

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
IZTAPALAPA

DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE PROCESOS E
HIDRÁULICA

**ESTUDIO DE LA EFICIENCIA DE
ELECTRODEPOSITACIÓN DE PLATA A PARTIR DE
SOLUCIONES AMONIACALES DE TIOSULFATO EN
PRESENCIA DE ALTAS CONCENTRACIONES DE
COBRE**

**TESIS QUE PRESENTA EL
ING. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GÓMEZ
PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS (INGENIERÍA QUÍMICA)**

DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
Septiembre 2004

Esta tesis se realizó, bajo la dirección de la Doctora Gretchen T. Lapidus Lavine, y del Doctor Ignacio González Martínez, en el área de ingeniería química, del departamento de ingeniería de procesos e hidráulica, y en el área de electroquímica del departamento de química de la D.C.B.I. de la UAM-I.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) de México, por la beca otorgada durante el desarrollo de mis estudios de maestría.

Agradezco profundamente a los miembros del jurado, Dra. Grtchen T. Lapidus Lavine, Dr. Ignacio González Martínez y al Dr. Víctor E. Reyes Cruz, por su paciencia, comentarios y sugerencias hechas para la realización de este trabajo de tesis.

Así mismo, deseo expresar mi gratitud al Dr. Alberto Rojas, por su ayuda en el análisis termodinámico realizado en este trabajo.

Deseo agradecer especialmente a:

Dios, por darme vida y amor, para poder disfrutar haciendo lo que siempre soñé.

A mi mamá, **Esperanza Gómez**, por darme siempre el apoyo y la motivación necesarios para continuar, aún en los momentos más difíciles.

A mis hermanos, **Luis Lupe, Beto y Martha** (que es como mi hermana), y a toda mi familia por creer en mí.

A **Elena**, por su amor y comprensión, lo que me dio la fuerza suficiente para terminar este trabajo.

A todos mis compañeros de generación, **Beto, Magy, Nacho, Galo, Dago, Soid, Paco, Omar y Carlitos**.

A todos los compañeros y amigos de hidrometalurgia y electroquímica **Rosa, Carlos, Jaime, Fer, Poli, Dora, José Luis Víctor, Bayo, Maya, Nora y Cándido**.

A mis amigos **Paty, Alejandro, Hugo, Beto, Jacque y Ángel**.

Y a todas las personas, que por falta de espacio me es imposible mencionar, pero que de alguna manera, han influido para que yo haya llegado hasta este punto.

1 INTRODUCCIÓN	3
1.1 ANTECEDENTES	6
Objetivo General	10
2 EXPERIMENTAL	11
2.1 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS.....	11
2.1 ESTUDIOS DE MACROELECTRÓLISIS	13
3 ESPECIACIÓN TERMODINÁMICA DE LA SOLUCIÓN DE	
TIOSULFATO AMONIACAL	18
3.1 Estudio termodinámico de las especies presentes en el baño electrolítico de tiosulfato amoniacal (SAT).....	18
3.2 Modelación matemática del cambio de las fracciones de las especies presentes en la solución, en función de la composición del baño electrolítico.....	25
4 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS	28
4.1 Estudios voltamperométricos de las soluciones electrolíticas.....	28
4.2 Estudio cronoamperométrico de las soluciones electrolíticas en presencia de plata y cobre para los sustratos de CV y Ti en RDNE.	40
4.3 Estudio cronopotenciométrico del depósito selectivo de plata sobre un electrodo de Ti en RDNE.	51
5 ESTUDIOS DE MACROELECTRÓLISIS	58
5.1 Estudio de la eficiencia de electrodeposición selectiva de plata en un reactor con recirculación constante.	58
CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS	65
REFERENCIAS	67
ANEXO 1	70
A1 Lixiviación.....	70
A2 Procesos posteriores a la lixiviación.....	72
A3 Extracción por solventes.....	73
A4 Despojo	73
A5 Electrólisis	74
Cronoamperometría.....	75
Voltamperometría.....	77
Cronopotenciometría	79
ANEXO 2	83

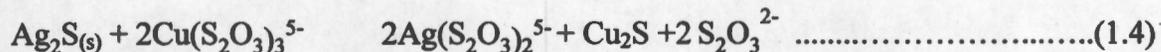
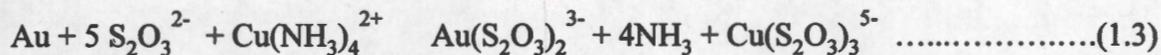
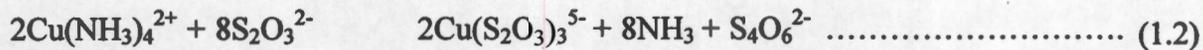
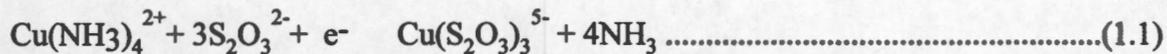
1 INTRODUCCIÓN

La industria minera, en particular de los metales preciosos, indiscutiblemente ha tenido un peso importante en el desarrollo de la economía mundial a lo largo de la historia. En México, se han explotado minas que contienen metales preciosos, desde antes de la llegada de los españoles, pero fue hasta el periodo colonial que se estableció como una de las industrias más importantes del país, lo cual sigue siendo vigente en nuestros días. Basta recordar que México es el primer productor de plata a nivel mundial⁽¹⁾.

En general la forma en la que se encuentra la plata en los yacimientos ubicados dentro del territorio mexicano es la acantita (Ag_2S), y la hidrometalurgia, en especial la cianuración, ha sido ampliamente utilizada para su tratamiento. El inconveniente en la utilización de la técnica de cianuración es el impacto ambiental tan negativo que representa, pues los residuos son altamente contaminantes, además de que es poco económico utilizarla en minerales con altos contenidos de material orgánico⁽²⁾.

Durante la década de los 90's se comenzó a plantear el uso de técnicas hidrometalúrgicas alternativas para disminuir el uso de la cianuración. Una de ellas es la utilización de ligantes como la tiourea, la cual a pesar de presentar altos rendimientos, tiene la desventaja de trabajar en condiciones de pH ácido, lo cual limita su inmediata adaptación a la planta industrial instalada actualmente. Otro ligante es el tiosulfato en medio amoniacal, el cual presenta rendimientos similares a los de la tiourea, con la ventaja de operar a niveles alcalinos de pH. Como se puede observar en la ecuaciones 1.2, el Cu(II) presente complejo de $\text{Cu(NH}_3)_4^{2+}$ se reduce a Cu(I) por la presencia del tiosulfato, y éste a su vez se oxida para formar tatrato, con el consecuente consumo de reactivos. Posteriormente, el complejo $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ participa en la disolución de la acantita. Es importante notar que se debe alcanzar un punto de equilibrio entre la concentración necesaria de $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y el consumo de tiosulfato, esto se logra

Se ha encontrado que las reacciones de lixiviación presentes en el sistema tiosulfato- CuSO_4 - NH_3 son las siguientes (Flett et al ⁽⁴⁾)



Una vez que se ha lixiviado la plata de su mineral se pueden recuperar los metales preciosos utilizando electrodeposición en forma directa, o bien después de hacer pasar la solución por un proceso de extracción por solventes y despojo para obtener una solución libre de los contaminantes propios del proceso de lixiviación. Cualquiera que sea el caso, la solución rica en plata contendrá también tiosulfato, EDTA y Cu(II) en medio amoniacal.

En la actualidad el uso de procesos electroquímicos en la industria metalúrgica, se ha limitado al campo de la refinación de metales, pero es posible emplearlos en procesos de obtención y separación.

Recientemente se han realizado investigaciones encaminadas a optimizar electrodepósito de oro y plata a partir de diversas soluciones acuosas⁽⁵⁻¹⁰⁾, en las cuales se tienen como iones metálicos al Au(I), Au(III), Ag(I) y en ocasiones al Cu(II) y algún ligante sin carga eléctrica como el NH₃. Debido a la poca atención que el tiosulfato ha recibido hasta hace poco como agente lixivante, los estudios efectuados en este campo son escasos, y dado que el problema de la estabilidad de este ligante ha sido resuelto, se ha despertado nuevo interés en las investigaciones sobre el electrodepósito de Ag(I) y Au(I) en soluciones acuosas de tiosulfato.

En el presente trabajo de investigación se realizó un estudio sistemático de los procesos que intervienen en la electrodeposición de Ag(I) en soluciones acuosas de tiosulfato que además contengan EDTA, NH₃ y en presencia de altas concentraciones de Cu(II).

1.1 ANTECEDENTES

La obtención de metales preciosos se ha realizado a lo largo de la historia por diversos medios. En 1887 McArthur y los hermanos Forrest patentaron un proceso en el cual se utilizó, a nivel industrial, una solución acuosa de cianuro para extraer selectivamente oro. La ventaja de este proceso ha sido la alta selectividad de las soluciones cianuradas por la extracción tanto de oro como de plata. La alta estabilidad del ion dicianurato de plata y oro, ha permitido que se siga utilizando este proceso hasta el presente.

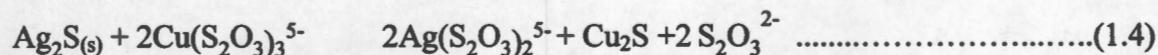
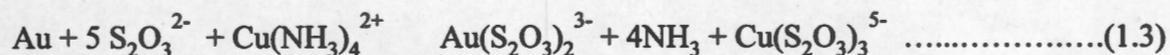
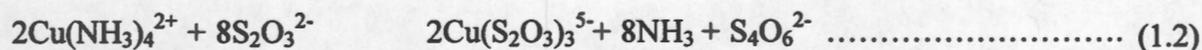
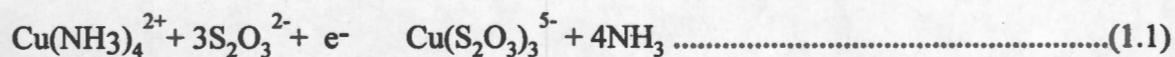
El principal inconveniente del uso de este sistema es la alta toxicidad de sus desechos, y por consiguiente su elevado costo de tratamiento. Debido a ello, ha sido necesario implementar nuevas tecnologías que permitan sustituir el empleo del cianuro. Aunado a lo anterior, existe el problema de que los yacimientos tanto de oro como de plata, son cada vez más pobres y que en muchos de ellos los valores se presentan en forma refractaria ⁽¹¹⁾. Lo anterior incluye casos donde el oro y la plata están encapsulados dentro de minerales que son inertes a la acción del cianuro; o bien, son consumidores de éste, como puede ser el cobre o el manganeso, e incluso puede darse adsorción de cianuro en material orgánico presente en el mineral.

En 1979 Berezowsky⁽¹²⁾ desarrolló un trabajo de investigación para comparar los rendimientos en la lixiviación de oro y plata utilizando soluciones de: cianuro, tiourea, salmuera y tiosulfato, a partir de residuos de lixivaciones en medios amoniacaes en presencia de sulfato de cobre. Dentro de ese trabajo se estudiaron los efectos de diferentes factores, como la concentración de los reactivos, la temperatura y la cantidad de cobre consumido, sobre la extracción de oro y plata. Los resultados demostraron que las soluciones de cianuro presentaron bajos rendimientos, debido a la presencia del cobre; y las de salmuera y tiourea, no fueron competitivas. Las soluciones de tiosulfato presentaron altos porcentajes de lixiviación comparados con los obtenidos por las otras tres soluciones; la presencia de cobre no sólo no disminuye la solubilidad de la plata sino que la incrementa y en el caso del oro, no se presenta efectos apreciables. Es importante señalar que, la atmósfera de las lixivaciones con tiosulfato, fue libre de oxígeno para minimizar la

inestabilidad del tiosulfato. Lo anterior indica que la extracción de plata depende de la cantidad de cobre que puede ser reducido.

Las investigaciones encaminadas a promover al tiosulfato como una alternativa para el uso del cianuro continuaron. En 1981, Tozawa e Inui⁽¹³⁾ demostraron que la presencia de iones Cu(II) es de vital importancia en la extracción de oro, mediante el empleo de una solución de tiosulfato en medio amoniacal.

En 1983, Flett y Wilson propusieron un mecanismo de reacción y remarcaron la importancia que tiene la presencia o ausencia del aire para la formación del ion Cu(II) o Cu(I), como se muestra en las ecuaciones 1.1 a 1.4



Fue hasta 1998 que Briones y Lapidus⁽⁴⁾ lograron establecer, mediante un estudio termodinámico, que el ion Cu(II) reacciona con el tiosulfato para formar el ion tetratioato y el ion Cu(I), el cual libera a la plata por sustitución en la fase sólida. En esa investigación desarrollaron un modelo matemático-fenomenológico que considera los equilibrios redox, así como la formación de complejos.

Por otro lado, en los estudios realizados en el ámbito electroquímico, la historia es un poco diferente, debido a que los procesos electrólisis se han utilizado en la industria primordialmente en las etapas de refinación y no como procesos de separación; además por el uso generalizado de la cianuración en las plantas de recuperación de metales preciosos,

los estudios se han centralizado en ese sistema. A continuación se describen brevemente algunos estudios, referentes al electrodeposición de plata a partir de diferentes soluciones.

De los estudios más recientes se puede citar a Rogozhnikov y Beck⁽¹⁴⁾, quienes en 1996 estudiaron la adsorción de plata a potenciales más positivos de -0.50 V, en una solución cianurada, demostrando que dicha adsorción está determinada por la isoterma virial, mientras que para potenciales más negativos la isoterma correspondiente es la Parsons.

En 1996, Sánchez y colaboradores⁽¹⁵⁾ demostraron que la adsorción de plata a partir de una solución cianurada se presenta como un proceso cuasi-reversible a 20°C y que sus parámetros cinéticos son también función de la temperatura en un intervalo de $10-60^{\circ}\text{C}$, en donde la reducción de plata es rápida para altas temperaturas.

En 2002, Reyes-Cruz⁽¹⁶⁾ y colaboradores efectuaron el estudio de la electrodeposición de plata y oro a partir de soluciones cianuradas en presencia de altas concentraciones de cobre (alrededor de 100 veces que de plata). En este trabajo trazaron los diagramas de zonas de predominio y de tipo Pourbaix tanto para oro y plata como para cobre, encontrando que termodinámicamente es posible hacer un depósito selectivo de plata y oro sin depositar el cobre.

En la última década se han hecho investigaciones en el área del electrodeposición de oro y plata a partir de soluciones no cianuradas^(17,18). En 1995 Trejo, Gil y González⁽²⁰⁾ calcularon el coeficiente de difusión para Au(I) a diferentes temperaturas y demostraron que el incremento de temperatura modifica el mecanismo de nucleación, cuando se utiliza un electrodo de oro.

Posteriormente, en 1998, Pardavé⁽¹⁹⁾ y colaboradores identificaron los diferentes procesos de nucleación de plata en medio amoniacal. En este trabajo se encontró que la plata puede formar núcleos bidimensionales o tridimensionales, lo cual depende de la composición de la solución. Cada proceso de nucleación está controlado por adición-incorporación (caso bidimensional) y por difusión o bien por incorporación a la red (en el caso tridimensional).

Ya en esta década, 2001, Ramos, Miranda y González⁽²⁰⁾ determinaron la influencia de los iones cloruro y nitrato en la electrodeposición de cobre en medio amoniacal. Encontrando en este tipo de baños que del cobre depositado sólo el 40-60% es oxidado nuevamente al aplicársele un potencial inverso, y que el nuevo depósito de cobre reacciona con el Cu(II) para formar Cu(I). Una conclusión importante a la que se llegó en este trabajo, fue que la presencia de nitratos favorece la disolución del cobre depositado, pero que en presencia de cloruros, este efecto desaparece e incluso favorece la depositación de este metal.

De los pocos antecedentes que corresponden, propiamente al electrodepósito de plata a partir de soluciones de tiosulfato, se encuentra la patente canadiense (propiedad de Eastman Kodak) N° 2044149, en la cual tratan de un dispositivo para tratar soluciones de desecho provenientes de laboratorios de fotografía o de rayos X, las cuales son tratadas con tiosulfato de amonio, y posteriormente se realiza el electrodepósito. En estos equipos es necesario tener altas concentraciones de plata (hasta 12000 ppm) y bajas concentraciones de cobre (menos de 20 ppm), además, al no haber estabilizado al tiosulfato su consumo debe ser elevado. En 1997 Hubin⁽²⁸⁻²⁹⁾ y colaboradores, estudiaron el proceso de formación de núcleos de plata, a partir de una solución de tiosulfato. Utilizaron un electrodo de plata de disco rotatorio y desarrollaron un modelo matemático, en el que consideraron un crecimiento 2D, seguido de uno 3D. Es importante señalar que la solución utilizada contenía únicamente Ag(I) complejada con tiosulfato, el pH se ajustó en un valor de 9.5 utilizando hidróxido de sodio.

En cuanto a la inestabilidad del tiosulfato en presencia de cobre, el problema se resolvió⁽³⁾ utilizando un ligante quelato (EDTA) el cual además forma complejos con el Cu(II) impidiendo que éste se reduzca a Cu(I).

De la revisión bibliográfica realizada se puede observar que no hay trabajos reportados que aborden el estudio de sistemas de electrodeposición de metales preciosos a partir de soluciones de tiosulfato similares a las que se emplearían en lixiviaciones a nivel industrial, por lo que es necesario trabajar en este campo.

1.2 OBJETIVOS

Objetivo General.

Realizar un estudio electroquímico sistemático para determinar la eficiencia de la electrodeposición de plata en función de la composición de soluciones complejas de tiosulfato amoniacal, similares a las que se emplearían en un proceso de lixiviación.

Objetivos Particulares.

- Determinar cuales son las especies metálicas que termodinámicamente puedan existir en una solución compleja de tiosulfato en presencia de metales preciosos.
- Mediante los diagramas de tipo Pourbaix, encontrar los parámetros de potencial y pH óptimos para el electrodeposito de plata a partir de una solución compleja de tiosulfato.
- Determinar los procesos óxido-reductivos que ocurren sobre diferentes sustratos, con el fin de encontrar el material más adecuado para realizar el electrodeposito selectivo de plata, a partir de una solución compleja de tiosulfato (mediante un estudio voltamperométrico).
- Encontrar el intervalo de potencial dentro del cual se deposite selectivamente la plata, a partir de una solución compleja de tiosulfato (mediante un estudio cronoamperométrico).
- Determinar la densidad de corriente a la cual se obtenga el electrodeposito selectivo de plata, a partir de soluciones complejas de tiosulfato; así como la estabilidad sobre el electrodo (mediante un estudio cronopotenciométrico).
- Calcular la eficiencia de corriente para el depósito selectivo de plata a partir de una solución compleja de tiosulfato en un reactor tipo filtro prensa (FM01-LC).

2 EXPERIMENTAL

2.1 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS

El depósito selectivo de plata a partir de soluciones amoniacales de tiosulfato con EDTA (SAT), en presencia de altas concentraciones de cobre, está influenciado por factores termodinámicos y cinéticos. Es por ello que se planteó la siguiente estrategia experimental, para determinar el intervalo de potencial a imponer en el cátodo al cual se realiza el depósito de plata minimizando la interferencia del cobre:

- Estudio termodinámico para determinar las especies electroactivas predominantes en el baño electrolítico. Asimismo, se calculó la distribución de todas las especies dentro de este sistema complejo a diferentes condiciones.
- Estudio voltamperométrico de las SAT en ausencia de iones metálicos, de SAT en presencia de Ag(I), Cu(II), y Ag(I)-Cu(II), con el fin de identificar las interacciones de ambos metales entre sí y con la solución y su dependencia del sustrato utilizado. Se estudiaron cuatro diferentes sustratos: acero inoxidable A304, aluminio, titanio y carbón vítreo (VC por sus siglas en inglés). Se realizaron los estudios mediante barridos cíclicos y barridos a diferentes potenciales de inversión (E-).
- Estudio cronoamperométrico acoplado con voltamperometrías de barrido lineal, de la SAT en presencia de Ag(I)-Cu(II) para determinar en forma precisa el intervalo de potencial en el cual se tiene el depósito selectivo de plata sin interferencia del cobre, la naturaleza del depósito de Ag, Cu y Ag-Cu a diferentes potenciales de depósito (E_{dep}), así como la influencia del sustrato.
- Estudio cronopotenciométrico de la SAT, en presencia de Ag(I)-Cu(II), para determinar la densidad de corriente que se debe aplicar para lograr un depósito selectivo de plata sin interferencia de cobre, así como para conocer la estabilidad de dicho depósito sobre el sustrato en el que se realizó.

Desarrollo experimental

Se empleó una celda de vidrio Pyrex de 100 ml de capacidad con un sistema de tres electrodos (Figura 2.1). Como electrodo de trabajo se utilizaron discos planos de acero inoxidable A304, carbón vítreo(VC), aluminio y titanio con área geométrica de 0.19 cm^2 . La superficie de cada disco fue pulida antes de cada estudio (voltamperométrico, cronoamperométrico y cronopotenciométrico) con acabado a espejo utilizando polvo de alúmina (tamaño de partícula $0.3 \mu\text{m}$). Inmediatamente después fue enjuagada con agua desionizada y sometida a vibración ultrasónica durante 5 minutos para eliminar los residuos de alúmina y grasa. Se empleó una barra de grafito como electrodo auxiliar y un electrodo de referencia de $\text{Hg}/\text{Hg}_2(\text{OH})_2/1.0\text{M KOH}$ ($E = -115\text{mV}$ vs SCE Electrodo Estándar de Cálomel por sus siglas en inglés), todos los estudios de microelectrólisis están referidos a este electrodo. Los estudios termodinámicos están referidos al NHE (Electrodo normal de Hidrógeno por sus siglas en inglés).

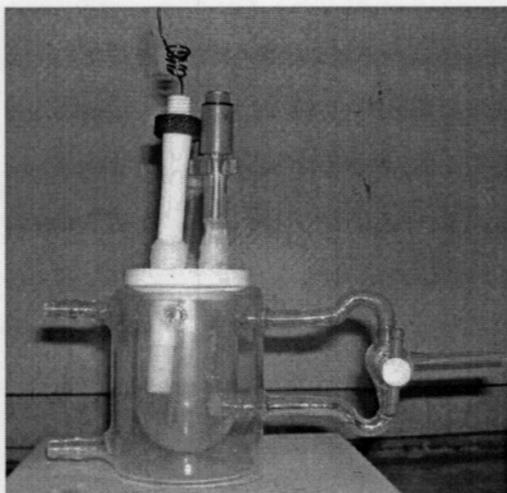


Figura 2.1 Celda de vidrio Pyrex de tres electrodos.

Las soluciones utilizadas en los estudios voltamperométricos, cronoamperométricos y cronopotenciométricos fueron:

- Solución de tiosulfato amoniacal con EDTA $0.2\text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y

(SAT)	0.025M EDTA
➤ SAT con Ag(I)	1x10 ⁻³ M AgNO ₃ , 0.2M Na ₂ S ₂ O ₃ , 0.6M NH ₃ y 0.025M EDTA
➤ SAT con Cu(II)	0.05M CuSO ₄ , 0.2M Na ₂ S ₂ O ₃ , 0.6M NH ₃ y 0.025M EDTA
➤ SAT con Ag(I)-Cu(II)	1x10 ⁻³ M AgNO ₃ , 0.05M CuSO ₄ , 0.2M Na ₂ S ₂ O ₃ , 0.6M NH ₃ y 0.025M EDTA

Todas las soluciones se prepararon con agua desionizada ($10\text{M}\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) y reactivos de grado analítico. El pH se mantuvo en 10.3 y a cada solución se le hizo pasar un flujo de Nitrógeno durante 15 minutos, para desoxigenarla antes de cada estudio, posteriormente se mantuvo una atmósfera de Nitrógeno.

Se utilizó un potenciostato EG&G PARC 263, los datos se obtuvieron y registraron mediante el uso de una computadora con el software ECHER

2.1 ESTUDIOS DE MACROELECTRÓLISIS

Con base en los estudios de microelectrólisis, se realizó un estudio de macroelectrólisis en un reactor tipo filtro prensa (FM01-LC). Con el fin de determinar la eficiencia de corriente, así como caracterizar el depósito obtenido sobre el sustrato utilizado, se planteó la siguiente estrategia experimental:

- Estudio de macroelectrólisis a corriente controlada, a partir de los datos obtenidos mediante la técnica de cronopotenciometría.
- Seguimiento de las concentraciones de plata y cobre totales en la SAT, con respecto al tiempo, mediante la técnica de espectrometría de absorción atómica.

- Análisis del depósito obtenido sobre el electrodo de trabajo, mediante digestión y análisis por espectrometría de absorción atómica.

Desarrollo Experimental

El estudio macroelectrolítico de la reducción selectiva de Ag(I) en presencia de altas concentraciones de cobre (3250 ppm Cu) sobre un electrodo de Ti, se realizó utilizando un reactor tipo filtroprensa FM01-LC (ver Figuras 2.2a, 2.2b y 2.2c), el cual fue diseñado y construido en el Laboratorio de Electroquímica Aplicada de la Universidad Autónoma Metropolitana Iztapalapa. Este es un reactor por lotes con recirculación continua y flujo controlado, las especificaciones de este reactor han sido reportadas por Brown⁽²⁶⁾ y Hammond⁽²⁷⁾. Con el fin de mantener separadas las reacciones anódica y catódica, el reactor cuenta con dos compartimientos separados por medio de una membrana catiónica de Nafion NX550.

El flujo de las soluciones anódica y catódica, para mantener una recirculación constante de los contenedores hacia el reactor, fue proporcionado por dos bombas centrífugas independientes de 1/8 hp marca Cole Parmer. En esta etapa del estudio, el flujo de ambas soluciones se mantuvo en 2.0 lmin^{-1} .

En la realización de macroelectrólisis se utilizó un potencióstato PARC 273, y el software ECHM para la adquisición y tratamiento de datos. Se tomaron muestras de la solución catódica a intervalos de tiempo de 10 minutos, las cuales fueron analizadas por espectrometría de absorción atómica en un equipo Varian SpectrAA220FS, para determinar el cambio con respecto al tiempo en las concentraciones totales de plata y de cobre presentes en la SAT

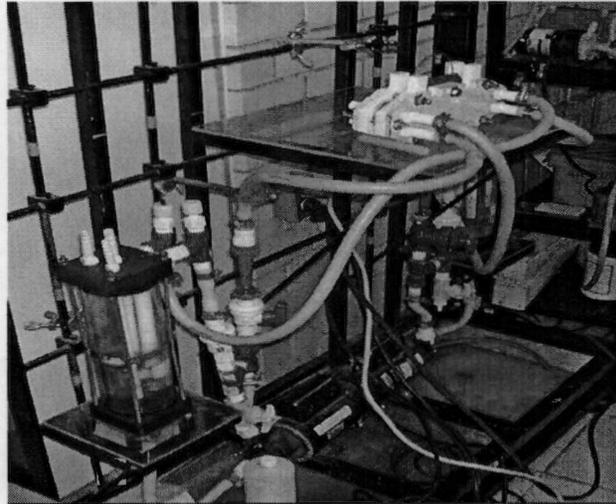


Figura 2.2a. Reactor tipo filtroprensa (FM01-LC) utilizado en la pruebas de macroelectrólisis.

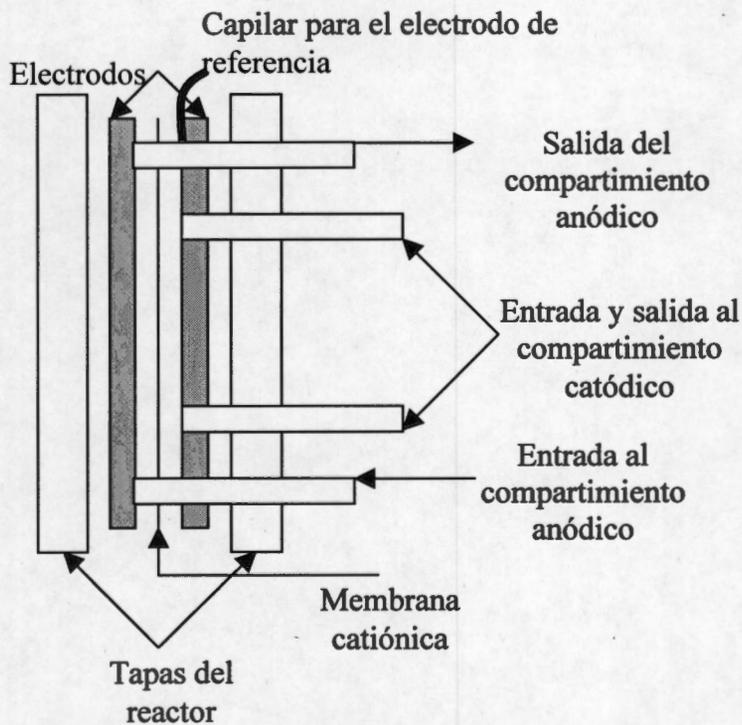


Figura 2.2b Esquema del reactor FM01-LC (vista lateral).

Como electrodo auxiliar se utilizó una placa de acero inoxidable tipo 304, con un área superficial de 54cm^2 . Como electrodo de trabajo se utilizó una placa de Ti, con un área superficial de 54cm^2 . Ambos electrodos se pulieron con polvo de alúmina (tamaño de

partícula 0.3 μm), e inmediatamente después se enjuagaron con agua desionizada ($18\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Las condiciones de las soluciones anódica y catódica, se enlistan enseguida:

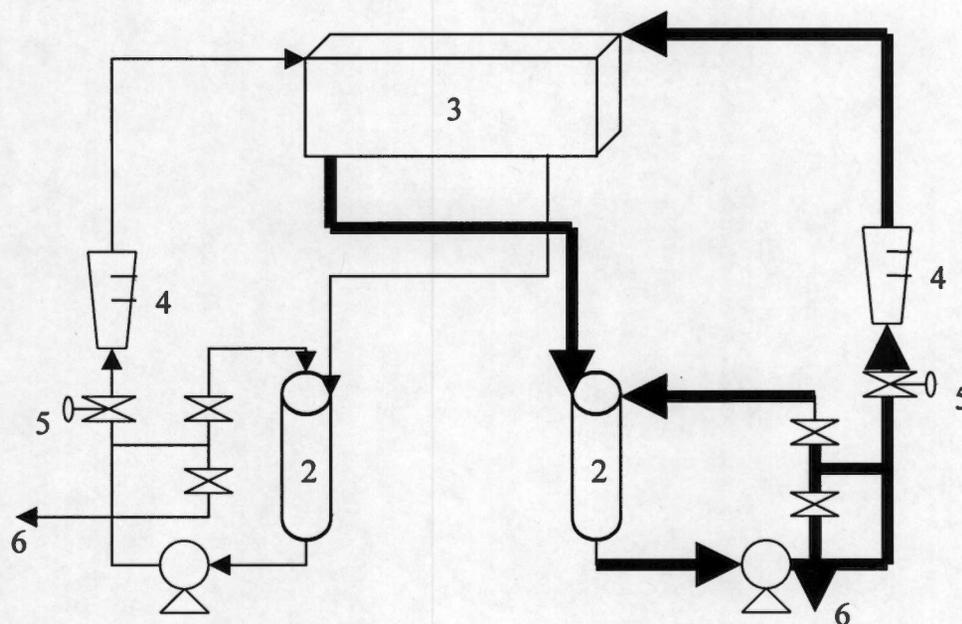
Solución catódica

- Solución de tiosulfato amoniacal con EDTA (SAT) 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y 0.025M EDTA
- SAT con Ag(I) $1 \times 10^{-3}\text{M}$ AgNO_3 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y 0.025M EDTA
- SAT con Cu(II) 0.05M CuSO_4 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y 0.025M EDTA
- SAT con Ag(I)-Cu(II) $1 \times 10^{-3}\text{M}$ AgNO_3 , 0.05M CuSO_4 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y 0.025M EDTA

Solución anódica

- Sulfato de sodio 0.2 M Na_2SO_4

Todos los estudios macroelectrolíticos se efectuaron utilizando soluciones preparadas con reactivos de grado industrial y agua desionizada ($10\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).



- 1 Reactor electroquímico FM01-LC con membrana catiónica
- 2 Contenedores de las soluciones anódica y catódica
- 3 Bombas centrífugas de 1/8 hp
- 4 Rotámetros (0.5 a 4.0 lmin⁻¹)
- 5 Válvulas de aguja
- 6 Salida para el muestreo

Figura 2.2c Esquema de las líneas de flujo para el proceso de macroelectrólisis de la SAT en presencia de Ag(I), Cu(I) y Cu(II) en el reactor FM01-LC. Las flechas gruesas, representan las líneas de flujo de la solución catódica.

3 ESPECIACIÓN TERMODINÁMICA DE LA SOLUCIÓN DE TIOSULFATO AMONICAL

3.1 Estudio termodinámico de las especies presentes en el baño electrolítico de tiosulfato amoniacal (SAT)

Se analizó la especiación de la solución utilizando el programa MEDUSA⁽²⁹⁾. Este estudio termodinámico se llevó a cabo para determinar, cuales son las especies electroactivas predominantes, que se encuentran en el baño electrolítico de tiosulfato amoniacal.

Haciendo uso de los datos informados en la literatura (ver ANEXO 2), para las constantes de formación de complejos para Ag(I) y Cu(I) con tiosulfato, NH₃ y EDTA, y para el Cu(II), con NH₃ y EDTA, se construyeron los diagramas de existencia-predominio (DEP) para cada metal, los cuales se muestran en la figuras 3.1, 3.2 y 3.3. En estos diagramas se grafican las zonas de existencia predominancia de las especies (delimitadas por líneas continuas), calculadas con respecto al cambio del pH y de la concentración de EDTA para Cu(II) (Figura 3.1) y con respecto al cambio de pH y concentración de tiosulfato para Ag(I) y Cu(I) (Figuras 3.2). En este estudio se considera al EDTA como el tetranión edetato.

En la Figura 3.1 se muestra el DEP para una solución con 0.05M CuSO₄, 0.2M Na₂S₂O₃, 0.6M NH₃, considerando una variación en la concentración de EDTA de 0.01 a 1.0M. Como se puede observar, para valores de pH menores a 12 y concentraciones aproximadas de EDTA entre 0.03 (log[EDTA]=-1.5) y 0.3M(log[EDTA]=0.0), predomina la especie soluble Cu(EDTA)²⁻. Por otro lado, si la concentración de EDTA baja a menos de 0.03M, se tienen zonas de existencia de la fase sólida de CuO_(s) para valores de pH de 4.5 a 8.7 y de 9.9 en adelante. Para concentraciones de EDTA de 0.025M, la especie soluble Cu(NH₄)²⁺ predomina solamente para un intervalo de pH de aproximadamente 8.7 a 9.9. Como resumen de lo anterior se puede concluir que el ion cúprico se compleja preferentemente con el ligando EDTA hasta que éste prácticamente se agota y la cantidad restante del cúprico forma complejos, que dependen de la relación NH₄/NH₃. En tanto disminuye la estabilidad del aminocomplejo, se forma la especie sólida CuO_(s).

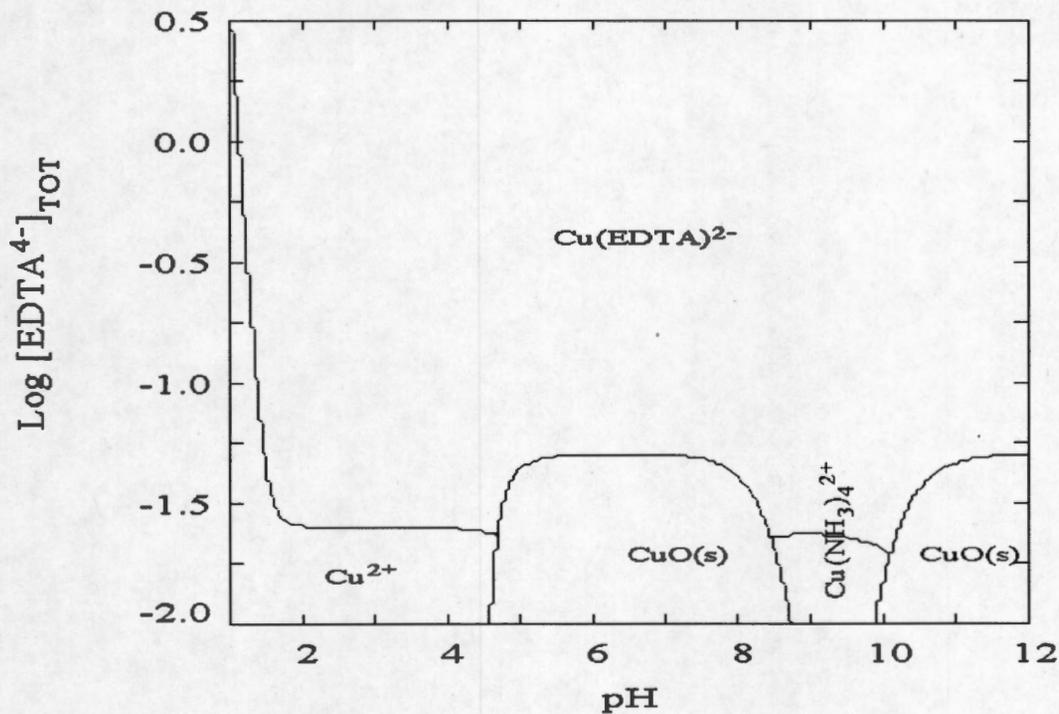


Figura 3.1 Diagrama de Existencia-Predominancia para el sistema Cu(II)-Tiosulfato-Amoniaco-EDTA, variando pH y la concentración de EDTA. Condiciones: 0.05M Cu(II), 0.6M NH_3 , 0.2M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

En la Figura 3.2 se muestra el DEP, para una solución con 0.05M Cu_2SO_4 (Cu(I)), 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 , variando la concentración de tiosulfato de 0.01 a 1.0M. Para valores de pH menores a 8 y concentraciones de tiosulfato mayores a 0.125M ($\text{log}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = -0.9$), predomina la especie soluble $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Al disminuir la concentración de tiosulfato se observan las zonas de predominancia de las especies solubles: $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, de 0.075 a 0.125 M de tiosulfato; y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$, de 0.05 a 0.075 M de tiosulfato. Cuando la concentración de tiosulfato disminuye a menos de 0.05 M, se presenta la existencia de la especie sólida $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$. Cuando el pH se incrementa a valores mayores de 8.0, la zona de existencia de $\text{Cu}_2\text{O}(\text{s})$ aumenta, desapareciendo las zonas de predominio de las especies $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ y $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)^-$ cuando el pH es mayor a 10.1. Es importante notar que a las condiciones del baño electrolítico (0.2M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ó $\text{log}[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = -0.7$) la especie predominante es $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, la cual es la que participa en el proceso de disolución de la plata presente en la acantita (ver ecuación 1.4)

En la Figura 3.3 se muestra el DEP para una solución 0.001M AgNO_3 , 0.6M NH_3 y 0.025M EDTA, variando la concentración de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ de 0.1 a 1M. Se puede observar que a concentraciones mayores de 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ la especie predominante de plata se transforma de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ a $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y que ningún momento se presenta una especie sólida.

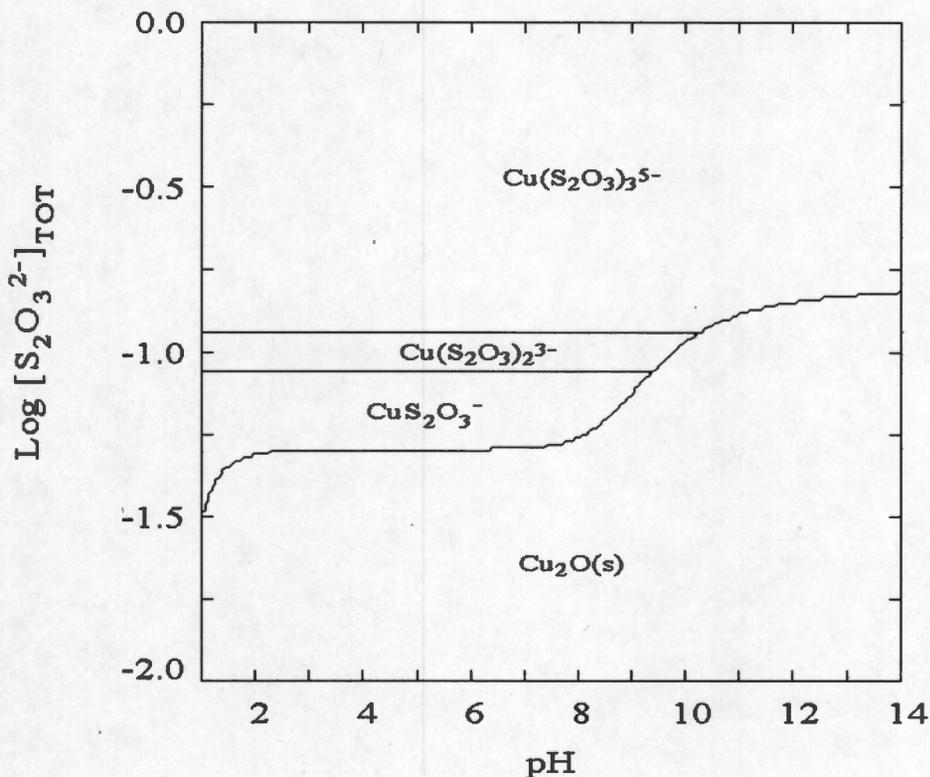


Figura 3.2 - Diagrama de Existencia-Predominancia para el sistema Cu(I)-Tiosulfato-Amónico-EDTA, variando pH y la concentración de Tiosulfato. Condiciones: 0.05M Cu(I), 0.6M NH_3 , 0.025M EDTA

Mediante el uso del programa MEDUSA se construyeron los diagramas tipo Pourbaix para cobre y plata. (E_{SHE} vs pH), mostrados en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6. Las líneas continuas representan las fronteras de existencia predominancia de las diferentes especies del baño, la línea punteada de la figura 3.6 indica la frontera de existencia predominancia de la especie $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, las líneas discontinuas indican la frontera de electroactividad del agua.

En la Figura 3.4 se muestra el diagrama tipo Pourbaix para una solución 0.05M CuSO_4 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 , y 0.02M EDTA. Se puede observar que entre los valores de pH de 6.7 y 8.4, y potenciales cercanos a 1.0 vs SHE, existe la especie sólida $\text{CuO}(s)$. En el

intervalo de pH de 8.4 a 10.3, se presenta la zona de predominancia de la especie soluble Cu(EDTA)^{2-} , y para pH mayor a 10.1 se tiene nuevamente la existencia de la especie sólida $\text{CuO}_{(s)}$. Al disminuir el potencial, se presenta la zona de predominancia de la especie soluble $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ (Cu(I)), cuya frontera depende fuertemente de la variación del pH, pues va de 1.0 V vs SHE, cuando el pH es de 2.5, a 0.05 V vs SHE cuando el pH tiene un valor de 14. Al disminuir el potencial por debajo de 0.2 V vs SHE, se tiene la reducción de la especie $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y se forma cobre metálico. Es importante notar que la presencia del ion tiosulfato, permite tener una zona relativamente grande de predominancia de la especie soluble $\text{Cu(S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, y que el pH debe estar entre los valores de 8.4 a 10.3 aproximadamente, para evitar la formación de especies sólidas.

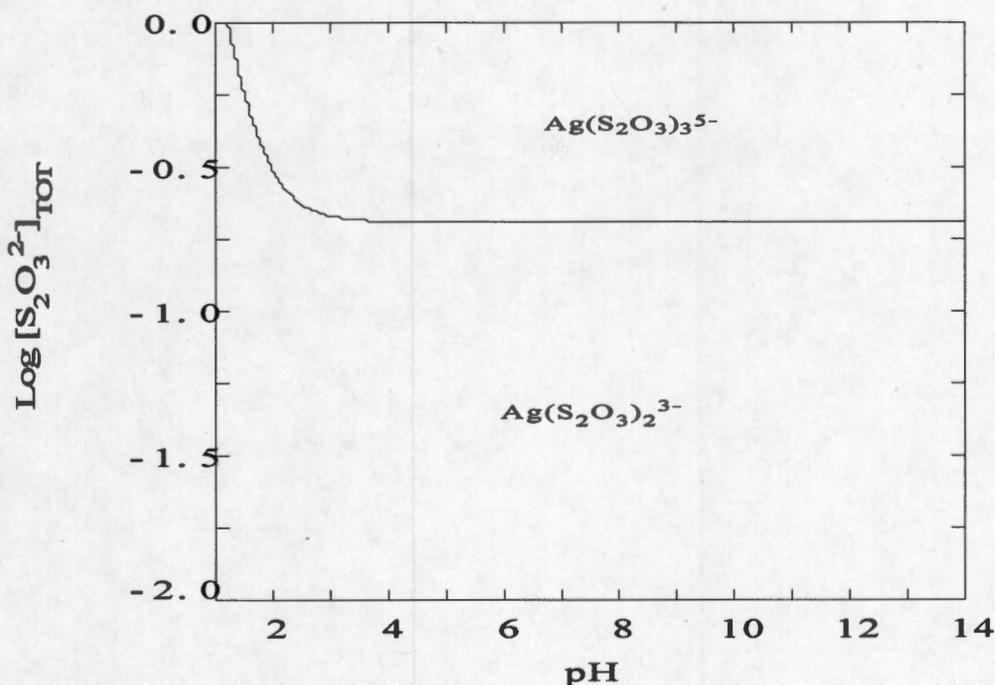


Figura 3.3 Diagrama de Existencia-Predominancia para el sistema Ag(I) -Tiosulfato-Amoniac-EDTA, variando pH y la concentración de EDTA. Condiciones: 0.001M Ag(I) , 0.6M NH_3 , 0.2M $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

En la Figura 3.5, se muestra el diagrama tipo Pourbaix para una solución 0.001M AgNO_3 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.6M NH_3 y 0.02M EDTA. Se puede observar que dentro de las fronteras de actividad electroquímica del agua (líneas punteadas), la especie soluble que predomina es $\text{Ag(S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ para valores de potencial de electrodo mayores a -0.12 V vs SHE en un

intervalo de pH de 3 a 14. Por de bajo de -0.12 V vs SHE, se presenta la reducción de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, con lo que se forma la especie sólida $\text{Ag}(0)$.

En la Figura 3.6 se muestra la superposición de los diagramas de tipo Pourbaix para cobre y plata mostrados en las Figuras 3.4 y 3.5, en un intervalo de potenciales de 0.05 a -0.25 vs SHE. Es posible observar que el potencial del par redox $\text{Cu(I)}/\text{Cu(0)}$, se encuentra a 0.09V , hacia potenciales más negativos que el par redox $\text{Ag(I)}/\text{Ag(0)}$. En las condiciones del baño, la reducción del agua no es apreciable desde el punto de vista termodinámico.

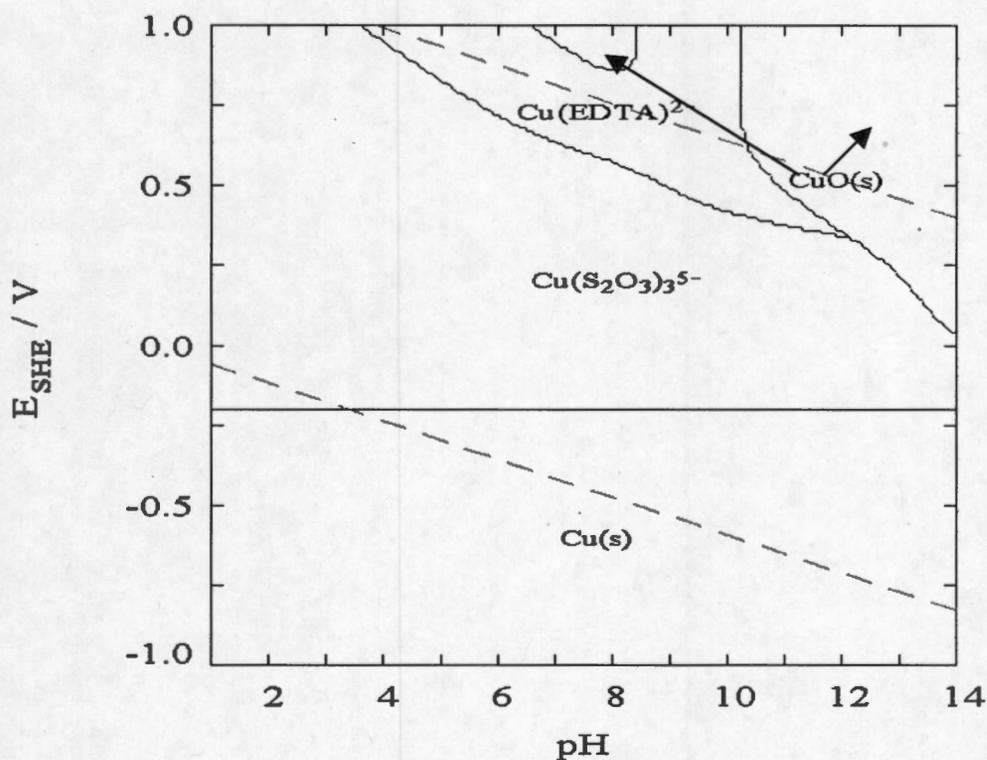


Figura 3.4 Diagrama tipo Pourbaix para cobre en el sistema tiosulfato-amoniaco-EDTA. Condiciones: 0.05M CuSO_4 , 0.05M Cu_2SO_4 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3

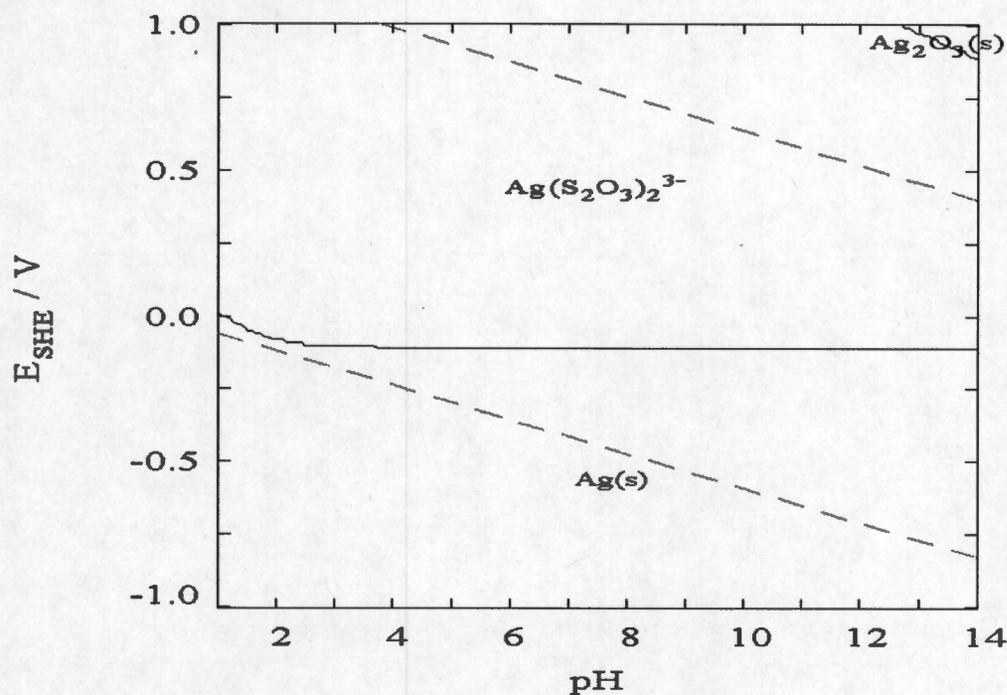


Figura 3.5 Diagrama tipo Pourbaix para plata en el sistema tiosulfato-amoniaco-EDTA. Condiciones: 0.001M AgNO_3 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3

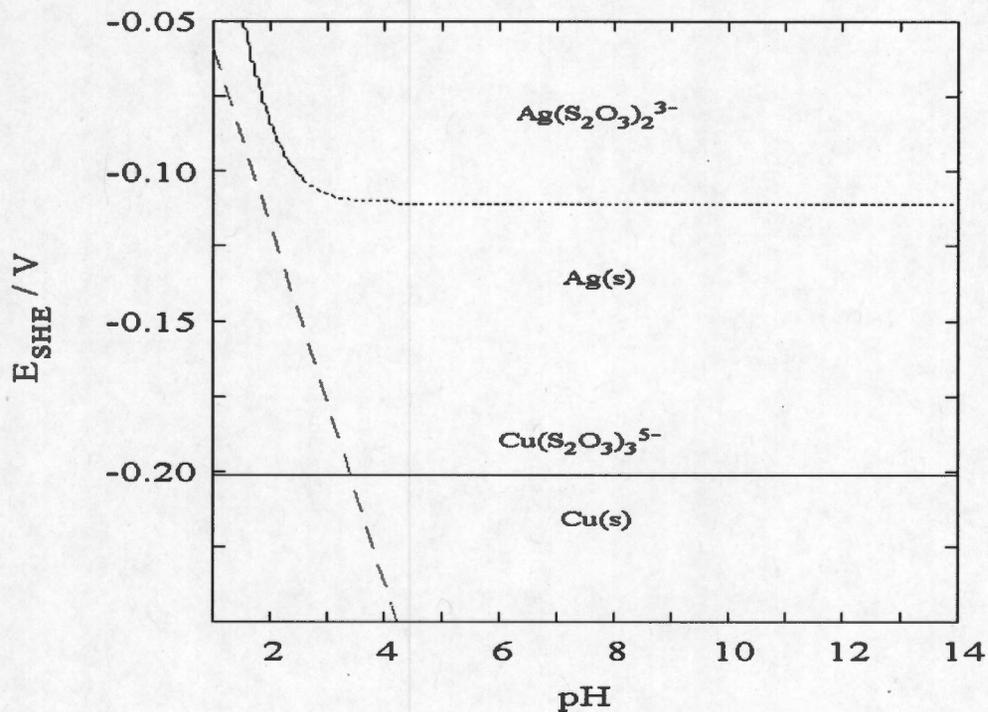
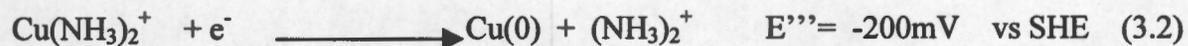
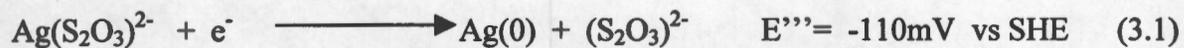


Figura 3.6 Diagramas tipo Pourbaix para plata (línea punteada), y para cobre (líneas continuas), en el sistema tiosulfato-amoniaco-EDTA. Condiciones: 0.001M AgNO_3 , 0.05M CuSO_4 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, , 0.6M NH_3

Los potenciales de las reacciones de óxido-reducción asociados a los depósitos de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{2-}/\text{Ag}(0)$ y de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+/\text{Cu}(0)$, para $\text{pH}=10.31$, $\text{pTS}=0.69$, $\text{pNH}_3=0.22$, $\text{pAg}=3.00$ y $\text{pCu}=1.31$ son:



Como se puede observar, de las ecuaciones 3.1 y 3.2, la diferencia entre los potenciales en los que se tienen las reducciones de $\text{Ag}(\text{I})/\text{Ag}(0)$ y $\text{Cu}(\text{I})/\text{Cu}(0)$, es de 0.09 V vs SHE. Esto indica que termodinámicamente el depósito de plata tendría una interferencia considerable de cobre. No obstante, el depósito es afectado también, por factores cinéticos, los cuales dependen, entre otras cosas, del sustrato utilizado.

3.2 Modelación matemática del cambio de las fracciones de las especies presentes en la solución, en función de la composición del baño electrolítico

Con los resultados obtenidos en la sección anterior, se procedió a determinar las fracciones de cada especie, para las condiciones del baño electrolítico. Utilizando los datos informados en la literatura (ANEXO 2), para las constantes de complejación de plata con tiosulfato (TS), NH₃ y EDTA y para Cu²⁺ con EDTA y NH₃, se planteó el siguiente sistema de ecuaciones. Se omitieron las cargas de cada especie para simplificar la nomenclatura, el subíndice T significa contenido total.

$$[Ag]_T = Ag^+ + Ag(S_2O_3) + Ag(S_2O_3)_2 + Ag(S_2O_3)_3 + AgNH_3 + Ag(NH_3)_2 + Ag(EDTA) + Ag(EDTA)_2 \quad (3.3)$$

$$[Cu]_T = Cu^{2+} + Cu(NH_3) + Cu(NH_3)_2 + Cu(NH_3)_3 + Cu(NH_3)_4 + Cu(EDTA) \quad (3.4)$$

$$[Na]_T = Na^+ + Na(S_2O_3) \quad (3.5)$$

$$[S_2O_3]_T = (S_2O_3) + 2Ag(S_2O_3)_2 + 3Ag(S_2O_3)_3 + Na(S_2O_3) \quad (3.6)$$

$$[EDTA]_T = Ag(EDTA) + 2Ag(EDTA)_2 + Cu(EDTA) \quad (3.7)$$

$$[NH_3]_T = Ag(NH_3) + 2Ag(NH_3)_2 + Cu(NH_3) + 2Cu(NH_3)_2 + 3Cu(NH_3)_3 + 4Cu(NH_3)_4 \quad (3.8)$$

El sistema se resolvió utilizando el programa POLYMATH y los resultados se muestran a continuación.

En la Figura 3.7 se muestran las fracciones de los complejos formados entre Ag(I) y S₂O₃²⁻, Ag(I) y NH₃, y Ag(I) y EDTA como función de la concentración de Na₂(S₂O₃)_T, al mantener constantes las concentraciones totales de NH₃ (0.6M), EDTA (0.025M), Cu(II)_T (0.05M) y Ag(I)_T (1x10⁻³M). Se puede observar que las fracciones de las especies Ag(S₂O₃)₃⁵⁻ y Ag(S₂O₃)₂³⁻, para concentraciones de (S₂O₃)_T de 0.1 a 1.0M, son las que predominan sobre las fracciones de las otras especies que contienen plata, lo cual coincide con lo predicho en el DEP de la Figura 3.3. Las fracciones de Ag(S₂O₃)₃⁵⁻ y Ag(S₂O₃)₂³⁻, se igualan (ambas con un valor a aproximado de 0.5) cuando la concentración de (S₂O₃)_T es de 0.4M. Para una concentración de S₂O₃²⁻ total de 0.2M, la fracción de Ag(S₂O₃)₂³⁻ es de 0.67

y la fracción de $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ es de 0.32 aproximadamente, por lo tanto se tiene que a las condiciones del baño electrolítico, coexisten las dos especies $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ y $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$, aunque predomina la segunda. La presencia de estas dos especies, podría resultar en la formación de dos picos, ó bien de un pico ancho de reducción en los voltamperogramas realizados a esta solución.

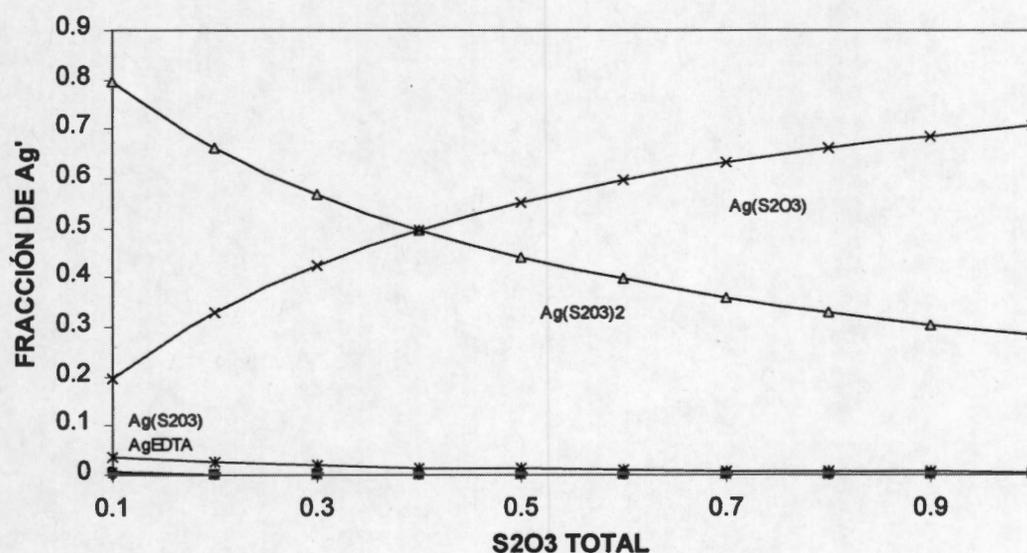


Figura 3.7 Distribución de las fracciones de las especies formadas entre la $\text{Ag}(\text{I})$ y los complejantes presentes en la SAT. Condiciones: 0.001M AgNO_3 , de 0 a $1\text{M } (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3

En la figura 3.8 se muestran las fracciones de cada complejo formado entre $\text{Cu}(\text{II})$ y NH_3 ; así como $\text{Cu}(\text{II})$ y EDTA , como función de la concentración total de EDTA de 0.005 a 0.08M , en una solución de NH_3 (0.6M), $\text{Na}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_T$ (0.2M), Cu_T (0.05M) y Ag_T ($1 \times 10^{-3}\text{M}$) constantes. Se puede apreciar que para concentraciones de EDTA menores a 0.025M , se presenta una competencia entre todos los complejos que se forman entre el cobre y el NH_3 y el cobre y el EDTA . Para una concentración de EDTA por encima de 0.025M , la fracción del complejo CuEDTA^{2-} es mayor de 0.5 y las fracciones de los complejos restantes compiten entre sí. Cuando la concentración de EDTA aumenta por arriba de 0.05M , la especie CuEDTA^{2-} es prácticamente la única que existe, como se predijo en el DEP de la Figura 3.1. En las condiciones del baño electrolítico (0.025M EDTA), predomina la especie CuEDTA^{2-} , sin embargo, las fracciones de los aminocomplejos alcanzan un valor de 0.3 , lo cual podría influir en las respuestas obtenidas en las técnicas electroquímicas.

Del estudio termodinámico, se puede concluir, que el EDTA estabiliza al tiosulfato, al impedir la formación del complejo $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, sin embargo, altas concentraciones de tiosulfato (mayores a 0.1 M), hacen que el $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$, predomine en una zona amplia de pH. Por otro lado, la plata deposita a un potencial ligeramente menos negativo que al Cu, a pesar de ello, la diferencia termodinámica no es suficiente para lograr un depósito selectivo,

Cabe señalar que además del aspecto termodinámico, el depósito de metales depende del sustrato sobre el cual se realice, lo cual requiere de un sobrepotencial de electrocristalización. Sin embargo, no es posible evaluar termodinámicamente ninguno de los dos factores. Adicionalmente, cuando existe la formación de una aleación, el potencial puede diferir considerablemente del predicho termodinámicamente. Por ello es necesario efectuar un estudio electroquímico sistemático que permita determinar cuales son los procesos de óxido-reducción que ocurren en las soluciones, en presencia de uno o ambos iones metálicos, así como el efecto que tiene el sustrato electrocatalítico en el depósito selectivo de Ag.

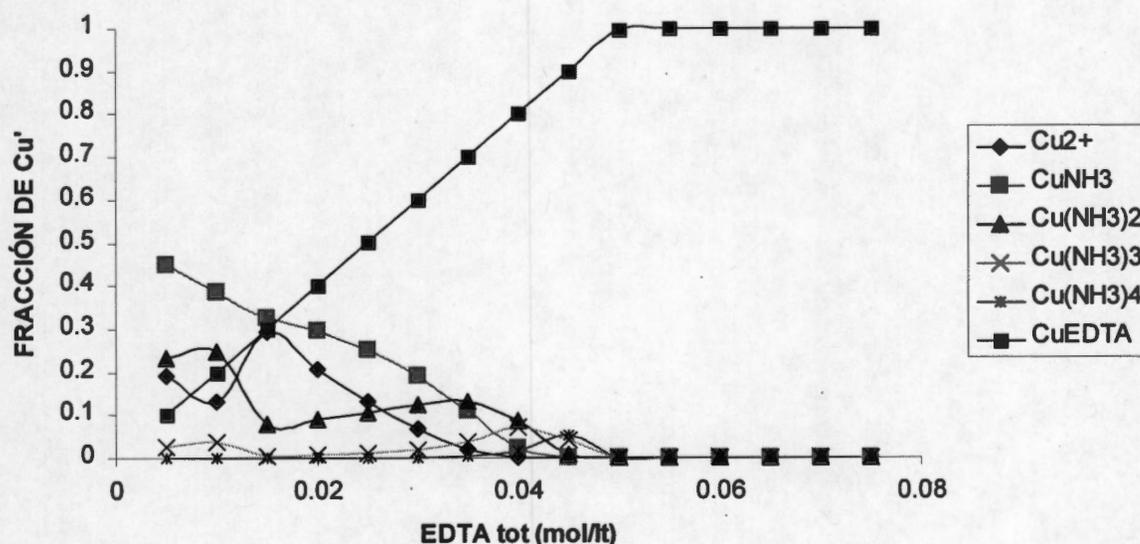


Figura 3.8 Distribución de las fracciones de cada especie formada entre el Cu(II) y los complejantes presentes en la SAT. Condiciones: 0.05M CuSO_4 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, de 0.005 a 0.08M EDTA, 0.6M NH_3

4 ESTUDIOS DE MICROELECTRÓLISIS

4.1 Estudios voltamperométricos de las soluciones electrolíticas

La voltamperometría es una técnica electroquímica potenciodinámica, es decir, el potencial impuesto en el electrodo de trabajo, cambia con el tiempo. En este caso el cambio se realiza de forma lineal con respecto al tiempo, y lo que se registra es la variación de la corriente con respecto al potencial impuesto (Anexo 1). De esta manera se obtiene un primer acercamiento a los procesos de óxido-reducción que tienen lugar en la interfase electrodo-solución, permitiendo conocer la reversibilidad de dichos procesos, así como las etapas en las que se desarrollan.

Esta técnica se utilizó para determinar los intervalos de potencial, a los cuales se tiene un depósito selectivo de plata minimizando la interferencia del cobre, para así encontrar los sobrepotenciales de electrocristalización que se deben alcanzar para lograr un eventual depósito masivo de plata para cada sustrato.

En primer lugar se realizaron voltamperometrías cíclicas a la solución libre de iones metálicos con el fin de establecer los límites de electroactividad dentro de los cuales no se presenten procesos considerables de óxido-reducción del electrolito soporte, o bien del sustrato. Posteriormente, se efectuaron estos mismos estudios experimentales sobre la SAT, primero en presencia de cada uno de los iones metálicos (Ag(I) y Cu(II)) por separado, y después con ambos presentes en el baño electrolítico. Lo anterior se efectuó para cada uno de los cuatro sustratos elegidos. Todos los voltamperogramas se iniciaron a partir del potencial de circuito abierto.

Determinación de los límites de electroactividad de la SAT sobre diferentes sustratos.

Se realizaron estudios voltamperométricos del comportamiento de la SAT sobre cada uno de los electrodos, para determinar el intervalo de potenciales a los cuales el electrolito soporte y el electrodo de trabajo no presenten procesos de oxidación o reducción

importantes, que pudieran enmascarar los procesos involucrados en el electrodepósito de plata y de cobre, sobre los electrodos de CV, Ti, Al y acero inoxidable.

En las figuras 4.1 a 4.4, se muestran los voltamperogramas realizados a la SAT, tanto en presencia como en ausencia de de Ag(I) y Cu(II), sobre cada uno de los cuatros sustratos. Todos los voltamperogramas se realizaron en dirección catódica, partiendo del potencial de circuito abierto (OCP por sus siglas en inglés), con una velocidad de barrido de 20 mV/s. En cada diagrama, los picos marcados con (‘) corresponden a la SAT con Ag(I), los marcados con (‘’) a la SAT con Cu(II) y los que no cuentan con ninguna marca corresponden a la SAT.

A) Límite de electroactividad de la SAT sobre el electrodo de aluminio.

En la Figura 4.1 se muestra la gráfica de un voltamperograma típico de la SAT en ausencia de Ag(I) y Cu(II), en un intervalo de -300 a -1800 mV. Como se puede observar, se presenta una onda de oxidación en todo el intervalo de potencial estudiado, por lo que se asume que es la superficie de aluminio la que se está oxidando. La curva tiene una forma muy parecida cuando se realiza el estudio en presencia de los iones metálicos, es decir que los procesos de oxidación del sustrato en presencia del electrolito soporte, enmascaran el comportamiento electroquímico de la plata y el cobre.

B) Límite de electroactividad de la SAT sobre el electrodo de acero inoxidable tipo A304.

En la Figura 4.2 se muestran los voltamperogramas típicos del comportamiento electroquímico de la SAT, tanto en presencia de Ag(I) y Cu(II), como en ausencia de estos, en un intervalo de -800 a 800 mV.

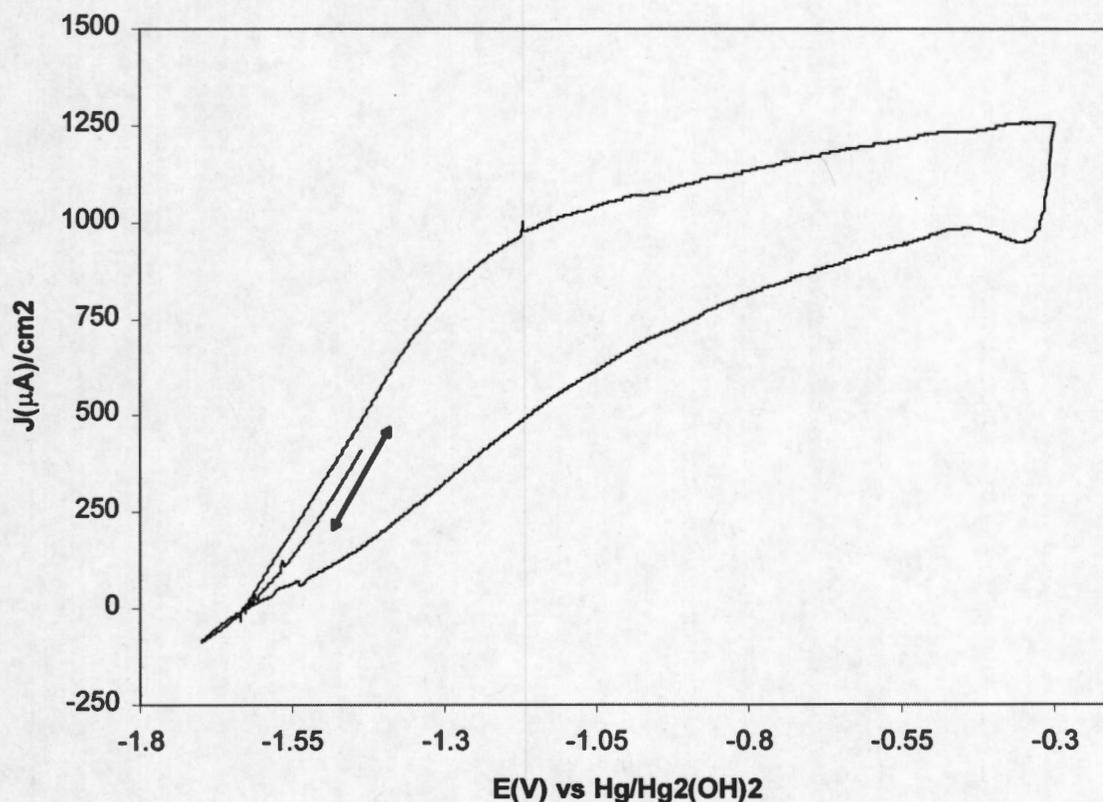


Figura 4.1 Voltamperograma típico del comportamiento de la SAT en ausencia de plata y cobre sobre un electrodo de aluminio. Condiciones: 0.2M $(S_2O_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 y pH = 10.3, $V = 20$ mV/s

El pico C_1 corresponde a un proceso de reducción de alguna especie del medio, que se está efectuando en un intervalo de potenciales de -300 a -650 mV; cuando el barrido de potencial se ha invertido, se presenta un proceso oxidativo (pico A_1), prácticamente en el mismo intervalo de potenciales. El pico C_1' corresponde a un proceso reductivo de alguna especie que se encuentra en la SAT en presencia de $Ag(I)$, el cual aparece entre los potenciales de -300 y -600 mV; para esta solución, se presenta un pico de oxidación (A_1') en un potencial aproximado de -150 mV, el cual es inapreciable en la SAT libre de $Ag(I)$. Para un intervalo de potenciales de 500 a 800 mV, se presenta un pico de oxidación (A_4 y A_4') tanto para la SAT como para la SAT en presencia de $Ag(I)$. El voltamperograma para la SAT en presencia de $Cu(II)$, muestra un pico de reducción (C_1''), en un intervalo de potenciales de -200 a -550 mV, a un potencial de -600 mV, se presenta la reducción del medio, probablemente acompañada de la reducción de alguna especie de la SAT con $Cu(II)$; en los intervalos de -500 a -100 mV y de -100 a 150 mV se presentan picos de

oxidación (A2'' y A3'') con una densidad de corriente que alcanza los 1500 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, para potenciales superiores a 200 mV se puede apreciar que comienza la oxidación del medio.

Dado que los picos C1 y C1' se encuentran en los mismos intervalos de potencial, no es posible asegurar que el pico C1' corresponda a la reducción de plata. Por otro lado, se desconoce la naturaleza de la especie presente en la SAT que se oxida entre los potenciales de -600 a -450 mV (pico A1'); sin embargo, dado que el pico Aa' aparece solamente en la SAT con Ag(I), es muy probable que corresponda a la oxidación de Ag(0) a Ag(I). En cuanto a la SAT en presencia de Cu(II), es posible que C1 sea desplazado hacia potenciales menos negativos (C1'') debido a la presencia del Cu(II), el cual puede estar reduciendo a Cu(I) en esa zona, y que en el potencial de -600 mV se esté dando la reducción de Cu(I) a Cu(0). En ese sentido, es posible que los picos A2'' y A3'' correspondan a la oxidación de Cu(0) y Cu(I) respectivamente. Es probable que los picos A4 y A4' correspondan a un proceso oxidativo del tiosulfato presente en la SAT, el cual se ve considerablemente incrementado cuando se da en presencia de Cu(II).

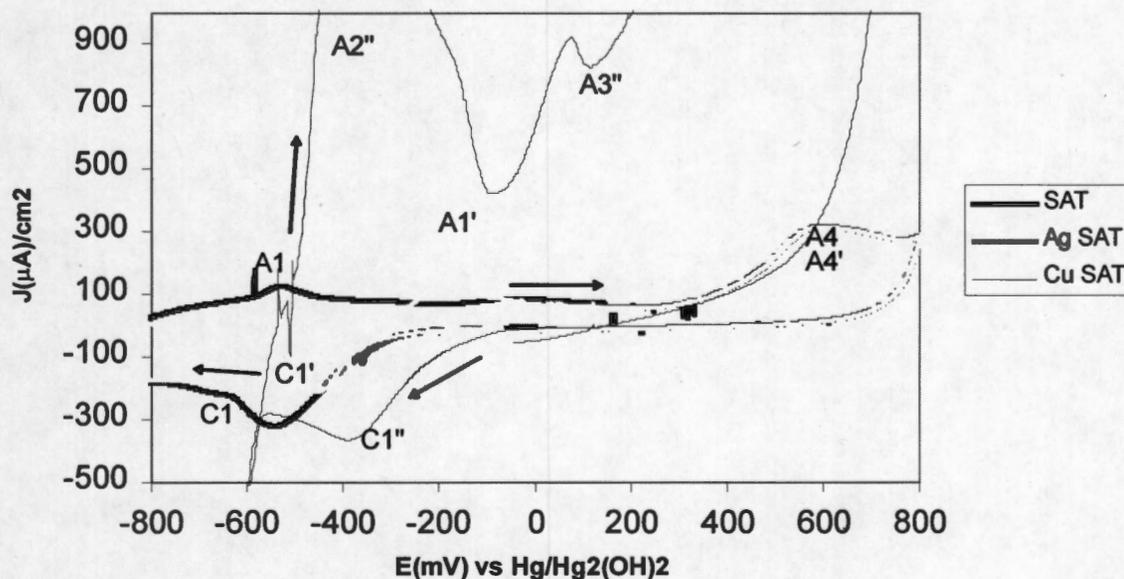


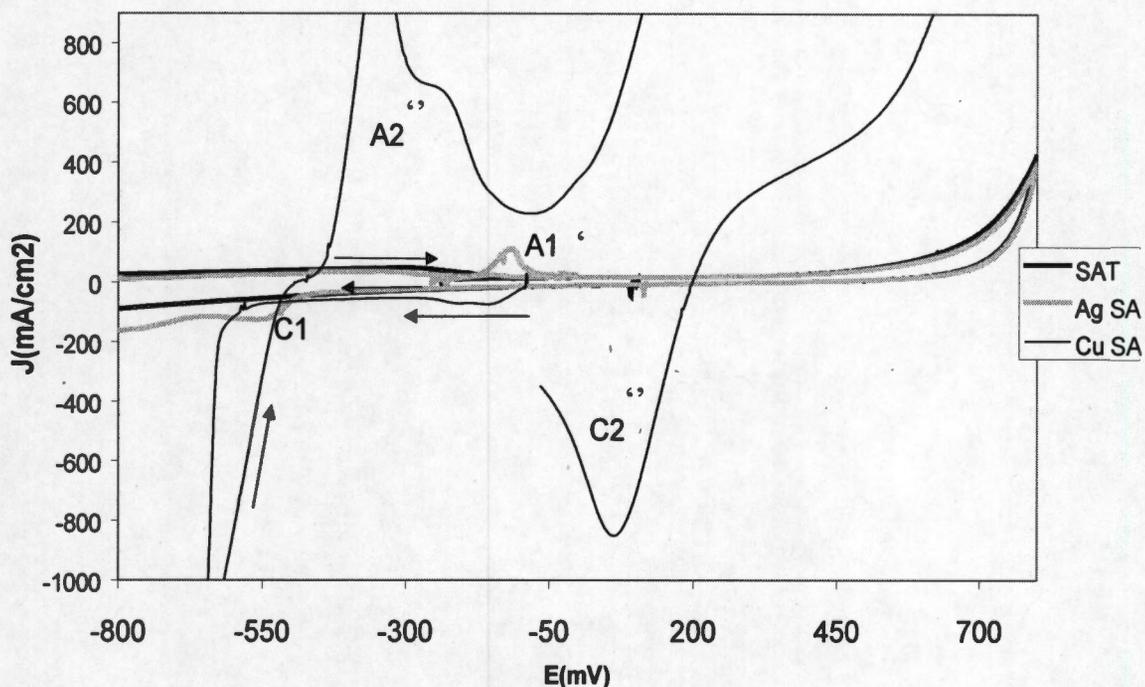
Figura 4.2 Voltamperogramas típicos del comportamiento de la SAT en presencia y en ausencia de plata y cobre sobre un electrodo de acero inoxidable tipo A304. Condiciones para la SAT libre de iones metálicos: 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 . Condiciones para la SAT en presencia de iones metálicos 0.001M AgNO_3 , 0.025M CuSO_4 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 , pH = 10.3, V = 20 mV/s

C) Límite de electroactividad de la SAT sobre el electrodo de CV.

La Figura 4.3 muestra los voltamperogramas típicos del comportamiento electroquímico, tanto de la SAT en ausencia Ag(I) y Cu(II), como en presencia de estos, en un intervalo de potenciales de -700 a 800 mV.

Como se puede observar, el electrolito soporte y el electrodo de CV, no presentan procesos oxido-reductivos considerables en el intervalo de potenciales de analizado. La SAT en presencia de Ag(I) presenta un pico de reducción en un intervalo de potenciales de -500 a -700 mV (C1'), y en un intervalo de -150 a -70 mV, se observa un pico de oxidación (A1'). La SAT en presencia de Cu(II) presenta un pico de reducción (C2'') entre los potenciales de 200 a -65 mV, también se puede observar una onda de reducción entre los potenciales de -100 y -250 mV, para potenciales de -550 mV se observa la reducción de una especie presente en la SAT con Cu(II) y un posterior sobrecruce a un potencial de -550 mV. En el mismo voltamperograma (SAT con Cu(II)) se observa un pico de oxidación (A2'') entre los potenciales de -450 y -50 mV, el cual presenta un hombro en un potencial de -250 mV, a potenciales mayores a 0 mV se comienza a oxidar el medio.

Es probable que el pico C1', corresponda a la reducción de Ag(I) a Ag(0), y que el pico A1' sea originado por la oxidación de Ag(0) a Ag(I). Es probable que el sobrecruce observado en la SAT con Cu(II) sea debido a que a potenciales mayores a -550 mV se esté dando el depósito de Cu(0), y que el pico A2'' corresponda al proceso de oxidación Cu(0) a Cu(I), se desconoce la naturaleza de la especie que forma el hombro del pico A2''. El pico C2'' puede corresponder a la reducción de Cu(II) a Cu(I), o a la reducción de alguna especie del medio.



E(mV) E(mV) vs Hg/Hg₂(OH)₂

Figura 4.3 Voltamperograma típico del comportamiento de la SAT en presencia y en ausencia de plata y cobre sobre un electrodo de CV. Condiciones para la SAT libre de iones metálicos: 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃. Condiciones para la SAT en presencia de iones metálicos 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3 V= 20 mV/s

D) Límite de electroactividad de la SAT sobre el electrodo de titanio.

En la Figura 4.4 se muestran los voltamperogramas típicos de una solución de la SAT en ausencia y en presencia de plata y cobre sobre un electrodo de titanio, para un intervalo de potenciales de -850 a 350 mV. Como se puede observar, la SAT libre de Ag(I) y Cu(II) no presenta ningún proceso óxido reductivo dentro del intervalo estudiado. La SAT en presencia de Ag(I), presenta un pico de reducción entre los potenciales de -550 y -700 mV, sin embargo no se aprecia ningún pico de oxidación para esta solución. La SAT en presencia de Cu(II), presenta un proceso reductivo importante que comienza a un potencial de -650 mV, y un posterior sobrecruce a un potencial de -520 mV; en esta solución se presentan tres picos de oxidación (A1, A2 y A3) en los intervalos de potencial de -500 a -250 mV, de -250 a -50 mV y de 0 a 220 mV respectivamente.

Es posible que el pico C1' corresponda a la reducción de plata, y que no aparezca un pico de oxidación asociado debido a la naturaleza del electrodo. El sobrecruce observado para la SAT con Cu(II) está relacionado con un depósito de cobre realizado a un potencial de -650 mV, los picos A1'' y A2'' , pueden ocasionados por la oxidación de Cu(0) a Cu(I) y de Cu(I) a Cu(II) respectivamente. Es probable que el pico A3''' esté relacionado con la oxidación de alguna especie del medio, como puede ser el tiosulfato.

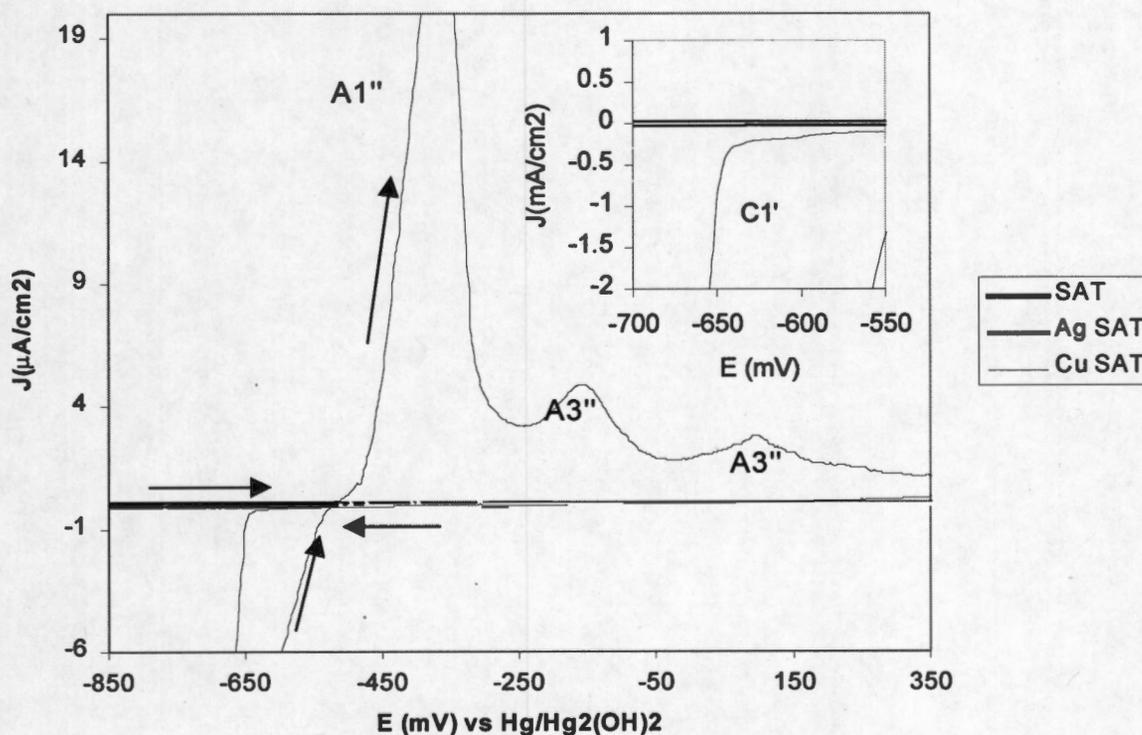


Figura 4.4 Voltamperograma típico del comportamiento de la SAT en presencia y ausencia de plata y cobre sobre un electrodo de titanio. Condiciones para la SAT libre de iones metálicos: $0.2\text{M } (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 . Condiciones para la SAT en presencia de iones metálicos 0.001M AgNO_3 , 0.025M CuSO_4 , $0.2\text{M } (\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 , $\text{pH} = 10$, $V = 20 \text{ mV/s}$

E) Selección de los sustratos sobre los cuales es posible apreciar los procesos electroquímicos de los iones metálicos.

En los incisos (A) a (D) de esta sección se mostraron las respuestas voltamperométricas de la solución libre de iones metálicos sobre cada uno de los cuatro sustratos propuestos. El aluminio y el acero inoxidable A304, mostraron actividad óxido-reductiva importante en el intervalo de potenciales estudiado, los cuales enmascaran los procesos concernientes a la reducción y oxidación de la plata y el cobre. Por otro lado, los sustratos de CV y Ti, no presentan esta característica y es posible apreciar con claridad la respuesta al cambio de corriente, ocasionada por la reducción de cada uno de los iones metálicos. Por lo anterior se decidió continuar con el estudio de voltamperometrías cíclicas a diferentes potenciales de inversión de la SAT en presencia de ambos iones metálicos (Ag(I) y Cu(II)), sobre los electrodos de CV y de Ti, con el fin de identificar el intervalo de potenciales a los cuales se presenta la reducción tanto de Ag(I) como de Cu(II).

Determinación del comportamiento electroquímico de la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) simultáneamente

En la sección anterior se presentaron los resultados del comportamiento electroquímico de la SAT en presencia de Ag(I) y de Cu(II), por separado, así como en ausencia de éstos. En esta sección se presentan los resultados de los estudios voltamperométricos realizados sobre la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) simultáneamente, para identificar el intervalo de potenciales a los cuales se tienen los procesos reductivos de plata y cobre, y la influencia de cada uno de estos metales sobre la reducción del otro.

En las Figuras 4.5 a 4.7, se muestran las familias de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), sobre un electrodo de VC (Figura 4.5 y 4.6) y de Ti (Figura 4.7), en un intervalo de potenciales de -600 a -300 mV, para diferentes potenciales de inversión, desde -400 hasta -520 mV. Todos los voltamperogramas se realizaron en sentido catódico, partiendo del OCP. Cabe mencionar que, en el OCP se tiene la presencia de un par redox, lo cual ocasiona que cada voltamperograma comience en densidades de corriente positivas.

En la figura 4.5 se muestra una familia de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de los iones Ag(I) , y Cu(II) sobre un electrodo de CV, para potenciales de inversión de -400 a -470 mV. Se puede observar que para $E_{\lambda} = -400$ mV se presenta un pico de oxidación, en un intervalo de potenciales de -250 a -120 mV. Para potenciales de inversión más negativos, este pico se hace más definido, y alcanza densidades de corriente mayores. Es importante notar que para E_{λ} entre -400 y -440 mV, el pico se desplaza ligeramente hacia potenciales menos negativos, esta tendencia se invierte para E_{λ} de -450 a -470 mV. Por otro lado, es posible apreciar la formación de una onda en un intervalo de potenciales de -100 a 50 mV.

Para potenciales de inversiones más negativos que -480 mV (Figura 4.6), el pico que aparece entre los potenciales de -250 y -120 mV, se hace menos definido y presenta la formación de un hombro en un potencial aproximado de -200 mV, además, la onda que aparece entre los potenciales de -100 y 50 mV se hace más grande. Cuando el potencial de inversión es de -550 mV, se comienza a apreciar la formación de un segundo pico de oxidación, en un intervalo de potenciales de -400 a -300 mV, el cual presenta una alta densidad de corriente cuando el potencial de inversión es de -600 mV

De la figura 4.3, se encontró que el pico de oxidación $\text{A1}'$, está asociado con la oxidación de Ag(0) a Ag(I) ; es probable que la presencia de Cu(II) en la SAT ocasione que este pico se encuentre desplazado hacia potenciales más negativos en la figura 4.5. Por otro lado, la tendencia que tienen los picos de oxidación de desplazarse ligeramente hacia potenciales menos negativos cuando los potenciales de inversión están entre -400 y -440 mV, es indicativo de la formación de un depósito selectivo de plata, sin embargo en este caso, la inversión de dicha tendencia, y la formación de un hombro para potenciales de inversión más negativos que -440 mV, hace suponer que se comienza a formar un codepósito plata-cobre. De la misma figura 4.3, se observó un pico de oxidación asociado con la oxidación de cobre, que comienza en un potencial de -450 mV, por lo que es muy probable que el pico de la Figura 4.6, que comienza a observarse a un potencial de -400 mV, cuando el potencial de inversión es de -550 mV corresponda a la oxidación de Cu(0) a Cu(I) . La onda.

formada a potenciales cercanos a cero, puede ser ocasionada por la oxidación de alguna especie de tiosulfato asociada con cobre.

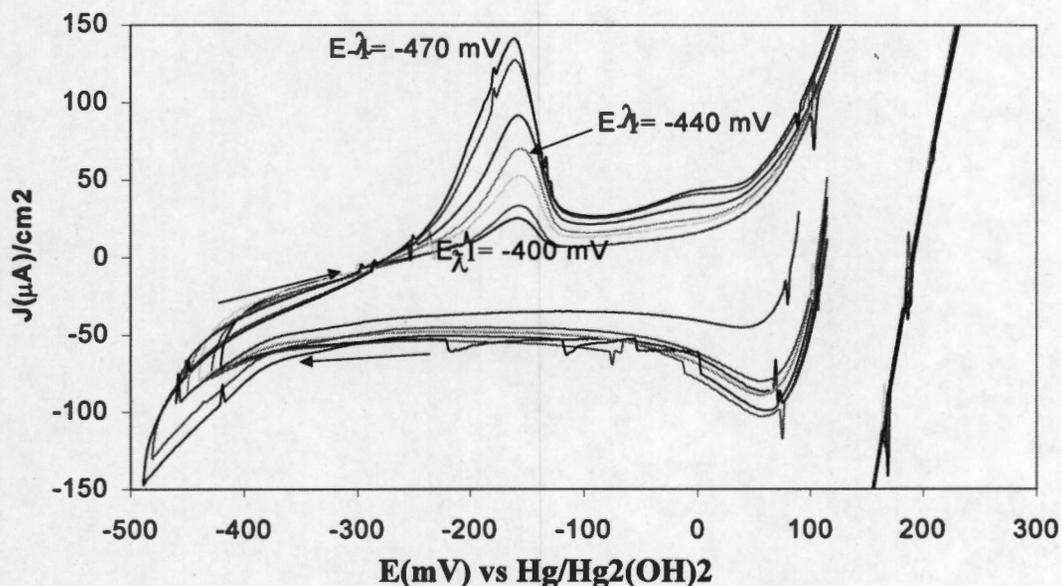


Figura 4.5 Familia de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I), y Cu(II) sobre un electrodo de CV, para potenciales de inversión de -400 a -470 mV. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3 V = 20 mV/s

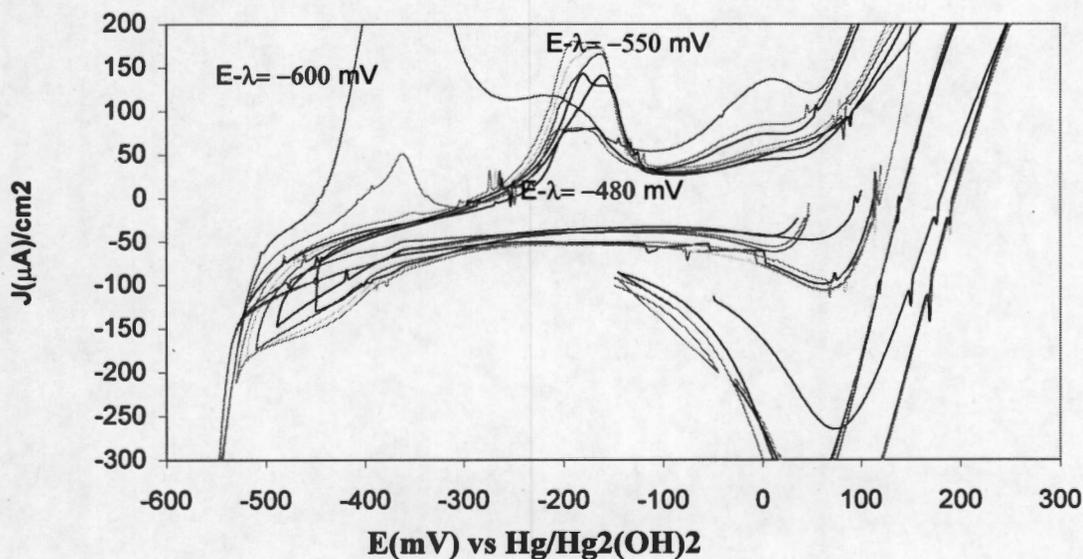


Figura 4.6 Familia de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I), Cu(I) y Cu(II) sobre un electrodo de CV, para potenciales de inversión de -480 a -550 mV. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3 V = 20 mV/s

En la Figura 4.7 se muestra una familia de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de Ti, para potenciales de inversión de -450 a -520 mV, es importante señalar, que dado las bajas densidades de corriente obtenidas al utilizar este electrodo, se decidió aplicar un tiempo de espera de 10 segundos en cada potencial de inversión, con el fin de incrementar la concentración de la especie reducida en ese potencial.

Se puede observar la formación de un pico de oxidación en un potencial aproximado de -150 a -50 mV cuando el potencial de inversión es de -450 mV, este pico tiende a crecer y a formarse en potenciales menos negativos conforme se hace más negativo el potencial de inversión. Cuando se alcanza un potencial de inversión de -470 mV, esta tendencia se detiene, y en un potencial de inversión de -480 mV el pico comienza a formarse en potenciales ligeramente más negativos. Se tiene la formación de un segundo pico de oxidación en un intervalo de potenciales de -400 a -300 mV cuando el potencial de inversión es de -520 mV. Entre los potenciales de 0 a 200 mV se tiene la formación de una onda de oxidación, la cual se hace más grande conforme se hace más negativo el potencial de inversión.

Cuando el depósito de plata se hace en ausencia de cobre (figura 4.4), no fue posible observar el pico de oxidación asociado con el par $\text{Ag}(0)/\text{Ag}(\text{I})$, sin embargo, se estableció que el pico que se comienza a formar a un potencial de -550 mV, está asociado con la reducción de plata. Entonces, es probable que en la figura 4.7, este proceso reductivo se encuentre desplazado hacia potenciales menos negativos debido a la presencia de Cu(II), por lo que los picos de oxidación formados a potenciales aproximados de -150 mV, corresponderían con la oxidación de $\text{Ag}(0)$ a $\text{Ag}(\text{I})$, y de forma similar a lo que sucede sobre el electrodo VC, éstos se desplazan hacia potenciales menos negativos, hasta que el potencial de inversión aplicado es de -480 mV, punto en el que se invierte la tendencia, por lo que es posible que en este potencial de inversión se comience a dar la formación de un codepósito plata-cobre; sin embargo en el caso del Ti, no se aprecia la formación de

hombros en los picos de oxidación asociados a la plata, por lo que es posible que este depósito tenga menor interferencia por parte del cobre que el realizado sobre el VC.

El pico de oxidación que se presenta a un potencial de aproximado de -400 mV, puede estar asociado con la oxidación de Cu_2O a Cu(II) , pues en el voltamperograma mostrado en la figura 4.4, se observó que a este potencial aparece un proceso oxidativo asociado con el cobre. La onda formada entre los potenciales de 0 y 150 mV puede estar relacionada con la oxidación de alguna especie de tiosulfato.

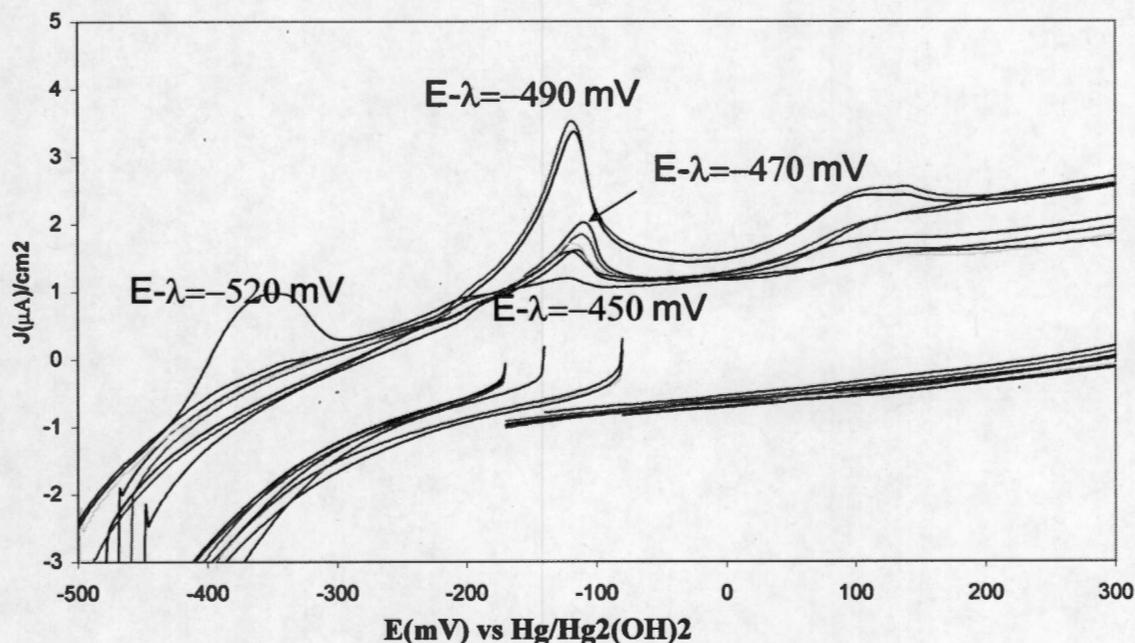


Figura 4.7 Familia de voltamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de Ti , para potenciales de inversión de -450 a -520 mV. Condiciones: 0.001M AgNO_3 , 0.025M CuSO_4 , $0.2\text{M (S}_2\text{O}_3)_2^{2-}$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3

De los estudios voltamperométricos realizados a diferentes potenciales de inversión se encontró la posible formación de un codepósito plata-cobre sobre ambos electrodos, VC y Ti, por lo que fue necesario realizar un estudio utilizando una técnica de mayor precisión que la voltamperometría cíclica, que permitiera determinar el intervalo de potenciales entre los cuales se esté presentando dicho fenómeno.

4.2 Estudio cronoamperométrico de las soluciones electrolíticas en presencia de plata y cobre para los sustratos de CV y Ti en RDNE.

Para identificar con mayor precisión los intervalos de potencial en donde se presenta el codepósito plata-cobre sobre los electrodos de VC y Ti, se realizaron estudios de cronoamperometría de pulso directo, para llevar a cabo el electrodepósito, acoplados a voltamperometrías de barrido lineal para evaluar la oxidación (ver Anexo 1). A partir de estos resultados, se calcularon las cargas asociadas (Q_a) a los picos de oxidación obtenidos en las voltamperometrías de barrido lineal, utilizando la técnica descrita por Reyes Cruz⁽²⁵⁾.

Estudio cronoamperométrico del depósito selectivo de plata sobre un electrodo de CV.

En las Figuras 4.8a y 4.9a se muestran las familias de cronoamperogramas típicos de la SAT con Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de CV, realizados en los potenciales de depósito (E_{dep}) de -350 a -440 mV y de -450 a -550 mV respectivamente, el tiempo de aplicación de cada potencial de depósito fue de dos minutos.

De la figura 4.8a, se puede observar que para cada E_{dep} , la densidad de corriente se estabiliza aproximadamente en $-30 \mu A/cm^2$, para tiempos mayores a 40 segundos. En la misma figura (ver recuadro), se puede apreciar la formación de un hombro en las cronoamperometrías realizadas a -420 a -440 mV entre los tiempos de 0.5 y 0.75 segundos, además de que el tiempo de carga de la doble capa es de aproximadamente 0.5 segundos.

La densidad de corriente se estabiliza en un valor muy parecido para cada cronoamperograma, es probable que para tiempos mayores a 40 segundos, se detecte la presencia de agitación térmica (Figura 4.8a). Por otro lado, el hombro formado entre 0.5 y 0.75 segundos para E_{dep} entre -420 y -470 mV indica un proceso de nucleación, y por los resultados obtenidos en las voltamperometrías cíclicas, es posible que se trate del proceso de depósito de plata. El relativamente elevado tiempo de carga de la doble capa puede ser

ocasionado por la presencia de especies adsorbidas sobre la superficie del VC, o bien por la presencia de una caída óhmica importante.

En las Figuras 4.8b y 4.9b se muestran las familias de voltamperogramas de barrido lineal corridos hacia la oxidación de la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de VC, correspondientes a cada cronoamperograma mostrado en las figuras 4.8a y 4.9a, realizados a partir de cada E_{dep} hasta un potencial de 0 mV.

En la Figura 4.8b, se puede apreciar la la formación de un pico de oxidación para cada voltamperograma obtenido después de llevar a cabo pruebas de electrodeposición a potenciales más negativos de -360 mV (Ia), en un potencial de -150 mV. El pico de oxidación aparece en potenciales, que se hacen más negativos conforme el E_{dep} impuesto para el depósito previo, es más negativo; este efecto se puede apreciar mejor para E_{dep} de -410 a -440 mV. Cuando el E_{dep} es de -410 a -420 mV, se tiene la formación de dos pequeños hombros, en los potenciales de -220 y -180 mV respectivamente (Ia e Ib).

La formación de los hombros y el ligero desplazamiento de los picos de oxidación hacia potenciales más negativos se deben probablemente a la formación del codepósito plata-cobre a partir del potencial de depósito de -410 mV.

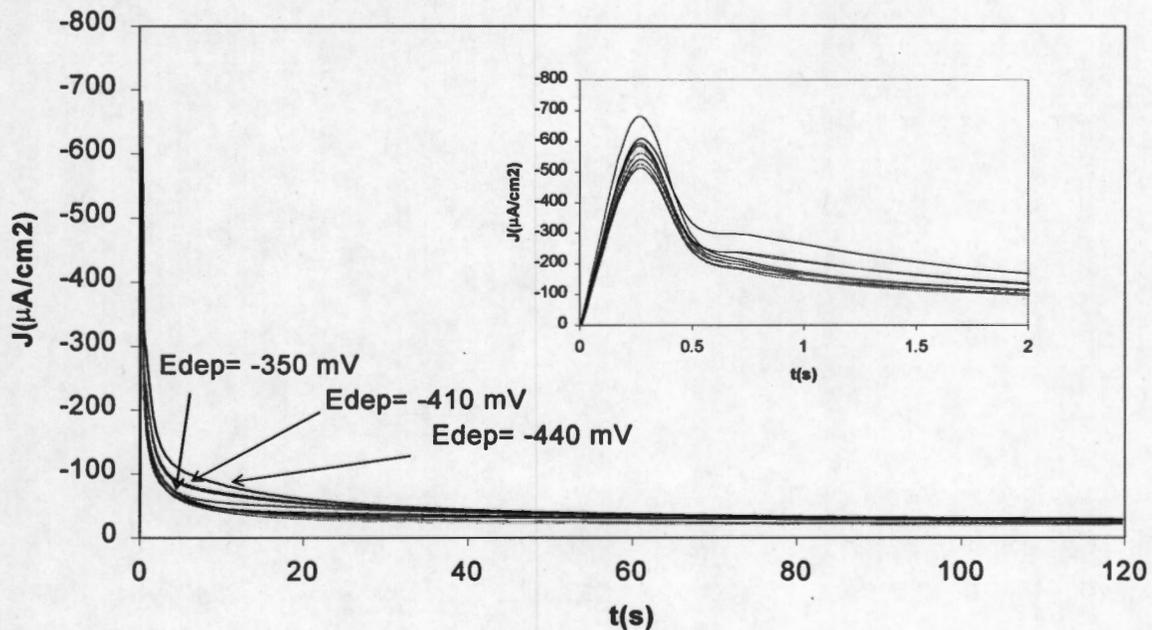


Figura 4.8a Familia de cronoamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), para potenciales de depósito de -350 a -440 mV sobre un electrodo de VC. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3

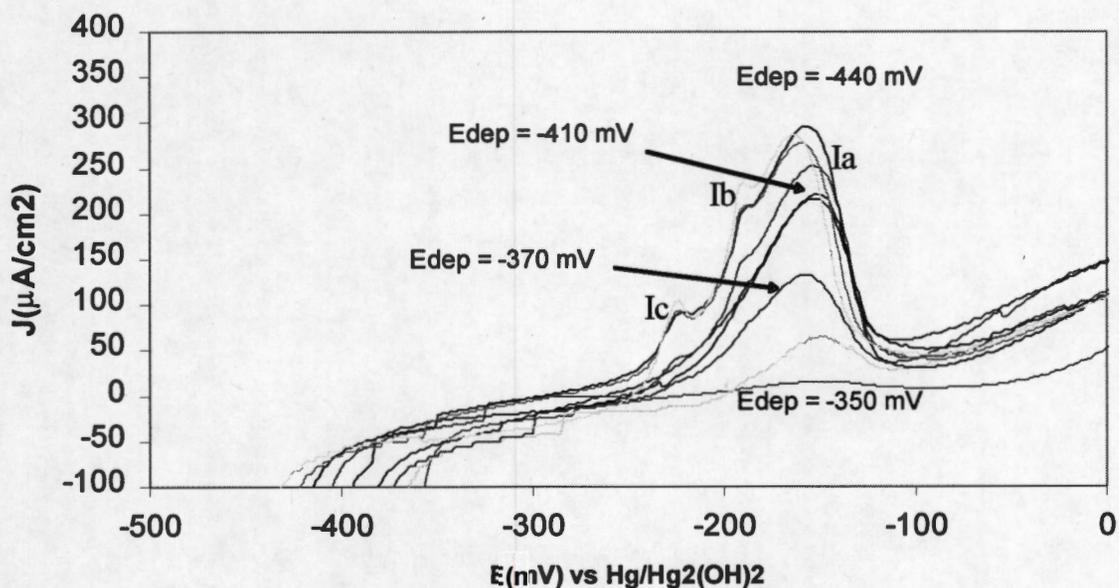


Figura 4.8b Familia de voltamperogramas lineales típicos para la SAT en presencia de Ag(I), Cu(I) y Cu(II), realizado inmediatamente después de haber efectuado las cronoamperometrías mostradas en la figura 4.8a sobre un electrodo de CV. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3

En la Figura 4.9a se observa que para E_{dep} menos negativos que -530 mV, la densidad de corriente se estabiliza en un valor cercano a los $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ después de un tiempo de 20 segundos, para E_{dep} de -540 y -550 mV la densidad de corriente comienza a hacerse más negativa, alcanzando $-150 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ para E_{dep} de -550 mV y un tiempo superior a los 40 segundos. Entre 3 y 6 segundos, se observa una meseta cuando el E_{dep} es de -490 mV, la cual se hace más pequeña (ver recuadro), conforme E_{dep} se hace más negativo, hasta que prácticamente desaparece cuando E_{dep} es de -550 mV.

La tendencia de la densidad de corriente de tomar valores más negativos que $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ cuando E_{dep} es de -540 y -550 mV, se debe a que a estos potenciales el proceso está controlado por transferencia de carga. Es probable que en este intervalo de potencial,

comience la formación de un depósito de cobre, el cual al hacerse más notorio, comienza a enmascarar el proceso del codepósito plata-cobre, al que probablemente corresponda la formación de las mesetas formadas entre 3 y 6 segundos en los E_{dep} de -450 a -500 mV.

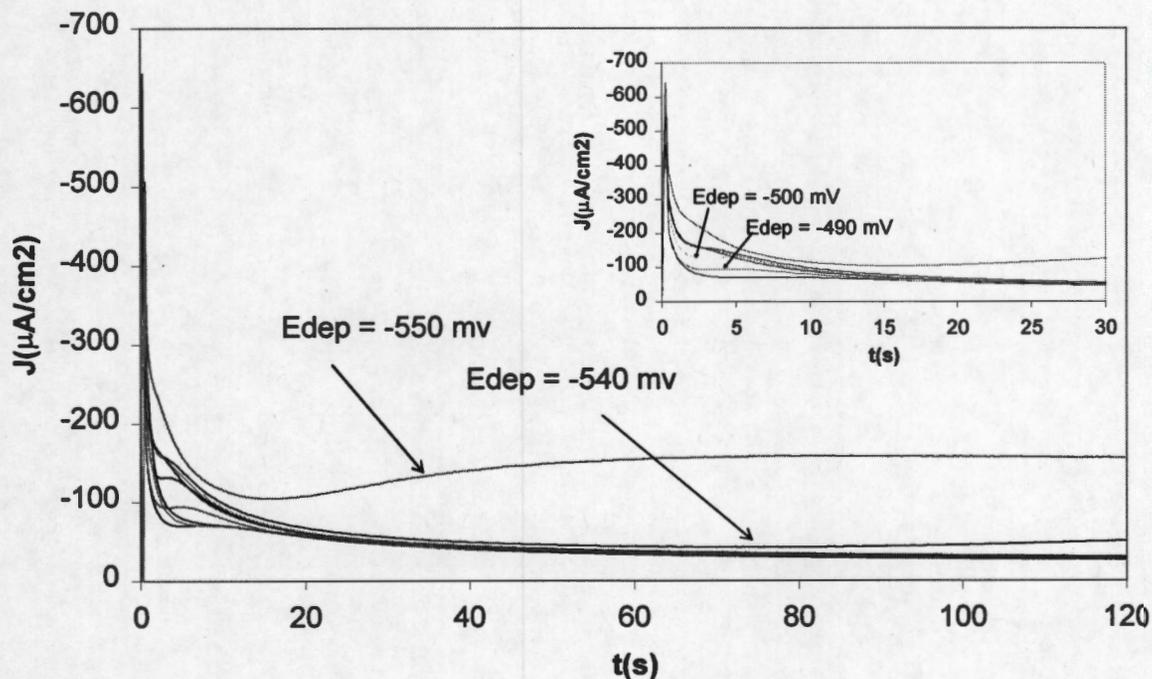


Figura 4.9a Familia de cronoamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), para potenciales de depósito de -450 a -550 mV sobre un electrodo de CV. Condiciones: 0.001M $AgNO_3$, 0.025M $CuSO_4$, 0.2M $(S_2O_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3

En los voltamperogramas correspondientes a la oxidación de los depósitos formados en las cronoamperometrías mostradas en la Figura 4.9a (ver figura 4.9b), se puede apreciar que el pico Ia (ver Figura 4.8b), se hace cada vez menos notorio conforme E_{dep} se hace más negativo. Así mismo, se observa el incremento de los picos Ib e Ic, cabe señalar que el pico Ic, alcanza densidades de corriente mayores (hasta 700 A cuando $E_{dep} = -550$ mV), que el Ib. Cuando E_{dep} es de -550 mV se observa la formación de un nuevo pico de oxidación en un potencial de -400 mV.

El incremento del tamaño de los picos Ib e Ic, parecen indicar la formación de un codepósito con una cantidad mayor del metal menos noble (cobre), pues se forman a un

potencial más negativo que el pico de oxidación atribuido a la plata (-150 mV). Por otro lado, la aparición del pico en -400 mV, parece ser indicativo que a $E_{dep} = -550$ mV se presenta el depósito de cobre. El análisis del cambio de la Q_a con respecto al potencial de depósito permite la determinación del intervalo en el que se tiene el depósito de plata libre de cobre.

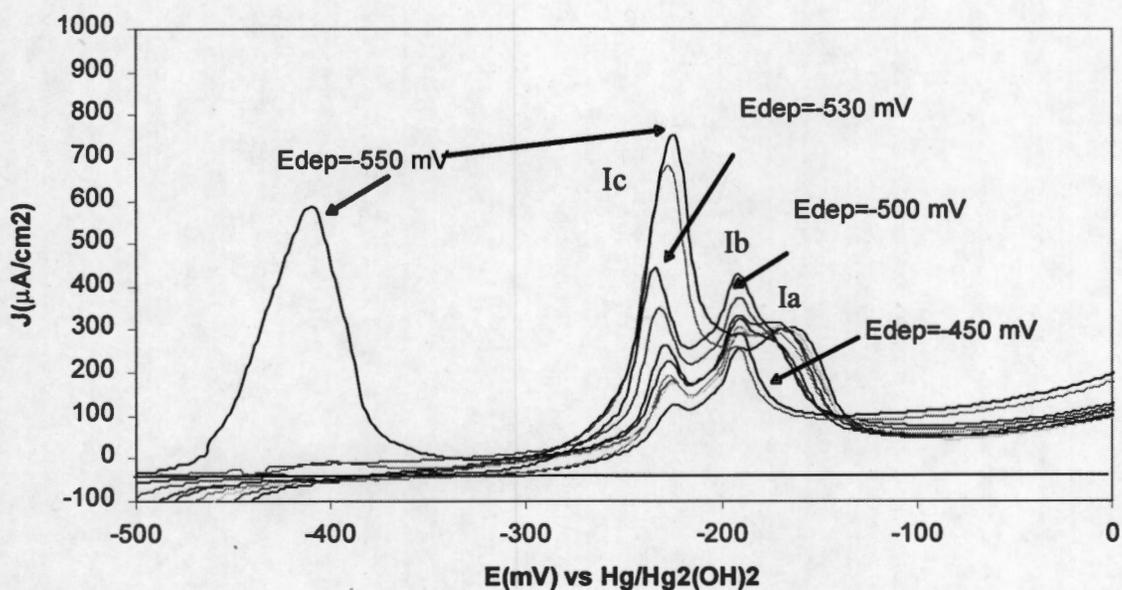


Figura 4.9b Familia de voltamperogramas lineales típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), realizado inmediatamente después de haber efectuado las cronoamperometrías mostradas en la Figura 4.9a sobre un electrodo de CV. Condiciones: 0.001M $AgNO_3$, 0.025M $CuSO_4$, 0.2M $(S_2O_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 , pH = 10.3, V= 20 mV/s

En la figura 4.10 se muestra el cambio de la carga asociada a los picos de oxidación de los voltamperogramas mostrados en la figuras 4.8b y 4.9b, calculadas entre -50 y -300 mV. Se puede apreciar la formación de tres correlaciones lineales de diferente pendiente, la primera con un valor de $-321 \mu C/cm^2 mV$ de -360 a -400 mV; la segunda con un valor de $-141 \mu C/cm^2 mV$ de -400 a -490 mV y la última de $-1328 \mu C/cm^2 mV$ de -540 a -550 mV.

Con base en los estudios voltamperométricos realizados a diferentes potenciales de inversión y a los realizados después de cada cronoamperometría a diferentes potenciales de depósito, es posible determinar que en el primer intervalo de potenciales (-360 a -440 mV) se tiene el depósito selectivo de plata, en el intervalo de -410 a -540 mV se presenta un

codepósito plata-cobre, y para potenciales superiores a -540 mV, se tiene un depósito de cobre

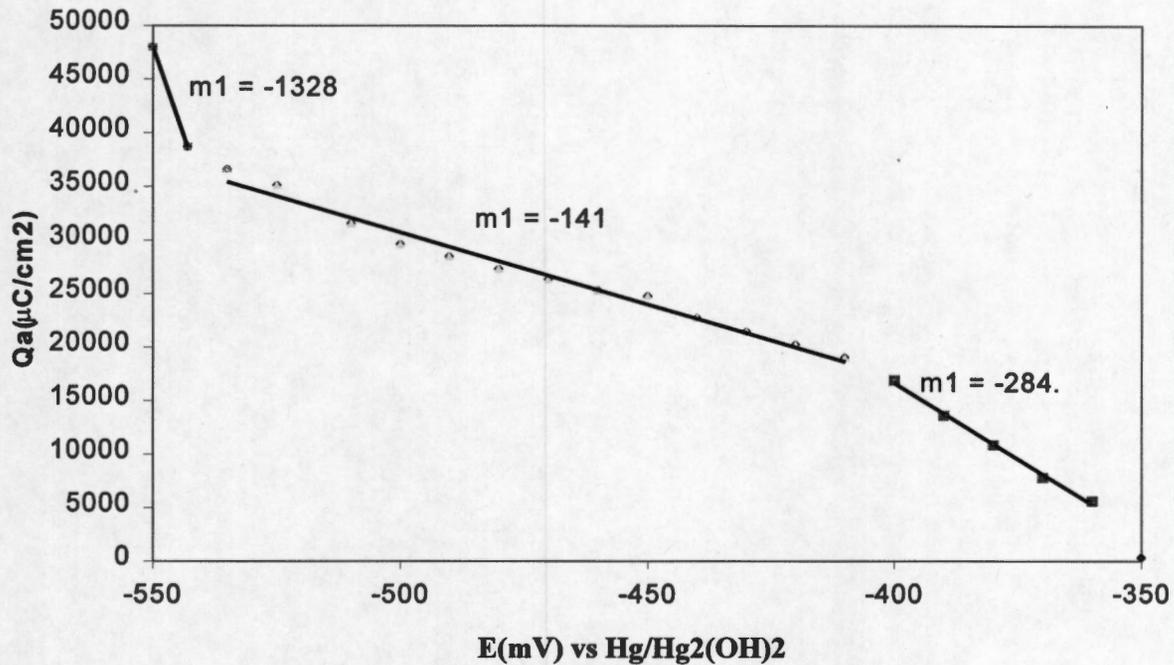


Figura 4.10 Cambio de las cargas asociadas a los picos de oxidación de las voltamperometrías mostradas en las figuras 4.8b y 4.9b, calculadas de -350 a -50 mV.

Estudio cronoamperométrico del depósito selectivo de plata sobre un electrodo de Ti.

El procedimiento seguido para determinar el intervalo de potenciales a los cuales se tiene un depósito selectivo de plata sobre un electrodo de VC, fue utilizado para determinar el mismo parámetro sobre un electrodo de Ti.

En las Figuras 4.11a y 4.12a se muestran las familias de cronoamperometrías realizadas a la SAT con Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de Ti aplicando E_{dep} de -350 a -440 mV y de -450 mV a -520 mV respectivamente, el tiempo de aplicación de cada potencial de depósito fue de 90 segundos.

En la Figura 4.11a se puede apreciar que después de un tiempo de 25 segundos, todas las cronoamperometrías se estabilizan alrededor de $-10 \mu A/cm^2$.

En las Figuras 4.11b y 4.12b, se muestran las familias de voltamperogramas de barrido lineal corridos hacia la oxidación, correspondientes a cada uno de los cronoamperogramas mostrados en las figuras 4.11a y 4.12a. Cada voltamperograma se hizo correr desde el potencial de depósito hasta 0 mV.

En la Figura 4.11b se puede apreciar que se forma un pico de oxidación (I_d) a un potencial aproximado de -100 mV, obtenido a partir de un E_{dep} de -360 mV. La forma de los picos y su ubicación con respecto a los -100 mV es variable, no pudiéndose apreciar un patrón claro; sin embargo, para E_{dep} más negativos que -380 mV, el pico de oxidación parece desplazarse ligeramente a un potencial más negativo (-120 mV).

Debido al comportamiento poco definido de los picos de oxidación de la figura 4.11b, no es posible suponer que se esté efectuando un depósito selectivo de plata, o bien un codepósito plata cobre para estos potenciales de depósito, no obstante, es importante señalar que no se observa la formación de hombros.

En la figura 4.12a se observa que, a diferencia de los cronoamperogramas realizados E_{dep} entre -350 y -370 mV, en las cronoamperometrías obtenidas con potenciales de depósito más negativos que -480 mV, la densidad de corriente no se estabiliza en $-10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, sino que se alcanza valores más negativos (hasta $25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$) conforme el E_{dep} se hace también más negativo.

Al igual que lo sucedido sobre el electrodo de VC, es probable que a potenciales de depósito de -480 a -520 mV, el fenómeno de reducción esté limitado por la transferencia de carga, debido a la reducción del cobre.

Los voltamperogramas de la figura 4.12b, muestran un tipo de pico de oxidación para potenciales de depósito menos negativos que -490 mV, formado alrededor de -120 mV (I_d), el cual se desplaza hacia potenciales ligeramente más negativos para potenciales E_{dep} más negativos. Cuando el E_{dep} es de -500 y de -510 mV, se presenta la formación de un

segundo pico a un potencial de -290 mV (I_e), el cual tiende hacia potenciales más negativos cuando E_{dep} es de -510 mV. En ninguno de los picos se observa la formación de hombros.

Es posible que el desplazamiento del potencial del pico I_d , hacia potenciales más negativos cuando losa potenciales de depósito aplicados fueron de -460 a -480 mV, sea debido a un codepósito plata cobre. Dado que el pico I_e se desplaza hacia potenciales menos negativos cuando E_{dep} pasa de -500 a -510 mV, es posible suponer que dicho pico corresponde oxidación de una especie que se depositó sobre la superficie del electrodo, posterior al depósito de plata y a l codepósito plata-cobre, por lo que es muy probable que dicha especie depositada sea cobre metálico.

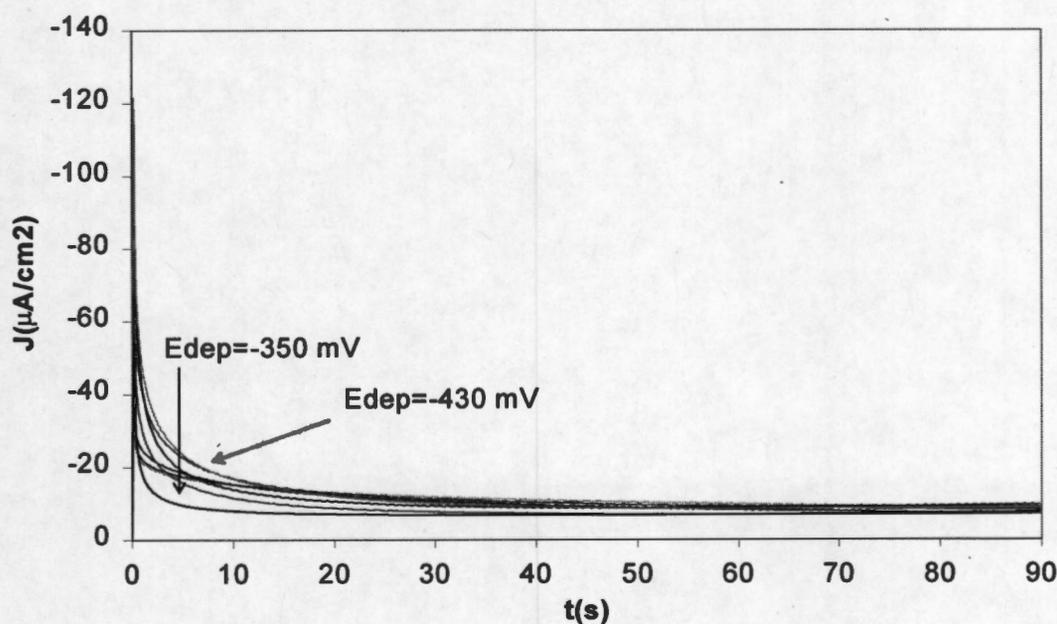


Figura 4.11a Familia de cronoamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), para potenciales de depósito de -350 a -440 mV sobre un electrodo de Ti. Condiciones: 0.001M AgNO_3 , 0.025M CuSO_4 , 0.2M $(\text{S}_2\text{O}_3)^{2-}$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 , pH = 10.3

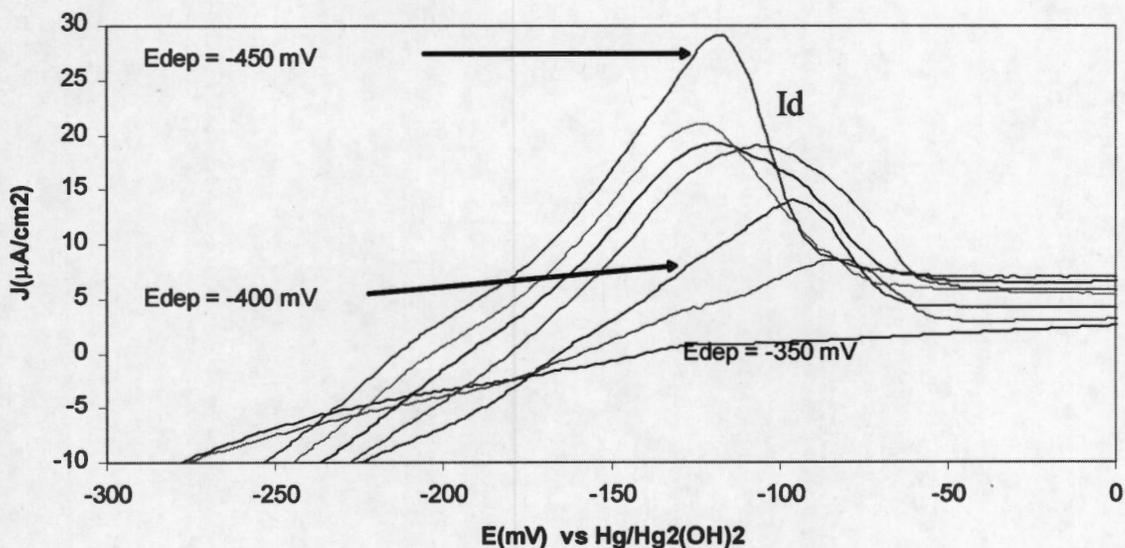


Figura 4.11b Familia de voltamperogramas lineales típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), realizado inmediatamente después de haber efectuado las cronoamperometrías mostradas en la Figura 4.9a sobre un electrodo de Ti. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3, V= 20 mV/s

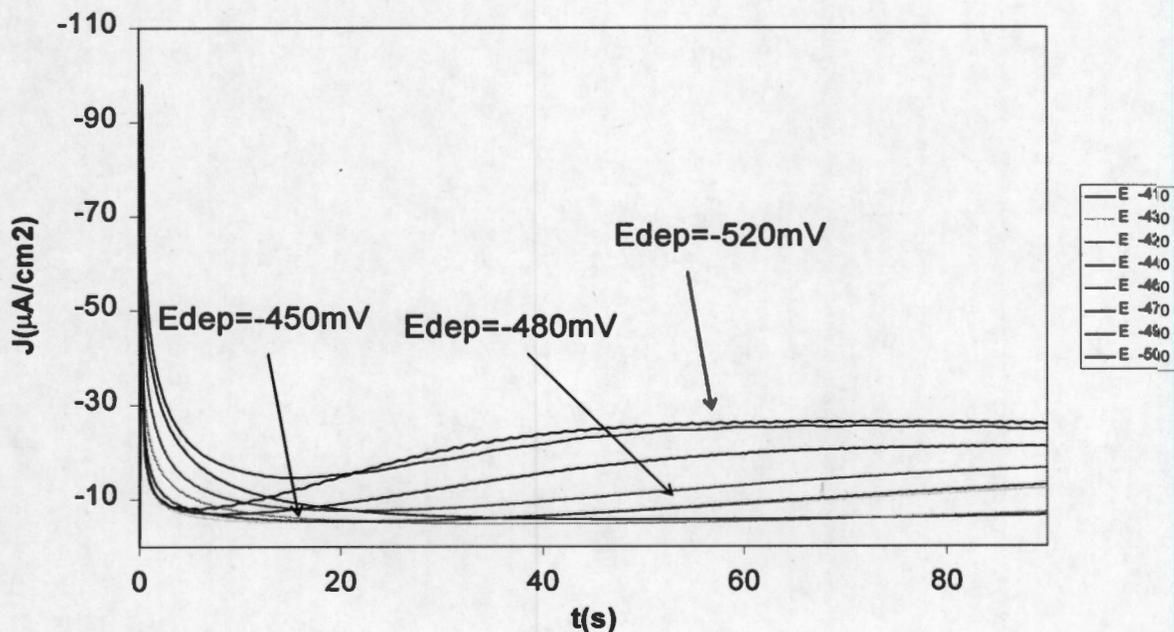


Figura 4.12a Familia de cronoamperogramas típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), para potenciales de depósito de -450 a -520 mV sobre un electrodo de Ti, para tiempos menores a 90 segundos. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3

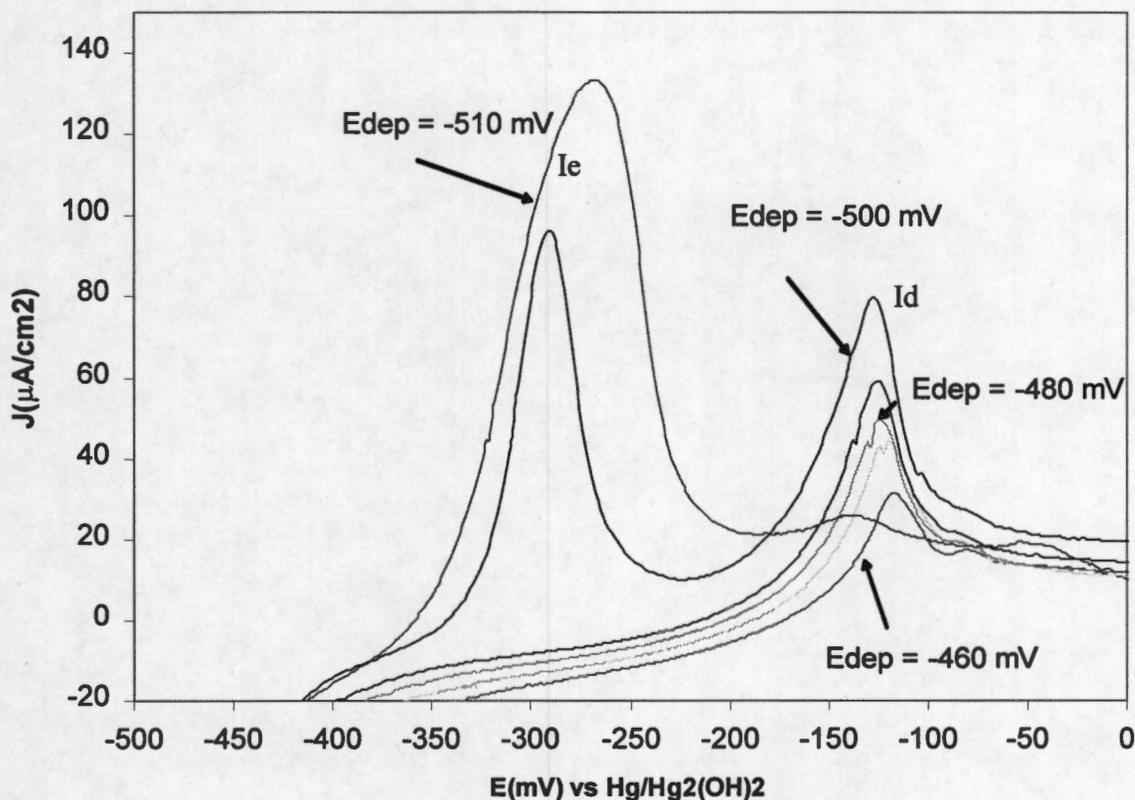


Figura 4.12b Familia de voltamperogramas lineales típicos para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II), realizados inmediatamente después de haber efectuado las cronoamperometrías mostradas en la figura 4.12a sobre un electrodo de Ti. Condiciones: 0.001M AgNO₃, 0.025M CuSO₄, 0.2M (S₂O₃)²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3 V = 20 mV/s

El cálculo de las Qa asociadas con los picos de oxidación de las figuras 4.11b y 4.12b, así como su cambio con respecto al potencial de depósito se muestra en la figura 4.13. Las cargas fueron calculadas entre los potenciales de -250 y 0 mV.

Se pueden apreciar tres correlaciones lineales, la primera con un valor de $-50 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ en un intervalo de potenciales de depósito de -350 a -450 mV, la segunda de $-106 \mu\text{C}/\text{cm}^2$ entre los potenciales de depósito de -460 a -480 mV y la última de -609 en el intervalo de E_{dep} de -490 a -510 mV.

De los resultados de las voltamperometrías realizadas a diferentes potenciales de inversión, es posible determinar que se tiene un depósito selectivo de plata en el intervalo de

potenciales de depósito de -350 a -450 mV, se forma un codepósito plata –cobre cuando el E_{dep} va de -460 a -480 mV, y se tiene un depósito mayoritariamente de cobre para potenciales de depósito más negativos que -490 mV.

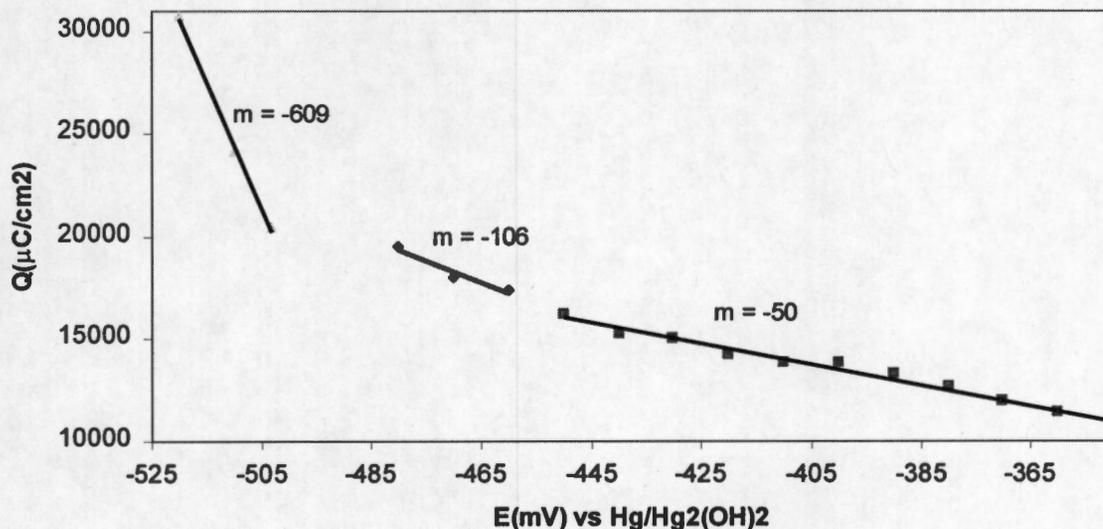


Figura 4.13 Cambio de las cargas asociadas con lo picos de oxidación mostrados en las figuras 4.11b y 4.12b con respecto al potencial de depósito, calculadas de -250 a 0 mV

Al comparar los resultados mostrados en la figuras 4.10 (Q_a asociadas al E_{dep} para el electrodo de VC) y 4.13, se puede apreciar que sobre Ti, la cinética del crecimiento, tanto de l depósito selectivo como del codepósito, es más lenta que sobre VC; si embargo, la zona de depósito selectivo de plata es mayor sobre Ti. Además la cinética del codepósito sobre VC, es diferente de la observada sobre Ti, pues la relación de las pendientes del depósito selectivo/codepósito, es mayor sobre VC (aproximadamente 2) que sobre Ti (aproximadamente 0.5)

Los resultados de los estudios realizados sobre los electrodos de Al, A304, VC y Ti se resumen en la tabla 4.1. Los sustratos Al y A304, presentan actividad electroquímica dentro del intervalo de potenciales estudiados, enmascarando los procesos óxido-reductivos de la plata y el cobre. Como se mencionó anteriormente, el sobrepotencial de electrocristalización depende de factores cinéticos, por lo que los resultados termodinámicos, difieren de los encontrados experimentalmente. En el caso del VC, el

intervalo de potencial en el que se puede lograr un depósito selectivo de plata disminuye de 90 mV a 40 mV, mientras que sobre el Ti, dicho intervalo aumenta a 100 mV.

De los resultados anteriores, se puede concluir que es factible realizar el depósito selectivo de plata, con una interferencia mínima de cobre sobre el electrodo de VC en un intervalo de potencial de -360 a -400 mV. El depósito selectivo de plata con una mínima interferencia del cobre sobre el electrodo de Ti se efectúa dentro del intervalo de -350 a -450 mV

Debido a que el intervalo de potenciales entre los cuales se presenta el depósito selectivo de plata sobre el electrodo de VC es del 40% del observado sobre el electrodo de Ti, se decidió continuar con los siguientes estudios utilizando sólo este último sustrato. Con el fin de conocer la estabilidad del depósito de plata y cobre sobre el electrodo de Ti, se procedió a realizar pruebas cronopotenciométricas a diferentes densidades de corriente.

Tabla 4.1 Comparación de los resultados obtenidos de los estudios voltamperométricos y cronoamperométricos realizados sobre los cuatro sustratos: Al, A304, VC y Ti

Sustrato	Enmascaramiento de los procesos óxido-reductivos de plata y cobre	Intervalo de potencial del depósito selectivo de plata	Potencial de oxidación del depósito de plata
Al	Si	No determinado	No determinado
A304	Si	No determinado	No determinado
VC	No	-360 a -400 mV	-120 mV
Ti	No	-350 a -450 mV	-150 mV

4.3 Estudio cronopotenciométrico del depósito selectivo de plata sobre un electrodo de Ti en RDNE.

La cronopotenciometría es una técnica galvanostática, en la que se hace pasar una corriente constante a través del electrodo de trabajo y se registra el cambio del potencial con respecto al tiempo, como se explica en el Anexo 1.

Una de las principales utilidades de esta técnica radica en la posibilidad de determinar la estabilidad de la especie formada en la superficie del electrodo, mediante la aplicación de un doble pulso. Si la especie que se forma es soluble, se espera que la relación entre el tiempo de aplicación del pulso directo y el tiempo de transición del pulso inverso sea τ_i/t_d sea cercana a 0.33. Por otro lado, si la especie formada fuera sólida dicha relación sería prácticamente uno (ver Anexo 1).

En las Figuras 4.14 a 4.15 y 4.16 a 4.17 muestran los cronopotenciogramas realizados a la SAT en presencia de Ag(I) y a la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) respectivamente, sobre un electrodo de Ti, obtenidos por la aplicación pulsos directos de densidades de corriente de -10 a -75 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (indicadas en los rótulos), impuestos durante tiempos de 2 a 10 segundos, y pulsos inverso de la misma magnitud en densidad de corriente pero de signo positivo, durante al menos 10 segundos. En todos ellos se puede observar que durante la aplicación del pulso directo, se presenta la disminución del potencial hasta alcanzar ciertos valores y estabilizarse en estos un tiempo que depende de la densidad de corriente aplicada y de la solución empleada, para inmediatamente después cambiar a otro potencial, más negativo que el anterior. Cuando la densidad de corriente cambia a valores positivos, el potencial se hace menos negativo, oxidándose la especie que se redujo durante el pulso directo, por un cierto tiempo, para después tender hacia potenciales cada vez más positivo. Las particularidades de cada cronopotenciograma se comentan enseguida.

Los cronopotenciogramas de las figuras 4.14 y 4.15 (SAT con Ag(I)), muestran un fenómeno reductivo que se presenta alrededor de -400 mV, durante la aplicación del pulso directo de -25 a -30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Se observa la formación de un pico que alcanza un potencial de -520 mV (recuadro Figura 4.15). Para los pulsos de corriente de inversos de 20 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, se puede apreciar un tiempo de transición con una duración aproximada de 0.7 segundos ubicado en un potencial aproximado de -120 mV. Este tiempo de transición no se observa cuando los pulsos directos fueron de -25 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Para los pulsos inversos de 30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ y tiempo de aplicación del pulso directo de 5, 7 y 10 segundos, se observan tiempos de transición inversos de 0.3, 0.6 y 1 segundo respectivamente, ubicados en un potencial

aproximado de -120 mV. Después de la formación de los tiempos de transición en los pulsos inversos, se presenta un fenómeno oxidativo que va de 350 y alcanza los 1000 mV.

El potencial en el que se observa el tiempo de transición en el pulso inverso, coincide con el observado en la formación del pico de oxidación en las voltamperometrías cíclicas a diferentes potenciales de inversión realizadas a la SAT con Ag(I) y Cu(II), por lo que es probable que sea el potencial de oxidación del depósito de plata, formado durante el pulso directo. Los picos formados en potenciales cercanos a -520 mV, son característicos de un sobrepotencial de electrocristalización, en este caso de la plata. Por otro lado, la relación del τ_i/t_d presenta valores menores a 0.2, lo cual es un indicativo de la inestabilidad del depósito formado durante la reducción. Dicha inestabilidad puede ser ocasionada por una disolución del depósito hacia la solución; o bien, por una baja adherencia del mismo. En este caso, la SAT con Ag(I) no cuenta con algún agente oxidante que propiciara una disolución química de la plata sólida, por lo que la inestabilidad del depósito es ocasionada por una baja adherencia del mismo sobre la superficie del electrodo de Ti. El proceso que se da a potenciales de -300 a 1000 mV durante los pulsos inversos, corresponde a la oxidación de alguna especie presente en la SAT, de la cual se desconoce su naturaleza.

En las figuras 4.16 y 4.17 se observan los cronopotenciogramas de la SAT con Ag(I) y Cu(II) realizados con pulsos de corriente directos de -20 a -35 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Cuando el pulso de corriente directo es de -20, -25 y -30 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figuras 4.16 y 4.17), se observa un fenómeno reductivo en potenciales aproximados de -160, -180 y -250 mV respectivamente. En ninguno de estos casos se puede apreciar un tiempo de transición en el pulso inverso. Posteriormente, en pulso inverso, se tiene un fenómeno oxidativo que se observa a potenciales que van de 300 a 550 mV.

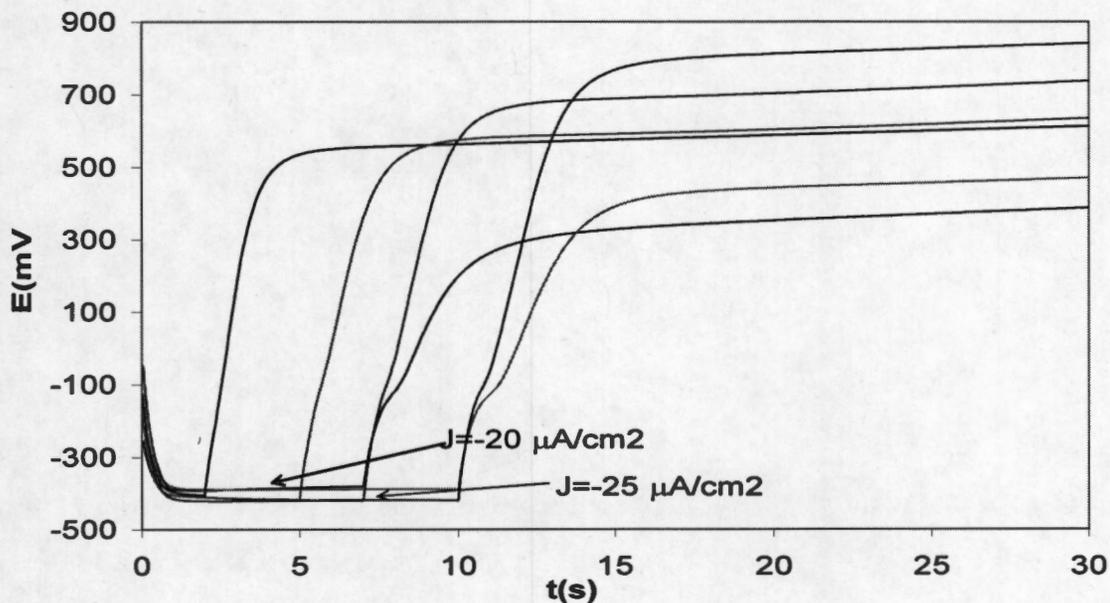


Figura 4.14 Familia de cronopotenciogramas de doble pulso para la SAT en presencia de Ag(I) sobre un electrodo de Ti, para pulsos de corriente directos de $-20 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aplicados durante 7 y 10 segundos, y de $-25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aplicados durante 2, 5, 7 y 10 segundos cada uno, con sus correspondientes pulsos inversos aplicados durante 30 segundos cada uno. Condiciones: $1 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$, $0.2 \text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 y $\text{pH} = 10.30$

Para pulsos de corriente directos de $-35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (Figura 4.16), ya no es posible observar el proceso reductivo mencionado en el párrafo anterior, en cambio se observa un descenso en el potencial en el cual se puede apreciar una ligera inflexión a un tiempo aproximado de 5 segundos y a un potencial aproximado de -400 mV . Posteriormente se puede apreciar la formación de un pico aproximadamente en -600 mV a un tiempo de 8 segundos (ver recuadro). Solamente para densidades de corriente del pulso inverso de $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ con tiempos de aplicación del pulso directo mayores a 10 segundos se puede apreciar un tiempo de transición en un potencial aproximado de -400 mV , el cual tiene una duración menor a 0.7 segundos en todos los casos. Posteriormente se presenta un proceso oxidativo en potenciales que van de 600 a -950 mV

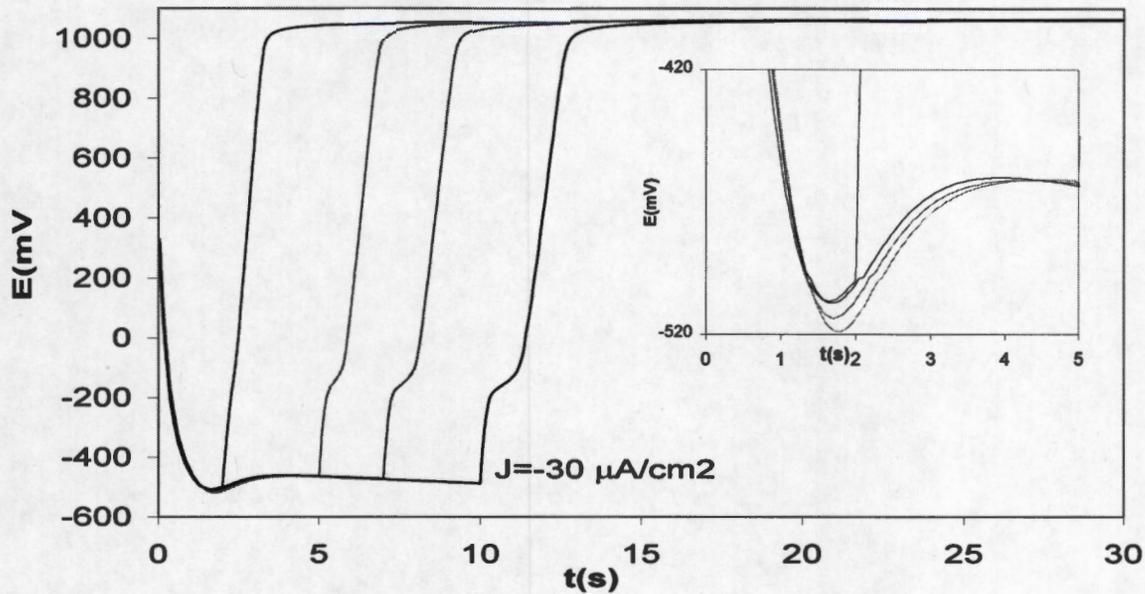


Figura 4.15 Familia de cronopotenciogramas de doble pulso para la SAT en presencia de Ag(I) sobre un electrodo de Ti, para pulsos de corriente directos de $-30 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ aplicados durante 2, 5, 7 y 10 segundos cada uno, con sus correspondientes pulsos inversos aplicados durante 30 segundos cada uno. Condiciones: $1 \times 10^{-3} \text{M}$ AgNO_3 , 0.2M $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025M EDTA, 0.6M NH_3 y $\text{pH} = 10.30$

Es probable que el primer proceso reductivo (el que se da entre -160 y -250 mV en la Figura 4.16) se relacione con la reducción de Cu(II) a Cu(I), sin embargo, los resultados de las pruebas voltamperométricas y cronoamperométricas no permiten asegurar este hecho. La inflexión observada en la Figura 4.17 en -400 mV aproximadamente, se encuentra dentro del intervalo de potenciales a los cuales se tiene el depósito selectivo de plata (Figura 4.13), por lo que es posible afirmar que dicha inflexión es causada por la reducción de Ag(I) a Ag(0).

El potencial al cual se presenta el pico durante el pulso directo en la figura 4.17 es más negativo que el encontrado para un depósito de cobre (Figura 4.13), y el único tiempo de transición observado en estos cronopotenciogramas (observado en -400 mV aproximadamente), permiten afirmar que a densidades de corriente superiores a $-35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ se tiene un depósito de cobre.

Cabe señalar que el proceso reductivo de plata no presenta el correspondiente tiempo de transición durante el pulso inverso, lo cual reafirma la suposición hecha en base a los cronopotenciogramas de la SAT con Ag(I), acerca de la baja adherencia, y las relaciones τ_i/t_d obtenidas para el depósito de cobre (menores a 0.1) son un indicativo claro de que este depósito también presenta una baja adherencia sobre el sustrato de Ti.

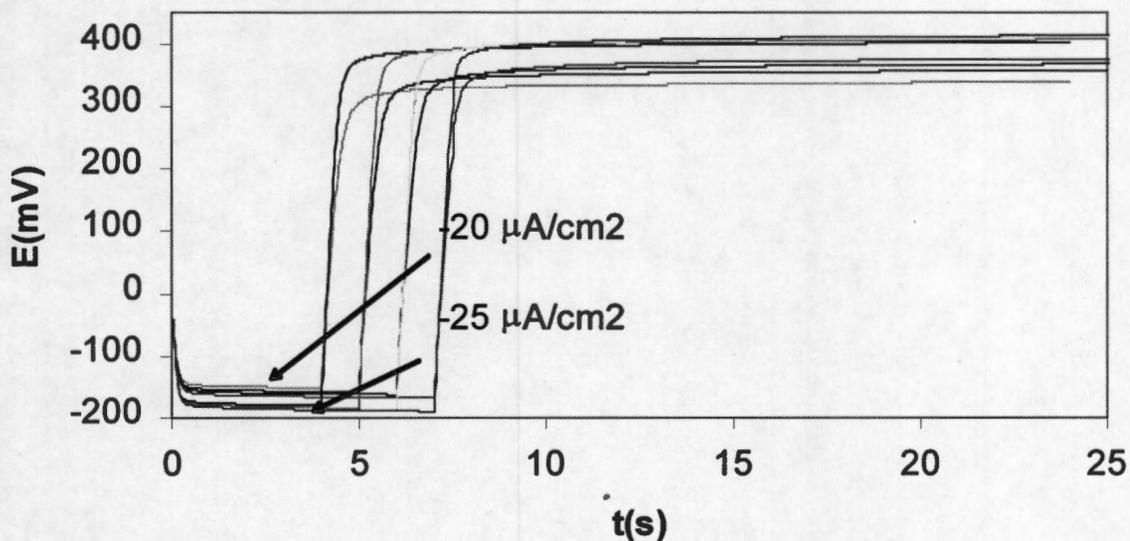


Figura 4.16 Familia de cronopotenciogramas para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de Ti para pulsos de corriente directos de -20 y $-25 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, aplicados durante 3, 5 7 y 10 segundos. Se aplicaron pulsos inversos correspondientes a cada pulso directo de la misma magnitud y de sentido inverso durante 20 segundos cada uno. Condiciones: $1 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$, 0.05M CuSO_4 , $0.2 \text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 y $\text{pH} = 10.30$.

En la Figura 4.17a, se muestra una ampliación de la gráfica observada en la Figura 4.17, en un intervalo de tiempo de 0 a 6 segundos y entre los potenciales de -250 a -500 mV. Es posible notar que se forma una inflexión entre 1 y 4 segundos, entre los potenciales de -320 a -400 mV, zona en la que se presenta la reducción de Ag(I).

Por otro lado, la variación en los potenciales a los cuales se presentan los fenómenos oxidativos en el pulso inverso para densidades de corriente de $35 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ puede ser ocasionada por la modificación de la superficie del electrodo debida a la formación química de algunas especies de cobre.

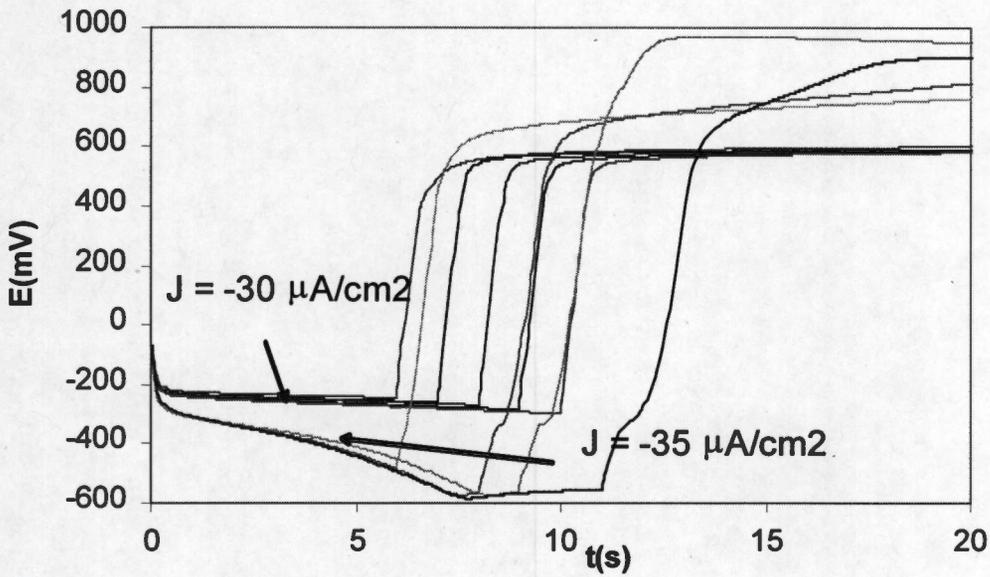


Figura 4.17 Familia de cronopotenciogramas para la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) sobre un electrodo de Ti para pulsos de corriente directos de -6 y $-7 \mu\text{A}$, durante tiempo de entre 6 y 15 segundos. Se aplicaron pulsos inversos correspondientes a cada pulso directo de la misma magnitud y de sentido inverso durante 20 segundos cada uno. Condiciones: $1 \times 10^{-3} \text{M AgNO}_3$, 0.05M CuSO_4 , $0.2 \text{M Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, 0.025M EDTA , 0.6M NH_3 y pH de 10.30

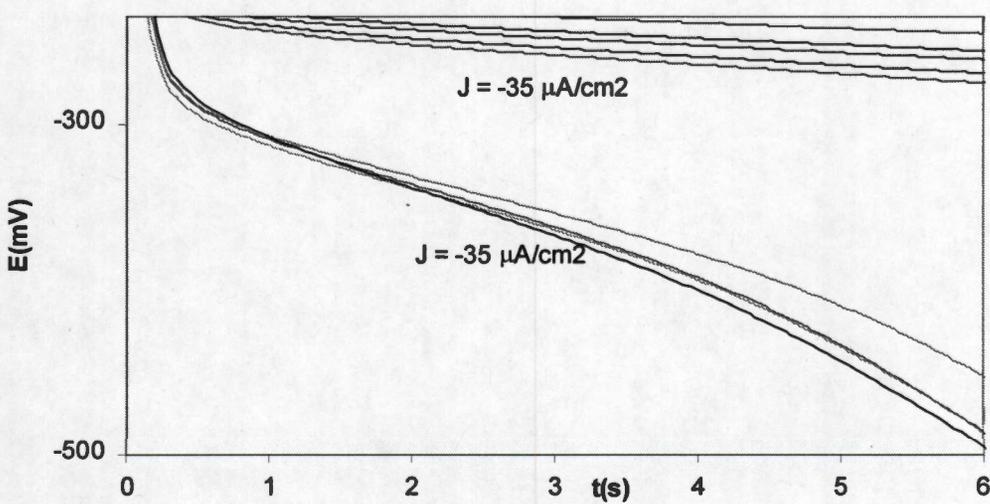


Figura 4.17a. Ampliación de la Figura 4.17

Es probable que de forma simultánea al proceso electroquímico en que se deposita la plata sobre la superficie del electrodo de Ti, se estén dando reacciones químicas en la zona

interfacial. Debido a la escala de la celda utilizada en todos los estudios descritos hasta este punto, no es posible hacer un seguimiento del cambio de las concentraciones de plata y cobre totales presentes en la SAT con respecto al tiempo. Con el fin de determinar las eficiencias de corriente para el electrodeposición de plata, y en su caso, para la formación electroquímica de especies sólidas de cobre, se utilizó el reactor FM01-LC, descrito en la sección 2.2. El cálculo de las eficiencias de corriente para ambos metales, permite determinar si la disminución de sus concentraciones en la SAT es debida a procesos electroquímicos, o si en realidad existen etapas químicas acopladas.

5 ESTUDIOS DE MACROELECTRÓLISIS

5.1 Estudio de la eficiencia de electrodeposición selectiva de plata en un reactor con recirculación constante.

En el Capítulo 2 (Desarrollo Experimental) se detallaron las características del reactor tipo filtro-prensa con recirculación continua, el cual se utilizó para realizar pruebas de electrólisis a la SAT en presencia de Ag(I) y Cu(II) (ver Sección 2.2), con el fin de determinar el cambio de la concentración de plata total y cobre total en la SAT con respecto al tiempo.

Se decidió aplicar una corriente que permitiera alcanzar la zona de potencial en la que se presenta el codepósito plata-cobre. Esto se realizó con el fin de analizar el proceso observado en las cronopotenciometrías a nivel de microelectrólisis, y comprobar si efectivamente se tiene un proceso químico acoplado al proceso electroquímico, en el cual se esté dando la formación de especies sólidas de cobre, como CuO y Cu₂O.

Se aplicó una corriente de $-65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante un tiempo de 240 minutos, el potencial alcanzó un valor constante de -490 mV . Se tomaron muestras de 3 ml cada 10 minutos, las cuales se analizaron por espectrometría de absorción atómica en un equipo VarianAA 220FS para determinar la concentración de plata y cobre en cada muestra.

En la Figura 5.1 se muestra el cambio de la concentración normalizada de plata en la SAT C_{Ag}/C_{Ag}^0 en presencia de Cu(II), para el estudio galvanostático mencionado en el párrafo anterior. Se puede observar que para tiempos menores a 30 minutos, el cambio de C_{Ag}/C_{Ag}^0 no es considerable, debido a que se está llevando a cabo otro fenómeno reductivo, probablemente la reducción de Cu(II) a Cu(I). Para tiempos entre 50 y 150 minutos, se da una disminución apreciable de C_{Ag}/C_{Ag}^0 , baja de 0.8 a 0.1, en tanto que para tiempos de 150 a 240 minutos, la disminución es tan sólo de 0.1 a 0.02, lo cual puede ser ocasionado por que simultáneamente a la reducción de plata se esté llevando a cabo la reducción de Cu(I) a Cu(0) ó del agua.

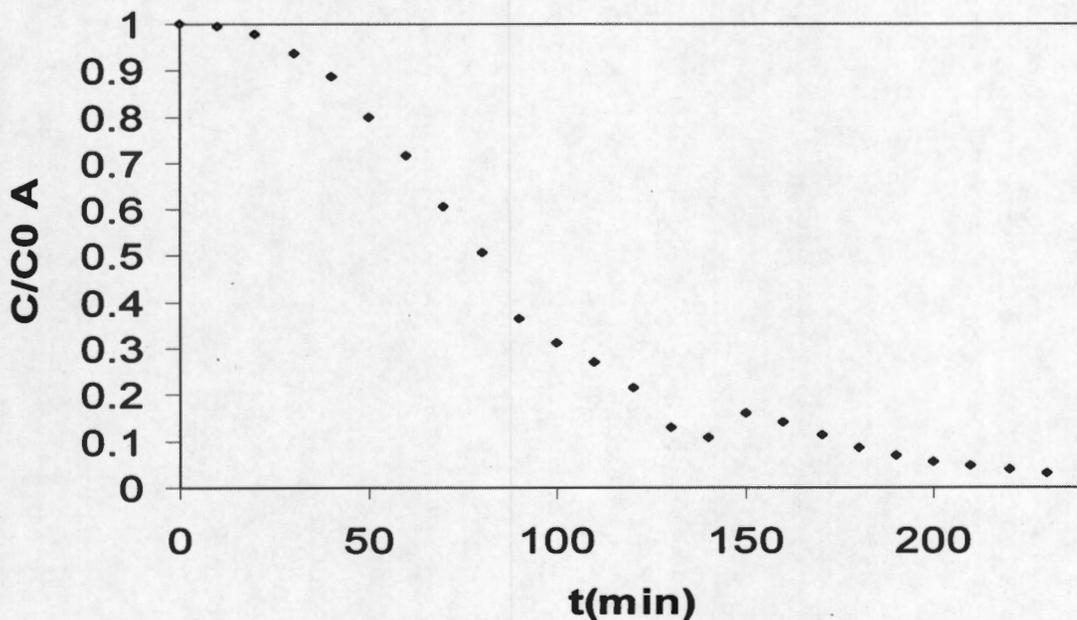


Figura 5.1 Cambio de la concentración normalizada de plata C_{Ag}/C_{Ag}^0 , para un estudio galvanostático sobre un electrodo de Ti. Condiciones iniciales: 1×10^{-3} M Ag NO₃, 0.05M CuSO₄, 0.2M S₂O₃²⁻, 0.025M EDTA, 0.6M NH₃, pH = 10.3, I = -65 μ A/cm², tiempo de 240 minutos.

Las características del reactor FM01-LC permiten considerarlo como un reactor por lotes^(26, 27). Con un balance de materia sobre la plata en el reactor, se llega a la ecuación 5.1.

$$V_{\text{solución}} \frac{dC_{Ag}}{dt} = A_{\text{electrodo}} k C_{Ag}^n \dots\dots\dots(5.1)$$

Donde k puede ser la constante de la tasa de reacción.

Si la reducción de plata sigue una reacción de primer orden o el proceso está controlado por la transferencia de materia, el exponente, n , es igual a uno. Para este caso, integrando la ecuación 5.2, se llega a:

$$\ln \left[\frac{C_{Ag}}{C_{Ag}^0} \right] = t \frac{A_{\text{electrodo}}}{V_{\text{solución}}} \dots\dots\dots(5.2)$$

En la Figura 5.2 se observa la gráfica de $\ln(C_{Ag}/C_{Ag}^0)$ con respecto al tiempo en donde se puede apreciar que para tiempos mayores a 40 minutos, el logaritmo de la concentración de plata total con respecto al tiempo se ajusta al modelo descrito en la ecuación 5.2. Con los resultados obtenidos hasta el momento no es posible determinar si se trata de una cinética de primer orden o de un proceso controlado por transferencia de masa. Entre los tiempos de 130 a 160 minutos se observa una ligera inestabilidad, probablemente causada por una variación en el suministro eléctrico de las bombas de alimentación del reactor.

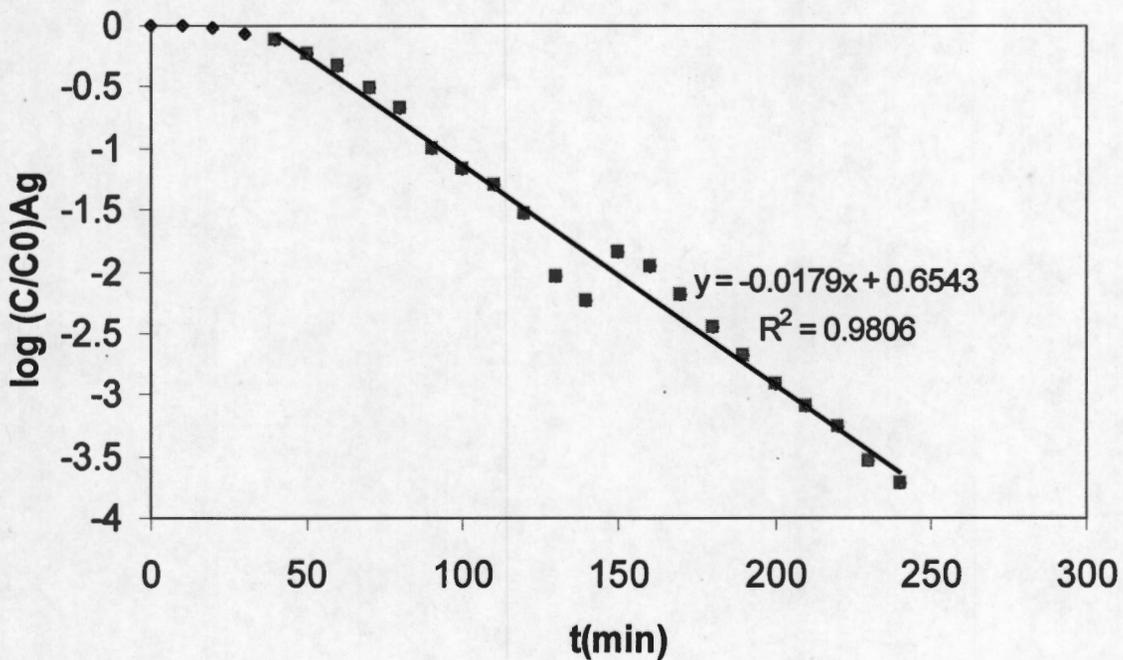


Figura 5.2 Cambio del $\ln(C_{Ag}/C_{Ag}^0)$ de plata en la SAT con respecto al tiempo.

Para determinar la selectividad para la reacción de la reducción de plata se puede emplear la siguiente ecuación para calcular puntualmente la eficiencia de corriente:

$$E_f = \frac{NnF}{i\Delta t} \dots\dots\dots(5.3)$$

Donde:

E_f = Eficiencia de corriente.

N = Cantidad de la especie de interés que fue transformada (determinada por espectroscopía de absorción atómica).

n = Número de electrones que participan en el proceso.

F = Constante de Faraday

I = Corriente aplicada

Δt = Tiempo durante el cual se aplicó la corriente I

En la Figura 5.3 se muestra la eficiencia de corriente del proceso de reducción de plata (ecuación 5.3) con respecto al tiempo de electrólisis, empleando los datos mostrados en la Figura 5.1. Se puede observar que durante los primeros 40 minutos, un porcentaje mínimo de la corriente que se hace pasar por el electrodo es utilizada para reducir la plata. Para un tiempo de 60 minutos, se alcanza un máximo de eficiencia (35%), después de lo cual disminuye de manera gradual, y para tiempos mayores a 130 minutos, la eficiencia cae por debajo de 10%, llegando a valores cercanos al 1% para tiempos mayores a 200 minutos. Lo anterior indica que la mayor parte de la corriente aplicada, especialmente durante los primeros 30 minutos y los últimos 140 minutos, se está utilizando en procesos reductivos diferentes a la reducción de plata, como se mencionó anteriormente.

Para apoyar lo propuesto anteriormente, se determinó también la concentración de cobre total en solución a los diferentes tiempos de electrólisis. La gráfica de la concentración normalizada de cobre total se muestra la Figura 5.4 junto con las concentraciones normalizadas de plata. Se puede observar que el cobre empieza a depositar desde un principio.

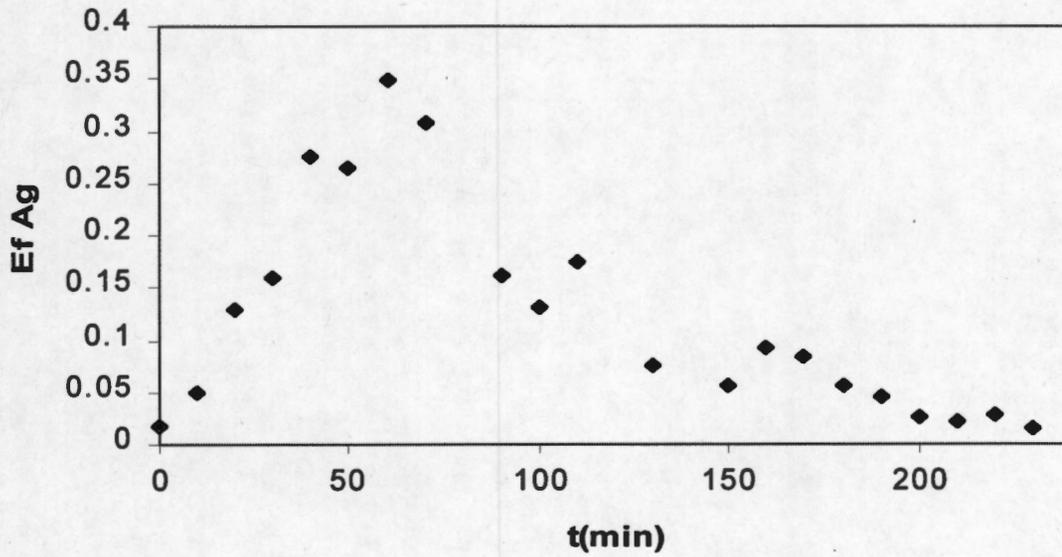


Figura 5.3 Cambio de la eficiencia de corriente para plata en función del tiempo de electrólisis a partir de los datos mostrados en la Figura 5.1 para la electrólisis en un reactor continuo de flujo.

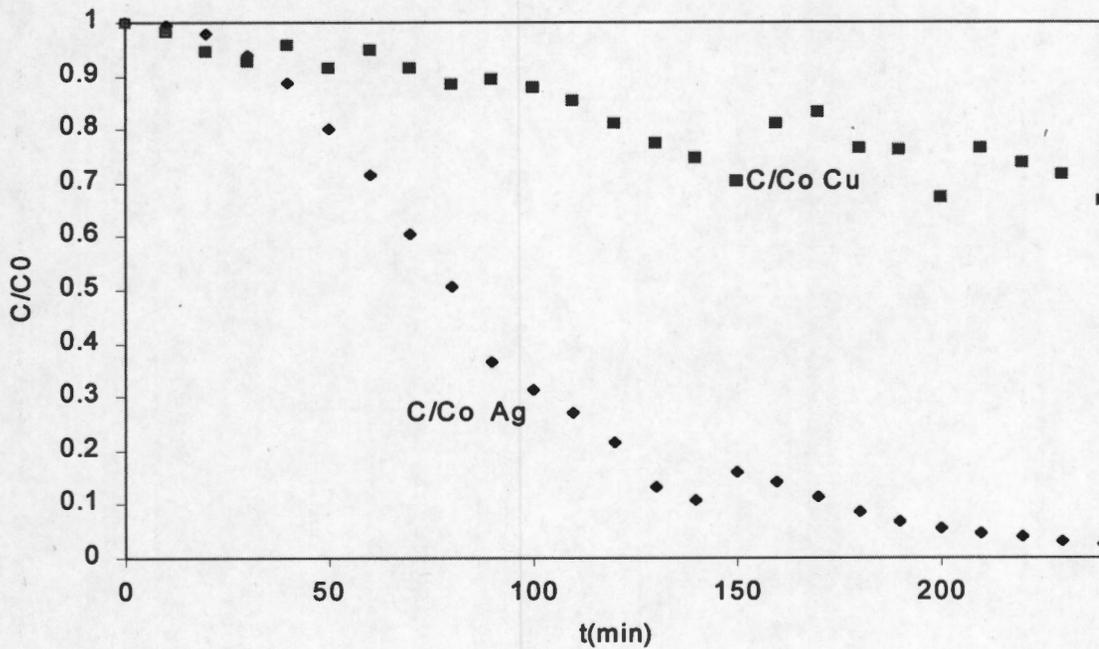


Figura 5.4 Superposición de las gráficas del cambio de concentración normalizada de cobre y plata respectivamente, con respecto al tiempo de electrólisis.

Esto se explica por las condiciones de la solución cercanas al electrodo. Aunque el Cu(II) es estable en presencia del EDTA y NH₃, al reducirse en la interfase a Cu(I), éste tiende a complejarse con el tiosulfato y, en medio alcalino, en un ambiente local deficiente de éste, se forma Cu₂O, un sólido de color verdoso. Es probable que en la interfase electrodo-solución, esté ocurriendo la reducción de agua (ecuación 5.4), con lo que el pH local aumentaría y si la concentración local del tiosulfato libre no fuera suficiente para complejar la totalidad del Cu(I) formado electroquímicamente, sería muy posible que se estuviera dando la formación del Cu₂O.



Al analizar el contenido de plata y cobre totales en el depósito formado sobre la superficie del electrodo se encontró que un 30% corresponde a plata y un 40% corresponde a cobre, siendo el porcentaje restante lo correspondiente al agua y oxígeno. Además es importante considerar que la coloración de dicho depósito fue de un tono verdoso, característico del Cu₂O.

Utilizando la ecuación 5.3, se calculó la eficiencia de corriente para cobre, suponiendo que toda la carga pasada a través del electrodo se utiliza en la reducción de Cu(II) a Cu(0). La Figura 5.5 muestra la eficiencia de corriente para cobre con respecto al tiempo. No se observa una tendencia definida, y en todos los puntos calculados las eficiencias son mayores que uno (>100%). Lo anterior es una clara indicación de que se está presentando, de manera simultánea, una precipitación química (la formación química de Cu₂O) además de la electrodeposición de cobre metálico.

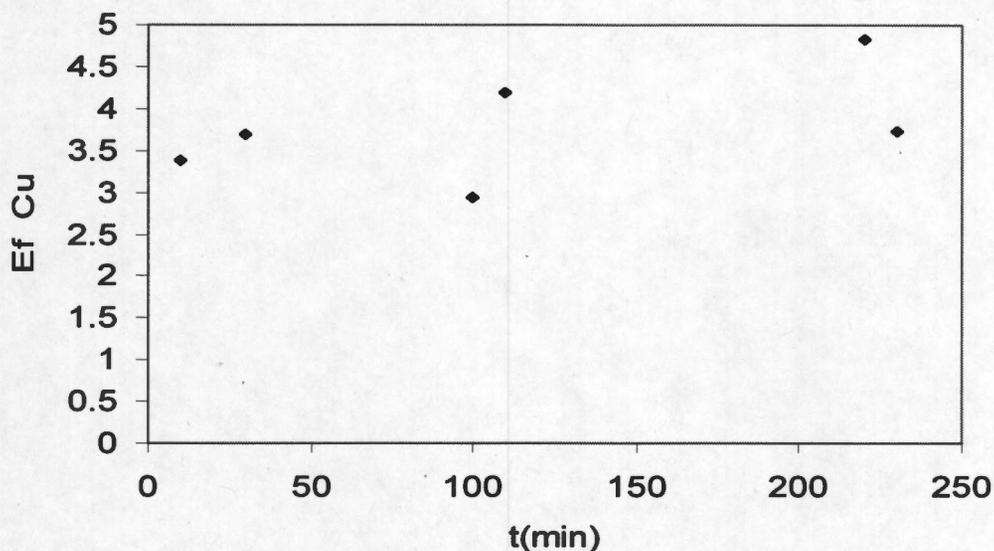


Figura 5.5 La eficiencia de corriente para cobre con respecto al tiempo, calculado a partir de los datos para cobre mostrados en la Figura 5.4.

Es probable que la formación de Cu_2O pueda ser minimizada al aumentar la transferencia del ion hidroxilo desde la superficie del electrodo. Se puede lograr lo anterior disminuyendo el espesor de la capa límite en la que se están dando los fenómenos tanto electroquímicos como químicos, aumentando el número de Reynolds dentro del reactor de electrólisis. La continuación de esta línea de investigación podría incluir un seguimiento del cambio de concentraciones de plata y cobre en la SAT, así como de su efecto sobre la composición de los depósitos, a diferentes valores del número de Reynolds; con ello también se estaría en posibilidades de determinar si el depósito de plata está controlado por difusión o que corresponde a una cinética de primer orden.

CONCLUSIONES Y PERSPECTIVAS

En estudios previos, se ha demostrado que el sistema de tiosulfato amoniacal en presencia de cobre, empleado en la lixiviación de plata, presenta rendimientos competitivos^(3, 4) con el tradicional método de cianuración. No obstante, debido a diversos factores como la inestabilidad del tiosulfato (problema que actualmente ha sido resuelto⁽³⁾), no se han realizado trabajos de investigación encaminados a desarrollar un proceso mediante el cual sea posible separar la plata, y en su caso el oro contenido en soluciones de tiosulfato provenientes de lixiviación. Es por ello que se realizó este trabajo, en el cual se lograron identificar los sustratos (comercialmente viables) sobre los cuales sea posible obtener un depósito selectivo de plata, con la mínima interferencia del cobre presente en la solución, así como el intervalo de potencial en el cual se forme depósito. Las conclusiones particulares se enlistan enseguida.

- Los electrodos de Acero inoxidable (A304) y de Aluminio (Al), presentan actividad electroquímica importante, y por ello no es conveniente utilizar estos materiales como electrodos en los procesos de electrorrecuperación selectiva de plata. En cambio los electrodos de Carbón Vítreo (CV) y Titanio (Ti), no presentan actividad electroquímica importante que pudiera enmascarar los procesos óxido-reductivos de los iones Ag(I) y Cu(II) presentes en la SAT y consecuentemente son adecuados para el estudio de la electroreducción.
- De los estudios cronoamperométricos, se encontró que sobre el electrodo de Carbón Vítreo (CV) se presenta un codepósito plata-cobre entre los potenciales de -370 y -520 mV, por lo que se consideró que este material no funcionaría óptimamente en la electrorrecuperación selectiva de plata. Asimismo, con la misma técnica se encontró que sobre el electrodo de Titanio se presenta un depósito selectivo de plata entre los potenciales de -350 y -450 mV, un codepósito plata-cobre entre los potenciales de -460 y -500 mV. A potenciales más negativos que -530 mV se presenta un depósito de cobre. Por lo anterior se determinó que es posible utilizar al Ti como electrodo en la electrorrecuperación selectiva de plata

- Mediante estudios cronopotenciométricos, se determinó que la adherencia del depósito de plata sobre el electrodo de Titanio (Ti) es baja. La adherencia del depósito de cobre sobre el mismo electrodo es ligeramente mayor. Adicionalmente, se encontró que el producto de la reducción de Cu(II) a Cu(I) es altamente inestable en la interfase metal-solución, posiblemente debido a la alteración de las condiciones locales del pH y a la modificación de la superficie del electrodo a causa del depósito de plata.
- De los estudios de macroelectrólisis, se encontró que durante los primeros 30 minutos de la aplicación de una densidad de corriente de $-65 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, es probable que se lleva a cabo la reducción de Cu(II) a Cu(I). Debido a ello la eficiencia de corriente para el depósito de plata estuvo por debajo del 15% durante ese tiempo.
- Por la cinética de depositación de plata se concluye que la velocidad de desaparición de Ag(I) de la SAT puede estar controlada por una reacción de primer orden o por un transferencia de masa
- Durante los últimos cien minutos de la prueba de macroelectrólisis, se presentó una disminución en la eficiencia de corriente para el depósito de plata debido a que comenzó a depositarse en mayor medida cobre.
- Debido a que las eficiencias de corriente calculadas para el proceso reductivo de Cu(II) a Cu(0), son superiores al 100%, es posible afirmar que la disminución de la concentración de cobre total de la SAT, se debe además de las reacciones electroquímicas, a reacciones químicas de formación de Cu_2O que probablemente se vean favorecidas por cambios en las condiciones interfaciales, como puede ser el aumento del pH.

Con los resultados alcanzados en este trabajo, se está en la posibilidad de plantear una serie de estudios encaminados a determinar con precisión la naturaleza de las especies formadas en las reacciones químicas acopladas, su influencia sobre el depósito de plata, y la dependencia que tendrían con la variación del flujo de la solución dentro del reactor. Todo ello encaminado a diseñar un reactor electroquímico que se pueda utilizar a nivel industrial en la separación, no sólo de plata, sino de otros metales nobles como el oro.

REFERENCIAS.

1. www.inegi.gob.mx y www.plata.com.mx
2. F. Espiel, A. Roca, M. Cruells, and C. Núñez, *Hydrometallurgy* 16(1986)41-45.
3. A. Alonso, A. Cervantes, G. Lapidus, P. Mendoza y M. Ortiz, Diseño de una Planta para la Recuperación de Plata por Lixiviación con Tiosulfato, Extracción por Solventes y Electrólisis, Tesis de Licenciatura en Ingeniería Química, UAM-I, México 2001.
4. Flett, D.S. Derry, R. Y Wilson, J.C. Chemical Study of Thiosulphate Leaching of Silver Sulphide, *Transactions of the Institution of Mining metallurgy (Section C: Mineral Processing and Extractive Metallurgy)* 92(dec)1983, C216-C223.
5. M. Oropeza, Alternativas a la recuperación no Contaminante de Plata: Disolución y Formación de Electrodepósito (Electrocristalización), Tesis de Maestría, UAM-I, México, 1991.
6. K. Han and M. Xinghui, U.S. Patent 5114687, 1992.
7. M. Palomar, Tesis de Licenciatura en Química, Proceso no Contaminante para Recuperación de Plata de sus Minerales, UAM-I, México, 1991.
8. M. Oropeza, I. González and M. Palomar, Patente Mexicana 9101212, 1991.
9. F. Lamb, U.S. Patent 4342592, 1982.
10. R. Pyper and J.L. Hendrix, Extraction of Gold from Finely Disseminated Gold Ores by Acidic Thiourea Solution, *Extraction Metallurgy* 81 I.M.M. London (1981) 157.
11. C. Fleming, *Hydrometallurgy of Precious Metals Recovery*, *Hydrometallurgy* 30(1992)127-162
12. R. Berezowsky, V. Sefton, Recovery of Gold and Silver from Oxidation Leach Residues by Ammoniacal Thiosulfate Leaching". Trabajo presentado en 108th AIME Annual Meeting; New Orleans, Louisiana, 1979,
13. K. Tozawa and Y. Umetsu, Dissolution of Gold in Ammoniacal Thiosulphate Solution, Trabajo presentado en 110th AIME Annual Meeting. 1981, Chicago Illinois.
14. N. Rogozhnikov and R. Beck, Thermodynamics and Kinetics of Adsorption of Cyanide Ions on Silver. Part I *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 434(1997)19-30.

15. H. Sánchez, E. Chainet, B. Nguye, P. Ozil and Y. Meas, Electrochemical Deposition of Silver from Low Cyanide Concentration Bath, *Journal of Electrochemical Society*, 143(1996)1-2799-2804.
16. V. Reyes-Cruz, C. Ponce-de-León, I. González and M.T. Oropeza, Electrochemical Deposition of Silver and Gold from cyanide Leaching Solutions, *Hydrometallurgy*, 65(2002)187-203.
17. D. Flett, R. Deny and J. Wilson, Chemical Study of Thiosulfate Leaching of Silver Sulphide, *Trans. Inst. Min. Metall.*, 92, 1983, C216 - C223
18. J. Byerley, S. Founda and G. Rempel, Kinetics and Mechanism of the Oxidation of Thiosulfate Ions by Copper Ions in Aqueous Ammonia Solution", *J.Chem. Soc.*, 1973, 889 - 893
19. M. Palomar-Pardavé, M. Miranda-Hernández, N. Batina and I. González, Identification of Different Silver Nucleation Processes on Vitreous Carbon Surfaces from an Ammonia Electrolytic Bath, *J. Electrochem.* 433(1998)81-93.
20. A. Ramos, M. Miranda-Hernández and I. González, Influence of Chloride and Nitrate Anions on Copper Electrodeposition in Ammonia Media, *J. Electrochem.*
21. A. Rojas, El Método de Especies y Equilibrios Generalizados para el Estudio de Sistemas Químicos en Equilibrio Bajo Condiciones de Amortiguamiento: Teoría y Algoritmos de los Diagramas de Zonas de Predominio, Tesis de Doctorado en Ciencias (Química), UAM-I, 1995
22. Gileadi, E. *Electrode Kinetics for Chemists, Chemical Engineers, and Materials Scientists*, VCH, New York, 1993
23. Bard, A. *Electrochemical Methods :Fundamentals and Applications*, Wiley, New York, 1980
24. Macdonald, D. *Transient Technique in Electrochemistry*, Plenum Press, New York, 1981.
25. Reyes, V., *Recuperación Selectiva de Doré (Au-Ag) de Disoluciones Provenientes de la Lixiviación de Minerales , Utilizando un Reactor Electroquímico FM01-LC*, Tesis de Doctorado, UAMI, México 2002.

26. Brown, C.J., Pletcher, D. Walsh, F., Hamond and Robinsin. D, Studies of Space-Averaged Mass Transport in the FM01-LC Laboratory Electrolyser, *Electrochem.* 23 (1993)38.
27. Hamond, J., Robinson, D., Brown, C. Pletcher, D. and Walsh, F., MassTransport Studies in Filterpress Monopolar (FM-Type) Electrolysers II-Laboratory Studies in the FM01-LC, *Dechema Monographs Vol. 123-VHCVerlagsgesellschaft*, (1991)p299.
28. Hubin, A., Simons, W., Gonnissen, D., Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part I: Modelling of the silver nuclei formation during the induction period, *Journal of Electroanalytical Chemistry Vol: 433, Issue: 1-2, 1997.*
29. Hubin, A., Simons, W., Gonnissen, D., Study of the initial stages of silver electrocrystallisation from silver thiosulphate complexes: Part II. Analysis of current transients, *Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume:435, Issue: 1-2, 1997*

ANEXO 1

A1 Lixiviación

A lo largo de la historia se han utilizado diferentes métodos para la obtención de metales preciosos, en particular oro y plata, a partir de los minerales que los contienen.

La hidrometalurgia se ha empleado en forma industrial desde finales del siglo XIX, cuando McArthur y Forrest obtuvieron una patente para la utilización del cianuro (CN⁻) en la lixiviación de Ag y Au en medio básico.

Es posible definir formalmente la lixiviación⁽¹³⁾ como un proceso de separación mediante una disolución oxidante en medio acuoso en donde se extrae un ion metálico. En ella se llevan a cabo reacciones heterogéneas sólido-líquido en donde existen procesos de transferencia de masa y difusión de reactivos y productos así como reacciones de oxidación-reducción.

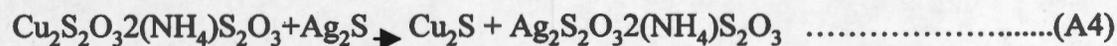
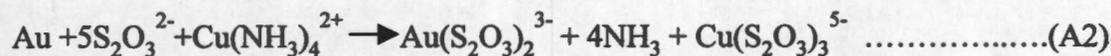
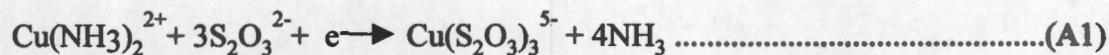
Las variables que influyen decisivamente en la elección del lixivante son los siguientes:

- a) Naturaleza de la mena o del material que hay que disolver.
- b) Posibilidades de regeneración de la solución lixivante.
- c) Precio
- d) Acción corrosiva del agente lixivante y condiciones operacionales tales como temperatura, el tiempo de contacto, la concentración y el pH.

El agente lixivante que más se ha utilizado para la extracción de Au y Ag es el CN⁻ debido a su alta afinidad por estos metales y al rendimiento tan elevado que presenta. El inconveniente que representa el uso de este lixivante es su alta toxicidad y la consiguiente dificultad para tratar sus desechos, por ello se hace indispensable plantear alternativas que permitan tener procesos más limpios.

En investigaciones recientes⁽¹⁴⁻²⁰⁾ se ha planteado el uso de halogenuros (Cl^- , Br^- , I^-), sales de tiourea y de tiosulfato o de soluciones de amoniac. En particular el uso del tiosulfato se perfila como una opción viable, dado que presenta rendimientos competitivos con el CN^- y de que el problema de su inestabilidad ha sido resuelto⁽³⁾ empleando para ello un agente quelato como el EDTA.

Flett⁽⁴⁾ plantea las siguiente reacciones de lixiviación con $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ para Ag_2S y Au en medio amoniacal:



Como se puede observar en las ecuaciones (A2) y (A4), los iones metálicos $\text{Au}(\text{I})$ y $\text{Ag}(\text{I})$ se encuentran en solución acuosa que contiene además del agente lixivante su correspondiente estabilizador (EDTA), en medio amoniacal con un contenido de $\text{Cu}(\text{II})$ que puede ser, dependiendo de la mena lixiviada, de unas 20 veces el contenido de $\text{Ag}(\text{I})$ y de hasta unas 200 veces el contenido de $\text{Au}(\text{I})$, lo cual representa un mayor costo de operación en la planta industrial ya que para obtener el metal de interés será necesario valerse de un mayor número de etapas de separación y en su caso de purificación.

A2 Procesos posteriores a la lixiviación

En general, después de haber realizado la lixiviación, la solución resultante rica en valores se hace pasar por una serie de procesos que tienen como objetivo disminuir la cantidad de iones que pueden interferir en la obtención de los metales preciosos, como pueden ser el Fe(II) o el Pb(II). En el caso de la lixiviación con tiosulfato, debido a que aun no se ha implementado esta tecnología a nivel industrial, se ha propuesto un sistema experimental a nivel laboratorio como el que esquematiza en la Figura A1

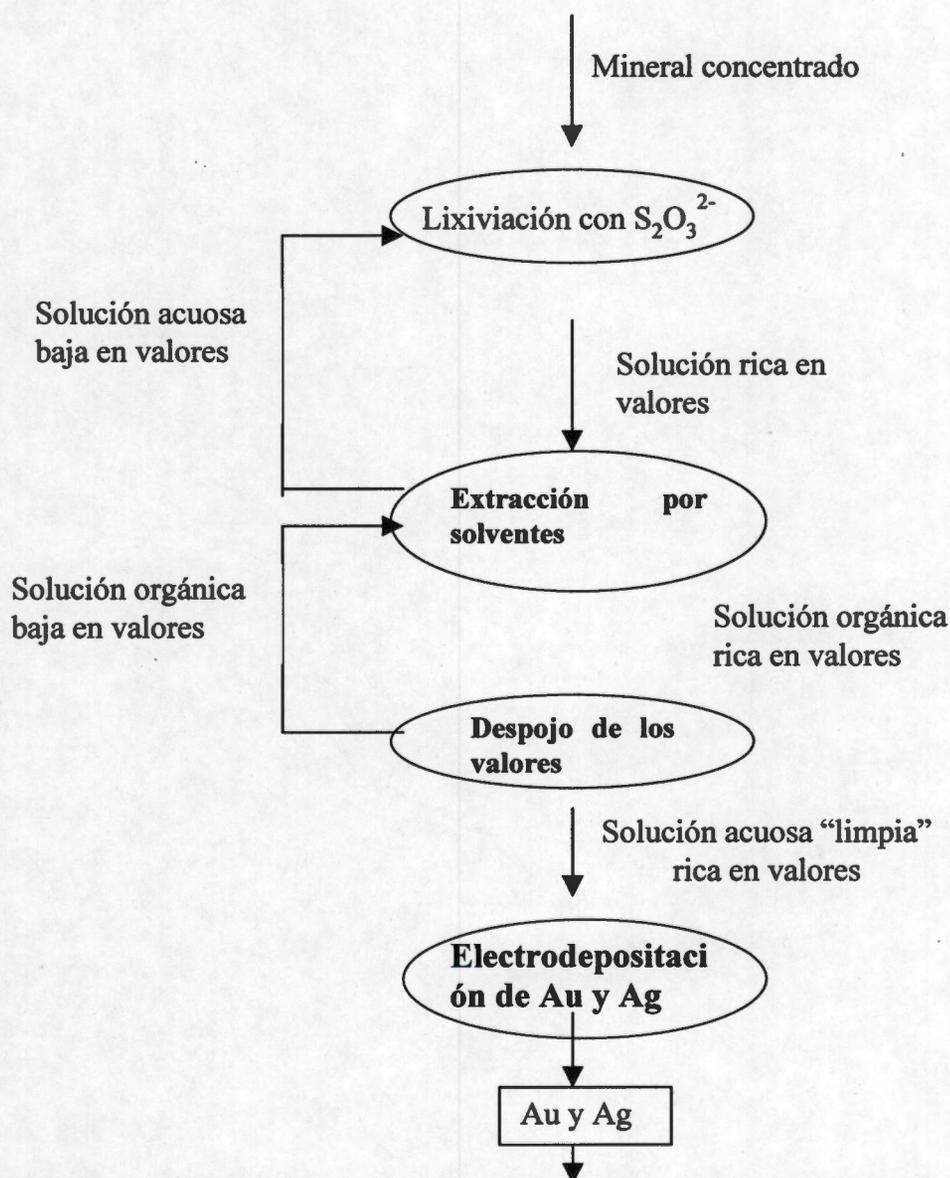


Figura A1. Esquema planteado para la obtención de Au y Ag en un proceso a nivel laboratorio.

A3 Extracción por solventes

En esta etapa, la solución resultante de la lixiviación se pone en contacto con una solución orgánica que contienen un agente extractante con una alta selectividad a Au^+ y Ag^+ . La ecuación (A5) representa en forma general este efecto:



En donde L representa al extractante y la barra indica que la especie se encuentra en la fase orgánica.

Se ha demostrado^(3,20) que el CYANEX 302® presenta altos rendimientos (99.9%) de extracción por lo que su uso se ha difundido rápidamente, habiéndose realizado ya algunos estudios para su aprovechamiento^(20,21).

A4 Despojo

El despojo es la etapa en la que se hace pasar a los valores a una fase acuosa “limpia”, es decir libre de iones que puedan interferir en las posteriores etapas de obtención y refinación. Esto se logra poniendo en contacto la fase orgánica que contiene los iones Au^+ y Ag^+ , con una fase acuosa que sea capaz de extraerlos de la solución oleosa.

Las solución despojante que ha presentado los mejores rendimientos⁽³⁾ es una que contiene $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, NH_3 , EDTA y Cu^{2+} , en concentraciones similares a las utilizadas en la lixiviación, lo cual implica un problema en la refinación de los valores, pues la presencia del Cu^{2+} ocasiona que la cementación con Zn^0 no sea factible, por lo que la opción más viable es un proceso de electrodeposición.

A5 Electrólisis

En los procesos electroquímicos se efectúa una transferencia de carga dentro de una interfase, la cual está constituida por un conductor electrónico (generalmente un metal) y un conductor iónico (solución electrolítica). Es así como las especies llamadas electroactivas, ya sean iones o moléculas, se oxidan o se reducen sobre la superficie del conductor electrónico al cual se le conoce comúnmente como electrodo⁽²³⁾.

Debido a que estas reacciones son de tipo heterogéneo, su cinética estará determinada por una secuencia de etapas que involucran el transporte de masa desde el seno de la solución electrolítica hasta la interfase, así como la transferencia de carga dentro de ésta.

Considerando la reacción de reducción representada por la Ec.(A7), es posible delimitar las etapas mencionadas en el párrafo anterior.



1. Transporte de la especie O desde el seno de la solución electrolítica hasta la interfase.
2. Adsorción de O en la interfase.
3. Transferencia de carga en la interfase para formar R
4. Desorción de R de la interfase.
5. Transporte de R desde la interfase hasta el seno de la solución electrolítica.

El proceso electroquímico por el cual se lleva a cabo la recuperación de oro y plata provenientes de un baño de lixiviación es el electrodeposición (reducción del ión metálico), es decir se forma una nueva fase sólida en la superficie del electrodo.

Los factores determinantes en el proceso de electrodeposición que deben ser tomados en cuenta pueden englobarse en:

- Establecimiento de las condiciones energéticas del potencial del electrodo que se utilizará para asegurar una transformación eficiente de la especie de interés.
- Determinación de los mecanismos de transferencia de carga y de masa para conocer el paso limitante de la reacción y así determinar la cinética de la misma.
- Conocer como es el comportamiento del sustrato así como la influencia de su geometría en todo el proceso del electrodeposición.
- Conocer la reacción que se lleva a cabo en el contra-electrodo y su repercusión en el proceso global.
- Determinar la influencia de la composición química de la solución electrolítica, considerando los iones de interés así como la posible interferencia de las otras especies presentes.

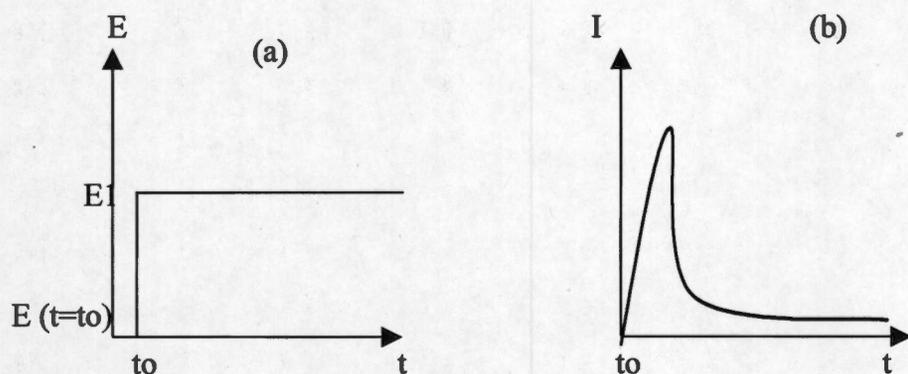
En este sentido, la técnica electroquímica que se utiliza en un estudio depende de la información que se requiere obtener. A continuación se mencionan las principales características de las técnicas usadas más ampliamente. Es posible encontrar una información más detallada de cada una de estas técnicas en McDonald⁽²⁴⁾.

Cronoamperometría

La cronoamperometría es una técnica potencioestática, en la cual se establece un pulso de potencial (E_1) constante durante cierto tiempo y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en las figuras A2a y A2b.

Considerando la reacción electroquímica representada en la ecuación A7, al establecerse un potencial constante en la interfase metal-solución, se está estableciendo la relación de concentraciones de la especie O y R en dicha interfase, y el parámetro que cambia con respecto al tiempo es la forma de los perfiles de concentración de la especie O, como se observa en la figura A3, donde x es la distancia medida a partir de la interfase. De esta manera, si se aplica un potencial tal que permita disminuir la concentración de O hasta un valor cercano a cero, entonces, toda la especie O que se reduzca en la interfase tendría que llegar por difusión desde el seno de la solución, con lo que se tendría un proceso limitado por transferencia de masa. En este punto, la imposición de pulsos de potencial más

negativos no tendría efecto sobre las corrientes registradas. Por otro lado, si el potencial aplicado no es lo suficientemente negativo como para disminuir la concentración de O en la interfase hasta un valor cercano a cero, la diferencia entre las concentraciones de O en la interfase metal-solución y el seno de la solución sería menor que en el caso limitado por transferencia de masa, es decir que llega menos O hacia la interfase por unidad de tiempo, por lo que al aplicar un pulso de potencial más negativo, la corriente registrada sería mayor, hasta llegar al caso en el que el proceso se encuentra limitado por transferencia de masa.



Figuras A2- (a)Representación esquemática del pulso en potencial aplicado a la interfase metal solución durante un cierto tiempo t . (b)Respuesta obtenida en el cambio de corriente con respecto al tiempo en un estudio cronoamperométrico.

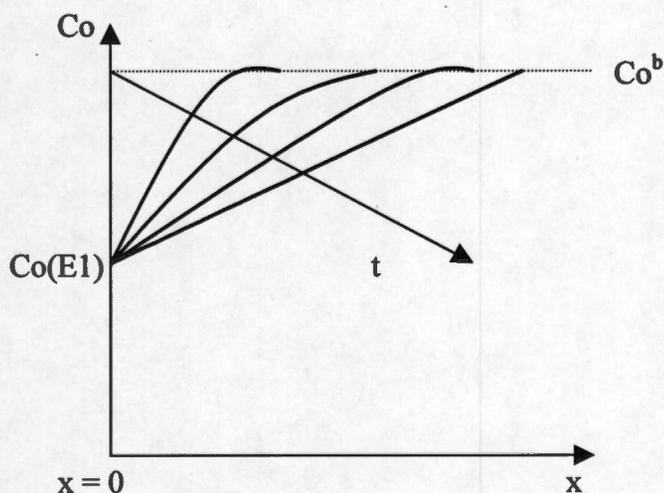


Figura A3. Representación esquemática del cambio de los perfiles de concentración de la especie O. $C_o(E_1)$ representa la concentración de O fijada mediante el establecimiento del potencial E_1 . C_o^b es la concentración de O en el seno de la solución.

Con esta técnica también es posible determinar la naturaleza de los procesos de nucleación, así como el coeficiente de difusión de las especies electroactivas de la solución, entre otras aplicaciones.

Voltamperometría

La voltamperometría es una técnica potenciodinámica, en la cual se hace variar el potencial de manera controlada (generalmente de forma lineal con respecto al tiempo), y se registra el cambio de la corriente con respecto al tiempo, como se muestra en la figura A4.

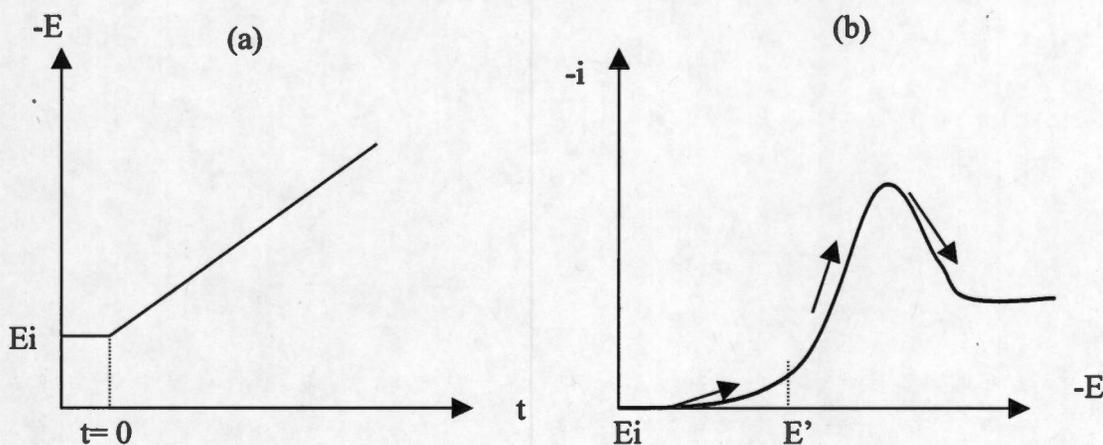


Figura A4 (a) Esquema del cambio controlado del potencial con respecto al tiempo. (b) Cambio registrado de la corriente con respecto al tiempo en una voltamperometría de barrido lineal

Al hacer variar el potencial con respecto al tiempo, se puede entender que a cada instante de tiempo $t > t_0$, se tiene una cronoamperometría, la cual tiene una duración que está en función de la pendiente de la figura A4a, es decir de la velocidad de barrido de potencial. Considerando la reacción de la ecuación A7, si E_i no es lo suficientemente negativo para comenzar a reducir la especie O que se encuentra en la interfase metal-solución, la corriente que se registraría sería no faradéica. Cuando el potencial se hace más negativo y se acerca a E' , la reducción de O comienza y se registra un aumento de la corriente. Si el potencial se sigue creciendo hacia potenciales más negativos, la concentración de O en la superficie del electrodo disminuiría, lo que aumentaría el flux de O desde el seno de la solución hacia la interfase, con el consiguiente aumento de la corriente. Si el potencial continúa haciéndose

más negativo, la concentración de O disminuiría hasta valores cercanos a cero, punto en el cual se alcanzaría un máximo flux O hacia la interfase, para después disminuir gradualmente. Lo que se observaría en una gráfica i vs E , sería la formación de un pico (Figura A4a). En este punto se pueden tomar dos acciones, continuar con el barrido hacia potenciales más negativos, o invertir el sentido del barrido y correrlo hacia potenciales menos negativos. En el primer caso, sucedería algo similar a lo ya descrito, la corriente no sufriría grandes cambios, sino hasta alcanzar un potencial en el que alguna otra especie comenzara a reducirse, entonces se observaría la formación de un nuevo pico y así sucesivamente. En cambio, si el potencial se invierte inmediatamente, y en la cercanía de la superficie del electrodo se encuentra una cantidad considerable de la especie R (ver Ec. A7), esta comenzaría a oxidarse cuando se alcanzara un potencial suficientemente para lograrlo, con lo que se observaría la formación de un nuevo pico, ahora con corrientes positivas; a esta técnica se le conoce como voltamperometría cíclica y se encuentra esquematizada en la Figura A5.

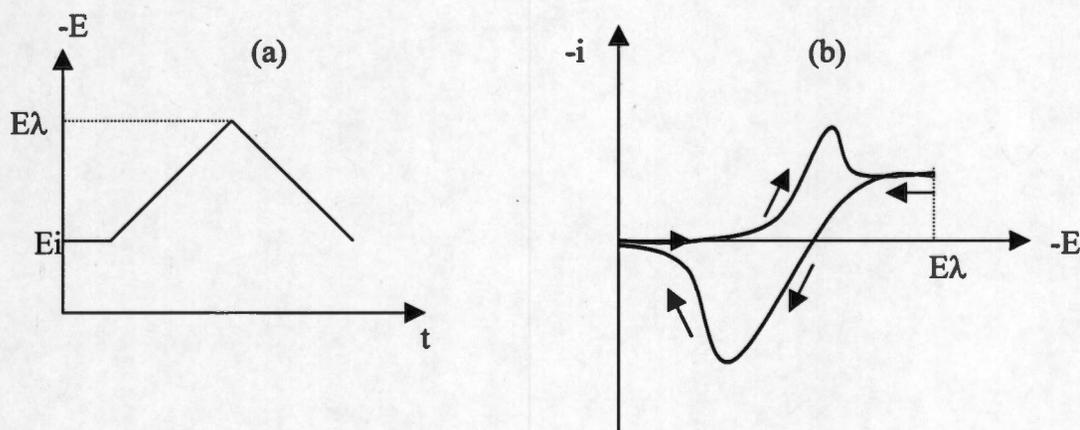


Figura A5(a) Esquema del cambio de potencial con respecto al tiempo en una voltamperometría cíclica. (b) Respuesta típica del cambio de corriente con respecto al potencial en una voltamperometría, cíclica.

El uso de esta técnica permite, entre otras cosas, obtener un “espectro electroquímico” de la solución de manera rápida, realizar análisis sobre los mecanismos de reacción, y encontrar intervalos de potencial en los que presenten procesos de óxido-reducción en un sistema multicomponente, como puede ser el depósito selectivo.

En ocasiones se tienen soluciones electrolíticas en las cuales por ejemplo, la concentración tan baja de alguna especie de la solución electrolítica no permite el uso de la voltamperometría cíclica para determinar el intervalo de potencial en el que presentan sus proceso de óxido-reducción, debido a los límites de detección del equipo utilizado.

En el caso de que se requiera hacer un análisis de los picos de oxidación de una especie (O) previamente reducida (R), es posible utilizar la voltamperometría de barrido lineal después de haber concentrado la especie R mediante la aplicación de un pulso de potencial constante, en el cual se sabe que la especie O se reduce a R. Una vez que se ha incrementado la concentración de R en la superficie del electrodo, se puede aplicar un barrido hacia potenciales menos negativos, con lo que el pico de oxidación de R sería apreciable. En la figura A5 se muestra el diagrama del potencial aplicado en una prueba cronoamperométrica acoplada a una voltamperometría de barrido lineal

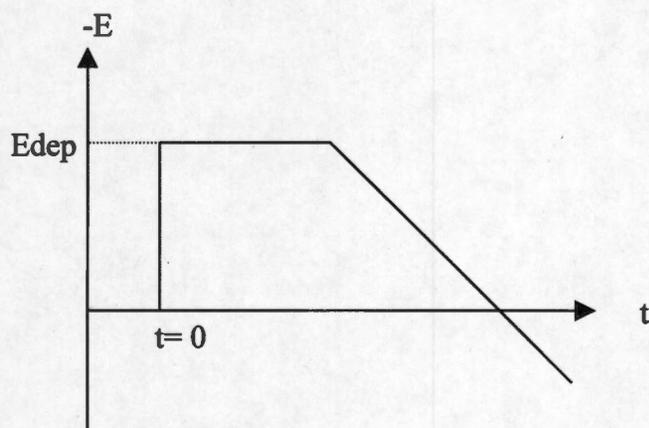


Figura A5. Diagrama del cambio de potencial con respecto al tiempo en una cronoamperometría acoplada a una voltamperometría de barrido lineal.

Cronopotenciometría

La cronopotenciometría es una técnica galvanostática, en la que se hace pasar una corriente constante a través del electrodo de trabajo y se registra el cambio del potencial con respecto al tiempo, como se muestra en la Figuras A6

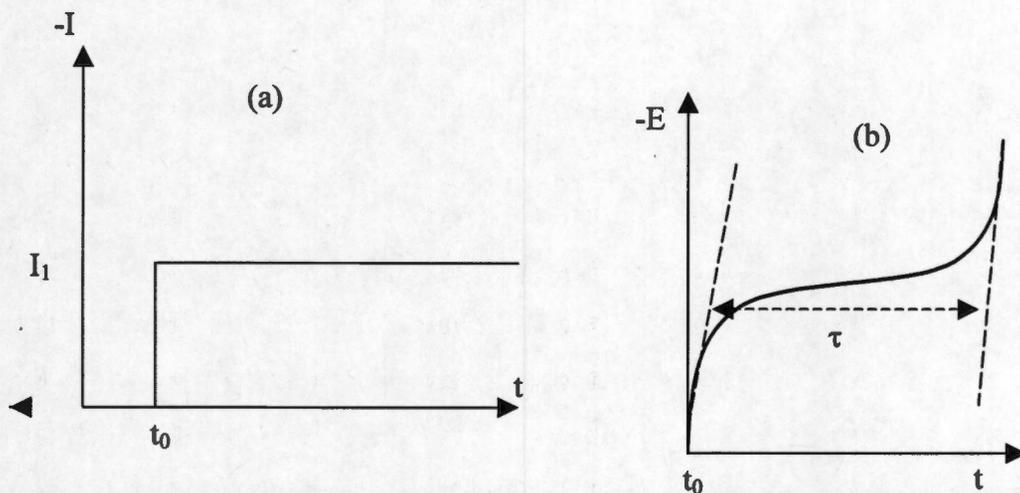


Figura A6 - (a) Esquema del pulso en corriente aplicado a la interfase metal/solución. (b) Respuesta obtenida en el cambio de potencial con respecto al tiempo en un estudio cronopotenciométrico.

Cuando se aplica una corriente catódica controlada, lo que en realidad se está controlando, es el flux hacia la interfase metal/solución de la especie O (la especie que se reduce). La expresión matemática para este fenómeno está dada por la Ecuación. (A8) y los perfiles de concentración que se generan son como los mostrados en la Figura A7.

$$\frac{i}{nF} = D \left[\frac{\partial C(0,t)}{\partial x} \right] \dots \dots \dots (A8)$$

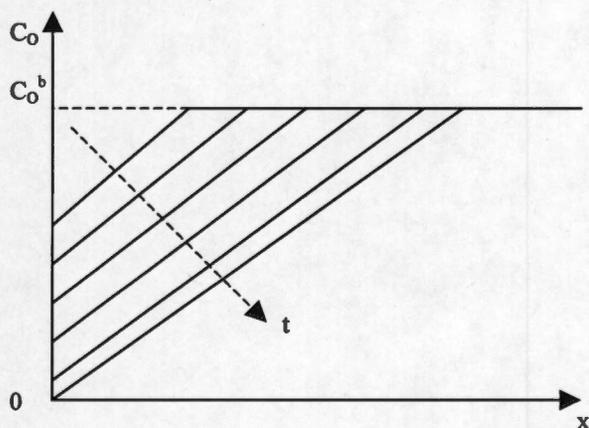


Figura A7 Perfiles de concentración de la especie O obtenidos por la aplicación de un pulso de corriente durante un tiempo t. C_0^b representa la concentración de la especie O en el seno de la solución.

Si se supone que en el tiempo t_0 $C_O = C_O^b$ para todos los valores de x , después de aplicar el pulso de corriente constante como el mostrado en la Figura A6a, la concentración de O en la interfase comenzará a disminuir con una pendiente de los perfiles de concentración constante para todos los tiempos t . Eventualmente, la concentración de O en la interfase metal/solución disminuirá hasta cero, el tiempo que tarda en darse este efecto es conocido como tiempo de transición, mostrado en la Figura A6b. Cuando se ha terminado el tiempo de transición, el flux de la especie O hacia la interfase, no es suficiente para aceptar todos los electrones que se están haciendo pasar a través del electrodo, entonces para mantener la corriente constante, el potencial cambia rápidamente hacia potenciales más negativos, hasta donde se presente la reducción de alguna otra especie de manera simultánea con la reducción de la especie O, que sigue llegando hasta la interfase metal/solución. En ese sentido, depende también de la concentración de O en el seno de la solución.

Invertir la corriente aplicada después de un cierto tiempo t , puede proporcionar información valiosa acerca, por ejemplo, de la estabilidad del producto de la reducción formado durante el pulso directo. En la Figura A8 se muestra la forma de la curva E-t que se obtiene por la aplicación de un doble pulso en corriente.

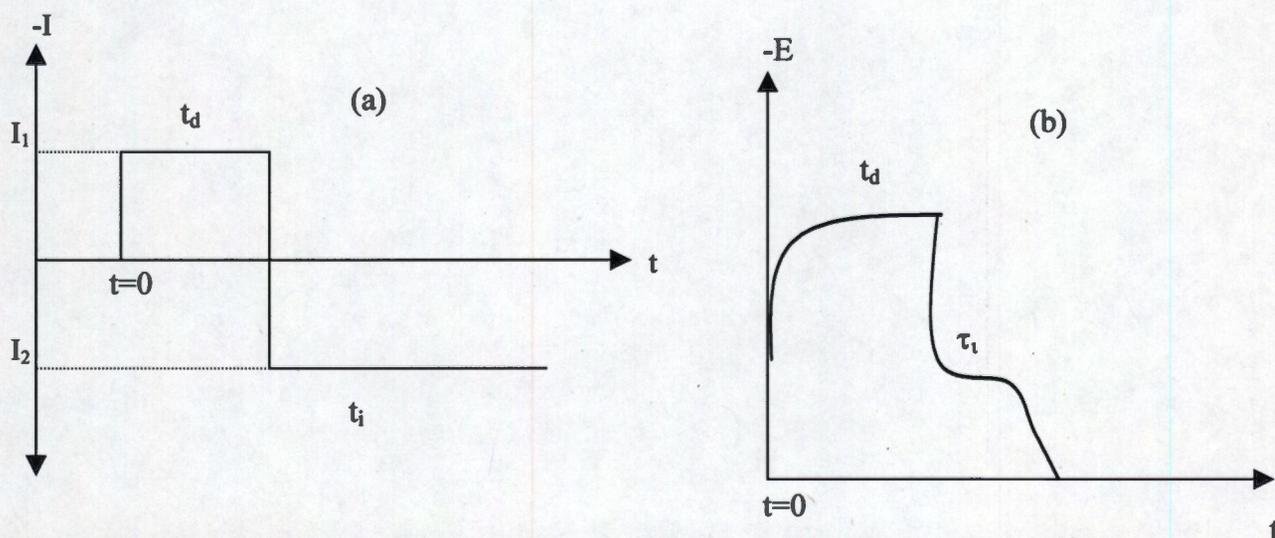
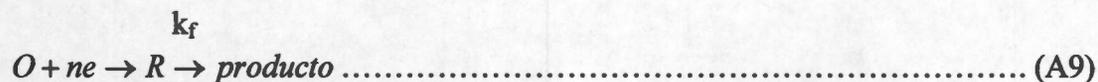


Figura A8 (a) Diagrama del pulso directo en corriente aplicado durante un tiempo t_d , y un pulso inverso en corriente aplicado durante un tiempo t_i . (b) Diagrama de la curva E-t obtenida por la aplicación de un doble pulso de corriente. τ_i es el tiempo de transición del lo pulso inverso.

Si se considera el esquema de reacción, en donde existe una reacción química acoplada posterior a la transferencia de electrones, con una constante k_f , como se esquematiza en la ecuación A9



Donde R es el producto de la reducción de O durante el pulso directo. Si k_f es muy pequeña, la aplicación del pulso de corriente inverso, ocasionará la reoxidación de R; en cambio, si k_f es muy grande, la cantidad de R disponible para reoxidarse disminuirá, por lo que la relación τ_i / t_d será más pequeña, donde $t_d \leq \tau_d$, y t_d es el tiempo durante el cual se aplica el pulso directo, sin que necesariamente se alcance el tiempo de transición directo (t_d).

En un proceso en el cual el producto de reducción R es una especie soluble y k_f es muy cercana a cero, es decir que R es estable, la relación τ_i / t_d es igual a 1/3, independiente del potencial al cual se de el proceso óxido-reductor del par O/R o de los coeficientes de difusión de ambas especies⁽²²⁾. Por otro lado, si el producto de reducción R es una especie sólida depositada sobre la superficie del electrodo, la cantidad de materia que se encontraría disponible para la reoxidación durante el pulso inverso, debe ser prácticamente la misma que la que fue reducida durante el pulso directo y la relación τ_i / t_d debe ser muy cercana a uno. De no cumplirse las relaciones τ_i / t_d mencionadas, la estabilidad de la especie R sobre la superficie del electrodo sería reducida, lo cual podría ser ocasionado por la redisolución química de R hacia la solución electroquímica, o bien por una baja adherencia.

ANEXO 2

Las constantes de formación utilizadas por el programa MEDUSA, para los sistemas Ag(I)- $S_2O_3^{2-}$ -EDTA- NH_3 , Cu(II)-EDTA- NH_3 y Cu(I)- $S_2O_3^{2-}$ -EDTA- NH_3 , se enlistan enseguida.

$Ag^+ + S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)^-$	log	8.8
$Ag^+ + 2S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_2^-$	log	13.5
$Ag^+ + 3S_2O_3^{2-} \Leftrightarrow Ag(S_2O_3)_3^{3-}$	log	14.2
$Ag^+ + NH_3 \Leftrightarrow AgNH_2$	log	3.31
$Ag^+ + 2NH_3 \Leftrightarrow Ag(NH_3)_2^+$	log	7.2
$Ag^+ + EDTA^{4-} \Leftrightarrow AgEDT^{3-}$	log	7.22
$Ag^+ + H_2O \Leftrightarrow Ag(OH)^+$	log	-12.0
$Ag^+ + 2H_2O \Leftrightarrow Ag(OH)_2^- + 2H^+$	log	-24
$2Ag^+ + H_2O \Leftrightarrow Ag_2O_{(s)} + 2H^+$	log	-12.58
$Cu^{2+} + EDTA^{4-} \Leftrightarrow CuEDT^{2-}$	log	18.78
$Cu^{2+} + NH_3 \Leftrightarrow CuNH_3^+$	log	4.0
$Cu^{2+} + 2NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_2^{2+}$	log	7.39
$Cu^{2+} + 3NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_3^{3+}$	log	10.2
$Cu^{2+} + 4NH_3 \Leftrightarrow Cu(NH_3)_4^{2+}$	log	12.24
$Cu^{2+} + H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)^+ + H^+$	log	-2.69
$Cu^{2+} + 2H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_2 + 2H^+$	log	-16.24
$Cu^{2+} + 3H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_3^- + 3H^+$	log	-26.7
$Cu^{2+} + 4H_2O \Leftrightarrow Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+$	log	-39.6

$Cu^{2+} + H_2O \rightleftharpoons CuO_{(s)} +$	log	-7.675
$Cu^{2+} + 2H_2O \rightleftharpoons Cu(OH)_{2(s)} + 2$	log	-8.64
$Cu^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons CuS_2$	log	12.71
$Cu^+ + 2S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cu(S_2O_3)_2$	log	16.97
$Cu^+ + 3S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons Cu(S_2O_3)_3$	log	20.79
$Cu^+ + NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)$	log	5.93
$Cu^+ + 2NH_3 \rightleftharpoons Cu(NH_3)_2$	log	10.25
$2Cu^+ + H_2O \rightleftharpoons Cu_2O_{(s)} + 2$	log	1.489
$2H^+ + S_2O_3^{2-} \rightleftharpoons H_2S_2$	log	2.272
$4H^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons EDT$	log	22.583
$3H^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons EDT$	log	20.359
$2H^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons EDT$	log	17.221
$H^+ + EDTA^{4-} \rightleftharpoons EDT$	log	10.948
$H^+ + NH_3 \rightleftharpoons NH_4^+$	log	9.237
$H^+ + OH^- \rightleftharpoons H_2O$	log	-14.001