un potencial cada vez más negativo, sólo presenta una constante de tiempo.

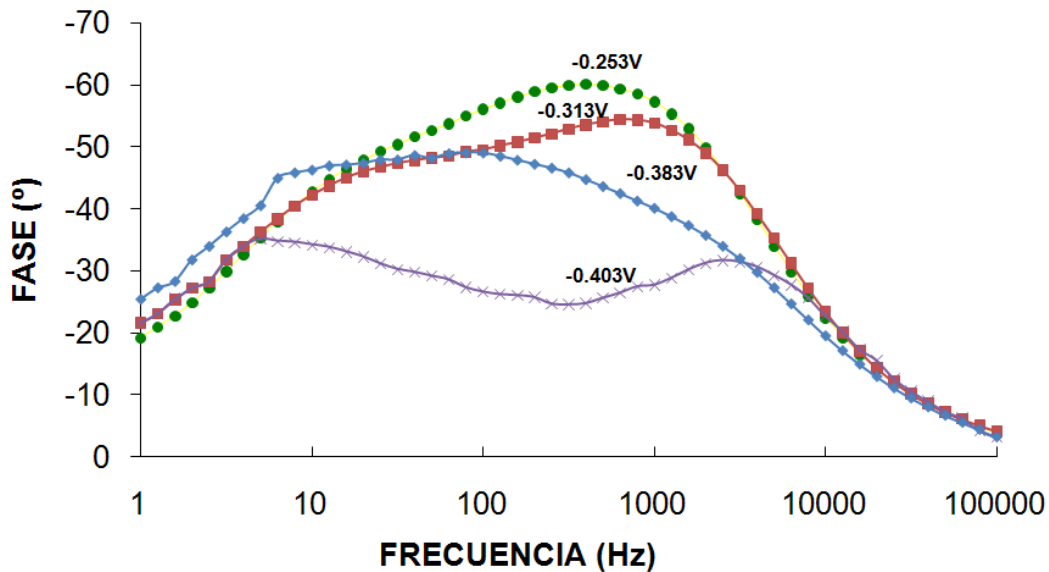


Figura 29. Espectros de impedancia de la interfase carbono vítreo en solución en medio electrolítico $1M ClO_4^- 0.1M Cu^{2+}$, pH 3., Los diagramas se obtuvieron a diferentes potenciales impuestos aplicando una perturbación sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

En la figura 30, se muestran los diagramas de Nyquist obtenidos. a potencial de circuito abierto, para el sustrato de carbono vítreo en los medios electrolíticos con $0.1M Cu^{2+}$ en diferentes medios electrolíticos $1M$: a) ClO_4^- , b) SO_4^{2-} y c) NO_3^- .

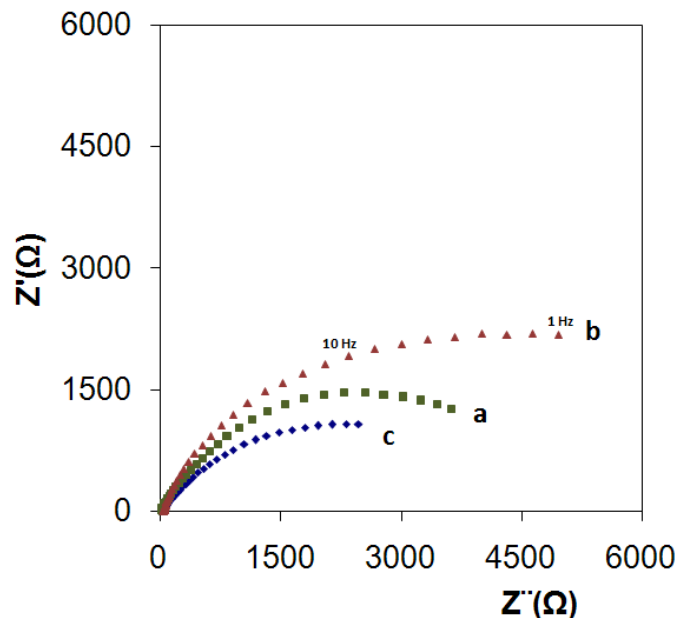


Figura 30. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo/en $0.1M Cu^{2+}$, de los diferentes medios electrolíticos $1M$ a) ClO_4^- . b) SO_4^{2-} , y c) NO_3^- , a pH3. Los diagramas adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

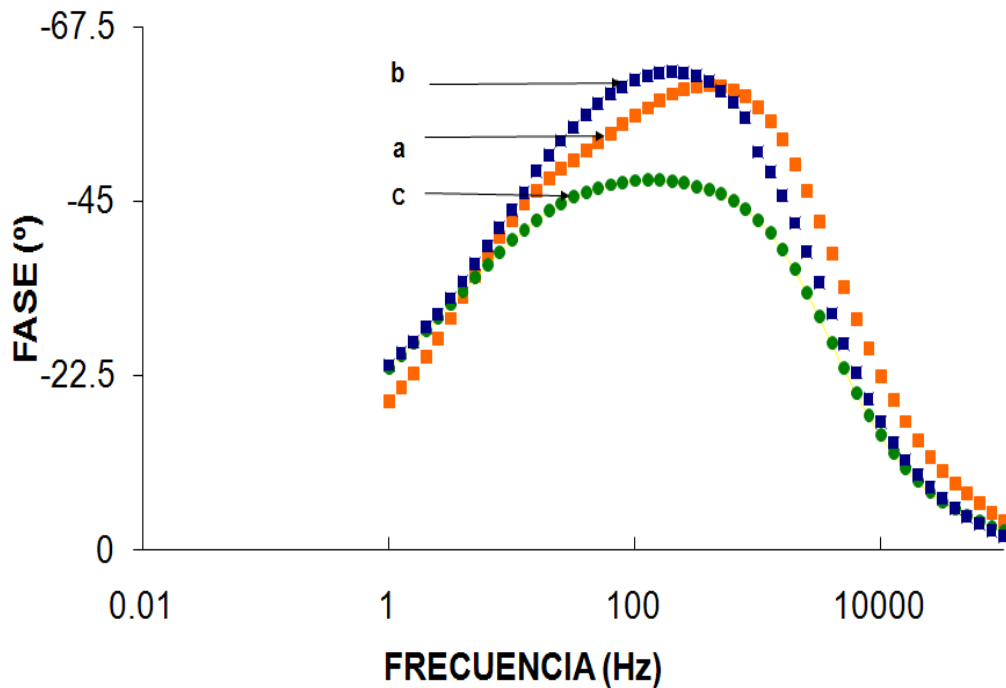


Figura 31. Diagrama típico de Bode de ángulo de fase para la interfase carbono vítreo en $0.1M Cu^{2+}$, de los diferentes medios electrolíticos $1M$ a) ClO_4^- , b) SO_4^{2-} , y c) NO_3^- , a pH3. Los diagramas adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de ± 10 mV, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1Hz.

En los diagramas de Nyquist y Bode (ángulo de fase vs frecuencia) (Figuras 30 y 31) se observa que los diagramas obtenidos en presencia del SO_4^{2-} , se encuentra por encima de la curva correspondiente a la del anión de ClO_4^- , mientras que el NO_3^- se coloca por debajo del ClO_4^- , por lo que difieren con las Figuras 21 y 22, que son los diagramas para el carbono vítreo, en los diferentes medios electrolíticos: a) ClO_4^- , b) SO_4^{2-} y c) NO_3^- , en ausencia de Cu^{2+} . Esta diferencia podría asociarse, tanto a una modificación de la interfase carbono/vítreo solución por la presencia de Cu^{2+} y además por la presencia del proceso de electrodeposición de cobre, que se hace más importante a potenciales más negativos. Los resultados obtenidos para el A.I.-304 en las diferentes soluciones acuosas, a diferentes potenciales de reducción (no mostrados), son similares a los obtenidos en carbono vítreo, ya que el A.I.-304 presenta la aparición de dos constantes de tiempo durante el proceso de electrodeposición de cobre (Figuras 32 y 33).

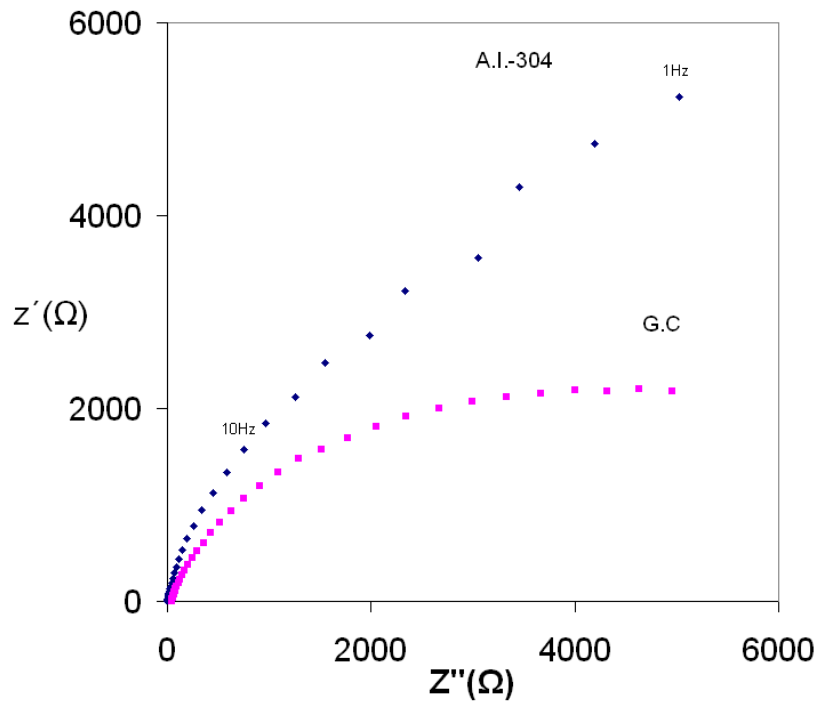


Figura 32. Diagrama típico de Nyquist para la interfase carbono vítreo y acero inoxidable 304, en solución $0.1M\text{ Cu}^{2+}$, pH 3, en medio electrolítico $1M\text{ a) ClO}_4^-$. Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de $\pm 10\text{ mV}$, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1 Hz .

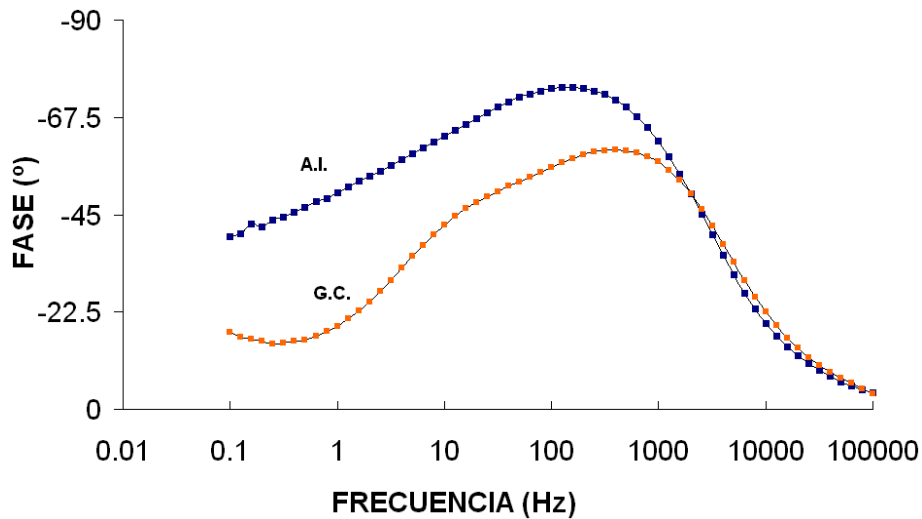


Figura 33. Diagrama típico de Bode de ángulo de fase para la interfase carbono vítreo y acero inoxidable 304, en solución $0.1M\text{ Cu}^{2+}$, pH 3, en medio electrolítico $1M\text{ a) ClO}_4^-$. Los diagramas se adquirieron en el potencial de circuito abierto; aplicando una señal sinusoidal de amplitud de $\pm 10\text{ mV}$, en un intervalo de frecuencias desde 100 KHz a 1 Hz .



Con el fin de observar las etapas iniciales de la nucleación, así como la morfología del depósito de cobre, al final del pulso potencioestático, se realizó un análisis del crecimiento de la fase metálica, utilizando la técnica de microscopia electrónica de barrido (SEM).



4.1.5 IMÁGENES DE LA MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El crecimiento potencioestático del cobre se realizó a diferentes tiempos (2, 5, 10 y 600 s) con el fin de establecer un patrón de comparación en la evolución de electrodeposición en cada anión (Figura 34). El potencial aplicado para el depósito en todos los medios, fue 100 mV más negativo, que es el correspondiente potencial de pico (Figura 10 y 11).

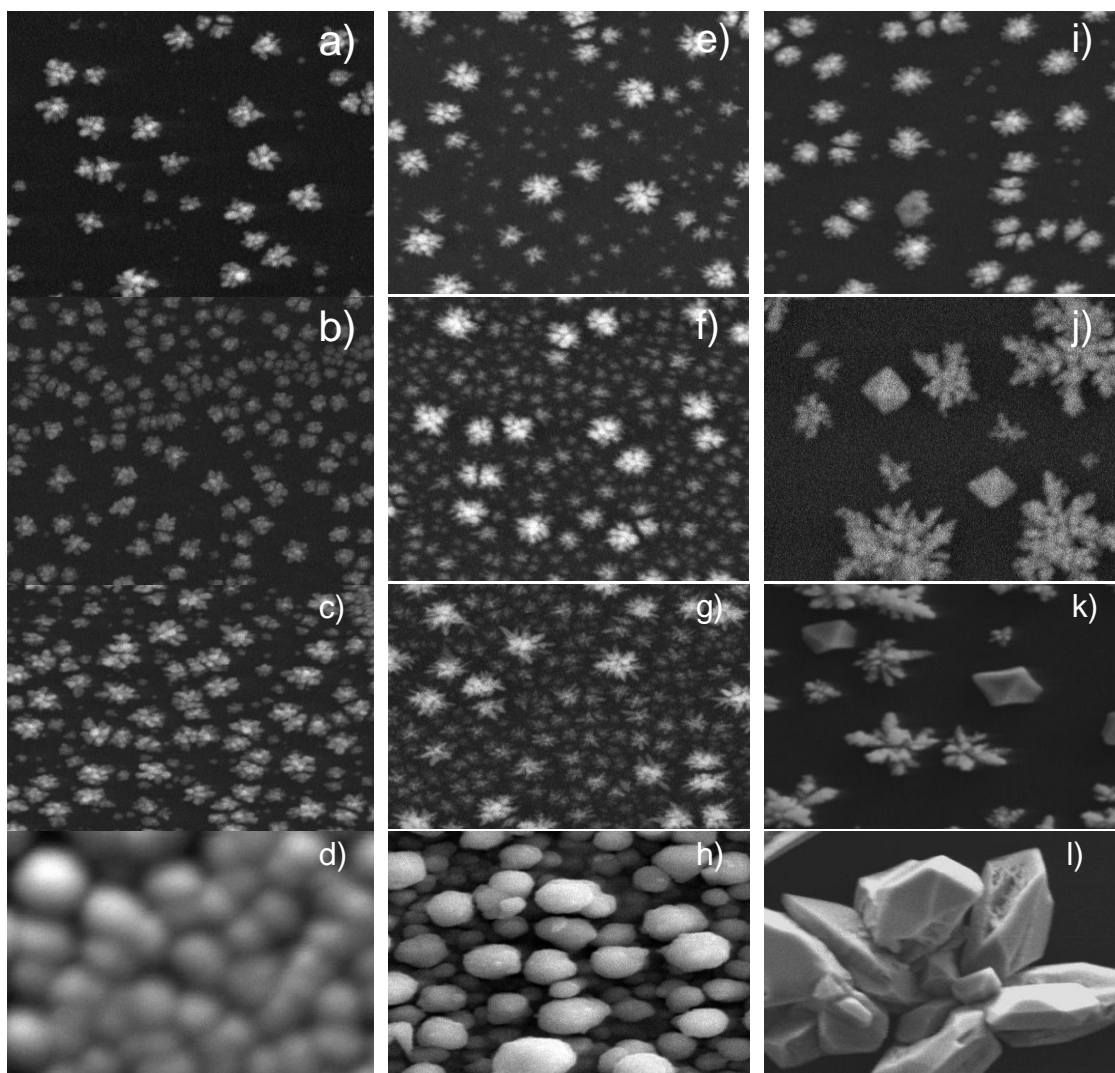


Figura 34. Imágenes de SEM de depósitos de cobre, sobre una superficie de carbón vítreo, formados por la aplicación de un potencial de reducción, diferentes tiempos: 2s (Figuras a,e,i), 5s (Figuras b,f,j), 10 s (c,g,k) ya un tiempo largo, 600 s (d,h,l) en 0.1 M Cu^{2+} , en diferentes electrolitos a pH 3 y diferentes potenciales de reducción (V vs SHE): SO_4^{2-} (a,b,c,d), **b** ClO_4^- (e,f,g,h) y **c** NO_3^- (i,j,k,l).



A partir de la figura 34, se observa la influencia de la solución electrolítica de la morfología del electrodepósito de cobre. En la solución de sulfatos, el depósito de cobre (figura 34 a, b y c) muestra que el número de núcleos formados aumenta con el tiempo de electrodepósito, y el tamaño de éstos indica que la velocidad de crecimiento es similar en todos los núcleos; provocando que el depósito en 10 min. (Figura 34d) sea homogéneo y brillante a la vista. Este comportamiento es similar en el caso de la solución que contiene percloratos; sin embargo, la aparición de núcleos de diferentes tamaños (Figura 34,e,f,g), indicaría modificaciones en la velocidad de crecimiento de los núcleos conforme el tiempo de electrodepósito se hace más grande, provocando un depósito más heterogéneo, como se observa a los 10 min del depósito (Figura 34h). El comportamiento de la electrocristalización de cobre en presencia de nitratos es totalmente diferente al de las otras soluciones: los cristales que se forman a tiempos cortos (Figura 34 i,j,k), crecen de manera heterogénea (aparecen dos tipos de cristales; unos pequeños, bien definidos, y otros en forma de dendritas). Aún a tiempos largos, parte de la superficie no está cubierta por núcleos de cobre, el análisis de EDAX de la zona blanca en la Figura 34 l, indica que la zona es de 100% cobre; mientras que, la zona oscura es muy pobre en cobre. Este comportamiento provoca un depósito heterogéneo y sin brillo, a los 10 min de depósito (Figura 34 l).



CAPÍTULO 5

CONCLUSIONES

Y

TRABAJO A FUTURO



5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

5.1 CONCLUSIONES

Entre las alternativas no contaminantes para la disolución del cobre (lixiviación) de residuos sólidos, el medio ácido conteniendo sulfatos, perclorato y nitratos presentan aplicaciones importantes. Una vez disuelto el cobre de los residuos correspondientes, la electrorrecuperación de metales puede ser una alternativa tecnológicamente viable y de desarrollo sustentable.

A pesar de la gran cantidad de estudios que existen sobre estos procesos, la eficiencia es baja con respecto al depósito, y por tanto, su aplicabilidad no es la mejor. Por este motivo se realizó un estudio sistemático de las diferentes etapas del proceso de electrocristalización de cobre sobre carbono vítreo y acero inoxidable 304, en medios electrolíticos de (ClO_4^- , NO_3^- , y SO_4^{2-}) que pueden ser usados en el proceso previo de lixiviación de los residuos. Las técnicas utilizadas para realizar este estudio de electrocristalización fueron: voltamperometría cíclica (VC), cronoamperometría (CA), Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) y microscopia de barrido electrónico (SEM).

La Voltamperometría Cíclica del carbono vítreo y A.I.-304, en los diferentes medios electrolíticos en presencia de Cu^{2+} , muestran la influencia que tiene el anión, en el mecanismo de reducción del Cu^{2+} . En la solución de NO_3^- , el pico asociado al proceso de reducción, tiene la corriente de pico, I_c , más alta de todos, lo que está relacionado a un proceso adicional de reducción, el cual posiblemente sea la reducción de los iones nitrato a nitrito, sobre los núcleos de cobre recién depositados.

En el paso de $\text{Cu}^{2+} / \text{Cu}^+$, la influencia del anión provoca la acumulación de los iones Cu^+ en la superficie del carbono vítreo y A.I.-304; siendo el efecto mayor, en la solución de nitratos, debido a la reacción simultánea de reducción de nitratos que compete con la reducción del Cu^+ , provocando su acumulación.



El estudio de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica mostró que existe una gran diferencia en cuanto a la magnitud de impedancia presentada por el A.I-304, cuando se le compara con el carbono vítreo. Esta diferencia puede ser debida a la película pasiva del óxido de cromo, formada sobre el acero inoxidable de manera natural. La formación de este óxido de cromo, protege la oxidación del acero en el medio ácido, que además influye en la cinética del proceso de depósito de iones Cu^{+2} , al imponer diferentes potenciales de reducción.

El análisis de SEM, mostró que el tipo de crecimiento, la morfología y tamaño de los depósitos de cobre, están influenciados por el tipo de anión presente en el electrolito. En el caso las soluciones de SO_4^{2-} y ClO_4^- , el depósito muestra una formación granular homogénea, que es mayor en sulfatos. El análisis de EDX muestra que la electrocristalización en SO_4^{2-} y ClO_4^- , es cobre al 100 %. Por otro lado, el crecimiento de los cristales de cobre, en la solución de nitratos, existen zonas brillantes correspondientes a cobre al 100% y zonas oscuras correspondientes a zonas pobres en cobre, las zonas oscuras se asociaron a la acción bloqueante de la adsorción de nitratos, sobre los sitios activos.



5.2 TRABAJO A FUTURO

- ✦ Determinar la caracterización de los electrodepósitos de cobre crecidos potencioestáticamente, con microscopia de barrido electrónico (SEM), para el sustrato de acero inoxidable 304.
- ✦ Realizar el escalamiento del electrodepósito de cobre sobre carbono y acero inoxidable 304, en los diferentes medios electrolíticos ácidos: perclorato (ClO_4^-), nitrato (NO_3^-) y sulfato (SO_4^{2-}), a partir de los estudios de electrocristalización determinados en este trabajo.



REFERENCIAS



REFERENCIAS

1. T. Grygar, Z. Klymova and J. Jandova. *Hydrometallurgy*, 60, (2001) 17.
2. A. Milchev and I. Montenegro, *J. Electroanal. Chem.*, 333 (1992) 93.
3. J. Monstany, J. Mozota and B. Scharifker. *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 25.
4. R. Winand. *Hydrometallurgy*, 27, (1991) 285.
5. W.J. Lorenz, E. Schimidt. G. Statiov and H. Bort. *Faraday Symposia. Chem. Soc.*, 12 (1977) 14.
6. E. Bosco and S.K.Rangarajan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.77*, (1981) 1673.
7. C. Nila and I. González. *Hidrometallurgy*, 47, (1996) 63.
8. E. Bosco and S.K.Rangarajan. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1.77*, (1981) 483.
9. E. Bosco and S.K.Rangarajan. *J. Electroanal. Chem.*, 129, (1981) 25.
10. C. Saravanan, P. Sunthar and F. Bosco. *J. Electroanal. Chem.*, 375, (1994) 375.
11. A. Ramos, M. Miranda and I. González. *J. Electrochem. Soc.*, 148, (2001) C315.
12. A. I. Danilov, E. B. Molodkina, Y.M. Polukarov, *Russ. J. Electrochem.* 38 (2002) 732.



13. W.L. Pommier. The extraction of metals from industrial hazardous wastes and the production of a non-hazardous residues. En *EPD Congress '98* (Ed. B. Mishra). The Minerals, Metals & Materials Society, 449-462 (1998).
14. M. G. Sánchez, M. G. Roman and R. F. Carrillo. *JOM*, 6 (1995) 46.
15. P. Fornari and C. Abbruzzese. *Hydrometallurgy*, 52 (1999) 209.
16. A Bewick, M. Fleischmann and H. R. Thirsk. *Trans. Faraday Soc.*, 58 (1962) 2200.
17. R. Raghavan and R.N. Upadhyay. *Hydrometallurgy*, 51 (1999) 207.
18. T. Grygar, J. Jandova, Z. Klymova. *Hydrometallurgy*, 52 (1999) 137.
19. B. Scharifker, G. Hills, *Electrochim. Acta*, 28 (1983) 879.
20. J. Jandova, T. Stefanova and R. Niemczykova. *Hydrometallurgy*, 57 (2000) 77.
21. S.A. Nejad and S. R. Allahkaram. Recovery of copper, nickel and iron from waste electrolyte of a refinery by solvent extraction. En *Waste processing and recycling in minerals and metallurgy industries IV* (Ed. S.R. Rao, L.M. Aratunga, P.D Kondos, G.G Richards, N Kuyucak y J.A. Kozinski) *MetSoc., CIM*, 239-247 (2001).
22. F. E. Varela, L. M. Gassa, R. Vilche, *Electrochim. Acta*, 37 (1992) 1119.
23. M. H. Hölzle, U. Retter, D. M. Kolb, *J. Electroanal. Chem.*, 371 (1994) 101 .
24. B. R. Scharifker, J. Mostany, *J. Electroanal. Chem.*, 177 (1984) 13.



-
25. M. A. Brett. *Electrochemistry: Principles, methods, and applications*. Oxford university, 1993
26. G. A. Gunawardena, G. Hills and I. Montenegro and B. Scharifker. *J. Electroanal. Chem.*, 138 (1982) 225.
27. Y. Wang and Z. Chunshan. *Hydrometallurgy*, 63, (2002) 225.
28. M. J. N. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, 2^aed., p. 493, NACE, Houston, TX _1974_. Oxford : Oxford university, 1993
29. M. Olper. The Ezinex® process. En *EPD Congress* (1994), Ed. G. Warren. The minerals, metals and materials Society, 513-523 (1994)
30. Greef R., R. Peat, L. Peter, D. Pletcher and J. Robinson, Cap. 9. *Instrumental Methods in Electrochemistry*. Southampton Electrochemistry Group, University of Southampton. Ellis Horwood. Chichester. (1985).
31. E. Budevski, G. Staikov, W. Lorenz. Cap. 1 en *Electrochemical Phase Formation and growth*. VCH Federal Republic of Germany. (1996).
32. E. Mattsson, J. O'M. Bockris, *Trans Faraday Soc.*, 55 (1959) 1586.
33. Krzewska, *Electrochim. Acta* 42 (1997) 3531.
34. C. Gabrielli, P. Moçotégury, H. Perrot, R. Wiart, *J. Electroanal. Chem.* 572 (2004) 367
35. A. Milchev, T. Zapryanova, *Electrochim. Acta*, 51 (2006) 2926.
36. G. A. Hope, R. Woods, *J. Electrochem. Soc.*, 151 (2004) C550.



37. J. Vazquez, G. Vazquez, A. Meléndez, I. González, *J. Electrochem. Soc.* 154 (2007).
38. B. Boukamp, "*Equivalent Circuit*", University of Twente, The Netherlands, 1989.
39. BARD A.J., *Electrochemical methods : fundamentals and applications*, 2d ed., 1990.



LISTA DE SIMBOLOS Y DEDEFINICIÓN DE TÉRMINOS

CLUSTERS	GRUPO DE ÀTAMOS DEPOSITADOS ENE EL SUSTRATO
NÚCLEO	AGRUPAMIENTO DE CLUSTERS
NÚCLEO CRÍTICO	SE REFIERE AL ESPESOR MÍNIMO DE LA PELÍCULA PARA FORMAR UNA MONOCAPA.
NÚCLEOS ESTABLES	NÚCLEOS QUE SE FORMAN SOBRE EL SUSTRATO, LOS CUALES SON CAPACES DE CRECER Ò DESARROLLARSE ENERGÈTICAMENTE DE MANERA 2D Ò 3D.
TAMAÑO SUBCRÍTICO	SE REFIERE, PRINCIPALMENTE A LA CANTIDAD DE ÀTOMOS QUE SE ASOCIAN PARA FORMAR UN CLUSTER. DENTRO DEL TEXTO SE UTILIZA ESTE TÈRMINO, PARA DESIGNAR QUE EN LA FORMACIÒN DE CLUSTERS PARTICIPAN UN CIERTO NÚMERO DE ÀTOMOS.
3D	CRECIMIENTO TRIDIMENSIONAL
2D	CRECIMIENTO BIDIMENSIONAL
Me	METAL
Meⁿ⁺_{sol}	IÒN METÀLICO SOLVATADO O EN SOLUCIÒN
Me_{ads}	ADÀTOMOS DEL METAL (ÀTOMOS ADSORBIDOS DEL METAL)
a_{Me}ⁿ⁺	ACTVIDAD DE Me ⁿ⁺ EN LA SOLUCIÒN
η	SOBREPOTENCIAL (E _{APLICADO} -E _{EQUILIBRIO})
μ	POTENCIAL QUÌMICO
E	POTENCIAL DE EQUILIBRIO DEL ELECTRODO
UPD	DÈPOSITO A SUBPOTENCIAL
OPD	DÈPOSITO A SOBREPOTENCIAL
N_o	DENSIDAD NUMÈRICA DE SITIOS ACTIVOS
OCP	POTENCIAL DE CIRCUITO ABIERTO
E_i	POTENCIAL INICIAL
E_λ	POTENCIAL DE INVERSIÒN
E_c	POTENCIAL DE CRUCE
I_{dl}	CORRIENTE ASOCIADA A UNA CORRIENTE DEBIDA A LA CARGA DE LA DOBLE CAPA
Z_{re}	COMPONENTE REAL DE LA IMPEDANCIA
Z_{im}	COMPONENTE IMAGINARIO
R_{TC}	RESISTENCIA DE TRANSFERENCIA DE CARGA (OHMS)
R_S	REPRESENTA LA RESISTENCIA
R_P	RESISTENCIA DE POLARIZACIÒN
C	REPRESENTA UN CAPACITOR EN EL CIRCUITO ELÈCTRICO (HENRY)
L_n	REPRESENTA UN INDUCTOR EN EL CIRCUITO ELÈCTRICO (FARAD)



<i>A.I-304</i>	ACERO INOXIDABLE 304
<i>G.C.</i>	CARBONO VÍTREO
E_{pa}	POTENCIAL DE PICO ANÓDICO (V vs SSE)
E_{pc}	POTENCIAL DE PICO CATÓDICO (V vs SSE)
<i>J</i>	DENSIDAD DE CORRIENTE (A/cm^2)
Q_{dl}	CARGA DE LA DOBLE CAPA
<i>SUSTRATO</i>	SUPERFICIE SOBRE EL CUAL SE LLEVA A CABO EL DEPÓSITO
<i>CA</i>	CRONOAMPEROMETRÍA
<i>EIS</i>	ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA ELECTROQUÍMICA
<i>VC</i>	VOLTAMPEROMETRÍA CÍCLICA