



UNIVERSIDAD DE CHILE

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA Y BIOTECNOLOGÍA

**EFFECTO DEL ION FERROSO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE DEPÓSITOS DE
COBRE DESDE SOLUCIONES DE ELECTROOBTENCIÓN**

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERA CIVIL QUÍMICO

SOY PAZ ALLENDE PONCE

PROFESOR GUÍA:

MELANIE COLET LAGRILLE

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:

TOMÁS VARGAS VALERO

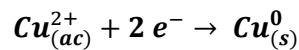
LUIS CIFUENTES SEVES

SANTIAGO DE CHILE

2017

EFFECTO DEL ION FERROSO EN LA ESTRUCTURA CRISTALINA DE DEPÓSITOS DE COBRE DESDE SOLUCIONES DE ELECTROOBTENCIÓN

El cobre se presenta comúnmente en la corteza terrestre en forma de minerales sulfurados y oxidados. Los primeros son recuperados usando procesos pirometalúrgicos, mientras que los segundos son recuperados mediante procesos hidrometalúrgicos, obteniéndose en ambos casos cátodos de cobre con un 99,9% de pureza. Los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos involucran una etapa final de electrorefinación y electroobtención, respectivamente. En ambos casos se recupera cobre ($\text{Cu}^{2+}_{(ac)}$) desde un electrolito ácido ($\text{H}_2\text{SO}_4_{(ac)}$) mediante la reacción:



la cual es promovida al aplicar corriente al sistema electroquímico que contiene dicha solución mediante una fuente de poder externa.

Las densidades de corriente promedio aplicadas en estos procesos varían entre los 200 y los 350 A m^{-2} . Mientras más alta sea la corriente aplicada o más alto sea el contenido de impurezas en el electrolito (como arsénico o hierro) se producen cátodos rugosos, opacos o nodulares. Con el fin de evitar esto las empresas utilizan aditivos y/o inhibidores que permiten operar a densidades de corrientes más elevadas con el fin elevar su producción diaria y contrarrestar el alto contenido de impurezas en sus procesos. Estos inhibidores actúan modificando la microestructura de los depósitos de cobre, ya sea, refinando los granos, nivelando la superficie o como abrillantadores.

El objetivo de este estudio fue determinar el efecto del ion ferroso ($\text{Fe}^{2+}_{(ac)}$) como aditivo refinador de grano en un proceso de electrodeposición de cobre desde soluciones de electroobtención. Para ello se construyó un diagrama de Winand que permite evaluar cómo afecta en la morfología de los depósitos el grado de inhibición, definido como la concentración en el electrolito de una sustancia diferente al metal que se desea recuperar, y la variación en la densidad de corriente.

Las concentraciones de Fe^{2+} empleadas fueron 1, 3 y 5 g l^{-1} , mientras que las densidades de corriente aplicadas correspondieron a 200, 300 y 400 A m^{-2} . El electrolito utilizado se compone de 40 g l^{-1} Cu^{2+} y 180 g l^{-1} de H_2SO_4 y se realizó la electrodeposición a una temperatura de 55°C. Para clasificar las microestructuras se utilizó la clasificación de Fischer, observadas por medio de microscopía óptica.

Experimentalmente se pudo concluir que la concentración de ion ferroso y la variación en la densidad de corriente modifican la microestructura de depósitos de cobre respecto a los obtenidos en soluciones libres de hierro. Los depósitos se desarrollan con una estructura BR, donde el tamaño de grano disminuye conforme aumenta la concentración de Fe^{2+} y la densidad de corriente. El depósito obtenido a 5 g l^{-1} de Fe^{2+} y 300 A m^{-2} , tuvo un resultado favorable en la disminución del tamaño y la cohesión de los granos respecto a los desarrollados a otras concentraciones de ion ferroso y densidades de corriente. Sin embargo, su microestructura es distante a las obtenidas con otros agentes aditivos usados actualmente, como cloruro o tiourea.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----------|
| 1. INTRODUCCIÓN | 1 |
| 1.1 ANTECEDENTES GENERALES | 1 |
| 1.2 PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN Y ELECTROREFINACIÓN..... | 4 |
| 1.2.1 ELECTROREFINACIÓN | 4 |
| 1.2.2 ELECTROOBTENCIÓN | 6 |
| 2. MARCO TEÓRICO | 9 |
| 2.1 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA | 9 |
| 2.1.1 FENÓMENOS QUE CONTROLAN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN | 10 |
| 2.1.1.1 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE CARGA (CC) | 12 |
| 2.1.1.2 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE MASA (CM)..... | 13 |
| 2.1.1.3 CONTROL MIXTO (CX)..... | 14 |
| 2.2 ELECTRO CRISTALIZACIÓN | 14 |
| 2.2.1 FORMACIÓN DE NÚCLEOS | 16 |
| 2.2.2 CRECIMIENTO DE CRISTALES..... | 19 |
| 2.2.2.1 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE CAPAS | 19 |
| 2.2.2.2 MECANISMO DE CRECIMIENTO CRISTALINO 3D | 21 |
| 2.2.3 FACTORES QUE AFECTAN LA ELECTRO CRISTALIZACIÓN..... | 22 |
| 2.2.3.1 DENSIDAD DE CORRIENTE | 22 |
| 2.2.3.2 AGITACIÓN (HIDRODINÁMICA) | 23 |
| 2.2.3.3 ADITIVOS..... | 23 |
| 2.2.4 CLASIFICACIÓN DE DEPÓSITOS METÁLICOS..... | 25 |
| 2.3 DIAGRAMA DE WINAND | 27 |
| 2.4 EFECTO DE INHIBIDORES | 29 |
| 2.4.1 FENOMENOLOGÍA DE ACCIÓN DE INHIBIDORES | 30 |
| 2.4.1.1 ADSORCIÓN | 30 |
| 2.4.1.2 CRECIMIENTO EN VERTICAL Y LATERAL | 31 |
| 2.4.1.3 FORMAS DE COALESCENCIA DE CAPAS..... | 34 |
| 2.5 USO DE ADITIVOS EN ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE | 37 |
| 2.6 OBJETIVOS | 41 |
| 2.6.1 OBJETIVO GENERAL..... | 41 |
| 2.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS | 41 |

| | |
|---|-----------|
| 3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL | 42 |
| 3.1 MONTAJE EXPERIMENTAL | 42 |
| 3.2 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN | 43 |
| 3.3 METALOGRAFÍAS..... | 44 |
| 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN | 46 |
| 4.1 CONCENTRACIONES DE IONES EN EL ELECTROLITO | 46 |
| 4.2 VOLTAJE DE CELDA Y EFICIENCIA DE CORRIENTE..... | 47 |
| 4.3 MORFOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS | 50 |
| 5. CONCLUSIONES | 57 |
| 6. BIBLIOGRAFÍA | 59 |
| 7. ANEXOS | 63 |
| 7.1 POTENCIAL ESTÁNDAR (A 298 K) ELECTROQUÍMICO DE ELEMENTOS..... | 63 |
| 7.2 METALOGRAFÍAS CORTE COMPLETO | 64 |

ÍNDICE DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1: Las 10 minas con mayor producción de cobre de mina para el año 2010 | 2 |
| Tabla 2: Composición de ánodos y cátodos industriales (moats et al., 2007) | 5 |
| Tabla 3: Especies Presentes en electrolitos de ER. | 6 |
| Tabla 4: Composición de electrolito en plantas de eo chilenas. | 7 |
| Tabla 5: Resumen de aditivos Comunes en electrorefinación y en Electroobtención | 25 |
| Tabla 6: Detalle de corriente y Concentración Teórica de Fe^{2+} para el electrolito base de 180 g l^{-1} de H_2SO_4 y 40 g l^{-1} de Cu^{2+} | 43 |
| Tabla 7: Concentraciones medidas de fierro y cobre | 46 |
| Tabla 8: Eficiencia de Corriente | 47 |
| Tabla 9: Diagrama superficial de los depósitos | 51 |
| Tabla 10: Diagrama de Winand para depósitos de cobre utilizando ion ferroso como aditivo. | 52 |
| Tabla 11: Potencial estándar electroquímico de elementos presentes en electrorefinación de cobre | 63 |
| Tabla 12: Metalografías obtenidas en las dos muestras recogidas en cada depósito | 64 |

ÍNDICE DE ILUSTRACIONES

| | |
|---|----|
| Figura 1: Usos del Cobre a nivel mundial durante el año 2014 | 1 |
| Figura 2: Producción Mundial de Cobre (en todas sus formas). | 2 |
| Figura 3: Esquema de las etapas involucradas en el tratamiento de minerales Sulfurados (rama Pirometalúrgica) y minerales Oxidados (rama Hidrometalúrgica)..... | 3 |
| Figura 4: Esquema general de reacción en electrodos | 11 |
| Figura 5: Regiones de control cinético para electro reducción de cobre ^l | 12 |
| Figura 6: Cátodos de baja calidad. (a) presencia de nódulos en la superficie, (b) entrapamiento de lodos anódicos causa estriación del cátodo, y (c) crecimiento de dendritas en los bordes del cátodo. | 15 |
| Figura 7: Modelo de Región de doble capa donde cationes son específicamente adsorBidos. CIH: capa interna de Helmholtz y CEH: capa externa de Helmholtz | 16 |
| Figura 8: Etapas de un proceso de electrocristalización de un metal sobre un sustrato. | 17 |
| Figura 9: Cambio de energía libre durante la formación de núcleos de cero, UNA, dos y tres dimensiones. ^l | 18 |
| Figura 10: Esquema de los diferentes sitios posibles de incorporación de un ad átomo a la superficie del depósito | 18 |
| Figura 11: Representación de capas de crecimiento (a - b) y crecimiento cristalino 3D (c)..... | 19 |
| Figura 12: Formación de Macropasos Politémicos: (a) crecimiento de micropasos. (b)coalescencia de micropasos originando un macropaso. | 19 |
| Figura 13: Esquema de ángulos de desorientación en el límite de granos. | 20 |
| Figura 14: Dislocación de tornillo y crecimiento de cristales: (a) incorporación del <i>ad átomo</i> a la dislocación. (b) crecimiento piramidal del cristal. | 21 |
| Figura 15: Mecanismo de crecimiento 3D para un electrodepósito de oro: (a) escenario de coalescencia de núcleos aislados; (b) crecimiento de núcleos; (c) crecimiento continuo de núcleos hasta la formación de un depósito Continuo. | 21 |
| Figura 16: Convección natural y perfil de concentración en electrorefinación de cobre..... | 23 |
| Figura 17: (a) Estructura de la cola animal, compuesta por una serie de aminoácidos formando una larga estructura proteica, (b) Mecanismo de acción de la cola animal..... | 24 |
| Figura 18: (a) Reflexión difusa y (b) Reflexión especular..... | 25 |
| Figura 19: Tipos de estructuras metalográficas..... | 26 |
| Figura 20: Diagrama de winand para las diferentes estructuras de crecimiento de cristales policristalinos | 28 |
| Figura 21: Esquema representativo del efecto de moléculas aditivas sobre un sustrato con micro fallas. el diagrama de la izquierda representa en caso donde el sustrato posee un poro en su superficie y el de la derecha una columna. | 31 |
| Figura 22: Nucleación y crecimiento de capas atómicas sobre un sustrato con dislocaciones y partículas adsorbida | 32 |
| Figura 23: Nucleación, crecimiento y agrupamiento de capas atómicas formando un macropaso. | 34 |
| Figura 24: Esquema de sección transversal de un depósito columnar | 34 |
| Figura 25: Sección transversal de crecimiento tipo BR. Depósito de cobre desde una solución sulfurada | 35 |

| | |
|--|----|
| Figura 26: Sección transversal de crecimiento tipo FT. Depósito de cobre desde una solución sulfurada utilizando β -Naftoquinolina como aditivo | 36 |
| Figura 27: Diferentes tipo de microestructuras en diagrama de winand..... | 36 |
| Figura 28: Microestructura de depósitos de cobre obtenidos bajo varias relaciones de cola/tiourea g Cu ⁻¹ : (a) 30/60, (b) 53/55, (c) 80/60 y (d) 100/600. [50x] | 38 |
| Figura 29: Micrografía óptica de cátodo de cobre obtenido a 300 A m ⁻² en un electrolito de 40 mg l ⁻¹ de Cl ⁻ | 39 |
| Figura 30: Micrografía óptica de cátodo de cobre obtenido a 300 A m ⁻² en un electrolito de 40 mg l ⁻¹ de Cl ⁻ adicionado: a) 60 y b) 150 mg t ⁻¹ de tiourea. | 39 |
| Figura 31: Micrografía óptica de cátodo de cobre obtenido a 300 A m ⁻² en un electrolito de 40 mg L ⁻¹ de Cl ⁻ adicionado: a) 50 y b) 300 g t ⁻¹ de Gelatina. | 40 |
| Figura 32: Micrografía óptica de cátodo de cobre obtenido a 300 A m ⁻² en un electrolito de 40 mg l ⁻¹ de Cl ⁻ , 100 g t ⁻¹ de gelatina y 20 mg t ⁻¹ de tiourea. | 40 |
| Figura 33: Montaje experimental. 1. Baño Calefactor. 2. Agitador Magnético. 3. Celda Electroquímica. 4. Calefactor. 5. Agitador Magnético. | 42 |
| Figura 34: Montaje Cátodo de acero inoxidable. 1. Área disponible para reacción. 2. Resina acrílica aislantel del electrodo. 3. Soporte acrílico para el electrodo. | 43 |
| Figura 35: (a) Cortes seleccionados para observar. (b) montaje del depósito en el molde con resina..... | 44 |
| Figura 36: Porcentaje de ion férrico respecto al fierro total en solución al final de cada experimento. | 47 |
| Figura 37: Voltaje de Celda para diferentes densidades de corriente según concentración de ion ferroso | 48 |
| Figura 38: Eficiencia para diferentes densidades de corriente según concentración de ion ferroso..... | 49 |
| Figura 39: Zonas de crecimiento en un depósito cristalino..... | 50 |
| Figura 40: Mecanismo de alta inhibición en las caras superiores del depósito. | 54 |
| Figura 41: Crecimiento de cristal con baja inhibición..... | 55 |
| Figura 42: Crecimiento de cristales con alta inhibición | 55 |

1. INTRODUCCIÓN

1.1 ANTECEDENTES GENERALES

El cobre fue descubierto alrededor del año 8 000 a.C. por las civilizaciones que lo utilizaron como alternativa a la piedra en la fabricación de armas y herramientas dada su mayor resistencia y maleabilidad. Posteriormente, la inclusión del estaño permitió crear el bronce, aleación que jugó un rol determinante en la historia de las civilizaciones.

Desde entonces el uso del cobre ha ido aumentando gradualmente, especialmente a partir de fines del siglo XIX e inicios del XX, gracias a la masificación de la electricidad, rubro donde ha sido especialmente utilizado dadas sus excelentes propiedades conductoras (resistencia eléctrica de $1,71 \times 10^{-8} \Omega \cdot m$). El cobre es el segundo metal con menor resistencia eléctrica después de la plata, razón por la que es usado en la fabricación de alambres, barras y cables. Dicho crecimiento ha continuado durante el siglo XXI con la rápida industrialización de China.^{[1][2]}

Con el desarrollo de las ciudades su uso se ha diversificado en diferentes actividades económicas como se muestra en la Figura 1.

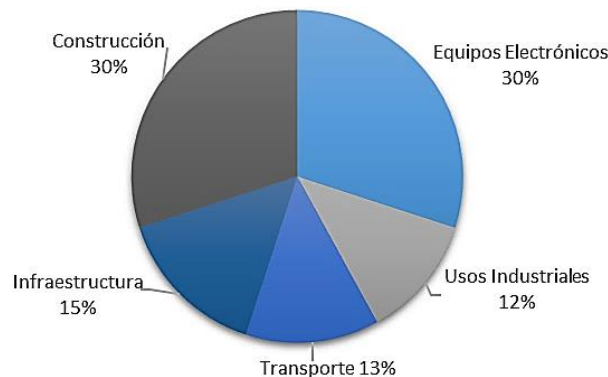


FIGURA 1: USOS DEL COBRE A NIVEL MUNDIAL DURANTE EL AÑO 2014^[2]

Para el año 2014 la demanda mundial de cobre refinado fue de 17 millones de toneladas, donde el mayor consumidor fue China, país que concentra casi el 50% de la demanda mundial, seguido por Estados Unidos y Japón.

Para hacer frente a esta demanda han existido numerosas innovaciones en los procesos de extracción y procesamiento que han permitido que la producción minera crezca a la par con los requerimientos del mercado. En este contexto, el 85% de la demanda de cobre es satisfecha por la producción minera de cada año mientras que el 15% restante proviene de procesamiento de chatarra de cobre.^{[3][5]}

Chile es el principal productor de cobre en el mundo, con una participación promedio en los últimos diez años del 35%, seguido por China y Perú. En la Figura 2 se observa la producción mundial de cobre desde los años '50 hasta el año 2014 y la respectiva participación chilena.^[2]

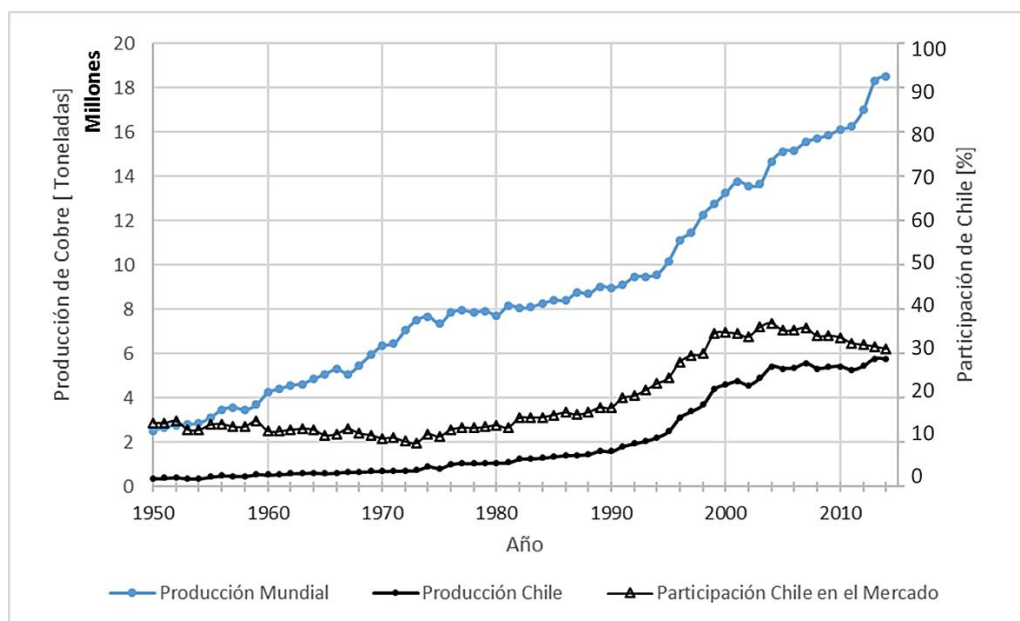


FIGURA 2: PRODUCCIÓN MUNDIAL DE COBRE (EN TODAS SUS FORMAS). [4]

El cobre se presenta comúnmente en la corteza terrestre en forma de minerales sulfurados como calcopirita ($CuFeS_2$), bornita (Cu_5FeS_4) y calcosina (Cu_2S). La concentración de cobre en estos minerales es baja, típicamente se encuentran leyes¹ del orden del 0,5% para minas a rajo abierto y del 1% (en promedio) en minas subterráneas.^[3] También es posible encontrar óxidos de cobre (carbonatos, óxidos, hidroxisilicatos), pero con menor frecuencia, preferentemente en regiones de África, y con leyes cercanas al 0,2%. Sin embargo, la ley de corte² depende del precio de venta y los costos de extracción y operación. En la Tabla 1 se enlistan las minas con mayor capacidad de producción.

TABLA 1: LAS 10 MINAS CON MAYOR PRODUCCIÓN DE COBRE DE MINA PARA EL AÑO 2010 [1]

| | Mina | País | Capacidad kton año ⁻¹ |
|----|------------------|----------------|----------------------------------|
| 1 | Escondida | Chile | 1330 |
| 2 | Codelco Norte | Chile | 950 |
| 3 | Grasberg | Indonesia | 780 |
| 4 | Collahuasi | Chile | 518 |
| 5 | El Teniente | Chile | 457 |
| 6 | Morenci | Estados Unidos | 440 |
| 7 | Taimyr Peninsula | Rusia | 430 |
| 8 | Antamina | Perú | 400 |
| 9 | Los Pelambres | Chile | 380 |
| 10 | Bingham Canyon | Estados Unidos | 280 |

¹ La ley de un mineral se refiere a la concentración de un metal en este expresada como % en peso.

² Corresponde a la ley más baja que puede tener un cuerpo mineralizado para ser extraído con beneficio económico. Todo el material que tiene un contenido de cobre sobre la ley de corte se clasifica como mineral. El resto, que tiene un contenido de cobre más bajo, se considera estéril o lastre y debe ser enviado a botaderos.

Aproximadamente el 90% de los minerales de cobre procesados son sulfurados, los que son tratados mediante procesos pirometalúrgicos, los que se caracterizan por ser procesos oxidativos que ocurren a altas temperaturas (800 – 1.600 °C). Por su parte, los minerales oxidados de cobre son tratados usando procesos hidrometalúrgicos, en los que se extraen los metales de interés usando métodos de lixiviación.^[6]

En la Figura 3 se esquematizan las etapas involucradas en el tratamiento de minerales sulfurados y oxidados, desde la extracción en mina hasta la obtención del producto final que corresponde a son cátodos de cobre con un 99,9% en peso de pureza.

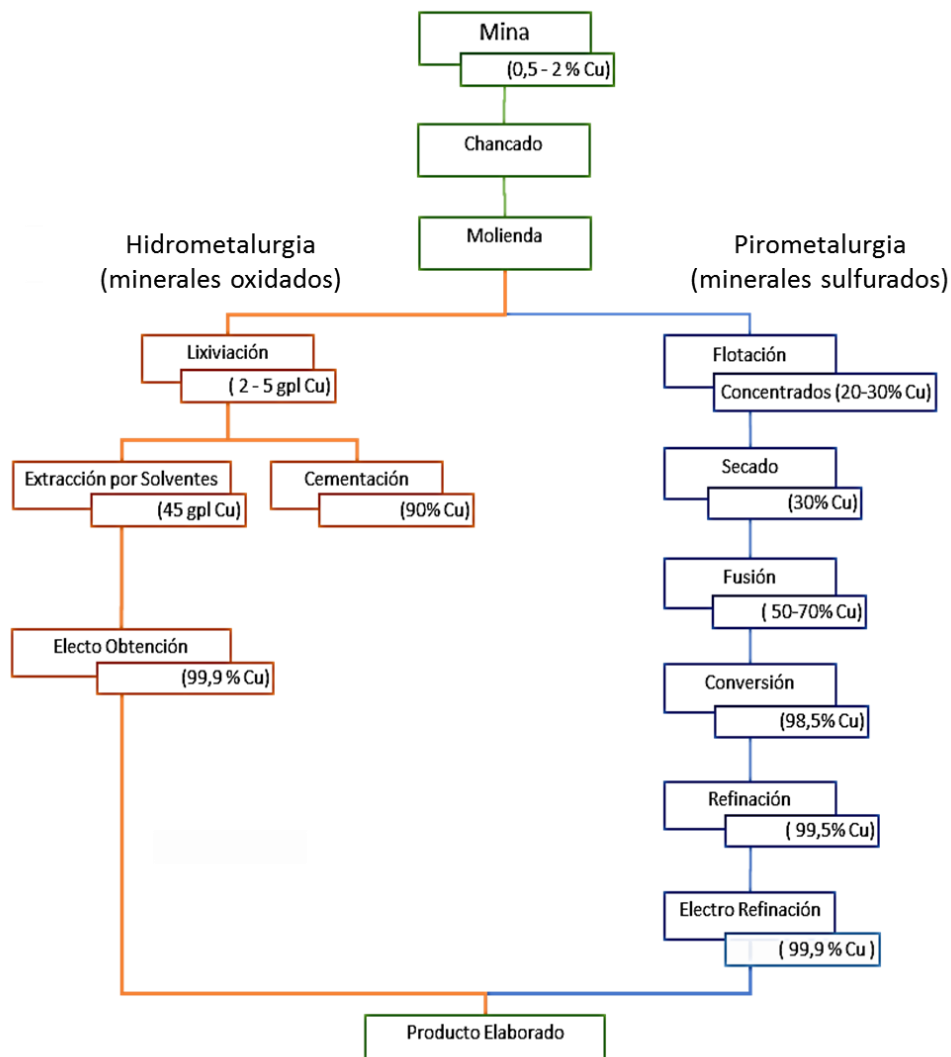


FIGURA 3: ESQUEMA DE LAS ETAPAS INVOLUCRADAS EN EL TRATAMIENTO DE MINERALES SULFURADOS (RAMA PIROMETALÚRGICA) Y MINERALES OXIDADOS (RAMA HIDROMETALÚRGICA)^{[3][6][7]}

Como ya fue mencionado, la mayor parte del cobre refinado proviene de minerales sulfurados, los que son tratados mediante un proceso pirometalúrgico que se puede resumir de la siguiente manera:^{[3][6]}

- i. Reducción de tamaño del mineral para facilitar la extracción del metal de interés; esta etapa es común tanto para los procesos pirometalúrgicos como hidrometalúrgicos.

- ii. Concentración del metal de interés, por medio de la flotación selectiva de los minerales de cobre al usar reactivos que promueven la hidrofobicidad de las partículas del metal.
- iii. Fusión del concentrado para separar los sulfuros de cobre (mata) de la escoria, al mismo tiempo que se elimina parte del azufre en solución.
- iv. Oxidación a alta temperatura de la mata de cobre para eliminar impurezas comunes como el hierro, azufre y exceso de oxígeno, produciendo ánodos con pequeño porcentaje de impurezas.
- v. Disolución electroquímica de los ánodos de cobre para la consecuente deposición de cobre puro (>99,9% Cu) sobre cátodos.

Por su parte, las etapas del proceso hidrometalúrgico corresponden a:

- i. Tras los procesos de conminución, el mineral es aglomerado y dispuesto en pilas de lixiviación³ por donde escurre la solución lixivante, la que es recolectada en la superficie de la pila ya saturada.^[8]
- ii. Extracción del cobre desde la solución lixiviada dentro de una fase orgánica inmiscible⁴ (con poca solubilidad a las impurezas) y el posterior agotamiento de dicha fase en una solución acuosa fuertemente ácida.
- iii. Deposición electroquímica del cobre contenido en la fase acuosa, formando cátodos de cobre de alta pureza (>99,9% Cu).

1.2 PROCESOS DE ELECTROOBTENCIÓN Y ELECTROREFINACIÓN

Los procesos de electroobtención (EO) y electrorefinación (ER) tienen como finalidad la producción de cátodos de cobre de alta pureza (menos de 20 ppm de impurezas).^[3] Para ello, una corriente eléctrica es promovida entre dos electrodos inmersos en una solución ácida de cobre a partir de una diferencia de potencial (fuerza motriz), lo cual promueve la deposición de cobre metálico sobre un electrodo de acero inoxidable.

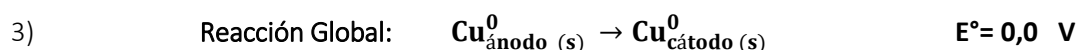
1.2.1 ELECTROREFINACIÓN

El proceso de electrorefinación consiste en la disolución electroquímica de ánodos de cobre impuros (ecuación 1), provenientes de la etapa de refinación del proceso pirometalúrgico, en una solución de CuSO_4 y H_2SO_4 , con la consecuente reducción selectiva de iones cúpricos sobre el

³ Los procesos de lixiviación también se pueden realizar in situ, en terrenos, en tanques o por agitación, en los que difiere las formas en que es dispuesto el mineral, la concentración de la solución lixivante y la duración del proceso.^[7]

⁴ En Chile la mayoría de las plantas utilizan una mezcla de cetoxima y aldoxima (principalmente LIX 9790N y LIX 984N). Las plantas más grandes optimizan su formulación variando la proporción de cetoxima pura (LIX 84-IC) y aldoxima pura (LIX 860N-IC).^[6]

cátodo (ecuación 2), los que viajan a través de la solución por convección, difusión y migración. La reacción global del sistema (ecuación 3) tiene como potencial reversible un valor igual a 0,0 V. Sin embargo, en la práctica, deben aplicarse sobrepotenciales catódicos un poco más altos (~ -0,05 V) y anódicos (~0,1 V). También existen resistencias a través del electrolito (afectadas por la concentración de iones en solución) y en los contactos eléctricos, por lo que el potencial de celda aplicado industrialmente es de ~0,3 V. ^[9]



A medida que el ánodo de cobre es disuelto diferentes impurezas son liberadas hacia la solución. En la

Tabla 2 se señalan las impurezas típicas y sus porcentajes en masa presentes en ánodos y cátodos en el proceso de electrorefinación.

TABLA 2: COMPOSICIÓN DE ÁNODOS Y CÁTODOS INDUSTRIALES (MOATS ET AL., 2007) ^[9]

| Metal | Ánodo / %⁵ | Cátodo /% |
|--------------|------------------------------|-------------------|
| Cu | 98,2 – 99,8 | Hasta 99,998 |
| Ag | 0,01 – 0,75 | 0,0005 – 0,0025 |
| As | Hasta 0,25 | < 0,0005 |
| Au | Hasta 0,03 | Trazas |
| Bi | Hasta 0,06 | < 0,0003 |
| Fe | 0,001 – 0,03 | < 0,0003 |
| O | 0,035 – 0,35 | No determinada |
| Ni | 0,003 – 0,6 | < 0,00001 – 0,002 |
| Pb | 0,001 – 0,9 | < 0,00001 – 0,001 |
| S | 0,001 – 0,018 | 0,00002 – 0,013 |
| Sb | Hasta 0,13 | < 0,0005 |
| Se | 0,002 – 0,12 | < 0,0002 |
| Te | 0,001 – 0,065 | < 0,0002 |

El comportamiento de las impurezas durante el proceso dependerá de su potencial estándar de reducción. Aquellos elementos, presentes en el ánodo, con un potencial menor que el del cobre

⁵ La masa promedio de los ánodos es de entre 360 – 410 kg. ^[9]

se oxidarán y formarán parte del electrolito bajo el potencial de celda aplicado. Por su parte, aquellas impurezas que posean un potencial redox mayor que este potencial de oxidación permanecerán en estado fundamental precipitando. Por otro lado, en el cátodo se depositarán aquellos elementos que posean un potencial menor al potencial catódico aplicado (en el Anexo 7.1, se listan los potenciales estándares de oxidación-reducción de varios elementos).

En consecuencia, las impurezas contenidas en los ánodos pueden formar parte del electrolito o precipitar formando los llamados lodos. En la Tabla 3 se lista los rangos de composición frecuentes de electrolitos en plantas de electrorefinación.

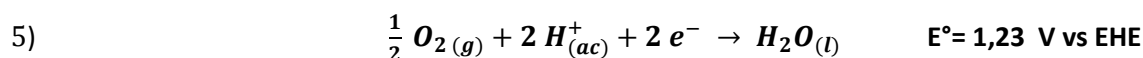
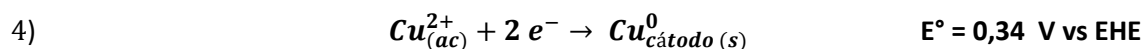
TABLA 3: ESPECIES PRESENTES EN ELECTROLITOS DE ER. [9]

| Metal | Concentración /g l⁻¹ |
|------------------------------------|--|
| Cu | 40 – 50 |
| H₂SO₄ | 150 – 200 |
| Cl | 0,01 – 0,06 |
| As | 2 – 30 |
| Bi | 0,01 – 0,7 |
| Fe | 0,1 – 3 |
| Ni | 0,3 – 25 |
| Sb | 0,002 – 3 |
| Coloide de proteína (cola) | 35 – 350 g t ⁻¹ Cu cátodo |
| Tiourea | 30 – 140 g t ⁻¹ Cu cátodo |
| Avitone | 0 – 60 g t ⁻¹ Cu cátodo |

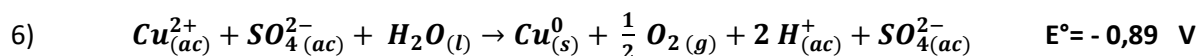
La acumulación de impurezas en el electrolito puede provocar que queden atrapadas dentro de la estructura catódica o modificar la calidad del cobre depositado, por lo que son retiradas mediante una purga.

1.2.2 ELECTROOBTENCIÓN

Las soluciones provenientes de la etapa de extracción por solventes (SX), en el tratamiento de minerales oxidados, son sometidas al proceso de electroobtención, donde los iones cúpricos disueltos en una solución de CuSO₄ y H₂SO₄ son reducidos en un cátodo de acero inoxidable o una hoja de cobre (ecuación 4), utilizándose en este caso aleaciones de Pb-Sn-Ca como ánodos. Debido al potencial de celda alcanzado (~ 2 V) la principal reacción anódica es expresada en la reacción 5.



Por lo tanto, la reacción de celda global, en presencia de iones de sulfato, es:



Relacionando el potencial global de la reacción con la energía libre del sistema (ecuación 7), se concluye que la reacción 6 no sucederá de manera espontánea ($\Delta G^0 > 0$), siendo necesario aplicar energía externa para que el proceso ocurra.

$$7) \quad \Delta G^0 = -zFE^0$$

El potencial de celda empleado en las plantas de EO es de ~ 2 V, ya que se requieren sobrepotenciales catódicos de $\sim 0,05$ a $0,1$ V y anódicos de $\sim 0,5$ V, sumadas las resistencias del electrolito y conexiones eléctricas ($\sim 0,55 - 0,6$ V). En estas condiciones de operación, la densidad de corriente aplicada varía entre $200 - 450$ A m⁻².^[9]

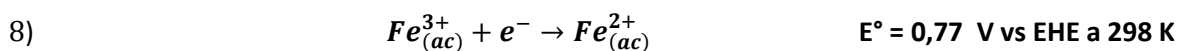
La carga de impurezas contenidas en el electrolito de electroobtención es menor a la de electro refinado, puesto que la mayor parte es retenida en la etapa de SX. No obstante, una pequeña fracción de iones como Fe, Co, Mn y del orgánico extractante puede llegar a la celda de EO. En la Tabla 4 se detalla la composición típica del electrolito de una planta de EO en Chile.

TABLA 4: COMPOSICIÓN DE ELECTROLITO EN PLANTAS DE EO CHILENAS.^[10]

| Parámetro | Magnitud |
|---|---------------|
| Flujo / m ³ h ⁻¹ | 15 – 25 |
| Temperatura / °C | 45 – 50 |
| [Cu] / g l ⁻¹ | 41 – 43 |
| [Cl ⁻] / mg l ⁻¹ | 17 – 22 |
| [Co ²⁺] / mg l ⁻¹ | 126 – 127 |
| [Fe ²⁺] / mg l ⁻¹ | 69 – 562 |
| [Fe _{total}] / mg l ⁻¹ | 1.079 – 1.337 |
| [Mn ²⁺] / mg l ⁻¹ | 7 – 26 |

En particular la concentración de ion férrico (Fe³⁺) perjudica la eficiencia de corriente en la celda, pues la reacción de reducción (ecuación 8) compite con la reacción de deposición de cobre metálico. Se ha demostrado que por cada 1 g l⁻¹ de Fe³⁺ disminuye $\sim 2,5\%$ la eficiencia de corriente, definiendo la eficiencia de corriente según la ecuación 9, donde la masa teórica corresponde a la masa de depósito esperada para la corriente aplicada y el tiempo de operación según la ecuación 10.

Para un proceso de electroobtención típico la eficiencia de corriente es de entre $85 - 95\%$. Sin embargo, si la relación Fe³⁺/Fe²⁺ se mantiene cercana a 1, la eficiencia de corriente puede superar el 90% .^{[9][11]}



$$9) \quad Eff = \frac{\text{masa depositada}}{\text{masa teórica}} \times 100 \text{ [\%]}$$

10)

$$m_{teórica} = i \times t \times \frac{MM}{z \times F}$$

donde i corresponde a la corriente en A, t al tiempo en segundos, MM a la masa molar del metal depositado en g mol^{-1} , z la cantidad de electrones transferidos en la reacción electroquímica y F a la constante de Faraday.

2. MARCO TEÓRICO

2.1 FUNDAMENTOS DE ELECTROQUÍMICA

Se define como celda electroquímica un dispositivo donde dos electrodos son separados por al menos un electrolito, y entre los cuales se establece una diferencia de potencial eléctrica medible. Este potencial es medido en Volts (V), donde $1 V = 1 \frac{\text{Joule}}{\text{Coulomb}} \left(\frac{J}{C}\right)$.^[12]

Durante la operación de una celda electroquímica cargas eléctricas (electrones) son transferidas desde o hacia los electrodos, causando oxidación o reducción de las especies contenidas en el electrolito. Dicho proceso se diferencia de otras reacciones heterogéneas al ser gobernado por la Ley de Faraday, donde la cantidad de materia que reacciona es proporcional a la cantidad de corriente que pasa por el sistema.

La cinética electroquímica se puede analizar tomando como base la siguiente semi reacción:



donde O y R representan respectivamente el estado oxidado y reducido de un elemento al existir una transferencia de z electrones.

Cada una de las reacciones involucradas en el proceso electroquímico requieren de un cierto potencial para que se lleven a cabo. Sin embargo, es imposible medir directamente la diferencia de potencial entre un electrodo y el electrolito sin que se cree una nueva diferencia de potencial entre el electrolito y el dispositivo utilizado para medir dicha diferencia de potencial. Por esta razón, se plantea una semi reacción de referencia a la que se le otorga un potencial cero, frente a la que se miden todos los potenciales de reacción.

Como referencia se puede utilizar la semi reacción



La diferencia de potencial resultante entre la semi reacción de estudio y la semi reacción de referencia, bajo condiciones estándar de operación, se conoce como potencial estándar de oxidación-reducción, denotado por E° .

No obstante, las reacciones electroquímicas se realizan fuera de las condiciones estándar de operación, por lo que es necesario definir el potencial de equilibrio (E_{eq}) como una función de la concentración y la temperatura de trabajo, a través de la ecuación de Nernst:

$$13) \quad E_{eq} = E^\circ + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{a_O}{a_R} \right)$$

siendo E° (V) el potencial estándar para la reacción 11 a 298 K, T (K) la temperatura de operación, R la constante de gases ideales ($8,314 J (mol K)^{-1}$), F la constante de Faraday

($96.486 \text{ C (mol eq)}^{-1}$), y a_O y a_R las actividades de O y R , respectivamente. Cabe destacar que en el equilibrio no existe una corriente neta en el sistema.

La diferencia entre el potencial al que efectivamente se lleva a cabo la reacción electroquímica (E) y el potencial de equilibrio se denomina sobrepotencial (η), y es una medida de la polarización del electrodo:

$$14) \quad \eta = E - E_{eq}$$

Para el caso de una reacción catódica el sobrepotencial será negativo ($\eta < 0$) y la relación (a_O/a_R) en la ecuación de Nernst disminuirá a fin de alcanzar un nuevo equilibrio, es decir se favorecerá la reducción de la fase oxidada. En cambio, para una reacción anódica el sobrepotencial será positivo ($\eta > 0$), favoreciendo la oxidación de la fase reducida.

En electroquímica se desea que los procesos ocurran fuera del equilibrio. Una relación útil para estos es la que se establece entre la densidad de corriente y el sobrepotencial aplicado. Dicha expresión es conocida como ecuación de corriente-sobrepotencial y es la base para describir la cinética de una reacción electroquímica: ^[12]

$$15) \quad i = i_0 \left[\frac{C_O^S}{C_O} \exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \frac{C_R^S}{C_R} \exp\left((1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$

donde i es la densidad de corriente, i_0 la densidad de corriente de intercambio, α el coeficiente de transferencia, C_O y C_R son las concentraciones de la especie oxidada y reducida en el seno de la solución, respectivamente, y C_O^S y C_R^S son las concentraciones en la especie oxidada y reducida en la superficie del electrodo, respectivamente.

Es interesante notar que el primer término corresponde al componente catódico de la corriente (i_C) el que para altos sobrepotenciales negativos representa prácticamente la totalidad de la densidad de corriente, mientras que el segundo representa la componente anódica de la corriente (i_A) el que para altos valores positivos del sobrepotencial representa casi la totalidad de la densidad de corriente.

2.1.1 FENÓMENOS QUE CONTROLAN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN

Para estudiar los factores que controlan la velocidad con que ocurre una reacción electroquímica, se deben estudiar los fenómenos involucrados en la reacción.

Considerando la reacción 11 como una reacción de electrodeposición, donde una especie O se reduce a una especie R al ser intercambiados z electrones, formando un depósito de la especie R sobre uno de los electrodos, dicha reacción ocurre en una serie de etapas como se muestra en la Figura 4, las que se pueden resumir en: ^{[12][13]}

1. Difusión/convección de la especie O desde el seno de la solución hacia la superficie del electrodo. Esta etapa es sensible a la hidrodinámica del sistema.
2. Adsorción del ion en la superficie del electrodo.

3. Transferencia de electrones.
4. Difusión superficial de la especie ya reducida para formar un núcleo y posteriormente crecer formando un depósito superficial.
5. Bajo ciertas condiciones de operación, el depósito puede desarrollarse frágil y polvoriento, sumado a una agitación turbulenta, partes superficiales del depósito podrían desprenderse y mezclarse con el electrolito.

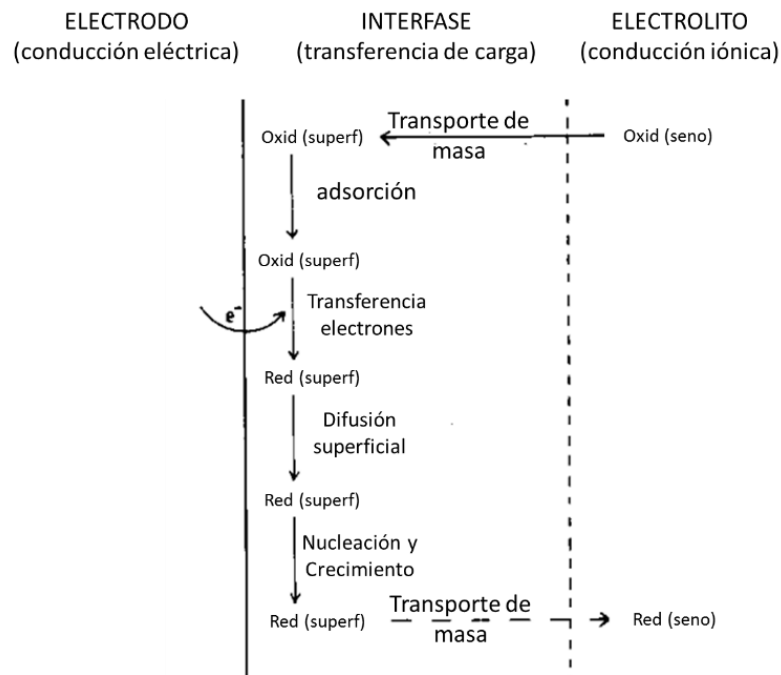


FIGURA 4: ESQUEMA GENERAL DE REACCIÓN EN ELECTRODOS^[13]

Una vez que el sistema alcanza el estado estacionario la velocidad del proceso estará limitada por la etapa más lenta.

Para el caso particular de la deposición de cobre las etapas involucradas son:^{[13][15][16]}



Los iones de Cu^{2+} presentes en el seno de un electrolito acuoso, se encuentran rodeados por moléculas de agua orientadas de forma que su polaridad sea opuesta a la carga del ion, esto se conoce como capa de hidratación. Durante la reducción de cobre, los iones Cu^{2+} difunden hacia la interfase cercana al cátodo. Una vez que se encuentra lo suficientemente cerca del electrodo se

desprende de la capa de hidratación y es adsorbido por el electrodo (ecuación 16). El ion cúprico es reducido a cuproso (ecuación 17) por la transferencia de un electrón, la cual sería la etapa limitante de la reacción de formación de cobre metálico. ^{[15][16]}

Finalmente, el ion cuproso es transformado a cobre neutro por la adición de un electrón (ecuación 18), formando un *ad átomo*⁶ de cobre que difunde en la superficie del electrodo buscando un sitio activo dónde formar un nuevo núcleo de crecimiento cristalino.

En los procesos electroquímicos se pueden distinguir dos grandes fenómenos. Por un lado, el proceso de transferencia de masa, y por otro la transferencia de carga. Dependiendo de su velocidad relativa determinan si el proceso es controlado por una u otra, existiendo también la posibilidad que se tenga un control mixto cuando ambas velocidades son relativamente iguales.

En la Figura 5 se esquematizan las diferentes zonas de control cinético para la reacción de deposición de cobre.

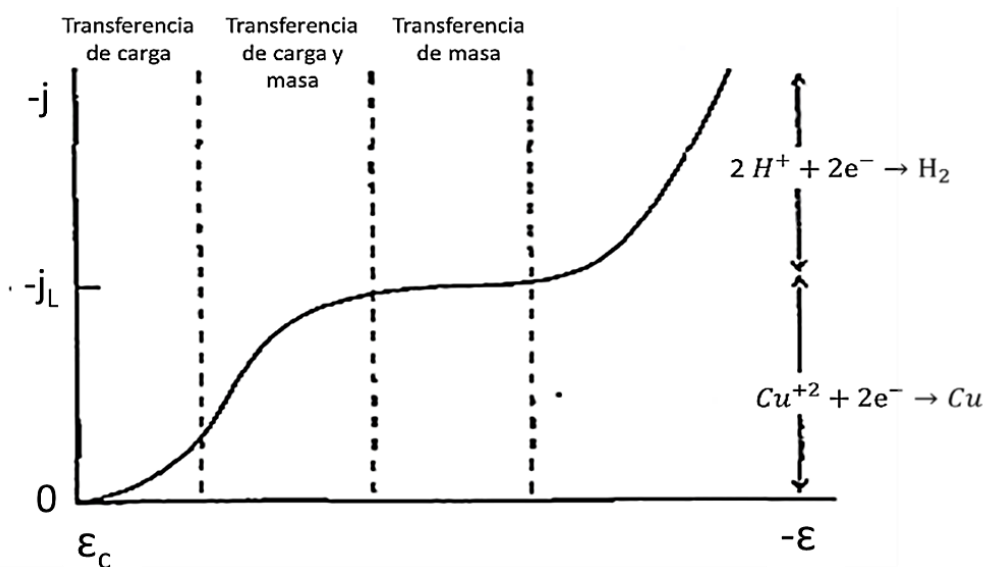


FIGURA 5: REGIONES DE CONTROL CINÉTICO PARA ELECTRO REDUCCIÓN DE COBRE ^[13]

2.1.1.1 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE CARGA (CC)

Este tipo de control cinético domina cuando la velocidad de transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la interfase del electrodo es muy rápida o cuando se tienen soluciones concentradas.

Por lo que al considerar la ecuación de corriente – sobrepotencial (ecuación 15) las concentraciones en el seno de la solución respecto a las presentes en la interfase son prácticamente iguales. Desde aquí se deriva la ecuación de Butler-Volmer: ^[12]

⁶ Ad átomo: átomo del metal que difunde por la superficie del cristal antes de ser incorporado a la red cristalina. Es una contracción de la expresión “át o)mo adsorbido”. [17][18]

$$19) \quad i_{CC} = i_0 \left[\exp\left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta\right) - \exp\left((1-\alpha) \frac{zF}{RT} \eta\right) \right]$$

siendo T (K) la temperatura de operación, R la constante de gases ideales ($8,314 \text{ J (mol K)}^{-1}$), F la constante de Faraday ($96.486 \text{ C (mol eq)}^{-1}$) y z los electrones transferidos.

A altos sobrepotenciales ($|\eta| > 100 \text{ mV}$) la ecuación 19 se puede aproximar a: ^[12]

$$20) \quad \text{Rama catódica } (\eta < 0) \quad |i| = i_0 \exp\left(-\frac{\alpha zF}{RT} \eta\right)$$

$$21) \quad \text{Rama anódica } (\eta > 0) \quad i = i_0 \exp\left(\frac{(1-\alpha) zF}{RT} \eta\right)$$

Mientras que para bajos sobrepotenciales ($|\eta| < 20 \text{ mV}$) la ecuación de Butler-Volmer se aproxima como: ^[12]

$$22) \quad i = -\frac{i_0 F}{RT} \eta$$

2.1.1.2 CONTROL POR TRANSFERENCIA DE MASA (CM)

Este tipo de control cinético se da en el caso en que la concentración del reactivo cerca del electrodo es muy baja y la velocidad del proceso es limitado por la tasa a la que los iones son capaces de difundir a través de la capa de difusión y adsorberse en el electrodo.

En este tipo de control cinético la densidad de corriente es independiente del potencial de electrodo y se le conoce como densidad de corriente límite (i_L). Sin embargo, aspectos hidrodinámicos pueden afectar la densidad de corriente límite, como la velocidad de circulación del electrolito o la geometría de la celda, la que por su complejidad provoca diferencias de flujo locales entre distintos puntos. ^{[12] [19]}

La densidad de corriente está determinada por:

$$23) \quad i_{CM} = \frac{z F D_O (C_O - C_O^S)}{\delta_{CL}}$$

siendo D_O el coeficiente de difusión de una especie O y δ_{CL} el espesor de la capa de difusión. Si la transferencia de carga es muy rápida, C_O^S se aproxima a cero, y la corriente máxima queda expresada como:

$$24) \quad i_L = \frac{z F D_O C_O}{\delta_{CL}} = z F k_d C_O$$

con k_d el coeficiente local de transferencia de masa en unidades de m s^{-1} .

2.1.1.3 CONTROL MIXTO (CX)

Cuando el sistema opera en control mixto la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa. En este caso la densidad de corriente tiene un componente aportado por la transferencia de carga y masa: ^[12]

$$25) \quad i_{CX} = i_0 \left[\left(\frac{C_R^s}{C_R} \right) \exp \left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(\frac{C_O^s}{C_O} \right) \exp \left((1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

En la ecuación 26 se relaciona la concentración de una especie O en la superficie del electrodo (C_O^s) con la corriente límite (i_L) para un proceso catódico o anódico según sea el caso. Reemplazando esta relación en la ecuación 25 se consigue la ecuación 27. ^[12]

$$26) \quad C_O^s = C_O \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

$$27) \quad i_{CX} = i_0 \left[\left(\frac{i_{L,C} - i}{i_{L,C}} \right) \exp \left(-\alpha \frac{zF}{RT} \eta \right) - \left(\frac{i_{L,A} - i}{i_{L,A}} \right) \exp \left((1 - \alpha) \frac{zF}{RT} \eta \right) \right]$$

Las densidades de corriente límite anódica y catódica son diferentes, puesto que al tratarse de reacciones distintas (oxidación y reducción, respectivamente), las especies involucradas poseen parámetros de concentración y difusión diferente unas de otras. Así mismo, el espesor de la capa límite sobre los electrodos difiere dependiendo de la hidrodinámica del sistema.

Despejando la velocidad de reacción desde la ecuación 27, se obtiene la asociación entre la densidad de corriente y la densidad de corriente límite, la que contiene los aportes de la transferencia de masa y carga: ^[12]

$$28) \quad i_{CX} = \frac{i_0 \left[\exp \left(\frac{-\alpha F}{RT} \eta \right) - \exp \left(\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right) \right]}{1 + \frac{i_0}{i_{L,C}} \exp \left(\frac{-\alpha F}{RT} \eta \right) - \frac{i_0}{|i_{L,A}|} \exp \left(\frac{(1-\alpha) F}{RT} \eta \right)}$$

2.2 ELECTRO CRISTALIZACIÓN

Uno de los campos de estudio más relevantes de la electroquímica es su aplicación en la recuperación de metales desde soluciones acuosas con alto contenido iónico mediante métodos de electrodeposición. La deposición de metales tiene lugar en la interfase electrodo|electrolito bajo la influencia de un campo eléctrico e involucra una serie de etapas.

La forma de crecimiento del cristal determina las propiedades mecánicas y eléctricas del depósito metálico producido, así como la apariencia física del cátodo obtenido (dendrítico, nodular o rugoso), lo que se observa en la Figura 6. Además, la microestructura y morfología del depósito tiene relación con su grado de porosidad, pureza y el grado de adherencia al sustrato.

Existen normas definidas para los cátodos comercializados respecto a su composición química (normas ASTM B115-93 y BS6017: 1981) y estándares de calidad física, cuyo incumplimiento deriva en un rechazo del producto. ^[20]

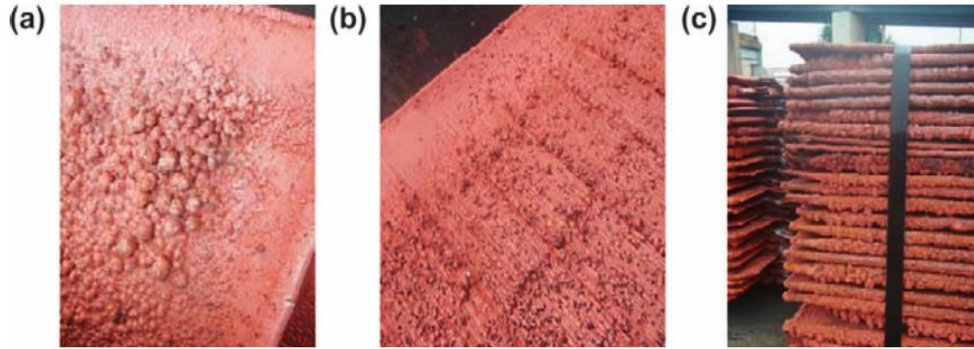


FIGURA 6: CÁTODOS DE BAJA CALIDAD. (A) PRESENCIA DE NÓDULOS EN LA SUPERFICIE, (B) ENTRAMPAMIENTO DE LODOS ANÓDICOS CAUSA ESTRIACIÓN DEL CÁTODO, Y (C) CRECIMIENTO DE DENDRITAS EN LOS BORDES DEL CÁTODO. ^[8]

El proceso de deposición de metales involucra dos fenómenos principales: el de nucleación y el de crecimiento, los cuales tienen como fuerza conductora el sobrepotencial aplicado al electrodo. ^{[13][21]}

El sobrepotencial (η) es un parámetro complejo que se conforma de la suma de cuatro términos: ^[17]

- **Sobrepotencial de transferencia de carga (η_t)**: expresa las resistencias involucradas en el traspaso de electrones desde el electrodo al catión. Es la energía necesaria para que el ion sea capaz de atravesar la capa de Helmholtz (Figura 7) y acercarse lo suficiente al electrodo, de tal forma que los electrones sean capaces de llegar al ion.
- **Sobrepotencial de difusión (η_d)**: energía implicada en el movimiento de iones desde el seno de la solución hasta la interfaz, depende de factores como la concentración del electrolito y del grado de agitación.
- **Sobrepotencial de reacción (η_r)**: potencial implicado cuando el ion está involucrado en alguna reacción química en la medida que se acerca al cátodo, la que puede llegar a ser lo suficientemente alta como para ser la etapa límite del proceso.
- **Sobrepotencial de cristalización (η_{cr})**: Expresa la energía requerida para formar un núcleo termodinámicamente estable y su crecimiento. Además, la difusión del *ad átomo* en la superficie también contribuye en el sobrepotencial.

Luego, el sobrepotencial se expresa como:

29)
$$\eta = \eta_t + \eta_d + \eta_r + \eta_{cr}$$

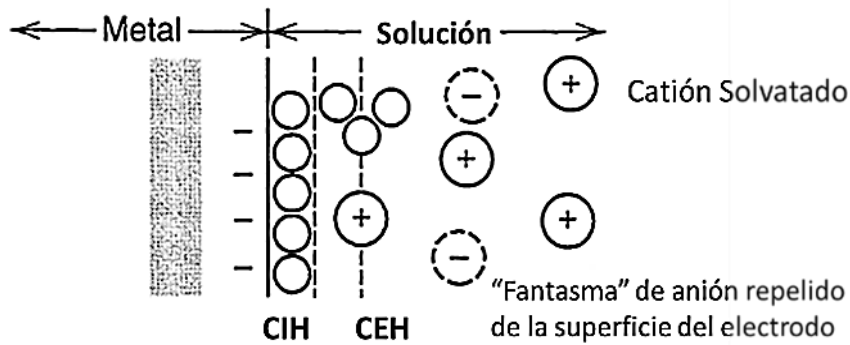


FIGURA 7: MODELO DE REGIÓN DE DOBLE CAPA DONDE CATIONES SON ESPECIFICAMENTE ADSORBIDOS. CIH: CAPA INTERNA DE HELMHOLTZ Y CEH: CAPA EXTERNA DE HELMHOLTZ^[12]

Cada uno de los sobrepotenciales indicados es una parte importante del análisis, pues influyen en la distribución local de la densidad de corriente y en la concentración de equilibrio de *ad átomos* en la superficie del metal. Sin embargo, experimentalmente solo es posible medir el potencial total de la celda, el que no resulta de utilidad para explicar las formas de crecimiento de cristales.^[14]

2.2.1 FORMACIÓN DE NÚCLEOS

El proceso de electrocristalización se puede describir en las siguientes etapas (Figura 8):^[20]

1. Difusión de iones desde el seno de la solución hasta la superficie del sustrato.
2. Transferencia de electrones.
3. Pérdida de la solvatación del ion y formación de *ad átomos*.
4. Difusión superficial de los *ad átomos*.
5. Aglomeración de *ad átomos* conformando un núcleo sobre la superficie del sustrato.
6. Incorporación de *ad átomos* a la red cristalina.
7. Desarrollo de las características cristalográficas y morfológicas del depósito.

Para que la formación de un clúster ocurra se necesita la aglomeración de un grupo de *ad átomos* en la superficie del electrodo, la que luego de haber alcanzado un tamaño crítico puede continuar creciendo dando origen a núcleos. La única condición necesaria para esto es que los iones sean capaces de cruzar la doble capa y llegar hasta el electrodo.

Para la formación de un núcleo de tamaño crítico puede haber dos opciones: (i) los *ad átomos* pasan directamente a un sitio energéticamente favorable, donde la nucleación se lleve a cabo; o (ii) los *ad átomos* pasan por un sitio menos favorable donde deben moverse lateralmente sobre la superficie para formar parte de algún núcleo de tamaño crítico.

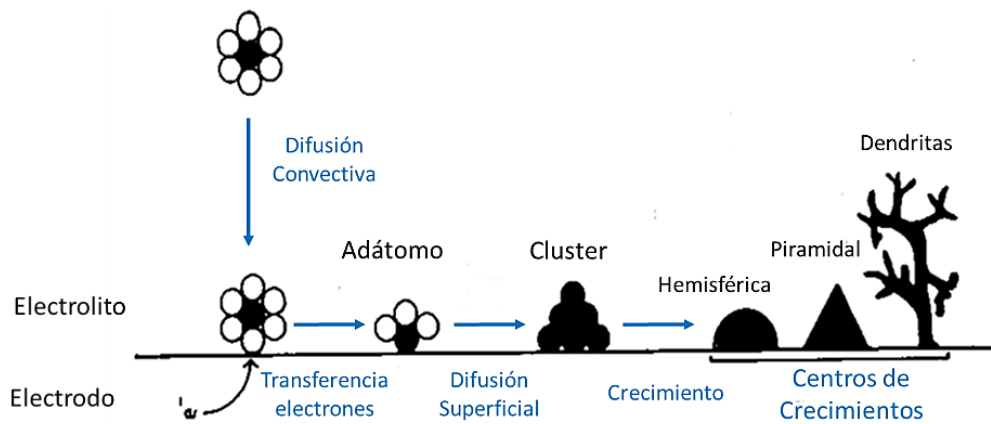


FIGURA 8: ETAPAS DE UN PROCESO DE ELECTROCRISTALIZACIÓN DE UN METAL SOBRE UN SISTRATO. ^[13]

Dependiendo de la ubicación y nivel energético del núcleo resultante, se distinguen cuatro tipos de sitios: puntuales, y de una, dos y tres dimensiones, dependiendo si forman una arista, plano o esquina respectivamente. ^[17]

- a. **Nucleación en Sitio Puntual (0D):** deposición de un solo *ad átomo* en un sitio activo sobre el cátodo.
- b. **Nucleación en Una Dimensión (1D):** se produce cuando un grupo de *ad átomos* se reúnen a lo largo de una arista.
- c. **Nucleación en Dos Dimensiones (2D):** aglomeración planar de *ad átomos*, donde la estructura cristalina del depósito es idéntica o similar a la del cátodo. Este efecto se conoce como epitaxial.
- d. **Nucleación en Tres Dimensiones (3D):** en este caso, se refiere a una incorporación espacial de *ad átomos*, en donde para superficies catódicas libres de dislocaciones, la estructura del depósito no tiene relación con la del sustrato. Sin embargo, en el caso de que la superficie catódica presente imperfecciones en su estructura cristalina, estas pueden actuar como centros activos promoviendo la nucleación e influenciando la estructura cristalina del depósito. En la práctica, las condiciones para la formación de núcleos 3D son complejas.

Cada uno de los tipos de nucleación involucra energías diferentes, en donde el crecimiento termodinámicamente estable es una función de la energía libre y cómo ésta disminuye en el proceso. La Figura 9 muestra el cambio de energía libre como una función del radio del núcleo formado, observándose que la energía necesaria para formar uno u otro tipo de núcleo aumenta rápidamente.

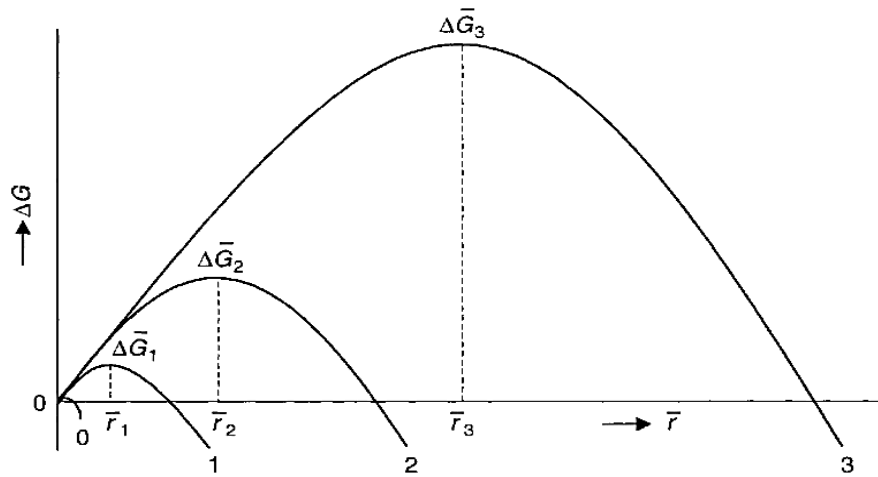


FIGURA 9: CAMBIO DE ENERGÍA LIBRE DURANTE LA FORMACIÓN DE NÚCLEOS DE CERO, UNA, DOS Y TRES DIMENSIONES. ^[17]

La incorporación ideal de *ad átomos* sería ordenada para formar una monocapa, donde se supone una superficie inicial lisa, libre de dislocaciones. Sin embargo, las superficies reales donde se inicia la nucleación difieren mucho de ser ideales, pues presentan un número importante de irregularidades, como vacancias y escalones.

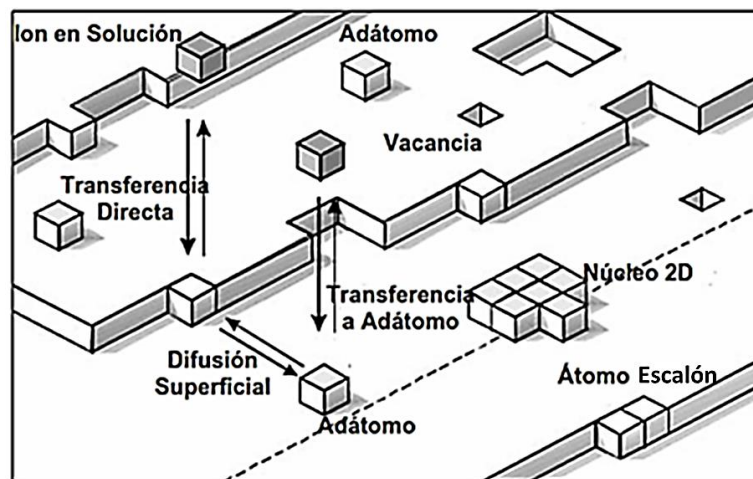


FIGURA 10: ESQUEMA DE LOS DIFERENTES SITIOS POSIBLES DE INCORPORACIÓN DE UN AD ÁTOMO A LA SUPERFICIE DEL DEPÓSITO ^[20]

La Figura 10 muestra la incorporación de *ad átomos* en presencia de defectos superficiales. Una hipótesis básica plantea que la incorporación de un átomo en la superficie de un cristal es más probable en sitios de alta disponibilidad energética. En la incorporación del nuevo *ad átomo* será donde se concentre el mayor número de vecinos, es decir, la mayor probabilidad de incorporación se dará en las vacancias y escalones, pudiéndose también incorporar a otro clúster para formar un nuevo núcleo 2D. ^{[18][22]}

2.2.2 CRECIMIENTO DE CRISTALES

Hay dos mecanismos básicos para la formación de depósitos coherentes: crecimiento en capas y crecimiento cristalino en 3D (nucleación-dependiente). Una ilustración esquemática se muestra en la Figura 11.

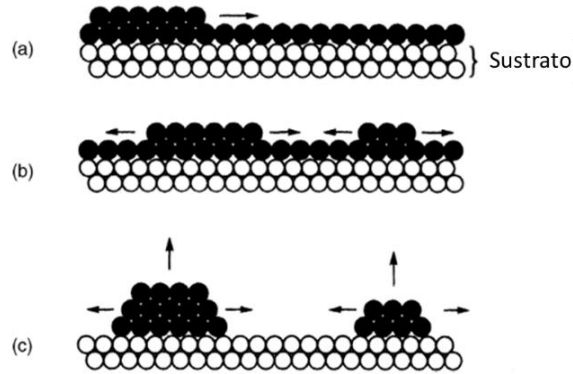


FIGURA 11: REPRESENTACIÓN DE CAPAS DE CRECIMIENTO (a - b) Y CRECIMIENTO CRISTALINO 3D (c).^[22]

2.2.2.1 MECANISMO DE CRECIMIENTO DE CAPAS

En el mecanismo de crecimiento de capas, el cristal crece por la formación continua de capas monoatómicas sobre la superficie (a partir de nucleación 2D), las que al agruparse originan un micropaso poliatómico (alrededor de 15 a 50 capas monoatómicas) (Figura 12 a)

Una vez que se han originado 1.000 o más micropasos, estos vuelven a agruparse, en un fenómeno llamado coalescencia, formando un macropaso poliatómico (Figura 12 b).

A bajas densidades de corriente, las capas nuevas solo se originan si la capa anterior se ha completado, mientras que, a altas densidades de corriente, las nuevas capas se desarrollan sin necesidad de que las capas anteriores hayan completado su crecimiento, propagándose así muchas capas simultáneamente.^[23]

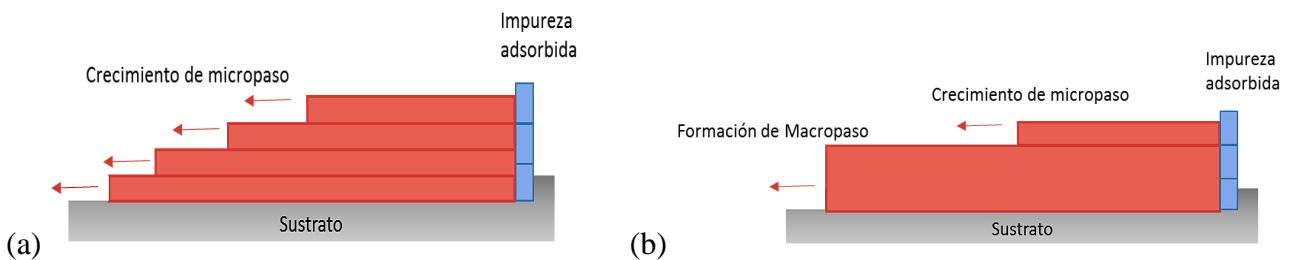


FIGURA 12: FORMACIÓN DE MACROPASOS POLITÓMICOS: (a) CRECIMIENTO DE MICROPASOS. (b) COALESCENCIA DE MICROPASOS ORIGINANDO UN MACROPASO.

El crecimiento lateral de los pasos dependerá de la interacción con los pasos laterales de otros núcleos contiguos, ya sea fusionándose o limitando el crecimiento. La diferencia de orientación de un grano respecto a otro se conoce como desorientación y puede ser definida por cinco parámetros, tres de los cuales están relacionados con el ángulo de rotación (θ_1, θ_2, π) y los otros dos son las normales de las superficies de los cristales (Figura 13). La posibilidad de fusión de pasos laterales de granos contiguos disminuye conforme se incrementan los ángulos de desorientación. ^{[22] [24]}

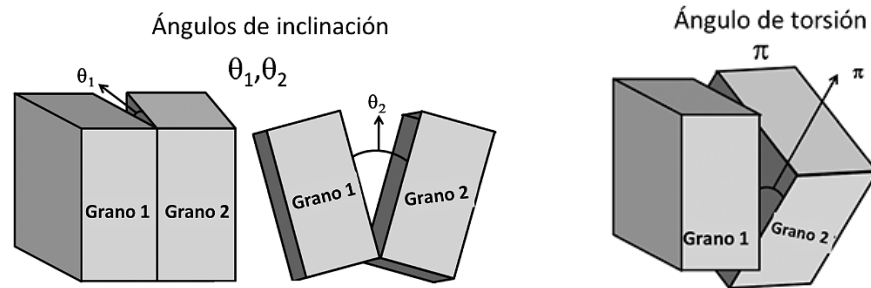


FIGURA 13: ESQUEMA DE ÁNGULOS DE DESORIENTACIÓN EN EL LÍMITE DE GRANOS. ^[24]

Mediante este tipo de crecimiento los cristales crecen por continua nucleación 2D en monocapas sucesivas. Sin embargo, la energía requerida para la formación de dichos núcleos es alta, y debe ser suministrada constantemente para la formación de cada una de las capas monoatómicas de lo contrario el crecimiento se detiene. ^[26]

Este tipo de crecimiento es característico en depósitos de cristales columnares o fibras con textura.

Un caso particular de crecimiento de capas se produce en el crecimiento de cristales a bajos sobrepotenciales, incluso menores a los necesarios para que exista nucleación 2D, mecanismo conocido como Modelo de Frank, donde el origen para el desarrollo de un paso monoatómico es una dislocación de tornillo presente en el sustrato. ^{[25] [26]}

En este mecanismo de crecimiento los *ad átomos* se unen al sitio emergente de la dislocación, que es altamente favorable energéticamente (Figura 14 a). Inicialmente los *ad átomos* ingresan paralelos a la dislocación, para posteriormente formar un plano monoatómico alrededor del eje de rotación de la dislocación.

Una vez completada una monocapa el defecto superficial inicial se replica, permitiendo la continua formación de capas alrededor de la dislocación como espiral. La posterior coalescencia de pasos origina cristales en forma de pirámide (Figura 14 b).

Este tipo de crecimiento es característico en cristales desarrollados naturalmente.

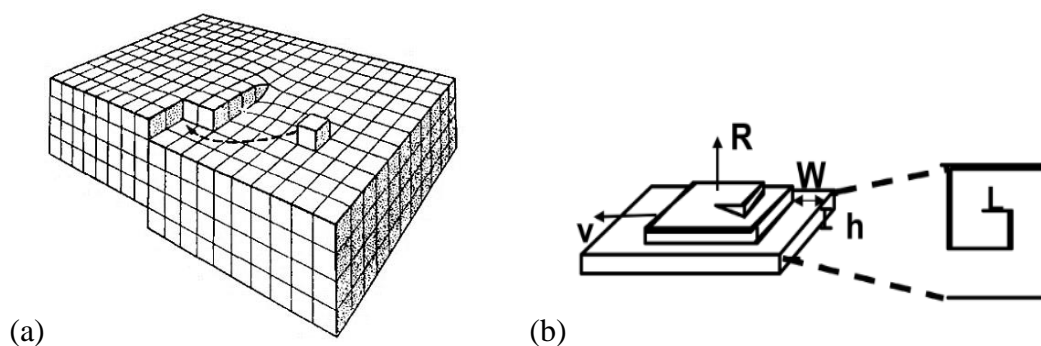


FIGURA 14: DISLOCACIÓN DE TORNILLO Y CRECIMIENTO DE CRISTALES: (a) INCORPORACIÓN DEL AD ÁTOMO A LA DISLOCACIÓN. (b) CRECIMIENTO PIRAMIDAL DEL CRISTAL. ^{[27] [28]}

2.2.2.2 MECANISMO DE CRECIMIENTO CRISTALINO 3D

En el crecimiento cristalino 3D, la formación del depósito se da por la constante formación de núcleos 3D en la superficie y posterior coalescencia (Figura 15 a). En este punto la estructura del depósito contiene agujeros y canales formando una red cristalina. Los núcleos continúan creciendo hasta formar un depósito continuo (Figura 15 b-c). ^[22]

Los macroporos se originan ya sea de dislocaciones de tornillo o por nucleación 3D. Para el primer caso los poros crecen perpetuándose por sí mismos, y para el segundo, ellos dependen de la nucleación.

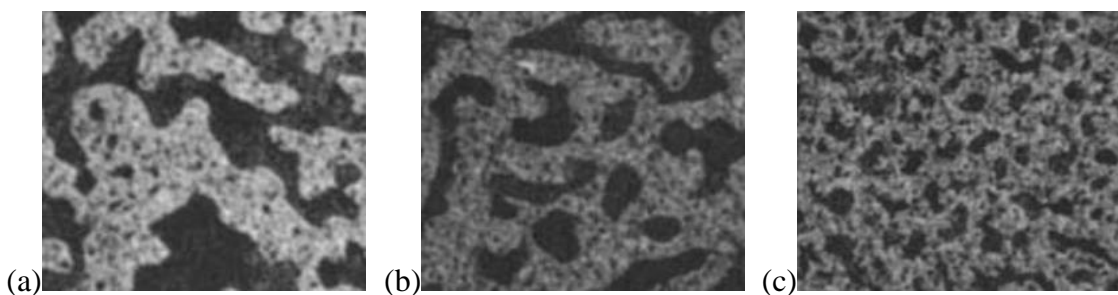


FIGURA 15: MECANISMO DE CRECIMIENTO 3D PARA UN ELECTRODÉPOSITO DE ORO: (a) ESCENARIO DE COALESCENCIA DE NUCLEOS AISLADOS; (b) CRECIMIENTO DE NÚCLEOS; (c) CRECIMIENTO CONTINUO DE NÚCLEOS HASTA LA FORMACIÓN DE UN DEPÓSITO CONTINUO. ^[22]

La preferencia entre un crecimiento u otro dependerá del sobrepotencial experimental y cómo interactúan el proceso de nucleación y crecimiento de los granos del depósito.

Por un lado, al operar con altos sobrepotenciales el proceso estará controlado por la difusión de iones hacia la interfaz, favoreciendo, en un principio, la formación de un gran número de núcleos y posterior crecimiento en dirección al seno de la solución (incluso la formación de dendritas), que es la fuente proveedora de iones para la reacción. Al mismo tiempo, el crecimiento horizontal es inhibido por la baja concentración de iones entre núcleos, este fenómeno puede causar el entrapamiento de electrolito previa coalescencia de granos. ^[29]

Por otro lado, al operar a bajos sobrepotenciales, la formación de núcleos decae y la difusión superficial predomina, produciéndose un lento crecimiento de núcleos, pero uniforme en todas las direcciones, disminuyendo el entrapamiento de impurezas.

2.2.3 FACTORES QUE AFECTAN LA ELECTRO CRISTALIZACIÓN

Algunos de los factores que influyen el tipo de depósito obtenido sobre el cátodo son: la densidad de corriente, la concentración del ion metálico en solución, la agitación, la temperatura, el pH, la concentración de otros iones en solución, la formación de complejos, la presencia de inhibidores y el sustrato.^[14] Dada su influencia en el estudio realizado durante este trabajo, el efecto de la densidad de corriente, la agitación y la presencia de aditivos es descrito brevemente en las siguientes secciones.

2.2.3.1 DENSIDAD DE CORRIENTE

Las plantas de electroobtención de cobre operan a una densidad de corriente de 200 hasta 450 A m⁻², dando una tasa de deposición de entre 0,4 – 1,0 kg Cu h⁻¹ en cada cátodo. Por su parte, las plantas de electrorefinación de cobre operan entre los 250 y los 300 A m⁻², donde usando técnicas de inversión periódica de la corriente por tramos cortos de tiempo, se eleva la corriente de operación hasta en un 25%.^[9]

La densidad de corriente aplicada depende de los requerimientos de las plantas de producción. En épocas de alta demanda se desea operar a densidades de corriente tan altas como sea posible, pues la cantidad de corriente determinará la tasa en que los cationes de cobre se reducen y el cobre metálico se deposita sobre el electrodo. Sin embargo, al aplicar corrientes altas se favorece la reacción de otros cationes en solución, perdiéndose la selectividad del proceso, y por consiguiente disminuyendo la eficiencia de corriente.^[33]

En este sentido, el aumento de la corriente puede ocurrir solamente hasta el valor de corriente límite, punto donde la reacción catódica es lo suficientemente rápida como para que la velocidad del proceso esté controlada por la difusión de iones a la vecindad del electrodo. Así mismo, el aumento de la densidad de corriente promueve el crecimiento de depósitos rugosos, nodulares, con menor grado de pureza y morfologías no deseadas.

Adicionalmente, excesivas densidades de corriente pueden causar pasivación local de los electrodos. En el caso de ánodos de cobre la rápida generación de iones Cu²⁺ (más rápido que su difusión) produce que precipite una delgada capa de $CuSO_4 \cdot 5 H_2O$ sobre el electrodo, la que bloquea la oxidación de Cu a Cu²⁺. Este problema se exagera si el ánodo posee un alto contenido de impurezas, las que al reaccionar entre ellas o con los componentes del electrolito originan compuestos que pueden ser adsorbidos por la superficie anódica bloqueando la disolución del ánodo. El uso de aditivos, como arsénico, bismuto, antimonio y oxígeno disuelto puede disminuir el efecto de pasivación en electrodos.^{[9] [30] [31]}

2.2.3.2 AGITACIÓN (HIDRODINÁMICA)

El movimiento de iones, en el caso de electro refin, y similarmente para electroobtención, desde la superficie del ánodo hacia el electrolito y desde allí hacia la superficie del cátodo, se debe a tres fenómenos principalmente: difusión, convección natural y migración de iones.

La constante producción de cationes de cobre en el ánodo y su consumo en el cátodo, genera una concentración superficial en los electrodos diferente a la existente en el seno del electrolito, es decir, existirá una densidad relativa de iones diferente entre la capa de difusión y el seno de la solución, siendo mayor en la zona cercana al ánodo y menor cerca del cátodo. Producto de esta diferencia de densidades se produce un pequeño flujo dentro de la capa de difusión (Figura 16), denominado convección natural. Para las densidades de corriente típicamente empleadas en celdas de electrorefinación el flujo producido es turbulento.^[32]

Una vez que los iones han alcanzado la capa de lodos depositada sobre el ánodo, el movimiento a través de esta será por difusión, donde a altas densidades de corriente el gradiente entre la capa de difusión y la superficie del ánodo puede ser lo suficientemente grande como para provocar la cristalización de los iones de cobre en el interior de la capa de lodos, fenómeno conocido como pasivación.

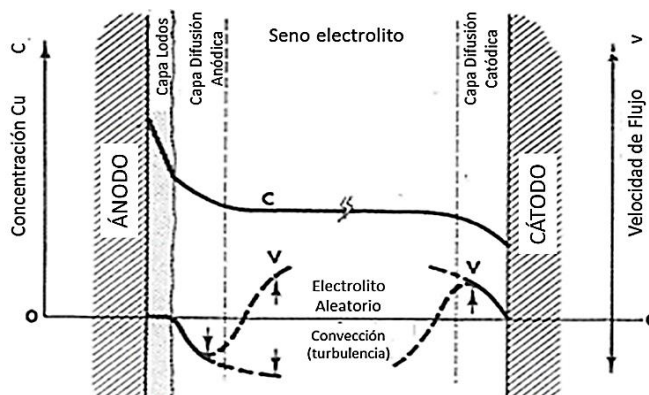


FIGURA 16: CONVECCIÓN NATURAL Y PERFIL DE CONCENTRACIÓN EN ELECTROREFINACIÓN DE COBRE.^[32]

Paralelamente, la migración de iones es producida por un gradiente de potencial que promueve el transporte de cargas eléctricas a través del electrolito. Es un fenómeno electrostático, y afecta a todos los iones presentes en solución. Sin embargo, en procesos electroquímicos no representa una forma determinante de transporte de masa, más aún si la solución presenta un electrolito de soporte, el que transporta la mayor cantidad de carga.^[33]

2.2.3.3 ADITIVOS

La tendencia global en plantas industriales es operar a densidades de corriente tan altas como su proceso se los permita, con la finalidad de elevar la producción sin necesidad de incrementar en exceso el tamaño de las instalaciones.

Sin embargo, trabajar con altas densidades de corriente trae como consecuencia la formación de rugosidades y espesores desiguales en los depósitos, la adsorción de impurezas o lodos, o la pasivación de los electrodos como se indicó en la Sección 2.2.3.1.

La adición de aditivos se realiza tanto en procesos de electrorefinación como de electroobtención, para promover la deposición de cobre densa, lisa y con el mínimo de entrapamiento de impurezas.

Los agentes aditivos pueden ser de tres tipos: ^[9]

- Niveladores

Nivelar significa reducir progresivamente las rugosidades durante la deposición. Los principales agentes niveladores son proteínas como la cola animal (Figura 17a), las que ejercen una acción de nivelación por deposición sobre las irregularidades del electrodo (Figura 17b), que en caso de ser puntas con carga negativa promueven el rápido crecimiento de depósito sobre ellas. La molécula de cola crea una barrera resistente en las puntas, favoreciendo deposición de cobre alrededor de las singularidades, dando como resultado un crecimiento denso y nivelado de los cristales de cobre sobre la superficie del cátodo. ^{[9] [34]}

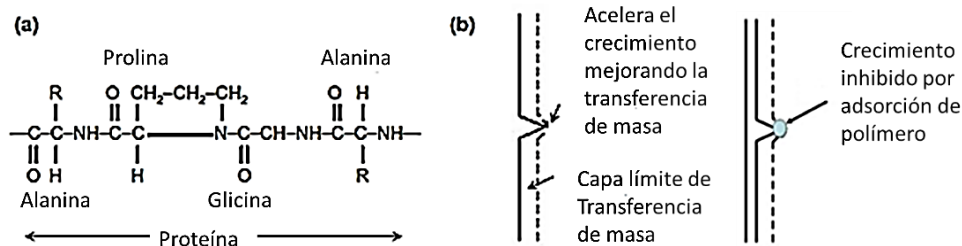


FIGURA 17: (a) ESTRUCTURA DE LA COLA ANIMAL, COMPUESTA POR UNA SERIE DE AMINOÁCIDOS FORMANDO UNA LARGA ESTRUCTURA PROTEICA, (B) MECANISMO DE ACCIÓN DE LA COLA ANIMAL. ^[34]

- Refinador de Grano

El principal agente refinador de grano es la tiourea, una pequeña molécula orgánica que reduce el crecimiento de cristales al mismo tiempo que promueve el proceso de nucleación. Actúa reduciendo el Cu^{2+} a Cu^+ formando el complejo $(\text{Cu-tiourea})^+$, el que al ser adsorbido por la superficie del electrodo aumenta su polarización, promoviendo la formación de cátodos con morfología de granos finos. ^[9]

- Abrillantadores

El brillo de superficie se produce por la reflexión óptica de luz sobre una superficie (Figura 18). Las superficies catódicas con irregularidades reflejan divergentemente los rayos de luz, mientras que las superficies lisas reflejan en la misma dirección todos los rayos.

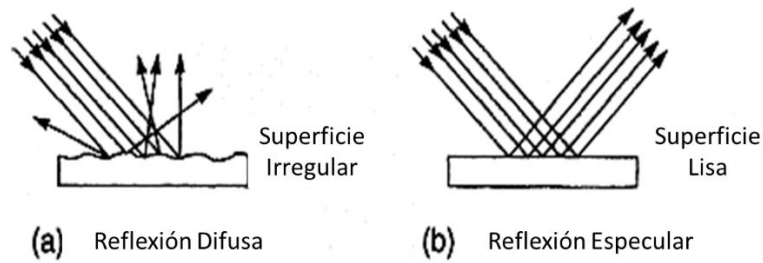


FIGURA 18: (A) REFLEXIÓN DIFUSA Y (B) REFLEXIÓN ESPECULAR. ^[22]

Para que un depósito sea brillante es necesario que este conformado por grano pequeños. Sin embargo, no es una condición suficiente, ya que se ha demostrado que el brillo del depósito depende, además, del grado en que los cristales de la superficie se encuentren orientados en el mismo plano cristalográfico. ^[35]

En la Tabla 5 se enlistan los aditivos comunes usados en electrorefinación y electroobtención.

TABLA 5: RESUMEN DE ADITIVOS COMUNES EN ELECTROREFINACIÓN Y EN ELECTROOBTENCIÓN

| Proceso | Aditivo | Efecto | Concentración / g (ton cátodo) ⁻¹ |
|--------------------------|-------------|---------------------------------------|--|
| Electrorefinación | Cola animal | Nivelador | 50 – 120 |
| | Tiourea | Refinador de grano | 30 – 150 |
| | Avitone | Refinador de grano | ~ 0,0005 |
| | Cloruro | Refinador de grano / Abrillantador | 0,02 – 0,05 |
| Electroobtención | Goma guar | Nivelador | 150 – 400 |
| | Cloruro | Refinador de grano | ~ 0,03 |
| | Cobalto | Evolución de O ₂ anódico | 0,1 – 0,2 |

2.2.4 CLASIFICACIÓN DE DEPÓSITOS METÁLICOS

Como fue mencionado en la Sección 2.2.2, el desarrollo de monocapas atómicas y su posterior coalescencia es una relación constante entre nucleación y crecimiento, dependiente de la densidad de corriente local y la presencia de inhibidores. La forma en que estas interactúen inducirá el desarrollo de diferentes microestructuras en el depósito.

El análisis de formas de grano en un depósito policristalino se realiza en base a imágenes metalográficas, que son imágenes de la estructura transversal del depósito. Fischer [36] identifica y describe cinco estructuras de crecimiento de cristales (Figura 19): ^{[22][36][37]}

- **Aislado orientado según el campo (FI):** se da en presencia de bajos sobrepotenciales (0 – 10 mV) y baja inhibición, se caracteriza por nucleaciones 1D que crecen para formar cristales individuales orientados según el campo eléctrico.

Este tipo de crecimiento se desarrolla también a altas densidades de corriente favoreciendo la formación de dendritas o polvo cristalino.

- **Estructura que reproduce la base (BR):** cristales obtenidos por nucleación 2D, generalmente a sobrepotenciales entre 10 – 100 mV, se caracteriza por replicar la estructura del sustrato (proceso conocido como epitaxis). Se distingue por el crecimiento de cristales grandes a través del espesor del depósito formando una estructura compacta. La rugosidad superficial y porosidad incrementa a medida que aumenta el tiempo de electrodeposición.
- **Texturado orientado según el campo (FT):** se desarrolla a sobrepotenciales entre 100 – 150 mV. Con el aumento del sobrepotencial se desarrollan núcleos 2D, originando una estructura compacta con granos en forma de fibras finas, que crecen paralelas a las líneas del campo eléctrico.
- **Estructura Intermedia (Z):** considerada como una estructura de transición entre BR y FT. Se desarrolla con un sobrepotencial de cristalización que permite la formación de núcleos 2D.
- **Disperso sin Orientación (UD):** nucleación 3D ocurre rápidamente a sobrepotenciales mayores a 200 mV, originando una estructura de cristales finos y desorientados, donde no es posible distinguir los cristales individuales incluso usando microscopía óptica.

Este tipo de estructura es caracterizada por el entrapamiento de otras especies presentes en el electrolito, que actúan estabilizando la microestructura del depósito. La rugosidad de los depósitos es baja.

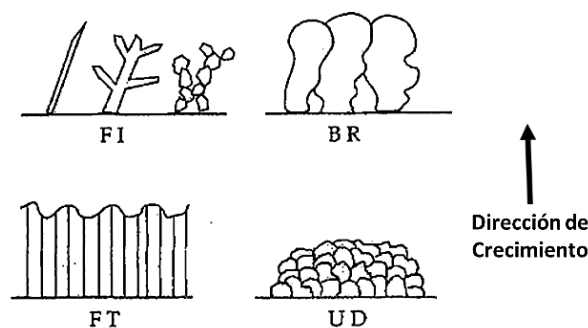


FIGURA 19: TIPOS DE ESTRUCTURAS METALOGRAFICAS ^[37]

La mayoría de los depósitos poseen una gran cantidad de pequeños cristales en la superficie en contacto con el sustrato, originados por un alto número de nucleación 3D, exceptuando si el crecimiento es epitaxial con el sustrato, donde el efecto de la superficie del sustrato desaparece entre 1 a 30 μm , a partir de donde la estructura cambia bajo la influencia de las condiciones de operación. ^[37]

2.3 DIAGRAMA DE WINAND

La morfología de depósitos cristalinos y su impacto en las propiedades físicas y químicas ha sido ampliamente estudiada por diversos autores, entre ellos Hellmuth Fischer^[36] quien propuso una clasificación empírica sobre el crecimiento cristalográfico de depósitos metálicos, el que ha servido para la unificación de diversos estudios.

El campo de la electrocristalización es estudiado por comparación con la cristalización física, donde los cristales metálicos son formados por solidificación de un líquido, sin presencia de átomos diferentes y sin transferencia de carga. En este caso el proceso de cristalización se inicia con la formación de un núcleo 2D o 3D, o por crecimiento en espiral al existir previamente alguna dislocación de tipo tornillo.^[38]

La electrocristalización se torna más compleja al involucrar procesos de transferencia de carga a un ion parcialmente hidratado en presencia de altos campos eléctricos en la interfase electrodo – solución y la presencia de moléculas o iones adsorbidos en la superficie del electrodo.^[38]

En ambos casos se busca una correlación entre la forma cristalina de los depósitos y algún parámetro medible. Para el caso de la cristalización física el parámetro utilizado es la saturación, mientras que para la electrocristalización sería el sobrepotencial de cristalización. Sin embargo, es un parámetro imposible de medir y se obtiene por sustracción de términos al sobrepotencial total (ecuación 29). Además, un análisis detallado sugiere que otros sobrepotenciales también deben ser considerados, como el sobrepotencial de transferencia de carga, difusión e incluso el de reacción, pues afectan la distribución de la densidad de corriente y la concentración de *ad átomos* en la superficie catódica.^{[18] [38]}

René Winand [38] logra demostrar que la relación (i/i_L) es un parámetro característico de la transferencia de masa hacia el electrodo y de la transferencia de carga, mediante las siguientes relaciones para el sobrepotencial de difusión (η_d) y de transferencia de carga (η_t):

$$30) \quad \eta_d = \frac{RT}{zF} \ln \left(1 - \frac{i}{i_L} \right)$$

$$31) \quad \eta_t = \frac{RT}{nF} \left(\frac{i}{i_L} \right) \quad \text{para bajos sobrepotenciales}$$

$$32) \quad \eta_t = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \ln \left(\frac{i_0}{i} \right) \quad \text{para altos sobrepotenciales}$$

con z el número de electrones involucrados en la reducción catódica, n es la carga de la especie j que será reducida electroquímicamente en el cátodo y α el coeficiente de transferencia de carga.

De modo más complejo es posible demostrar que los sobrepotenciales de reacción (η_r) y cristalización (η_{cr}) también pueden ser descritos como funciones de (i/i_L) .

De acuerdo con esto, cualquier punto en un diagrama que contenga a (i/i_L) y la intensidad de inhibición como coordenadas, permitirá obtener los valores para todos los sobrepotenciales del sistema conociendo la hidrodinámica del electrolito.

Sobre esta base Winand [18 -38] sugiere utilizar dos parámetros: las razones $i/C_{Me^{z+}}$ o (i/i_L) y la intensidad de inhibición, considerada como la concentración de una especie diferente al ion del metal a depositar en la superficie del electrodo, la doble capa o en la capa de difusión, como una forma de predecir la estructura cristalina que se originará en un determinado proceso electroquímico conociendo sus condiciones de operación.

La relación entre ambos parámetros se establece en un diagrama matricial conocido como Diagrama de Winand (Figura 20), donde se rescata la clasificación de Fischer (Sección 2.2.4) para el crecimiento de cristales. Esta relación se categoriza según la densidad de corriente y grado de inhibición bajo el cual fueron obtenidas. ^{[14][36]}

En él se incluye la idea de que al incrementar la razón (i/i_L) y/o el grado de inhibición resulta en un aumento en la tasa de nucleación 3D y con ello una disminución en el tamaño de grano del depósito, hecho que había sido previamente demostrado empíricamente tanto para cristalización física como para electrocristalización. Asimismo, muestra la importancia del desarrollo de núcleos 2D en el crecimiento del cristal. ^[38]

La Figura 20 muestra este esquema, donde se representa la transición de morfología de BR a la morfología FT mediante la competencia entre crecimiento lateral (formado por el agrupamiento de capas monoatómicas iniciales) y vertical (nucleación 2D). En caso de predominio de crecimiento horizontal se obtiene una morfología BR, mientras que, si predomina el crecimiento perpendicular al sustrato, la morfología será columnar, es decir FT.

La transición de morfología FT a morfología UD se produce por un aumento en la nucleación 3D, ya sea por un incremento en la corriente o la intensidad de inhibición.

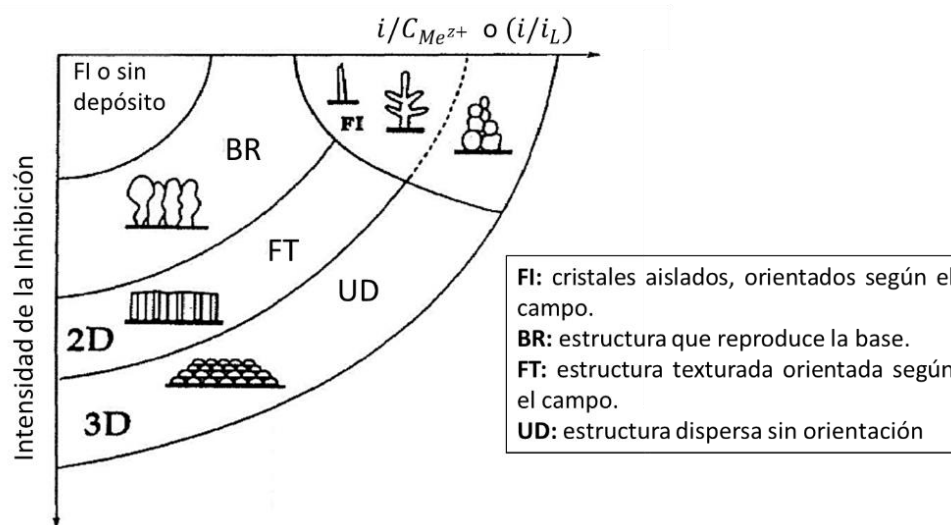


FIGURA 20: DIAGRAMA DE WINAND PARA LAS DIFERENTES ESTRUCTURAS DE CRECIMIENTO DE CRISTALES POLICRISTALINOS ^[18]

2.4 EFECTO DE INHIBIDORES

El diagrama de Winand (Figura 20) es una herramienta que permite predecir la estructura cristalina que desarrollará un depósito obtenido bajo una determinada densidad de corriente e intensidad de inhibición.

Como fue señalado en la Sección 2.2.3.3, industrialmente las plantas adicionan aditivos a sus procesos permitiéndoles operar a densidades de corrientes más elevadas conservando la calidad superficial de los depósitos. Estos aditivos actúan como inhibidores, ya sea, refinando el tamaño de granos, nivelando o abrigantando depósitos, al emplear la razón correcta entre cantidad de inhibidor y densidad de corriente como es propuesto en el Diagrama de Winand.

La inhibición se define como la disminución de la tasa de reacción electroquímica causada por uno o más de los componentes del electrolito presentes en o cerca de la interfaz del electrodo, causando la disminución en la velocidad de uno o más de los pasos de la reacción.

Los inhibidores son diferentes clases de sustancias cuyo comportamiento y eficiencia, en un determinado proceso electroquímico, están dadas no solo por su estructura química, si no que deben ser considerados aspectos como el momento dipolar, su estructura electrónica y sus propiedades tensoactivas. El momento dipolar de la molécula de inhibidor determina su capacidad para interactuar con el campo eléctrico en la interfase del electrodo. El efecto de la estructura electrónica de la molécula se refiere a las interacciones que tendrán los pares de electrones libres de la molécula de inhibidor con las especies adsorbidas en la doble capa de Helmholtz. Mientras que las propiedades tensoactivas influyen en como el inhibidor se relaciona con las moléculas de agua adsorbidas en la doble capa, por ejemplo, un inhibidor que presente un grupo hidrofílico (como NH_2 , NH , COOH^- , CN^- , S^{2-} y OH^-) interactúa con las moléculas de agua en la capa de Helmholtz bloqueando la superficie activa del electrodo. ^[35]

Casi todos los componentes del electrolito (iones, solvente, impurezas, agentes aditivos, etc) pueden influenciar el mecanismo de electrodeposición e incluso las propiedades del depósito. En este escenario, los componentes del electrolito pueden actuar directamente como inhibidores o contribuir indirectamente a la inhibición.

Es posible distinguir dos modos de inhibición: *inhibición de interfase e inhibición de capa de electrolito*, siendo la primera la que más contribuye a la inhibición. ^[39]

La *inhibición de interfase* es causada por la presencia de especies en la región entre el electrodo y el electrolito, disminuyendo la tasa de ocurrencia de procesos físicos o electroquímicos que tienen lugar allí (doble capa de Helmholtz). La mayoría de los inhibidores de interfase son sustancias orgánicas.

Las especies presentes actúan cubriendo la capa de Helmholtz pudiendo adoptar tres estados: cubrimiento de desactivación, estrechamiento y reacción. ^[39]

A pequeños grados de cubrimiento se presenta la cobertura por desactivación, donde las partículas de inhibidor bloquean la mayoría de los sitios activos, como escalones, por lo que los iones del metal incorporados a la red cristalina deben hacerlo por difusión superficial de *ad átomos* hacia sitios disponibles. Junto con esto se produce un incremento del sobrepotencial de transferencia de carga y cristalización. Este tipo de inhibición es característica de agentes aditivos que actúan como niveladores y abrigantadores. ^[40]

La cobertura de estrechamiento se produce para altos grados de cubrimiento de la interfaz por el inhibidor, llegando incluso a saturarla. Este proceso involucra un aumento significativo del sobrepotencial de transferencia de carga y cristalización, los que, dependiendo del grado de cubrimiento de la interfase, podrían alcanzar incluso el sobrepotencial necesario para que exista nucleación 3D. Los nuevos núcleos actúan como nuevos sitios de crecimiento permitiendo la incorporación de más *ad átomos* a la red cristalina. Los inhibidores utilizados como refinadores de grano pueden actuar mediante el mecanismo de estrechamiento o por desactivación.^[40]

En cuanto al tercer tipo, cobertura de reacción, el inhibidor puede reaccionar electroquímicamente bajo el potencial de deposición del metal, compitiendo con la reacción principal y disminuyendo la eficiencia de corriente, o químicamente, formando complejos con el ion metálico.

Los *inhibidores de capa de electrolito* interfieren en los procesos físicos y químicos que tienen lugar en la capa de electrolito adherida a la interfase, principalmente la zona de difusión de la doble capa.

También, en el caso de electrodeposición de metales sólidos, la inhibición puede ser subdividida en electroquímica y morfológica.^[39]

El efecto de la inhibición de interfase en las etapas de cristalización es mayor a nivel morfológico que a nivel electroquímico. Esto hace referencia a que cambios morfológicos, como cambios en la orientación, tamaño y estructura de los cristales, son observados incluso a concentraciones muy bajas de inhibidor (10^{-9} mol l⁻¹). Mientras que, los cambios electroquímicos, como variaciones en el potencial o curvas de corriente en el tiempo, se manifiestan a partir de concentraciones de 10^{-6} mol l⁻¹ de inhibidor. Por lo que trazas de impurezas en el electrolito pueden tener grandes efectos morfológicos.^{[39][40]}

2.4.1 FENOMENOLOGÍA DE ACCIÓN DE INHIBIDORES

La fenomenología de acción de los aditivos o inhibidores se puede describir a través de tres procesos que se describen a continuación.

2.4.1.1 ADSORCIÓN

Los aditivos son adsorbidos en la superficie del cátodo afectando la nucleación y el crecimiento de cristales. Hay dos tipos básicos de adsorción: quimisorción y fisorción. En la adsorción química el sustrato y el adsorbato comparten electrones, generalmente por enlaces covalentes, mientras que en la adsorción física son fuerzas de atracción del tipo electrostáticas o de Van der Waals.

Los aditivos adsorbidos afectan la cinética de electrodeposición y el mecanismo de crecimiento, cambiando la concentración de sitios de crecimiento^[41], la concentración de *ad átomos* en la superficie y el coeficiente de difusión *D*, trayendo como consecuencia una disminución en la difusión lateral de *ad átomos* y el aumento en la frecuencia de nucleación 2D, dada la alta concentración de *ad átomos* en la superficie del cátodo durante el estado estacionario.^[22]

Industrialmente la morfología de los depósitos es controlada añadiendo principalmente aditivos orgánicos. La Figura 21 esquematiza los resultados que obtuvieron Free M. *et al.* [28] en una serie de experimentos utilizando gelatina como aditivo. Estos autores observaron que la molécula de aditivo era preferentemente adsorbida en la superficie del sustrato, pero dado su gran tamaño difunde poco hacia el poro no bloqueando el sitio activo. Esto trae como consecuencia una deposición preferente del metal dentro del poro, obteniéndose luego de un tiempo un depósito libre de irregularidades.

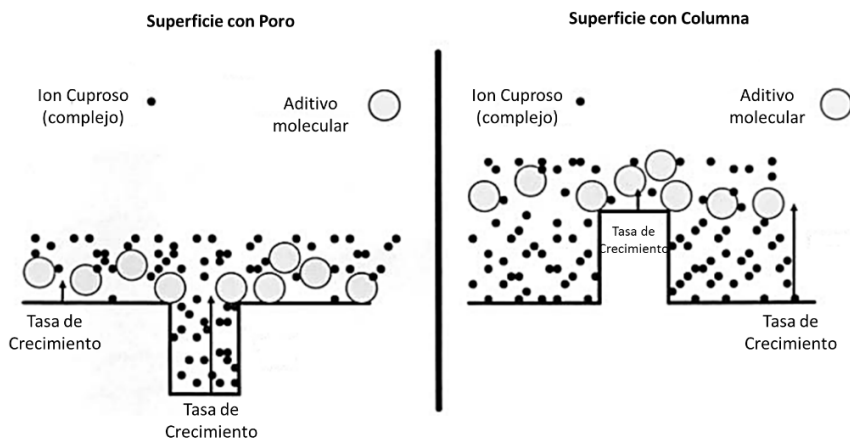


FIGURA 21: ESQUEMA REPRESENTATIVO DEL EFECTO DE MOLÉCULAS ADITIVAS SOBRE UN SUSTRATO CON MICRO FALLAS. EL DIAGRAMA DE LA IZQUIERDA REPRESENTA EN CASO DONDE EL SUSTRATO POSEE UN PORO EN SU SUPERFICIE Y EL DE LA DERECHA UNA COLUMNA. [28]

Por otro lado, en el caso de presentarse columnas en el sustrato, el aditivo tiende a depositarse primero sobre la columna, bloqueando el sitio activo y permitiendo así una mayor deposición del metal alrededor de la columna. Este fenómeno es consecuente con el uso de gelatina como nivelador de depósitos, expuesto anteriormente en la Sección 2.2.3.3.

Cabe destacar que la acción de aditivos no solo afecta las etapas tempranas de crecimiento, sino que también tiene un efecto permanente sobre el desarrollo de los cristales.

Según Fischer [42], los aditivos de interfase influyen en los procesos elementales de electrocristalización bloqueando sitios de crecimiento (como escalones). Los cambios morfológicos causados por inhibición de interfase se evalúan indirectamente, ya sea por los cambios de: potenciales involucrados o de procesos elementales, como nucleación y crecimiento de pasos, producidos por cambios en la relación η_{cr}/i en cualquier lugar de la interfaz ya sea directamente en un sitio de crecimiento o indirectamente afectando la difusión superficial.

Al operar a sobrepotenciales mayores al de nucleación, el desarrollo de una monocapa atómica será mediante la formación de núcleos. Junto a esto, la presencia de especies inhibitoras en el electrolito bloqueará rápidamente los puntos de dislocaciones presentes en el sustrato.

2.4.1.2 CRECIMIENTO EN VERTICAL Y LATERAL

El mecanismo de acción de aditivos es representado en la Figura 22 que muestra la sección transversal de un metal depositado sobre un sustrato.

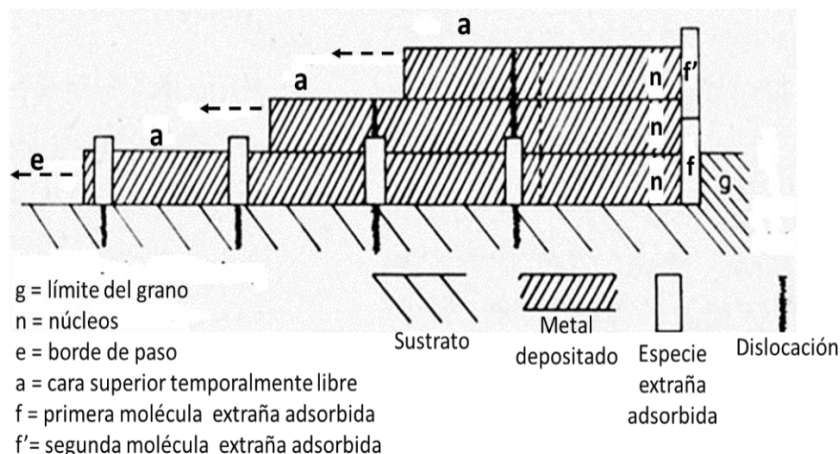


FIGURA 22: NUCLEACIÓN Y CRECIMIENTO DE CAPAS ATÓMICAS SOBRE UN SUSTRATO CON DISLOCACIONES Y PARTÍCULAS ADSORBIDAS. ^[36]

En la imagen *g* indica el límite de un grano o subgrano⁷ que presenta una fuerte perturbación. Consecuentemente una molécula de impureza *f* será adsorbida entre *g* y la superficie del sustrato.

Como se mencionó previamente a un sobrepotencial elevado se generan núcleos 2D. En este caso el núcleo *n* se formará entre el sustrato y la partícula *f*, que podría tener una altura incluso mayor a la del núcleo. El núcleo formado crecerá en una capa monoatómica sobre el sustrato. Al mismo tiempo, la capa de crecimiento se encontrará continuamente con moléculas de impureza adsorbidas inicialmente sobre las dislocaciones del sustrato, las que difícilmente podrán desorberse de la superficie dado que la densidad de corriente en el borde del paso *e*, sitio donde se produce la incorporación de iones metálicos, es muy alta, haciendo que el crecimiento del paso sea muy rápido. Sin embargo, la capa atómica no puede cubrir completamente las moléculas adsorbidas. ^[36]

La rápida nucleación depende de dos condiciones: primero, cada núcleo estará en contacto con una partícula de impureza adsorbida, y segundo, antes del inicio de cada paso el sobrepotencial debe alcanzar el valor de nucleación, el que bajo estas condiciones aumenta debido a la adsorción de impurezas.

Por un lado, la primera condición hace referencia a que el segundo núcleo *n* se formará en el borde limitado por la cara superior del primer núcleo y por el borde libre de la molécula de impureza *f* que se eleva por encima del núcleo, elevando ahora el segundo núcleo por encima de la molécula *f*.

Este hecho induce la adsorción de una nueva impureza *f'* que a su vez facilita la formación de un tercer núcleo. De este modo, mediante la adsorción continua de inhibidores se desarrollarán los núcleos sucesivos. ^[36]

Por otro lado, la segunda condición implica que en el estado inicial de nucleación, durante la formación de la primera monocapa atómica, la densidad de corriente es próxima a la densidad de corriente límite. En este escenario, el segundo núcleo se formará rápidamente y, la segunda

⁷ Subgrano: porción de un cristal o grano metálico con orientación diferente a la principal.

capa atómica se desplazará sobre la primera. Dado que las regiones de borde ahora se duplican, la densidad de corriente de borde debe ser reducida a la mitad. Sin embargo, esta corriente es aun elevada, por lo que permite la formación adicional de bordes de monocapas que se desarrollan una sobre otra. En otras palabras, la suma de las densidades de corrientes en las regiones de borde permanecerá aproximadamente constante a la densidad de corriente límite.

Durante la formación adicional de capas atómicas, la densidad de corriente en los bordes de paso debe caer continuamente a valores inferiores a la densidad de corriente limitante. Sin embargo, el sobrepotencial de difusión prevalente debe permanecer más alto que el sobrepotencial de nucleación. Así, todavía muchos núcleos deben formar uno tras otro.

Al alcanzar el valor máximo correspondiente del sobrepotencial de difusión, la frecuencia de nucleación debe disminuir gradualmente. En consecuencia, las capas atómicas se formarán con menos frecuencia.^[36]

Para describir el efecto de bloqueo provocado por el inhibidor se define el coeficiente de inhibición (Θ), que representa el grado de cobertura de la superficie catódica con moléculas de inhibidor.^[39]

Entonces, cuando el grado de cobertura es pequeño, los centros bloqueados están relativamente separados, suficientemente como para que exista deposición de *ad átomos* entre ellos. Mientras que si la distancia entre sitios bloqueados es pequeña (incrementándose Θ), incluso menor a la longitud del radio crítico de crecimiento de núcleos 2D (para una determinada densidad de corriente), los *ad átomos* no logran entrar en la fila de átomos que se extiende entre los dos sitios bloqueados.^[39]

Considerando la Figura 22, las moléculas adsorbidas serán incorporadas al depósito producto del continuo crecimiento de micropasos sobre ellas. Dado que el crecimiento de la segunda capa solo será entorpecido parcialmente por la molécula de inhibidor, esta tendrá una velocidad de crecimiento mayor a la primera capa, así mismo, la tercera y cuarta al no tener interacción con el inhibidor avanzarán incluso más rápido que las precedentes. Finalmente, las capas se unirán en un macropaso M como muestra la Figura 23.

Para sobrepotenciales elevados la adsorción de impurezas es tiempo-dependiente, esto es que la tasa de adsorción entre dos pasos consecutivos no es uniforme, lo que permite el desarrollo de pasos sucesivos libres de impurezas. Y que estas vuelvan a adsorberse en algún paso posterior.^[43]

Entonces, la siguiente adsorción de impurezas se dará sobre las dislocaciones remanentes sobre las caras ahora más antiguas a_1 y a_2 . Seguidamente se depositarán en la cara lateral del macropaso e_m , y finalmente en el borde de las capas atómicas e_1 y e_2 (Figura 23).^[36]

Todos estos adsorbatos situados en diferentes posiciones darán como resultado el mismo efecto: la mayor parte de la corriente se dirigirá ahora a los bordes descubiertos de las capas más jóvenes para que éstas puedan superar también a las antiguas. De este modo, todas las capas se agruparán en la capa de crecimiento, obteniéndose finalmente su espesor definitivo, cuando la nucleación ha cesado.

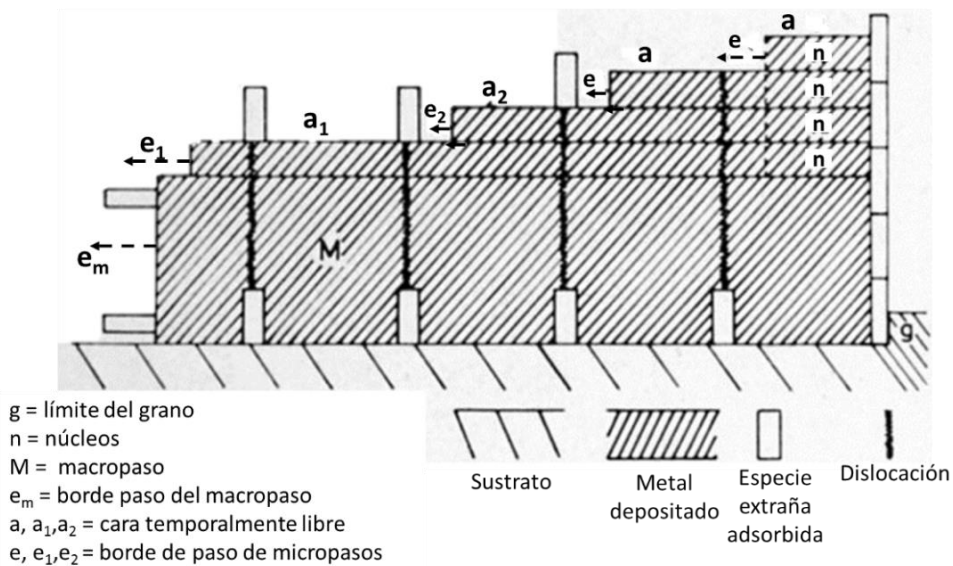


FIGURA 23: NUCLEACIÓN, CRECIMIENTO Y AGRUPAMIENTO DE CAPAS ATÓMICAS FORMANDO UN MACROPASO. [36]

Paralelamente el crecimiento lateral de los pasos dependerá de los pasos de crecimiento de cristales vecinos que pueden tener orientaciones y tasas de crecimiento diferentes.

Los granos de baja energía superficial crecen más rápido que los granos de alta energía. Este crecimiento rápido de granos de baja energía a expensas de granos de alta energía da como resultado un aumento en el tamaño medio de grano con mayor espesor de depósito y transición desde un tamaño de grano fino cerca del sustrato hasta un tamaño de grano grueso (Figura 24). [23]

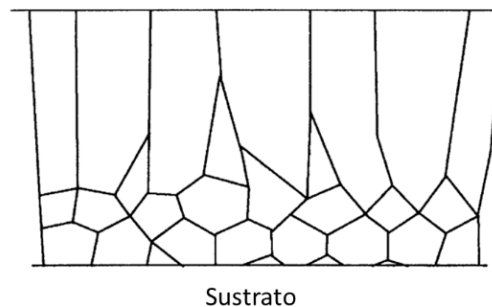


FIGURA 24: ESQUEMA DE SECCIÓN TRANSVERSAL DE UN DEPÓSITO COLUMNAR. [23]

Por otro lado, cuando las capas de crecimiento de granos vecinos tienen una pequeña cobertura de sustancias extrañas en su cara lateral, pueden entonces fusionarse completamente sin dejar ranuras incorporando los adsorbidos. Mediante este proceso de fusión, surgen columnas de cristal bien desarrolladas. [36]

2.4.1.3 FORMAS DE COALESCENCIA DE CAPAS

Las formas, dimensiones y orientaciones que adquieran los arreglos de macropasos dependerán de la composición del electrolito y sustrato y del sobrepotencial.

Como se mencionó en el punto anterior el crecimiento lateral de un paso se detiene cuando interactúa con un paso vecino. En el caso de que la cobertura lateral del paso tenga baja inhibición ambos pasos podrán fusionarse incorporando en el depósito las sustancias inhibidoras.

En el caso de que la cara lateral del macropaso esté densamente cubierta con inhibidores los macropasos se fusionarán débilmente o no lo harán, y crecerán en altura independientes uno de otro, según el mecanismo de crecimiento descrito en la Figura 23.

Retomando la clasificación morfológica de Fischer, el primer escenario consta de un crecimiento tipo BR, los que pueden continuar con la estructura del sustrato (sus granos cristalinos y orientación). La Figura 25 muestra la sección transversal de un electrodepósito de cobre desde una solución de CuSO_4 que desarrolló una estructura tipo BR. En la imagen se aprecian los cristales, originados a partir de macropasos, apilados uno sobre otro. Considerando el ancho de los cristales es probable que haya existido fusión de pasos laterales más estrechos.^[36]

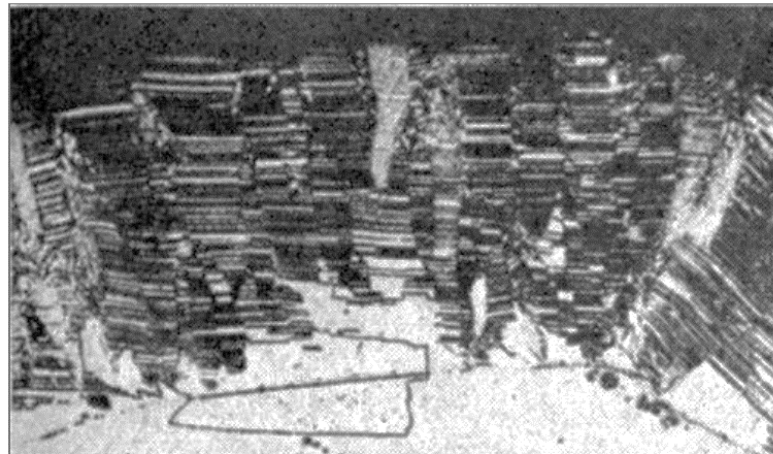


FIGURA 25: SECCIÓN TRANSVERSAL DE CRECIMIENTO TIPO BR. DEPÓSITO DE COBRE DESDE UNA SOLUCIÓN SULFURADA.^[36]

Por otro lado, altas coberturas de inhibidores de interfaz conducen a depósitos FT. Dada la alta inhibición la opción de fusión de pasos laterales es escasa, razón por la que este tipo de depósito desarrolla numerosas fibras de cristal que crecen perpendicular al sustrato, es decir, paralela a las líneas de campo eléctrico (Figura 26). El modo y el grado de textura pueden ser modificadas por la sobresaturación y la inhibición de la interfaz. El crecimiento característico es por macropasos núcleo dependientes apilados entre sí. La zona dependiente del sustrato es en el tipo FT mucho más delgada que la de los de tipo BR.



FIGURA 26: SECCIÓN TRANSVERSAL DE CRECIMIENTO TIPO FT. DEPÓSITO DE COBRE DESDE UNA SOLUCIÓN SULFURADA UTILIZANDO β -NAFTOQUINOLINA COMO ADITIVO. [36]

El tipo de crecimiento con una concentración de inhibidor más alta, que todavía permite un crecimiento de electrodepositos compactos, es la dispersión no orientada Tipo UD, originada por nucleación 3D. El depósito es de grano extremadamente fino [diámetro del grano de aproximadamente 1000 a 500 Å], los que se rodean de inhibidores de interfaz. Esta incorporación representa una matriz inflexible y efectúa una buena coherencia dentro del depósito.

En la Figura 27 se muestran los diferentes tipos de crecimiento cristalinos expuestos como diagrama de Winand, variando según la densidad de corriente y la intensidad de inhibición.

| | | J / C_{MeZ+} | | | | | |
|--------------------------|----------|--|-------------|----------------|--|--|---|
| | | Muy baja | Baja | Media | Alta | Muy alta | |
| Intensidad de Inhibición | Muy baja | Sin depósito FI, dislocación de tornillos Sin nucleación | BR | N.C.2 | FI dendritas | FI polvo | |
| | Baja | BR N.C.2 | BR | N.C.2 | FI | FI polvo o UD si hay mala cristalización N.C.3 | Evolución de Hidrogeno o descarga de otros iones |
| | Media | BR | BR | Z o FT | FT | UD | |
| | Alta | Z | FT N.C.3 | FT N.C.3 | UD | UD En Polvo | |
| | Muy alta | FT | UD | UD En Polvo | Evolución de Hidrogeno o descarga de otros iones | | |

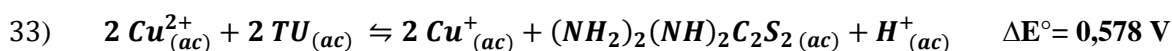
FIGURA 27: DIFERENTES TIPO DE MICROESTRUCTURAS EN DIAGRAMA DE WINAND. [14]

2.5 USO DE ADITIVOS EN ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

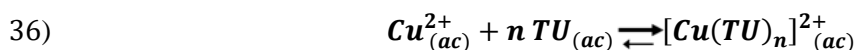
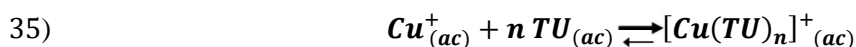
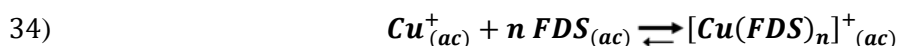
El efecto de un aditivo en electroquímica se determina mediante la velocidad de reacción (densidad de corriente) o el potencial de celda. Si la velocidad de reacción aumenta para un potencial dado, se dice que la reacción está despolarizada. En cambio, si la velocidad de reacción disminuye se dice que la reacción está polarizada.

La acción de diferentes aditivos sobre la electrodeposición de cobre ha sido ampliamente estudiada [14, 26, 29]. La mayor parte de los aditivos utilizados son orgánicos como tiourea, cola animal, gelatina y en menor medida algunas sustancias inorgánicas como cobalto y cloro.

Jin *et al.* [44] y Mubarok *et al.* [45] estudiaron los resultados de la adición de tiourea en depósitos de cobre desde soluciones sulfuradas. El efecto se produce por la oxidación de la molécula tiourea (TU) por el ion cúprico contenida en el electrolito formando disulfuro de formamidina (FDS), según la reacción 33:



El FDS junto con la tiourea disuelta forman complejos con iones cuprosos y cúpricos, de acuerdo con las siguientes reacciones con predominio la reacción hacia la derecha:



Los complejos formados pueden ser reducidos en el cátodo a cobre metálico, según las siguientes relaciones:



A bajos sobrepotenciales la reacción 37 procede más fácilmente que las reacciones 38 y 39, indicando que a bajas concentraciones de tiourea (bajo 5 mg l⁻¹) y bajas corrientes (alrededor de 300 A m⁻²) predominará ampliamente el ion [Cu(FDS)]⁺ sobre los otros dos complejos ([Cu(TU)]²⁺ y [Cu(TU)]⁺), debido a la mayor facilidad del cobre de formar este complejo en comparación a los otros. Bajo estas condiciones se observa un efecto despolarizante. Mientras que a mayores concentraciones y densidades de corrientes se produce un efecto polarizante. [44][46]

Otro aditivo ampliamente utilizado en electrorefinación es la cola, la que ha demostrado un efecto polarizante incluso a altas densidades de corriente (900 A m^{-2}), efecto que se ve potenciado con el aumento en las concentraciones desde 2 a 8 mg l^{-1} .^[45]

Finalmente, el efecto combinado de cola y tiourea potencia la acción polarizante de la cola, tornando el proceso de nucleación más difícil y el crecimiento de núcleos ya formados se ve favorecido.

Estudios metalográficos de depósitos de cobre en electrolitos sulfurados, formados a 350 A m^{-2} y $65 \text{ }^\circ\text{C}$, mostraron que para relaciones de 80/60 - 100/60 gramos por tonelada de cobre producida (g t^{-1}) de cola/tiourea una estructura de columnas grandes fue dominante, originando al mismo tiempo depósitos rugosos (Figura 28 c, d). Mientras que depósitos de grano fino tipo FT se obtuvieron en relaciones bajas de cola/tiourea 30/60 – 53/55 g t^{-1} (Figura 28 a, b).^[45]

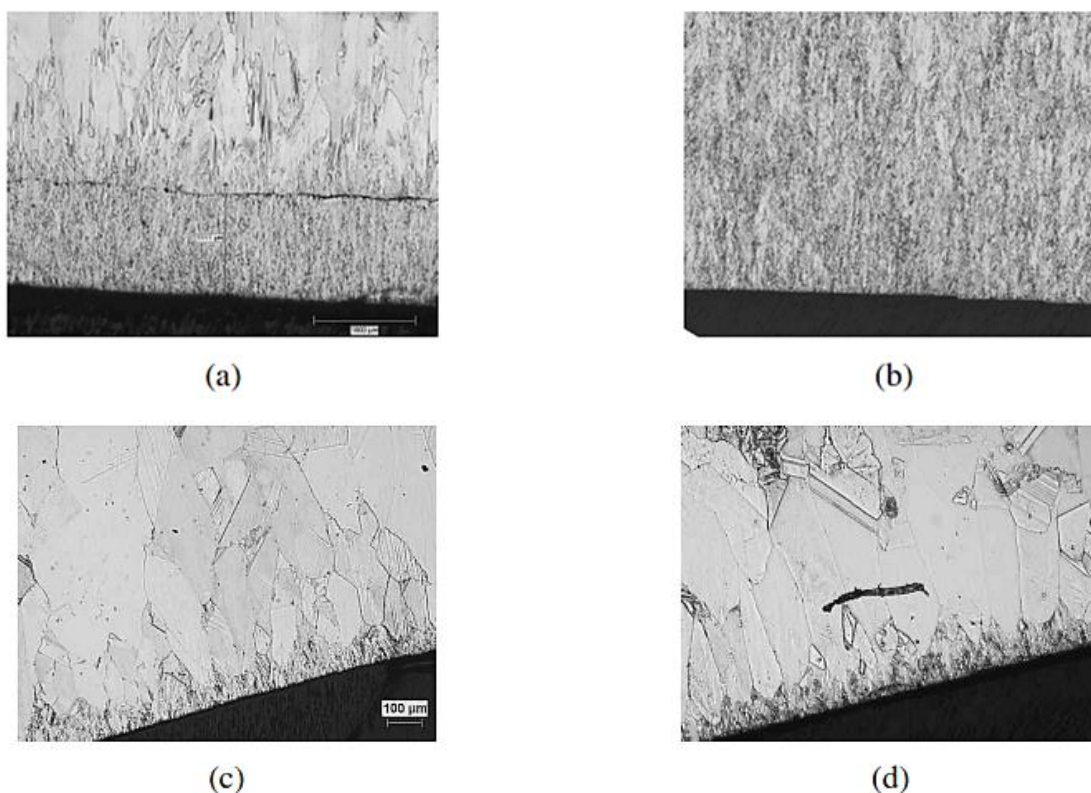


FIGURA 28: MICROESTRUCTURA DE DEPÓSITOS DE COBRE OBTENIDOS BAJO VARIAS RELACIONES DE COLA/TIOUREA ($\text{g t}_{\text{Cu}}^{-1}$): (a) 30/60, (b) 53/55, (c) 80/60 Y (d) 100/600. [50X]^[45]

Otro agente aditivo común es el ion cloruro (Cl^-), el que junto con gelatina es utilizado como agente nivelador y con tiourea como agente refinador de grano. Veilleux *et al.* [47], estudiaron depósitos de cobre en electrolitos que contenían $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cl}^-$ y diferentes concentraciones de tiourea, demostrando un fuerte efecto depolarizante con el aumento en la concentración de tiourea (una diferencia de 25 mV vs EHE al aumentar de 20 a 60 g t^{-1}).

Los respectivos estudios metalográficos (Figura 29 y Figura 30) mostraron para todos los casos un desarrollo de granos finos al inicio del depósito. Además, para todas las concentraciones de tiourea estudiadas (0, 20, 40, 60 y 150 g t^{-1}) la microestructura desarrollada fue tipo BR, donde

las columnas aumentaron su espesor y rugosidad superficial hasta la concentración de 60 g t⁻¹ de tiourea (Figura 30 a), para luego tener un efecto refinador y nivelador al alcanzar una concentración de 150 g t⁻¹ de tiourea (Figura 30 b).^[47]



FIGURA 29: MICROGRAFÍA ÓPTICA DE CÁTODO DE COBRE OBTENIDO A 300 A m⁻² EN UN ELECTROLITO DE 40 mg l⁻¹ DE Cl⁻.^[47]

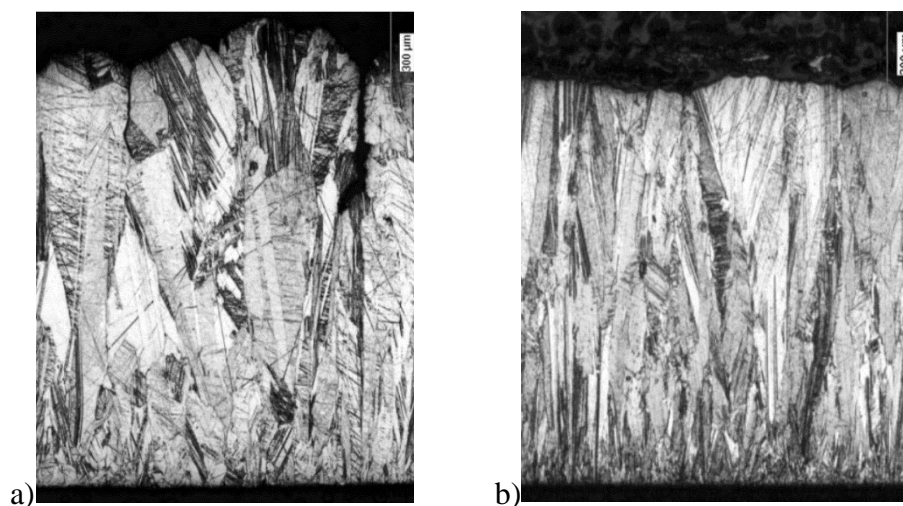


FIGURA 30: MICROGRAFÍA ÓPTICA DE CÁTODO DE COBRE OBTENIDO A 300 A m⁻² EN UN ELECTROLITO DE 40 mg l⁻¹ DE Cl⁻ ADICIONADO: a) 60 y b) 150 mg t⁻¹ DE TIOUREA.^[47]

Estudios posteriores de Veilleux *et al.* [48], en depósitos de cobre en electrolitos que contenían 40 g l⁻¹ de Cl⁻ y diferentes concentraciones de gelatina, mostraron el fuerte efecto polarizante con el incremento de la concentración de gelatina. Sin embargo, dicho efecto no era sostenible en el tiempo dada la descomposición de la molécula. La gelatina junto con el ion cloruro proporcionaron al depósito una superficie suave y brillante, donde la concentración de 50 g t⁻¹ de gelatina mostró los mejores resultados. La Figura 31 a y b muestra la morfología de los depósitos de cobre desarrollados con 40 g l⁻¹ de Cl⁻ y 50 y 300 g t⁻¹ de gelatina. Para el caso de 50 g t⁻¹ la estructura es de tipo Z, mientras al incrementar la concentración a 300 g t⁻¹ una estructura tipo BR es dominante.

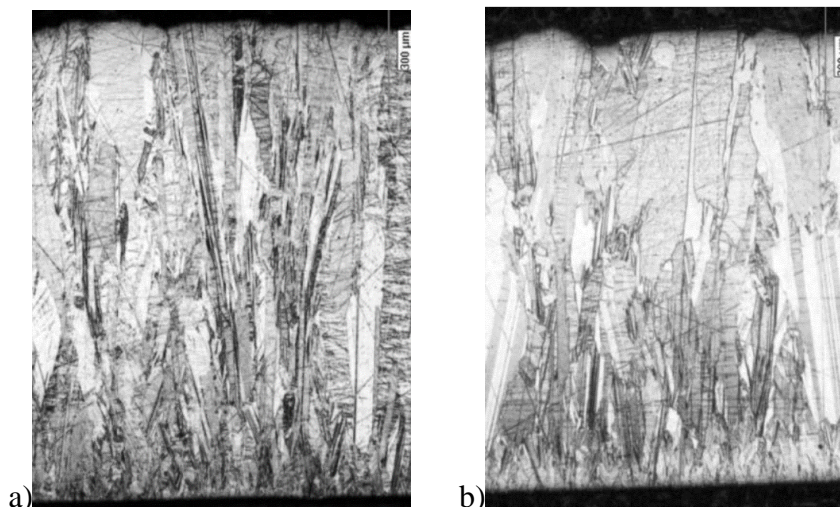


FIGURA 31: MICROGRAFÍA ÓPTICA DE CÁTODO DE COBRE OBTENIDO A 300 A m^{-2} EN UN ELECTROLITO DE 40 mg L^{-1} DE Cl^- ADICIONADO: a) 50 y b) 300 g t^{-1} DE GELATINA.^[48]

Un importante efecto potenciador se presenta al estar presentes varios aditivos en el electrolito. La Figura 32 muestra la microestructura de un depósito de cobre desarrollado con la adición de ion cloruro, tiourea y gelatina. Observándose una mayor refinación de granos, respecto a los aditivos por separado, y desarrollando una estructura tipo UD, formando un depósito denso y coherente.

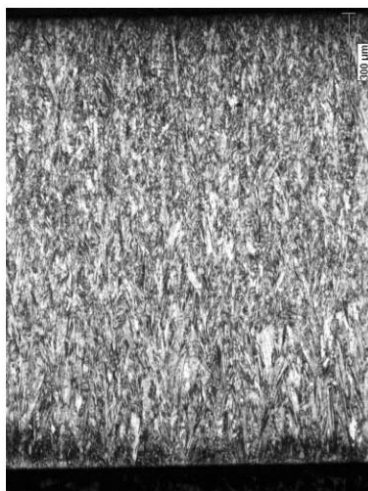


FIGURA 32: MICROGRAFÍA ÓPTICA DE CÁTODO DE COBRE OBTENIDO A 300 A m^{-2} EN UN ELECTROLITO DE 40 mg l^{-1} DE Cl^- , 100 g t^{-1} DE GELATINA y 20 mg t^{-1} DE TIOUREA.^[47]

En general, industrialmente existe la tendencia a utilizar varios aditivos simultáneamente dado que al actuar en conjunto tienden a anular los efectos negativos de cada uno por separado.^{[47][48][49]}

Finalmente, estudios realizados por Vargas et al. [50] dan cuenta de que el hierro (ya sea como Fe^{2+} o Fe^{3+}) tiene efecto sobre la estructura cristalina de electrodepositos de cobre. Estos autores observaron que concentraciones de 5 g l^{-1} de Fe^{3+} o mezclas de $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ son capaces de modificar la estructura BR de depósitos de cobre desde soluciones libres de impurezas a una de tipo FT. Por su parte, una concentración de 3 g l^{-1} de Fe^{2+} origina depósitos tipo UD.

Durante el presente trabajo se realizó un estudio sobre el carácter inhibitor del ion Fe^{2+} en la electrodeposición de cobre desde soluciones de electroobtención (40 g l^{-1} de cobre y 180 g l^{-1} de H_2SO_4) y se analizó como la variación de la densidad de corriente (desde 200 hasta 400 A m^{-2}) afecta la microestructura de los depósitos de cobre obtenidos. Permite desarrollar un diagrama de Winand que proporcione un mejor entendimiento sobre la inhibición y el crecimiento morfológico en depósitos de cobre bajo condiciones específicas de temperatura ($55 \text{ }^\circ\text{C}$) y concentración de inhibidor ($1, 3$ y 5 g l^{-1} de Fe^{2+}).

2.6 OBJETIVOS

2.6.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de este trabajo de memoria fue estudiar el efecto de diferentes concentraciones de ion ferroso ($1, 3$ y 5 g l^{-1}) y densidades de corriente ($200, 300$ y 400 A m^{-2}) en la estructura cristalina de depósitos de cobre obtenidos por electrodeposición sobre electrodos de acero inoxidable desde soluciones de electroobtención (180 g l^{-1} de H_2SO_4 y 40 g l^{-1} de Cu^{2+} a 55°C).

2.6.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

De acuerdo con el objetivo general, los objetivos específicos de este trabajo de memoria fueron:

- Construir un sistema experimental para realizar las mediciones, compuesto de: (i) un cátodo de acero inoxidable, (ii) un ánodo de cobre, (iii) un electrolito de 180 g l^{-1} de H_2SO_4 , 40 g l^{-1} de Cu^{2+} y $1, 3$ o 5 g l^{-1} de Fe^{2+} , (iv) contenidos en una celda de $1,4$ litros y (v) un baño calefactor que mantiene una temperatura constante de $55 \text{ }^\circ\text{C}$.
- Caracterizar la microestructura de los depósitos de cobre obtenidos mediante metalografía.
- Construir un Diagrama de Winand asociado al proceso de electrodeposición de cobre estudiado en función de la concentración de ion ferroso en solución y la densidad de corriente aplicada.

3. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

3.1 MONTAJE EXPERIMENTAL

Los experimentos se efectuaron en una celda de acrílico con capacidad de 1,4 litros, sumergida en un baño calefactor que mantuvo la temperatura de operación constante de 55 °C. El electrolito se mantuvo permanentemente agitado, a poca velocidad, con la ayuda de un agitador magnético, ubicado en un extremo de la celda, a modo de no interferir con la hidrodinámica de la solución cercana a los electrodos. La Figura 33 representa el montaje experimental aquí descrito.

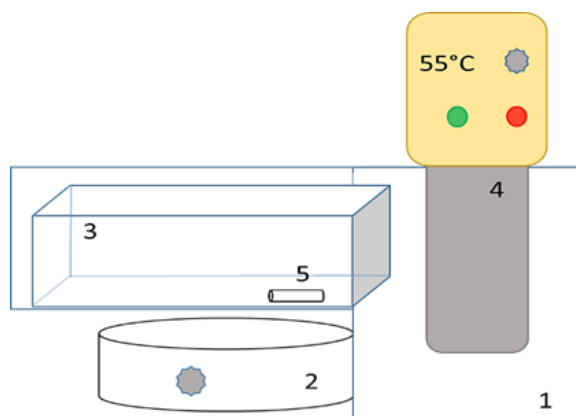


FIGURA 33: MONTAJE EXPERIMENTAL. 1. BAÑO CALEFACTOR. 2. AGITADOR MAGNÉTICO. 3. CELDA ELECTROQUÍMICA. 4. CALEFACTOR. 5. AGITADOR MAGNÉTICO.

Se empleó como cátodo un electrodo de acero inoxidable 316, previamente pulido con polvo de alúmina de 1 μm y enjuagado con agua destilada, ácido nítrico y etanol, sucesivamente. El electrodo tenía un área expuesta de 5 cm de longitud por lado y se utilizó resina acrílica para aislar la parte trasera y bordes del electrodo con el fin de evitar el efecto de borde durante la operación. La Figura 34 presenta un esquema del electrodo usado como cátodo.

Como ánodo se utilizó un electrodo de cobre de alta pureza de 7 cm de longitud por lado, que permite mantener la concentración constante de cobre en solución al operar como celda de electrorefinación. Sus bordes fueron aislados con resina acrílica para promover una disolución pareja del electrodo manteniendo, al mismo tiempo, constante las líneas de campo eléctrico entre los electrodos de la celda.

La celda se conforma de ambos electrodos, separados por 4 cm de distancia, conectados a una fuente de poder externa que promueve el flujo de corriente a través del sistema. Además, se conectó un multímetro en serie y otro en paralelo, para monitorear permanentemente la corriente y el voltaje de celda, respectivamente. Cada experimento duró en promedio 18 horas, para obtener un depósito no menor a 0,5 milímetros de espesor.

Durante el transcurso del experimento la celda fue cubierta para evitar pérdidas de volumen de electrolito por evaporación.

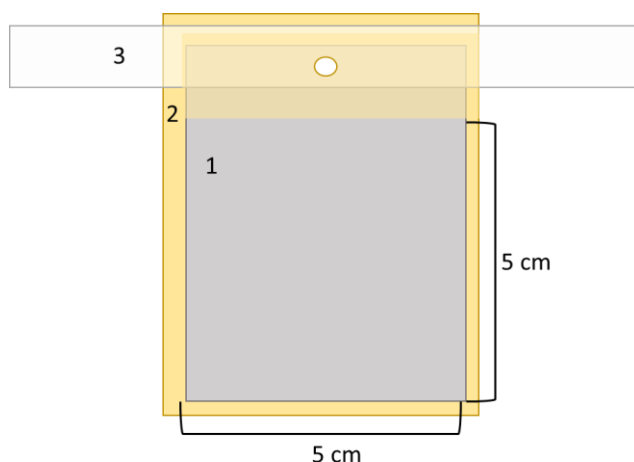


FIGURA 34: MONTAJE CÁTODO DE ACERO INOXIDABLE. 1. ÁREA DISPONIBLE PARA REACCIÓN. 2. RESINA ACRÍLICA AISLANTEL DEL ELECTRODO. 3. SOPORTE ACRÍLICO PARA EL ELECTRODO.

3.2 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO Y CONDICIONES DE OPERACIÓN

La composición del electrolito base para todos los experimentos fue de 180 g l^{-1} de H_2SO_4 (96% de pureza) y 40 g l^{-1} de Cu^{2+} (generados a partir de la disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 99,7% de pureza), al cual se le añadieron diferentes concentraciones de Fe^{2+} , usando $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (99,9% de pureza). Todos los reactivos utilizados fueron de la marca Merck.

En la Tabla 6 se detallan las concentraciones y densidades de corriente aplicadas en cada experimento. Las concentraciones de iones cúprico, ferrosos y hierro total fueron medidas utilizando un espectrofotómetro al inicio y término de cada experimento para verificar que las condiciones de concentración se mantuvieran constantes.

TABLA 6: DETALLE DE CORRIENTE Y CONCENTRACIÓN TEORICA DE Fe^{2+} PARA EL ELECTROLITO BASE DE 180 g l^{-1} DE H_2SO_4 Y 40 g l^{-1} DE Cu^{2+} .

| Experimento | $\text{Fe}^{2+} / \text{g l}^{-1}$ | Corriente / A m^{-2} |
|-------------|------------------------------------|-------------------------------|
| 1 | 0 | 200 |
| 2 | 0 | 300 |
| 3 | 0 | 400 |
| 4 | 1 | 200 |
| 5 | 1 | 300 |
| 6 | 1 | 400 |
| 7 | 3 | 200 |
| 8 | 3 | 300 |
| 9 | 3 | 400 |
| 10 | 5 | 200 |
| 11 | 5 | 300 |
| 12 | 5 | 400 |

3.3 METALOGRAFÍAS

Finalizado el tiempo de operación, se extrajo y limpió el depósito de cobre obtenido con agua destilada y etanol para retirar los residuos de electrólito sobre él.

Una vez seco, se pesó y se procedió a la preparación de metalografías siguiendo las instrucciones de la norma ASTM E3-11 *Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens*.^[51]

La selección de los sectores de estudio se efectuó de forma que representasen todas las áreas del depósito obtenido. En este sentido se seleccionó una muestra central y una inferior (

Figura 35 a). Los cortes de la muestra se hicieron de forma de no alterar la estructura del depósito, utilizando tijeras de hojalata, para posteriormente montar las muestras extraídas en resina acrílica (

Figura 35 b).

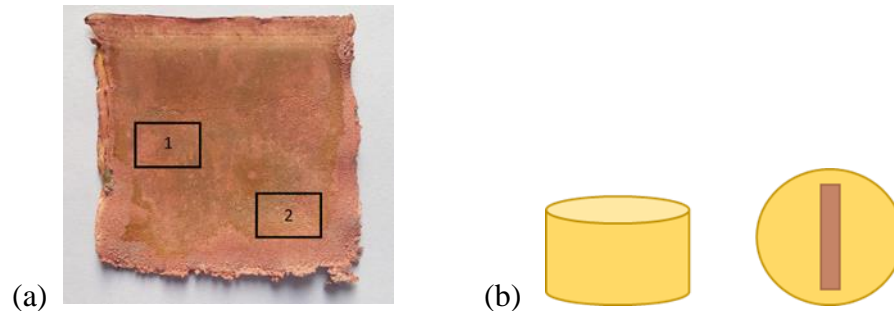


FIGURA 35: (a) CORTES SELECCIONADOS PARA OBSERVAR. (b) MONTAJE DEL DEPÓSITO EN EL MOLDE CON RESINA.

Una vez completado el tiempo de curado de la resina, se procedió a pulir la muestra. El proceso de pulido se ejecutó en dos etapas: primero un pulido grueso, para eliminar restos de resina y nivelar la muestra, lijando progresivamente con lijas desde grano n°100 hasta n° 2500, seguido por un pulido fino, realizado en un disco rotatorio utilizando polvo de alúmina de 1 μm y agua, alrededor de 20 minutos. El objetivo de este pulido fue eliminar imperfecciones residuales del pulido grueso, otorgándole un acabado especular a la muestra de cobre.

Una vez completado el proceso de pulido las muestras se limpiaron en un baño ultrasónico con etanol por 10 minutos, para quitar los restos de alúmina de la superficie.

A continuación, la muestra fue sometida a la etapa de *etching*, que consiste en otorgarle un color de contraste mediante una delgada capa de óxido, utilizando reactivos específicos para la muestra de cobre.

Según lo sugerido por la norma ASTM E407-07 *Standard Practice for Microetching Metals and Alloys*^[52], la solución oxidante se prepara agregando 1 g de $K_2Cr_2O_7$, 4 ml de H_2SO_4 , 50 ml de agua más 2 gotas de HCl añadidas justo en el momento de usar.

La muestra fue atacada con la solución oxidante alrededor de 8 segundos, para finalizar el proceso oxidativo añadiendo etanol y agua destilada. Por último, las muestras se dejan secar a temperatura ambiente.

La estructura de crecimiento de los depósitos se observó utilizando un microscopio óptico Nikon Labophot, y las fotografías se consiguieron con una cámara Nikon Coolpix 4500 acoplada al microscopio.

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 CONCENTRACIONES DE IONES EN EL ELECTROLITO

La Tabla 7 presenta las concentraciones de ion ferroso y cúprico medidas mediante un espectrofotómetro UV-visible al inicio y al fin de cada experimento realizado.

TABLA 7: CONCENTRACIONES MEDIDAS DE FIERRO Y COBRE

| Experimento | INICIO | | | FINAL | | |
|-------------|---------------------------------------|---------------------------------------|--|---------------------------------------|---------------------------------------|--|
| | [Fe ²⁺]/g l ⁻¹ | [Cu ²⁺]/g l ⁻¹ | [Fe ²⁺]/[Fe _{total}]/% | [Fe ²⁺]/g l ⁻¹ | [Cu ²⁺]/g l ⁻¹ | [Fe ²⁺]/[Fe _{total}]/% |
| 1 | -- | 38 | -- | -- | 39 | -- |
| 2 | -- | 39 | -- | -- | 38 | -- |
| 3 | -- | 42 | -- | -- | 42 | -- |
| 4 | 1,1 | 43 | 98 | 1,2 | 41 | 102 |
| 5 | 1,2 | 41 | 102 | 1,1 | 45 | 98 |
| 6 | 1,0 | 41 | 103 | 1,0 | 40 | 104 |
| 7 | 3,1 | 40 | 99 | 3,2 | 40 | 100 |
| 8 | 3,2 | 40 | 100 | 3,2 | 42 | 98 |
| 9 | 3,2 | 38 | 100 | 3,3 | 42 | 103 |
| 10 | 5,3 | 43 | 100 | 5,3 | 40 | 100 |
| 11 | 5,3 | 40 | 100 | 5,2 | 41 | 97 |
| 12 | 5,0 | 39 | 100 | 4,8 | 38 | 98 |

La Tabla 7 muestra que la concentración de cobre varía levemente al final del tiempo de reacción, resultado que puede atribuirse a la eficiencia de corriente en cada caso. Considerando la relación [Fe²⁺]/[Fe_{total}], se deduce que sobre el 97% del hierro en solución se encuentra como Fe²⁺ tanto al inicio como al final de cada experimento.

Utilizando los valores de concentración de Fe²⁺ y la razón [Fe²⁺]/[Fe_{total}] de la Tabla 7, es posible calcular la concentración de Fe³⁺ en solución al inicio y final de cada caso. En la Figura 36 se grafica la razón [Fe³⁺]/[Fe_{total}] al final de cada experimento. Detectándose presencia de pequeñas cantidades de ion férrico (de 2 a 3 % respecto al hierro total) al final de algunos de los ensayos, particularmente en aquellos sometidos a 300 A m⁻² y en el experimento de 5 g l⁻¹ de Fe²⁺ a 400 A m⁻².

El aumento en la concentración de ion ferroso incrementa la formación de ion férrico en el ánodo, según la reacción 8, a corrientes de 300 y 400 A m⁻², donde el resultado más extremo es para la curva de 5 g l⁻¹ de Fe²⁺. Resultado que puede atribuirse a la alta concentración de iones ferrosos en el electrolito, y también en la proximidad de la superficie anódica, que sumado a la alta corriente aplicada promueve un pequeño aporte de electrones al sistema de la reacción de oxidación de Fe²⁺ a Fe³⁺.

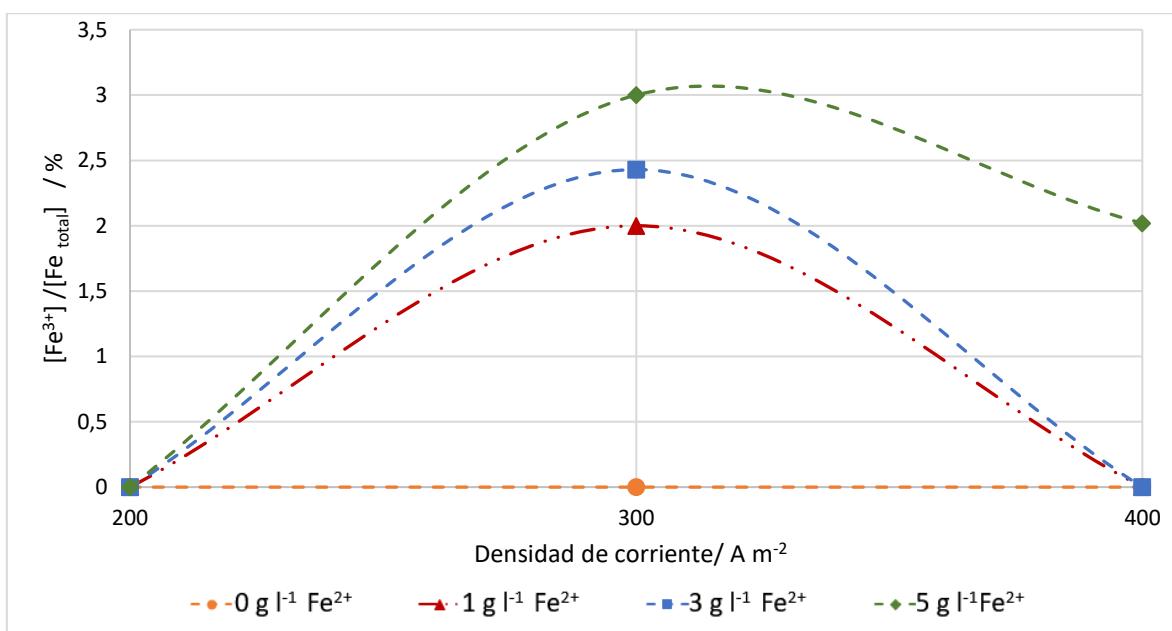


FIGURA 36: PORCENTAJE DE ION FÉRRICO RESPECTO AL FIERRO TOTAL EN SOLUCIÓN AL FINAL DE CADA EXPERIMENTO.

4.2 VOLTAJE DE CELDA Y EFICIENCIA DE CORRIENTE

La Tabla 8 presenta los potenciales de celda medidos en cada experimento una vez alcanzado el estado estacionario en la reacción, los que concuerdan con los potenciales de celda esperados en un proceso de electrorefinación^[5]. Mientras que la eficiencia de corriente se determina a partir de la masa de cobre depositada respecto a la masa teórica esperada en un tiempo de reacción dado, según las ecuaciones 9 y 10.

TABLA 8: EFICIENCIA DE CORRIENTE

| Experimento | Tiempo experimento/h | Voltaje celda / V | Peso depósito /g | | Eficiencia / % |
|-------------|----------------------|-------------------|------------------|--------------|----------------|
| | | | TEÓRICO | EXPERIMENTAL | |
| 1 | 18 | 0,206 | 10,7 | 10,5 | 98 |
| 2 | 19 | 0,275 | 16,9 | 17,0 | 100 |
| 3 | 18 | 0,247 | 21,3 | 21,3 | 100 |
| 4 | 18 | 0,184 | 10,7 | 10,7 | 100 |
| 5 | 20 | 0,229 | 17,8 | 17,0 | 96 |
| 6 | 20 | 0,342 | 23,7 | 23,9 | 101 |
| 7 | 18 | 0,162 | 10,7 | 8,95 | 84 |
| 8 | 18 | 0,212 | 16,3 | 13,5 | 83 |
| 9 | 18 | 0,230 | 21,8 | 18,0 | 83 |
| 10 | 18 | 0,252 | 10,7 | 10,8 | 101 |
| 11 | 17 | 0,217 | 15,3 | 15,4 | 101 |
| 12 | 18 | 0,263 | 21,3 | 19,4 | 91 |

La Figura 37 muestra un gráfico de los voltajes de celda, tabulados en la Tabla 8, versus las diferentes densidades de corriente suministradas para cada una de las concentraciones de ion ferroso utilizadas.

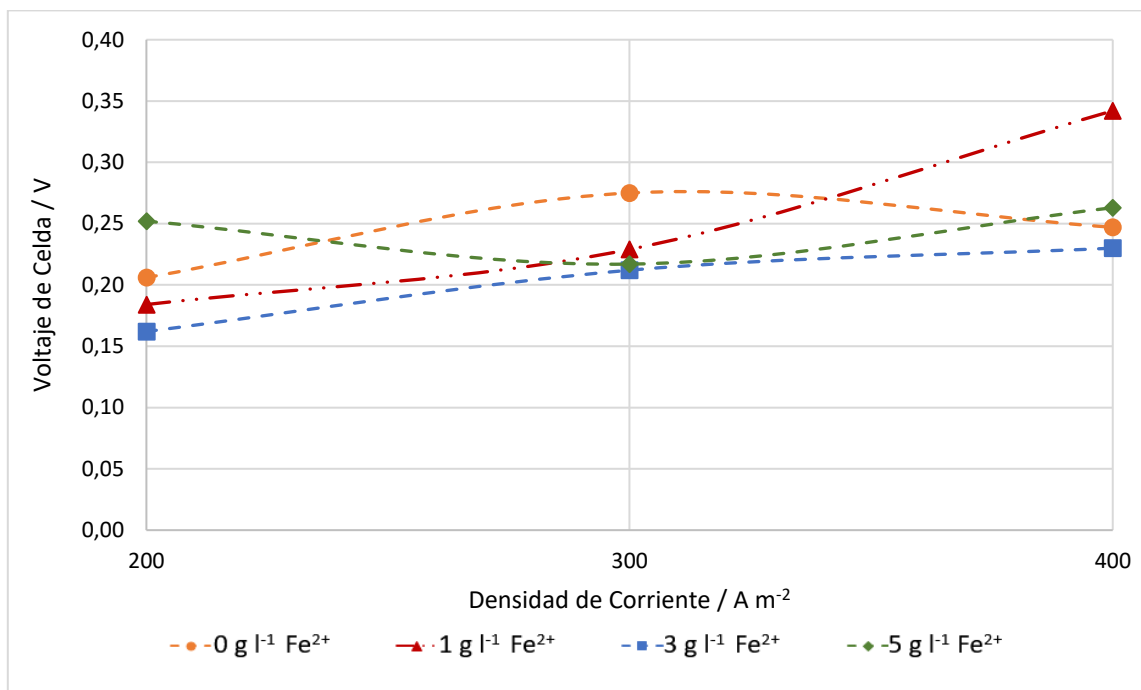


FIGURA 37: VOLTAJE DE CELDA PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE SEGÚN CONCENTRACIÓN DE ION FERROSO

Como se observa en el gráfico las variaciones de voltaje producidas por la adición de ion ferroso respecto al voltaje de celda de las muestras de control, sin ion ferroso, son menores a 100 mV. En el caso de concentraciones de ferroso de 1 y 3 g l⁻¹ los voltajes de celda aumentan conforme se incrementa la densidad de corriente. Y en el caso de la concentración más alta de ion ferroso, 5 g l⁻¹, el voltaje de celda se mantiene prácticamente constante a todas las corrientes, con una leve baja de voltaje (menor a 40 mV) a una corriente de 300 A m⁻² respecto a las otras corrientes. Sin embargo, la tendencia en las variaciones de voltaje según la concentración de ion ferroso no es concluyente, dada la baja precisión en la densidad de corriente aplicada a la celda producto de la fuente de poder análoga utilizada en los experimentos (con un error aproximado de ± 30 mA en la corriente suministrada al sistema). Para obtener resultados más precisos de los voltajes de celda según la variación en la concentración de ion ferroso se recomienda emplear una fuente de poder más exacta respecto a las corrientes aplicadas.

La Figura 38 muestra un gráfico de las eficiencias de corriente, tabuladas en la Tabla 8, versus las diferentes concentraciones de ion ferroso para cada densidad de corriente aplicada.

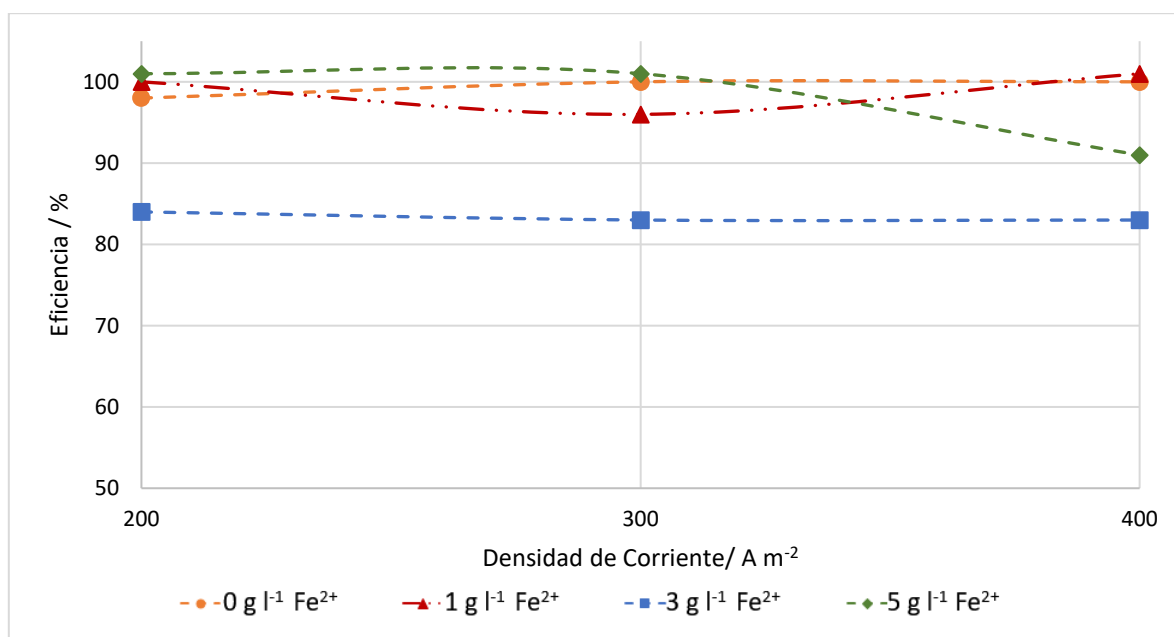


FIGURA 38: EFICIENCIA PARA DIFERENTES DENSIDADES DE CORRIENTE SEGÚN CONCENTRACIÓN DE ION FERROSO.

Para el caso de 1 g l⁻¹ de Fe²⁺ las eficiencias fueron cercanas al 100%, exceptuando a una densidad de corriente 300 A m⁻², donde se produce una baja de eficiencia hasta un 96%. La Figura 36 reportó presencia de Fe³⁺ en solución, por lo que la baja en la eficiencia de corriente puede atribuirse a la reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ reacción que compite con la reacción catódica principal. Esta baja de eficiencia se ve reflejada en el alza de la concentración de Cu²⁺ al final del experimento.

Se reportaron eficiencias de corriente particularmente bajas, cercanas al 85%, para una concentración de 3 g l⁻¹ de Fe²⁺ a todas las corrientes, en donde solo se identificó presencia de Fe³⁺ en la corriente de 300 A m⁻² (experimento 8). Para las corrientes de 200 y 400 A m⁻² no se reporta presencia de Fe³⁺, cuya reducción provocaría la baja de eficiencia, pero teniendo en consideración que en ambos procesos experimentales se utilizó el mismo electrolito no se descarta una posible contaminación del electrolito durante el proceso de almacenaje, ya sea por algún agente oxidante que promueva la producción de Fe³⁺ en el ánodo implicando su posterior reducción catódica, como el ion NO₃⁻ que estuvo presente como HNO₃ empleado para limpiar los instrumentos de laboratorio, o bien la presencia de iones que posean un potencial de reducción menor al del cobre, y reaccionen catódicamente disminuyendo la eficiencia del proceso. La pérdida de eficiencia de corriente se refleja en el alza de concentración de cuproso disuelto en el electrolito hacia el final de los experimentos 8 y 9.

Para una concentración de 5 g l⁻¹ de Fe²⁺ las eficiencias para las densidades de corriente de 200 y 300 A m⁻² fueron cercanas al 100%, muy próximas a las muestras de control, a pesar de haber identificado presencia de Fe³⁺ al final del experimento a 300 A m⁻². Un caso particular se da a 400 A m⁻² observándose una eficiencia cercana al 90%, donde la pérdida de eficiencia catódica puede atribuirse a la reacción de reducción de Fe³⁺ a Fe²⁺ producida paralelamente a la reacción principal de deposición de cobre.

Descartando los experimentos realizados con 3 g l⁻¹ de Fe²⁺ donde la presencia de iones no identificados pudiesen estar interfiriendo en el proceso, se concluye que la adición de Fe²⁺ no

reduce significativamente la eficiencia de corriente del proceso en el espectro de corrientes estudiadas. Sin embargo, al alcanzar la cota superior de 5 g l^{-1} de Fe^{2+} y 400 A m^{-2} la eficiencia del proceso decrece por la promoción de la reacción de oxidación anódica y posterior reducción catódica del ion ferroso.

4.3 MORFOLOGÍA DE LOS DEPÓSITOS

La Tabla 9 muestra un sector superficial de los depósitos obtenidos a las distintas condiciones de operación estudiadas (Tabla 6), clasificados según la concentración inicial (teórica) del ion Fe^{2+} en solución y la densidad de corriente aplicada.

Las microestructuras asociadas a la sección transversal de los depósitos anteriores se presentan en la Tabla 10 como diagrama de Winand. El corte transversal completo de cada muestra de depósito se puede encontrar en el Anexo 7.2.

Para el análisis, las microestructuras se dividirán en tres zonas como lo muestra la Figura 39. La Zona 1 representa la zona cercana a la influencia del sustrato, la Zona 2 representa la región intermedia y la Zona 3 es la región más cercana al electrolito.

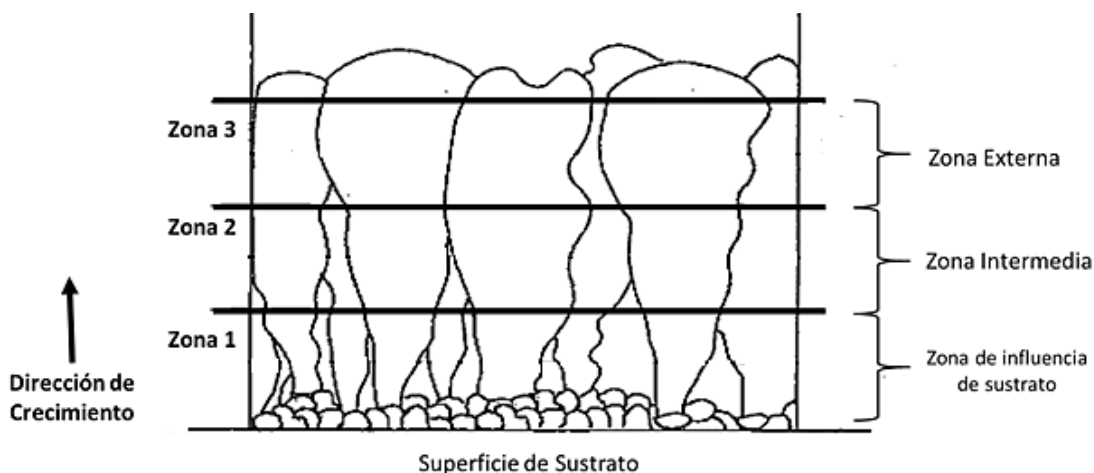


FIGURA 39: ZONAS DE CRECIMIENTO EN UN DEPÓSITO CRISTALINO. [37]

TABLA 9: DIAGRAMA SUPERFICIAL DE LOS DEPÓSITOS

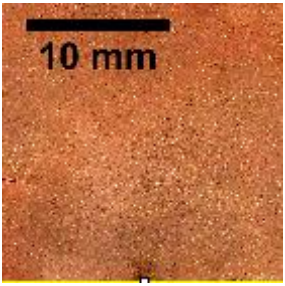
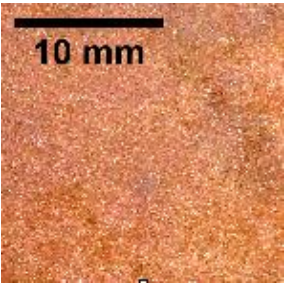
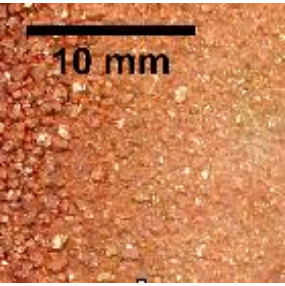
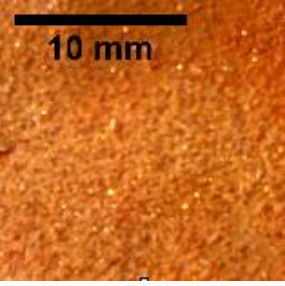
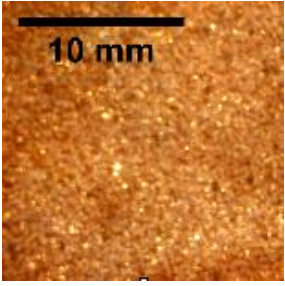
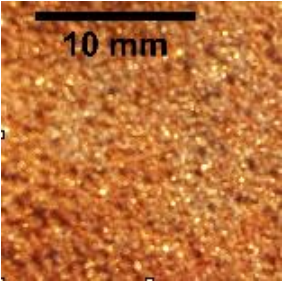
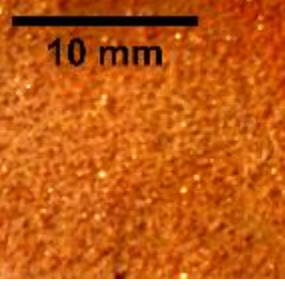
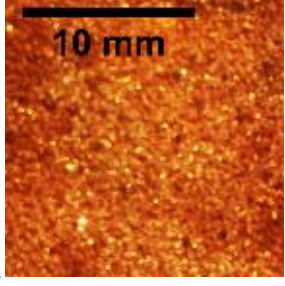
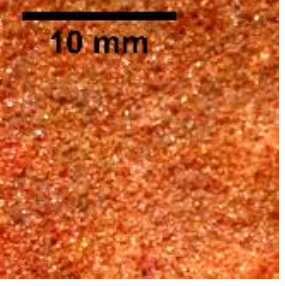
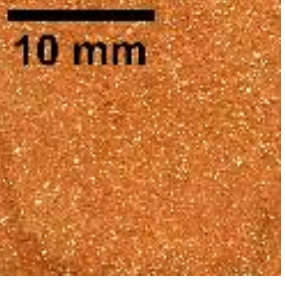

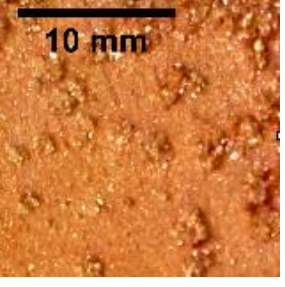
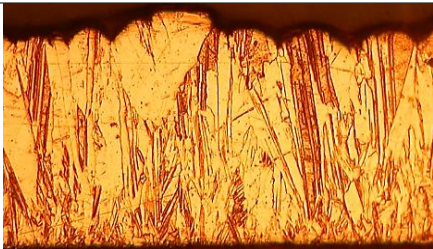


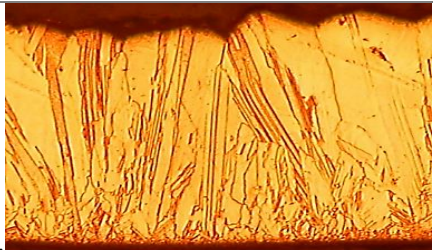
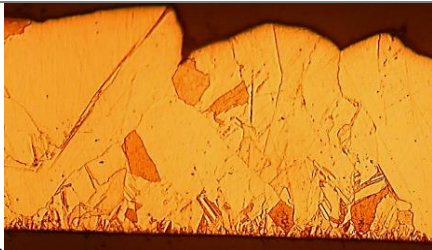
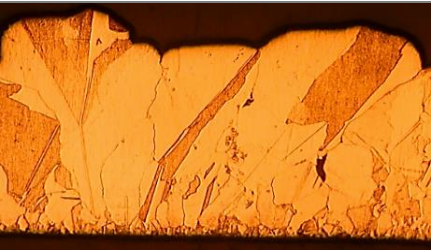
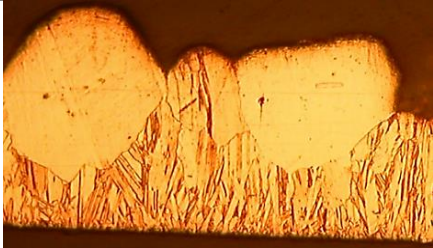
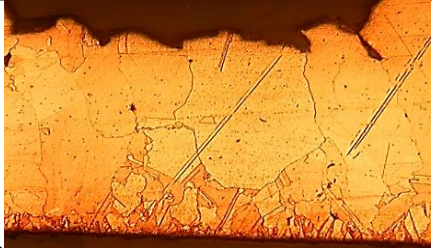
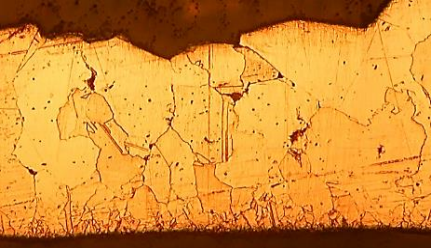
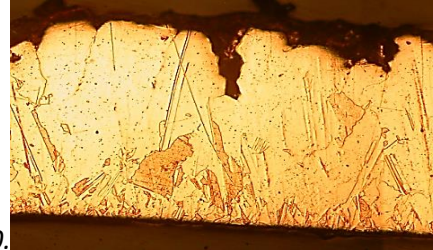


| | 200 A m ⁻² | 300 A m ⁻² | 400 A m ⁻² |
|--|---|--|---|
| Fe ²⁺ : 0 g l ⁻¹ |  |  |  |
| Fe ²⁺ : 1 g l ⁻¹ |  |  |  |
| Fe ²⁺ : 3 g l ⁻¹ |  |  |  |
| Fe ²⁺ : 5 g l ⁻¹ |  |  |  |

TABLA 10: DIAGRAMA DE WINAND PARA DEPÓSITOS DE COBRE UTILIZANDO ION FERROSO COMO ADITIVO.

| | 200 A m ⁻² | 300 A m ⁻² | 400 A m ⁻² |
|--|---|--|---|
| Fe²⁺: 0 g l⁻¹ | 1.  | 2.  | 3.  |
| Fe²⁺: 1 g l⁻¹ | 4.  | 5.  | 6.  |
| Fe²⁺: 3 g l⁻¹ | 7.  | 8.  | 9.  |
| Fe²⁺: 5 g l⁻¹ | 10.  | 11.  | 12.  |

Se puede observar de la Tabla 10 que todas las microestructuras formadas en solución que contienen Fe^{2+} desarrollaron, posterior a la zona 1, un crecimiento diferente al del depósito sin inhibidor a la misma densidad de corriente.

Todas las muestras de control (experimentos 1 al 3), desarrollaron en la base junto al sustrato (Zona 1) un crecimiento de cristales pequeños, los que según la clasificación de Fischer ^[36] corresponde a un tipo disperso sin orientación (UD). Esta zona se replica en diferentes grados en todos los depósitos. El crecimiento tipo UD en la zona 1 está relacionado con altas condiciones de inhibición o altas densidades de corriente (sección 2.2.2.2). En este caso, el crecimiento está probablemente inducido por altas tasas de nucleación 3D sobre el sustrato. Esto es, según la teoría de agrupamiento de capas de crecimiento (sección 2.4.1.2), producto de la baja cantidad de pasos formados en el estado inicial del depósito, la densidad de corriente en el borde de cada paso es lo suficientemente alta para permitir nuevas nucleaciones 3D en lugar de promover el crecimiento lateral de pasos previos, induciendo el desarrollo de una estructura dispersa sin orientación (UD) en el borde con el sustrato (Zona 1). Este proceso ocurre hasta que se han desarrollado la cantidad suficiente de pasos de forma que la densidad de corriente en el borde de cada uno disminuya permitiendo solo el desarrollo de nucleación 2D. ^{[36][53]}

Este tipo de crecimiento UD en la región temprana de los depósitos es consecuente con los resultados obtenidos por Vargas *et al.* [50] en el desarrollo temprano de depósitos de cobre a diferentes concentraciones de Fe^{2+} y Fe^{3+} como inhibidor.

Consecutivo a lo anterior, las Zonas 2 y 3 de las muestras de control desarrollaron una estructura tipo orientado según la base (crecimiento tipo BR), que corresponde a columnas que aumentan su espesor como resultado del crecimiento lateral (ver sección 2.4.1.3), desarrollando cristales grandes y más rugosos en la superficie según aumenta la densidad de corriente. Esto se refleja también en la superficie del depósito (Tabla 9 *a, b y c*), al mismo tiempo que disminuye la cohesión entre granos progresivamente desde el experimento 1 al 3 (Tabla 10).

A baja densidad de corriente (200 A m^{-2}), el incremento de Fe^{2+} impulsa el crecimiento lateral de los cristales, pasando desde una morfología tipo Z en el depósito sin inhibidor a una tipo BR de cristales cada vez más grandes a medida que aumenta la concentración de ferroso (Tabla 10 experimentos 1, 4, 7 y 10). El efecto inhibidor del ion ferroso en este caso, puede atribuirse a una deposición preferente de ion ferroso sobre las capas superiores del crecimiento del cristal y una escasa deposición lateral, lo que se traduce en una tendencia a incrementar el grosor de las columnas, al mismo tiempo que impide el crecimiento vertical (Figura 40). Este tipo de mecanismo de inhibición ha sido previamente reportado por Nichols *et al.* [54] para depósitos de cobre utilizando cristal violeta (cloruro de hexametil-pararosanilina) como aditivo. El incremento en el grosor de las columnas incrementa la rugosidad superficial de los depósitos (Tabla 9 *d, g, j*), particularmente para el caso de 3 g L^{-1} de Fe^{2+} , donde alcanza la máxima rugosidad para dicha corriente.

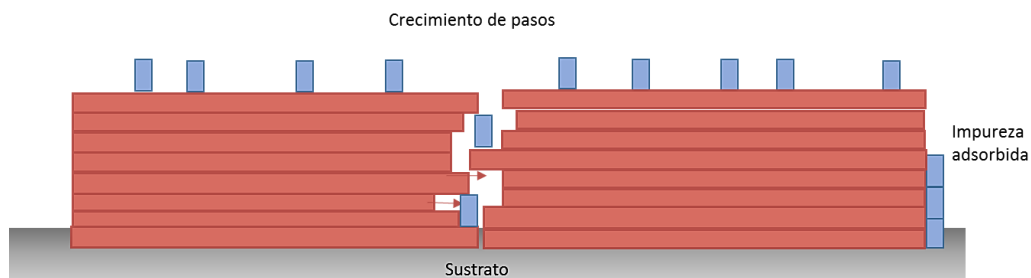


FIGURA 40: MECANISMO DE ALTA INHIBICIÓN EN LAS CARAS SUPERIORES DEL DEPÓSITO.

Para corrientes de 300 y 400 A m⁻² el crecimiento BR se perpetúa, promoviendo un efecto refinador de grano en la mayoría de las concentraciones de ion ferroso, a excepción de los 5 g l⁻¹ a 400 A m⁻². Esto trae como consecuencia depósitos más coherentes, disminuyendo el entrampamiento de electrolito entre granos observado en los depósitos sin inhibidor. Considerando los resultados de O'Keefe [49] para distintos inhibidores, el aumento de coherencia disminuye la fragilidad de los depósitos al tener menos puntos de fracturas. Si bien el crecimiento de cristales se vuelve más homogéneo en altura, no disminuye significativamente la rugosidad superficial de los depósitos (Tabla 9 e, f, h, i, k).

Un caso particular se desarrolló con alta densidad de corriente y concentración de Fe²⁺ (experimento 12), iniciándose un crecimiento nodular. En este caso, el crecimiento tipo UD de la base progresa hacia fibras orientadas perpendiculares al sustrato, que según la clasificación de Fischer sería una morfología tipo FT, hasta un cierto espesor, desde donde se desarrolla el crecimiento de un grano de gran tamaño. Este tipo de crecimiento es fácilmente reconocible en la superficie del depósito (Tabla 9 l), en donde los nódulos sobresalen de la superficie.

En el diagrama de Winand de la Tabla 10 se refleja el efecto de dos variables simultáneas. Por un lado, el incremento de la intensidad de inhibición, reflejada como el aumento en la concentración de ferroso, y por otro, el aumento en la densidad de corriente.

La fenomenología del efecto refinador de grano del Fe²⁺ demostrada puede explicarse según la teoría de agrupamiento de capas de crecimiento, donde el crecimiento de granos dependerá de la densidad de partículas de inhibidor presentes en la superficie de los micropasos en desarrollo. Para el caso del Fe²⁺, dada su naturaleza catiónica es fácilmente atraído electrostáticamente por la superficie catódica permitiendo su adsorción física sobre la superficie. ^{[14][36]}

A bajas concentraciones de inhibidor el tamaño de los granos es mayor que para las concentraciones mayores. Esto puede deberse al grado de cobertura del Fe²⁺ sobre la interfaz de electrodo.

Para bajos grados de cobertura la fusión de pasos laterales entre cristales vecinos es altamente probable, permitiendo el desarrollo de cristales más altos y anchos (Figura 41). Este efecto disminuye para altas concentraciones de inhibidor, que por su mayor concentración de partículas sobre las caras laterales de los macropasos impide la fusión de cristales vecinos, los que crecerán en altura independientemente, hasta que su crecimiento sea detenido, ya sea por un cristal vecino energéticamente más favorable o por partículas de inhibidor posadas en los bordes de crecimiento de pasos (Figura 42).

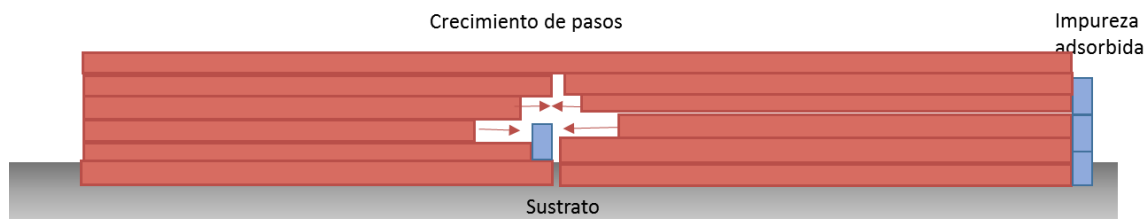


FIGURA 41: CRECIMIENTO DE CRISTAL CON BAJA INHIBICIÓN

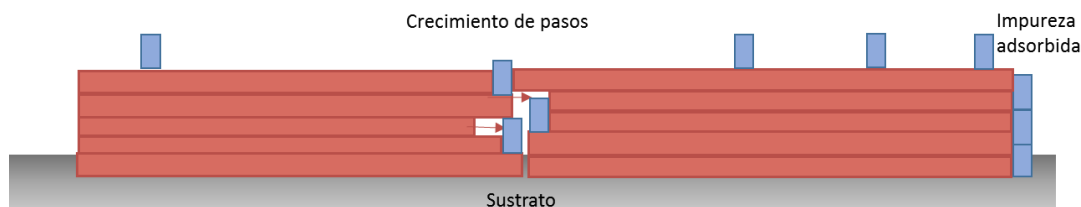


FIGURA 42: CRECIMIENTO DE CRISTALES CON ALTA INHIBICIÓN

Paralelamente, la densidad de corriente juega un rol importante respecto a la tasa de nucleación.

Según lo expuesto por Butt *et al.* [53], a bajas densidades de corriente la velocidad de formación de *ad átomos* es pequeña y, por lo tanto, la tasa de crecimiento de cristales es baja. Bajo tales condiciones, es más favorable que los *ad átomos* difundan por la superficie del depósito hasta situarse en algún sitio de crecimiento, como un borde de paso, a que formen nuevos núcleos de crecimiento, promoviéndose así la formación de depósitos con cristales más grandes. Mientras que, a mayores densidades de corriente, la velocidad de crecimiento de pasos puede ser más lenta que la formación de *ad átomos*, por lo que estos originarán nuevos núcleos, mecanismo que dará origen a depósito de grano más fino.

Si bien, a medida que aumenta la densidad de corriente el tamaño de los granos disminuye, existe un punto de inflexión para este fenómeno. Punto a partir del cual un aumento en la densidad de corriente, estimula una elevada adsorción del inhibidor provocando zonas de crecimiento con un alto grado de inhibición, tipo Z, que quedan suprimidas al mismo tiempo por cristales de gran desarrollo que sobresalen del nivel de crecimiento promedio del depósito. Estos cristales llamados nódulos, se originan por la alta tasa de formación de *ad átomos* producto de una elevada densidad de corriente sumado a la alta inhibición en otros sectores del depósito. Los *ad átomos* se localizan en los sectores donde la adsorción del inhibidor es menor, originando así el desarrollo crecimiento rápido y exacerbado de un cristal en comparación a otros. Este fenómeno se presenta en el experimento 12 donde la rugosidad de los nódulos se aprecia sin necesidad de microscopía óptica (Tabla 9 I).

A pesar de no replicarse la estructura tipo UD obtenida previamente por Vargas *et al.* [50] para una concentración de 3 g l^{-1} de Fe^{2+} a 300 A m^{-2} , si se comprobó el efecto refinador de grano del ion ferroso sobre depósitos de cobre. De esta forma, se destaca el desempeño del ion ferroso a 5 g l^{-1} y 300 A m^{-2} , que fue similar al mostrado a altas concentraciones de cola/tiourea o gelatina (Figura 28 y Figura 31). Sin embargo, en comparación con las microestructuras obtenidas con otros

agentes aditivos ampliamente utilizados en la industria minera como lo son ion cloruro, tiourea o gelatina, estos mostraron mayor poder nivelador y refinador de grano que el ion ferroso (Figura 32).

Por otro lado, gran parte de los aditivos empleados en la industria poseen resultados desfavorables bajo ciertas condiciones o proporciones en el electrolito, como es el caso del ion cloruro que produce depósitos polvorientos cuando su concentración es mayor a 15 ppm, o el caso de la cola que actúa como refinador de grano en concentraciones de 5 a 7 ppm, y en concentraciones sobre 30 ppm incrementa el tamaño de grano. Por esta razón es que es común utilizar varios aditivos simultáneamente, de manera que sus efectos desfavorables disminuyan por un efecto sinérgico entre ellos, como es el caso del ion cloruro, tiourea y cola. De esta forma no se descarta que el ion ferroso pueda tener un mejor desempeño junto a la acción de otro aditivo.

5. CONCLUSIONES

En este trabajo se estudió el efecto de adicionar ion ferroso a electrolitos provenientes de soluciones de electroobtención con el objetivo de evaluar su desempeño como inhibidor en la electrodeposición de cobre. Se analizaron tres concentraciones de ion ferroso 1, 3 y 5 g l⁻¹ sometidos a tres distintas densidades de corriente 100, 300 y 400 A m⁻².

Los resultados del análisis de espectrofotometría UV-visible mostraron que la concentración inicial de cobre varía levemente al final de los experimentos a causa de la eficiencia del proceso catódico. Lo mismo sucede con la concentración de ion ferroso en solución, donde se demostró que en general un incremento en la concentración de Fe²⁺ estimula la formación de Fe³⁺ en el ánodo a corrientes sobre 300 A m⁻².

El análisis de voltaje de celda mostró que a concentraciones de ferroso de 1 y 3 g l⁻¹ los voltajes de celda aumentan conforme se incrementa la densidad de corriente. Y en el caso de 5 g l⁻¹ de Fe²⁺ el voltaje de celda se mantiene relativamente constante a todas las densidades de corriente. Sin embargo, el resultado no es concluyente debido a la poca precisión en la densidad de corriente aplicada producto de una fuente de poder análoga. Para un resultado más concluyente se sugiere utilizar equipos de mayor precisión.

Para los depósitos desarrollados a 1 y 5 g l⁻¹ Fe²⁺ se reportaron eficiencias cercanas al 100% para la mayoría de las corrientes, exceptuando para 5 g l⁻¹ de Fe²⁺ a 400 A m⁻² donde la presencia de ion férrico provoca una disminución en la eficiencia del proceso. Por otro lado, para los experimentos realizados con una concentración de 3 g l⁻¹ de Fe²⁺ la eficiencia de corriente disminuye hasta alrededor del 85%, y al no reportarse la presencia de ion férrico en solución de forma que su reducción catódica compita con la reacción principal ocasionando la baja eficiencia, no se descarta la contaminación externa del electrolito por algún ion no estudiado.

El estudio sobre el crecimiento morfológico de los depósitos demostró que la adición de ion ferroso en electrolitos de cobre modifica la estructura de los depósitos de cobre respecto a los obtenidos libres de hierro. Los desarrollos de todas las microestructuras de cobre mostraron un crecimiento tipo UD en la base junto al sustrato, provocada por la alta tasa de nucleación 3D inducida en esta zona. En la zona intermedia los depósitos mostraron que la influencia del ion ferroso impulsó el crecimiento tipo BR caracterizado por alta nucleación 2D, en donde el aumento en la concentración de ferroso en solución disminuye la altura y espesor de las columnas, dada la mayor inhibición de interfase.

Paralelamente, el aumento en la densidad de corriente disminuye el tamaño de granos para tasas fijas de inhibición promoviendo la nucleación 3D, es decir, la alta tasa de generación de *ad átomos* respecto al crecimiento de pasos atómicos promueve la formación de nuevos núcleos de crecimiento.

Un caso particular se produce a 5 g l⁻¹ de Fe²⁺ y 400 A m⁻², donde el depósito desarrollado es poroso y nodular, efecto característico de procesos sometidos a altas inhibiciones y altas densidades de corriente.

Se observa que la rugosidad superficial de los depósitos aumenta con el incremento de la densidad de corriente y disminuye al incrementar la concentración de aditivo.

Un análisis comparativo de las morfologías obtenidas de todos los depósitos respecto a la forma y tamaño de los granos y la cohesión entre ellos indica que la adición de 5 g l^{-1} de Fe^{2+} a una corriente de 300 A m^{-2} , tuvo un resultado favorable respecto a la disminución del tamaño y la cohesión de los granos. Sin embargo, su desempeño es distante de los resultados obtenidos con otros agentes aditivos usados actualmente como el conjunto cloruro, gelatina y tiourea.

Para estudios futuros se sugiere realizar pruebas experimentales de mayor duración con el objetivo de evaluar el crecimiento de un espesor mayor de depósito y descartar efectos del sustrato sobre las capas de crecimiento, y analizar el efecto del ion ferroso junto a otros aditivos para comprobar si los efectos refinadores de grano del ion ferroso se potencian o contrarrestan, un ejemplo puede ser la tiourea que mostró un buen desempeño como refinador de grano y nivelador al complementar aditivos como cola y cloruro,

6. BIBLIOGRAFÍA

- 1 BISWAS A.K. Y DEVENPORT W.G. 1994. Production Statistics. En: Extractive Metallurgy of Copper 3ra ed. Pergamon.
- 2 MINERIA EN CIFRAS – Febrero 2016. Consejo Minero. [en línea] <<http://www.consejominero.cl/chile-pais-minero/mineria-en-cifras/>> [consulta: 5 de abril de 2016]
- 3 BISWAS A.K. Y DEVENPORT W.G. 1994. Synopsis. EN: Extractive Metallurgy of Copper 3ra ed. Pergamon.
- 4 COCHILCO. Producción Mundial y Chilena de Cobre Mina. [en línea] <<http://www.cochilco.cl/estadisticas/produccion.asp>> [consulta: 5 de abril de 2016]
- 5 SCHLESING M.E., KING M.J., SOLE K.C Y DEVENPORT W.G. 2011. Production and Use. En: Extractive Metallurgy of Copper 5TA ed. ELSEVIER.
- 6 VOISIN LEANDRO [2013]. Minería Módulo Pirometalurgia [diapositivas]. Curso Minería. Facultad de Ciencias Físicas y Matemáticas. Universidad de Chile.
- 7 MINERIA CHILENA. Características de plantas SX pequeñas y medianas. [en línea] <<http://www.mch.cl/reportajes/caracteristicas-de-plantas-sx-pequenas-y-medianas/>> [consulta: 7 de abril de 2016]
- 8 BISWAS A.K. Y DEVENPORT W.G. 1993. Extracción Hidrometalúrgica del Cobre: introducción y lixiviación. EN: El Cobre Metalurgia Extractiva 1ra ed. limusa.
- 9 SCHLESING M.E., KING M.J., SOLE K.C Y DEVENPORT W.G. 2011. Extractive Metallurgy of Copper 5ta ed. ELSEVIER. Capítulos [13-17]
- 10 IPINZA J., IBAÑEZ J.P., VARGAS F. Y PAGLIERO A. Anodic Slimes Formation in Copper Electrowinning. Revista de Metalurgia. [2004]. V. 40, p. [13-20]
- 11 KRISHNA P.G. Y DAS S.C. Effect of Fe(III) during copper Electrowinning at higher current density. Mineral Processing. [1996]. V. 46, p. [91 – 105].
- 12 BARD A. y FAULKNER L. [2001], Electrochemical Methods – Fundamentals and Applications. 2da Ed., John Wiley & Sons. Capítulos [1 – 3].
- 13 WALSH F. y HERRON M., Electrocrystallization and Electrochemical control of crystal growth: Fundamental considerations and Electrodeposition of Metals. Journal of Physics D: Applied Physics. [1991]. V. 24, p. [217 – 225].
- 14 WINAND R. Electrocrystallization – Theory and Applications. Hydrometallurgy. [1992]. V. 29, p. [567 – 598].
- 15 MATTSSON E. y BOCKRIS J., Galvanostatic studies of kinetics of Deposition and Dissolution in the Copper - Copper Sulphate System. Transactions of the Faraday Society. [1959]. V. (55). p. [1586 – 1601].
- 16 MOATS M., LUYIMA A. y CUI W., Examination of copper Electrowinning smoothing agents. Part I: A review. Minerals and Metallurgical Processing. [2016]. V. (33). p. [7 - 13].

- 17 KANANI N. 2004, *Electroplating Basic Principles, Processes and Practice*. 1era Edición. Elsevier. p. [141– 170].
- 18 WINAND R., *Electrocrystallization – Theory and Applications*. Hydrometallurgy [1992]. V. (29). p. [567 – 598].
- 19 GACITÚA G. 2008, *Electro Codeposición de Mo-Co*. Memoria para optar al título de Ingeniero Civil en Minas. Santiago de Chile. Universidad de Chile.
- 20 GRÁGEDA M. 2007. *Diseño, Desarrollo Experimental y Modelación Matemática de una Celda de Electroobtención de Cobre basada en EDR y Caracterización Físico-Química del Electro Depósito*. Memoria para optar al título de Doctor en Ciencias de la Ingeniería Mención Ciencias de los Materiales. Santiago de Chile. Universidad de Chile.
- 21 BUDEVSKI E., STAIKOV G. y LORENZ W. J. *Electrocrystallization Nucleation and Growth phenomena*. *Electrochemical Acta* [2000]. V. (45). p. [2559 – 2574].
- 22 PAUNOVIC M., SCHILENSING M. y SNYDER D., 1. *Fundamentals Considerations* [2010]. En: *Modern Electroplating* 5ta Edición. John Wiley & Sons.
- 23 PAUNOVIC M. y SCHLESINGER M. 2006. *Nucleation and Growth Models*. En: *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. 2da Edición. Wiley Interscience.
- 24 GOKHALE S., HIMA NAGAMANASA K., GANAPATHY R. y SOOD A. *Grain growth and grain boundary dynamics in colloidal polycrystals*. *The Royal Society of Chemistry. Soft Matter* [2013]. V. (9). p. [6634 – 6644].
- 25 BURTON W., CABRERA N. y FRANK F. *Role of Dislocations in Crystal Growth*. *Nature* [1949]. V. (163). p. [398 – 399].
- 26 FISCHER H. *Electrocrystallization of Metals under Ideal and Real Conditions*. *Angewandte Chemie International Edition* [1969]. V. (8). p. [108 – 119].
- 27 CAHAN R. 2001. *Chapter 3: Precursors of Materials Science*. En: *The Coming of Materials Science*. Pergamon.
- 28 RODCHANAROWAN A., BHIDE R. y FREE M. *Effects of Additives on Copper Electrodeposition Roughness in Chloride Media*. *Hydrometallurgy 2008 Proceeding of the Sixth International Symposium* [2008]. p. [632 – 636]
- 29 VARGAST. y INNAN D., *Controlled Nucleation and Growth in Chromium Electroplating from Molten LiCl-KCl*. *Journal of Applied Electrochemistry* [1987]. V. (17). p. [270 – 282].
- 30 ILKHCHI M.O., YOOZBASHIZADEH H. y SAFARZADEH M.S. *The effect of additives on anode Passivation in Electrorefining of copper*. *Chemical Engineering and Processing*. V. 46, p. [757 – 763].
- 31 MOATS M. y HISKEY J., *The role of additives on passivation behavior during copper Electrorefining*. *Canadian Metallurgical Quarterly* [2000]. V. (39). p. [297 – 306].
- 32 ETEL V. A. y TILAK V. 1981. *Electrolytic Refining and Winning of Metals*. En: *Comprehensive Treatise of Electrochemistry Volumen 2: Electrochemical Processing*. 1^{era} Edición. New York. Plenum Press. p. [327 – 396]
- 33 DENI ROBERT M. 1994. *The Effect of Addition Agents on Cathodic Overpotential and Cathode Quality in Copper Electrorefining*. Memoria para optar al título de Magister en Ciencias Aplicadas. Canadá. Laurentian University.

- 34 MUHLARE T. y GROOT D. The Effect of Electrolyte Additives on Cathode Surface Quality during Copper Electrorefining. *The Journal of Southern African Institute of Mining and Metallurgy* [2011]. V. (111). p. [371 – 378].
- 35 MURESAN L. y VARVARA S. 2005. Leveling and Brightening Mechanisms in Metal Electrodeposition. En: *Metal Electrodeposition*. Nova Science Publishers.
- 36 FISCHER H., The Nucleation Dependent Growth Layer: A Structure Element in Electrocrystallization. Re-publicación de 10° William Blum Lecture, presentado en 56° EAS Annual Convention [1969].
- 37 WINAND R., VAN HAM P., COLIN R. y MILOJEVIC D. An Attempt to Quantify Electrodeposit Metallographic Growth Structures. *Journal of the Electrochemical Society* [1997]. V. (144). p. [428 – 436].
- 38 WINAND R., Electrocrystallization: Fundamental Considerations and Application to High Current Density Continuous Steel Sheet Plating. *Journal of Applied Electrochemistry* [1991]. V. (21). p. [377 – 385].
- 39 FISCHER H. Aspects of Inhibition in Electrodeposition of Compact Metals I. Effects of electrochemical Inhibition. *Electrodeposition Surface Treatment* [1972]. V. (1). p. [239 – 251].
- 40 FISCHER H. Modes de Inhibiting Electrode Processes (Corrosion included) and their Experiment Discrimination II. Methodology for the investigation of the different modes of inhibition. *Materials and Corrosion* [1972]. V. (26). p. [453 – 465].
- 41 SCHNEIDER H. SUKAVA A. y NEWBY W. Cathode Overpotential and Surface-Active Additives in the Electrodeposition of Copper. *Journal of the Electrochemical Society* [1965]. V. (112). p. [568 – 570]
- 42 FISCHER H. Aspects of Inhibition in Electrodeposition of Compact Metals II. Effects of Morphological Interfase Inhibition. *Electrodeposition Surface Treatment* [1972]. V. (1). p. [319 – 337].
- 43 SANGWAL K. 2007. Effect of Impurities on Crystal Growth Kinetics. En: *Additives and Crystallization Processes: From Fundamentals to Applications*. p.133. Wiley.
- 44 JIN S. y GHALI E. Effect of Thiourea on the Copper Cathode Polarization Behavior in Acidic Copper Sulfate at 65 °C. *Metallurgical and Materials Transactions B* [2001]. V. (32). p. [887 – 893].
- 45 MUBAROK Z. FILZWIESER I. y PASCHEN P. Electrochemical and Metallographic Characterization of Inhibitor Variation in Copper Refining Electrolysis. *Proceeding of European Metallurgical Conference* [2005]. V (1). p. [109 – 123].
- 46 SUAREZ D. y OLSON F. Nodulation of Electrodeposited Copper in the Presence of Tiourea. *Journal of Applied Electrochemistry*. [1992]. V. (22). p. [1002 – 1010].
- 47 VEILLEUX B., LAFRONT M. y GHALI E. Effect of Tiourea on Nodulation During Copper Electrorefining using Scale Industrial Cells. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. [2001]. V. (41). p. [343 – 354].
- 48 VEILLEUX B., LAFRONT M. y GHALI E. Influence of Gelatin on Deposit Morphology during Copper Electrorefining using Scale Industrial Cells. *Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum*. [2002]. V. (40). p. [41 – 62].
- 49 O'KEEFE T. y HURST L. The effect of Antimony, Chorine ion, and Glue on Copper Electrorefining. *Journal of Applied Electrochemistry* [1978]. V. (8). p. [109 – 119].

- 50 VARGAS T. y PARRA P. The rol of Dissolved Iron present in Copper Electrowinning Electrolytes: Its Influence on Deposit Quality. Proceeding of Copper [2003]. p. [15 – 26]
- 51 ASTM E3-11 [2011]. Standard Guide for Preparation of Metallographic Specimens. ASTM International. West Conshohocken, Estados Unidos.
- 52 ASTM E407-07 [2011]. Standard Practice for Microetching Metals and Alloys. ASTM International. West Conshohocken, Estados Unidos.
- 53 BUTTS A. and DE NORA V. Structure and Grain Size of Electrodeposited Copper. Journal of the Electrochemical Society. [1941]. V. (79). p. [163 – 185].
- 54 NICHOLS R., BECKMANN W. and MEYER H. An In Situ Scanning Tunnelling Microscopy Study of Bulk Copper Deposition and the Influence of an Organic Additive. Journal of Electroanalytical Chemistry [1992]. V. (330). p. [381 – 394].

7. ANEXOS

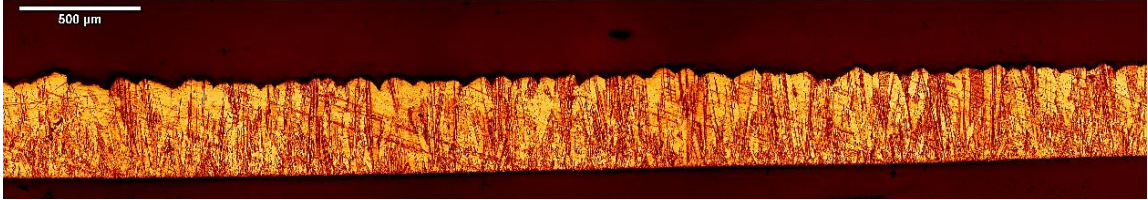
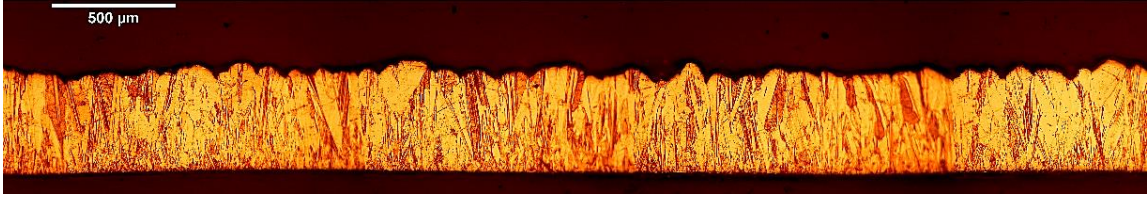


7.1 POTENCIAL ESTÁNDAR (A 298 K) ELECTROQUÍMICO DE ELEMENTOS

TABLA 11: POTENCIAL ESTÁNDAR ELECTROQUÍMICO DE ELEMENTOS PRESENTES EN ELECTROREFINACIÓN DE COBRE.^[9]

| Reacción Electroquímica | Potencial estándar de reducción (298 K)/ V vs EHE |
|---|--|
| $Au_{(ac)}^{3+} + 3e^{-} \rightarrow Au_{(s)}^0$ | 1,50 |
| $\frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H_{(ac)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2O_{(l)}$ | 1,23 |
| $Pt_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pt_{(s)}^0$ | 1,2 |
| $Pd_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pd_{(s)}^0$ | 0,83 |
| $Ag_{(ac)}^{+} + e^{-} \rightarrow Ag_{(s)}^0$ | 0,80 |
| $Fe_{(ac)}^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe_{(ac)}^{2+}$ | 0,77 |
| $H_2SeO_{3(ac)} + 4H_{(ac)}^{+} + 4e^{-} \rightarrow Se_{(s)}^0 + 3H_2O_{(l)}$ | 0,74 |
| $TeO_{4(ac)}^{-} + 8H_{(ac)}^{+} + 7e^{-} \rightarrow Te_{(s)}^0 + 4H_2O_{(l)}$ | 0,47 |
| $Cu_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Cu_{(s)}^0$ | 0,34 |
| $BiO_{(ac)}^{+} + 2H_{(ac)}^{+} + 3e^{-} \rightarrow Bi_{(s)}^0 + H_2O_{(l)}$ | 0,32 |
| $HAsO_{2(ac)} + 3H_{(ac)}^{+} + 3e^{-} \rightarrow As_{(s)}^0 + 2H_2O_{(l)}$ | 0,25 |
| $SbO_{(ac)}^{+} + 2H_{(ac)}^{+} + 3e^{-} \rightarrow Sb_{(s)}^0 + H_2O_{(l)}$ | 0,21 |
| $2H_{(ac)}^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_{2(g)}$ | 0,00 |
| $Pb_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Pb_{(s)}^0$ | -0,13 |
| $Sn_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Sn_{(s)}^0$ | -0,14 |
| $Ni_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Ni_{(s)}^0$ | -0,25 |
| $Co_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Co_{(s)}^0$ | -0,28 |
| $Fe_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Fe_{(s)}^0$ | -0,44 |
| $Zn_{(ac)}^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn_{(s)}^0$ | -0,76 |

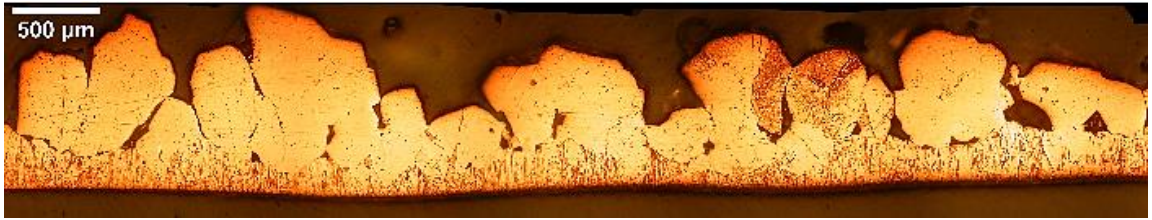
7.2 METALOGRAFÍAS CORTE COMPLETO

TABLA 12: METALOGRAFÍAS OBTENIDAS EN LAS DOS MUESTRAS RECOGIDAS EN CADA DEPÓSITO

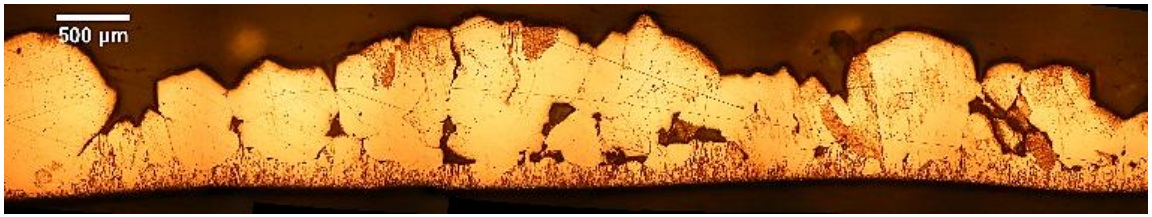
| Experimento 1: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ – 200 A m⁻² | |
|---|--|
| Corte Central |  |
| Corte Inferior |  |
| Experimento 2: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ – 300 A m⁻² | |
| Corte Central |  |
| Corte Inferior |  |

Experimento 3: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ - 400 A m⁻²

Corte Central

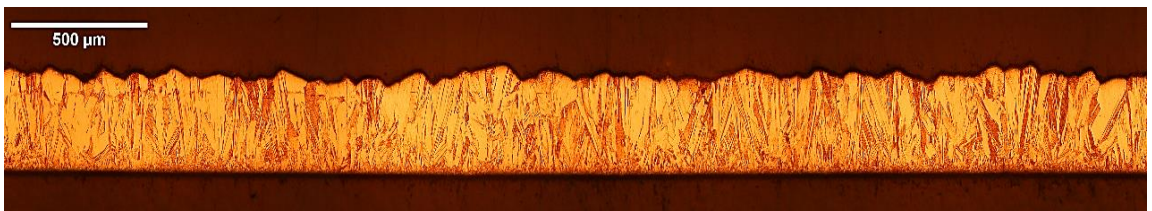


Corte Inferior

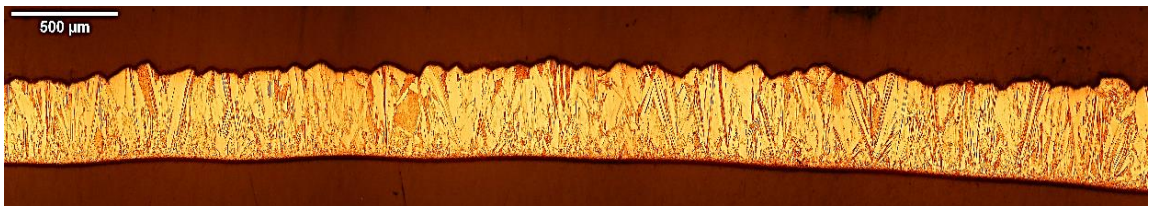


Experimento 4: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ - 1 g l⁻¹ Fe²⁺ - 200 A m⁻²

Corte Central

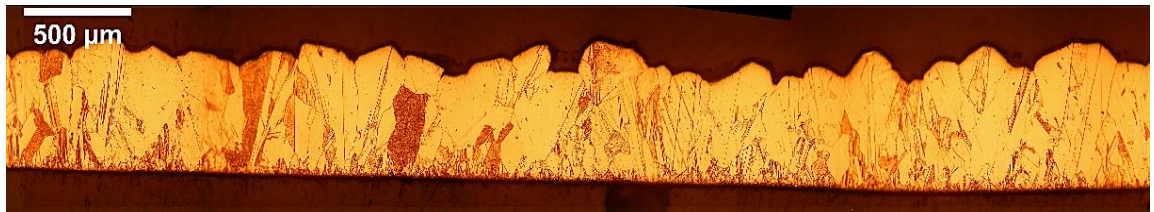


Corte Inferior



Experimento 5: $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ - $180 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $1 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ - 300 A m^{-2}

Corte Central

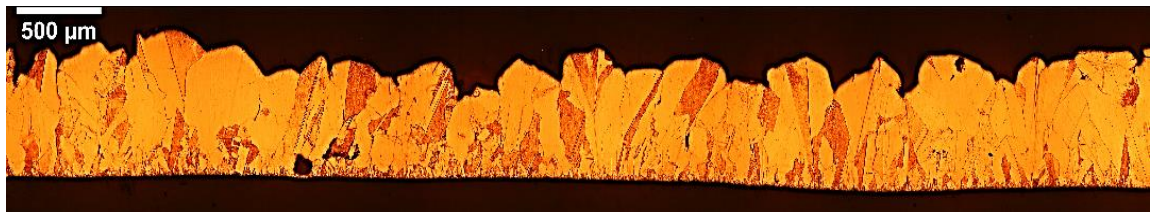


Corte Inferior

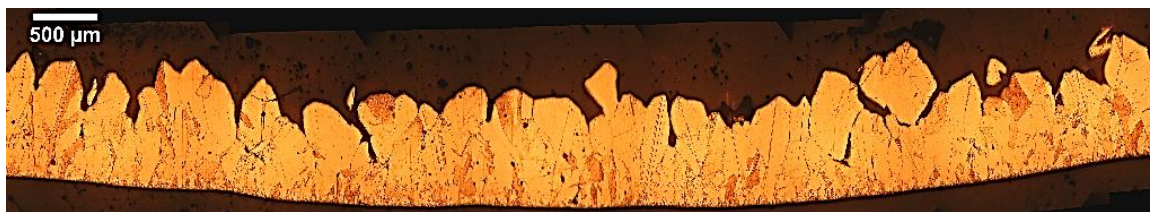


Experimento 6: $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ - $180 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $1 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ - 400 A m^{-2}

Corte Central

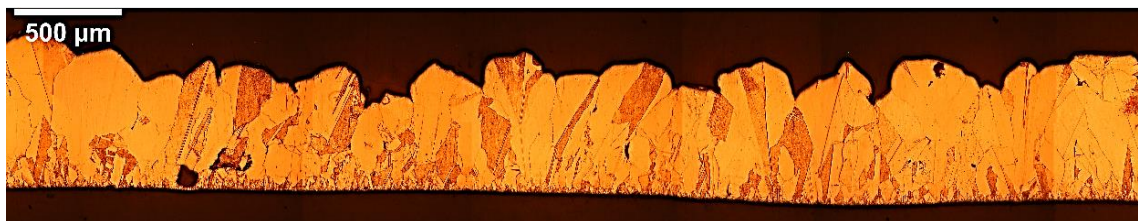


Corte Inferior

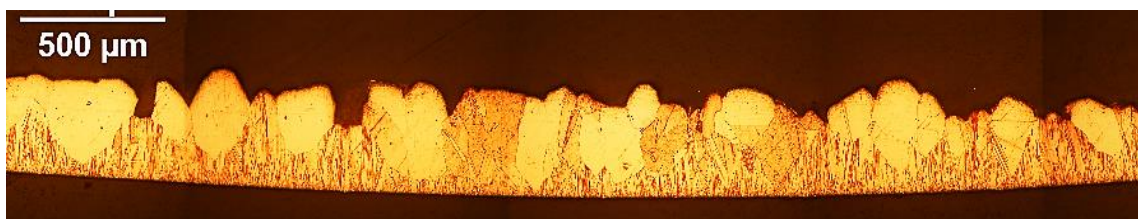


Experimento 7: $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ - $180 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $3 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ - 200 A m^{-2}

Corte Central

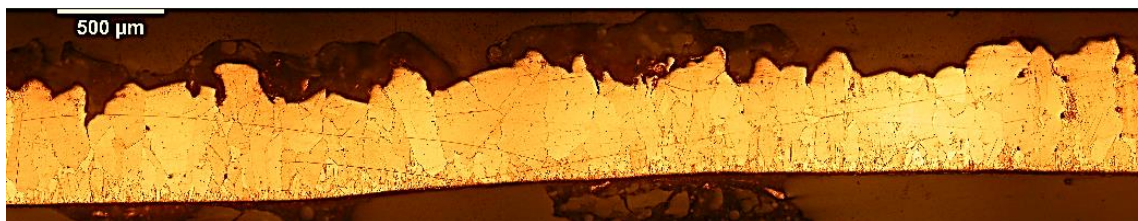


Corte Inferior



Experimento 8: $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ - $180 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $3 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ - 300 A m^{-2}

Corte Central

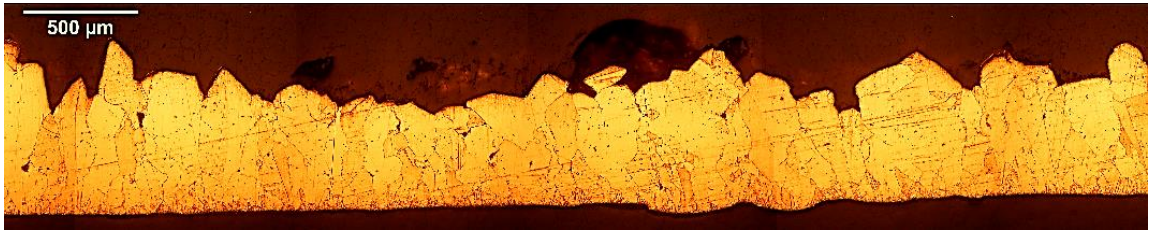


Corte Inferior

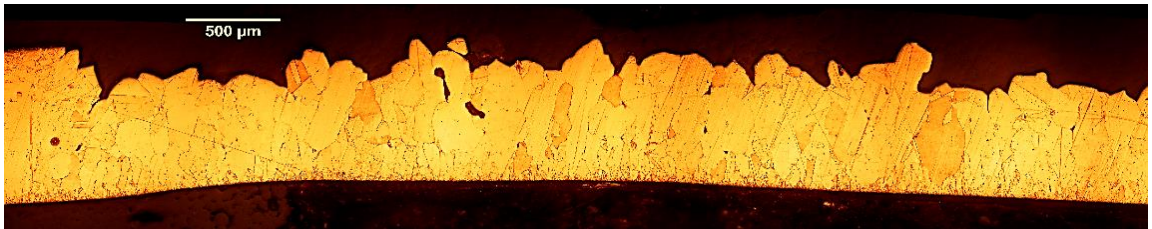


Experimento 9: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ - 3 g l⁻¹ Fe²⁺ - 400 A m⁻²

Corte Central

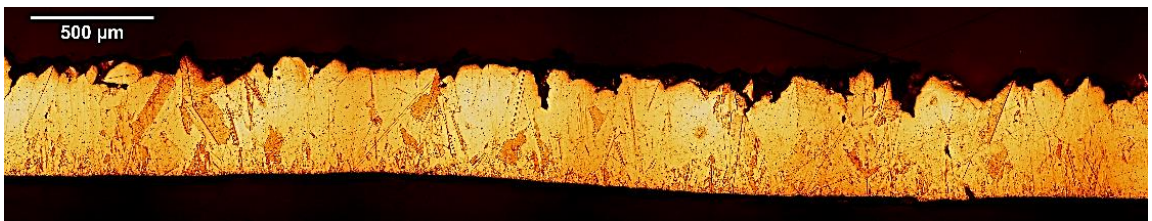


Corte Inferior



Experimento 10: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ - 5 g l⁻¹ Fe²⁺ - 200 A m⁻²

Corte Central

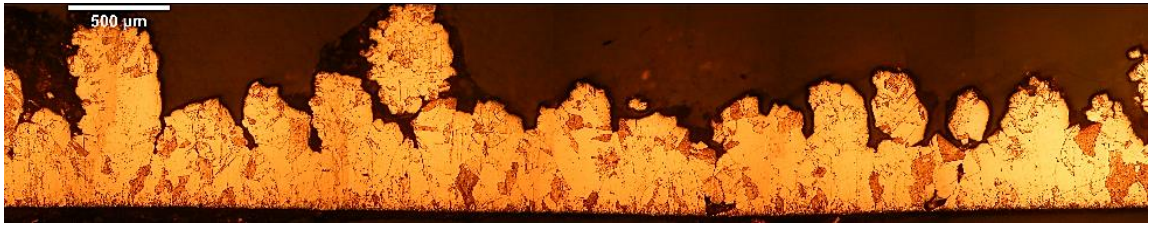


Experimento 11: 40 g l⁻¹ Cu²⁺ - 180 g l⁻¹ H₂SO₄ - 5 g l⁻¹ Fe²⁺ - 300 A m⁻²

Corte Central



Corte Inferior



Experimento 12: $40 \text{ g l}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ - $180 \text{ g l}^{-1} \text{ H}_2\text{SO}_4$ - $5 \text{ g l}^{-1} \text{ Fe}^{2+}$ - 400 A m^{-2}

Corte Central



Corte Inferior

