



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA

OBTENCION DE ALEACIONES ORO-PLATA
DE COMPOSICION CONTROLADA POR
ELECTROLISIS PULSADA EN CORRIENTE.

TESIS QUE PRESENTA EL:
M. en Q. HUGO SANCHEZ SORIANO
PARA LA OBTENCION DEL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS.

OCTUBRE, 1996.

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA

UNIDAD IZTAPALAPA

Av. Michoacán y La Purísima, Col. Vicentina, 09340 México, D.F.

RESUMEN.

Este trabajo propone un método que permite predecir con precisión la composición química de aleaciones preparadas por electrólisis pulsada en corriente. El método está basado en la modelación realizada por medio del diseño estadístico de experimentos y es aplicable tanto a sobrepotenciales altos como bajos. Se abordó específicamente el caso de las aleaciones plata-oro preparadas a partir de un baño de baja concentración de cianuro y los modelos obtenidos toman en cuenta los parámetros característicos de la técnica de electrólisis pulsada: corriente de pulso, tiempo de pulso y tiempo de pausa. La obtención de tales modelos requirió del estudio previo del fenómeno de depósito individual de plata y oro en el mismo medio químico por medio de diferentes técnicas electroquímicas.

RESUME.

Ce travail propose une méthode pour prédire avec précision la composition chimique des alliages métalliques préparées par électrolyse pulsée en courant. La méthode est basée sur la modélisation réalisée par la mise en oeuvre de plans d'expériences et la méthodologie est valable à fortes et faibles surtensions. L'étude a été spécifiquement portée sur le cas des alliages or-argent préparées à partir d'un bain à faible teneur de cyanure et les modèles obtenus prennent en compte les paramètres typiques de la technique d'électrolyse pulsée: intensité du courant impulsionnel, durée de l'impulsion et durée de la pause. Pour obtenir les modèles, des études préalables par différentes techniques électrochimiques du processus de dépôt individuel des ions argent et or dans le même milieu chimique ont été effectuées.

INDICE.

	Pág.
Capítulo 1. Introducción.	1
Capítulo 2. Antecedentes.	4
2.1. La técnica de electrólisis pulsada.	4
2.2. Depósitos de plata.	11
2.3. Depósitos de oro.	14
2.4. Aleaciones metálicas.	18
Capítulo 3. Parte experimental.	21
3.1. Celda.	21
3.2. Soluciones electrolíticas.	21
3.3. Electrodo y su preparación.	22
3.4. Aparatos.	24
Capítulo 4. Resultados y discusión.	25
4.1. El proceso de depósito electroquímico de plata.	25
4.1.1. Estudio termodinámico de la solución en equilibrio.	25
4.1.2. Estudio del proceso de depósito de plata en régimen de convección forzada.	29
a) Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.	29
b) Efecto de la temperatura.	33
4.1.3. Estudio del proceso de depósito de plata en régimen no estacionario.	36
a) Voltamperometría.	36
b) Cronoamperometría y cronopotenciometría.	39
4.1.4. Depósito químico de plata.	44
4.1.5. Estudio del proceso de depósito de plata por electrólisis pulsada.	46
a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.	49
b) Efecto del tiempo de pulso.	54
c) Morfología del depósito.	62

4.2. El proceso de depósito electroquímico de oro.	67
4.2.1. Estudio termodinámico de la solución en equilibrio.	67
4.2.2. Estudio del proceso de depósito de oro en régimen de convección forzada.	70
a) Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.	70
b) Efecto de la temperatura.	74
4.2.3. Estudio del proceso de depósito de oro en régimen no estacionario.	77
a) Voltamperometría.	77
b) Cronopotenciometría.	81
4.2.4. Estudio del proceso de depósito de oro por electrólisis pulsada.	85
a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.	90
b) Efecto del tiempo de pulso.	95
c) Morfología de los depósitos de oro.	104
4.3. Codepósito de plata y oro.	109
4.3.1. Comportamiento electroquímico del sistema Ag-Au.	109
a) Mecanismo de codepósito en régimen de convección forzada.	109
b) Análisis del mecanismo de codepósito en régimen no estacionario.	115
4.3.2. Codepósito de plata y oro por electrólisis pulsada.	119
a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.	119
b) Efecto del tiempo de pulso en el codepósito de plata y oro.	125
4.3.3. Modelación de la composición para el codepósito de plata y oro.	134
a) Aleaciones oro-plata preparadas en la región de difusión.	139
b) Aleaciones oro-plata preparadas en la región de activación.	145
c) Morfología de los depósitos de aleación plata-oro.	151
Capítulo 5. Conclusiones.	155
Anexo 1. Parámetros electroquímicos calculados.	159
Anexo 2. Diagrama de fases para el sistema plata-oro.	160
Bibliografía.	161

CAPITULO 1. INTRODUCCION.

La preparación de depósitos de metales puros o aleaciones de características físicas y/o químicas controladas es cada día más necesaria debido a los múltiples requerimientos de la industria moderna. Depósitos de características tan definidas y sobre todo modulables, son posibles de obtenerse por vía electroquímica y específicamente a través de la técnica de electrólisis pulsada en régimen galvanostático.

La variación de los parámetros típicos de la técnica de electrólisis pulsada (densidad de corriente de pulso, tiempo de pulso, tiempo de pausa) así como del régimen hidrodinámico impuesto conducen a la obtención de depósitos de metales puros con características morfológicas que normalmente no son posibles por la vía clásica del depósito en régimen continuo. Los fenómenos de depósito de más de una especie han sido menos estudiados pero se ha observado de la misma manera que la aplicación de un régimen pulsado conduce a una mejoría notable en el control de la morfología, y sobre todo, se ha demostrado que es posible preparar aleaciones metálicas de composición controlada que en algunos casos no son posibles de obtener en régimen continuo y que por la vía metalúrgica son difíciles de hacer.

La técnica de electrólisis pulsada en corriente brinda la posibilidad de obtener aleaciones de diversas composiciones utilizando la misma solución electrolítica y surge entonces la necesidad de desarrollar modelos que permitan predecir la composición del depósito en función de los parámetros de la técnica aplicada. Muy pocos son los trabajos hasta ahora publicados y que intentan predecir teóricamente la composición de las aleaciones, sus alcances son muy limitados y fallan sobre todo cuando se aplican tiempos de pulso y pausa muy cortos, así como cuando se aplican densidades de corriente de pulso muy bajas, es decir, en la región de activación.

En este estudio, partimos de la hipótesis de que la aplicación de la metodología del diseño estadístico de experimentos puede llevar a la obtención de un modelo empírico en función de los parámetros de la técnica de depósito tal que permita predecir la composición química de una aleación.

En este trabajo, se plantea como objetivo principal la preparación de aleaciones metálicas de composición controlada por medio de la técnica de electrólisis pulsada en su modalidad de régimen galvanostático y pulsos de forma rectangular, que son los más utilizados industrialmente. Además, se buscó establecer los modelos que permitiesen predecir con precisión la composición de la aleación en función de los parámetros típicos

de la técnica, tanto a sobrepotenciales altos como bajos; para lograr ésto, se aplicó la metodología del diseño estadístico de experimentos.

Como sistema a modelar se escogieron las aleaciones plata-oro preparadas a partir de un baño cianurado ya que en este medio los procesos de depósito son especialmente complicados sobre todo a sobrepotenciales bajos y en consecuencia muy difíciles de modelar teóricamente. Para comprender mejor el fenómeno de codepósito es necesario realizar previamente el estudio del proceso de depósito individual de las especies metálicas de interés en el mismo medio electrolítico, lo cual se ha realizado en esta tesis por medio de diversas técnicas electroquímicas.

Los baños electrolíticos más utilizados para el depósito de plata y oro son los cianurados y la tendencia actual, por razones de seguridad y ecológicas, es hacia la disminución del contenido de cianuro; razón por la cual en este trabajo se utiliza una solución de baja concentración de cianuro.

En la parte de antecedentes de este trabajo, se describen las características generales de la técnica de electrólisis pulsada en corriente así como las ventajas de su aplicación respecto al régimen continuo y se presenta también la modificación que sufren los perfiles de concentración como consecuencia de la aplicación de un régimen pulsado en corriente. Se complementa la parte de antecedentes con un análisis crítico de los trabajos hasta la fecha publicados y que se refieren al depósito de plata y oro en medio cianurado; para terminar esta sección se presentan las diferentes maneras de clasificar los fenómenos de codepósito y aspectos generales de los intentos hechos por modelar teóricamente la composición de una aleación preparada por medio de la técnica de electrólisis pulsada galvanostática.

En la parte experimental se describe la celda electroquímica utilizada, las soluciones preparadas, los electrodos y su preparación, así como los aparatos utilizados.

La parte de resultados y discusión se ha dividido en tres secciones. La primera aborda el estudio del proceso de depósito de plata iniciándose con el estudio termodinámico de la solución, para enseguida presentar y discutir los resultados obtenidos por medio de las diferentes técnicas electroquímicas. Se presenta el comportamiento del proceso de depósito de plata por medio de la técnica de electrólisis pulsada y sus efectos en la morfología del depósito. La segunda sección presenta el mismo tipo de estudios que se realizaron en la primera, pero para el caso del oro.

La tercera y última parte de la sección de resultados está dedicada al estudio del proceso de codepósito de plata y oro por medio de diferentes técnicas electroquímicas. Se discute el comportamiento observado en régimen de electrólisis pulsada y que permite establecer los intervalos de variación de cada uno de los parámetros de la técnica con

vistas a la obtención del modelo que describa fielmente las variaciones de composición de las aleaciones plata-oro preparadas a densidades de corriente de pulso grandes y pequeñas.

CAPITULO 2. ANTECEDENTES.

2.1. LA TECNICA DE ELECTROLISIS PULSADA.

Los depósitos de metales se realizan desde hace mucho tiempo por métodos químicos ó electroquímicos y con objetivos que pueden ser muy variados: decoración, protección contra la corrosión, recuperación y/o refinación de metales preciosos, etc. Los métodos químicos involucran la existencia de un agente reductor que al oxidarse provoca la reducción del metal de interés. Por el contrario, los métodos electroquímicos involucran un control externo del fenómeno de reducción del metal en solución a través de un potencial o corriente que se imponen al sistema.

Los métodos electroquímicos clásicos de preparación de depósitos metálicos implican el uso de un régimen continuo de trabajo de tipo potencioestático o más frecuentemente galvanostático. Este tipo de operación requiere en la mayoría de los casos de la presencia en la solución de especies químicas que promuevan la obtención de los depósitos de las características deseadas, aunque no necesariamente en estado puro.

La preparación de depósitos metálicos puede realizarse también por medio de una electrólisis pulsada [1], la cual consiste en la aplicación de una perturbación eléctrica al sistema, potencial o corriente, durante un cierto tiempo y seguida de un período de tiempo que permite la recuperación de las especies electroactivas en la vecindad del electrodo. La aplicación de un régimen de electrólisis pulsada ha permitido la obtención de depósitos de características muy particulares y que en régimen continuo son difíciles de lograr. Por ejemplo es frecuente encontrar trabajos que reportan una disminución importante de la porosidad [2-6], disminución de la cantidad de especies ocluidas [7-8], disminución en el contenido de hidrógeno en el caso de depósitos de níquel [9] y paladio [10], obtención de depósitos de níquel de buena calidad con poca cantidad de abrillantadores [11] y en el caso de depósitos de cromo, éstos se han logrado obtener libres de fracturas [11].

Entre las ventajas más generales de la técnica de electrólisis pulsada con respecto al régimen continuo se tienen las siguientes:

- Disminución de porosidad. Esta característica depende mucho del tamaño de grano y como en cada nuevo pulso aplicado se crean nuevos sitios de nucleación el resultado es la formación de muchos granos muy pequeños que dan un depósito más compacto y homogéneo que además tiene menor tendencia a fracturarse.

- Mejora de la adherencia. Como en la electrólisis pulsada se pueden aplicar pulsos muy grandes, esto facilita la eliminación de películas pasivas dando en consecuencia un depósito mejor unido al metal base.
- La distribución del depósito mejora. Esto es una consecuencia de la recuperación de la concentración de las especies electroactivas en la vecindad del electrodo durante la interrupción de la perturbación eléctrica aplicada, lo cual permite el depósito en zonas de difícil acceso; esto mismo hace que la cantidad de metal necesaria para un recubrimiento sea menor.
- Algunas propiedades físicas del depósito se modifican: la densidad aumenta, la resistividad disminuye, la dureza puede controlarse y se aumenta la resistencia a la corrosión.

Muchas y muy variadas son las maneras de imponer un régimen de electrólisis pulsada. Con el fin de controlar mejor al sistema y la cantidad de sustancia que se deposita se prefiere trabajar en un régimen galvanostático y con pulsos que generalmente son de forma rectangular, como se muestra en la figura 2.1.1.

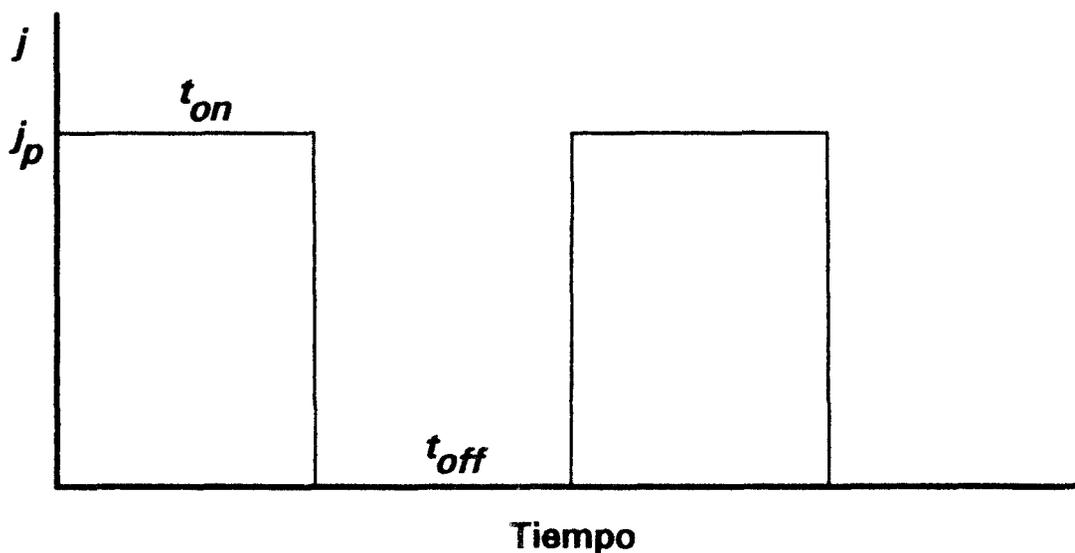


Figura 2.1.1. Forma típica de los pulsos aplicados en un régimen galvanostático de electrólisis pulsada.

La figura 2.1.1 muestra la aplicación de una densidad de corriente de pulso j_p , durante un tiempo de pulso t_{on} para enseguida imponer una corriente cero durante el tiempo de pausa t_{off} , este ciclo se repite las veces que sea necesario para obtener el

depósito en la cantidad deseada. De la duración total de un ciclo, sólo durante una fracción γ se impone una corriente diferente de cero al sistema, es decir:

$$\gamma = \frac{t_{on}}{t_{on} + t_{off}}, \quad (2.1.1)$$

la suma $t_{on} + t_{off}$ es el período del ciclo y la densidad de corriente media impuesta al sistema está dada por:

$$j_m = j_p \gamma \quad (2.1.2)$$

Durante el tiempo t_{on} ocurre la reducción de la especie electroactiva y se establece un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y el resto de la solución, de acuerdo a la primera ley de Fick [12]:

$$j_p = - nFD \left(\frac{\partial [M]}{\partial x} \right)_{x=0}, \quad (2.1.3)$$

donde n es el número de electrones transferidos, F la constante de Faraday, D el coeficiente de difusión de la especie electroactiva M cuya concentración es $[M]$ y x es la distancia desde la superficie del electrodo. Considérese primeramente el caso de la aplicación de un pulso de corriente de larga duración, el gradiente de concentración evoluciona en función del tiempo como se indica en la figura 2.1.2 y la pendiente está dada por la relación 2.1.3.

Se observa en la figura 2.1.2 que a medida que el espesor de la capa de difusión aumenta, la diferencia de concentraciones entre la superficie del electrodo y la solución se incrementa, hasta que al tiempo t_3 se alcanza el valor δ_n . Para $t > t_3$, la concentración de especie electroactiva en la superficie del electrodo es cero y el flujo de la especie ya no es constante. La magnitud de δ_n depende de la convección natural o forzada que se imponga a la solución y una vez que se establece al tiempo t_3 se ha llegado a un estado estacionario de electrólisis a partir del cual la reacción transcurre a su velocidad máxima. Si en esta situación la corriente impuesta se interrumpe, poco a poco la convección y difusión harán que la concentración de la especie M se recupere y ahora los perfiles de concentración son como lo muestra la figura 2.1.3; después de un cierto tiempo la concentración de M se habrá recuperado en su totalidad.

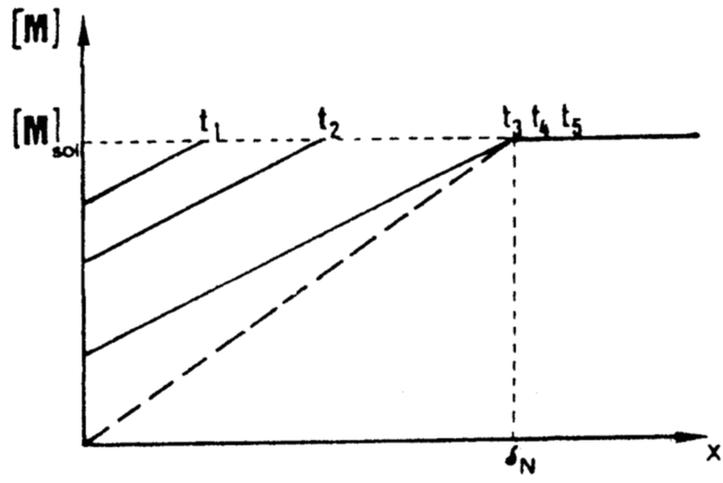


Figura 2.1.2. Variación con el tiempo del perfil de concentración de la especie M al aplicar una impulsión de corriente de duración grande ($t_1 < t_2 < \dots$).

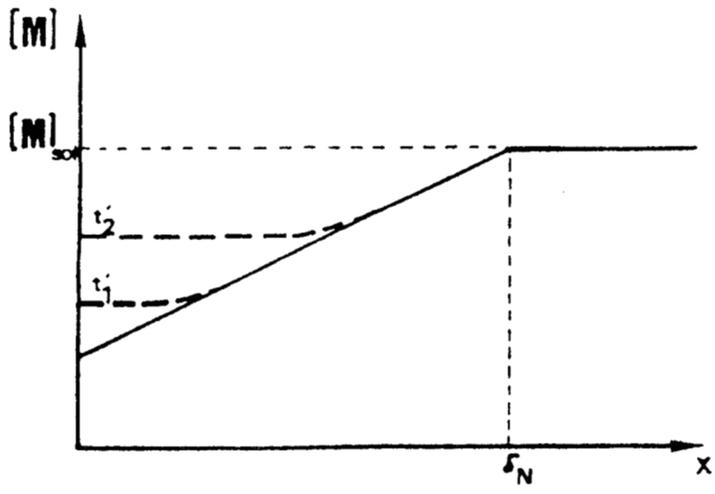


Figura 2.1.3. Perfiles de concentración después de interrumpir una impulsión de corriente de larga duración ($t_1 < t_2 < \dots$).

Las figuras 2.1.2 y 2.1.3 muestran el comportamiento del sistema para el caso de una electrólisis pulsada en la que tanto t_{on} como t_{off} son grandes y en consecuencia las impulsiones son independientes.

Para el caso de impulsiones de corta duración, se ha propuesto un modelo semicuantitativo [13] que concuerda bien con los cálculos formales [14-15]. Considérese el caso de la aplicación de pulsos de corta duración; la figura 2.1.4 muestra la variación en el tiempo del perfil de concentración durante y después de la aplicación de la primera impulsión; la capa de difusión no se ha desarrollado hasta su valor máximo δ_n sino que al iniciar el tiempo de pausa sólo alcanzó el valor δ_p . Durante el tiempo de pausa la difusión de la especie M hace que su concentración en la superficie del electrodo tienda a recuperarse, lo cual implica que la capa de difusión siga creciendo. Si nuevas impulsiones se aplican antes de haberse restablecido completamente la concentración de M en la superficie del electrodo, cada nueva impulsión enfrentará una solución sistemáticamente más empobrecida en la especie M en la vecindad del electrodo. Después de haberse aplicado un cierto número de ciclos pulso-pausa, se establece un estado permanente de electrólisis que se caracteriza por la existencia de dos capas: una capa de difusión estacionaria de espesor $\delta_n - \delta_p$ en la que el perfil de concentración está determinado por la densidad de corriente media, y una capa "pulsada" muy cercana al electrodo en la cual el perfil de concentración cambia con el tiempo durante cada impulsión y cada tiempo de pausa según lo muestran las figuras 2.1.5 y 2.1.6.

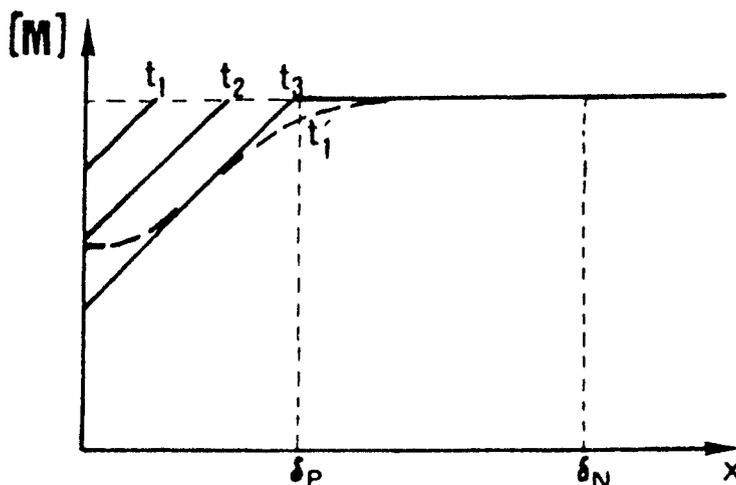


Figura 2.1.4. Perfiles de concentración durante (trazo continuo) y después (trazo discontinuo grueso) de la aplicación del primer ciclo de un régimen pulsado con t_{on} y t_{off} muy pequeños.

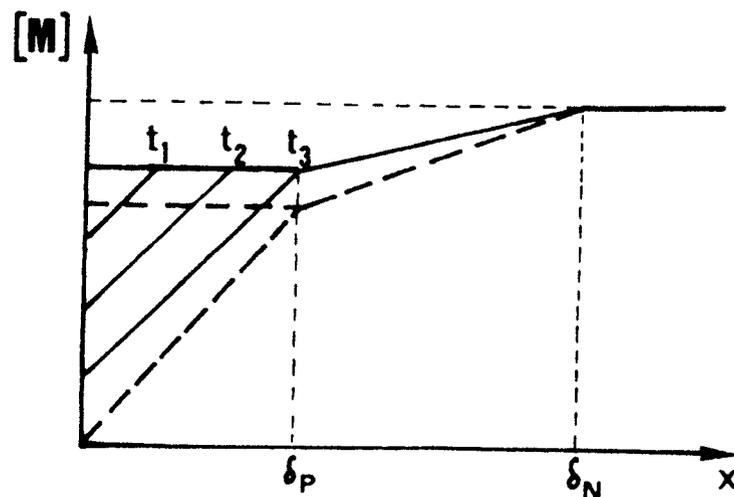


Figura 2.1.5. Perfil de concentración en el estado permanente de electrólisis durante $t_{on} = t_3$. El trazo discontinuo grueso dá el caso de la aplicación de la corriente de pulso máxima posible.

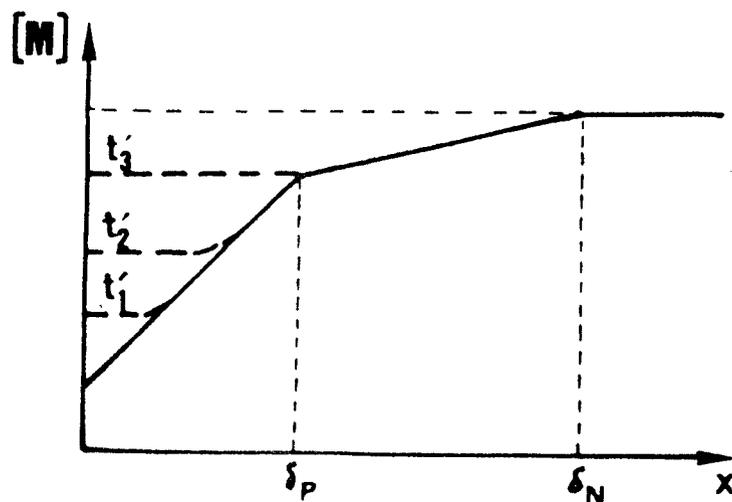


Figura 2.1.6. Perfil de concentración en el estado permanente de electrólisis durante el tiempo de pausa impuesto $t_{off} = t_3$.

El desarrollo que ha alcanzado la electrónica permite actualmente aplicar los pulsos de la figura 2.1.1 (y muchos otros de forma muy compleja) de manera bien controlada y con valores de t_{on} y t_{off} casi tan pequeños como uno quiera. Sin embargo, la

aplicación de un régimen pulsado requiere de valores de t_{on} y t_{off} bastante más grandes que el tiempo de carga y descarga de la doble capa, respectivamente [16]. De no ser así, se corre el riesgo de caer virtualmente en un régimen continuo y los efectos potenciales benéficos del régimen pulsado no serán alcanzados; además, si t_{on} es menor que cierto valor crítico se observa una notable disminución en la eficiencia en corriente [17].

Por lo que se refiere a la densidad de corriente de pulso que puede aplicarse en el régimen pulsado, su valor máximo viene determinado experimentalmente por la obtención de un tiempo de transición en la respuesta potencial-tiempo del sistema. Si se aplica un valor de t_{on} que sea justamente el del tiempo de transición, el depósito se estará realizando a la máxima velocidad posible sin afectarse el rendimiento farádico y en estas circunstancias se estará operando al máximo gradiente de concentración posible entre la superficie del electrodo y el seno de la solución. Se han publicado expresiones matemáticas [13, 15, 18] que permiten, en principio, evaluar la densidad de corriente de pulso máxima (o también llamada "límite"); tales expresiones involucran la concentración total de la especie electroactiva, la condición convectiva, las propiedades de transporte de la especie reducible y las condiciones de los pulsos de corriente. Se prefiere en la mayoría de los casos obtener experimentalmente el valor de j_p máxima ya que resulta mucho más fácil y sobre todo porque las expresiones hasta ahora desarrolladas pasan por alto fenómenos superficiales que conducen a valores de j_p máxima muy diferentes de lo esperado teóricamente.

En electrólisis pulsada se aplican generalmente densidades de corriente de pulso que son mayores a lo que se aplica en un régimen continuo, esto hace que la distribución de corriente en régimen pulsado sea menos homogénea y en ocasiones se llega a obtener depósitos más localizados que en régimen continuo [19-21]. Esto no constituye una gran desventaja y se siguen publicando trabajos [22, 23] en los que se dan criterios para seleccionar condiciones de trabajo que lleven a los depósitos de más calidad; dichos criterios están basados en la práctica y son por lo tanto de aplicación restringida por lo que se requiere aún de desarrollar mucho más la teoría de la técnica de electrólisis pulsada.

2.2. DEPOSITOS DE PLATA.

Los depósitos de plata se han utilizado durante mucho tiempo con fines decorativos ya sea como metal en estado puro o bien combinado con otro metal formando aleaciones; se emplea también en dispositivos electrónicos para mejorar la conductividad eléctrica y en ambos casos es necesario protegerla para evitar la formación de películas de sulfuro que afectan el brillo y la conductividad eléctrica del depósito.

Los depósitos de plata se preparan tradicionalmente a partir de baños de alta concentración de cianuro (50 a 78 g/l de KCN) [24] en los que se impone un pH alcalino, agregando normalmente hidróxido de potasio y también se agregan los aditivos necesarios según sea la finalidad del depósito. Se prefiere el uso de KCN en lugar del NaCN ya que el primero da una conductividad mayor de la solución y contribuye a una buena corrosión del ánodo cuando éste es de plata. En este tipo de baños el ion cianuro tiene una función muy importante ya que además de contribuir a la conductividad de la solución, también favorece su estabilidad.

Se ha intentado evitar el uso de los baños cianurados debido a su alta toxicidad y por esta razón se ha propuesto el uso de soluciones a base de nitrato, ioduro, tiourea, etc., sin embargo, debido a que las formulaciones no conducen a la obtención de depósitos de buena calidad y/o su estabilidad es muy poca, su aplicación a nivel industrial no ha tenido gran éxito. Así, las soluciones cianuradas continúan siendo utilizadas a pesar del alto riesgo que implica su manejo y la tendencia actual es hacia la disminución del contenido de cianuro, sin afectar la estabilidad de la solución ni la calidad del depósito, lo cual puede implicar el uso de nuevas técnicas de depósito.

A pesar de que el depósito de plata ya se realizaba desde el siglo pasado, no es sino hasta 1955 que se inician los estudios sistemáticos y fundamentales del proceso de depósito. Vielstich y col. [25] realizaron estudios cinéticos de la oxidación y reducción de plata en medio cianuro solamente por medio de la técnica de salto de potencial a 24 °C; obtienen que para una concentración de cianuro mayor a 0.2 M el coeficiente de transferencia de carga es $\alpha \approx 0.5$ y proponen un mecanismo de dos etapas que involucra a la especie $Ag(CN)_2^-$ como intermediario para obtener finalmente la especie $Ag(CN)_3^{2-}$ asumida en su trabajo como la más estable. Para concentraciones de cianuro menores a 0.1 M calcularon $\alpha \approx 0.44$ y en el mecanismo establecido se propone a la especie $AgCN$ como intermediario para obtener finalmente $Ag(CN)_3^{2-}$. En esta tesis, los diagramas de distribución de las especies solubles de plata demuestran que aún para una concentración de 0.2 M en cianuro, la especie $Ag(CN)_2^-$ sigue siendo la que predomina en la solución, es

decir, es la más estable. Para la solución 0.1 M en cianuro definitivamente no es correcto asumir a la especie $Ag(CN)_3^{2-}$ como la más estable.

Por su parte, Baltruschat y col. [26] continúan el estudio de la oxidación y reducción de plata utilizando nuevamente sólo la técnica de salto de potencial y en este caso el medio utilizado fue una solución a base de KCN y KCl a 21 °C. Determinan que cuando el contenido de cianuro es menor a 0.05 M el número de coordinación de la especie soluble de plata es 2 y cuando la concentración de cianuro rebasa 0.4 M el número de coordinación es 3. Además, obtienen que el coeficiente de transferencia de carga varía con la concentración de plata y cianuro, proponen un mecanismo de tres etapas donde ocurren transferencias parciales de carga y calculan un orden de reacción no entero tanto para la plata como para el cianuro. En este caso, a pesar de que los números de coordinación están dentro de lo esperado para las concentraciones dadas de cianuro, grandes perturbaciones son de esperarse debido a la presencia de cloruros en la solución, como lo demuestran los resultados obtenidos.

Estudios más recientes [27, 28] de la reducción de la plata en medio cianuro indican que dicho proceso da lugar a dos corrientes límite debido principalmente a una pasivación parcial de la superficie del electrodo provocada por la adsorción de los iones cianuro. Se indica que la reducción de plata en la primera corriente límite a sobrepotenciales bajos procede únicamente en las secciones activas libres de CN^- adsorbido, mientras que a sobrepotenciales altos (segunda corriente límite) el depósito ocurre en la superficie total del electrodo. Mediciones realizadas por medio de la técnica de impedancia permitieron calcular $j_0 = 0.4 \text{ mA cm}^{-2}$ y $\alpha = 0.2$ y se indica que tales resultados son muy aproximados, además, no se llegó a proponer ningún mecanismo de reacción.

En otro trabajo reciente [29] se reporta el estudio del sistema plata-cianuro pero únicamente aborda la disolución y se aplican técnicas como edr e impedancia; se propone un mecanismo que involucra a la especie $AgCN$ como intermediario para después llegar al complejo soluble de plata con dos cianuros. Se evaluó la energía de activación del proceso difusional de los iones cianuro obteniéndose 13.7 kJ mol^{-1} ($3.27 \text{ kcal mol}^{-1}$) mientras que para el proceso de transferencia de carga se obtuvo 21.1 kJ mol^{-1} ($5.05 \text{ kcal mol}^{-1}$).

Lo antes anotado muestra que el sistema plata-cianuro es muy complejo y gran parte de su complejidad está asociada a las características adsorptivas del ion cianuro. Se sabe que el ion CN^- da lugar a un fenómeno de adsorción muy fuerte sobre una superficie de plata [30-32], por lo que este controla el proceso de reducción electrolítica de plata y

permite la obtención de depósitos de buena calidad; por esta razón el ion cianuro es considerado en muchos casos como un agente aditivo.

La adsorción del CN^- ha despertado mucho interés y existe inclusive un trabajo teórico [33] donde se propone como modelo de sitio activo un cluster piramidal Ag_4 sobre cuyo vértice se produce la adsorción del CN^- , con el C unido a la superficie. Se calcula que la distancia de equilibrio es de 2.2 Å y el enlace C-N se refuerza con la adsorción, además, aún a potenciales muy negativos persiste una fuerte atracción entre el cianuro y la superficie de plata. Previamente, se demostró por medio de mediciones de capacitancia diferencial que la desorción del CN^- sólo se produce a potenciales entre -0.8 y -1.2 V (vs. ECS) [34].

Existen también varios trabajos avocados al estudio del sistema plata-cianuro tendientes a establecer la naturaleza de las especies adsorbidas [31, 35-37]. Dichos trabajos están basados en la técnica espectroscópica denominada SERS (Surface Enhanced Raman Spectroscopy) que se realiza *in situ* durante los experimentos electroquímicos. Después de varios años se logró establecer que la especie $Ag(CN)_2^-$ existe en estado adsorbido sobre los electrodos de plata en medio cianurado [38].

La existencia de especies adsorbidas es la que posiblemente determina la morfología del depósito obtenido; cuando se usa un electrolito cianurado sin aditivos se ha mostrado que se producen orientaciones preferenciales y que varían según se incremente la densidad de corriente en un régimen continuo, hasta que se produce una orientación al azar a muy altas densidades de corriente [39-41]. Cuando se trabaja en un régimen de electrólisis pulsada [42] también las especies adsorbidas pueden tener un efecto determinante, como se obtuvo en esta tesis.

2.3. DEPOSITOS DE ORO.

Los depósitos de oro se preparan generalmente sobre sustratos metálicos con fines decorativos y/o como protección contra la corrosión. Este tipo de depósito tiene mucha aplicación en la industria electrónica ya que permite una excelente conducción eléctrica y facilita las soldaduras. Existe mucha información que se refiere a voltaje aplicable, densidad de corriente del cátodo, formulación de la solución, temperatura y aditivos; sin embargo, se trata de información de tipo técnico y que es útil en la producción a gran escala de estos depósitos. Para desarrollar esta tesis se seleccionaron los trabajos de tipo científico y sobre todo, aquellos que se han realizado en un medio cianurado.

El baño a base de cianuro es el que más se utiliza desde hace muchos años; en este tipo de medio el oro existe en la forma complejada $Au(CN)_2^-$ a concentraciones del orden de 8 g l^{-1} de oro, el contenido de cianuro de potasio es de 20 g l^{-1} o un poco más, el pH es mayor a 8.5 y se obtiene una eficiencia en corriente prácticamente de 100 % [43]. En esta tesis se utiliza un baño de la misma concentración de oro (8 g l^{-1} , 0.041 M), el contenido de cianuro de potasio es mucho más bajo (8 g l^{-1} , 0.123 M) y el pH (10.8) está determinado por la adición de pirofosfato de potasio (100 g l^{-1} , 0.303 M).

De los trabajos realizados sobre el depósito de oro en medio cianuro el más clásico es el de Maja [44] y que está dedicado al comportamiento electroquímico; de resultados cinéticos y consideraciones termodinámicas se llegó a sugerir a la especie $Au(CN)_2^-$ en estado adsorbido como intermediario de la reacción catódica, mientras que para la oxidación y disolución se propone como intermediario adsorbido a la especie $AuCN$.

Utilizando técnicas rápidas, voltamperometría cíclica y cronopotenciometría, Mac Arthur [45] concluye que aún para el proceso de reducción la especie intermediaria adsorbida es $AuCN$; realizó además sus estudios en diferentes medios como KCN/KOH, solución amortiguada de citratos y otra de fosfatos. Obtiene además en la solución de fosfato un coeficiente de difusión de $D = 8.8 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ e indica que este valor relativamente bajo es debido al efecto inhibitorio del intermediario adsorbido.

Casi simultáneamente, Cheh y col. [46] realizan también el estudio de la reducción del oro utilizando soluciones similares a las utilizadas por Mac Arthur, en este caso la técnica utilizada es la de electrodo de disco rotatorio. El trabajo se realizó a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ y se obtiene a esta temperatura para la solución de KCN/KOH, que la densidad de corriente de intercambio es 0.82 mA cm^{-2} , $\alpha = 0.7$ y la constante de velocidad de transferencia de carga es relativamente grande, $k^0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$, lo que indica que en este medio y temperatura alta el proceso es cuasi-reversible. Estos resultados distan mucho de lo que se

obtiene a la misma temperatura en la solución de fosfato, $\alpha = 0.35$ y $k^0 = 6 \times 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$, ya que en este caso el sistema es irreversible aún cuando se indica que los resultados son aproximados. Para la solución a base de citrato no se reportaron los resultados ya que se obtuvo un comportamiento poco reproducible debido a la reacción de evolución de hidrógeno. De este trabajo se deduce que el medio químico tiene un efecto muy importante en el comportamiento del sistema y aún cuando se asuma que se tiene siempre la misma especie complejada, esto no es precisamente correcto y debe de controlarse la cantidad de cianuro libre en la solución para asegurar la estabilidad de la especie $Au(CN)_2^-$.

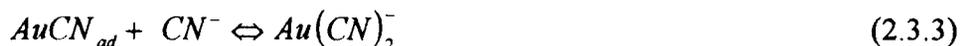
En otro trabajo, McIntyre y col. [47] realizan nuevos experimentos sobre la reducción del oro e indican que esta procede a sobrepotenciales bajos a través de una especie específicamente adsorbida que puede ser $Au(CN)_2^-$ o bien $AuCN$, mientras que a sobrepotencial alto el proceso es bastante más rápido una vez que se ha producido la desorción de especies no electroactivas (CN^- , HPO_4^- y OH^-) que se adsorben fuertemente sobre los electrodos de oro [48]. El trabajo está enfocado sobre todo al estudio del efecto de algunos iones de metales pesados que al adsorberse en los electrodos inducen una despolarización que finalmente lleva a la obtención de depósitos de mejores características morfológicas. Se comprueba en este trabajo la imposibilidad de obtener corrientes límite en un medio a base de citrato debido al inicio del desprendimiento de hidrógeno.

El depósito de oro en medio cianuro se discute nuevamente en un trabajo publicado por Eisenmann [49] y realizado con baños comerciales operados a 30 o 65 °C, uno de los cuales contiene fosfato y plomo como aditivo. Se estudió el mecanismo de depósito aplicando técnicas estacionarias (edr) e impulsionales (cronopotenciometría) que permitieron poner en evidencia que dicho mecanismo es el mismo independientemente del baño utilizado y que involucra en una primera etapa un equilibrio de adsorción precedente entre las especies $Au(CN)_2^-$ y $AuCN$ en estado adsorbido, en la siguiente etapa se produce la transferencia de carga para obtener otra especie adsorbida $(Au^oCN)_{ad}^-$ que además se propone como etapa limitante de la velocidad, para finalmente en una tercera etapa producirse la desorción del cianuro e incorporación del oro a la red cristalina. En este mismo trabajo se discute la forma en la cual se recupera el potencial del electrodo después de haber aplicado un potencial más negativo que el potencial a circuito abierto, ya que se observa una recuperación lenta del potencial y también la formación de una meseta de larga duración (5 a 15 s) previas a la recuperación total del potencial; se postula que estos

fenómenos son debidos a la regeneración de las especies adsorbidas y que éstas son las que determinan el valor del potencial.

En el mismo trabajo de Eisenmann se obtiene que a circuito abierto ocurre un fenómeno de depósito químico sobre un electrodo inicialmente de platino a través de la oxidación del cianuro para obtener cianógeno, $(CN)_2$. En esta tesis se obtuvo un fenómeno similar y se muestra que termodinámicamente no es factible la formación de cianógeno, pero sí lo es la formación de cianato.

Debido a las discrepancias existentes en los trabajos anteriores respecto a la etapa determinante de la velocidad de la reacción, Kirk y col. [50] continuaron el estudio del sistema Au/KCN/KOH en la región de oxidación a bajos sobrepotenciales y 23 °C. Se utilizó fundamentalmente la técnica de voltamperometría con barrido de potencial muy lento, lo que permitió un régimen estacionario y aplicar en consecuencia el tratamiento tipo Tafel de los resultados. Obtienen que en función de la velocidad de barrido es posible definir un prepico en el voltamperograma antes del normalmente observado, prepico que se asocia a la formación de especies adsorbidas [51-53] antes del paso a la disolución. Se concluye que las técnicas utilizadas en los trabajos previamente publicados no permitieron establecer claramente el paso determinante de la velocidad y se propone ahora el mecanismo:



donde se considera que la etapa 2.3.2 es la determinante de la velocidad y dicho mecanismo es válido en sentido contrario para el proceso de depósito.

La existencia de especies adsorbidas lleva a la obtención de dos tiempos de transición en experimentos cronopotenciométricos de la reducción de oro a 20 °C en una solución a base de KCN y K_2SO_4 [54]. El tiempo de transición más pequeño a potencial menos negativo se atribuye a la reducción de especies adsorbidas de oro.

Además de la existencia de especies electroactivas de oro en estado adsorbido debe tenerse presente que simultáneamente existe otro fenómeno de adsorción fuerte y que se da entre los iones cianuro y la superficie de oro; este hecho ha motivado el desarrollo de varios trabajos por medio de la técnica de impedancia [55, 56] con el fin de

obtener las isothermas de adsorción y recientemente [57] se ha discutido la parte termodinámica. En este último trabajo se indica que dicho fenómeno ocurre en dos etapas debido a que inicialmente se tiene la interacción directa entre la superficie y los iones en solución, que conduce a la formación de una capa de $AuCN$, y en otra etapa subsecuente se tiene más bien una interacción entre esta capa de especies neutras y los nuevos iones que llegan al electrodo; se está proponiendo entonces una transferencia de carga entre superficie y cianuros que lleva a la formación de las especies neutras pero no se menciona en este trabajo cuál es la especie que en consecuencia se reduce. Estos resultados no modifican el mecanismo antes expuesto para la reducción electroquímica del oro.

Se han reportado algunos trabajos [58, 59] respecto a los cambios morfológicos de los depósitos y debidos a la aplicación de un régimen de electrólisis pulsada en los baños cianurados. Los cambios observados caen dentro de lo normalmente observado cuando se aplica esta técnica y no se ha notado algún efecto anormal atribuible a la existencia de especies adsorbidas. Finalmente, debe de tenerse siempre cuidado con la solución electrolítica ya que se ha comprobado que impurezas provenientes del envejecimiento del baño y/o su utilización exhaustiva, provocan cambios en el color y morfología de los depósitos de oro [60-63].

2.4. ALEACIONES METÁLICAS.

Los procesos electroquímicos tienen actualmente muchas aplicaciones a nivel industrial ya que a través de ellos se logra, por ejemplo, el depósito de metales puros o de aleaciones con características físicas y químicas específicas. Algunas de las ventajas de la vía electroquímica de preparación de aleaciones son: obtención de estructuras diferentes con respecto a lo que se obtiene por la vía metalúrgica, obtención de depósitos brillantes aún sobre sustratos rugosos y, se tiene la posibilidad de controlar la composición química y las propiedades eléctricas del depósito aplicando técnicas como la electrólisis pulsada.

La mayor parte de los depósitos tienen espesores que varían desde una fracción hasta decenas de micrómetros y las aplicaciones pueden ser muy variadas. En el caso de las aleaciones, éstas se preparan con fines que pueden ser relativamente simples, como la decoración o protección, o tan específicos como los de la industria electrónica [64]. Así, se preparan aleaciones de estaño para facilitar la soldadura, aleaciones de oro o paladio para contactos eléctricos, aleaciones de cobalto para disco duro de computadoras y aleaciones de hierro para cabezas magnéticas.

Una gran variedad de aleaciones pueden ser preparadas electroquímicamente, muchas de las cuales han sido descritas por Brenner [65] y quien introduce una manera esencialmente termodinámica de clasificar los fenómenos de codepósito que llevan a la obtención de las aleaciones. Se llama codepósito "normal" a aquel que conduce a una proporción de los componentes en el depósito que corresponde cualitativamente a lo esperado en base a los potenciales de equilibrio de los metales en la solución. El codepósito normal lo subdivide en "regular" (cuando se efectúa en control difusional), "irregular" (se efectúa en régimen de activación) y de "equilibrio". Por otra parte, se llama codepósito "anormal" a aquel que conduce a una composición del depósito diferente de la esperada en base a las consideraciones termodinámicas y aquí se incluyen el codepósito "anómalo" y el "inducido". Codepósito anómalo es aquel en el cual el componente menos noble se deposita preferencialmente y su concentración relativa en el depósito es mayor que en el electrolito. Finalmente, se llama codepósito inducido a aquel que incorpora a la aleación un componente que no puede ser depositado en forma pura.

Otra manera de clasificar los fenómenos de codepósito es la propuesta por Kröger [66], quien propone dos grandes grupos: a) sistemas en los que las constantes de velocidad de las corrientes de intercambio de los componentes individuales son del mismo orden de magnitud, y b) aquellos en los que dichas constantes de velocidad son muy diferentes. En base a consideraciones termodinámicas propone que para el caso "a" si la actividad del componente menos noble es mucho mayor que la del componente más noble,

el potencial del electrodo estará determinado principalmente por la especie menos noble en todos los posibles potenciales de codepósito; pero si la actividad del componente más noble es mucho mayor que la del menos noble, el potencial estará determindo por la especie más noble salvo en la situación en la cual ambos componentes contribuyan de manera importante a la corriente de intercambio, situación en la cual el potencial estará determinado por las dos especies. Para el caso "b", el componente que tenga la constante de velocidad más grande es siempre el más favorecido y todo aquello que puede predecirse en base a su actividad (o concentración) puede no darse o bien ocurrir a potenciales muy diferentes de lo esperado. En el tratamiento de Kröger se considera a las especies metálicas como no complejadas y se asume la ausencia de fenómenos de adsorción; ambos aspectos constituyen las deficiencias principales de su tratamiento.

Más recientemente, Landolt [67] toma en cuenta simultáneamente las corrientes de intercambio de los componentes y sus potenciales de equilibrio para agrupar los fenómenos de codepósito en tres tipos: a) codepósito no interactivo, que es aquel en el que las corrientes parciales son prácticamente independientes una de la otra y entonces la composición de la aleación puede predecirse a partir de la cinética de cada componente solo; b) codepósito acoplado por transferencia de carga, que corresponde a la obtención de corrientes parciales de depósito en la aleación, diferentes de las observadas en el depósito individual de cada constituyente; finalmente, c) codepósito acoplado por transporte de masa, que se refiere al caso en que la velocidad de depósito de un componente de la aleación depende del transporte de masa de otra especie que se consume o se produce en el cátodo debido al codepósito de otro componente.

Los trabajos de Brenner, Kröger y Landolt están orientados a la descripción general de los fenómenos de codepósito con miras a predecir la composición de la aleación obtenida. Sin embargo, como se reconoce en el trabajo reciente de Landolt, en la mayoría de las veces se requiere de información precisa del comportamiento cinético individual de los componentes de una aleación y que no está disponible para el medio químico de interés; además, los fenómenos de complejación y adsorción de especies electroactivas y no electroactivas en la superficie del electrodo, constituyen una gran limitación a los intentos por predecir la composición de una aleación obtenida por vía electroquímica.

Si a las dificultades antes mencionadas para la predicción de la composición de una aleación se agrega el efecto de la variación de los parámetros típicos de la técnica de preparación, en el caso específico de la electrólisis pulsada en corriente, resulta que dicha predicción se torna aún más difícil. Se ha comprobado que para el depósito de aleaciones por electrólisis pulsada en corriente la variación de los parámetros de trabajo conduce a la

obtención de una composición diferente de la obtenida en régimen continuo [68-71], además de los efectos morfológicos normalmente observados.

Se han publicado recientemente algunos trabajos [72-74] que tratan de modelar teóricamente el depósito de aleaciones por electrólisis pulsada y predecir en consecuencia la composición de la aleación obtenida. Se trata de trabajos que no consideran los efectos de doble capa, que las reacciones de depósito son independientes y cumplen la relación de Butler-Volmer, que no consideran la posible presencia de reacciones en fase homogénea y que no hay interferencias por efectos de adsorción. Por lo anterior, estos trabajos son de alcance limitado y se han desarrollado con el fin de explicar casos particulares de depósito, aún cuando en el caso de la referencia 74 se pretenda presentar su modelo como general. El mayor éxito de los modelos teóricos se logra cuando se trabaja con tiempos de pulso y de pausa relativamente grandes, con densidades de corriente de pulso también grandes; situación en la cual la composición teórica concuerda aceptablemente con la experimental. Por el contrario, cuando se aplican tiempos de pulso y pausa pequeños con densidades de corriente de pulso también pequeñas, se obtienen grandes diferencias entre la composición esperada y la obtenida experimentalmente, lo cual es consecuencia de las condiciones iniciales asumidas para el desarrollo del modelo. Se requiere entonces desarrollar modelos teóricos más completos, tarea que no resulta fácil, o bien vías alternas que permitan predecir la composición de una aleación.

Una buena alternativa para llegar a predecir la composición de una aleación es aplicar la metodología del Diseño Estadístico de Experimentos [75-76] para obtener un modelo empírico que describa la variación de la composición en términos de los parámetros de electrólisis pulsada en corriente. Dicha metodología se ha aplicado en esta tesis y se ha logrado predecir con precisión la composición de las aleaciones oro-plata preparadas en un medio cianurado [77]. Se sabe que el sistema plata-oro genera un diagrama de fases muy parecido al de un sistema ideal [78], pero cuando se preparan las aleaciones por vía electroquímica en medio acuoso cianurado, los procesos de depósito de plata y oro son muy complicados sobre todo a sobrepotenciales bajos; sin embargo, esto no fue un obstáculo para la obtención del modelo.

CAPITULO 3. PARTE EXPERIMENTAL.

En esta parte del trabajo se describe el conjunto de condiciones e instrumentos de trabajo, tanto para el depósito individual de plata y oro como para el codepósito de ambas especies, que permitieron la obtención de resultados reproducibles.

3.1. CELDA.

En la realización de este trabajo se utilizaron celdas electroquímicas convencionales fabricadas en vidrio Pyrex de 250 ml de capacidad, diseñadas para trabajar en atmósfera inerte y con doble pared para la regulación de la temperatura. Estas celdas tuvieron 6 entradas, 3 para los electrodos (trabajo, auxiliar y referencia), 2 para la entrada y salida de nitrógeno (o argón) y la restante para la medición de la temperatura del baño por medio de un termómetro.

3.2. SOLUCIONES ELECTROLITICAS.

Las soluciones utilizadas fueron preparadas a partir de agua destilada y desionizada por medio de un equipo Millipore; además, se utilizaron sustancias químicas de grado reactivo analítico. Se prepararon las siguientes soluciones:

Baño de plata: 0.3027 M en $K_4P_2O_7$, 0.1228 M en KCN y 0.0185 M en AgCN a pH de 10.8.

Baño de oro: 0.3027 M en $K_4P_2O_7$, 0.1228 M en KCN y 0.0406 M en $KAu(CN)_2$ a pH de 10.8.

Baño de plata-oro: 0.3027 M en $K_4P_2O_7$, 0.1228 M en KCN, 0.0185 M en AgCN y 0.0406 M en $KAu(CN)_2$ a pH de 10.8.

Baño hard-Watts: 0.17 M en $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, 0.85 M en $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$, 0.48 M en H_3BO_3 a pH de 5.0.

Baño Watts clásico: 0.252 M en $NiCl_2 \cdot 6 H_2O$, 1.068 M en $NiSO_4 \cdot 6 H_2O$, 0.48 M en H_3BO_3 a pH de 3.0.

Las soluciones electrolíticas fueron desoxigenadas con nitrógeno (o argón) por lo menos durante una hora antes de realizar experimentos y el flujo se mantuvo sobre la

solución durante estos últimos. Los experimentos de depósito de plata, oro y plata-oro se realizaron a 20 ± 0.01 °C mientras que los correspondientes al depósito de níquel con el baño hard-Watts se realizaron a 50 ± 0.01 °C.

3.3. ELECTRODOS Y SU PREPARACION.

En este estudio se trabajó con un sistema a base de tres electrodos: electrodo de trabajo, auxiliar y otro de referencia.

Se utilizaron dos tipos de electrodos de trabajo: un electrodo de disco rotatorio (edr) de cobre (99.99%) y, para el sensor de la microbalanza de cuarzo, un cristal de cuarzo recubierto de una película de oro (99.99%). El edr de dos milímetros de diámetro fue empotrado en una base cilíndrica de teflón de 10 mm de diámetro. La superficie del electrodo fue pulida a espejo utilizando para esto papel para pulir grado 600 y posteriormente pasta de diamante (o alúmina) de tamaño de partícula 6 y 1 μm . Después de enjuagar con agua, el electrodo fue inmerso en alcohol etílico y sometido a vibración ultrasónica con el fin de remover las trazas de pasta de diamante (o alúmina) y grasa para finalmente enjuagar con agua.

Con el fin de evitar la interdifusión entre plata y cobre así como la de oro y cobre, los electrodos de cobre pulidos como ya se indicó fueron recubiertos por un depósito de níquel de espesor aproximado a 1.6 μm y preparado a partir del baño hard-Watts [79] sin aditivos. Se encontró que las mejores condiciones de depósito corresponden a una velocidad de rotación del electrodo (ω) de 3000 rpm con una densidad de corriente aplicada (j) de 7.96 mA cm^{-2} durante 10 minutos a 50 °C. Antes de su introducción en el baño hard-Watts, el electrodo fue introducido en una solución 1 M de HNO_3 durante 30 segundos y enjuagado con agua desionizada. Este tratamiento permitió obtener depósitos reproducibles de níquel de alta calidad, es decir, de baja porosidad, lisos, con brillo y libres de dendritas y fracturas. Para los experimentos en los que se utilizó la microbalanza de cuarzo, la superficie de oro del sensor fue recubierta también con un depósito de níquel que en este caso se preparó con el baño Watts clásico [79] sin aditivos a 50 °C y a un potencial aplicado de -850 mV.

Antes de cada experimento de reducción de plata, se realizó un predepósito de este metal *in situ* sobre el electrodo de disco y el sensor de la microbalanza. Utilizando la técnica de electrólisis pulsada en régimen galvanostático, la cual permite obtener morfologías bien definidas dependiendo de las condiciones de trabajo [1, 42], el predepósito de plata fue preparado sobre el edr a $\omega = 500$ rpm con una densidad de

corriente de pulso aplicada de 3.82 mA cm^{-2} durante 5 segundos y con un tiempo de pausa idéntico a corriente cero. La densidad de corriente de pulso aplicada fue el 60 % de la densidad de corriente límite de difusión para la misma condición hidrodinámica y el rendimiento farádico fue prácticamente de la unidad. La aplicación de 48 pulsos sucesivos permitió obtener un depósito homogéneo de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor y de alta calidad de acuerdo a la definición antes mencionada. El efecto de las condiciones de trabajo en electrólisis pulsada sobre la morfología de los depósitos se discute más adelante. Para el sensor de la microbalanza de cuarzo, como la rotación no es posible, el primer paso de depósito de níquel fue seguido por un predepósito potenciostático de plata a -900 mV con espesor de $0.2 \mu\text{m}$. De esta manera, se logró obtener un mismo tipo de superficie inicial de plata que permitió obtener resultados reproducibles.

Similarmente, con el fin de tener superficies iniciales de oro de las mismas características y llegar a obtener reproducibilidad en los resultados, antes de cada experimento de reducción de oro se realizó un predepósito de este metal *in situ* sobre el electrodo de disco rotatorio y utilizando la misma técnica de electrólisis pulsada en corriente. El predepósito de oro fue preparado sobre el edr mantenido a 500 rpm y por medio de la aplicación de una densidad de corriente de pulso de 7.96 mA cm^{-2} durante 5 segundos, con un tiempo de pausa idéntico a corriente cero. El valor de j_p aplicado fue el 54 % de la densidad de corriente límite de difusión para la misma condición hidrodinámica y el rendimiento farádico fue prácticamente de la unidad. Después de aplicar 24 pulsos sucesivos se obtuvo un depósito homogéneo de aproximadamente $1 \mu\text{m}$ de espesor y de alta calidad. El efecto de las condiciones de trabajo en electrólisis pulsada sobre la morfología de los depósitos de oro se discute más adelante.

Cuando se realizaron experimentos de depósito simultáneo de plata y oro la superficie inicial fue el predepósito de plata ya que ésta es la especie más noble en el medio de trabajo. El predepósito de plata se preparó en el baño normal de plata como se indicó antes y fue utilizado inmediatamente después de prepararse y de enjuagarse con agua desionizada. Sólo cuando se prepararon las aleaciones plata-oro con el fin de determinar su composición la superficie de base fue directamente de níquel.

Finalmente, el electrodo auxiliar fue un alambre de platino (o barra de carbón vítreo) de área grande localizado en un compartimiento separado de la solución electrolítica por un vidrio poroso que quedó justo frente a la superficie del electrodo de trabajo. El electrodo de referencia fue uno de calomel con solución saturada de KCl (ECS, 0.2477 V vs. EEH a $20 \text{ }^\circ\text{C}$) el cual se introdujo en el baño a través de un puente conteniendo el medio electrolítico pero sin plata u oro; todos los potenciales en este trabajo están dados con respecto a este electrodo de referencia.

3.4. APARATOS.

La velocidad de rotación del edr fue controlada por una unidad Tacussel, CTV 101T, la cual permite imponer velocidades de rotación de hasta 5000 rpm con precisión de ± 2 rpm. El potencióstato utilizado fue un PAR 273A controlado por una computadora IBM compatible. En algunos experimentos se utilizó una microbalanza electroquímica Maxtek PM-600 con cristales de cuarzo de 5 MHz. La temperatura se controló por medio de un baño termostático marca Hakke.

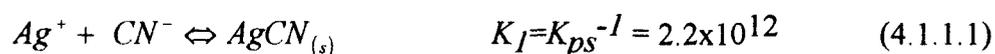
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSION.

4.1. EL PROCESO DE DEPOSITO ELECTROQUIMICO DE PLATA.

El estudio del proceso de depósito electroquímico de plata en medio cianurado se inicia con el estudio termodinámico de la solución en el estado de equilibrio, para continuar con los resultados obtenidos por medio de diferentes técnicas electroquímicas en régimen convectivo y no convectivo, lo cual se complementa con el uso de una microbalanza de cuarzo. Posteriormente se presentan los resultados obtenidos de la reducción de plata por electrólisis pulsada en corriente.

4.1.1. ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA SOLUCION EN EQUILIBRIO.

Con el fin de establecer la naturaleza y proporción de las especies químicas de plata presentes en el baño electroquímico utilizado en este trabajo, se realizó un estudio termodinámico tomando para ello la información necesaria de la literatura [80-82], es decir, las constantes de formación de los complejos de plata-cianuro:



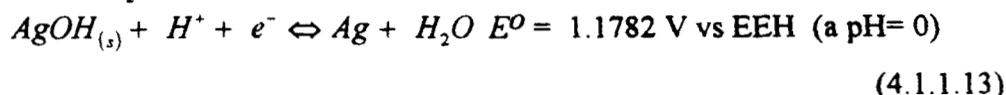
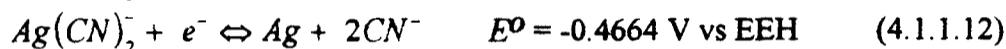
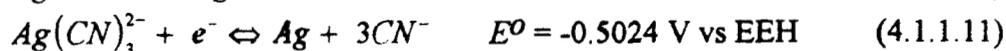
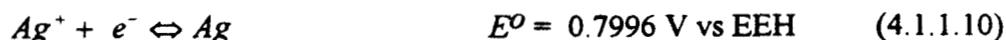
así como las posibles especies plata-OH⁻:



Se tomaron en cuenta también los equilibrios:



Se consideraron también los equilibrios electroquímicos:



Con esta información es posible construir el diagrama de distribución de las especies solubles de plata Ag^+ , $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ y $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ como una función de la concentración de cianuro libre, el cual se muestra en la figura 4.1.1.1. En el diagrama, la fracción molar está dada con respecto a la concentración total de plata y permite concluir que la solución electrolítica de plata ($\text{pCN}=1$) está formada principalmente por $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ ($\cong 70\%$) y en menor proporción por la especie $\text{Ag}(\text{CN})_3^{2-}$ ($\cong 30\%$). La especie $\text{Ag}(\text{CN})_4^{3-}$ no se incluye en el diagrama pero puede estar presente para una concentración más elevada de cianuro.

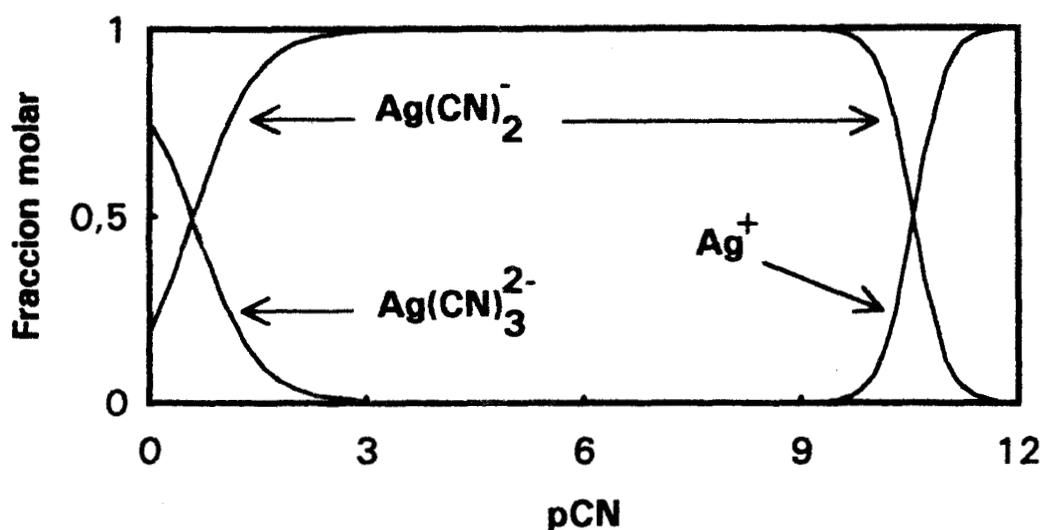


Figura 4.1.1.1. Diagrama de distribución para las especies solubles de plata en medio cianuro a $\text{pH}=10.8$ y concentración total de plata de 0.0185 M .

Además, con la información termodinámica antes mencionada y utilizando la metodología reportada en la literatura [83] fue posible construir el diagrama tipo Pourbaix

para la solución de trabajo de plata, el cual se muestra en la figura 4.1.1.2. El diagrama muestra la variación del potencial condicional de equilibrio (E) en función de la concentración de cianuro expresada como pCN. El diagrama muestra además la región de estabilidad para cada especie de plata para la condición específica de pH=10.8 y una concentración total de plata de 0.0185 M. En el caso de nuestra solución de trabajo, el diagrama muestra que la especie $Ag(CN)_2^-$ es la especie predominante y puede asumirse que el potencial del electrodo estará determinado principalmente por esta especie.

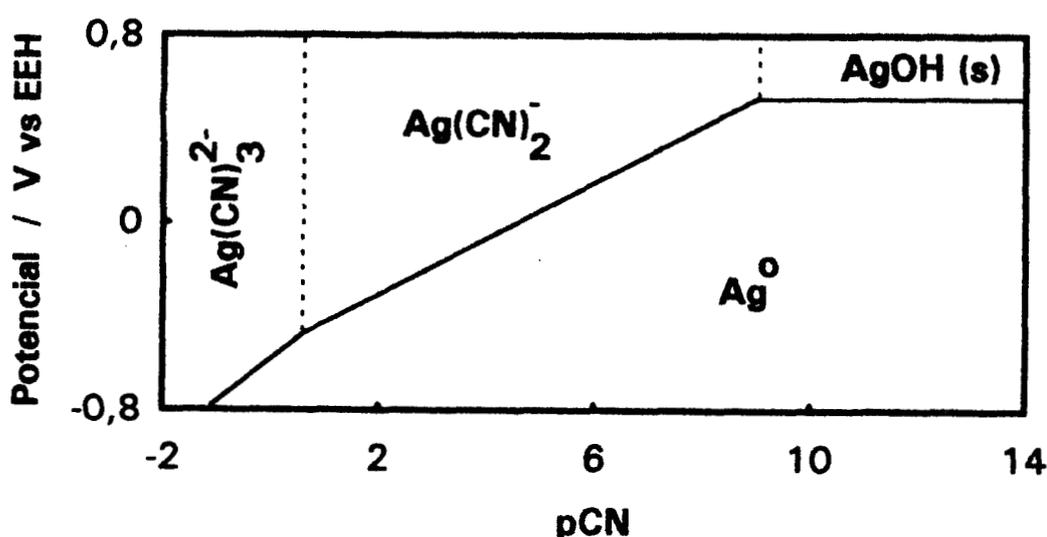


Figura 4.1.1.2. Diagrama tipo Pourbaix para la solución electrolítica de plata (0.0185 M en plata y pH=10.8).

Con el fin de corroborar la validez de las predicciones termodinámicas, se realizó una determinación experimental del número de coordinación de los complejos de plata-cianuro, la cual puede hacerse midiendo la variación del potencial de equilibrio de un electrodo de plata en función de la concentración de cianuro libre en la solución. Asumiendo el siguiente equilibrio electroquímico entre las especies de plata y el ion cianuro:



donde m es el número de coordinación, el potencial de equilibrio está dado por:

$$E = E_{(m)}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{[CN^-]^m}{[Ag(CN)_m]^{1-m}} \right) \quad (4.1.1.15)$$

siendo $E_{(m)}^{\circ}$ el potencial formal de la reacción 4.1.1.14, R la constante de los gases, F el número de Faraday y T la temperatura absoluta de la solución.

Así, el potencial de un electrodo de plata varía linealmente con respecto a $\ln([CN^-])$ con una pendiente de $-mRT/F$ cuando $[Ag(CN)_m]^{1-m}$ y la temperatura no cambian. Para concentraciones de cianuro libre entre 0.01 M y 0.56 M, el gráfico E vs $\ln([CN^-])$ dió dos regiones lineales. La primera, correspondiente a soluciones relativamente diluídas ($0.9 \leq pCN \leq 2$) permitió deducir un número de coordinación de 2.4, lo cual corresponde a una mezcla de las especies $Ag(CN)_2^-$ y $Ag(CN)_3^{2-}$. La segunda región, correspondiente a soluciones relativamente concentradas de cianuro ($0.25 \leq pCN \leq 0.9$) permitió calcular un número de coordinación de 3.1, mostrando así la presencia más importante de las especies $Ag(CN)_3^{2-}$.

De esta manera, se demuestra que los cálculos termodinámicos concuerdan aceptablemente con el comportamiento experimental dentro del intervalo de concentraciones de cianuro mencionado antes y tomando en cuenta que la especie $Ag(CN)_2^-$ es la especie predominante en la solución de trabajo, la reducción electroquímica de plata se expresa globalmente como:



4.1.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE PLATA EN REGIMEN DE CONVECCION FORZADA.

a) Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.

El depósito de plata en régimen de convección forzada se estudió por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio. Se obtuvieron curvas potenciodinámicas a baja velocidad de barrido de potencial (2 mV s^{-1}) y con velocidades de rotación del electrodo de 500 a 4000 rpm; estas curvas se ilustran en la figura 4.1.2.1 y muestran dos regiones de reducción de plata. A sobrepotencial alto se observa que el depósito electroquímico de plata depende de ω , además, el trazo de las densidades de corriente límite (j_{lim}) en función de $\omega^{1/2}$ mostró una relación lineal (figura 4.1.2.2) lo cual demuestra que el proceso está limitado por el transporte de masa. La pendiente obtenida en el trazo j_{lim} vs. $\omega^{1/2}$ y el uso de la relación de Levich [12, 84, 85]:

$$j_{lim} = 0.62 nFD^{2/3} \nu^{-1/6} \omega^{1/2} C_{ox} \quad (4.1.2.1)$$

donde ν es la viscosidad cinemática del medio y C_{ox} la concentración, permitieron evaluar el coeficiente de difusión medio de las especies electroactivas: $D = 6.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$. La extrapolación a $\omega = 0$ en la figura 4.1.2.2 lleva a un valor de densidad de corriente no nulo, lo cual revela la existencia probable de especie electroactiva adsorbida y cuya reducción no estaría controlada por difusión.

La expansión de escala en la figura 4.1.2.1 mostró que el depósito de plata no es independiente de ω a sobrepotenciales bajos y con el fin de calcular los parámetros cinéticos del proceso, se evaluaron las corrientes libres de efectos difusionales (j_k) por medio del trazo j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ para sobrepotenciales en la región de activación y extrapolando a $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ o bien $\omega \rightarrow \infty$, de acuerdo a la ecuación [12, 85]:

$$\frac{1}{j} = \frac{1}{j_k} + \frac{1.61 \nu^{1/6}}{nFD^{2/3} C_{ox} \omega^{1/2}} \quad (4.1.2.2)$$

La figura 4.1.2.3 muestra algunas curvas j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ para varios sobrepotenciales y de la pendiente también es posible evaluar el coeficiente de difusión, sin embargo, el valor más correcto es el que se ha obtenido antes por medio de la relación de Levich.

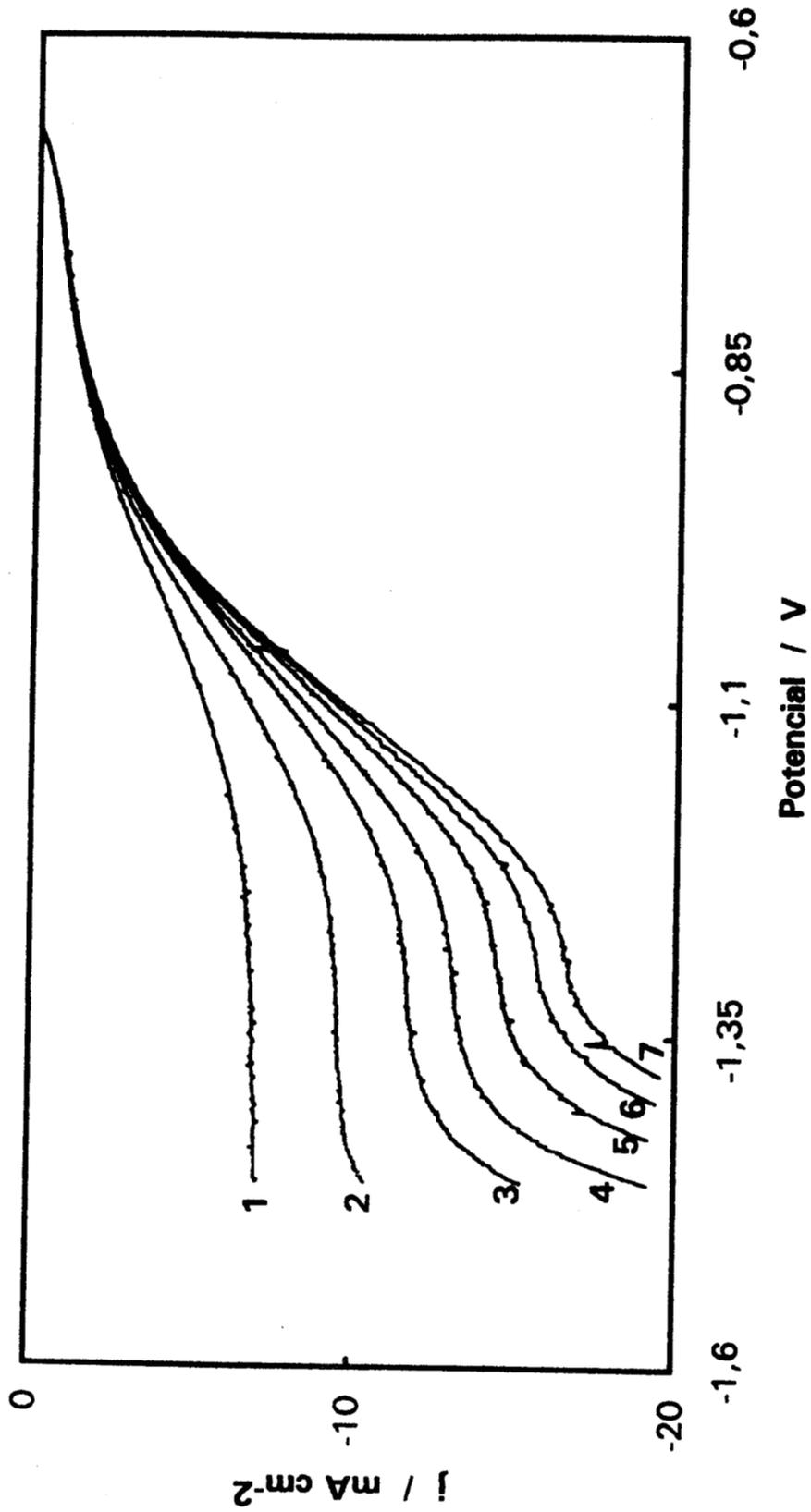


Figura 4.1.2.1. Curvas potenciodinámicas (2 mV s^{-1}) para el depósito de plata en medio cianuro en régimen de convección forzada, 1: 500 rpm, 2: 1000 rpm, 3: 1500 rpm, 4: 2000 rpm, 5: 2500 rpm, 6: 3000 rpm, 7: 3500 rpm.

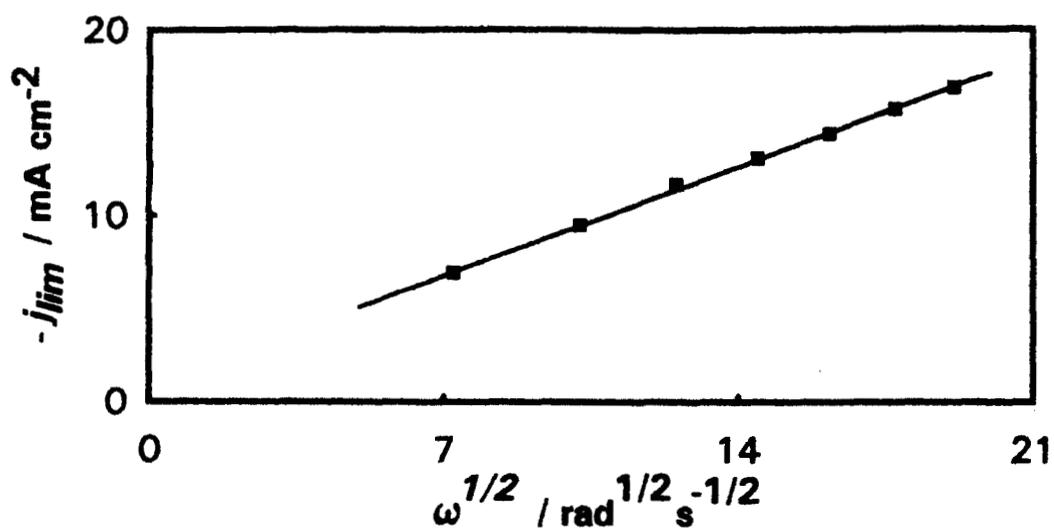


Figura 4.1.2.2. Trazo de la densidad de corriente límite catódica en función de $\omega^{1/2}$ para el depósito de plata.

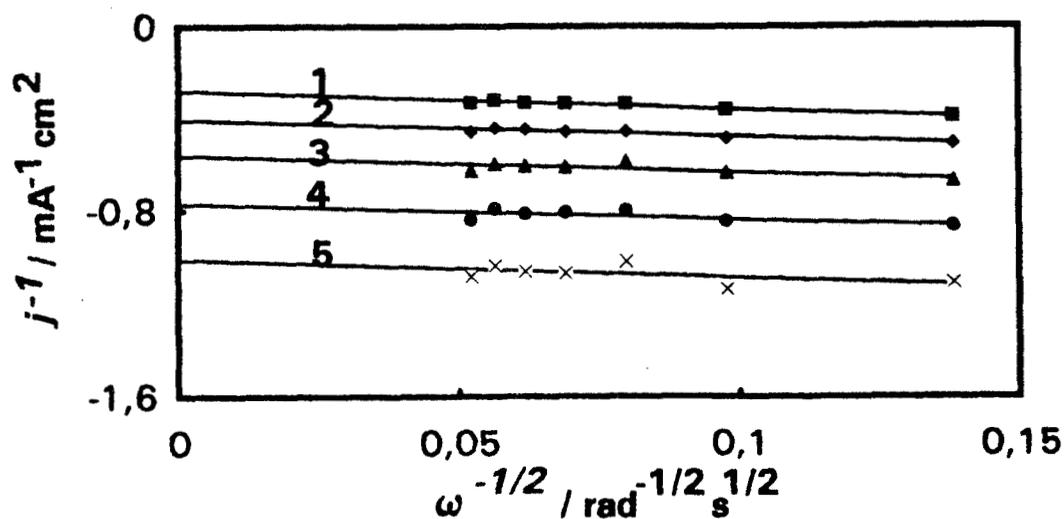


Figura 4.1.2.3. Trazo de j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ para la reducción electroquímica de plata en medio cianuro para varios sobrepotenciales, 1: -270 mV, 2: -230 mV, 3: -190 mV, 4: -150 mV y 5: -110 mV.

Utilizando las corrientes cinéticas puras j_k es posible estimar los parámetros cinéticos del depósito de plata usando la ecuación cinética relacionada con un proceso catódico que ocurre bajo control de activación [12]:

$$j_k = j_o \exp\left[-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right] \quad (4.1.2.3)$$

la cual es una función del coeficiente de transferencia α , el sobrepotencial η ($E-E_{j=0}$) y la densidad de corriente de intercambio definida como:

$$j_o = nFk^o C_{\alpha}^{(1-\alpha)} \quad (4.1.2.4)$$

siendo k^o la constante de velocidad estándar aparente. Puesto que existen especies electroactivas adsorbidas, se considera que el grado de recubrimiento no cambia, ni el referente a cianuros adsorbidos; lo cual queda implícito en la k^o que se evalúa.

El trazo tipo Tafel de $\log j_k$ vs. sobrepotencial mostrado en la figura 4.1.2.4 permite deducir de la pendiente $\alpha = 0.21$, de la ordenada $j_o = 0.36 \text{ mA cm}^{-2}$ y en consecuencia $k^o = 1.94 \times 10^{-5} \text{ cm s}^{-1}$. Estos resultados indican que el proceso de reducción de plata en las condiciones de este trabajo es lento y además el valor del coeficiente de transferencia de carga indica que no se trata de un proceso simple.

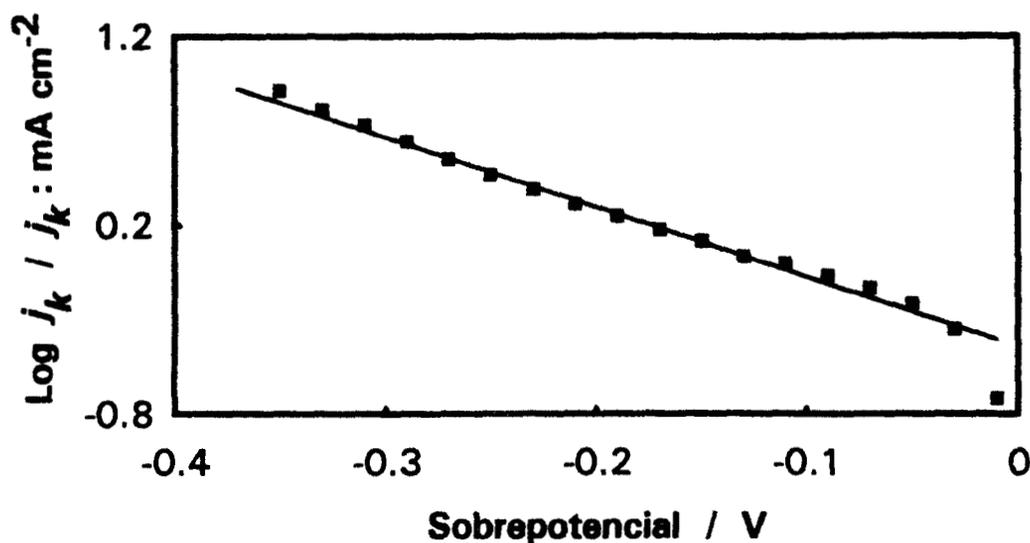


Figura 4.1.2.4. Trazo de $\log j_k$ vs. sobrepotencial para la reducción electroquímica de plata en medio cianuro a 20°C .

b) Efecto de la temperatura.

Por medio de la misma técnica de electrodo de disco rotatorio se investigó el efecto de la temperatura en el proceso de reducción electroquímica de plata. Puesto que las curvas j vs. E muestran la misma apariencia entre 500 y 3500 rpm, se escogió trabajar a la condición $\omega = 500$ rpm y a 2 mV s^{-1} de velocidad de barrido de potencial se obtuvieron las curvas j vs. E para temperaturas entre 10 y 60 °C, las cuales se muestran en la figura 4.1.2.5. En este tipo de curvas la superficie de base, predepósito de plata, se preparó en una celda mantenida a 20 °C y se utilizó inmediatamente después en otra celda mantenida a la temperatura de interés.

La figura 4.1.2.5 muestra que la limitación cinética observable a bajas temperaturas casi desaparece a 50 ó 60 °C, con lo cual la reducción de plata procede de forma más favorable. Estas curvas permiten evaluar la energía de activación del proceso de difusión por medio de un trazo tipo Arrhenius de las densidades de corriente límite obtenidas para cada temperatura en función de T^{-1} donde T es la temperatura absoluta; la figura 4.1.2.6 muestra la relación lineal obtenida entre $\ln j_{lim}$ y T^{-1} (curva 1) con lo que de la pendiente calculada se obtiene la energía de activación del proceso de difusión: 12.8 kJ mol^{-1} ($3.05 \text{ kcal mol}^{-1}$). Este resultado está dentro de los valores típicos dados en la literatura [86] para un proceso limitado por difusión.

Una estimación similar puede hacerse para la energía de activación del proceso de transferencia de carga cuando el proceso ocurre bajo control de activación y para este caso el trazo $\ln j$ vs. T^{-1} se ha incluido en la figura 4.1.2.6 (curva 2). Los valores de j fueron tomados a E constante de las curvas j - E a 500 rpm, lo cual conduce a un valor aproximado de la energía de activación. Se obtiene que la energía de activación del proceso de transferencia de carga depende del potencial y se ha calculado: 71.2 kJ mol^{-1} ($17.0 \text{ kcal mol}^{-1}$) cuando $E = -0.7 \text{ V}$ y 61.4 kJ mol^{-1} ($14.7 \text{ kcal mol}^{-1}$) cuando $E = -0.8 \text{ V}$. Esta anomalía puede deberse a que en esta región el control cinético es mixto (difusión y activación) pero que tiende a ser difusional cuando la temperatura es alta, lo que provoca el cruzamiento de las curvas 1 y 2 (figura 4.1.2.6). Entonces, la pendiente de la curva 2 proporciona solamente un valor aparente de la energía de activación. El método utilizado para evaluar la energía de activación es una de las alternativas existentes y un valor más exacto se obtiene utilizando valores de j_k , sin embargo, esto queda fuera de los objetivos de este trabajo.

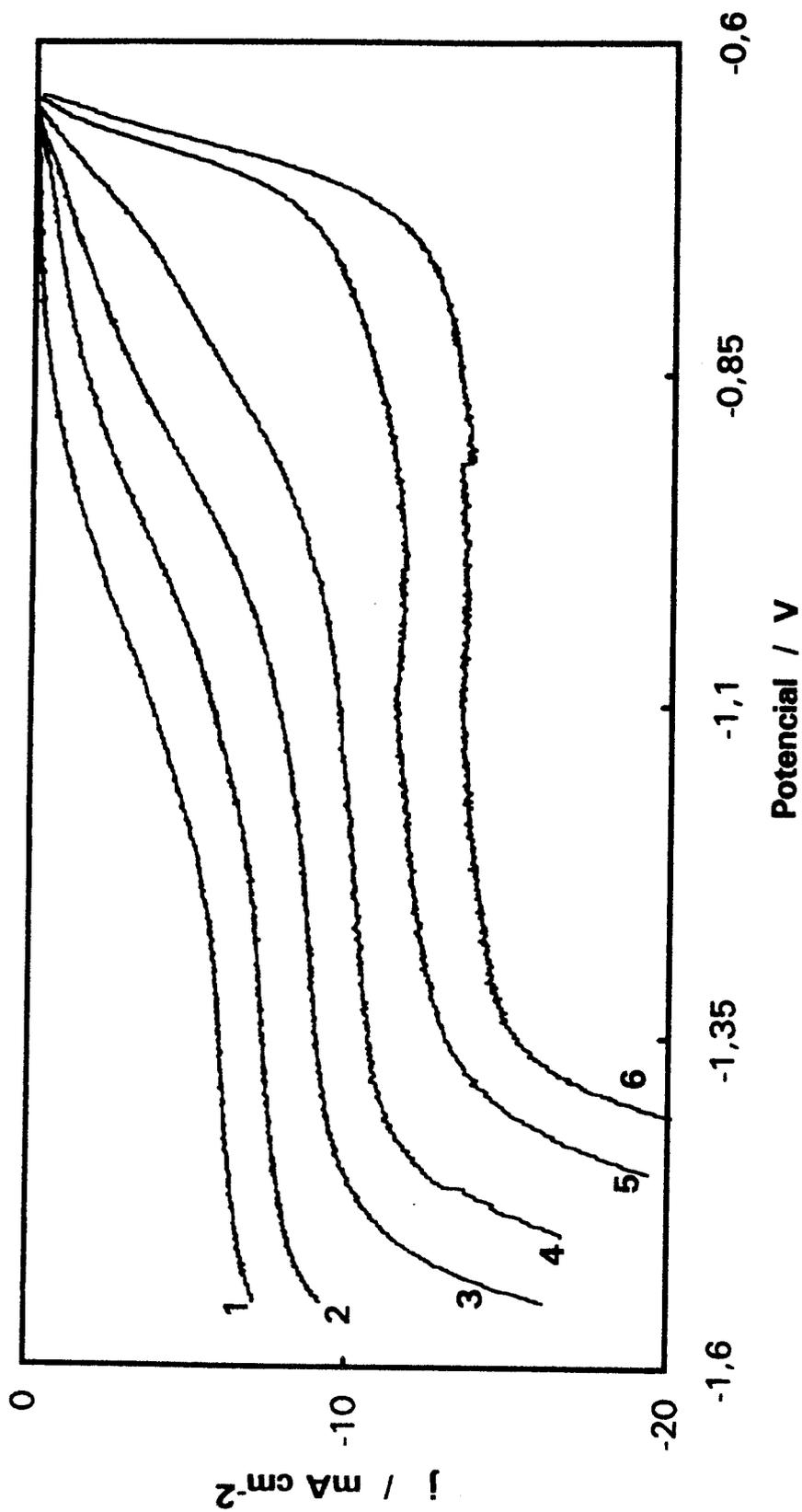


Figura 4.1.2.5. Efecto de la temperatura en la reducción de plata a 2 mV s^{-1} de velocidad de barrido de potencial y $\omega = 500 \text{ rpm}$, 1: 10 °C, 2: 20 °C, 3: 30 °C, 4: 40 °C, 5: 50 °C y 6: 60 °C.

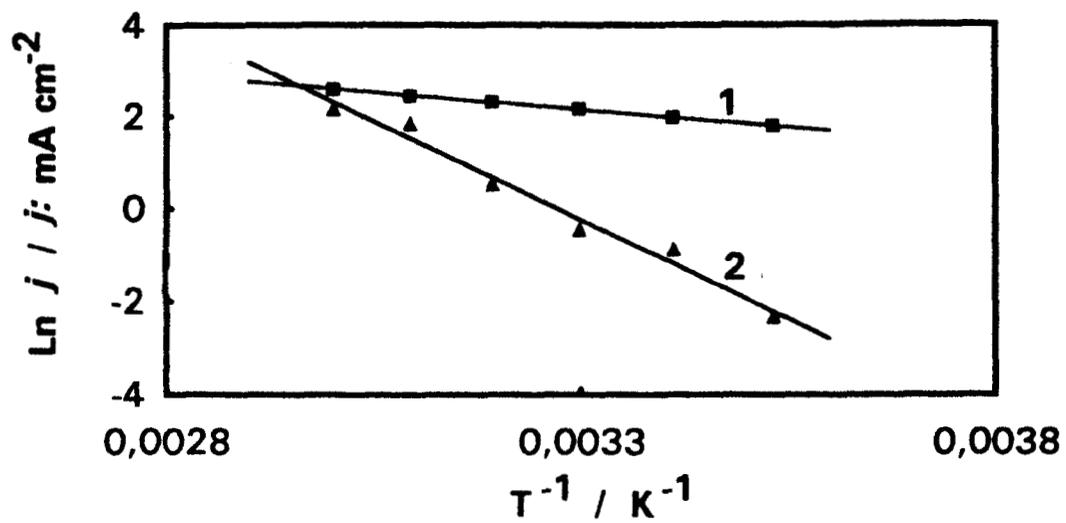


Figura 4.1.2.6. Trazo de $\ln j$ vs. T^{-1} para el depósito de plata, 1: proceso controlado por difusión y 2: proceso bajo control de activación ($E = -0.7 \text{ V}$).

4.1.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE PLATA EN REGIMEN NO ESTACIONARIO.

a) Voltamperometría.

El depósito electroquímico de plata en medio cianuro se estudió por medio de las técnicas electroquímicas en régimen no estacionario: voltamperometría, cronoamperometría y cronopotenciometría. Además, en algunos experimentos se utilizó una microbalanza electroquímica de cuarzo con el fin de obtener la respuesta espesor de depósito-tiempo o también velocidad de depósito-tiempo; esta respuesta puede correlacionarse bastante bien sobre todo con el voltamperograma obtenido a baja velocidad de barrido de potencial (v) ya que el tiempo de respuesta de la microbalanza es relativamente grande.

Primeramente, se procedió a obtener los voltamperogramas de la reducción de plata en régimen no estacionario ($\omega = 0$ rpm) utilizando para esto electrodos con un predeposición de plata preparado *in situ*. La figura 4.1.3.1 muestra algunos de los voltamperogramas obtenidos.

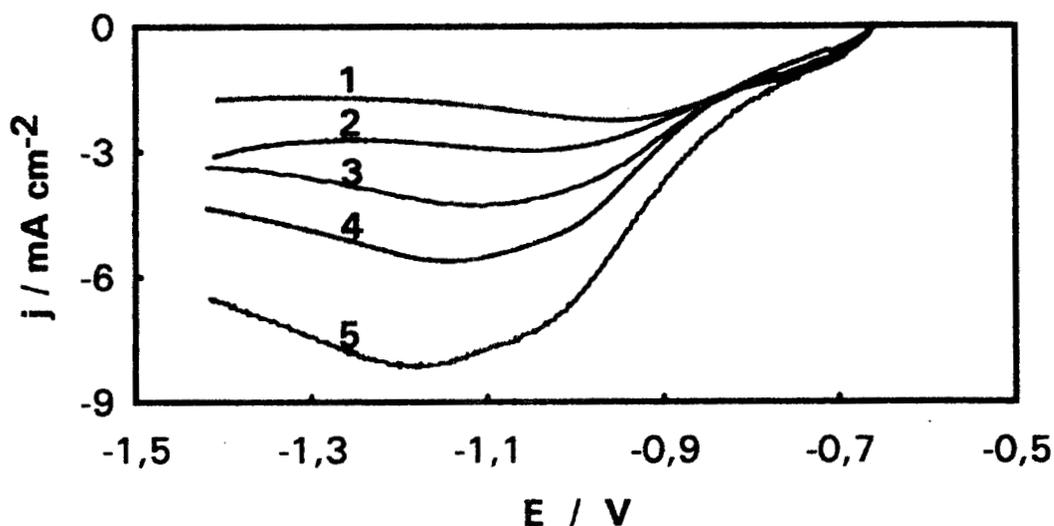


Figura 4.1.3.1. Voltamperogramas de la reducción de plata en régimen de convección natural, 1: 50 mV s^{-1} , 2: 100 mV s^{-1} , 3: 250 mV s^{-1} , 4: 500 mV s^{-1} y 5: 1000 mV s^{-1} .

Como puede observarse a sobrepotenciales bajos en la figura 4.1.3.1, la corriente de reducción de plata varía poco al aumentar la velocidad de barrido de potencial, lo que indica la existencia de una etapa limitante de naturaleza no difusional y que concuerda con

los resultados previos de edr. Posteriormente, a sobrepotenciales altos se observa que existen varios procesos mezclados, por lo cual los tratamientos cuantitativos clásicos de la voltamperometría [12] no son posibles de efectuarse. La formación de un hombro en aproximadamente -1.05 V puede tener su origen en la reducción de las especies electroactivas adsorbidas, cuya corriente cambia linealmente con v .

Con el fin de probar la presencia de especies electroactivas de plata adsorbidas en la superficie del electrodo de plata, se realizaron experimentos con una microbalanza de cuarzo, con lo cual se obtuvo simultáneamente el voltamperograma de la reducción de plata a baja velocidad de barrido de potencial y la evolución del espesor del depósito.

Cuando la velocidad de barrido de potencial es baja la apariencia del voltamperograma cambia apreciablemente respecto a los anteriormente mostrados y el proceso parece ser rápido, como lo muestra la figura 4.1.3.2, en la cual se ha incluido además la evolución del espesor del depósito. El voltamperograma, obtenido a 10 mV s^{-1} muestra la presencia de un prepico respecto al pico difusional y puede ser interpretado como correspondiente a la reducción de una especie electroactiva fuertemente adsorbida sobre el electrodo [51-53].

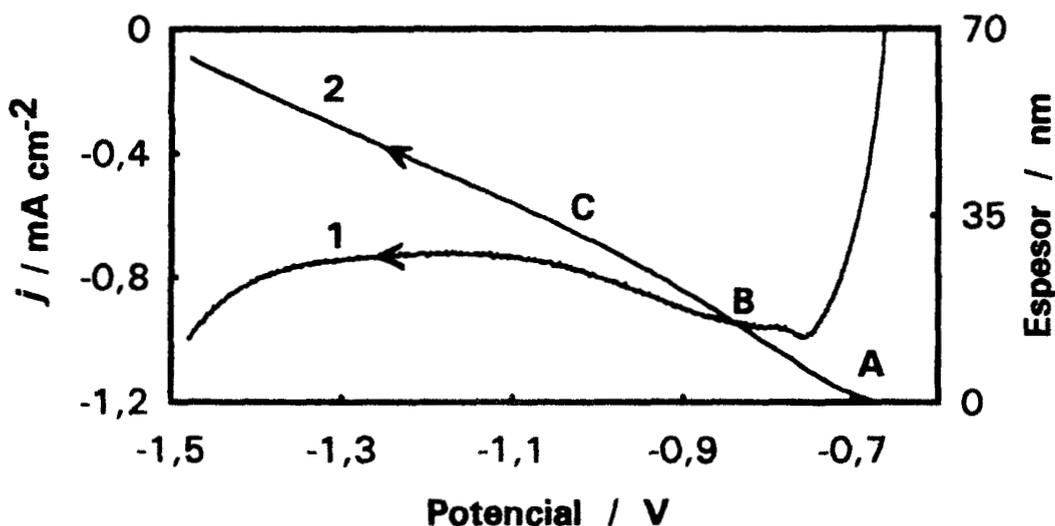


Figura 4.1.3.2. Voltamperograma de la reducción de plata a 10 mV s^{-1} (curva 1) y evolución del espesor del depósito medido simultáneamente (curva 2).

Evidencia de la reducción de especies adsorbidas sobre el electrodo puede ser obtenida de la evolución del espesor del depósito en el curso de la obtención del voltamperograma, ambos mostrados en la figura anterior. Se observa que aún cuando se tiene una corriente farádica importante al inicio del voltamperograma, ésta no se traduce

en un incremento rápido del espesor del depósito (región A) y este último crece de manera muy lenta, lo cual se debe a que ocurre la reducción de especies electroactivas previamente adsorbidas sobre el sensor de la microbalanza de cuarzo y por supuesto ya cuantificadas por éste al iniciar el barrido de potencial. La región B corresponde a la reducción de las especies electroactivas de plata existentes en la interfase electrodo-solución y la región C corresponde al proceso limitado por difusión, que implica un incremento de espesor de depósito (y velocidad de depósito) menos rápido que el observado en la región B.

El voltamperograma y evolución del espesor de depósito a 20 mV s^{-1} se muestra en la figura 4.1.3.3. El pico difusional de la reducción de plata en el voltamperograma se define mejor que a 10 mV s^{-1} , sin embargo, la curva que describe el aumento del espesor de depósito sólo muestra las regiones B y C descritas antes, lo cual se debe a que la velocidad de barrido ya es relativamente grande y la cantidad de especies adsorbidas es pequeña, además, debe tenerse en cuenta que el tiempo de respuesta de la microbalanza utilizada es grande lo cual es una limitación para su uso en experimentos electroquímicos impulsionales.

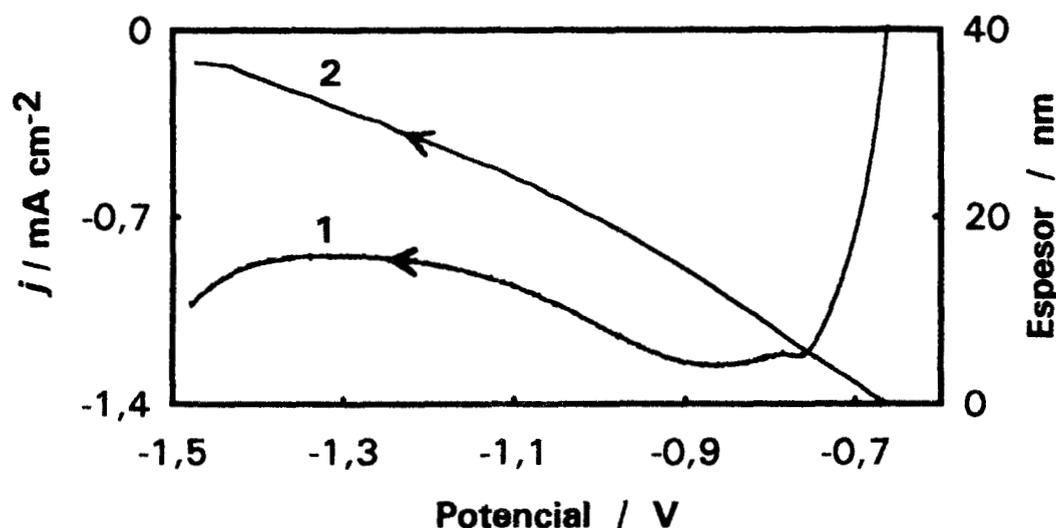


Figura 4.1.3.3. Voltamperograma de la reducción de plata a 20 mV s^{-1} (curva 1) y evolución del espesor del depósito (curva 2).

De los resultados previos, se ha mostrado que las especies electroactivas se adsorben y se reducen a potenciales menos negativos que las especies que están en solución; tomando en cuenta que $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$ es la especie predominante en la solución de

trabajo y el hecho de que esta misma puede existir como una especie adsorbida [38], se propone como mecanismo de la reducción de plata a sobrepotenciales bajos:



siendo la primera etapa la determinante de la velocidad de reacción. A sobrepotenciales altos la reducción procede de manera directa, es decir:



b) Cronoamperometría y cronopotenciometría.

Se realizaron experimentos adicionales de cronoamperometría en régimen no estacionario por medio de la aplicación de diferentes sobrepotenciales al electrodo de trabajo. Curvas típicas de la densidad de corriente de reducción medida en función del tiempo se muestran en la figura 4.1.3.4. Para sobrepotenciales bajos (-10 a -25 mV) se obtuvo una respuesta constante j vs. tiempo, lo cual es indicativo de la reducción de especies adsorbidas. A sobrepotenciales de -50 a -350 mV ya se observó el comportamiento cronoamperométrico típico, es decir, una variación exponencial de j con respecto al tiempo. Para sobrepotenciales de -450 mV y aún menores, la respuesta j -tiempo ya no cambia; en esta situación se esperaría que la relación de Cottrell fuese válida como corresponde a un proceso totalmente controlado por difusión, sin embargo, ésta no fue cumplida y constituye así una prueba de la complejidad del proceso de reducción de plata en medio cianuro.

Para complementar lo anterior, se estudió el depósito de plata por medio de la técnica de cronopotenciometría, sin agitación de la solución. Se aplicaron diferentes densidades de corriente al electrodo de trabajo y se registraron las respuestas potencial-tiempo, de las cuales algunas se muestran en la figura 4.1.3.5.

Cuando se aplicaron densidades de corriente de pulso relativamente bajas, los cronopotenciogramas mostraron un tiempo de transición (τ) con la apariencia normalmente observada. Sin embargo, para altas densidades de corriente de pulso

aplicadas, se observó una inflexión en el tiempo de transición dando lugar a dos regiones anotadas como A y B en la figura 4.1.3.6.

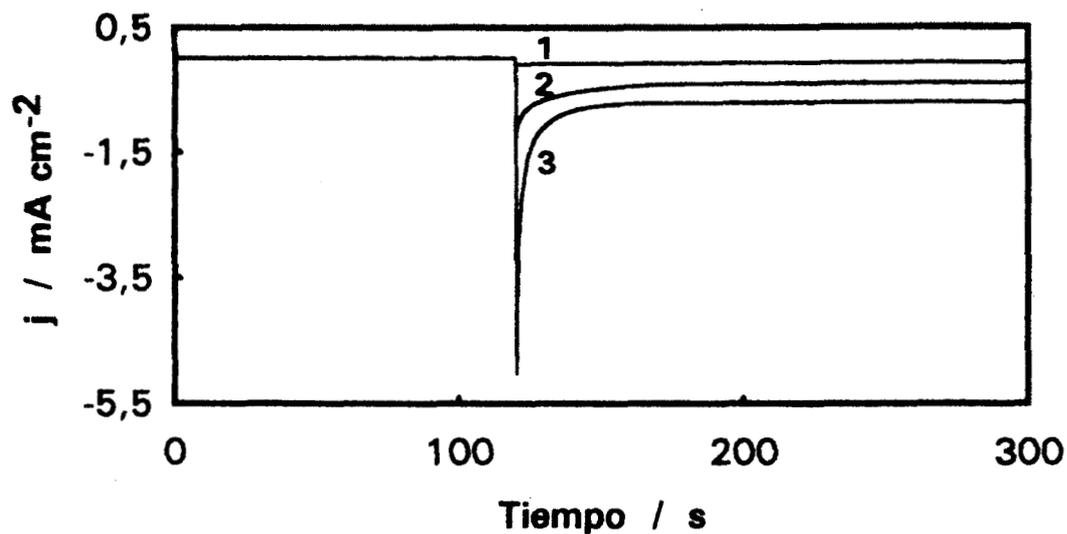


Figura 4.1.3.4. Curvas cronoamperométricas típicas de la reducción de plata en medio cianuro para los sobrepotenciales: 1: -25 mV, 2: -200 mV y 3: -650 mV.

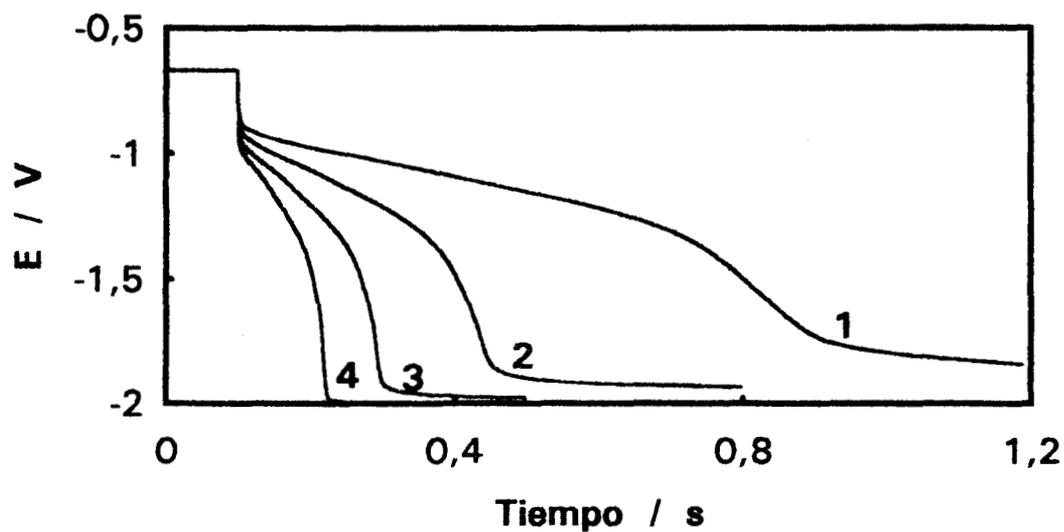


Figura 4.1.3.5. Curvas cronopotenciométricas típicas de la reducción de plata en medio cianuro para las densidades de corriente de pulso aplicadas de 1: 6.4 mA cm^{-2} , 2: 9.5 mA cm^{-2} , 3: 12.7 mA cm^{-2} y 4: 15.9 mA cm^{-2} .

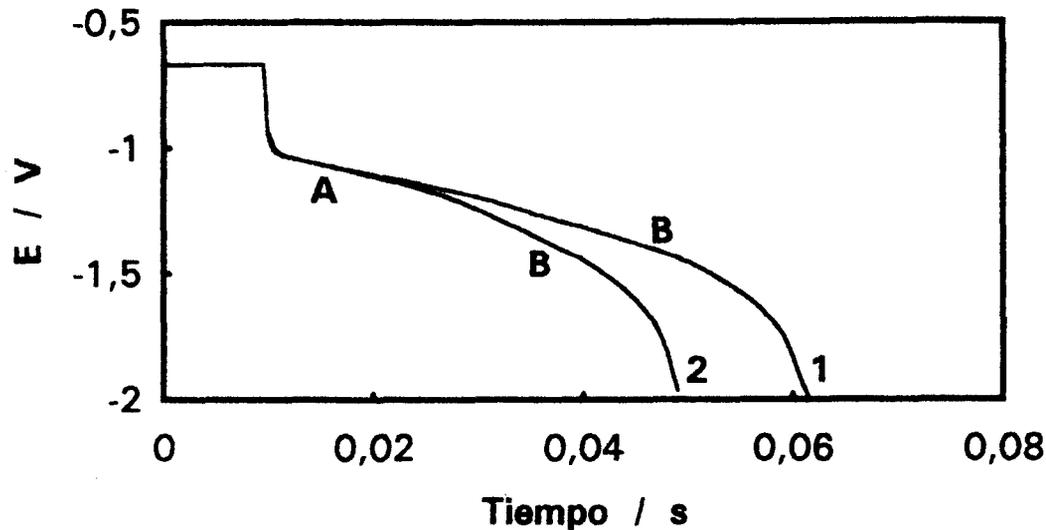


Figura 4.1.3.6. Cronopotenciogramas de la reducción de plata a altas densidades de corriente de pulso aplicadas, 1: 25.5 mA cm⁻² y 2: 28.6 mA cm⁻².

Puesto que en un electrodo de plata es posible tener adsorción de especie electroactiva de plata y también de iones CN⁻, la región A podría corresponder a la reducción de plata en las zonas de superficie activa del electrodo caracterizadas por tener especie electroactiva adsorbida y en la región B se tiene la contribución por la reducción de plata en las zonas inicialmente bloqueadas por la adsorción de CN⁻ y que finalmente están disponibles una vez que se llevó a cabo la desorción de cianuro. Sin embargo, también puede argumentarse que dicha perturbación es únicamente debida a la acumulación de especie electroactiva adsorbida y que lleva a obtener tiempos de transición anormalmente grandes, lo que explica que aún cuando se cumpla adecuadamente la relación de Sand [12]:

$$j = \frac{nFC_{\alpha}D^{1/2}\pi^{1/2}}{2\tau^{1/2}} \quad (4.1.3.4)$$

es decir, una relación lineal entre j y $\tau^{-1/2}$ como se muestra en la figura 4.1.3.7, la pendiente calculada es anormalmente grande y conduce a un coeficiente de difusión de $D=$

$1.28 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (mayor al obtenido por edr) y que debe ser tomado sólo como un valor aparente, como el reportado en la literatura [87].

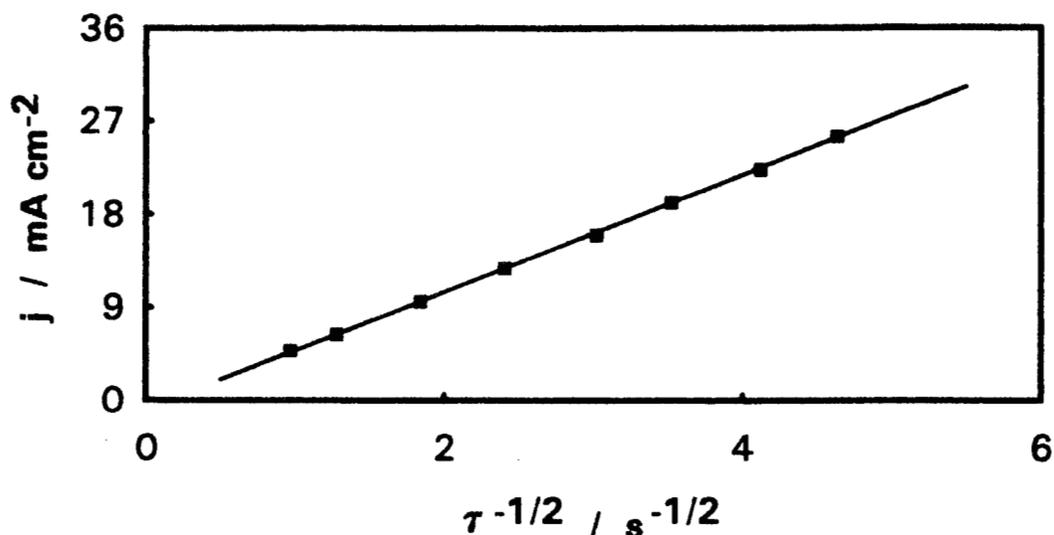


Figura 4.1.3.7. Trazo de j vs. $\tau^{-1/2}$ para el depósito de plata en medio cianuro.

Con el fin de corroborar la presencia de especies electroactivas adsorbidas por medio de la técnica de cronopotenciometría, se procedió a trazar el producto $j\tau$ en función de j^{-1} , de acuerdo a la ecuación [12]:

$$j\tau = \frac{n^2 F^2 \pi D C_{\alpha}^2}{4j} + nF \Gamma_o \quad (4.1.3.5)$$

de la cual los parámetros involucrados se han definido con anterioridad, con la excepción de Γ_o , que representa el exceso superficial de la especie electroactiva. La figura 4.1.3.8 muestra la relación lineal obtenida entre $j\tau$ y j^{-1} , demostrándose así que la especie electroactiva adsorbida se reduce casi completamente antes de que se produzca la reducción de las especies disueltas [12, cap. 12]; además, la ordenada al origen permite calcular $\Gamma_o = 3.66 \times 10^{-9} \text{ mol cm}^{-2}$, cuya reducción, como un caso típico de especies adsorbidas, equivale a 0.35 mC cm^{-2} y también a 1.8 monocapas de átomos de plata.

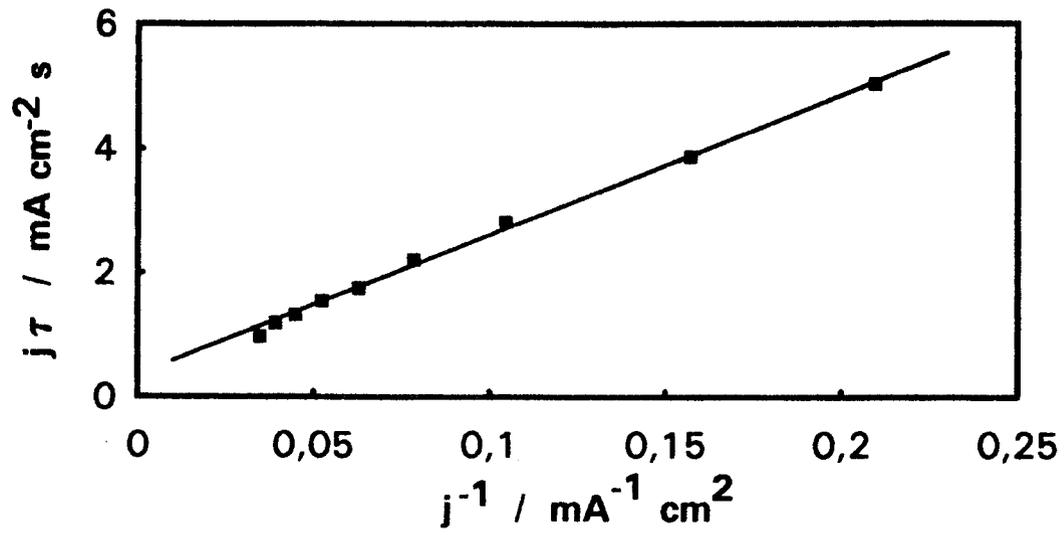


Figura 4.1.3.8. Trazo de $j\tau$ vs. j^{-1} para el depósito de plata en medio cianuro.

4.1.4. DEPOSITO QUIMICO DE PLATA.

Por medio de la microbalanza electroquímica de cuarzo, se detectó un proceso de depósito en condiciones de circuito abierto ($E = -665$ mV). El espesor de depósito crece de manera lenta y continua como lo muestra la figura 4.1.4.1. De la pendiente de esta curva se obtiene la velocidad de depósito: $0.78 \mu\text{g cm}^{-2} \text{mn}^{-1}$.

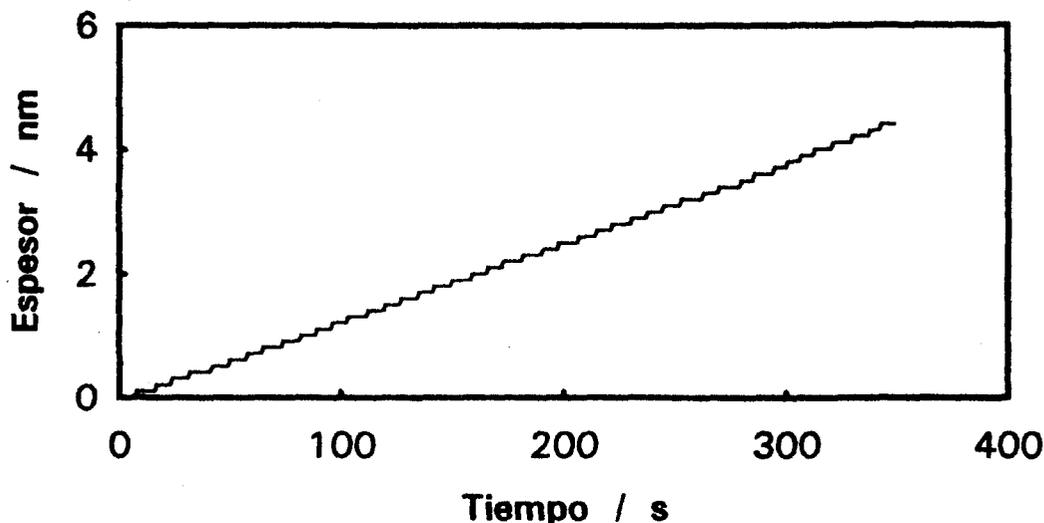
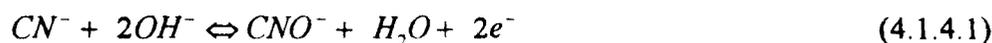
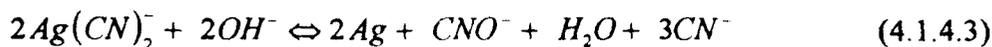


Figura 4.1.4.1. Evolución del espesor de depósito de plata en función del tiempo, en condiciones de circuito abierto.

En una solución alcalina, como la usada en este trabajo, se sabe que el ion cianuro puede actuar como un agente reductor [88, 89] y esto hace termodinámicamente posible el depósito químico (electroless) de plata a través de la siguiente secuencia de reacciones:



multiplicando por 2 la reacción anterior y sumando, se obtiene la reacción global:



La ecuación de Nernst se escribe para las reacciones 4.1.4.1 y 4.1.4.2 respectivamente como:

$$E_{CNO^-/CN^-} = E_{CNO^-/CN^-}^{\circ} - \frac{RT}{2F} \ln([CN^-][OH^-]^2) + \frac{RT}{2F} \ln([CNO^-]) \quad (4.1.4.4)$$

y:

$$E_{Ag(CN)_2^-/Ag} = E_{Ag(CN)_2^-/Ag}^{\circ} - \frac{2RT}{F} \ln([CN^-]) + \frac{RT}{F} \ln([Ag(CN)_2^-]) \quad (4.1.4.5)$$

con:

$$E_{CNO^-/CN^-}^{\circ} = -1.211 \text{ V vs. SCE} \quad (4.1.4.6)$$

$$E_{Ag(CN)_2^-/Ag}^{\circ} = -0.7141 \text{ V vs. SCE} \quad (4.1.4.7)$$

Considerando que la concentración de cianuro libre en la solución es de 0.1 M, la concentración efectiva de $Ag(CN)_2^-$ es de 0.013 M y el pH es 10.8, la concentración de cianato necesaria para establecer el equilibrio ($E_{CNO^-/CN^-} = E_{Ag(CN)_2^-/Ag}$) de la reacción 4.1.4.3 es de 7.3×10^9 M. Evidentemente, esta concentración de cianato no es posible ni aún en la vecindad del electrodo y además, la remoción continua de cianato de la superficie del electrodo por efectos convectivos (del edr, por ejemplo) dan condiciones favorables para el depósito químico continuo de plata de acuerdo a la reacción 4.1.4.3.

La velocidad de reducción medida con la microbalanza de cuarzo corresponde a $11.6 \mu\text{A cm}^{-2}$, que comparado con el valor de j_0 (0.36 mA cm^{-2}) resulta muy pequeño; por esto, el potencial al abandono del electrodo de plata es próximo al potencial de equilibrio calculado con la ecuación 4.1.4.5. La existencia del depósito químico podría explicar la acumulación y adsorción de especies de plata en el electrodo y el mecanismo de la reacción 4.1.4.3 será en consecuencia muy complicado.

4.1.5. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE PLATA POR ELECTROLISIS PULSADA.

Después de haber estudiado el proceso de depósito de plata por medio de diferentes técnicas electroquímicas en régimen estacionario y no estacionario, se procedió a analizar el comportamiento de la reducción de plata bajo un régimen de electrólisis pulsada. Se escogió trabajar en régimen galvanostático ya que de esta manera se tiene un mejor control de la cantidad de plata depositada así como, controlando la convección forzada impuesta, se obtienen depósitos de espesor homogéneo.

En primer lugar, se estudió el proceso de depósito de plata por electrólisis pulsada en condiciones tales que la respuesta potencial-tiempo mostrara la presencia de tiempos de transición, esto con el fin de compararlos con lo esperado teóricamente. Así, la figura 4.1.5.1 muestra la respuesta E -tiempo de una electrólisis pulsada (12 ciclos, que es el máximo posible de ser programado) obtenida con un tiempo de pausa (t_{off}) de 5 s a corriente cero, tiempo de pulso (t_{on}) de 1 s con densidad de corriente de pulso (j_p) aplicada de 9.55 mA cm^{-2} , para una velocidad de rotación del electrodo de 500 rpm. El valor de j_p es 1.4 veces el valor de la densidad de corriente límite para la misma condición hidrodinámica, lo que garantiza la observación de tiempos de transición en la respuesta E -tiempo.

La figura 4.1.5.1 muestra que el tiempo de pausa utilizado permite la recuperación total del potencial del electrodo entre impulsiones sucesivas; el potencial del electrodo al final de cada impulsión disminuye gradualmente hasta alcanzar un valor casi estacionario cuando se alcanza el estado permanente de electrólisis, lo que significa que las impulsiones no son totalmente independientes. Lo anterior se comprueba al hacer la expansión de la escala y superponer los tiempos de transición, lo cual se muestra en la figura 4.1.5.2. Para mayor claridad la escala sólo presenta un intervalo de 0.8 s.

La figura 4.1.5.2 muestra que para la primera impulsión el tiempo t_{on} no es suficiente para observar el tiempo de transición lo cual se debe a la presencia de especie electroactiva adsorbida, como se demostró antes. Las impulsiones subsecuentes se realizan sobre un electrodo en el cual la cantidad de especie adsorbida no se ha regenerado totalmente a pesar de usar un tiempo de pausa de 5 s, por lo cual se observa un tiempo de transición. Los tiempos de transición medidos para la impulsión 7, 11 y 12 son 339 ms, 328 ms y 330 ms, respectivamente. Estos valores indican que las 12 impulsiones aplicadas son suficientes para observar el establecimiento del estado permanente de electrólisis con las condiciones de electrólisis j_p , t_{on} y t_{off} antes definidas.

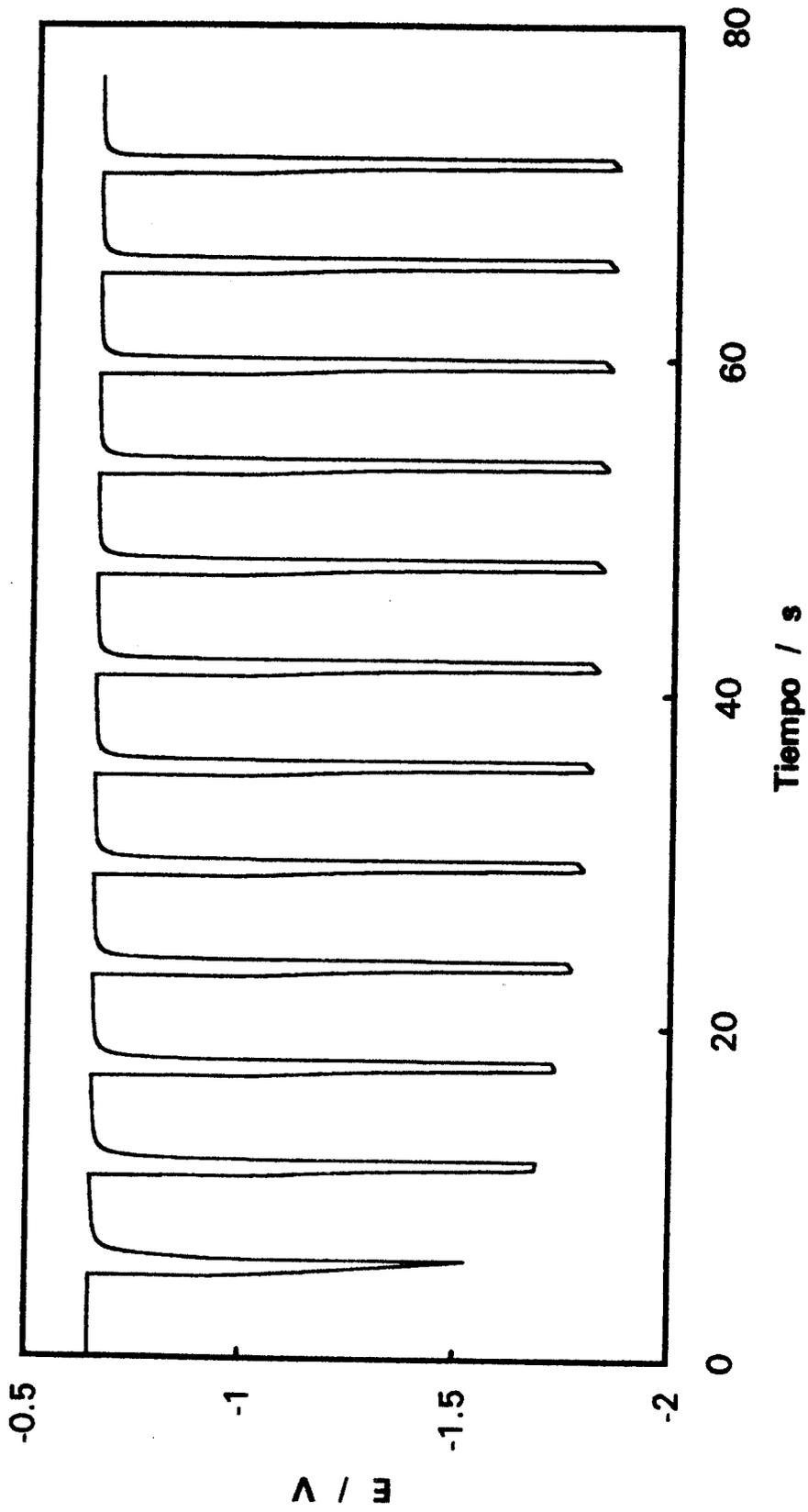


Figura 4.1.5.1. Respuesta potencial-tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de plata, $t_{on} = 1$ s, $j_p = 9.55$ mA cm⁻², $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

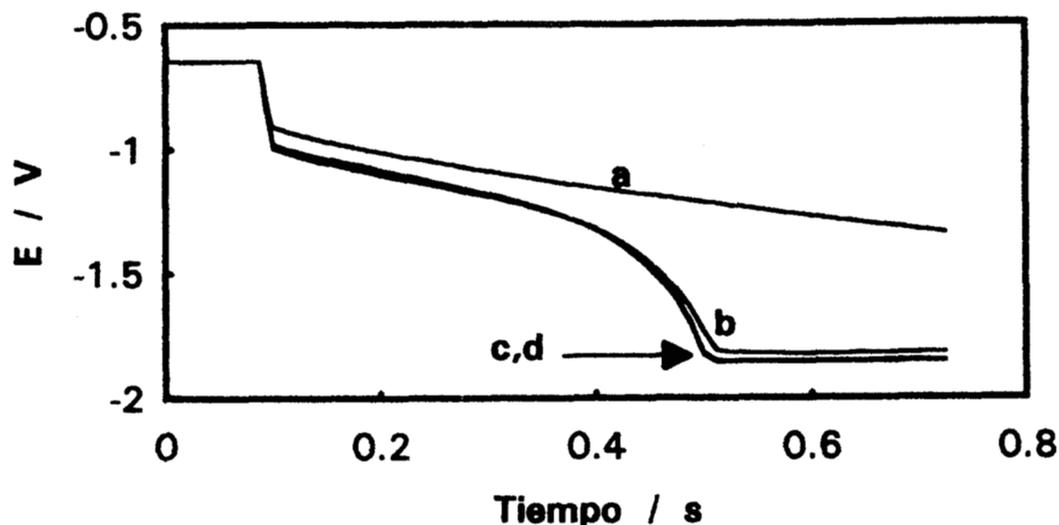


Figura 4.1.5.2. Respuestas E -tiempo superpuestas de las impulsiones 1 (curva a), 7 (curva b), 11 (curva c) y 12 (curva d) correspondientes a la figura 4.1.5.1.

Los tiempos de transición obtenidos se comparan con el esperado teóricamente, el cual se calcula como sigue: primeramente, el espesor de la capa de difusión (δ_n) en la vecindad del electrodo está dada por [85]:

$$\delta_n = 1.612 \left(\frac{D}{\nu} \right)^{1/3} \left(\frac{\nu}{\omega} \right)^{1/2} \quad (4.1.5.1)$$

que, con los valores $D = 6.6 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $\nu = 0.01 \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 52.36 \text{ rad s}^{-1}$, conduce a $\delta_n = 1.94 \times 10^{-3} \text{ cm}$.

Entonces, el tiempo de transición (τ_t) puede estimarse con la relación [85]:

$$\tau_t = -\tau_o \ln \left[\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{j_{lim}}{j_p} \right) \right] \quad (4.1.5.2)$$

en la cual τ_o se conoce como tiempo de transición característico, por tener unidades de tiempo, y que está dado por la ecuación:

$$\tau_o = \frac{4\delta_n^2}{\pi^2 D} \quad (4.1.5.3)$$

Utilizando los valores $j_{lim} = 6.88 \text{ mA cm}^{-2}$, $j_p = 9.55 \text{ mA cm}^{-2}$, se obtiene $\tau_t = 248 \text{ ms}$.

Así, los valores de tiempo de transición que se obtienen experimentalmente cuando se alcanza el estado permanente de electrólisis son aproximadamente 31 % mayores al esperado teóricamente. Esto se debe a la tendencia que muestra la especie electroactiva a adsorberse sobre el electrodo y que tiene lugar durante el tiempo de pausa del proceso; además, el fenómeno de adsorción es relativamente lento ya que 5 s de pausa no son suficientes para regenerar totalmente la especie adsorbida y obtener una respuesta como la correspondiente a la primera impulsión aplicada.

Lo antes discutido no se altera si se trabaja en un régimen convectivo más elevado, simplemente las corrientes j_{lim} y j_p son más grandes, pero δ_n y τ_t son más pequeños.

Posteriormente se procedió al estudio del efecto de las condiciones de trabajo en electrólisis pulsada sobre el comportamiento de las curvas potencial-tiempo del depósito de plata, esto con el fin de llegar a establecer más adelante los intervalos de variación de cada parámetro (j_p , t_{on} y t_{off}) y efectuar los experimentos necesarios para hallar un modelo que describa el caso del depósito simultáneo de plata y oro.

a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.

El efecto de la densidad de corriente de pulso aplicada se analizó para las condiciones $t_{on} = 1 \text{ s}$, $t_{off} = 2 \text{ s}$ ($j_p = 0$) y $\omega = 500 \text{ rpm}$. Con respecto a la densidad de corriente límite a $\omega = 500 \text{ rpm}$ ($j_{lim} = 6.88 \text{ mA cm}^{-2}$) se aplicaron 6 diferentes densidades de corriente de pulso: $0.1 j_{lim}$, $0.25 j_{lim}$, $0.50 j_{lim}$, $0.75 j_{lim}$, j_{lim} y $1.2 j_{lim}$. Las respuestas E -tiempo obtenidas se muestran en las figuras 4.1.5.3 y 4.1.5.4. Se observa que en todos los casos el tiempo de pausa t_{off} permite la recuperación total del potencial del electrodo antes de la aplicación de un nuevo pulso. Para densidades de corriente de pulso comprendidas entre $0.1 j_{lim}$ y j_{lim} el potencial del electrodo al final de t_{on} es prácticamente el mismo y significa que se tiene un estado permanente de electrólisis caracterizado por impulsiones independientes. Sin embargo, para $j_p = 1.2 j_{lim}$, el potencial al final de t_{on} muestra una evolución hacia valores más negativos entre pulsos sucesivos y en consecuencia las impulsiones no son independientes.

Las figuras 4.1.5.5 y 4.1.5.6 muestran únicamente la primera impulsión observada en las figuras 4.1.5.3 y 4.1.5.4, respectivamente. Las figuras 4.1.5.7 y 4.1.5.8 muestran lo correspondiente para la impulsión 12. En ellas se observa que cuando la densidad de

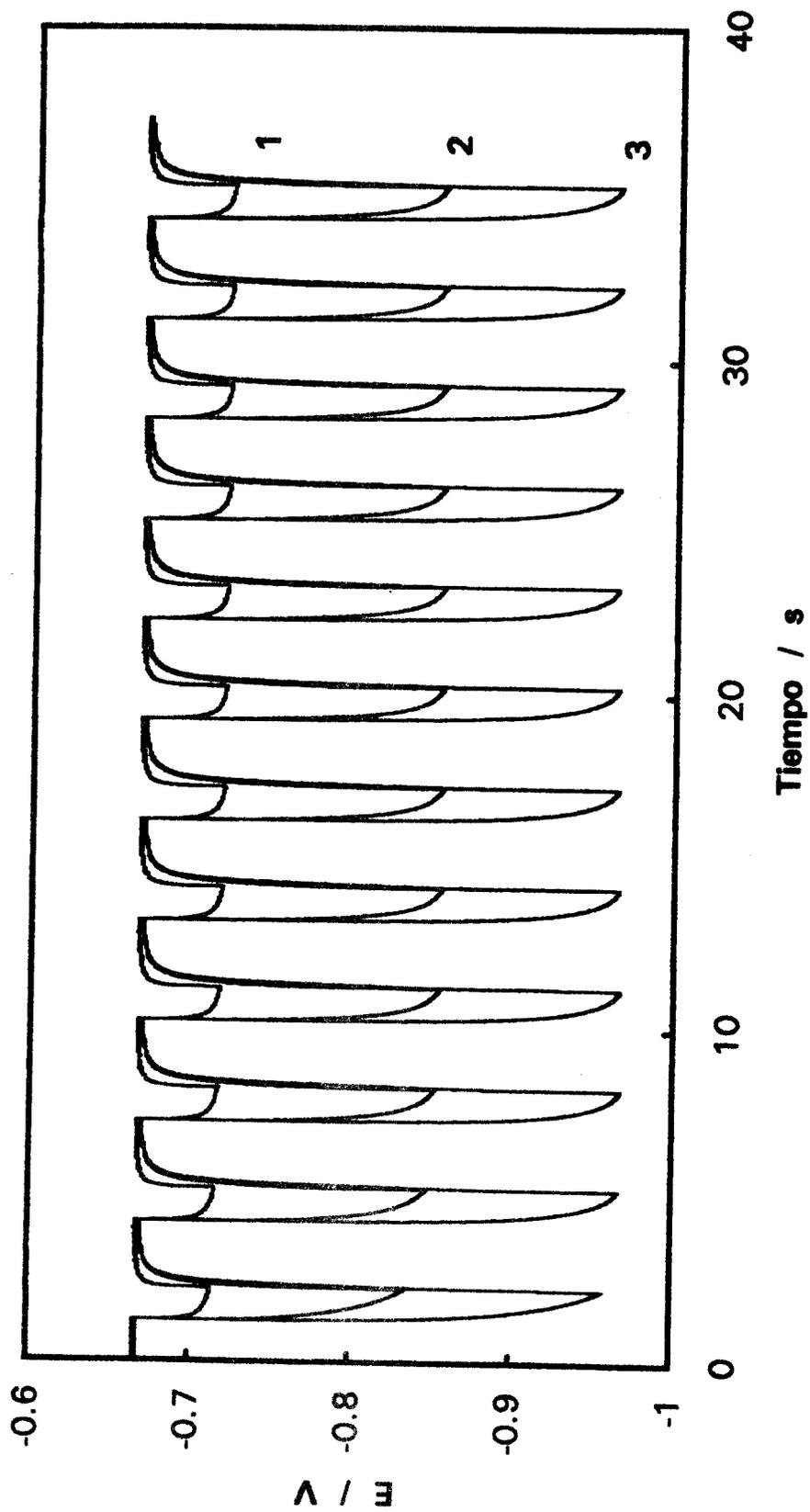


Figura 4.1.5.3. Respuestas E -tiempo de la reducción por electroólisis pulsada de plata, 1: 0.1 J_{lim} , 2: 0.25 J_{lim} , 3: 0.50 J_{lim} .

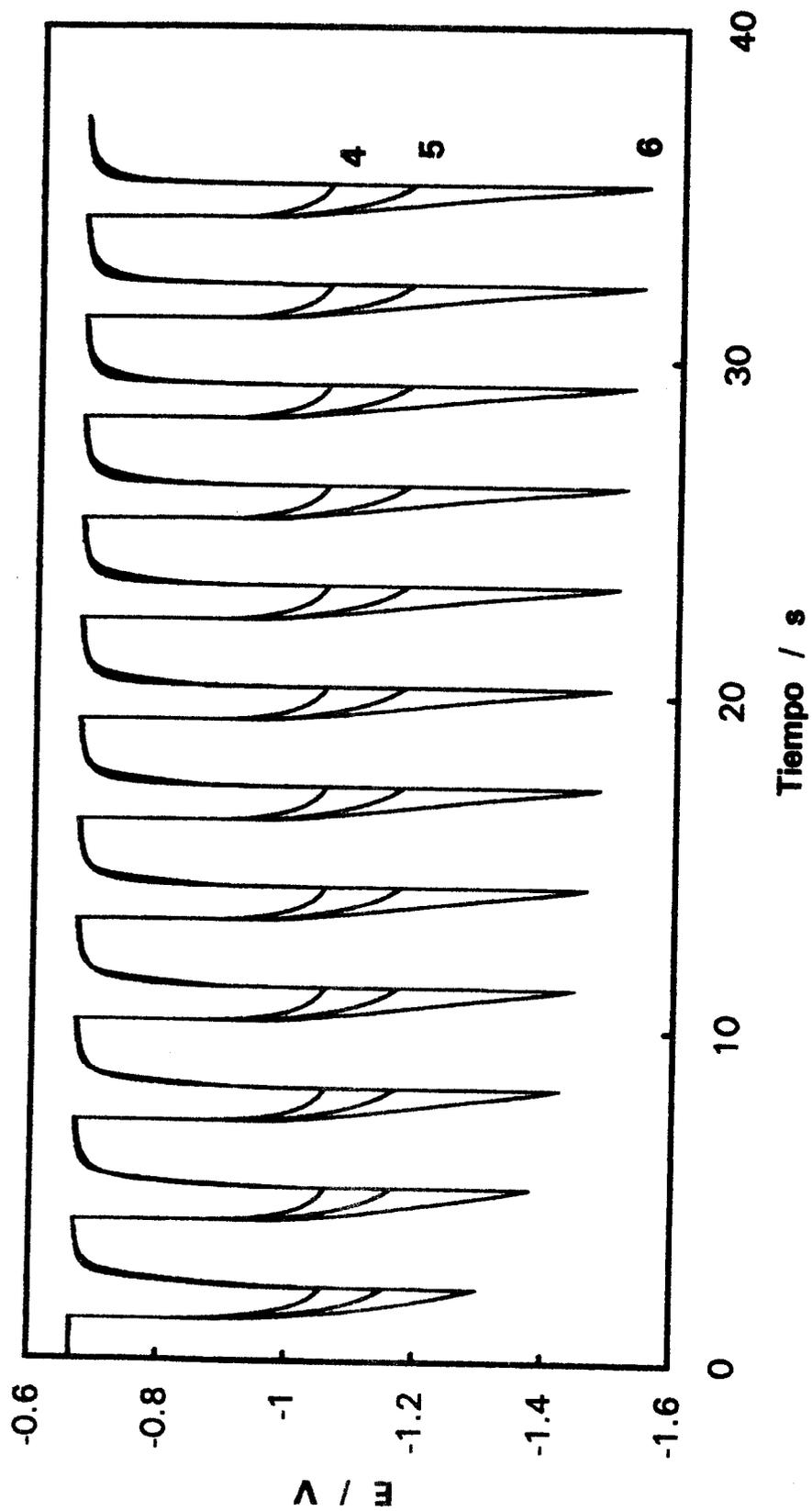


Figura 4.1.5.4. Respuestas E -tiempo de la reducción de la plata por electrólisis pulsada de plata, 4: 0.75 j_{lim} , 5: 1.0 j_{lim} , 6: 1.2 j_{lim} .

corriente de pulso aumenta el potencial de depósito de plata se desplaza negativamente y la recuperación del potencial del electrodo es más lenta. Para la densidad de corriente aplicada más alta ($j_p = 1.2 j_{lim}$) se encuentra un tiempo de transición en la impulsión 12 pero no para la primera, y que como se estableció anteriormente, es debido a la presencia de especie electroactiva adsorbida sobre el electrodo.

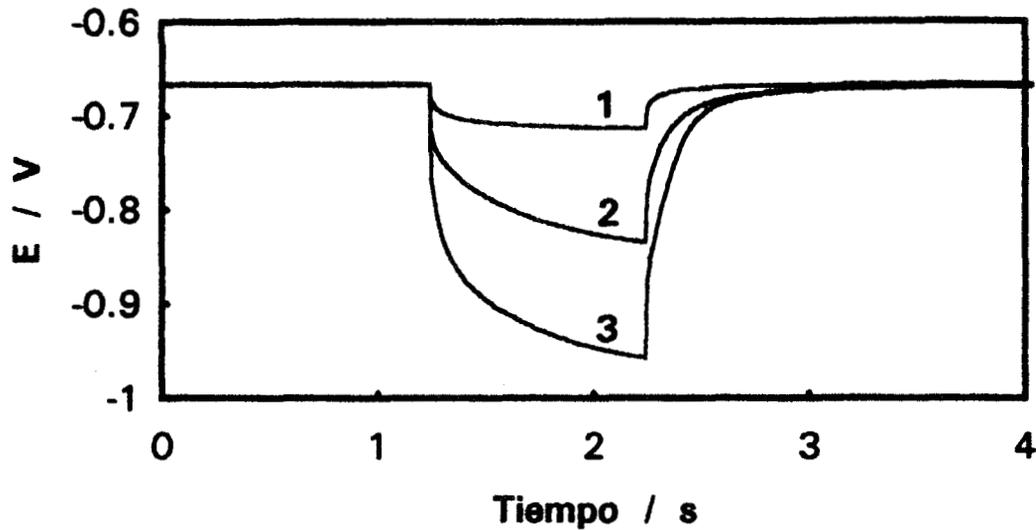


Figura 4.1.5.5. Respuestas E -tiempo de la primera impulsión en la reducción por electrólisis pulsada de plata, 1: $0.1 j_{lim}$, 2: $0.25 j_{lim}$, 3: $0.50 j_{lim}$.

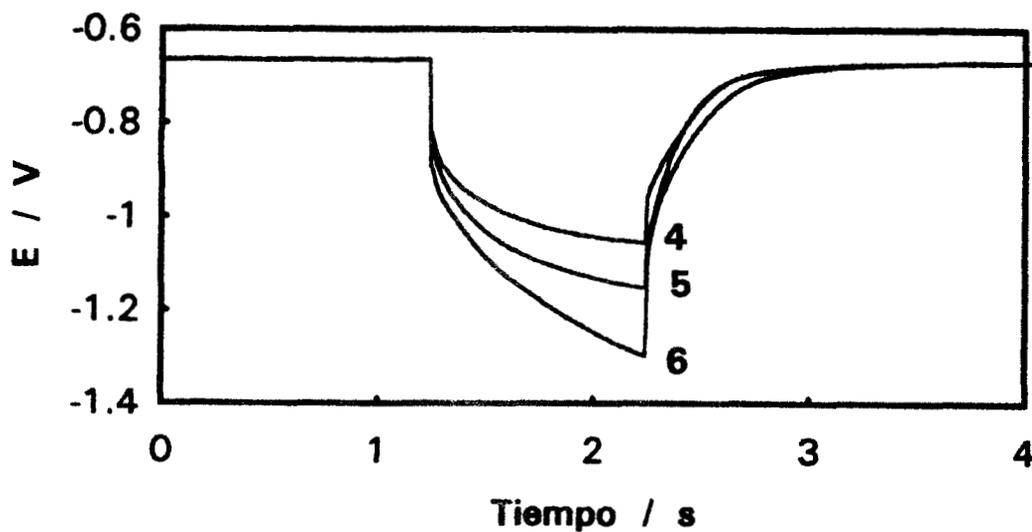


Figura 4.1.5.6. Respuestas E -tiempo de la primera impulsión en la reducción por electrólisis pulsada de plata, 4: $0.75 j_{lim}$, 5: $1.0 j_{lim}$, 6: $1.2 j_{lim}$.

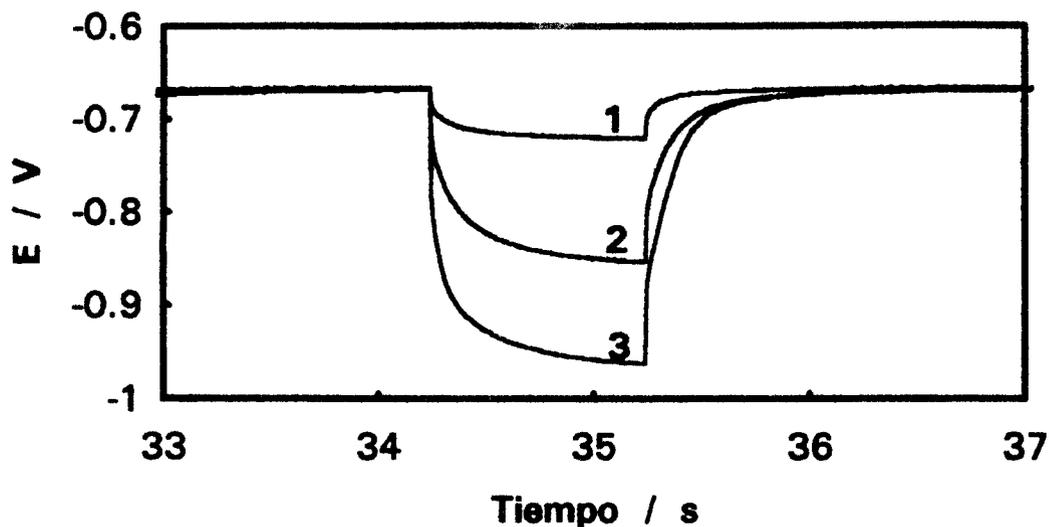


Figura 4.1.5.7. Respuestas E -tiempo de la impulsión 12 en la reducción por electrólisis pulsada de plata, 1: $0.1 j_{lim}$, 2: $0.25 j_{lim}$, 3: $0.50 j_{lim}$.

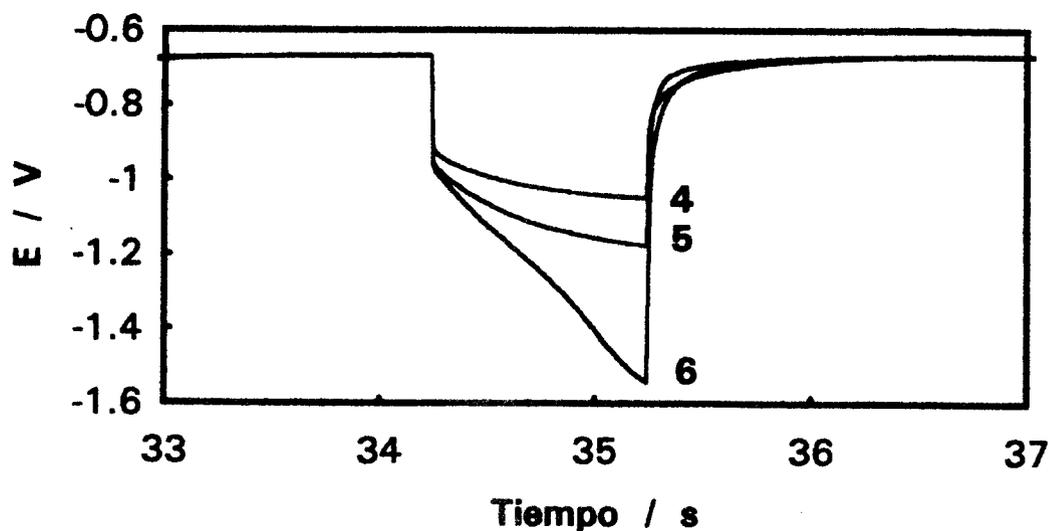


Figura 4.1.5.8. Respuestas E -tiempo de la impulsión 12 en la reducción por electrólisis pulsada de plata, 4: $0.75 j_{lim}$, 5: $1.0 j_{lim}$, 6: $1.2 j_{lim}$.

Para $j_p = 0.1$ y $0.25 j_{lim}$ el potencial del electrodo está dentro de la zona donde la difusión de las especies no interviene (meseta a sobrepotencial bajo en la curva j - E). Aunque j_p sea pequeña, no se observa inmediatamente un régimen permanente de electrólisis (ver la curva $j_p = 0.25 j_{lim}$): se requieren muchas impulsiones para que éste se

establezca. También, parece que la especie reducida en la zona de activación es responsable de la lentitud del establecimiento de un régimen permanente durante t_{on} .

Durante el tiempo de pausa, el potencial se recupera más rápidamente en la medida que j_p es más pequeña: el consumo de especie en la interfase durante t_{on} es poco importante. A partir de $j_p = 0.25 j_{lim}$ y hasta $1.2 j_{lim}$, el tiempo de recuperación del potencial varía continuamente. Para las corrientes de pulso superiores a $0.75 j_{lim}$ la recuperación es más lenta en la primera impulsión que en la doceava y el régimen permanente establecido parece modificar de manera importante las concentraciones de las especies en la superficie del electrodo. Estas observaciones hacen esperar una cinética de crecimiento del depósito diferente según sean las condiciones de operación.

b) Efecto del tiempo de pulso.

Se investigó también el efecto de la variación de t_{on} en el comportamiento de las curvas potencial-tiempo del depósito de plata por electrólisis pulsada. Esto se realizó manteniendo constante $t_{off} = 2s$ ($j_p = 0$), $\omega = 500$ rpm y se trabajó en dos condiciones límite de densidad de corriente de pulso aplicada: $j_p = j_{lim}$ y $j_p = 0.1 j_{lim}$. Ambas densidades de corriente corresponden a dos regiones de potencial definidas anteriormente: para $j_p = 0.1 j_{lim}$ el potencial que debe tomar el electrodo debe estar situado en el dominio donde la difusión de las especies no interviene, mientras que con $j_p = j_{lim}$ la limitación por el transporte de masa es la predominante.

En el caso en el que $j_p = j_{lim}$, el tiempo de aplicación del pulso t_{on} fue fijado en 1s, 0.5 s y 0.25 s; las figuras 4.1.5.9, 4.1.5.10 y 4.1.5.11 muestran las respuestas E -tiempo obtenidas. Se observa que en los tres casos la recuperación del potencial del electrodo al final de t_{off} es completa, cuando t_{on} es 1 s el estado permanente de electrólisis se alcanza más rápido que cuando es de 0.25 s, sin embargo, implica potenciales de depósito al final de t_{on} ligeramente más negativos. Esto se corrobora con lo mostrado en la figura 4.1.5.12 en la cual se ha superpuesto la impulsión número 12 de cada serie de pulsos. Debe notarse que la recuperación de potencial durante t_{off} de la curva 1 es más rápida que la de la 3 aunque la interfase esté más empobrecida en especies electroactivas.

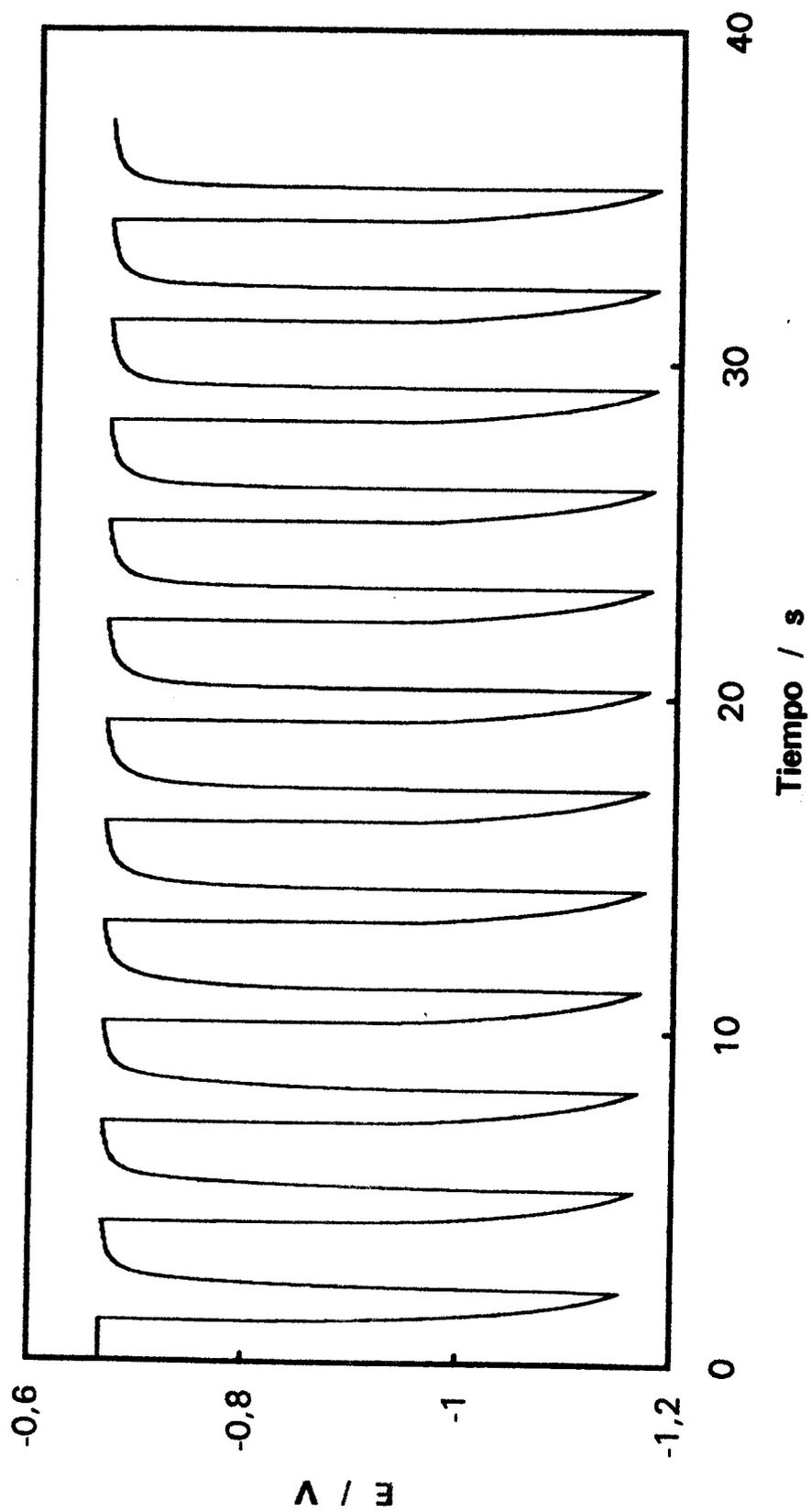


Figura 4.1.5.9. Respuesta E -tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 2s$ y $t_{on} = 1s$.

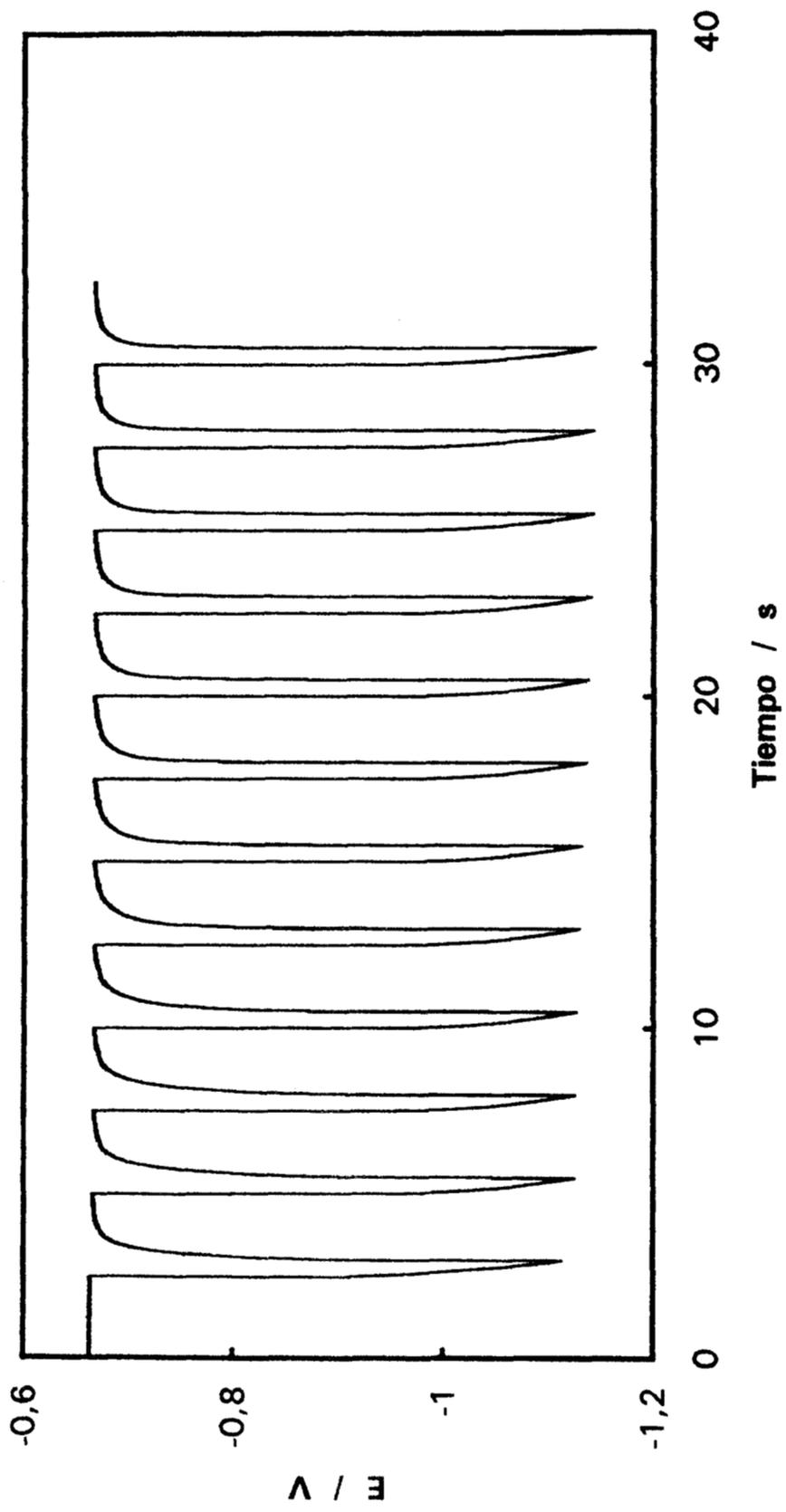


Figura 4.1.5.10. Respuesta E -tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 2$ s y $t_{on} = 0.5$ s.

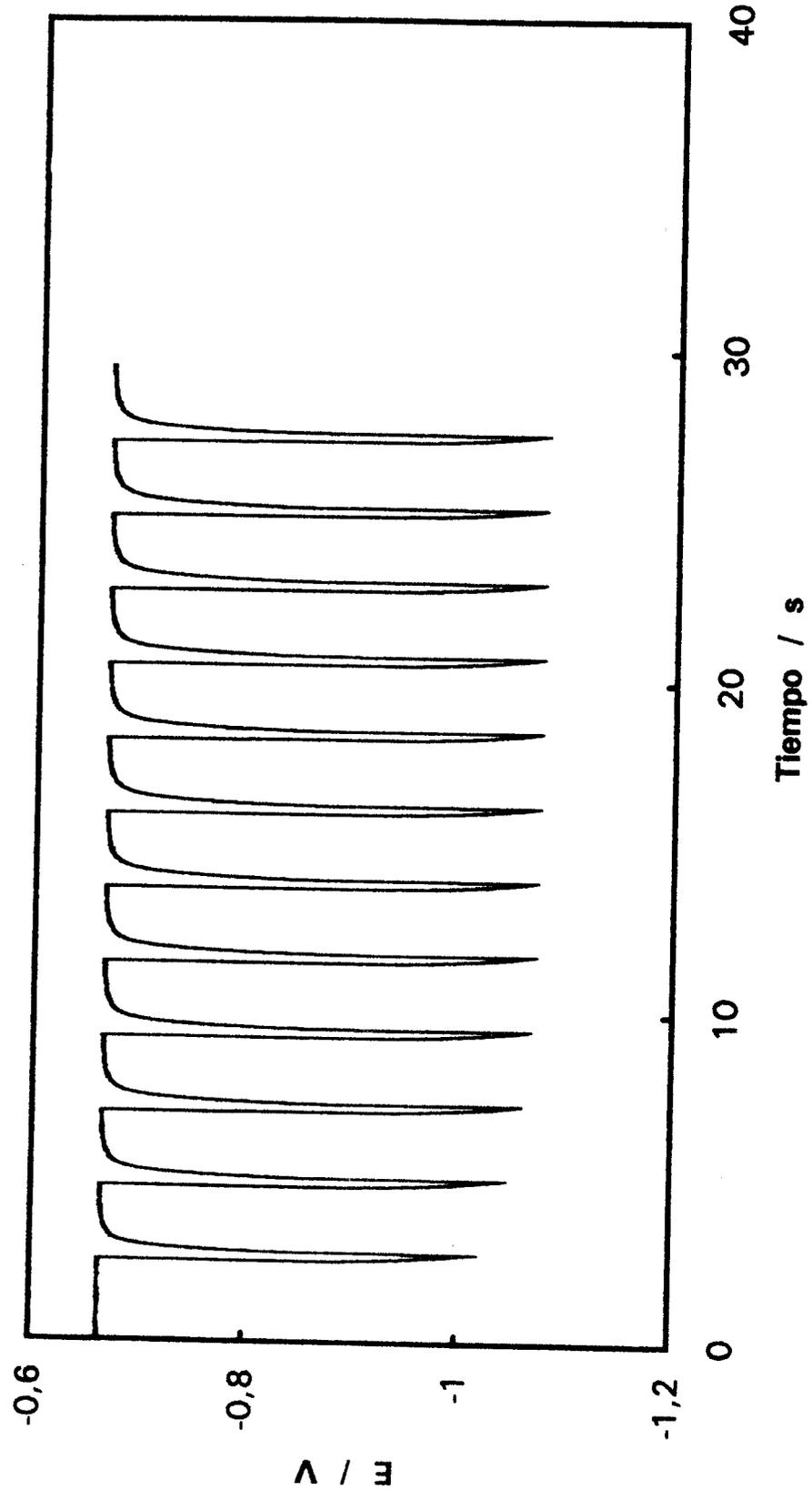


Figura 4.1.5.11. Respuesta E -tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 2s$ y $t_{on} = 0.25 s$.

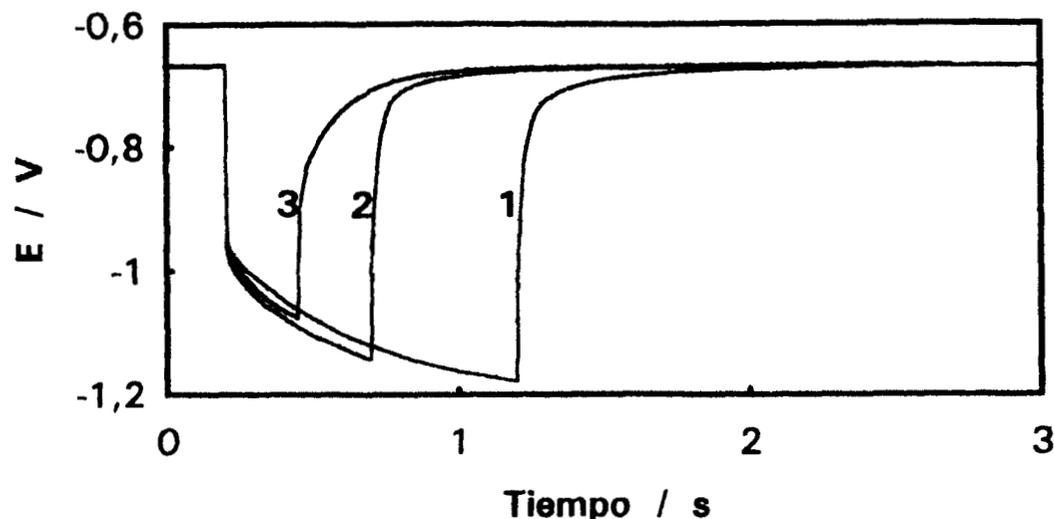


Figura 4.1.5.12. Superposición del pulso número 12, para diferentes tiempos de duración del pulso en el depósito de plata por electrólisis pulsada, 1: $t_{on} = 1$ s, 2: $t_{on} = 0,5$ s y 3: $t_{on} = 0,25$ s.

Cuando se trabajó en la condición $j_p = 0,1 j_{lim}$, se aplicaron tiempos de pulso t_{on} de 1s, 0,5 s y 0,25 s; las respuestas E -tiempo obtenidas se muestran en las figuras 4.1.5.13, 4.1.5.14 y 4.1.5.15. Nuevamente se observa que en los tres casos la recuperación del potencial del electrodo al final de t_{off} es completa y se alcanza más rápido que cuando se aplicó una densidad de corriente de pulso grande, sin embargo, el potencial de depósito al final de t_{on} es significativamente menos negativo que cuando se aplicó una densidad de corriente de pulso mayor. Aunque la densidad de corriente de pulso sea pequeña y t_{on} también, se requieren muchas impulsiones para obtener un régimen permanente reproducible. En la figura 4.1.5.16 se muestra la superposición de la impulsión número 12 de cada serie de pulsos y se observa claramente que el potencial del electrodo al final de t_{on} es menos negativo a medida que el tiempo de pulso disminuye.

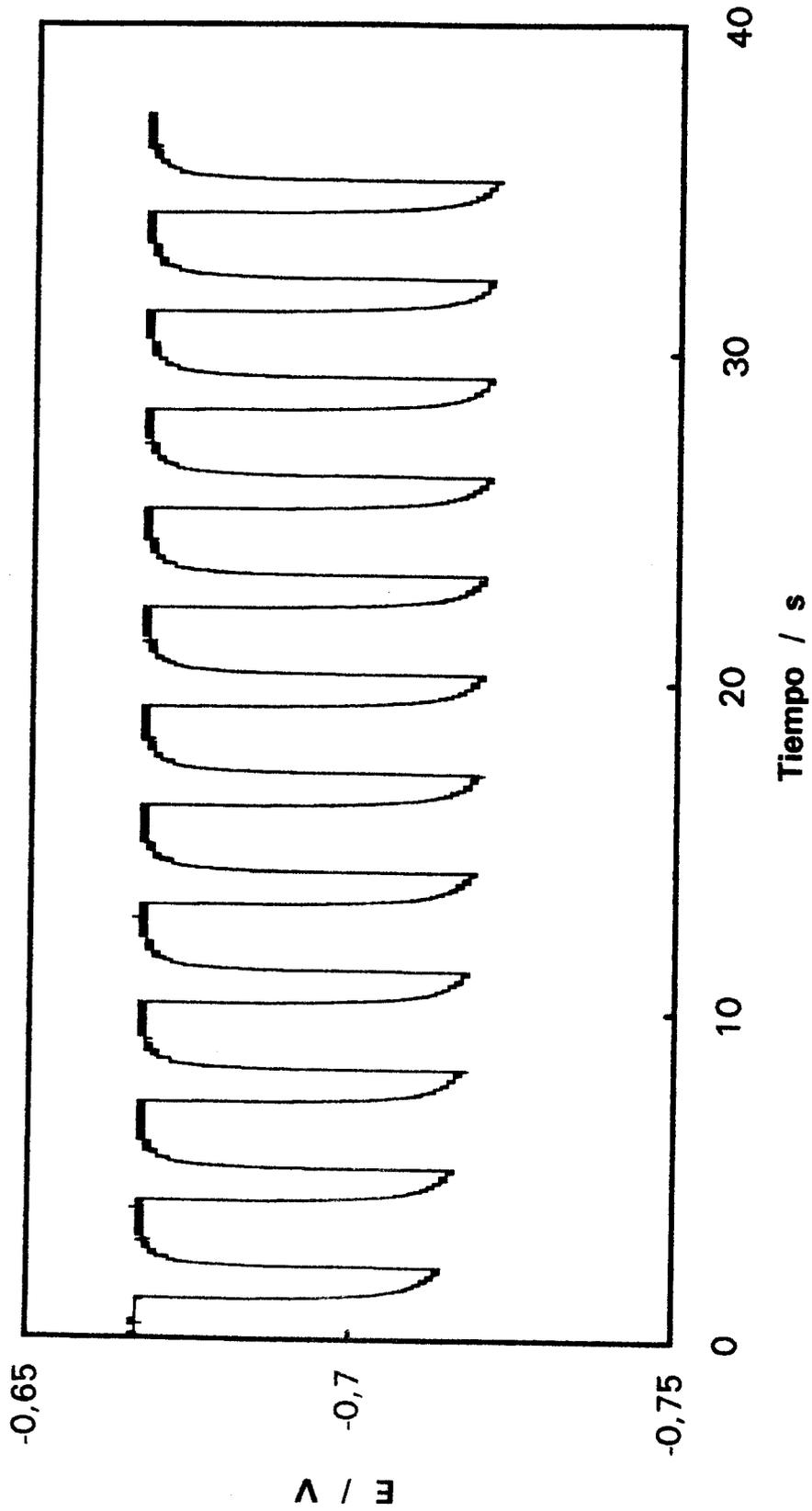


Figura 4.1.5.13. Respuesta E -tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para

$$j_p = 0.1 \text{ A/cm}^2, t_{off} = 2 \text{ s y } t_{on} = 1 \text{ s.}$$

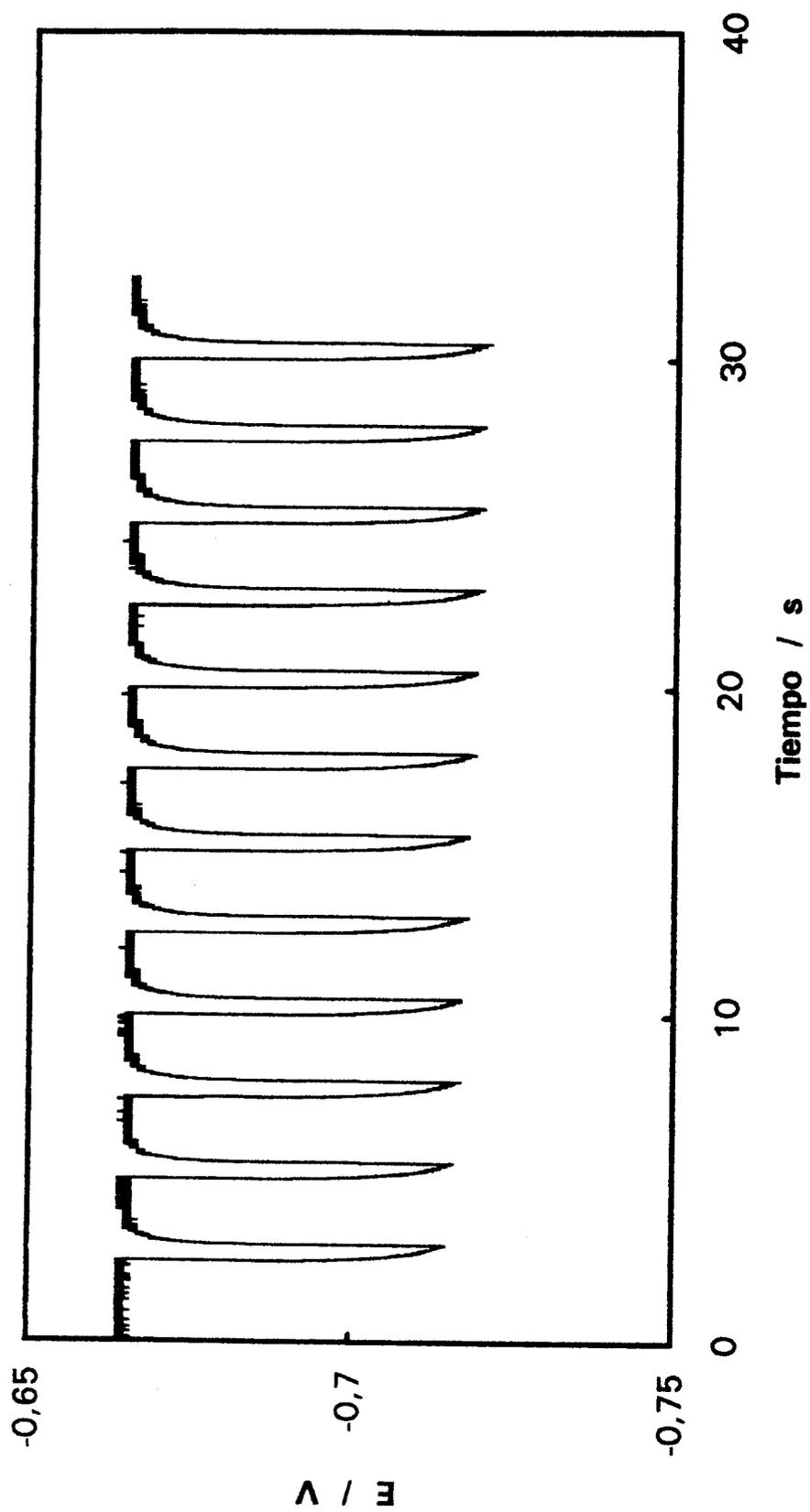


Figura 4.1.5.14. Respuesta E -tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para $j_p = 0.1 \text{ Jlim}$, $t_{off} = 2 \text{ s}$ y $t_{on} = 0.5 \text{ s}$.

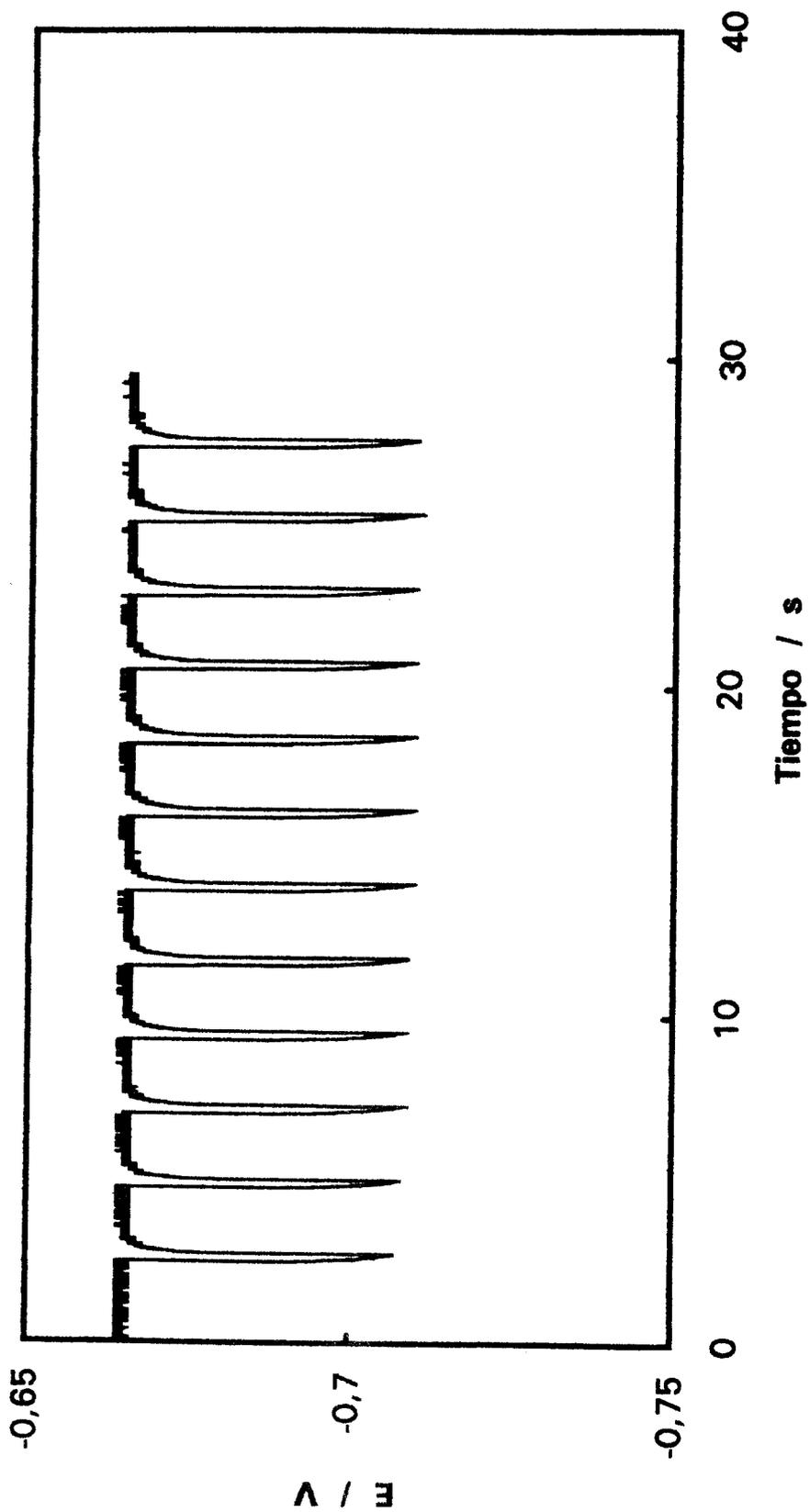


Figura 4.1.5.15. Respuesta E-tiempo de la reducción de plata por electrólisis pulsada para $j_p = 0.1 \text{ Jlim}$, $t_{off} = 2\text{s}$ y $t_{on} = 0.25\text{s}$.

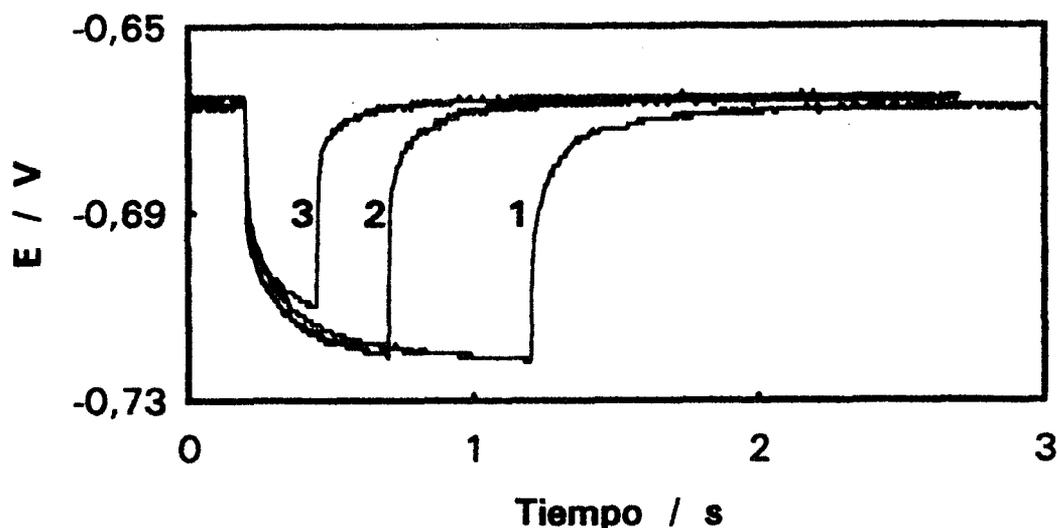


Figura 4.1.5.16. Superposición del pulso número 12, para diferentes tiempos de duración del pulso en el depósito de plata por electrólisis pulsada, 1: $t_{on} = 1$ s, 2: $t_{on} = 0,5$ s y 3: $t_{on} = 0,25$ s. En todos los casos $j_p = 0,1 j_{lim}$.

c) Morfología del depósito.

La modificación del valor de los parámetros característicos de la técnica de electrólisis pulsada conduce generalmente a variaciones en la morfología de los depósitos obtenidos [1]. La obtención de depósitos homogéneos, apariencia cristalina y granos grandes se ve normalmente favorecida al aplicar un régimen pulsado con t_{on} y j_p relativamente bajos, por el contrario, al utilizar j_p grandes se favorece la germinación y se obtienen depósitos de granos más finos. La obtención de granos pequeños en los depósitos es favorecida por un incremento en la agitación impuesta, que implica una disminución en el espesor de la capa de difusión.

En este trabajo se analizó el efecto de la densidad de corriente de pulso aplicada y el régimen hidrodinámico en la morfología del depósito, resultando esto particularmente importante ya que en el depósito de plata en medio cianurado se encuentran involucradas especies adsorbidas. Con el fin de hacer una comparación entre las distintas muestras de depósito preparadas, estas se realizaron manteniendo constante el parámetro γ , el cual representa la fracción de tiempo del ciclo durante el cual se aplica una corriente diferente de cero y definido por $\gamma = t_{on}/(t_{on} + t_{off})$. Se prepararon las muestras utilizando $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 5$ s por lo que $\gamma = 0,167$. Además, para fines de comparación, se prepararon

muestras en régimen galvanostático continuo aplicando la densidad de corriente promedio, que se obtiene multiplicando γ por la densidad de corriente límite correspondiente al régimen hidrodinámico aplicado. Todas las muestras se prepararon sobre una superficie con predeposición de plata cuya preparación ya se describió y el número de pulsos aplicado se ajustó para obtener un espesor extra de 1 μm . Las muestras preparadas corresponden a las condiciones que se dan en la siguiente tabla:

Tabla 4.1.5.1. Condiciones de trabajo para obtener depósitos de plata por electrólisis pulsada en corriente.

Muestra	ω (rpm)	j_p (aplicada)	γ
1	500	$0.5 j_{lim,1}$	0.167
2	500	$1.0 j_{lim,1}$	0.167
3	2000	$0.5 j_{lim,2}$	0.167
4	2000	$1.0 j_{lim,2}$	0.167

En la tabla anterior $j_{lim,1} = 6.88 \text{ mA cm}^{-2}$ para las muestras 1 y 2, mientras que $j_{lim,2} = 13.05 \text{ mA cm}^{-2}$ para las restantes. Tales corrientes límite son las medidas para la condición hidrodinámica anotada.

Las muestras 1, 2 y 3 mostraron a simple vista una apariencia compacta, homogénea y con brillo; por el contrario, la muestra 4 dió una apariencia rugosa. Los depósitos obtenidos se observaron a través de un microscopio electrónico de barrido marca JEOL-6400 obteniéndose las microfografías correspondientes, las cuales se tomaron con el mismo número de aumentos (2500). Para comparar mejor los resultados, las microfografías de las muestras 1 a 4 se han agrupado en la figura 4.1.5.17.

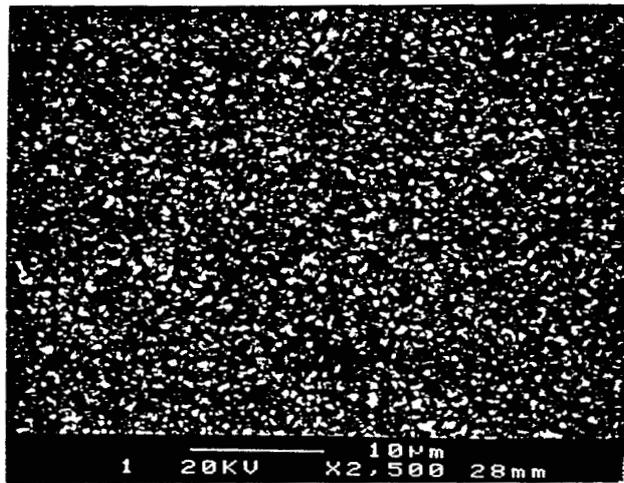
La figura 4.1.5.17 muestra el efecto hidrodinámico y de la densidad de corriente, los cuales al ser incrementados generan un aumento del tamaño de grano (compare la muestra 1 con la 3 y la 2 con la 4); inclusive, para la muestra 4 se observa la formación de agregados y es la muestra preparada a la velocidad de depósito más alta. Por otro lado, la comparación de las muestras 1 con 2 y la 3 con la 4 muestra que el tamaño de grano crece al aumentar la densidad de corriente de pulso aplicada, lo cual es contrario al efecto normal en electrólisis pulsada: un aumento en la densidad de corriente de pulso aplicada favorece la germinación [1]. Esta última observación demuestra que la existencia de

especies adsorbidas sobre el electrodo juega un papel determinante en el fenómeno de germinación y debe tenerse presente al trabajar bajo un régimen de electrólisis pulsada.

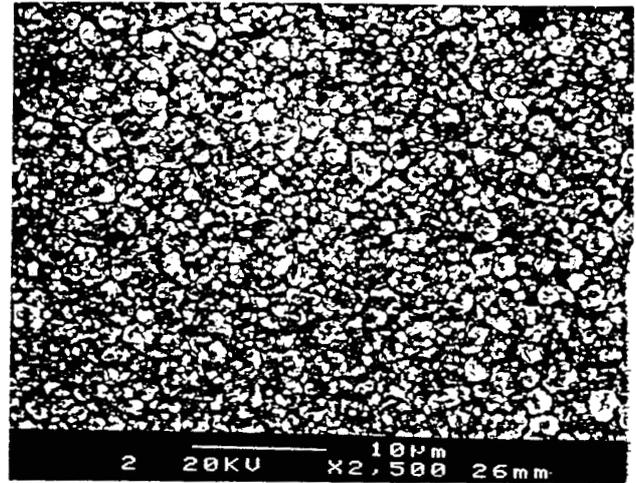
Se ha demostrado antes que sobre los electrodos de plata ocurre adsorción de una cantidad apreciable de especies electroactivas, las cuales se regeneran total o parcialmente durante los tiempos de pausa de la electrólisis pulsada. Así, en cada nuevo pulso la reducción inicia vía especies adsorbidas, sin limitación por difusión, y esto puede facilitar el crecimiento de los núcleos generando granos más grandes cuando j_p se incrementa. Por otro lado, la compactación de la capa de difusión por el aumento en la velocidad de rotación del electrodo parece favorecer aún más la obtención de granos grandes, como lo ilustra la muestra 4 en la figura 4.1.5.17.

Como una referencia, la figura 4.1.5.18 representa dos depósitos obtenidos en régimen continuo a la densidad de corriente media $\gamma \times j_{lim,1}$ (foto 5) y el otro a $\gamma \times j_{lim,2}$ (foto 6); estos depósitos se obtuvieron sin agitación y no mostraron brillo, como los anteriores, lo cual puede deberse a que simultáneamente ocurrió electrólisis del agua. Esto mismo y/o la ausencia de agitación provocó que el espesor no fuese homogéneo a pesar del aspecto micrográfico que es comparable.

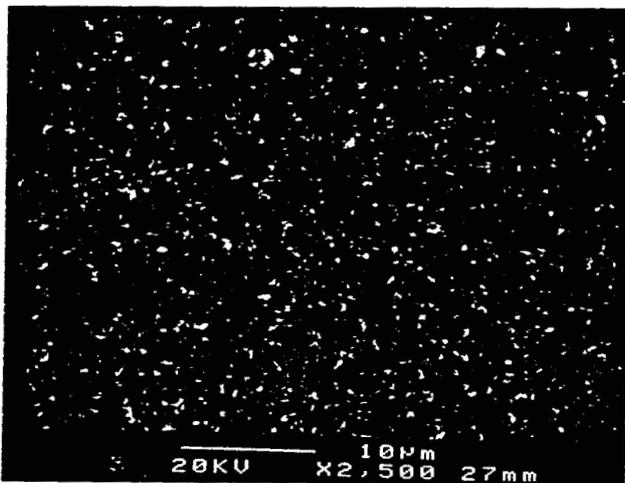
Estos resultados demuestran que la aplicación de un régimen de electrólisis pulsada permite obtener depósitos de plata de morfología definida, la cual es fuertemente influenciada por la adsorción de especies electroactivas y aún por el régimen convectivo impuesto.



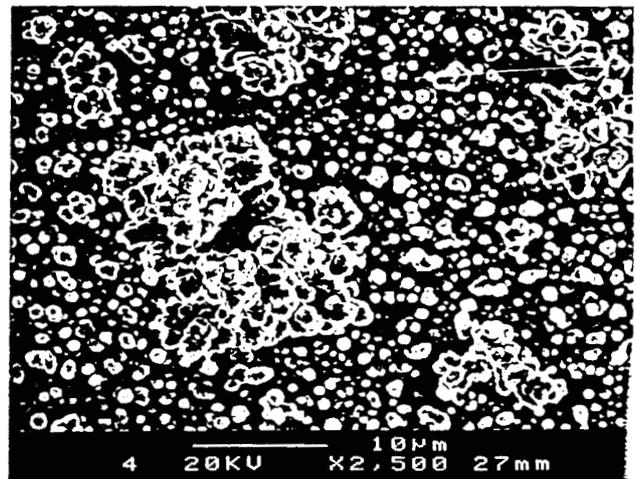
1



2

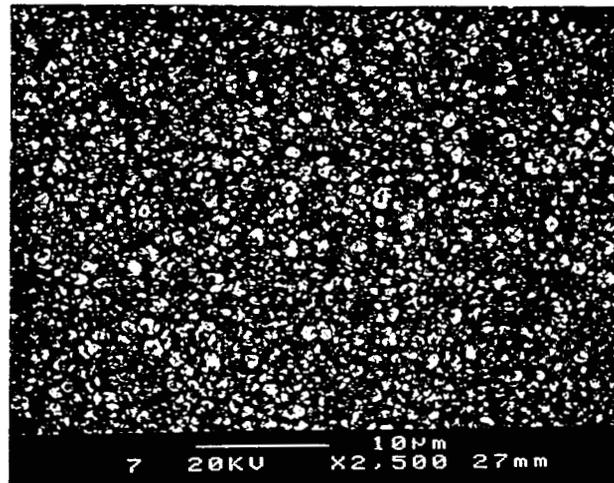


3

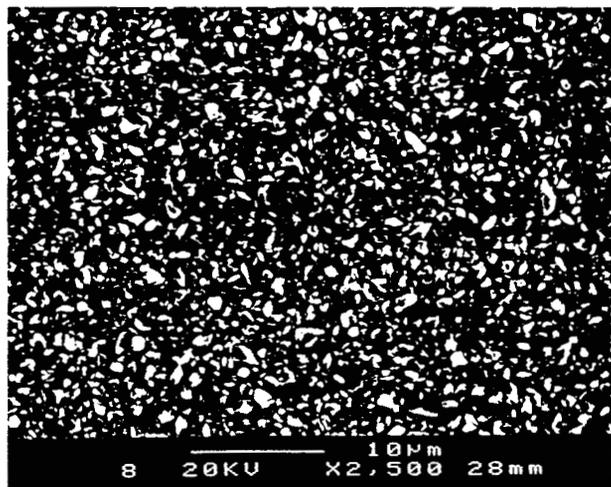


4

Figura 4.1.5.17. Micrografías de los depósitos de plata obtenidos por electrólisis pulsada, de las muestras 1 a 4 según las condiciones de la tabla 4.1.5.1.



5



6

Figura 4.1.5.18. Micrografías de los depósitos de plata obtenidos en régimen galvanostático continuo. Muestra 5 preparada a $j = \gamma \times j_{lim,1}$ y muestra 6 preparada a $j = \gamma \times j_{lim,2}$.

4.2. EL PROCESO DE DEPOSITO ELECTROQUIMICO DE ORO.

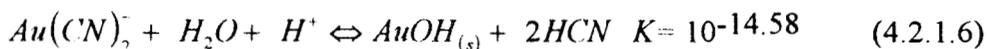
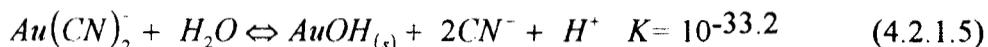
El estudio del proceso de depósito de oro a partir de la solución de baja concentración de cianuro se inició con el análisis termodinámico de dicha solución en equilibrio. Enseguida se procedió a la aplicación de varias técnicas electroquímicas en régimen convectivo y no convectivo con el fin de elucidar el mecanismo de reacción, así como el efecto de la temperatura. Con esta base se interpreta mucho mejor el comportamiento del sistema en el curso del depósito bajo un régimen de electrólisis pulsada en corriente, que se discute al final de esta sección.

4.2.1. ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA SOLUCION EN EQUILIBRIO.

La naturaleza y proporción de las especies químicas de oro presentes en el baño electroquímico de oro pueden ser establecidas realizando un estudio termodinámico como el efectuado en el caso previo de la plata. En este caso en la literatura solo se reporta la existencia de una especie compleja de oro con cianuro de acuerdo al equilibrio:



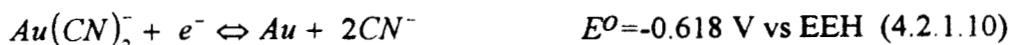
Sin embargo, otros equilibrios son posibles y se han tomado en cuenta:



Se toman en cuenta también los equilibrios:



Y los equilibrios electroquímicos:



Con la información anterior se construyó el diagrama de distribución de las especies solubles de oro Au^+ y $Au(CN)_2^-$ en función de la concentración de cianuro expresada como pCN y para la condición pH= 10.8. La figura 4.2.1.1 muestra la variación de la fracción molar de las especies solubles de oro en función del pCN de la solución; la fracción molar está dada con respecto a la concentración total de oro en la solución (0.0406 M). El baño electrolítico de oro preparado en este trabajo corresponde a un pCN= 0.91, por lo que se puede asegurar que en la solución el oro existe únicamente como la especie $Au(CN)_2^-$; la existencia de la especie Au^+ en la solución solo es posible, de hecho, en ausencia de cianuros.

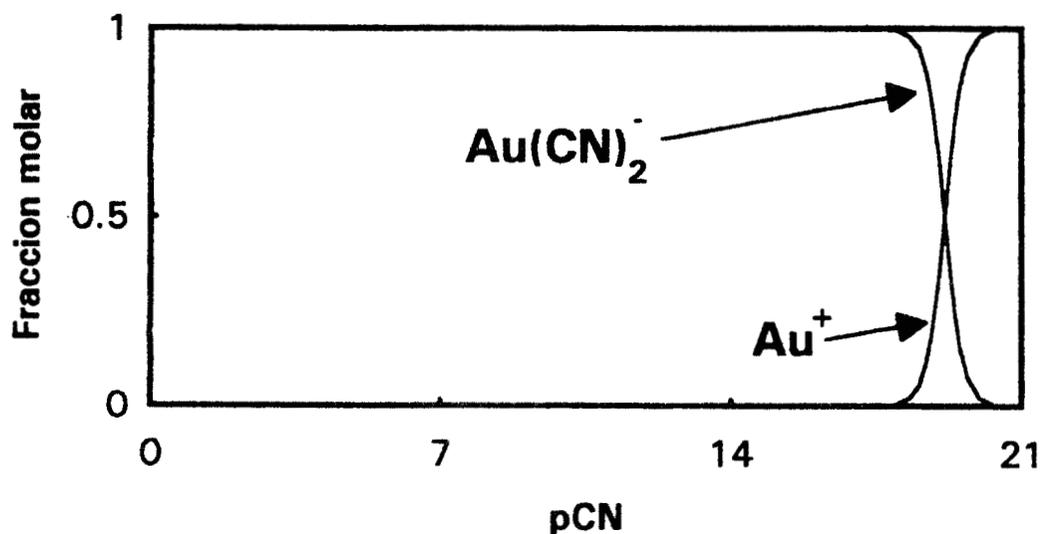


Figura 4.2.1.1. Diagrama de distribución para las especies solubles de oro en medio cianurado a pH= 10.8.

Se construyó además el diagrama tipo Pourbaix para la solución de oro a la condición pH= 10.8, el cual se muestra en la figura 4.2.1.2. En el diagrama se reporta la variación del potencial condicional de equilibrio en función de la concentración de cianuro

expresada como pCN. Se observa en el diagrama que la especie $Au(CN)_2^-$ es la especie predominante en un amplio intervalo de concentración de cianuro, por lo que el potencial del electrodo en la solución electrolítica usada en este trabajo estará determinado por el equilibrio 4.2.1.10.

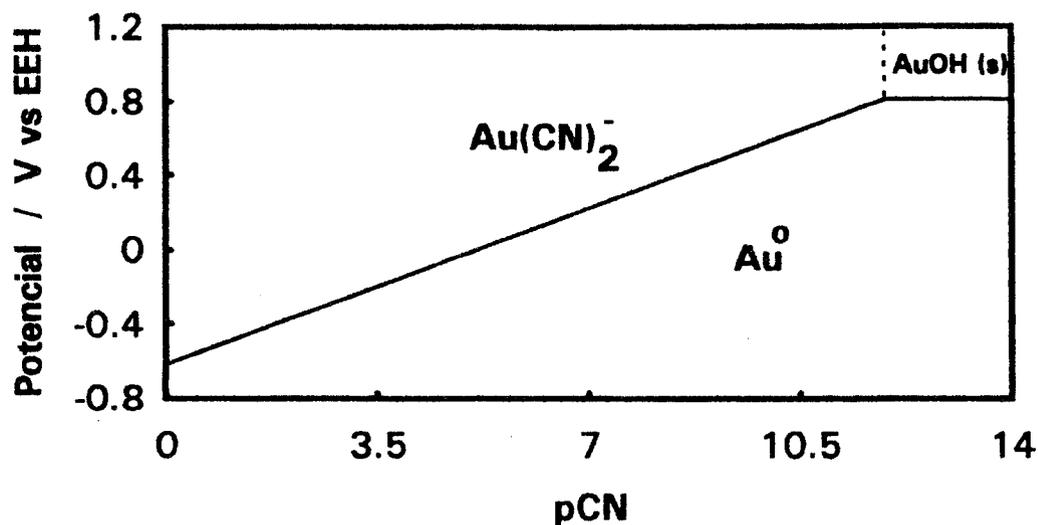


Figura 4.2.1.2. Diagrama tipo Pourbaix para la solución electrolítica de concentración total de oro de 0.0406 M y pH= 10.8.

4.2.2. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE ORO EN REGIMEN DE CONVECCION FORZADA.

a) Efecto de la velocidad de rotación del electrodo.

El proceso de depósito de oro en medio cianurado se estudió en régimen de convección forzada por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio (edr). Las curvas potenciodinámicas obtenidas aplicando una baja velocidad de barrido de potencial ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$) y para diferentes velocidades de rotación del electrodo (ω) se muestran en la figura 4.2.2.1. Cada curva $j-E$ se obtuvo con un electrodo preparado *in situ* tal como se describió en la parte experimental.

La figura 4.2.2.1 muestra que el depósito de oro es casi imperceptible a sobrepotenciales bajos (el potencial de equilibrio es -810 mV) y se requiere de la aplicación de sobrepotenciales relativamente altos para ser significativo a $20 \text{ }^\circ\text{C}$; esto conduce a pensar que el proceso de depósito es lento (irreversible), como se demuestra mas adelante a través del cálculo de los parámetros cinéticos. La misma figura muestra que las corrientes límite del depósito de oro (j_{lim}) dependen de ω a sobrepotenciales altos. Al obtenerse una variación lineal en el trazo de j_{lim} en función de $\omega^{1/2}$, como se muestra en la figura 4.2.2.2, esto indica que a tales sobrepotenciales el depósito de oro está limitado por el transporte de masa. Además, utilizando la relación de Levich (ec. 4.1.2.1) se calculó el coeficiente de difusión de las especies electroactivas $Au(CN)_2^-$ obteniéndose $D = 8.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ (a $20 \text{ }^\circ\text{C}$). En la literatura [46] se reporta el valor $D = 1.63 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ para un medio a base de fosfato a $\text{pH} = 7.5$ y a $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Así, el valor mas bajo obtenido para el coeficiente de difusión del $Au(CN)_2^-$ puede ser a causa de la temperatura menor y/o debido a la presencia de pirofosfato en la solución.

Las curvas potenciodinámicas obtenidas en régimen de difusión estacionario para el depósito de oro permiten evaluar los parámetros cinéticos del proceso. Para esto, fue necesario calcular las corrientes libres de efectos difusionales (j_k) y se procedió de manera similar a lo expuesto antes para el caso de la reducción de plata, es decir, se trazó j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ y como lo predice la ecuación 4.1.2.2, la extrapolación a $\omega^{-1/2} \rightarrow 0$ (o bien $\omega \rightarrow \infty$) permite obtener los valores de j_k para cada sobrepotencial. La figura 4.2.2.3 muestra algunas curvas típicas correspondientes a varios sobrepotenciales; en todos los casos se obtuvieron comportamientos lineales con buen coeficiente de correlación.

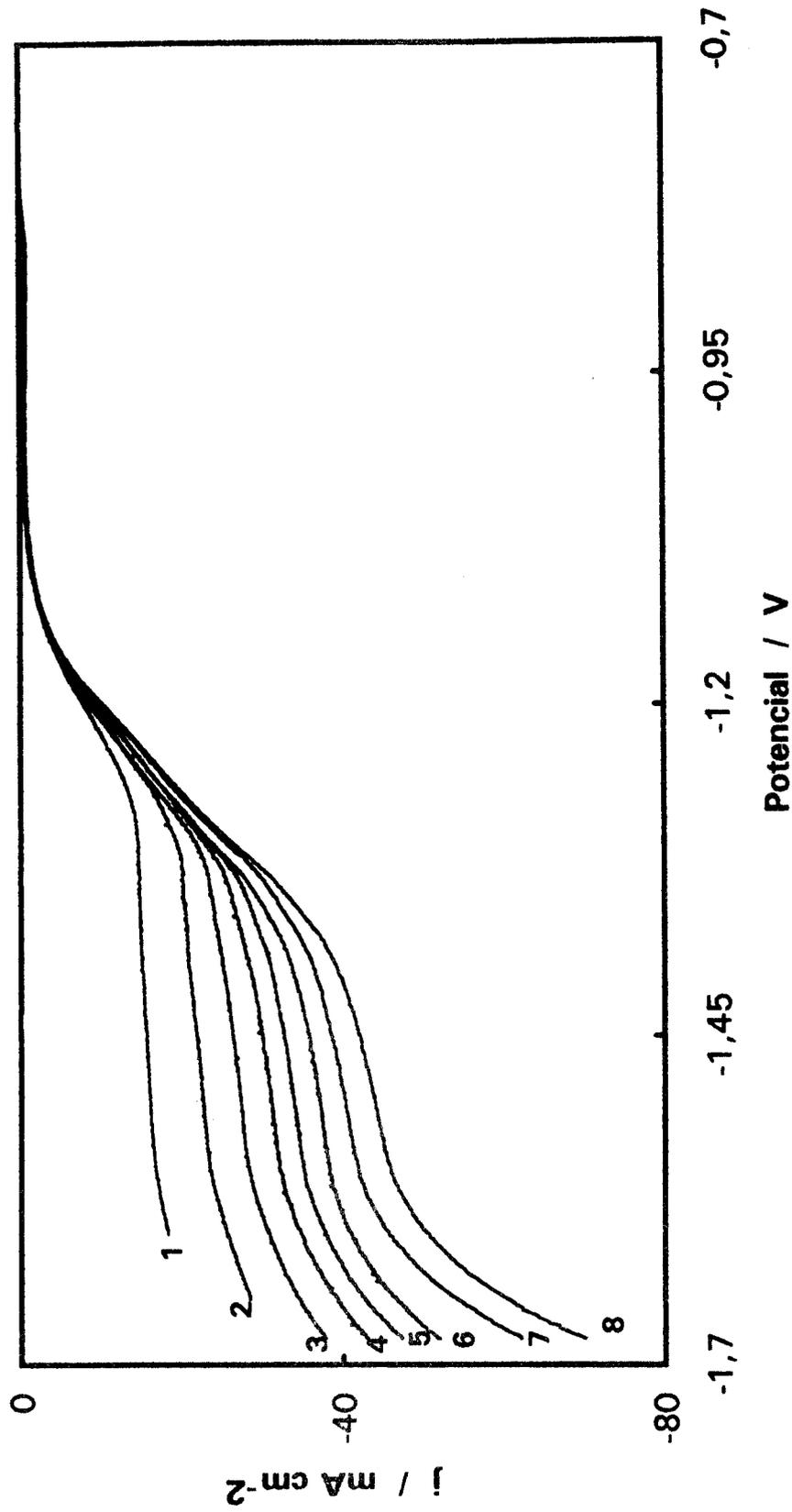


Figura 4.2.2.1. Curvas potenciodinámicas a 2 mV s^{-1} para el depósito de oro en medio cianurado a $20 \text{ }^\circ\text{C}$; 1: 500 rpm, 2: 1000 rpm, 3: 1500 rpm, 4: 2000 rpm, 5: 2500 rpm, 6: 3000 rpm, 7: 3500 rpm y 8: 4000 rpm.

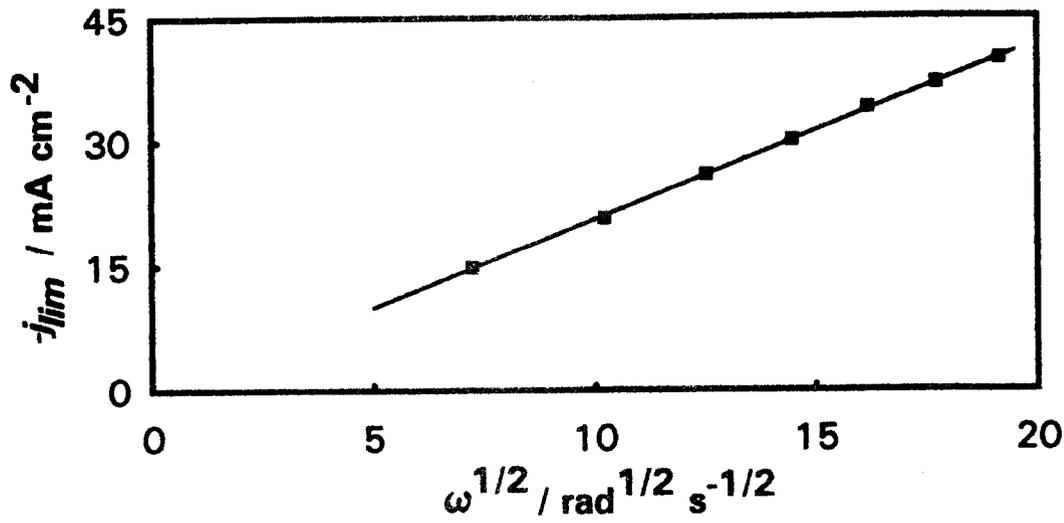


Figura 4.2.2.2. Trazo de la densidad de corriente límite catódica (j_{lim}) en función de $\omega^{1/2}$ para el depósito de oro en régimen de convección forzada.

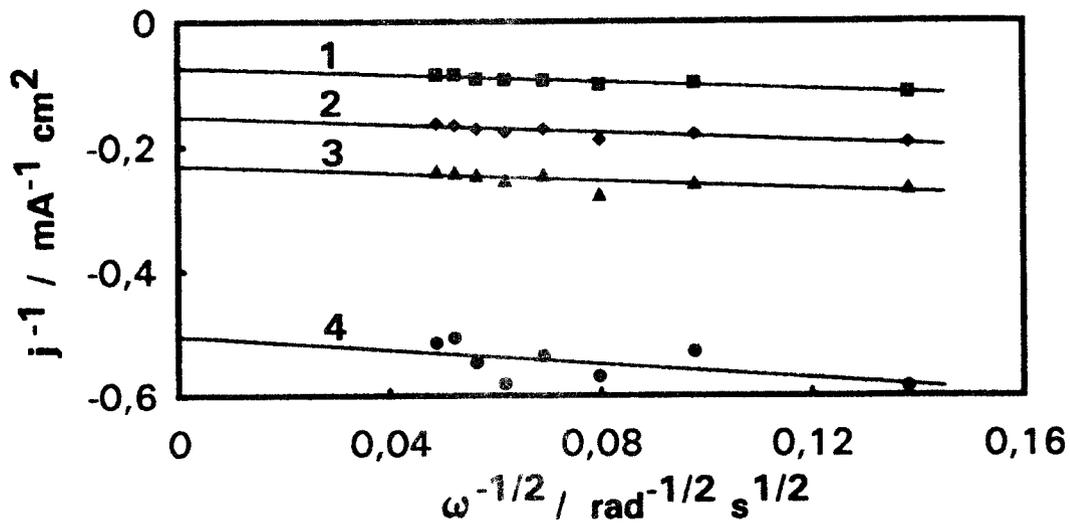


Figura 4.2.2.3. Trazo de j^{-1} vs. $\omega^{-1/2}$ para la reducción de oro en medio cianurado para varios sobrepotenciales, 1: -400 mV, 2: -360 mV, 3: -340 mV y 4: -300 mV.

Las corrientes libres de efectos difusionales se relacionan con el sobrepotencial (η) por medio de la ecuación 4.1.2.3. La representación tipo Tafel de estos resultados se muestra en la figura 4.2.2.4 y, con las mismas reservas que para el caso de la plata, de la pendiente de la recta de ajuste se deduce el coeficiente de transferencia de carga $\alpha = 0.50$,

de la ordenada se calcula la densidad de corriente de intercambio $j_0 = 4.84 \times 10^{-3} \text{ mA cm}^{-2}$ (o $4.84 \text{ } \mu\text{A cm}^{-2}$) y en consecuencia, utilizando la ecuación 4.1.2.4, se obtiene la constante de velocidad estándar aparente $k^0 = 7.50 \times 10^{-9} \text{ cm s}^{-1}$. Este resultado indica que el proceso de depósito de oro en medio cianurado a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ es irreversible, al menos, desde el punto de vista de la técnica de edr y después de haber hecho la corrección por difusión.

En la literatura [46] se reporta $\alpha = 0.35$ y $k^0 = 6 \times 10^{-11} \text{ cm s}^{-1}$ para un medio a base de fosfato y $\text{pH} = 7.5$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ por lo que el valor obtenido de k^0 no debe parecer extraño en un medio de pirofosfato a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. Por otra parte, para el baño típico de cianuro y medio alcalino ($\text{pH} = 10.8$) se reporta [46] que $k^0 = 3.9 \times 10^{-3} \text{ cm s}^{-1}$ a $60 \text{ }^\circ\text{C}$, mientras que para una solución a base de cianuro y sulfato de potasio se reporta [54] $k^0 = 10^{-4} \text{ cm s}^{-1}$ a $20 \text{ }^\circ\text{C}$. De estos resultados se deduce que la presencia de fosfato o pirofosfato en la solución electrolítica afecta apreciablemente el comportamiento cinético de las especies $\text{Au}(\text{CN})_2^-$. Se ha comprobado [48, 55-57] que los iones CN^- , OH^- y HPO_4^- se adsorben fuertemente sobre electrodos de oro; sin embargo, el HPO_4^- (y el pirofosfato) parecen ser las especies que más influencia ejercen en la cinética de reducción del $\text{Au}(\text{CN})_2^-$, por lo que sería interesante realizar experimentos a varias concentraciones de pirofosfato y además demostrar su posible presencia como especies adsorbidas sobre electrodos de oro.

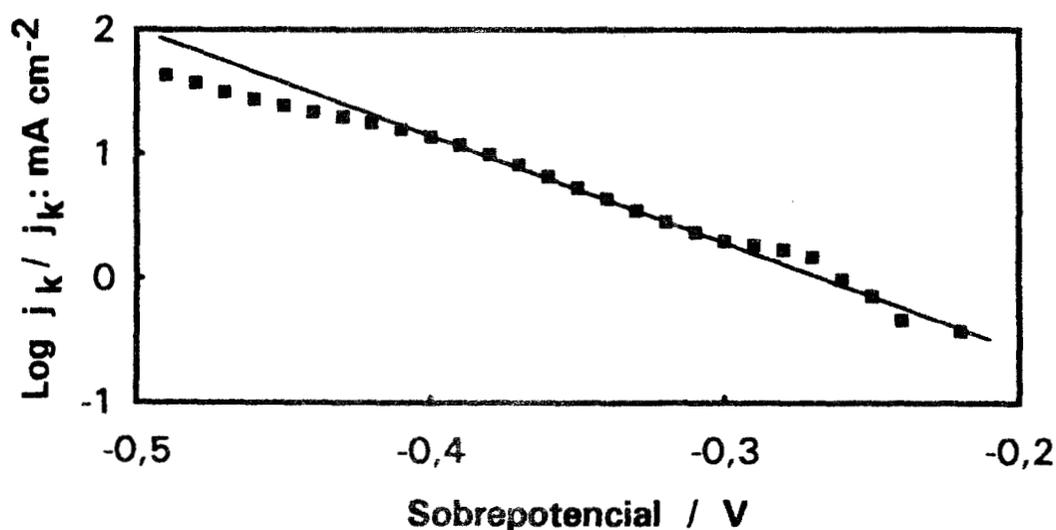
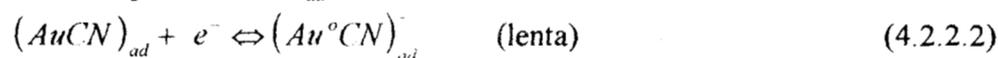


Figura 4.2.2.4. Trazo de $\log j_k$ vs. η para la reducción electroquímica de oro a partir de un baño cianurado a $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

b) Efecto de la temperatura.

El efecto de la temperatura en el proceso de depósito de oro se investigó por medio de la misma técnica de edr trazando las curvas $j-E$ a 2 mV s^{-1} y para una condición hidrodinámica fija de $\omega = 500 \text{ rpm}$. Estas curvas fueron obtenidas usando un electrodo con predepósito de oro preparado a $20 \text{ }^\circ\text{C}$ según se describió en la parte experimental e inmediatamente después el electrodo se introdujo en otra celda mantenida a la temperatura de interés. Las curvas $j-E$ obtenidas a diferentes temperaturas entre 10 y $60 \text{ }^\circ\text{C}$ se muestran en la figura 4.2.2.5.

La figura 4.2.2.5. muestra que el depósito de oro puede llevarse a cabo a sobrepotenciales bajos siempre y cuando la temperatura sea suficientemente elevada. El efecto de la temperatura es especialmente importante a sobrepotenciales bajos, obsérvese por ejemplo la curva a $60 \text{ }^\circ\text{C}$ en la cual la densidad de corriente a $E \cong -1.1 \text{ V}$ representa más del 50 % de la densidad de corriente límite observada a $E \cong -1.2 \text{ V}$. Por el contrario, a 10 o $20 \text{ }^\circ\text{C}$ y a sobrepotencial bajo la densidad de corriente representa menos del 10% de la densidad de corriente para esa condición de temperatura. Este comportamiento demuestra que en la figura 4.2.2.1 ($20 \text{ }^\circ\text{C}$) se está llevando a cabo una reducción muy lenta de oro a sobrepotenciales bajos y poco afectada por la velocidad de rotación del electrodo, lo cual condujo a obtener un valor de k^0 muy pequeño y típico de un proceso irreversible. Estas observaciones indican que el proceso de depósito de oro puede estarse efectuando de dos maneras según sea el sobrepotencial aplicado, como se ha discutido en la literatura [45, 49, 50]; a sobrepotenciales bajos el proceso implica una etapa en la cual se forma una especie adsorbida que posteriormente se reduce:



a sobrepotenciales altos se considera que la reducción de oro es directa y solo está limitada por el transporte de masa, es decir:



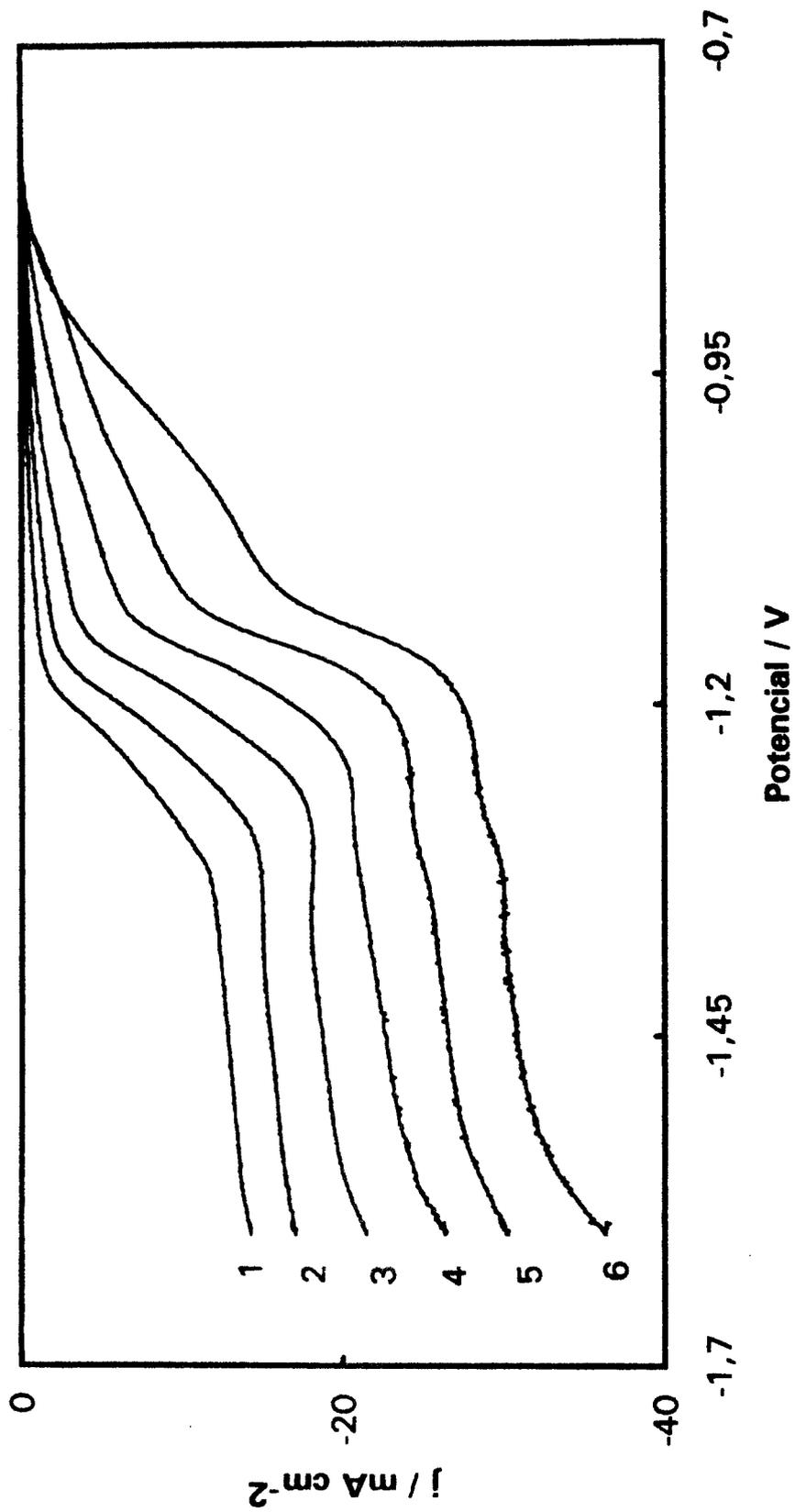


Figura 4.2.2.5. Efecto de la temperatura en el proceso de depósito de oro a 2 mV s^{-1} , $\omega = 500 \text{ rpm}$, 1: 10 °C, 2: 20 °C, 3: 30 °C, 4: 40 °C, 5: 50 °C y 6: 60 °C.

Las curvas $j-E$ obtenidas a diferentes temperaturas demuestran entonces que el proceso de depósito de oro en medio cianurado involucra más de una etapa y enfrenta una gran limitación cinética a temperaturas bajas, que gradualmente disminuye cuando la temperatura aumenta pero que no desaparece aún cuando la temperatura sea aumentada hasta 60 °C. La figura 4.2.2.5 muestra que a temperaturas altas las curvas $j-E$ están formadas por hasta tres regiones, cuyo origen es difícil de explicar, y lo cual es una seria limitación para el cálculo de la energía de activación. Trabajo adicional se requiere para elucidar el comportamiento del sistema a tales temperaturas, lo cual no fue el objeto de este trabajo.

4.2.3. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE ORO EN REGIMEN NO ESTACIONARIO.

El estudio del proceso de depósito de oro bajo un régimen de convección natural se realizó utilizando como superficie de base un predeposición de oro formado *in situ* tal como se describió en la parte experimental de este trabajo. El estudio se realizó por medio de las técnicas electroquímicas de voltamperometría y cronopotenciometría.

a) Voltamperometría.

Se procedió primeramente a obtener los voltamperogramas de la reducción de oro a diferentes velocidades de barrido de potencial (v) desde 10 y hasta 1000 mV s^{-1} . La figura 4.2.3.1 muestra algunos de los voltamperogramas obtenidos.

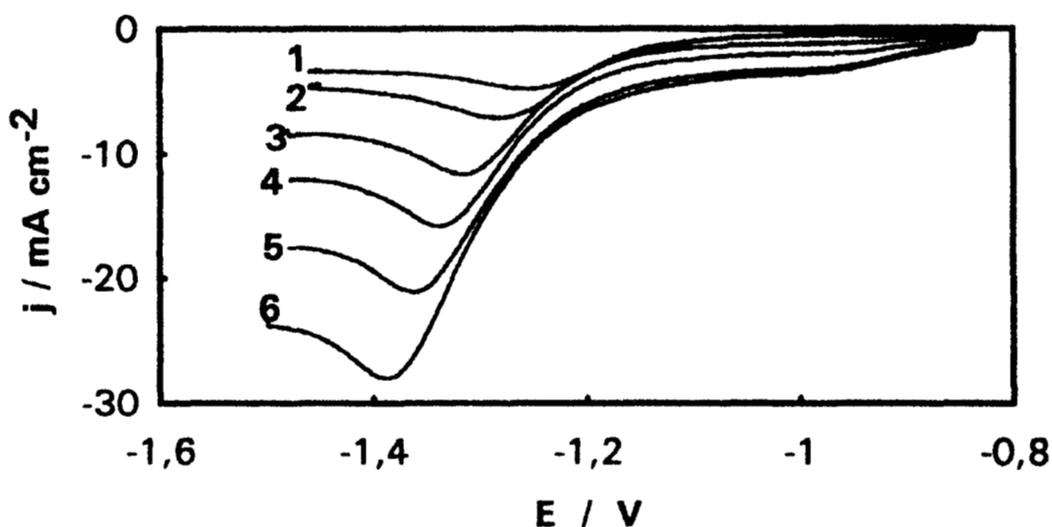


Figura 4.2.3.1. Voltamperogramas de la reducción de oro en solución cianurada sin agitación, 1: 20 mV s^{-1} , 2: 50 mV s^{-1} , 3: 125 mV s^{-1} , 4: 250 mV s^{-1} , 5: 500 mV s^{-1} y 6: 1000 mV s^{-1} .

La figura 4.2.3.1 muestra la formación de una meseta a potenciales entre -0.9 V y -1.1 V, la cual además no es totalmente independiente de la velocidad de barrido de potencial. En esta región el depósito de oro puede estarse efectuando a través de la formación de especies adsorbidas como ya se mencionó en la sección anterior. Sin embargo, esta región fue poco visible cuando el electrodo se encontraba rotando (edr,

figura 4.2.2.1), lo cual conduce a pensar en que posiblemente la especie electroactiva se encuentra solo débilmente adsorbida en el electrodo; esto se corrobora además por el hecho de que a ninguna velocidad de barrido de potencial se obtuvo un prepico respecto al pico difusional en el voltamperograma, como en el caso del depósito de plata.

Además de lo anterior, la figura 4.2.3.1 muestra la formación de un pico a potenciales inferiores a -1.2 V y que se desplaza catódicamente a medida que la velocidad de barrido de potencial impuesta se incrementa; la posición de este pico respecto al potencial de corriente nula indica la irreversibilidad del proceso, lo cual ya fue comprobado en la sección anterior. Con el fin de saber si el pico obtenido es de naturaleza difusional, se procedió a trazar la densidad de corriente de pico catódica (j_{pc}) en función de $v^{1/2}$ de acuerdo a la ecuación [12]:

$$j_{pc} = 3.01 \times 10^5 n(\alpha n_a)^{1/2} D^{1/2} C_{ox} v^{1/2} \quad (4.2.3.1)$$

La figura 4.2.3.2 muestra que j_{pc} varía linealmente con respecto a $v^{1/2}$ por lo que se puede aseverar que a potenciales inferiores a -1.2 V el depósito de oro está limitado por difusión y efectivamente el pico obtenido es de naturaleza difusional. De la pendiente obtenida por análisis de regresión lineal y utilizando la ecuación 4.2.3.1 se deduce el coeficiente de difusión de la especie $Au(CN)_2^-$ en el medio utilizado: $D = (6.6 \pm 1.3) \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$.

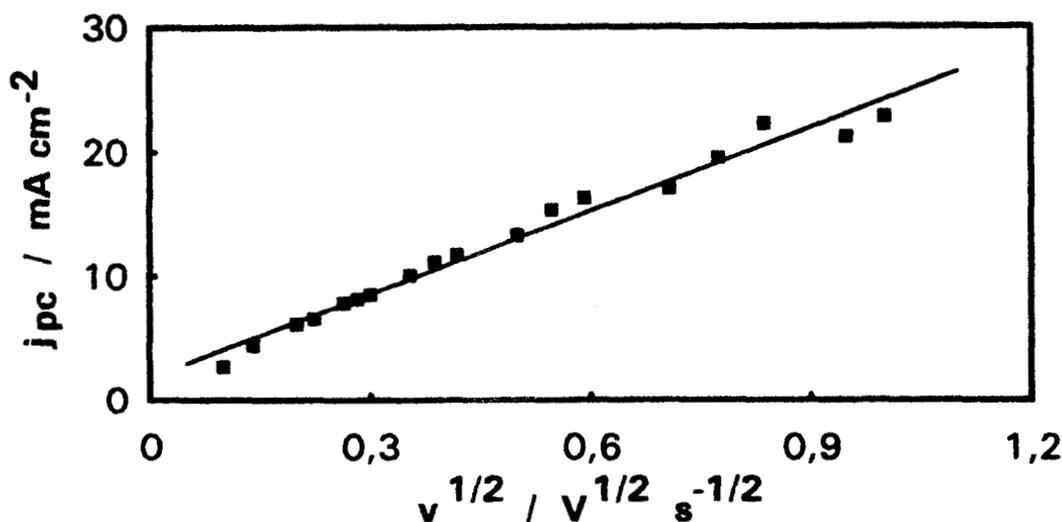


Figura 4.2.3.2. Trazo de j_{pc} en función de $v^{1/2}$ para el depósito de oro.

El valor obtenido del coeficiente de difusión por medio de la voltamperometría resulta ser solo un poco menor al obtenido por medio de la técnica de edr (sección 4.2.2) lo cual puede ser debido a alguna complicación difusional producto de la desorción de iones específicamente adsorbidos sobre el electrodo de oro y que ya se mencionó en la sección anterior. La figura 4.2.3.2 muestra también que la extrapolación a $v^{1/2}=0$ da una ordenada al origen diferente de cero, lo cual indica la presencia de especie electroactiva adsorbida y que por la técnica de edr no fue posible observar.

La figura 4.2.3.3 muestra la variación de la función voltamperométrica $j_{pc}v^{-1/2}$ con respecto de $\log v$; se observa que dicha función tiende a disminuir conforme la velocidad de barrido de potencial se incrementa y esto indica la presencia de un fenómeno precedente a la transferencia de carga que puede ser la adsorción de la especie electroactiva.

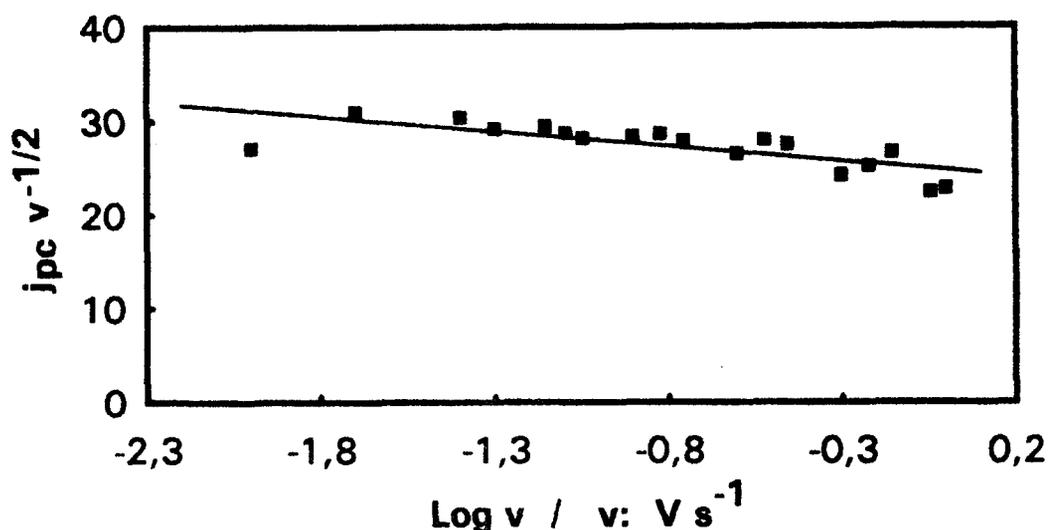


Figura 4.2.3.3. Trazo de la función voltamperométrica $j_{pc}v^{-1/2}$ ($\text{mA cm}^{-2} \text{V}^{-1/2} \text{s}^{1/2}$) en función de $\log v$.

Por otra parte, la figura 4.2.3.4 muestra la variación del potencial de pico catódico en función de la velocidad de barrido de potencial expresada como $\log v$. Se observa que el potencial de pico se desplaza hacia valores más negativos en una forma prácticamente lineal respecto a $\log v$, siendo este desplazamiento de -87.0 mV por cada unidad de cambio en $\log v$. Para un sistema lento se espera que E_{pc} se desplace por cada 10 veces de cambio en v (o una unidad en $\log v$) en una cantidad $-1.15RT/\alpha n_d F$ equivalente a -58.1

mV considerando $T= 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ y $\alpha= 0.5$ según se obtuvo por la técnica de edr. Así, el valor obtenido experimentalmente para este desplazamiento resulta ser mayor al esperado, lo que puede ser causado por fenómenos resistivos no compensados y debidos a las especies no electroactivas presentes (adsorbidas) en la superficie del electrodo al inicio del barrido de potencial, las que posteriormente se desorben y causan además las perturbaciones difusionales antes mencionadas.

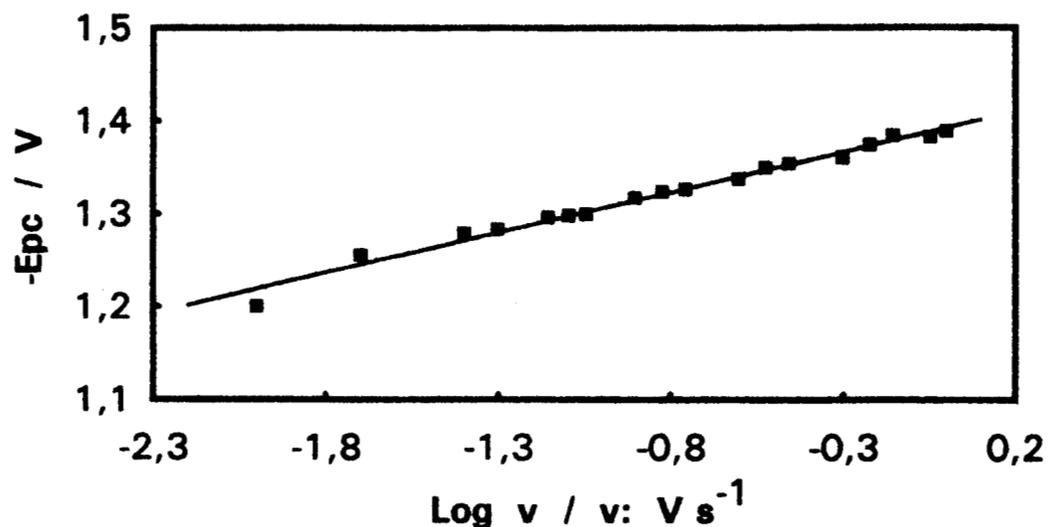


Figura 4.2.3.4. Variación del potencial de pico catódico de la reducción de oro en función de $\log v$.

Finalmente, de los voltamperogramas obtenidos se evaluó la diferencia entre el potencial de pico catódico y el potencial de medio pico catódico, esto es, $E_{pc} - E_{pc/2}$. Los resultados obtenidos se representan como una función de $\log v$ en la figura 4.2.3.5 y se observa que dicha diferencia cambia muy poco al incrementarse v ; por esto, calculando el promedio de las diferencias medidas es posible evaluar el parámetro α a partir de la relación válida para un sistema lento a $20\text{ }^{\circ}\text{C}$: $|E_{pc} - E_{pc/2}| = 46.9/\alpha n_a$. El promedio de las diferencias resultó ser de 75.8 mV , lo que conduce a $\alpha = 0.62$. Este valor debe tomarse con reserva (como un valor aparente) ya que como se discutió antes, la voltamperometría en régimen de convección natural en el medio electrolítico utilizado involucra una gran perturbación de tipo difusional por las especies que se desorben de la superficie del electrodo a potenciales relativamente altos.

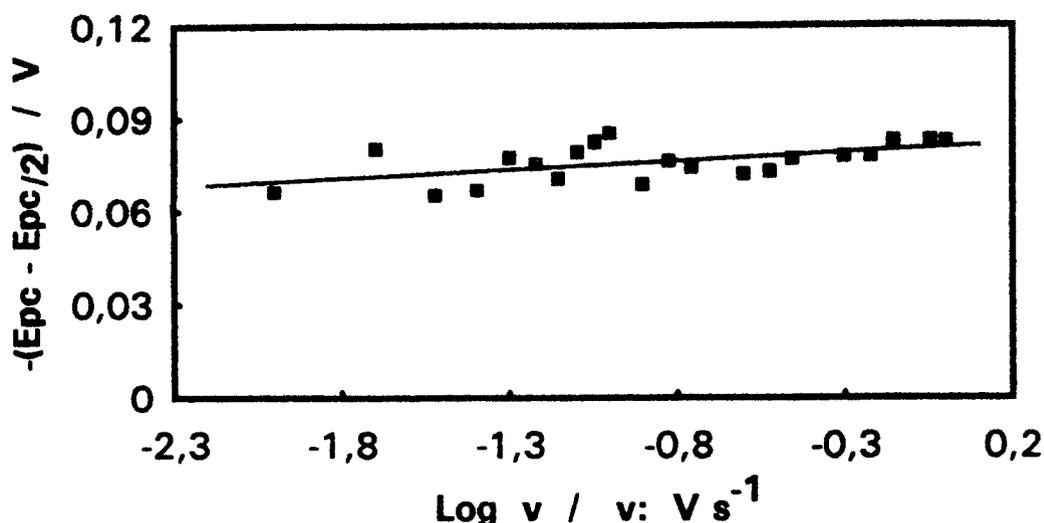


Figura 4.2.3.5. Variación de la diferencia $E_{pc} - E_{pc/2}$ en función de $\log v$ para el depósito de oro en medio cianurado.

b) Cronopotenciometría.

El estudio del proceso de depósito de oro en régimen no estacionario se realizó por medio de la técnica de cronopotenciometría; para esto, se utilizaron electrodos con predepósito de oro y la solución sólo se agitó entre un experimento y otro permitiendo que la solución estuviese en reposo total antes de aplicar los pulsos de corriente que permiten obtener las respuestas potencial-tiempo.

La figura 4.2.3.6 muestra algunos de los cronopotenciogramas obtenidos para diferentes densidades de corriente de pulso impuestas. En estas curvas se observa una pequeña inflexión justo después de haber aplicado el pulso de corriente y antes de que el potencial del electrodo se estabilice en el tiempo de transición. Dicha inflexión es mucho más clara y se ha marcado con la letra A en los cronopotenciogramas mostrados en la figura 4.2.3.7 los cuales se obtuvieron a densidades de corriente de pulso muy bajas; esto corresponde a la reducción de especie electroactiva de oro previamente adsorbida y que ya se había observado por medio de la técnica de voltamperometría. La densidad de corriente de pulso aplicada al electrodo y la duración en tiempo medida en el cronopotenciograma permitieron evaluar la carga eléctrica asociada a la reducción de especies adsorbidas: 1.26 mC cm^{-2} ; esta cantidad de carga equivale a la reducción de 6.7 capas de átomos de oro.

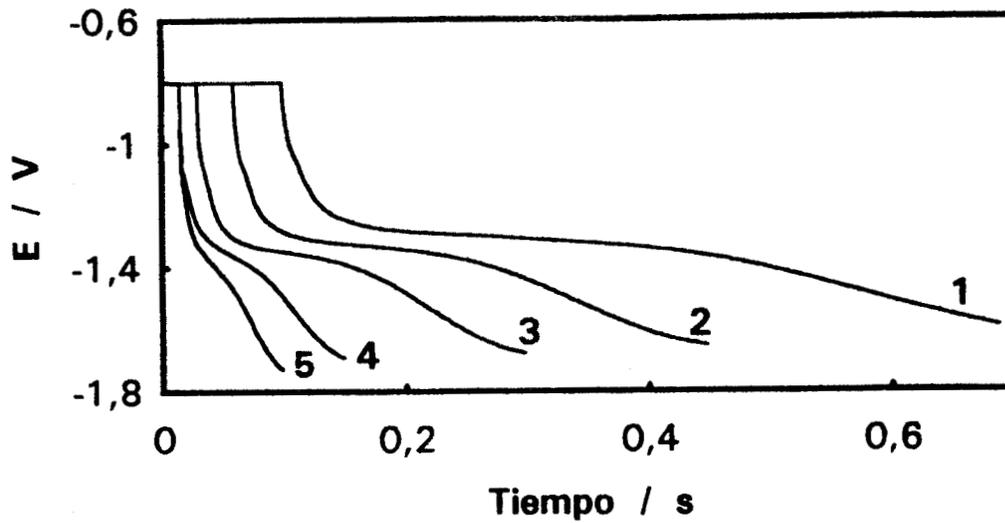


Figura 4.2.3.6. Cronopotenciogramas de la reducción de oro en medio cianurado, para las densidades de corriente impuestas de 1: $-19.10 \text{ mA cm}^{-2}$, 2: $-25.46 \text{ mA cm}^{-2}$, 3: $-31.83 \text{ mA cm}^{-2}$, 4: $-47.75 \text{ mA cm}^{-2}$ y 5: $-63.66 \text{ mA cm}^{-2}$.

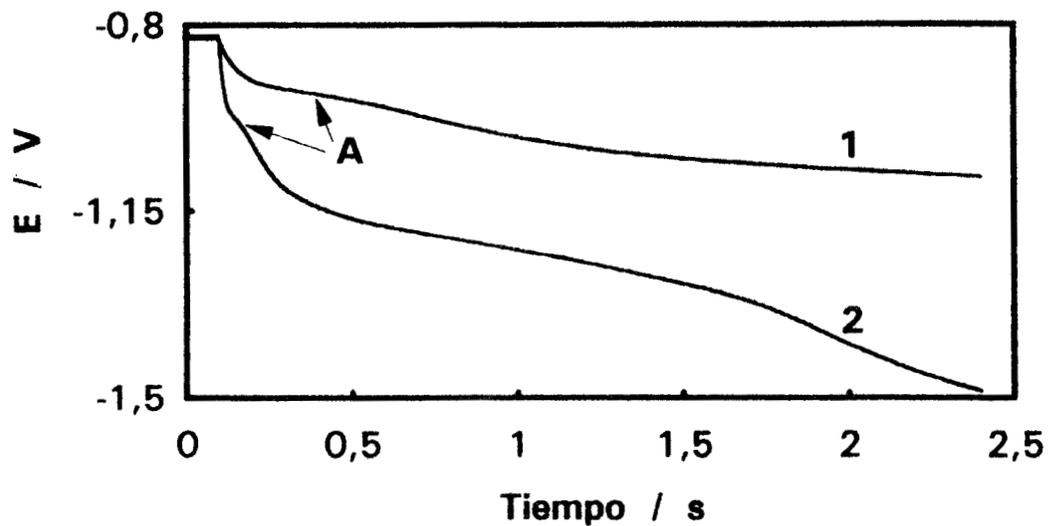


Figura 4.2.3.7. Cronopotenciogramas de la reducción de oro en medio cianurado para bajas densidades de corriente de pulso impuestas, 1: -3.18 mA cm^{-2} y 2: -9.55 mA cm^{-2} .

La medición del tiempo de transición (τ) obtenido en los cronopotenciogramas permitió trazar j vs. $\tau^{-1/2}$ de acuerdo a la relación de Sand (ecuación 4.1.3.5), lo cual se

muestra en la figura 4.2.3.8. Se obtuvo una buena relación lineal para una densidad de corriente aplicada de hasta -45 mA cm^{-2} , lo cual permitió evaluar el coeficiente de difusión de la especie $Au(CN)_2^-$ como $D = 1.30 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y que es mayor al obtenido previamente por medio de la técnica de edr. La acumulación de especies electroactivas adsorbidas en el electrodo puede generar la obtención de valores de τ sistemáticamente mayores lo cual explica la alta pendiente obtenida en el gráfico j vs. $\tau^{-1/2}$ y en consecuencia el valor alto del coeficiente de difusión, por lo que este último debe tomarse como un valor aparente. Por otro lado, la aplicación de corrientes de pulso muy altas facilita la desorción de especies no electroactivas del electrodo y puede ser la razón por la cual el gráfico j - $\tau^{-1/2}$ muestra un cambio de pendiente para valores de j mayores a -45 mA cm^{-2} . Lo antes dicho puede explicar el hecho de que la función cronopotenciométrica $j\tau^{1/2}$ muestre un incremento relativamente importante sobre todo para valores de j altos, como lo muestra la figura 4.2.3.9.

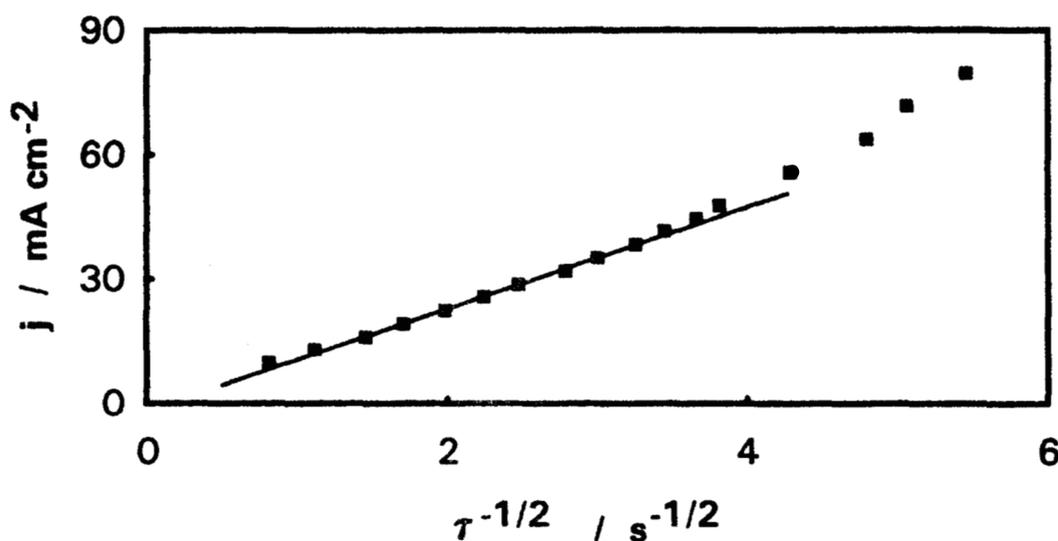


Figura 4.2.3.8. Trazo de la densidad de corriente catódica impuesta al electrodo y el tiempo de transición expresado como $\tau^{-1/2}$.

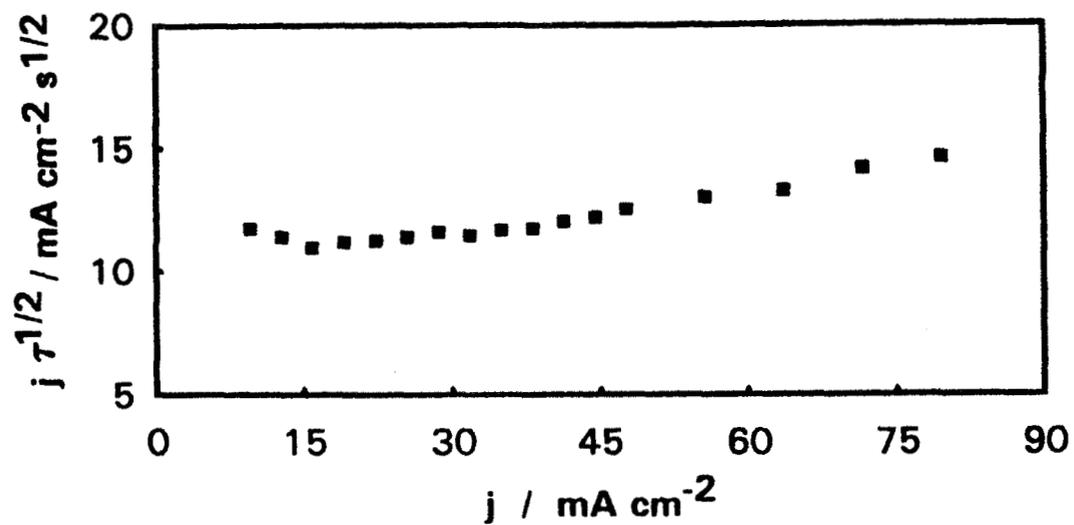


Figura 4.2.3.9. Trazo del producto $j\tau^{1/2}$ en función de la densidad de corriente catódica impuesta al electrodo, para el depósito de oro.

4.2.4. ESTUDIO DEL PROCESO DE DEPOSITO DE ORO POR ELECTROLISIS PULSADA.

Una vez estudiado el proceso de depósito de oro por medio de las técnicas electroquímicas en régimen estacionario y no estacionario, se procedió al estudio de dicho proceso por medio de la técnica de electrólisis pulsada en régimen galvanostático y convección forzada controlada. Se trabajó con electrodos de disco rotatorio provistos de un predepósito de oro preparado *in situ* justo antes de cada experimento, tal como se describió en la parte experimental.

Primeramente se aplicaron condiciones de trabajo de electrólisis pulsada tales que la respuesta potencial-tiempo mostrase un tiempo de transición y poder comparar con lo esperado teóricamente. Debido a la complejidad del proceso de depósito de oro fue necesario incrementar sustancialmente el tiempo de pausa con el fin de poder tener una recuperación completa del potencial del electrodo antes de aplicar una nueva impulsión. Aquí se describen los resultados para dos conjuntos de condiciones de trabajo y se comparan los tiempos de transición con el calculado por medio de la ecuación 4.1.5.2.

La figura 4.2.4.1 muestra la respuesta *E*-tiempo del depósito de oro en régimen galvanostático según las condiciones: $j_p = 19.10 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_{on} = 2 \text{ s}$, $t_{off} = 5 \text{ s}$ con corriente impuesta de cero y $\omega = 500 \text{ rpm}$. El valor de j_p impuesto es 1.3 veces el valor de la densidad de corriente límite medida para la misma condición de ω . La figura muestra que desde la primera impulsión se tiene un estado permanente de electrólisis tanto en lo que se refiere al potencial al final de cada impulsión como en el potencial del electrodo justo antes de iniciar una nueva impulsión. Sin embargo, debe notarse que el potencial no se recupera totalmente respecto al potencial inicial antes de aplicar la serie de impulsiones, lo cual indica que el potencial del electrodo depende de la presencia de alguna especie en su vecindad (o su superficie) y que requiere de un tiempo de pausa mayor para recuperar su valor inicial, esto, a pesar del régimen convectivo impuesto. Los resultados que se mostrarán más adelante demuestran que la recuperación del potencial es un proceso bastante complejo y que se ha asociado a la regeneración de las especies adsorbidas sobre el electrodo [49]. En la figura 4.2.4.2 se han superpuesto las respuestas ampliadas *E*-tiempo de las impulsiones 1, 7, 11 y 12 mostradas en la figura 4.2.4.1. Se observa en la figura 4.2.4.2 la existencia de tiempos de transición y el de la primera impulsión (curva a) es el mayor con un valor de 399 ms, para la impulsión 7 (curva b) se obtuvo $\tau = 334 \text{ ms}$, para la impulsión 11 (curva c) $\tau = 354 \text{ ms}$ y para la impulsión 12 (curva d) el tiempo de transición fue de 366 ms.

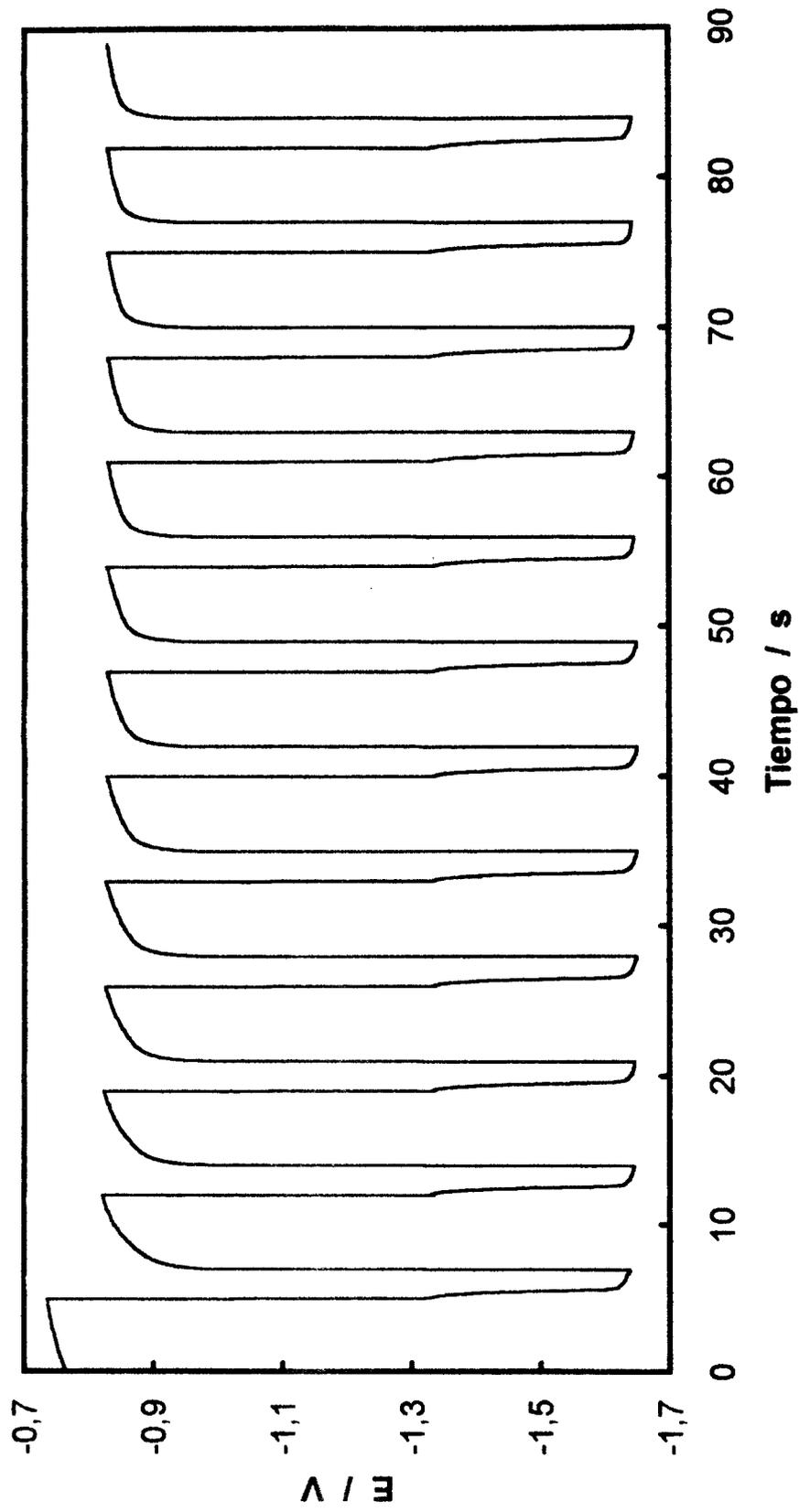


Figura 4.2.4.1. Respuesta potencial-tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro,
con $t_{on} = 2$ s, $j_p = 19.10 \text{ mA cm}^{-2}$ (1.3 j_{lim}), $t_{off} = 5$ s y $\omega = 500$ rpm.

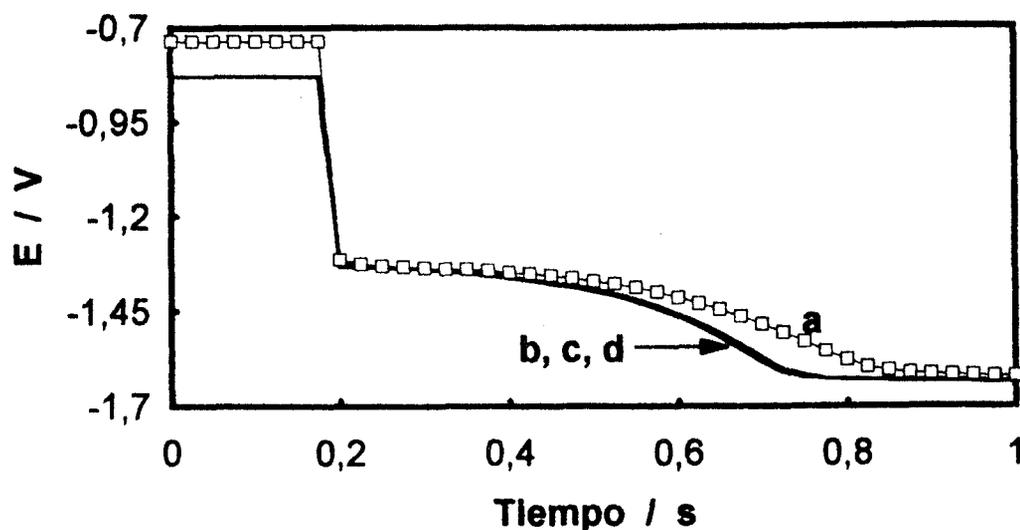


Figura 4.2.4.2. Respuestas E -tiempo superpuestas de las impulsiones 1 (curva a), 7 (curva b), 11 (curva c) y 12 (curva d) correspondientes a la figura 4.2.4.1.

Para comparar con el tiempo de transición teórico es necesario calcular primeramente el espesor de la capa de difusión (δ_n) en la vecindad del electrodo por medio de la ecuación 4.1.5.1 utilizando el valor de coeficiente de difusión obtenido por la técnica de edr, $D = 8.1 \times 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ y $\omega = 500 \text{ rpm}$ (52.36 rad s^{-1}), con lo cual se obtiene $\delta_n = 2.08 \times 10^{-3} \text{ cm}$. Utilizando entonces el valor de densidad de corriente límite a 500 rpm $j_{lim} = 14.79 \text{ mA cm}^{-2}$ y la densidad de corriente de pulso impuesta $j_p = 19.10 \text{ mA cm}^{-2}$, se obtiene por medio de la ecuación 4.1.5.2 el tiempo de transición teórico $\tau_t = 276 \text{ ms}$. Resulta entonces que el tiempo de transición experimental en el estado permanente de electrólisis pulsada (pulso 12, 366 ms) es mayor en aproximadamente 33% al valor teórico, lo cual puede deberse a la tendencia que tiene la especie electroactiva a adsorberse sobre el electrodo como ya se discutió antes.

Con el fin de lograr una recuperación total del potencial del electrodo antes de aplicar una nueva impulsión de corriente el tiempo de pausa fue incrementado y puesto que los tiempos de transición en el estado permanente de electrólisis son relativamente pequeños, el tiempo de pulso fue disminuído. Así, la figura 4.2.4.3 muestra la respuesta E -tiempo para las condiciones de trabajo en electrólisis pulsada de $j_p = 19.10 \text{ mA cm}^{-2}$, $t_{on} = 1 \text{ s}$, $t_{off} = 10 \text{ s}$ con corriente cero y $\omega = 500 \text{ rpm}$. La figura 4.2.4.3 muestra que efectivamente el potencial del electrodo se recupera totalmente respecto al potencial inicial antes de que una nueva impulsión sea aplicada, sin embargo, el potencial al final de las primeras 5 impulsiones se desplaza hacia valores más negativos para llegar finalmente al estado permanente de electrólisis; este comportamiento es indicativo de que las impulsiones no son independientes y aún cuando el potencial se recupere totalmente no se puede garantizar que la situación en el electrodo sea exactamente la misma que antes de aplicar las impulsiones. Esto se corrobora al expandir la escala y superponer las respuestas E -tiempo, lo cual se muestra en la figura 4.2.4.4 para las impulsiones 1 (curva a), 7 (curva b), 11 (curva c) y 12 (curva d). En la figura 4.2.4.4 la curva a muestra claramente una inflexión justo después de haberse iniciado, lo que corresponde a la reducción de la especie adsorbida y cuando la impulsión termina se comprueba que el tiempo t_{on} no fue suficiente para observar el tiempo de transición. La curva b ya muestra un tiempo de transición y las curvas c y d demuestran que el estado permanente de electrólisis fue efectivamente alcanzado. Estos resultados muestran que la formación de la especie adsorbida es muy lenta sobre todo si se compara con el caso de la plata en el mismo medio. Además, el tiempo de transición obtenido en el estado permanente de electrólisis (curva d, fig. 4.2.4.4) fue de 360 ms, el cual es aproximadamente 31% mayor al esperado teóricamente, tal como se obtuvo antes.

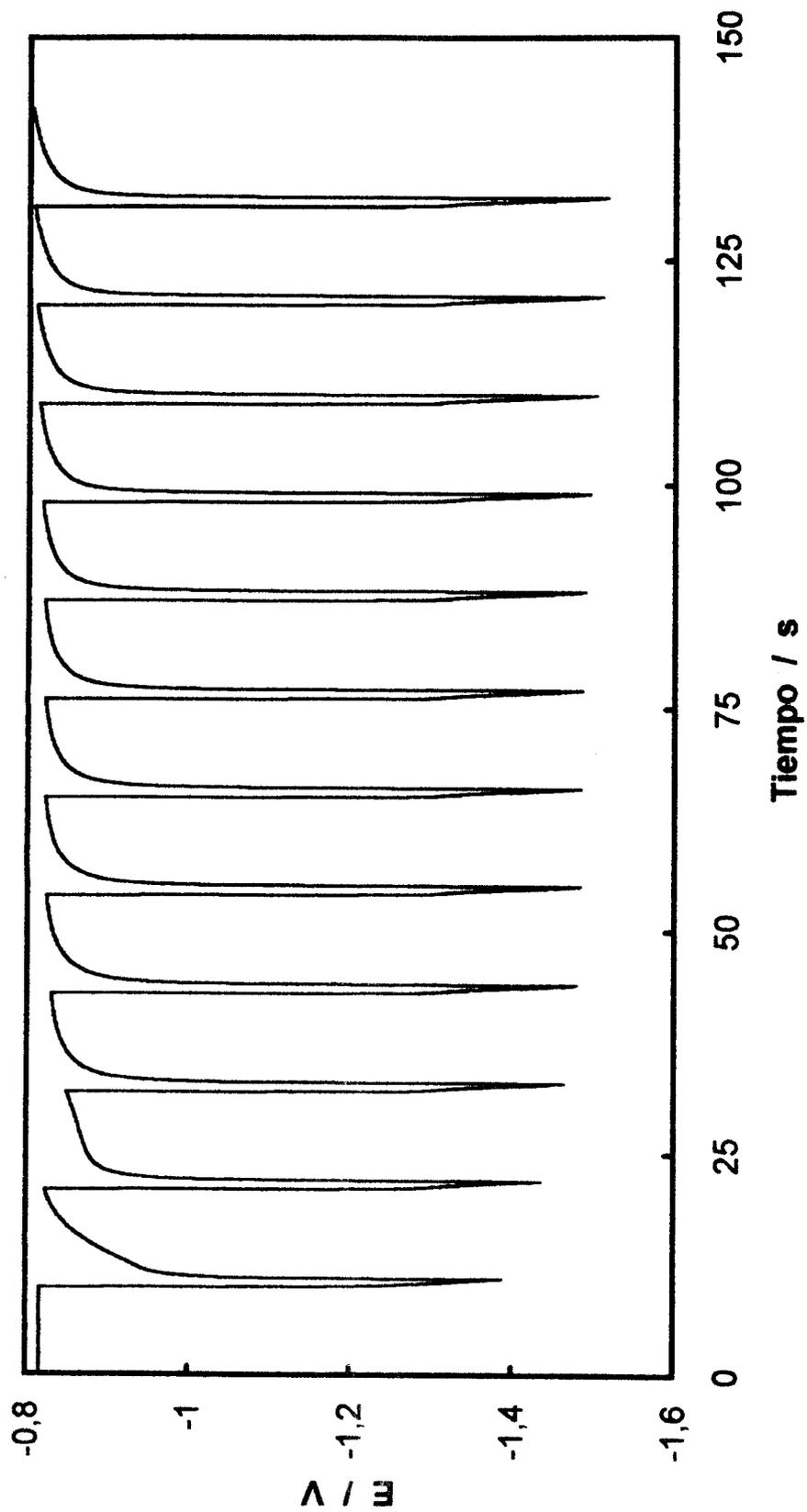


Figura 4.2.4.3. Respuesta potencial-tiempo de la reducción por electrolysis pulsada de oro,
 con $t_{on} = 1$ s, $j_p = 19.10$ mA cm⁻² (1.3 j_{lim}), $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

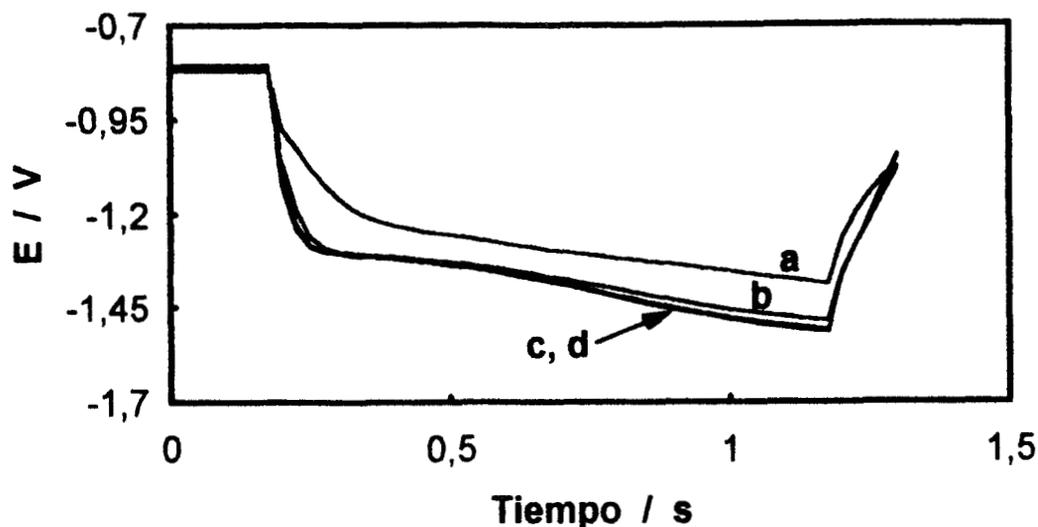


Figura 4.2.4.4. Respuestas E -tiempo superpuestas de las impulsiones 1 (curva a), 7 (curva b), 11 (curva c) y 12 (curva d) correspondientes a la figura 4.2.4.3.

a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.

Se estudió también el efecto de las condiciones de trabajo en electrólisis pulsada sobre las respuestas E -tiempo. Esto se realizó utilizando una velocidad constante de rotación del electrodo de trabajo ($\omega = 500$ rpm) y un tiempo de pausa t_{off} constante de 10 s. Primeramente se estudió el efecto de la densidad de corriente de pulso impuesta y que con respecto a la densidad de corriente límite obtenida a 500 rpm, 14.79 mA cm^{-2} , se aplicaron 6 diferentes valores: $0.1 j_{lim}$, $0.25 j_{lim}$, $0.5 j_{lim}$, $0.75 j_{lim}$, j_{lim} y $1.2 j_{lim}$; todo esto con un tiempo de pulso constante de 1 s.

La figura 4.2.4.5 muestra las respuestas E -tiempo superpuestas para los tres primeros casos, o sea, $0.1 j_{lim}$ (curva 1), $0.25 j_{lim}$ (curva 2) y $0.5 j_{lim}$ (curva 3). La curva 1 indica que el potencial se recupera totalmente al final de t_{off} , sin embargo, al final de t_{on} no alcanza a ser constante y se requiere un número mayor de pulsos para llegar a establecer el estado permanente de electrólisis; esto significa que dichos pulsos consecutivos no son independientes. Las curvas 2 y 3 muestran una variación gradual del potencial tanto al final de t_{off} como al final de t_{on} , lo cual conduce a un estado permanente de electrólisis después de haber aplicado 5 o 6 impulsiones.

Por otro lado, en la figura 4.2.4.6 se han trazado las respuestas potencial-tiempo de los casos $0.75 j_{lim}$ (curva 4), j_{lim} (curva 5) y $1.2 j_{lim}$ (curva 6). Las curvas 4 y 5 muestran que el potencial del electrodo es prácticamente el mismo al final de t_{on} desde la primera impulsión, indicando el rápido establecimiento de un régimen permanente de electrólisis; sin embargo, debe notarse que el potencial del electrodo al final de t_{off} no se recupera totalmente respecto a su valor al abandono, lo cual es indicativo de la lentitud con la cual las especies determinantes del potencial se establecen en la vecindad del electrodo. La curva 6 demuestra que la recuperación total del potencial al final de t_{off} es posible y que el estado permanente de electrólisis se logra después de 5 o 6 impulsiones, cuando el potencial al final de t_{on} ya no cambia; sin embargo, la corriente aplicada supera a la corriente límite para las condiciones hidrodinámicas impuestas y se obtiene y rebasa un tiempo de transición (que se muestra en una figura subsecuente) lo cual implica la existencia simultánea de más de una reacción electroquímica.

El grupo de curvas mostradas en las figuras 4.2.4.5 y 4.2.4.6 muestran claramente durante el tiempo de pausa la dificultad con que el potencial del electrodo tiende a recuperar el valor inicial al abandono, lo cual es debido a la lentitud con la cual se regeneran las especies adsorbidas y que ya se mencionó antes. Se requiere de un estudio más profundo para establecer si tal recuperación de especies adsorbidas es debida a la llegada de especies electroactivas desde la solución, o bien, es producto de una redisolución del electrodo; tal estudio queda fuera de los objetivos del presente trabajo.

En las figuras 4.2.4.7 y 4.2.4.8 se han superpuesto las expansiones del pulso 12 de las figuras 4.2.4.5 y 4.2.4.6, respectivamente. Dichas figuras muestran la variación del potencial de depósito a medida que se incrementa la densidad de corriente impuesta, aún cuando en el caso de la curva 1 de la figura 4.2.4.7 el potencial no llegó a establecerse en un valor constante y en el caso de la curva 6 de la figura 4.2.4.8 se ha rebasado el tiempo de transición, lo que es apenas perceptible.

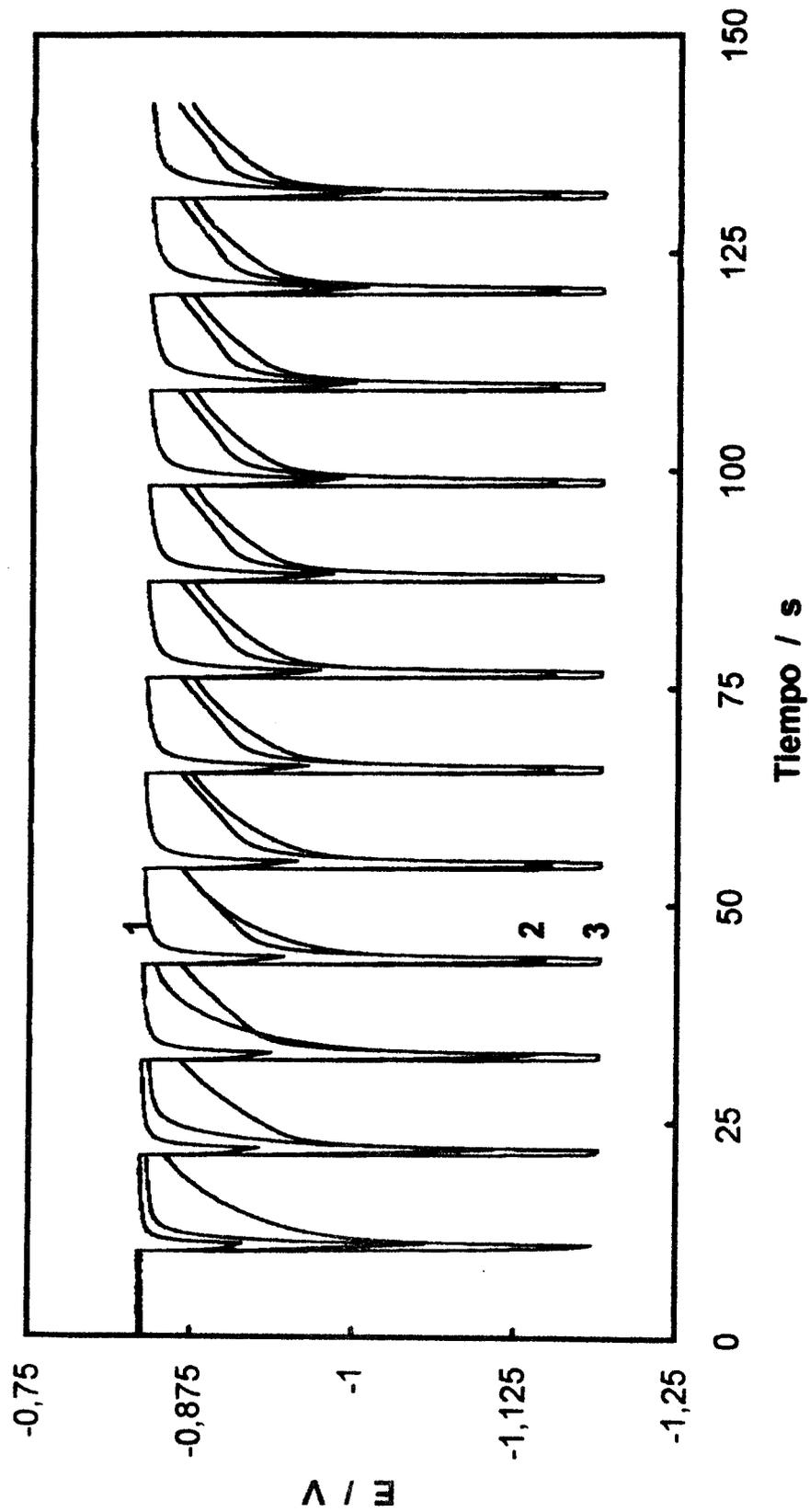


Figura 4.2.4.5. Respuestas E -tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro, 1: 0.1

J_{lim} , 2: 0.25 J_{lim} y 3: 0.5 J_{lim} .

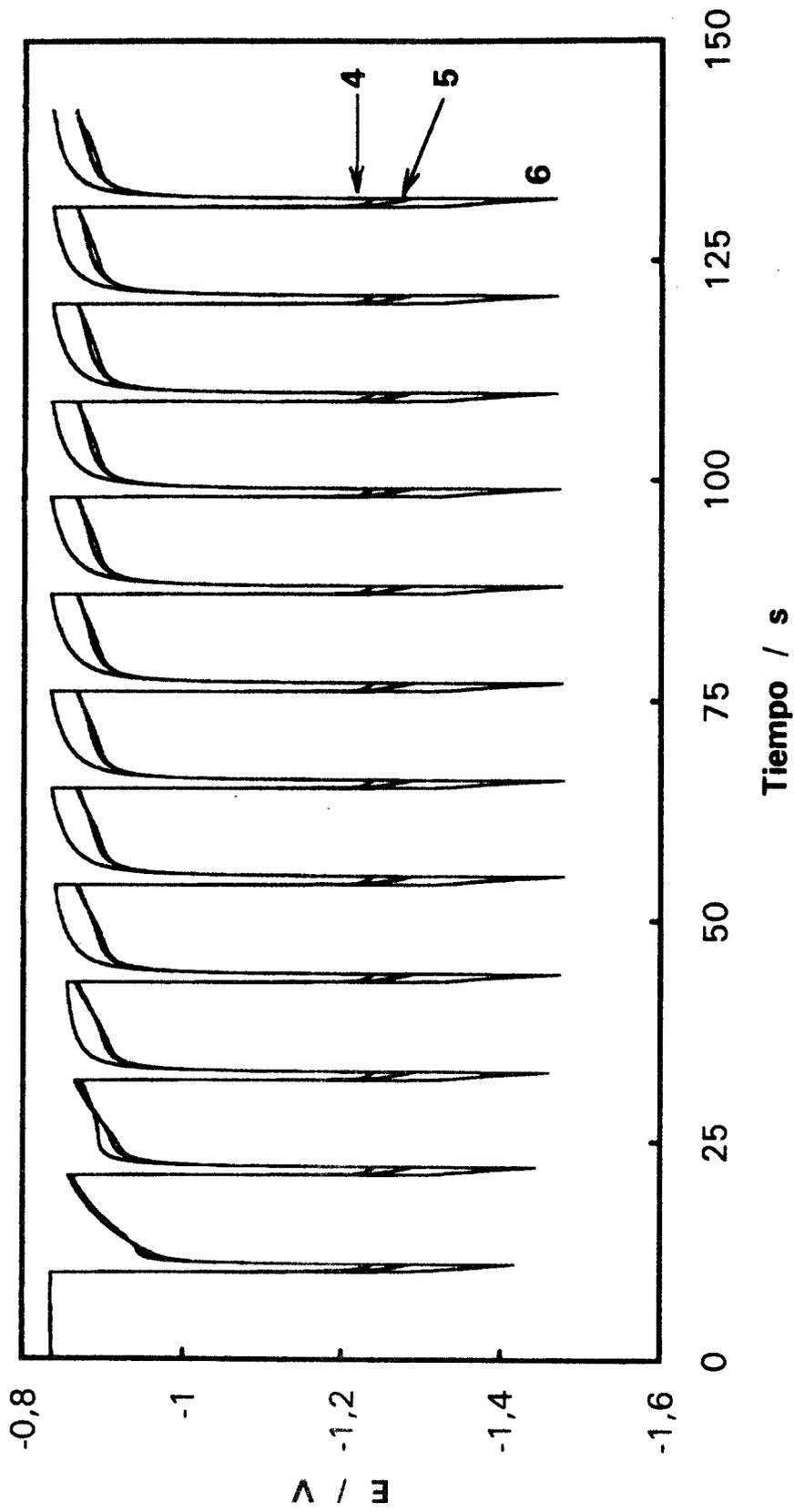


Figura 4.2.4.6. Respuestas E -tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro, 4:

0.75 J_{lim} , 5: J_{lim} y 6: 1.2 J_{lim} .

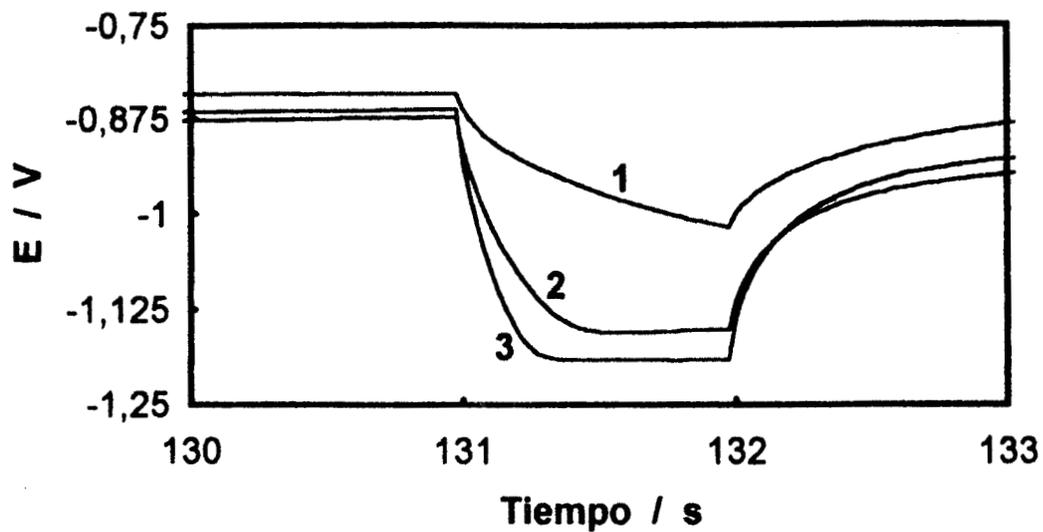


Figura 4.2.4.7. Respuestas E -tiempo del pulso 12 de la reducción por electrólisis pulsada de oro, 1: $0.1 j_{lim}$, 2: $0.25 j_{lim}$ y 3: $0.5 j_{lim}$.

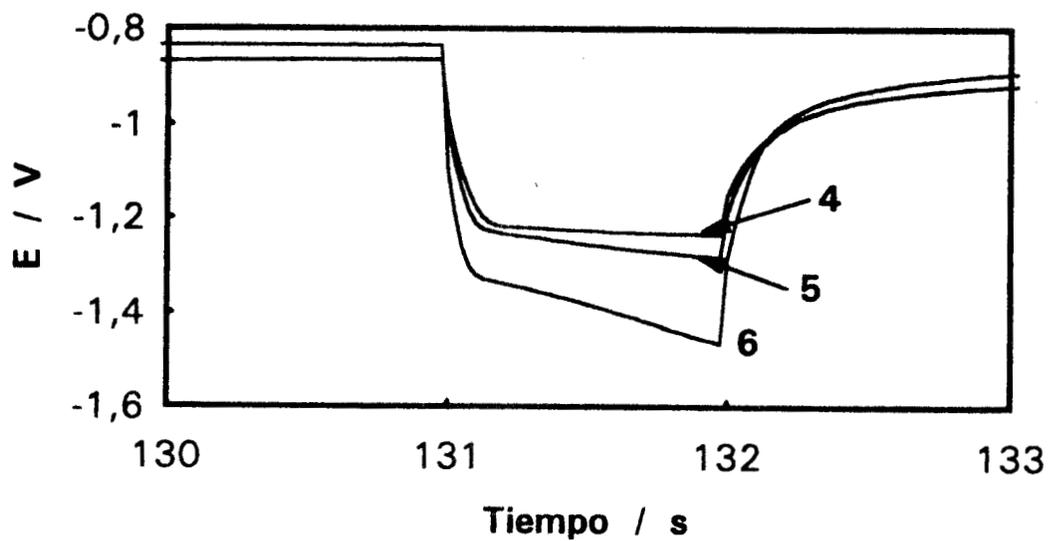


Figura 4.2.4.8. Respuestas E -tiempo del pulso 12 de la reducción por electrólisis pulsada de oro, 4: $0.75 j_{lim}$, 5: j_{lim} y 6: $1.2 j_{lim}$.

b) Efecto del tiempo de pulso.

Posteriormente se investigó el efecto de la variación de t_{on} en el comportamiento de las curvas potencial-tiempo del depósito de oro. Para esto, se trabajó primeramente en las condiciones $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 10$ s, $\omega = 500$ rpm y el tiempo t_{on} fue variado desde 0.25 s, 0.5 s y 1 s. Las respuestas E -tiempo se muestran en las figuras 4.2.4.9 ($t_{on} = 0.25$ s), 4.2.4.10 ($t_{on} = 0.5$ s) y 4.2.4.11 ($t_{on} = 1$ s). Se observa en las tres secuencias de pulsos una disminución gradual del potencial del electrodo al final de t_{off} hasta un cierto valor que prácticamente es el mismo de una impulsión a otra pero que difiere del valor inicial al abandono en aproximadamente 35 mV, lo que reconfirma que la regeneración de la interface electrodo-solución es muy lenta; el potencial alcanzado al final de t_{off} corresponde en la curva j - E (500 rpm) a la región donde la reducción de oro es muy lenta. El potencial al final de t_{on} es casi el mismo de una impulsión a otra para los casos de $t_{on} = 1$ s y $t_{on} = 0.5$ s, sin embargo, para el caso de $t_{on} = 0.25$ s se requieren al menos 5 impulsiones para llegar al estado permanente de electrólisis. La figura 4.2.4.12 muestra la superposición del pulso 12 de las tres respuestas E -tiempo antes descritas y se observa que el potencial de depósito no se modifica mucho por el cambio aplicado al tiempo de pulso t_{on} . Esto demuestra la buena reproducibilidad de la preparación de la superficie del electrodo ya que en la meseta de la corriente límite el potencial cambia mucho con un pequeño cambio en la corriente; al no variar el potencial de depósito la superficie activa de un electrodo a otro es prácticamente la misma.

El efecto de la variación de t_{on} en las curvas E -tiempo se investigó también para una densidad de corriente de pulso baja, esto es, $j_p = 0.25 j_{lim}$. Las demás condiciones fueron $t_{off} = 10$ s, $\omega = 500$ rpm y el tiempo t_{on} se fijó en 0.25 s, 0.5 s y 1 s. Las respuestas potencial-tiempo se dan en las figuras 4.2.4.13 ($t_{on} = 0.25$ s), 4.2.4.14 ($t_{on} = 0.5$ s) y 4.2.4.15 ($t_{on} = 1$ s). La figura 4.2.4.13 indica que el potencial al final de t_{off} es prácticamente el mismo de una impulsión a otra y muy parecido al potencial inicial, sin embargo, el potencial al final de t_{on} en impulsiones sucesivas se desplaza gradualmente hacia valores más negativos, indicando que se requieren muchas impulsiones para establecer un estado permanente de electrólisis. En el caso de $t_{on} = 0.5$ s, la figura 4.2.4.14 muestra que el potencial al final de t_{off} cambia de una impulsión a otra hasta llegar a ser casi el mismo después de 7 impulsiones; por el contrario, el potencial al final de t_{on} no muestra el mismo valor en impulsiones sucesivas y continúa disminuyendo aún después de haber aplicado 12 impulsiones, lo que indica que se requiere un número mayor de pulsos para establecer un estado permanente de electrólisis. Para el caso de $t_{on} = 1$ s se

observa en la figura 4.2.4.15 que el potencial al final de t_{off} cambia gradualmente hasta llegar casi al mismo valor en impulsiones sucesivas, al igual que el potencial al final de t_{on} , lo que indica que se ha alcanzado el estado permanente de electrólisis. La figura 4.2.4.16 reporta el pulso 12 de cada una de las respuestas anteriores y se observa que para $t_{on} = 0.25$ y 0.5 s (curvas 1 y 2, respectivamente) no se ha llegado a establecer el potencial de depósito pero para el caso de $t_{on} = 1$ s (curva 3) esto si se ha logrado.

Los anteriores resultados muestran que el comportamiento del depósito de oro es relativamente más complicado en la técnica de electrólisis pulsada que el caso del depósito de plata en el mismo medio, posiblemente debido a la necesaria presencia en el electrodo de especies adsorbidas que determinan el valor del potencial electródico y cuya formación es significativamente lenta, lo que además condujo a que una aplicación de doce impulsiones sucesivas al electrodo aún con t_{off} grande no fuesen suficientes en algunos casos para llegar a observar un estado permanente de electrólisis.

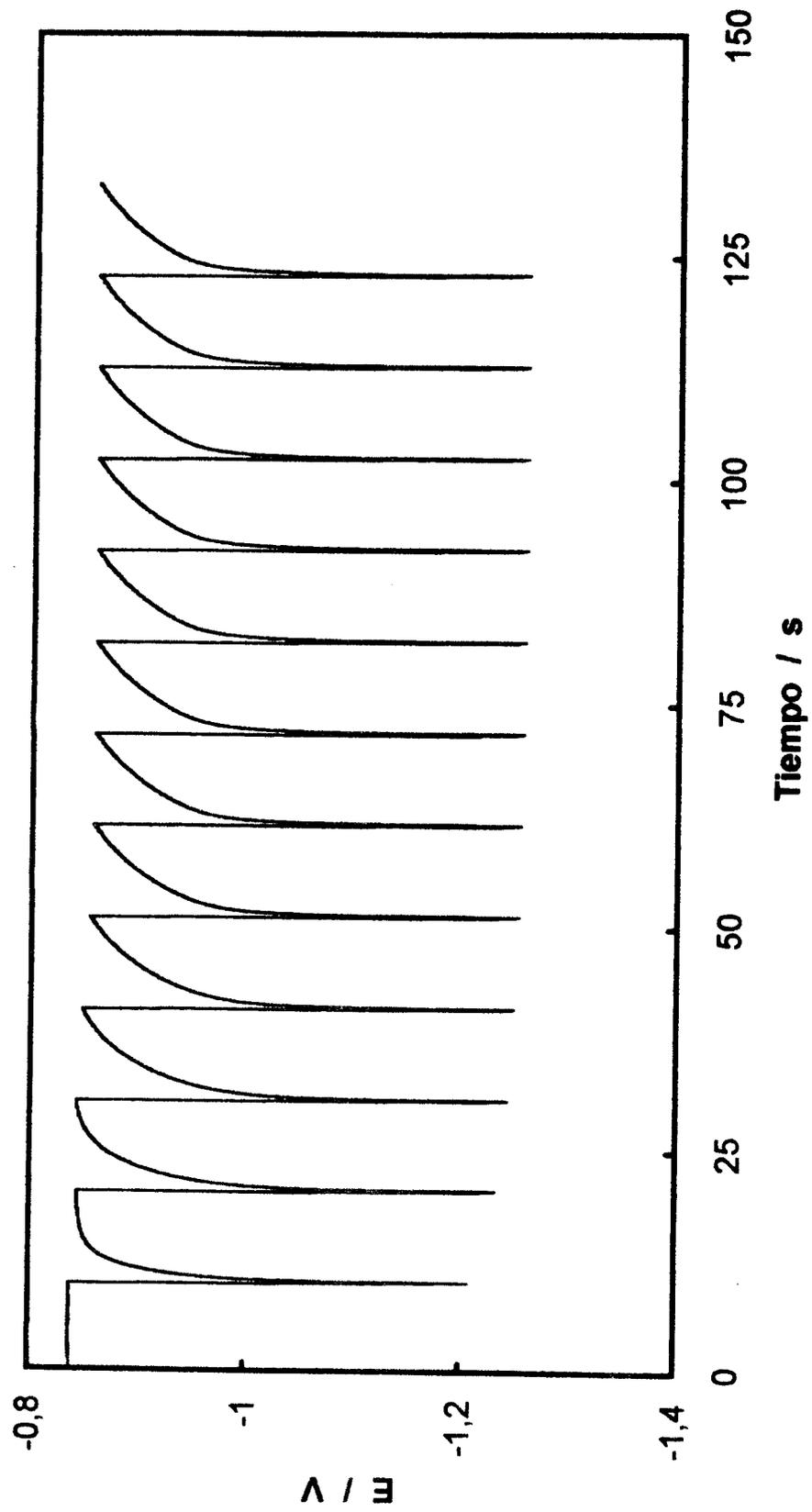


Figura 4.2.4.9. Respuesta E -tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro, $j_p =$
 j_{lim} , $t_{on} = 0,25$ s, $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

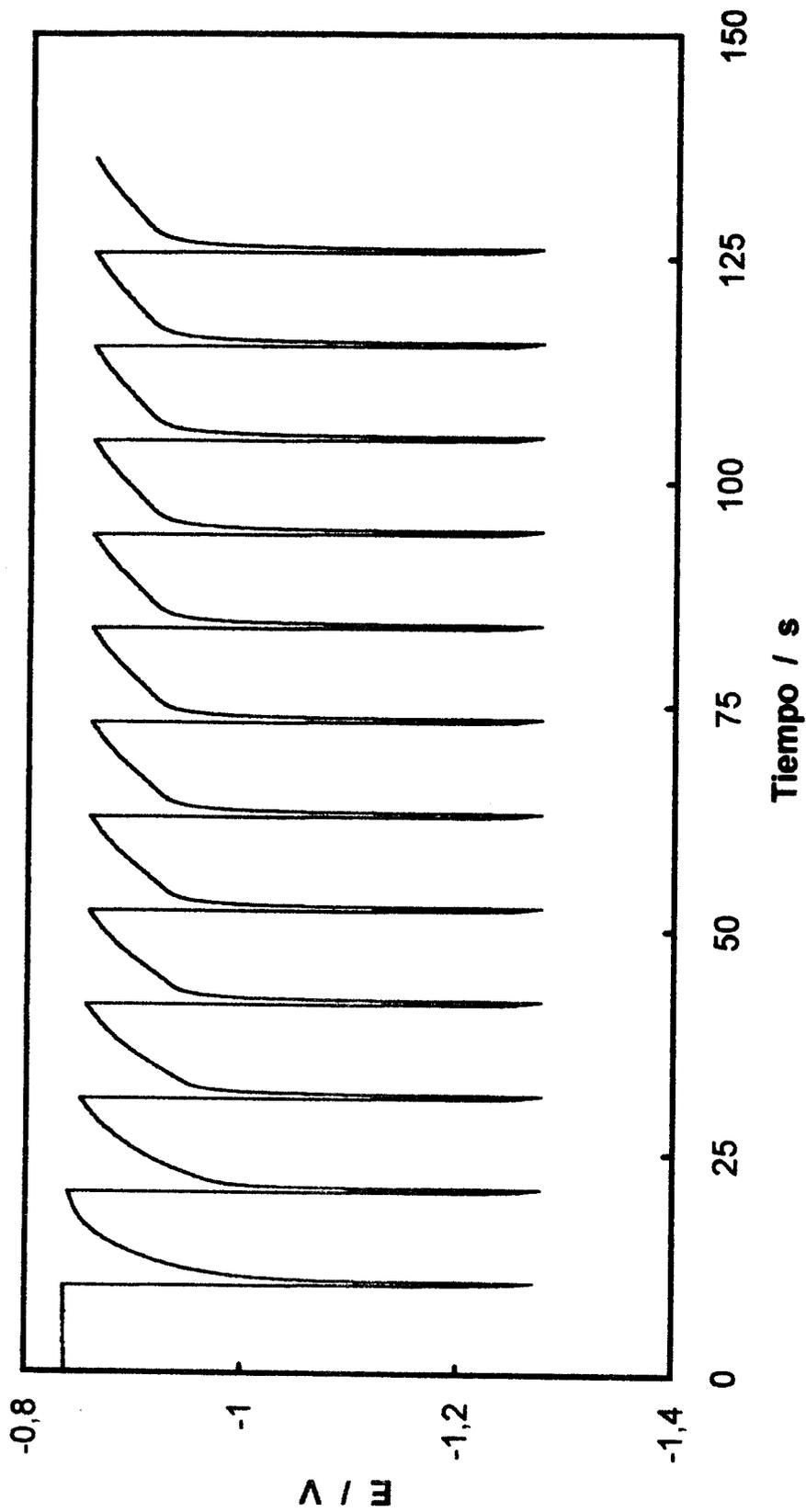


Figura 4.2.4.10. Respuesta E -tiempo de la reducción por electroplatación pulsada de oro, $j_p = j_{lim}$, $t_{on} = 0.5$ s, $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

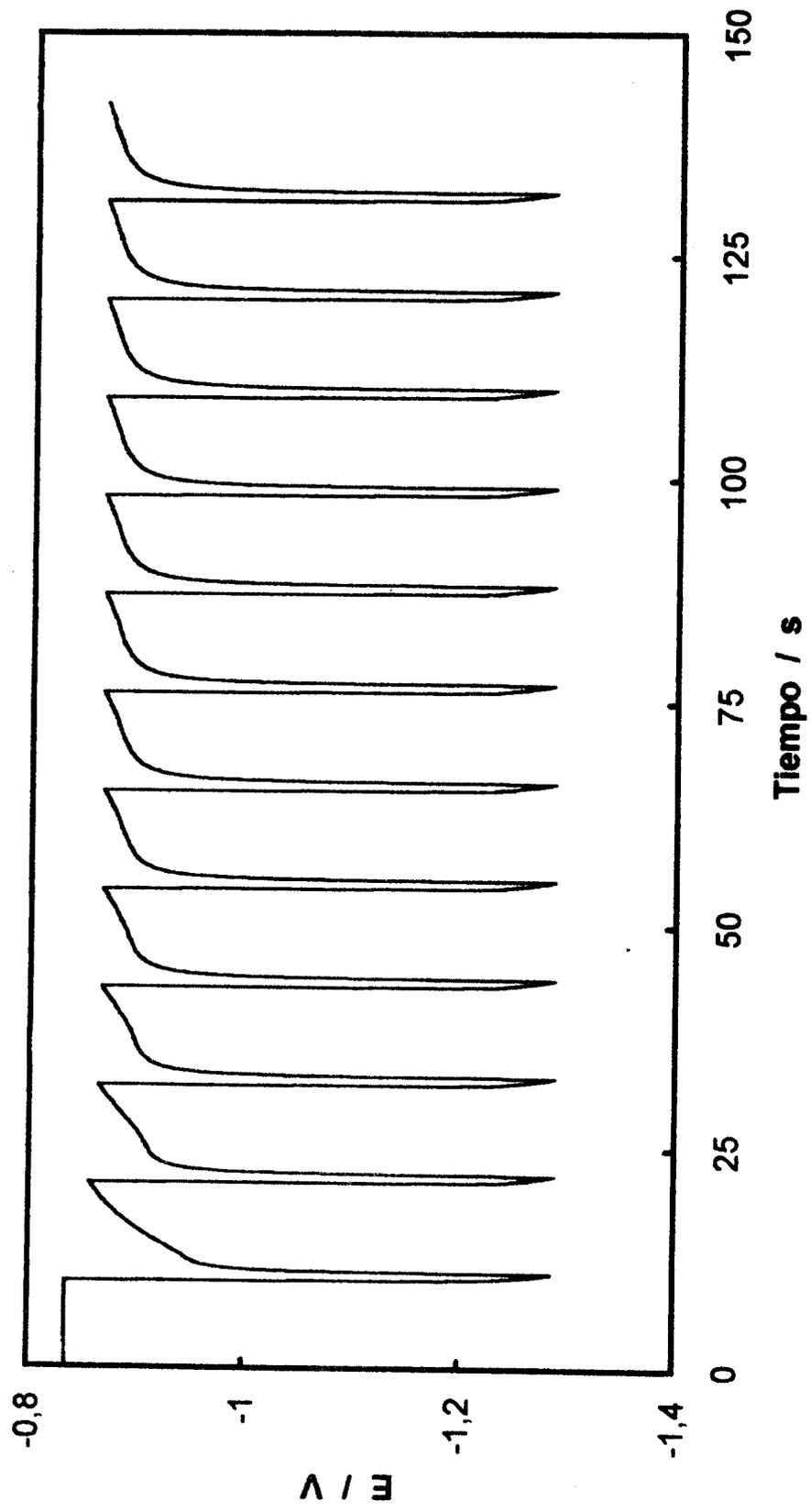


Figura 4.2.4.1.1. Respuesta E -tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro, $j_p = j_{lim}$, $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

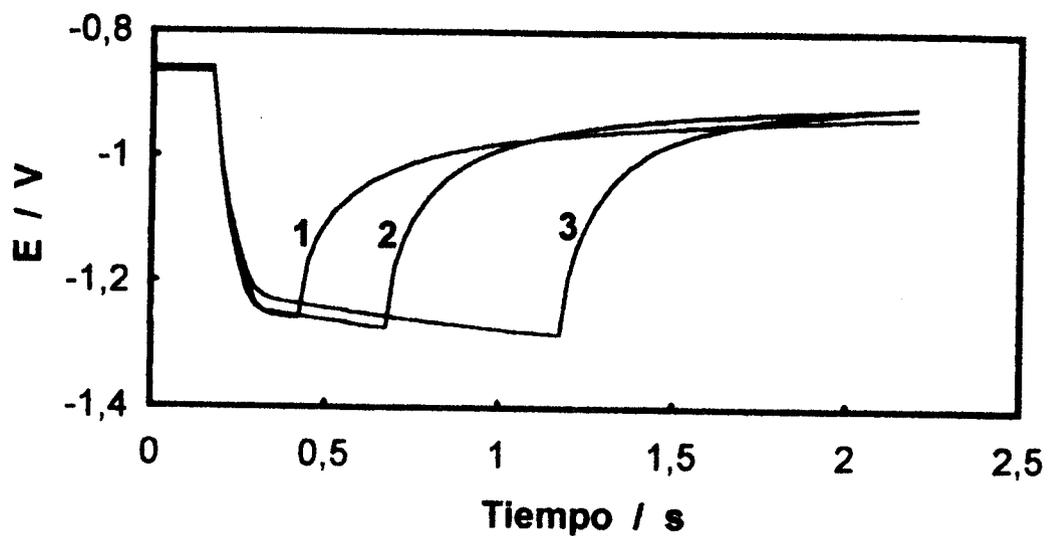


Figura 4.2.4.12. Respuestas E -tiempo del pulso 12 de la reducción por electrólisis pulsada de oro, $j_p = j_{lim}$, $t_{on} = 0.25$ s (curva 1), $t_{on} = 0.5$ s (curva 2), $t_{on} = 1$ s (curva 3), $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

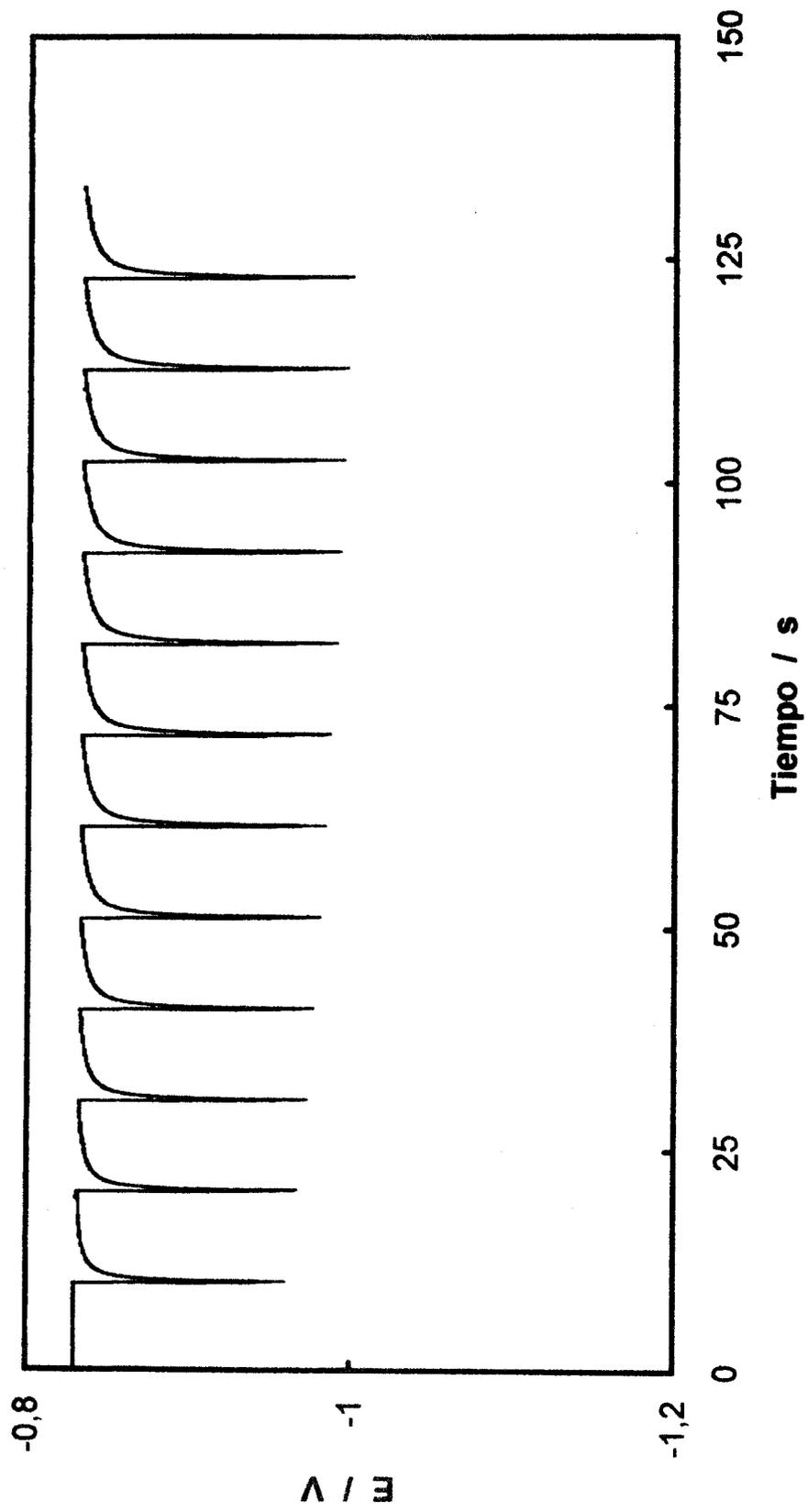


Figura 4.2.4.13. Respuesta E -tiempo de la reducción por electrolisis pulsada de oro, $j_p = 0.25 \text{ jlim}$, $t_{on} = 0.25 \text{ s}$, $t_{off} = 10 \text{ s}$ y $\omega = 500 \text{ rpm}$.

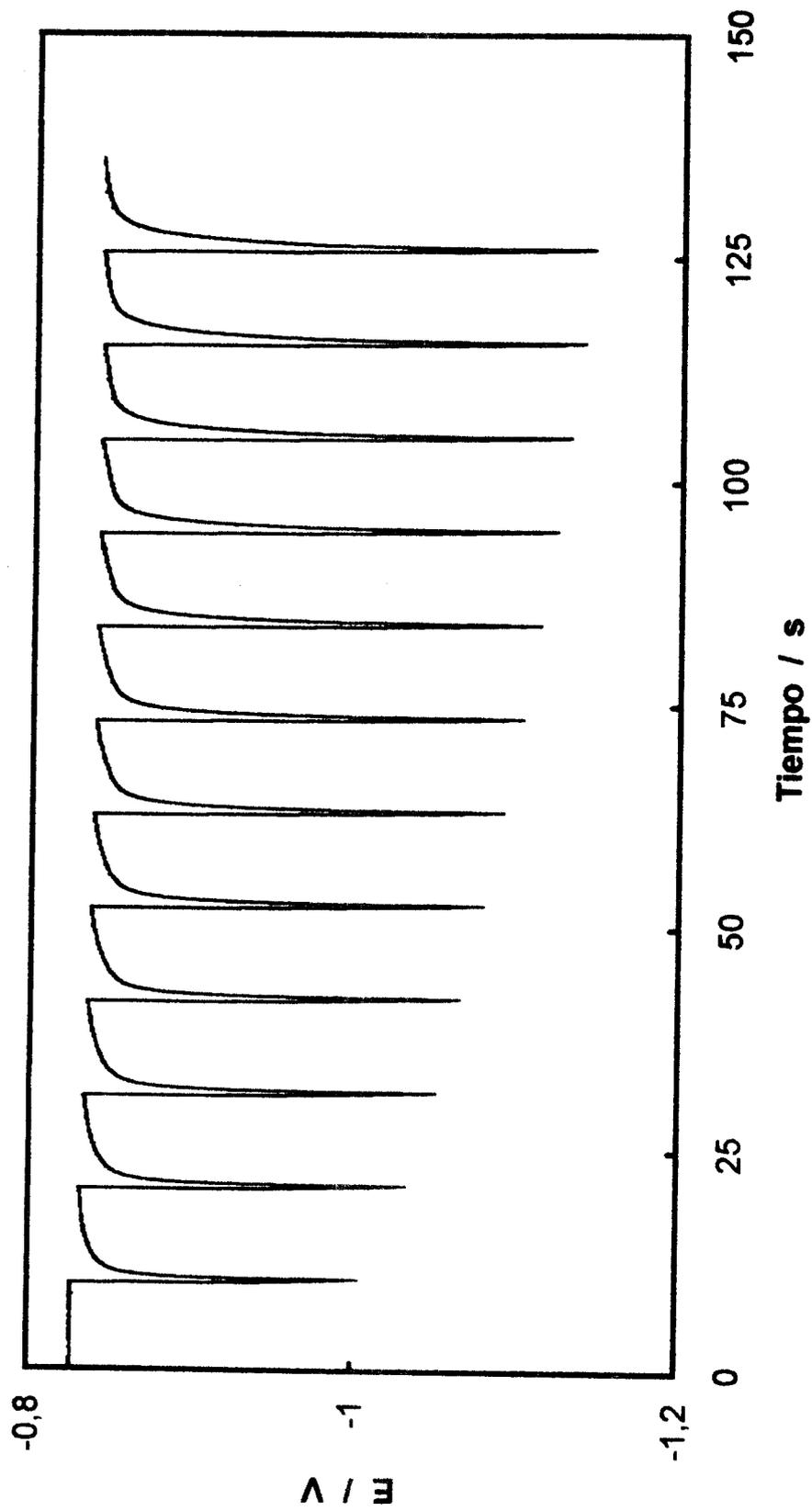


Figura 4.2.4.14. Respuesta E -tiempo de la reducción por electrolisis pulsada de oro, $j_p = 0.25$ j_{lim} , $t_{on} = 0.5$ s, $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

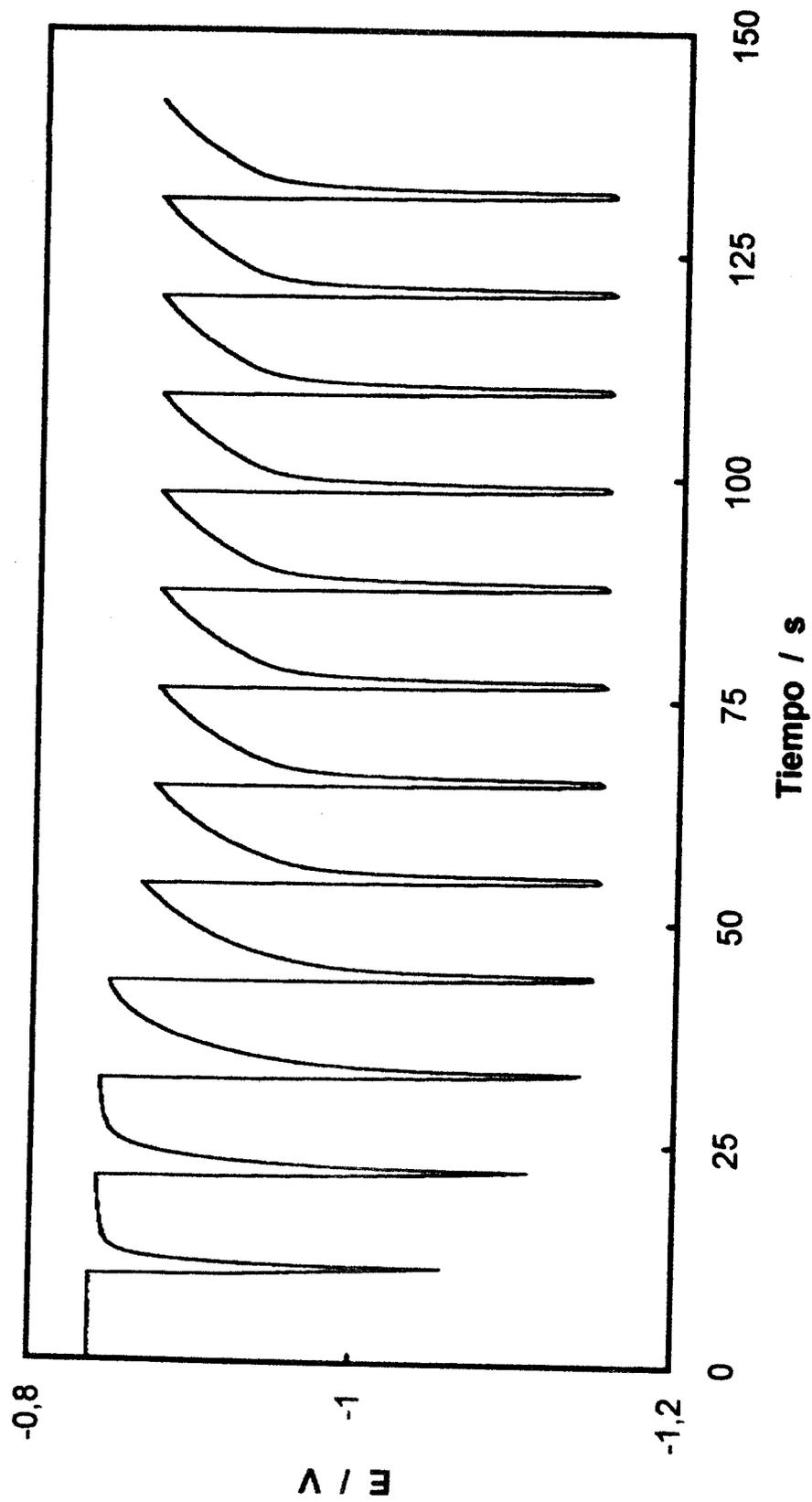


Figura 4.2.4.15. Respuesta E -tiempo de la reducción por electrólisis pulsada de oro, $j_p = 0.25$ j_{lim} , $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

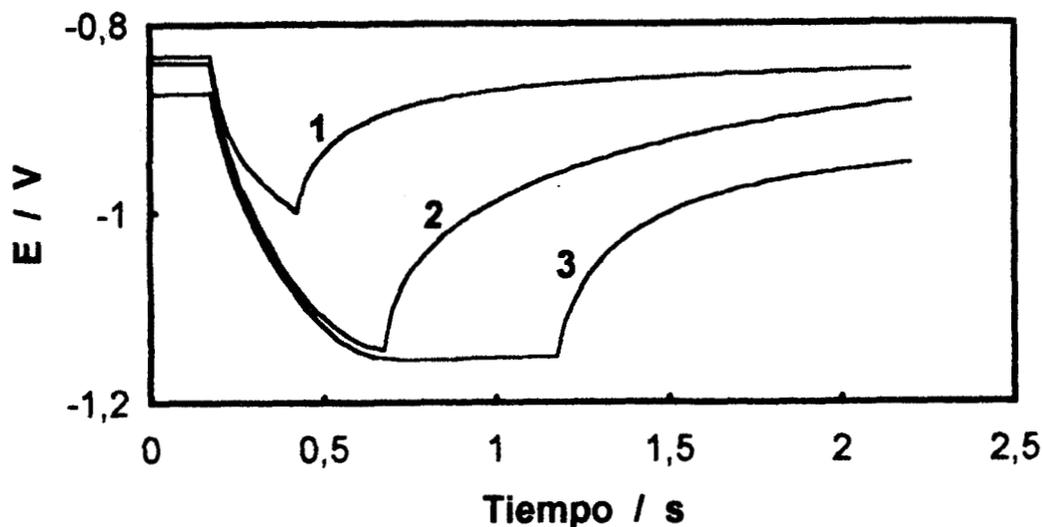


Figura 4.2.4.16. Respuestas E -tiempo del pulso 12 de la reducción por electrólisis pulsada de oro, $j_p = 0.25 j_{lim}$, $t_{on} = 0.25$ s (curva 1), $t_{on} = 0.5$ s (curva 2), $t_{on} = 1$ s (curva 3), $t_{off} = 10$ s y $\omega = 500$ rpm.

c) Morfología de los depósitos de oro.

Los resultados obtenidos previamente para el depósito de oro en medio cianurado han mostrado que el proceso es lento a 20°C y ocurre vía especies adsorbidas. Por esto, y por ser uno de los objetivos de esta tesis, es importante analizar el efecto de las condiciones de trabajo de electrólisis pulsada sobre la morfología del depósito.

Puesto que para las condiciones de trabajo $t_{on} = 1$ s y $t_{off} = 10$ s fue posible llegar a observar un estado permanente de electrólisis después de haber aplicado pocos ciclos de electrólisis pulsada e independientemente de la densidad de corriente de pulso impuesta, para estas mismas condiciones se procedió a analizar los efectos morfológicos debidos a la variación del parámetro j_p y de la velocidad de rotación del electrodo. Así, se prepararon muestras de tal forma que $\gamma = 0.091$, siendo $\gamma = t_{on} / (t_{on} + t_{off})$, además de muestras preparadas aplicando la densidad de corriente promedio y sin agitación. En todos los casos las muestras se prepararon sobre electrodos con un predepósito de oro preparado *in situ* tal como se describió en la parte experimental de este trabajo y el espesor del depósito extra de oro fue aproximadamente de $1 \mu\text{m}$, logrando esto por medio del ajuste en cada

muestra del número de impulsiones a aplicar (o el tiempo total de aplicación de la corriente). Las condiciones de preparación de las muestras obtenidas por electrólisis pulsada se resumen en la siguiente tabla:

Tabla 4.2.4.1. Condiciones de trabajo de electrólisis pulsada en corriente para obtener depósitos de oro.

Muestra	ω (rpm)	j_p (aplicada)	γ
1	500	$0.5 j_{lim,1}$	0.091
2	500	$1.0 j_{lim,1}$	0.091
3	2000	$0.5 j_{lim,2}$	0.091
4	2000	$1.0 j_{lim,2}$	0.091

En las muestras 1 y 2 j_{lim} corresponde a la densidad de corriente límite medida a 500 rpm, o sea $j_{lim} = 14.79 \text{ mA cm}^{-2}$, mientras que para las muestras 3 y 4 se trata de la densidad de corriente límite a 2000 rpm, $j_{lim} = 30.02 \text{ mA cm}^{-2}$. A simple vista, las muestras 1, 2 y 3 mostraron un aspecto homogéneo, compacto, con brillo y color claro, en tanto que la muestra 4 fue de aspecto poroso

Los depósitos obtenidos se observaron bajo un microscopio electrónico de barrido marca JEOL-5400 y se tomaron micrografías a igual número de aumentos para una mejor comparación entre las muestras. Las micrografías obtenidas mostraron menor nitidez que las mostradas antes para los depósitos de plata, lo cual se debe a que el microscopio usado en esta ocasión fue de menor resolución.

Las micrografías de las muestras se han agrupado en la figura 4.2.4.17; las muestras 1 y 2 demuestran que es posible obtener depósitos cristalinos por medio de la técnica de electrólisis pulsada cuando se trabaja bajo una agitación relativamente lenta y con una velocidad de depósito lenta también; de la muestra 1 a la 2 la velocidad de depósito aumentó pero el tamaño de grano casi no varió y ambas son consideradas aquí como de velocidad de depósito baja. Por su parte, las muestras 3 y 4 se obtuvieron bajo una agitación fuerte y con velocidad de depósito casi doble respecto a las muestras anteriores, lo que en este caso condujo a depósitos no cristalinos y morfológicamente muy diferentes lo que, posiblemente, puede ser a causa de la poca adherencia de las especies que se adsorben y/o a la compactación que sufre la capa de difusión como consecuencia de la agitación fuerte.

Una segunda serie de micrografías se han agrupado en la figura 4.2.4.18 y corresponden a muestras preparadas sin agitación y en régimen continuo. La muestra 5 se preparó aplicando una densidad de corriente de $\gamma \times j_{lim,1}$ y dió un aspecto homogéneo, poroso, sin brillo, siendo de color oscuro. La muestra 6 se preparó a la condición $\gamma \times j_{lim,2}$ y su apariencia fue porosa, sin brillo, color claro y el depósito no fue homogéneo debido a la formación de burbujas de gas provenientes de la electrólisis simultánea de agua. Por último, la muestra 7 se preparó a $E = -1.2$ V y a este potencial no se forman burbujas sobre el electrodo; dicho potencial se determinó de una curva $j-E$ obtenida a 2 mV s^{-1} y sin agitación, en la que la corriente que se estableció no mostró fluctuaciones importantes y se usó como base para calcular el tiempo de electrólisis. La muestra 7 dió un aspecto homogéneo, poroso, sin brillo y color café oscuro.

Las muestras 5, 6 y 7 indican que en ausencia de agitación la variación de la velocidad de depósito conduce a cambios importantes en la morfología del depósito. Se observa que en la muestra 5 no se obtuvo una forma definida del grano, sin embargo, al aumentar la velocidad de depósito es posible llegar a definir la forma y tamaño de dicho grano como se observa en la figura 6 pero debe notarse la ausencia de una apariencia cristalina y el hecho de que el espesor del depósito no fue homogéneo. Finalmente, la muestra 7 indica que la imposición de una velocidad de depósito (régimen potencioestático) conduce a la formación de un depósito en forma de agujas y de pobre apariencia a simple vista; esto último no debe tomarse como un hecho general ya que se requiere de un estudio sistemático para este régimen de trabajo.

Los anteriores resultados demuestran nuevamente la complejidad del proceso de depósito de oro discutida en las secciones anteriores.

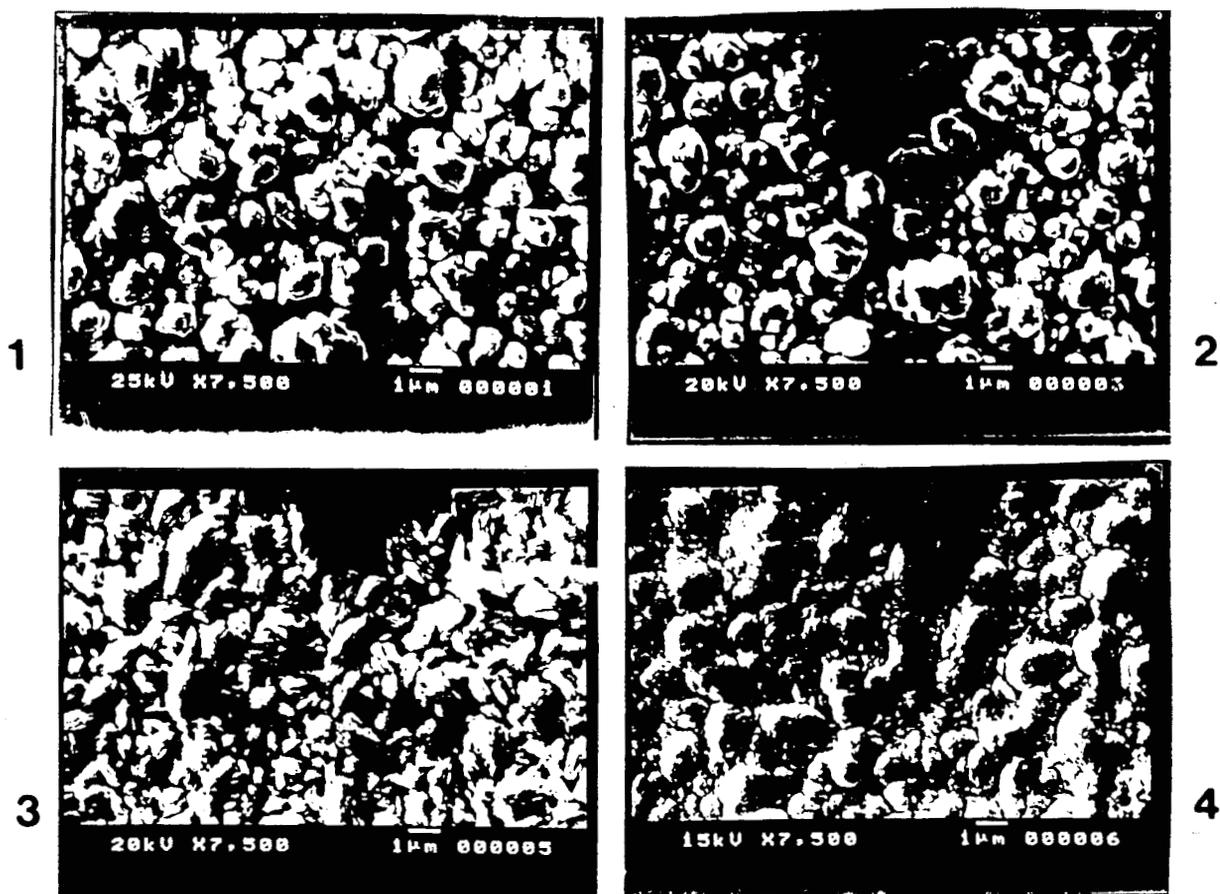


Figura 4.2.4.17. Micrografías de depósitos de oro preparados por electrólisis pulsada, de acuerdo a lo indicado en la tabla 4.2.4.1.

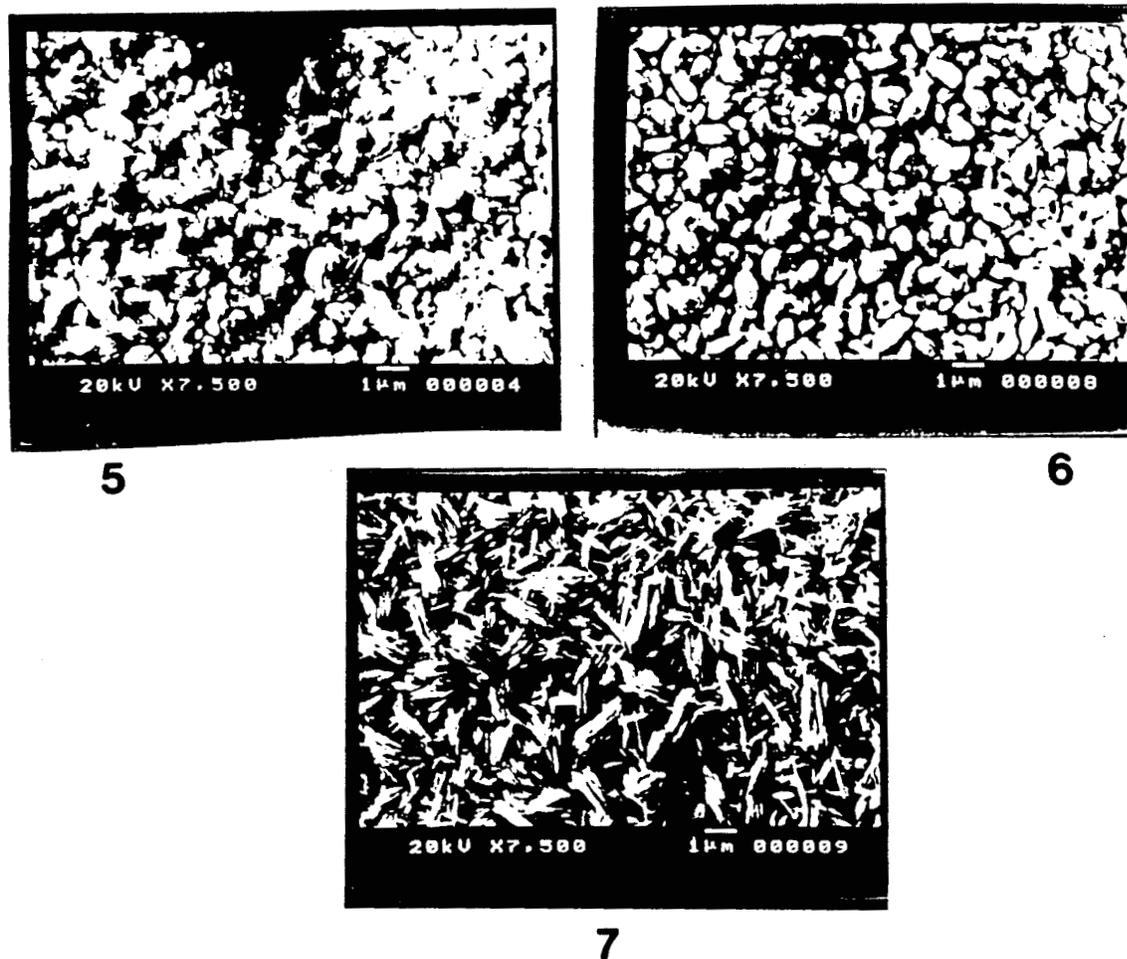


Figura 4.2.4.18. Micrografías de depósitos de oro preparados sin agitación (detalles de preparación en el texto).

4.3. CODEPOSITO DE PLATA Y ORO.

4.3.1. COMPORTAMIENTO ELECTROQUIMICO DEL SISTEMA Ag-Au.

Una vez que se analizaron los procesos de depósito de plata y oro de manera separada por medio de diversas técnicas electroquímicas, se procedió al estudio del proceso de codepósito de estas especies utilizando una solución de pirofosfato de potasio 0.3027 M, cianuro de potasio 0.1228 M, cianuro de plata 0.0185 M y cianuro de oro y potasio 0.0406 M a pH de 10.8. Al disolver la sal de oro no se aporta ni consume cianuro de la solución y puede asegurarse entonces que se establece el mismo equilibrio entre las especies complejadas de plata tal como se describió termodinámicamente en la sección 4.1.1. Además, puesto que no existen evidencias de la existencia de complejos mixtos plata-oro, puede esperarse que los complejos de plata y oro existentes en la solución actúen de manera independiente.

Para realizar el estudio del codepósito de plata y oro se utilizaron electrodos de cobre recubiertos por una capa de níquel preparada a partir de un baño Watts y según las condiciones descritas en la parte experimental. Los resultados previos del depósito de oro y plata muestran que en medio cianuro alcalino la plata es más noble que el oro, lo cual es lógico de acuerdo a los equilibrios 4.1.1.12 y 4.2.1.10. Por esta razón los electrodos recubiertos de níquel fueron posteriormente sometidos a un predepósito de plata por electrólisis pulsada según lo descrito antes en la parte experimental y utilizando para esto el baño normal de plata. Cada electrodo con predepósito de plata fue enjuagado con agua desionizada e inmediatamente utilizado para los experimentos de codepósito en una celda diferente.

a) Mecanismo de codepósito en régimen de convección forzada.

El codepósito de plata y oro fue primeramente estudiado por medio de la técnica de electrodo de disco rotatorio. La figura 4.3.1.1 muestra las curvas potenciodinámicas obtenidas a 2 mV s^{-1} de velocidad de barrido de potencial y diversas velocidades de rotación del electrodo. Se observa que a potenciales menos negativos que -1 V se alcanza a definir una meseta que se afecta poco con el incremento en la velocidad de rotación del electrodo lo cual indica que posiblemente se esté efectuando la reducción de una especie en estado adsorbido y la región de potencial conduce a pensar que se trata de reducción de

plata; este fenómeno no es observable si se trabaja con un electrodo sin el predeposición de plata (por ejemplo un electrodo de níquel). A potenciales más negativos que -1 V las corrientes de reducción crecen sistemáticamente con el aumento en la velocidad de rotación del electrodo hasta que se obtiene la correspondiente corriente límite cuando el proceso está limitado por el transporte de masa al electrodo y cuando se rebasa la zona de la corriente límite para el codepósito de plata y oro ocurre la electrólisis del agua. En este tipo de curvas no fue observable una corriente límite para el depósito de plata y otra para el depósito de oro, sólo se obtuvo una corriente límite para el proceso de codepósito y que es además mayor que las corrientes límite de plata y oro observadas independientemente para la misma condición hidrodinámica.

Con el fin de comparar la curva del codepósito de plata y oro con las correspondientes a la reducción de los iones individualmente, en la figura 4.3.1.2 se han superpuesto las curvas $j-E$ para la condición $\omega = 500$ rpm. El potencial a corriente nula del electrodo de plata en la solución conteniendo plata y oro fue un poco menos negativo (de 15 a 30 mV) que el correspondiente para el mismo electrodo en solución sólo de plata y aún después de haber depositado aleación de plata y oro dicho potencial nunca fue más negativo que el del electrodo de plata en el baño de plata; esto indica a nivel interfacial una gran diferencia entre ambas situaciones inducida por las especies de oro.

Se observa en la figura 4.3.1.2 que la curva de codepósito evoluciona casi de la misma manera que la del depósito de plata, lo que hace suponer que se tiene inicialmente un depósito de plata. Sin embargo, la presencia de oro en la solución de alguna manera afecta el proceso de depósito y la corriente total no llega a ser igual que la corriente de reducción de plata en esta región de sobrepotenciales bajos. Más adelante se demostrará que en realidad se tiene un depósito simultáneo de plata y oro a pesar de que se trabaje a un sobrepotencial pequeño.

La figura 4.3.1.2 muestra que a partir de -1 V el depósito de oro crece con el sobrepotencial y dá lugar al cruzamiento entre las curvas de depósito de plata y plata-oro. A partir de éste potencial la corriente total del depósito simultáneo (j_t) es aproximadamente igual a la suma de las corrientes individuales de reducción de plata y oro, o sea:

$$j_t \cong j_{Ag} + j_{Au} \quad (4.3.1.1)$$

Cuando se llega a definir la corriente límite para el codepósito, tanto el depósito de plata como el de oro ocurren bajo un régimen controlado por el transporte de masa al electrodo; en esta situación se cumple que:

$$j_t \cong j_{lim,Ag} + j_{lim,Au} \quad (4.3.1.2)$$

y además se cumple la relación:

$$j_{lim,Au} \cong 2 j_{lim,Ag} \quad (4.3.1.3)$$

Estas relaciones y el comportamiento general de las curvas no se alteran si se modifica la velocidad de rotación del electrodo, lo cual puede constatarse de lo mostrado en las figuras 4.3.1.3 y 4.3.1.4, que corresponden a velocidades de rotación del electrodo de 1000 y 2000 rpm, respectivamente.

De las relaciones antes anotadas entre las corrientes individuales y la del codepósito se deduce que si se trabaja a corriente o potencial impuesto es posible obtener aleaciones plata-oro de composiciones muy diversas, desde las muy ricas en plata (si se trabaja a sobrepotencial pequeño o densidad de corriente baja) hasta aquellas cuyo contenido de oro sea tan grande como 66 % mol (o 66 % de porcentaje atómico, de la relación 4.3.1.3) cuando se trabaje a la corriente límite del codepósito, pero sin rebasar esta corriente límite ya que esto implica un fenómeno adicional que es la electrólisis del agua y en consecuencia rendimientos farádicos menores al 100 %. Cuando se trabaje en condiciones de electrólisis pulsada, se espera que la modificación de sus parámetros característicos dé lugar a la formación de depósitos de composición aún más elevada en oro.

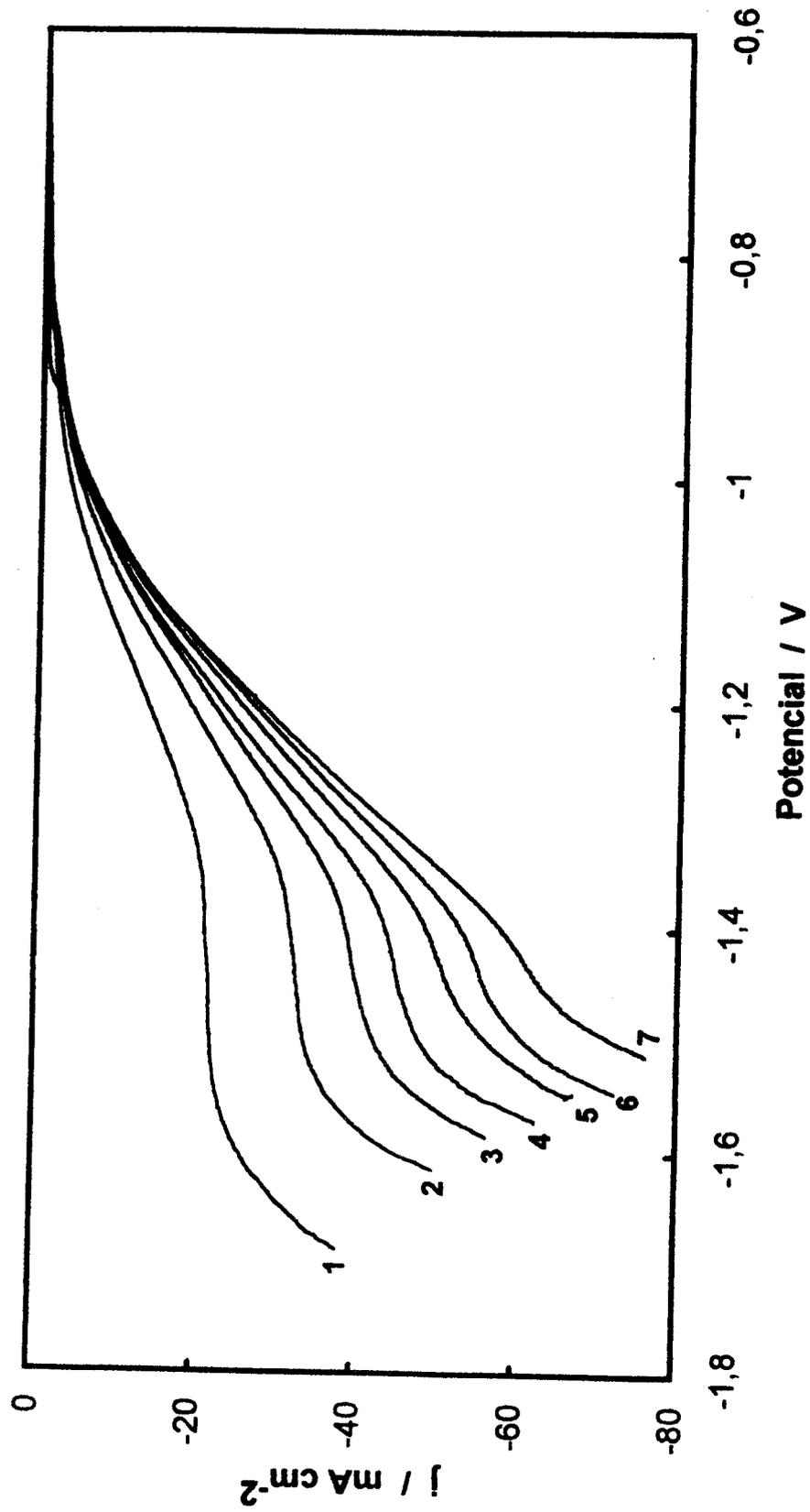


Figura 4.3.1.1. Curvas potenciodinámicas para el codepósito de plata y oro en medio cianuro a 2 mV s^{-1} , 1: 500 rpm, 2: 1000 rpm, 3: 1500 rpm, 4: 2000 rpm, 5: 2500 rpm, 6: 3000 rpm y 7: 4000 rpm.

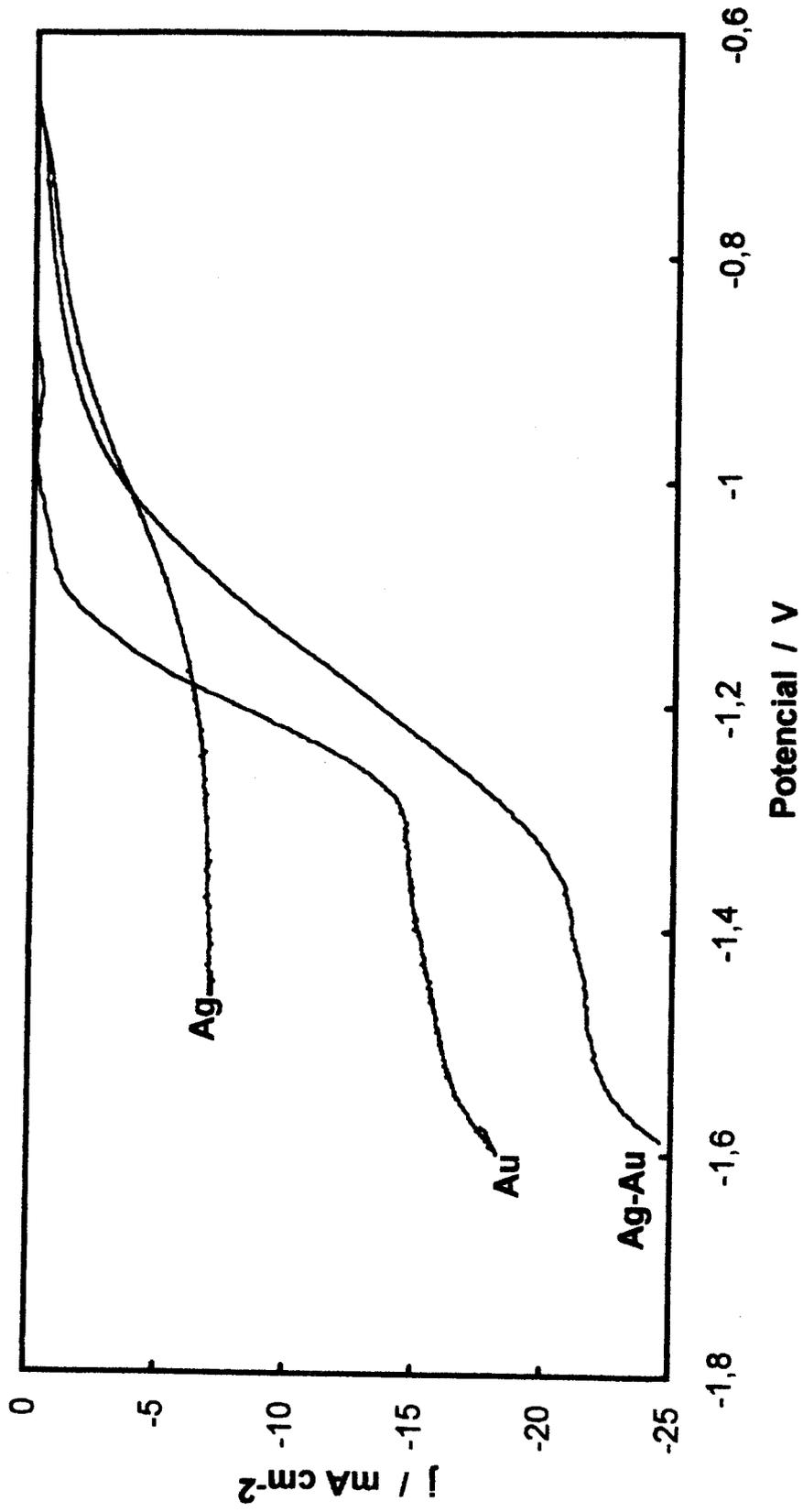


Figura 4.3.1.2. Curvas j - E para el depósito de plata, oro y la aleación Ag-Au, obtenidas a 2 mV s^{-1} y 500 rpm.

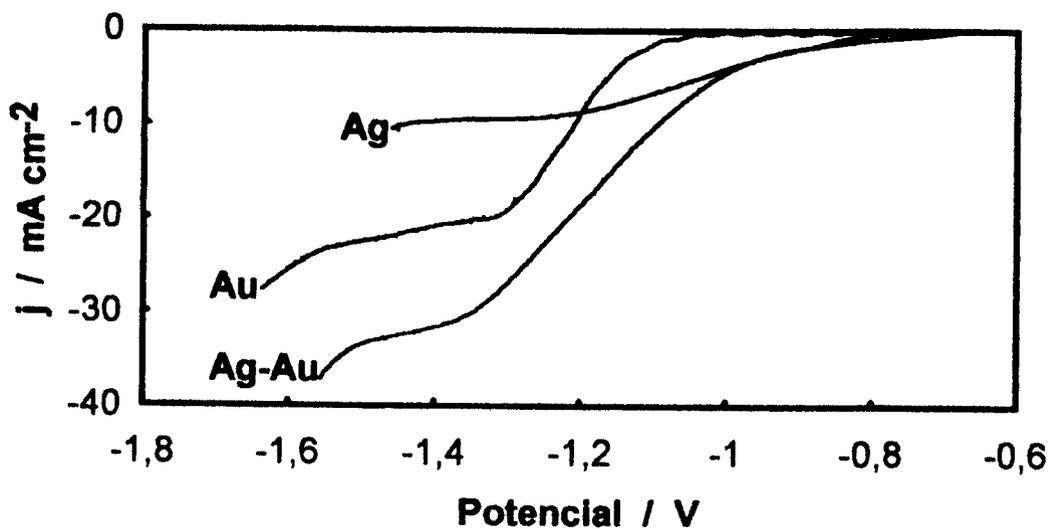


Figura 4.3.1.3. Curvas j - E para el depósito de plata, oro y la aleación Ag-Au, obtenidas a 2 mV s⁻¹ y 1000 rpm.

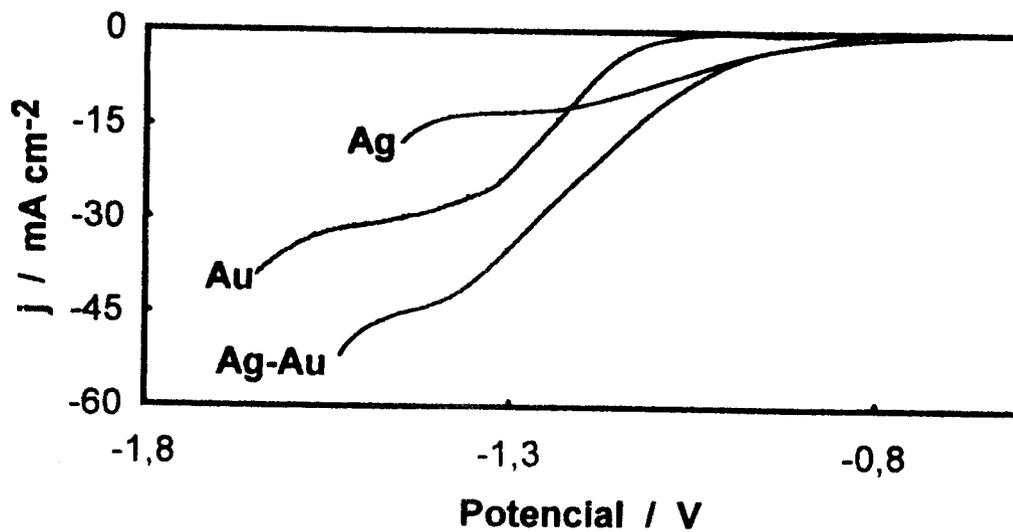


Figura 4.3.1.4. Curvas j - E para el depósito de plata, oro y la aleación Ag-Au, obtenidas a 2 mV s⁻¹ y 2000 rpm.

b) Análisis del mecanismo de codepósito en régimen no estacionario.

El proceso de codepósito de plata y oro se estudió también por medio de la técnica de voltamperometría en régimen no estacionario. La figura 4.3.1.5 muestra algunos de los voltamperogramas obtenidos y se confirma lo antes discutido respecto a la existencia de un proceso de reducción de especies electroactivas de naturaleza no difusional a sobrepotencial bajo. Cuando el potencial del electrodo se hace más negativo se llega a observar un pico de naturaleza difusional que se desplaza a potenciales más negativos conforme se aumenta la velocidad de barrido de potencial; dicho pico corresponde a la reducción simultánea de plata y oro, no siendo posible observar en ningún caso picos de reducción separados para estas especies. El comportamiento de los voltamperogramas a sobrepotencial bajo es similar a lo observado para el caso del depósito individual de plata (figura 4.1.3.1), mientras que a sobrepotencial elevado el comportamiento es más parecido al caso del depósito de oro (figura 4.2.3.1).

Para complementar lo anterior se realizaron experimentos de cronopotenciometría tanto en régimen convectivo impuesto como sin agitación. Se prefirió incluir en esta sección los resultados cronopotenciométricos en régimen convectivo para una mejor discusión. La figura 4.3.1.6 muestra algunos cronopotenciogramas superpuestos y obtenidos en ausencia de agitación; en ellos se observa un tiempo de transición asociado al depósito simultáneo de plata y oro cuando la densidad de corriente impuesta es grande y en la parte final del pulso se tiene la electrólisis del medio. En el caso de las curvas 2, 3 y 4 en la figura 4.3.1.6, justo después de haberse iniciado el pulso de corriente se observa que el potencial no disminuye directamente hasta el que corresponde al tiempo de transición sino que pasa por una inflexión en aproximadamente -1.05 V y que puede ser debido a la reducción de las especies adsorbidas antes mencionadas. Este fenómeno no es observable en el mismo tipo de experimento bajo un régimen convectivo impuesto (figura 4.3.1.7) debido posiblemente a que las especies involucradas no se adsorben fuertemente y sólo se observa el tiempo de transición esperado a altas densidades de corriente; tal diferencia hace que en régimen convectivo las curvas cronopotenciométricas se localicen a potenciales ligeramente más negativos y debe notarse, que como es de esperarse, que el tiempo de transición obtenido es mayor al que se obtiene en ausencia de agitación.

En la figura 4.3.1.7 las curvas 1 a 3 corresponden a densidades de corriente aplicada inferiores a la densidad de corriente límite medida en la figura 4.3.1.1 para el depósito simultáneo de plata y oro a 500 rpm. La curva 4 se obtuvo aplicando el valor de la corriente límite y la curva 5 corresponde a 1.2 veces la corriente límite, lo cual provoca la aparición del tiempo de transición. La variación del tiempo de pulso y/o la magnitud de

la densidad de corriente impuesta, tanto en régimen convectivo como no convectivo, no provocó en ningún caso la obtención de un tiempo de transición para el depósito de plata y otro para el depósito de oro. Experimentos adicionales realizados a muy baja densidad de corriente y tiempos de pulso grandes tampoco permitieron la observación de dos tiempos de transición, lo cual habría permitido la separación de éstos dos metales por vía electroquímica. Es necesario precisar aquí que las relaciones 4.3.1.1 a 4.3.1.3 indican que los procesos de depósito de plata y oro son independientes a alto sobrepotencial, sin embargo, solo se obtiene una respuesta electroquímica que es la suma de la contribución por cada especie. Si se desea obtener respuestas electroquímicas separadas (picos, corrientes límite y/o tiempos de transición) será necesario cambiar el medio electrolítico, lo que implica trabajar con especies complejadas de diferente manera.

Las curvas cronopotenciométricas obtenidas tanto en régimen convectivo como no convectivo muestran que una vez que se interrumpe la impulsión, la recuperación del potencial es más rápida que lo observado para el caso del oro puro. Visiblemente, es la plata la que determina la cinética de la recuperación del potencial y muy posiblemente su adsorción es más rápida que la del oro por lo que se espera que en la preparación de aleaciones por electrólisis pulsada, aquellas preparadas a bajas densidades de corriente de pulso sean las más ricas en plata. Esta observación concuerda con la voltamperometría (figura 4.3.1.2) ya que la curva de reducción de plata-oro se parece mucho a la de plata pura a bajo sobrepotencial.

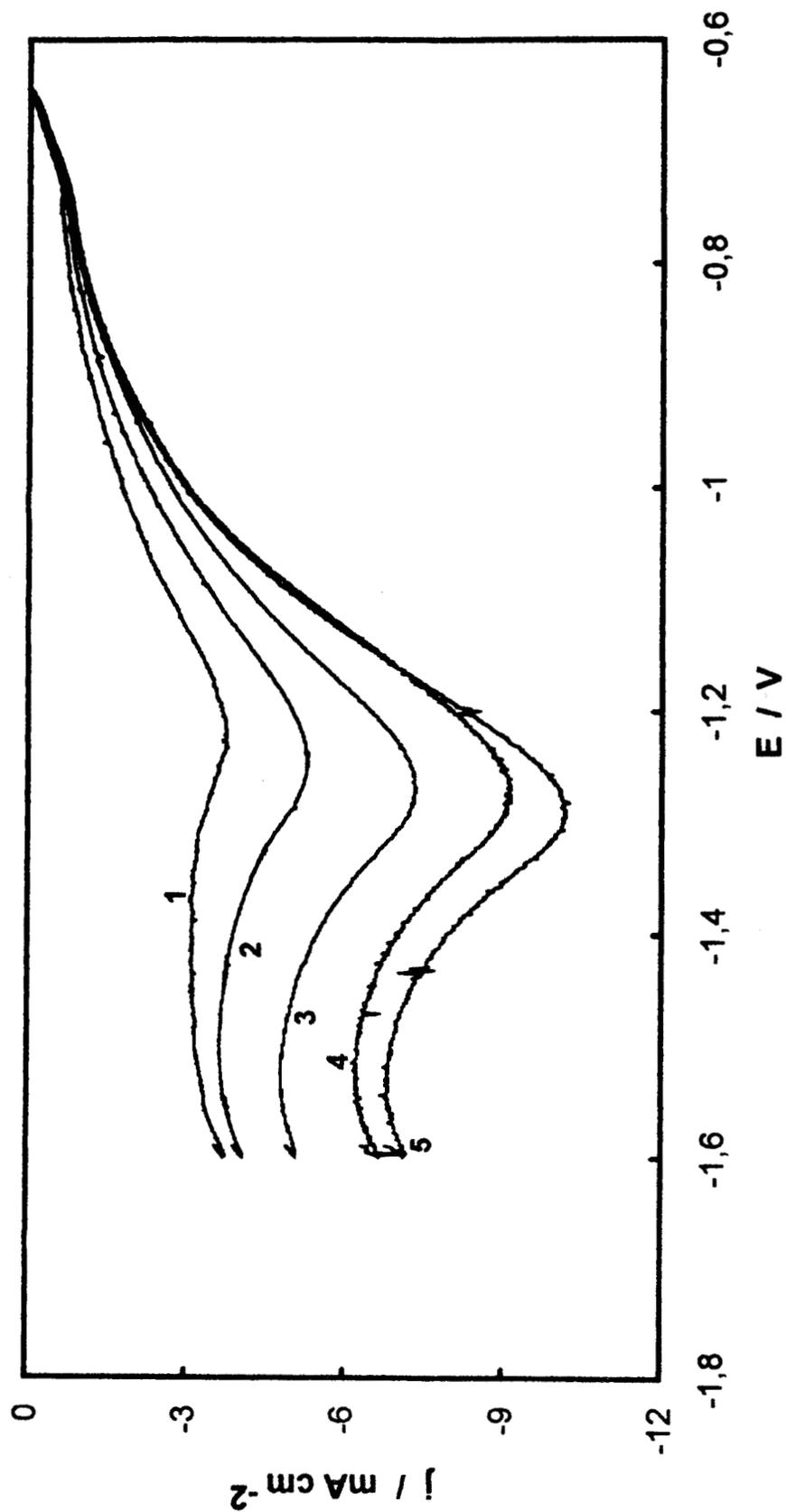


Figura 4.3.1.5. Voltamperogramas de la reducción simultánea de plata y oro en régimen no estacionario, medio cianurado y $\text{pH}=10.8$; 1: 10 mV s^{-1} , 2: 25 mV s^{-1} , 3: 50 mV s^{-1} , 4: 75 mV s^{-1} y 5: 100 mV s^{-1} .

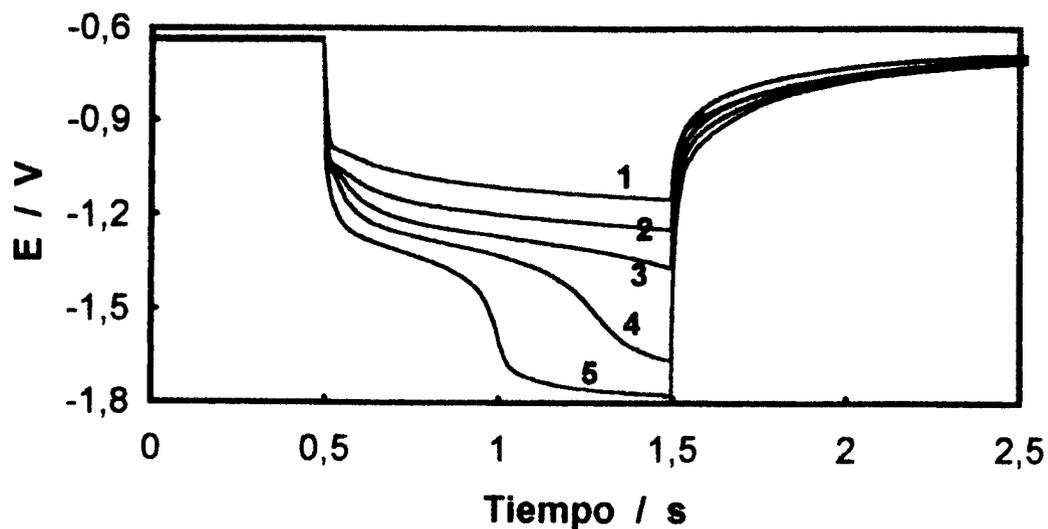


Figura 4.3.1.6. Cronopotenciogramas superpuestos de la reducción simultánea de plata y oro sin agitación de la solución; 1: -8.40 mA cm^{-2} , 2: $-12.61 \text{ mA cm}^{-2}$, 3: $-16.81 \text{ mA cm}^{-2}$, 4: $-21.01 \text{ mA cm}^{-2}$ y 5: $-25.22 \text{ mA cm}^{-2}$.

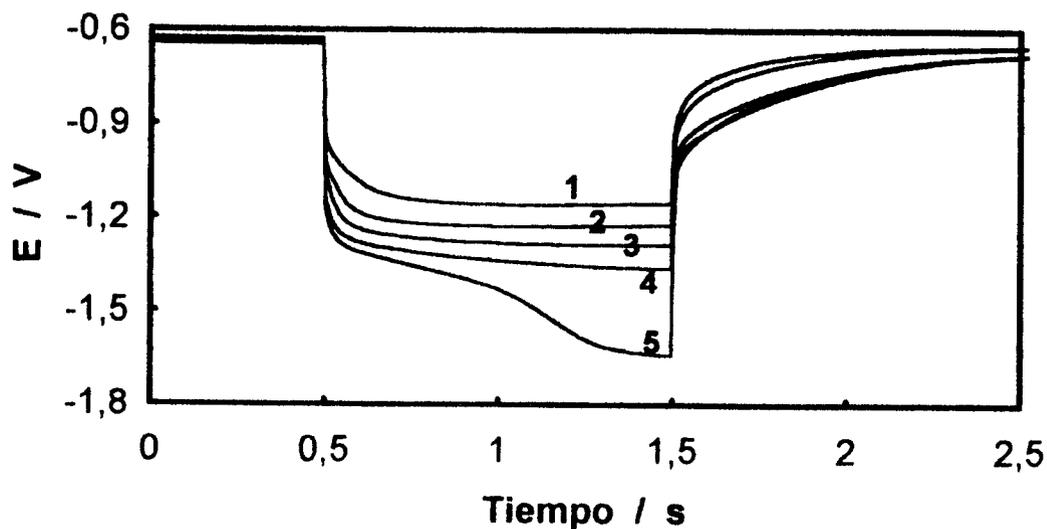


Figura 4.3.1.7. Cronopotenciogramas superpuestos de la reducción simultánea de plata y oro con agitación de la solución ($\omega = 500 \text{ rpm}$); 1: -8.40 mA cm^{-2} , 2: $-12.61 \text{ mA cm}^{-2}$, 3: $-16.81 \text{ mA cm}^{-2}$, 4: $-21.01 \text{ mA cm}^{-2}$ y 5: $-25.22 \text{ mA cm}^{-2}$.

4.3.2. CODEPOSITO DE PLATA Y ORO POR ELECTROLISIS PULSADA.

El estudio sistemático del sistema Ag-Au por medio de la técnica de electrólisis pulsada permitirá la determinación de los intervalos de variación posibles para cada uno de los parámetros involucrados en esta técnica, lo que a su vez facilitará la elección de un plan de experimentos que lleve finalmente a proponer un modelo para describir alguna característica del depósito obtenido en función de los parámetros de la técnica de electrólisis pulsada.

Los experimentos descritos en la sección anterior de cronopotenciometría bajo un régimen hidrodinámico controlado (fig. 4.3.1.7) para el proceso de depósito simultáneo de plata y oro muestran que un tiempo de pulso de 1 s es suficiente para llegar a observar el tiempo de transición del depósito de la aleación Ag-Au a 500 rpm, además, se observa en la misma figura que después de haber aplicado el pulso (solo uno) la recuperación del potencial es relativamente rápida siendo el tiempo necesario de alrededor de 1 s.

Por lo anterior, el depósito simultáneo de plata y oro se estudió por electrólisis pulsada utilizando un tiempo de pulso de 1 s, el tiempo de pausa se aumenta de tal manera que la recuperación de potencial pueda ser observada en impulsiones sucesivas y 5 s permitieron asegurarse de esto en casi todos los casos, la velocidad de rotación del electrodo fue la misma en todos los experimentos e igual a 500 rpm. En todos los casos se utilizó un electrodo con predepósito de plata, preparado justo antes de ser utilizado en la solución de plata-oro.

a) Efecto de la densidad de corriente de pulso.

Se estudió primeramente el comportamiento del sistema Ag-Au por electrólisis pulsada con $t_{on} = 1$ s, $t_{off} = 5$ s y la densidad de corriente de pulso j_p fue variada tomando como base la magnitud de la densidad de corriente límite del depósito simultáneo medida para la misma condición hidrodinámica ($j_{lim} = 21.01$ mA cm⁻² para $\omega = 500$ rpm). Con respecto a este valor, se aplicaron 6 diferentes densidades de corriente de pulso: $0.1 j_{lim}$, $0.25 j_{lim}$, $0.5 j_{lim}$, $0.75 j_{lim}$, j_{lim} y $1.2 j_{lim}$.

La figura 4.3.2.1 muestra las respuestas potencial-tiempo para los tres primeros valores de j_p ; se observa en general que el tiempo de pausa utilizado permite la recuperación del potencial del electrodo al final de t_{off} inclusive desde el primer ciclo e independientemente del valor de j_p aplicado. Además, se observa que el potencial de depósito en el caso de la serie 1 ($0.1 j_{lim}$) es prácticamente el mismo después de haberse

aplicado 3 impulsiones sucesivas permitiendo así llegar a establecer el estado permanente de electrólisis; en el caso de las series 2 y 3 este último se logra después de la primera impulsión. Para la curva 1, con $j_p = 0.1 j_{lim}$, el depósito se realiza en el dominio de potencial donde la corriente de reducción del oro es despreciable comparada con la de la plata (ver fig. 4.3.1.2); la respuesta del electrodo es en consecuencia casi igual a la correspondiente a un depósito de plata. Para las curvas 2 y 3 el régimen permanente se establece con muy pocas impulsiones, sin embargo, la primera muestra un potencial al final de t_{on} inferior al observado en régimen permanente (pulso 12); tal fenómeno puede explicarse como una señal de la nucleación de los gérmenes Ag-Au sobre la superficie de plata y que servirán como sustrato para el depósito. En efecto, el potencial pasa por un valor mínimo durante el t_{on} de la primera impulsión antes de subir ligeramente, indicando así la dificultad para formar una nueva fase sobre un sustrato de naturaleza diferente. Este fenómeno desaparece para los periodos subsiguientes.

Las figuras 4.3.2.2 y 4.3.2.3 presentan la expansión del primero y doceavo pulsos de la figura 4.3.2.1, respectivamente; ambas permiten constatar lo antes dicho y además las curvas 2 y 3 muestran una pequeña inflexión justo después de haberse iniciado el pulso, lo que se asocia a la reducción de especies adsorbidas como se discutió previamente.

Por otra parte, la figura 4.3.2.4 presenta las respuestas E -tiempo correspondientes a la aplicación de las densidades de corriente de pulso de $0.75 j_{lim}$, j_{lim} y $1.2 j_{lim}$ para el t_{on} y t_{off} antes anotados. En estos tres casos se cumple también que la recuperación del potencial al final de t_{off} es completa inclusive desde la primera impulsión y no importando la magnitud de j_p ; para los tres casos se cumple también que el potencial de depósito es prácticamente el mismo para impulsiones sucesivas y desde la primera impulsión. Debe notarse sin embargo que en la curva 6 se ha rebasado el tiempo de transición y se tiene además del depósito de la aleación la electrólisis del agua. Las figuras 4.3.2.5 y 4.3.2.6 muestran de manera expandida el primero y el doceavo pulsos de la figura 4.3.2.4; se comprueba la existencia del tiempo de transición en el caso de la curva 6 y que se obtiene desde la primera impulsión. Para las tres curvas se observa que la recuperación del potencial del electrodo durante t_{off} es casi completa en aproximadamente 1 s, lo que será retomado más adelante para realizar el plan de experiencias y obtener el modelo que describa el depósito simultáneo de plata y oro.

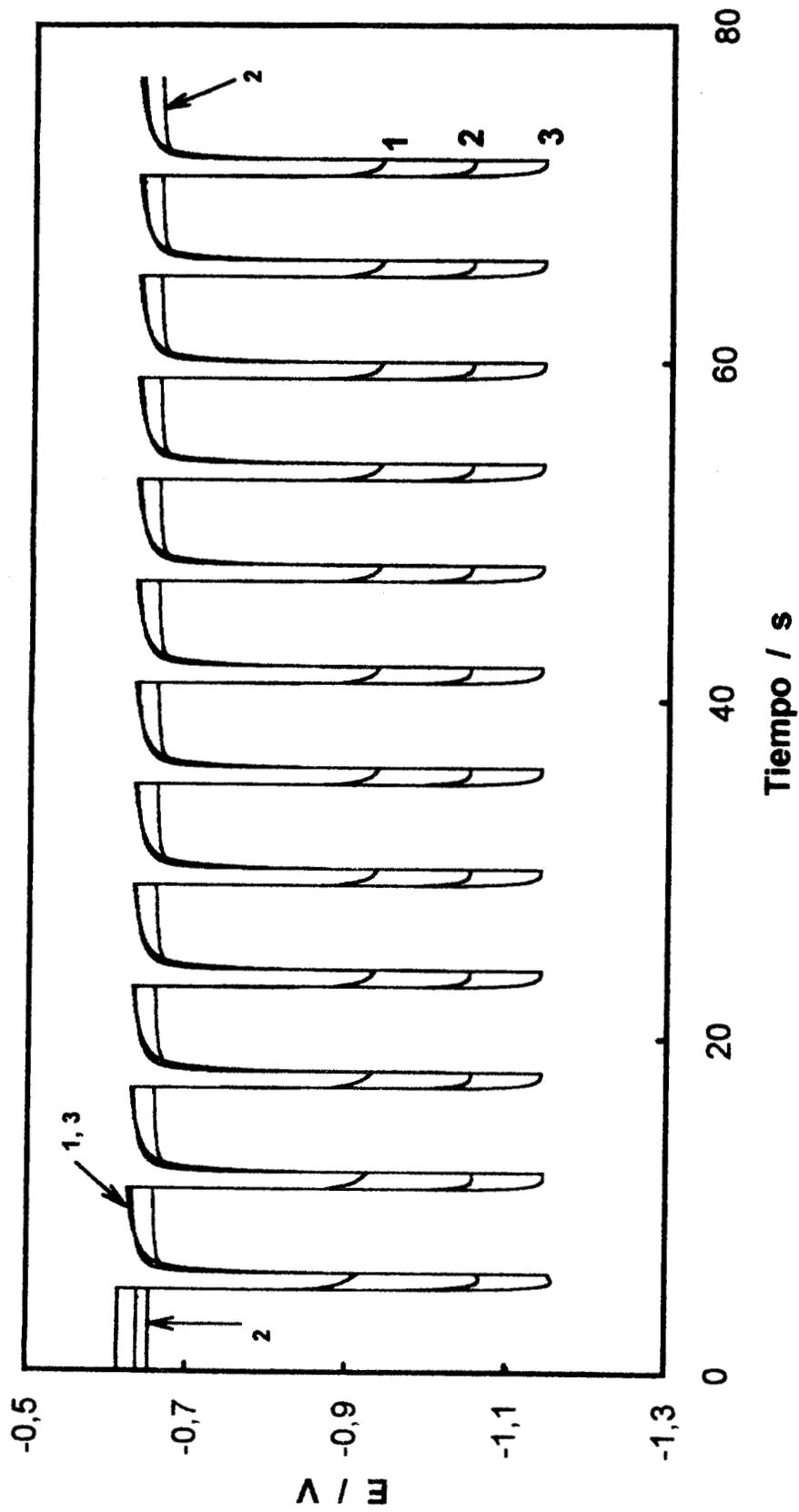


Figura 4.3.2.1. Respuesta E -tiempo del codeposito de plata y oro por electrólisis pulsada,
 1: $j_p = 0.1 j_{lim}$, 2: $j_p = 0.25 j_{lim}$, 3: $j_p = 0.5 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

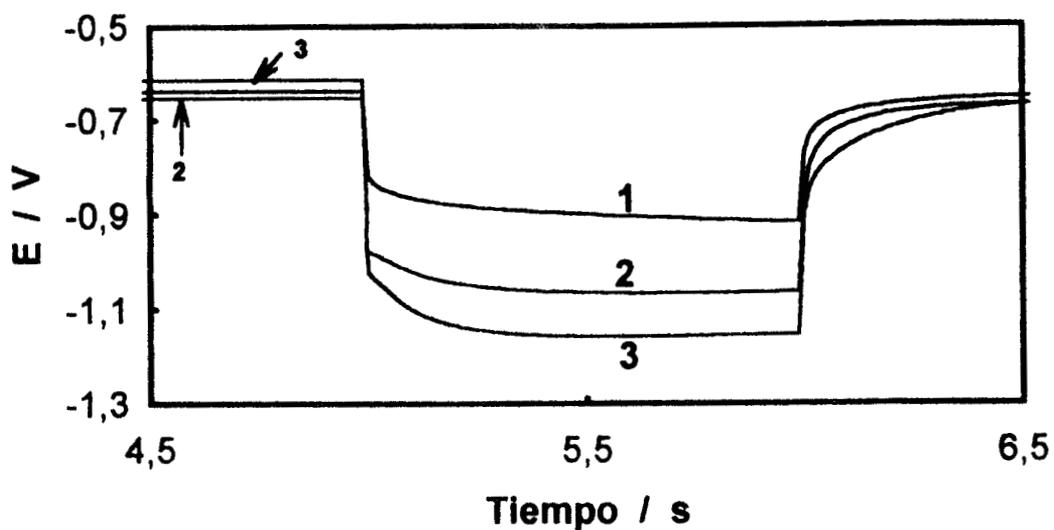


Figura 4.3.2.2. Respuesta E -tiempo del primer pulso del codepósito de plata y oro por electrólisis pulsada correspondiente a la figura 4.3.2.1, 1: $j_p = 0.1 j_{lim}$, 2: $j_p = 0.25 j_{lim}$, 3: $j_p = 0.5 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

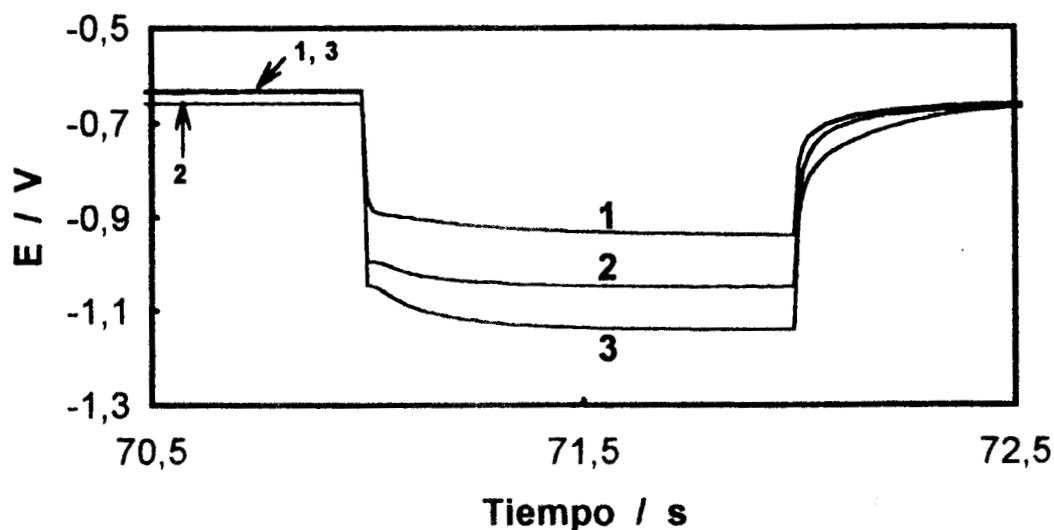


Figura 4.3.2.3. Respuesta E -tiempo del pulso 12 del codepósito de plata y oro por electrólisis pulsada correspondiente a la figura 4.3.2.1, 1: $j_p = 0.1 j_{lim}$, 2: $j_p = 0.25 j_{lim}$, 3: $j_p = 0.5 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

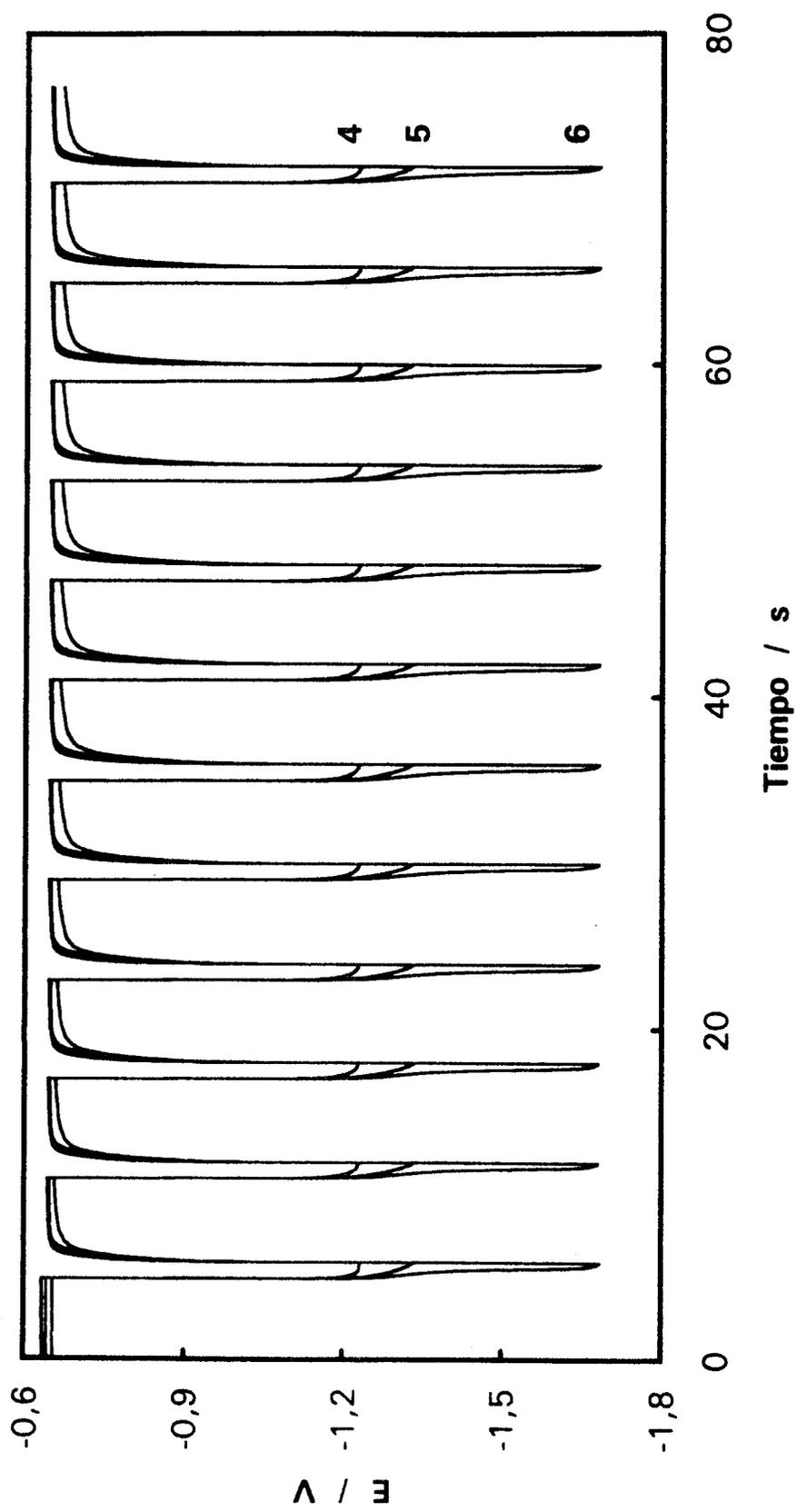


Figura 4.3.2.4. Respuesta E-tiempo del codeposito de plata y oro por electrólisis pulsada,

4: $j_p = 0.75 j_{lim}$, 5: $j_p = j_{lim}$, 6: $j_p = 1.2 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

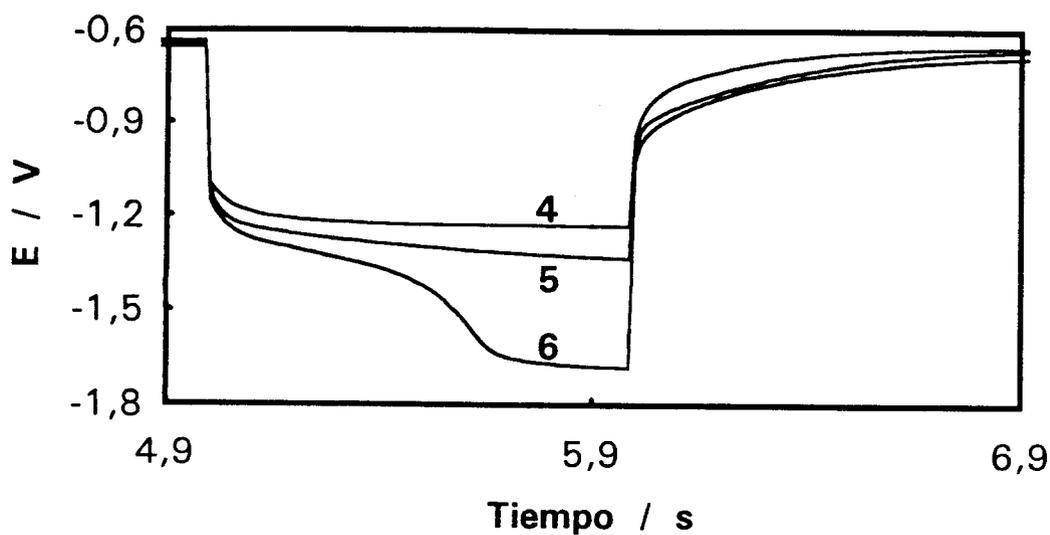


Figura 4.3.2.5. Respuesta E -tiempo del primer pulso del codepósito de plata y oro por electrólisis pulsada correspondiente a la figura 4.3.2.4, 4: $j_p = 0.75 j_{lim}$, 5: $j_p = j_{lim}$, 6: $j_p = 1.2 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

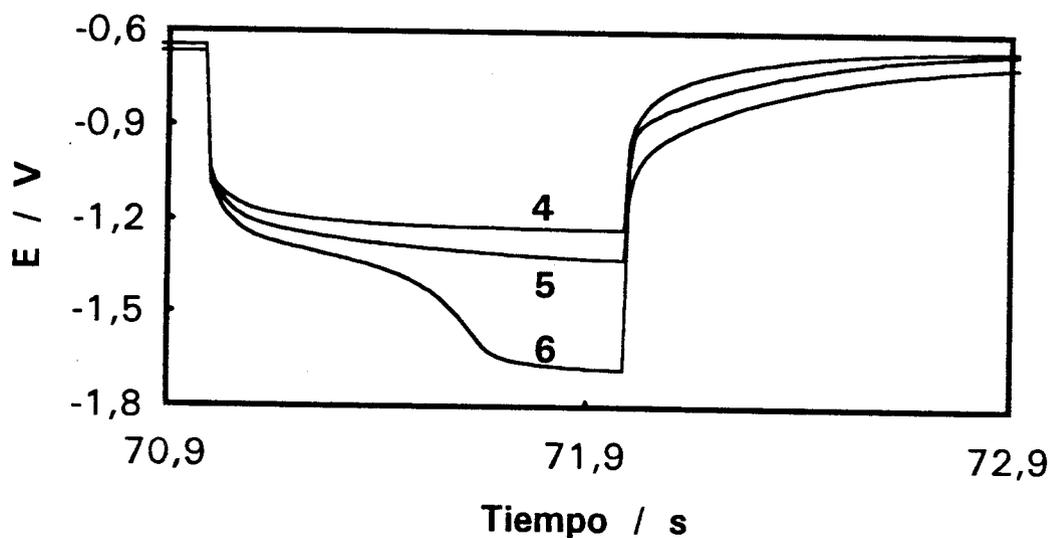


Figura 4.3.2.6. Respuesta E -tiempo del pulso 12 del codepósito de plata y oro por electrólisis pulsada correspondiente a la figura 4.3.2.4, 4: $j_p = 0.75 j_{lim}$, 5: $j_p = j_{lim}$, 6: $j_p = 1.2 j_{lim}$ y $\omega = 500$ rpm.

b) Efecto del tiempo de pulso en el codepósito de plata y oro.

El comportamiento del sistema Ag-Au respecto a la variación en el tiempo de pulso se analizó para dos casos: densidad de corriente de pulso alta ($j_p = j_{lim}$) y densidad de corriente de pulso baja ($j_p = 0.1 j_{lim}$); en ambos casos se trabajó con un tiempo de pausa constante (5 s).

En el primer caso, densidad de corriente de pulso alta, el tiempo de pulso utilizado fue de 1s, 0.5 s y 0.25 s; las figuras 4.3.2.7, 4.3.2.8 y 4.3.2.9 muestran las respuestas E -tiempo obtenidas para estos tres casos, respectivamente. Se observa que para los tres valores de t_{on} utilizados es posible la recuperación del potencial del electrodo con el tiempo de pausa impuesto (5 s), sin embargo, cuando el t_{on} es relativamente grande (1 s) la recuperación del potencial es significativamente más lenta, lo cual es lógico puesto que la cantidad de especie electroactiva consumida es mayor. Para los tres casos se obtiene que el potencial al final de t_{on} es prácticamente el mismo en impulsiones sucesivas e inclusive desde el primer pulso, además, dicho potencial es prácticamente el mismo independientemente del valor de t_{on} , lo cual se corrobora en la figura 4.3.2.10, donde se han superpuesto los pulsos número 12 de cada serie de impulsiones; la misma figura confirma que la recuperación de potencial es más rápida cuando t_{on} es pequeño (curvas 1 y 2). Estos resultados indican que, para este caso, el establecimiento de un estado permanente de electrólisis no presenta mayores complicaciones cuando se trabaja con una densidad de corriente de pulso relativamente alta, siendo la duración de t_{on} un factor secundario. Debe tenerse en cuenta, sin embargo, que cuando se trabajó el depósito individual de oro en este medio la recuperación de potencial durante t_{off} fue bastante lenta, por lo que en este caso del depósito simultáneo, el potencial del electrodo podría estar determinado principalmente por las especies de plata lo que hace que éste se recupere fácilmente. Esto significa que la aplicación de un tren de impulsiones en las cuales la recuperación de potencial durante t_{off} es completa no implicará necesariamente la obtención de un depósito de composición igual que cuando se utilice un tiempo de pausa mucho más grande. Con más razón, diferencias notables de composición se esperan en el depósito de una aleación cuando se apliquen tiempos de pausa que no muestren en la respuesta E -tiempo una recuperación total del potencial al final de t_{off} .

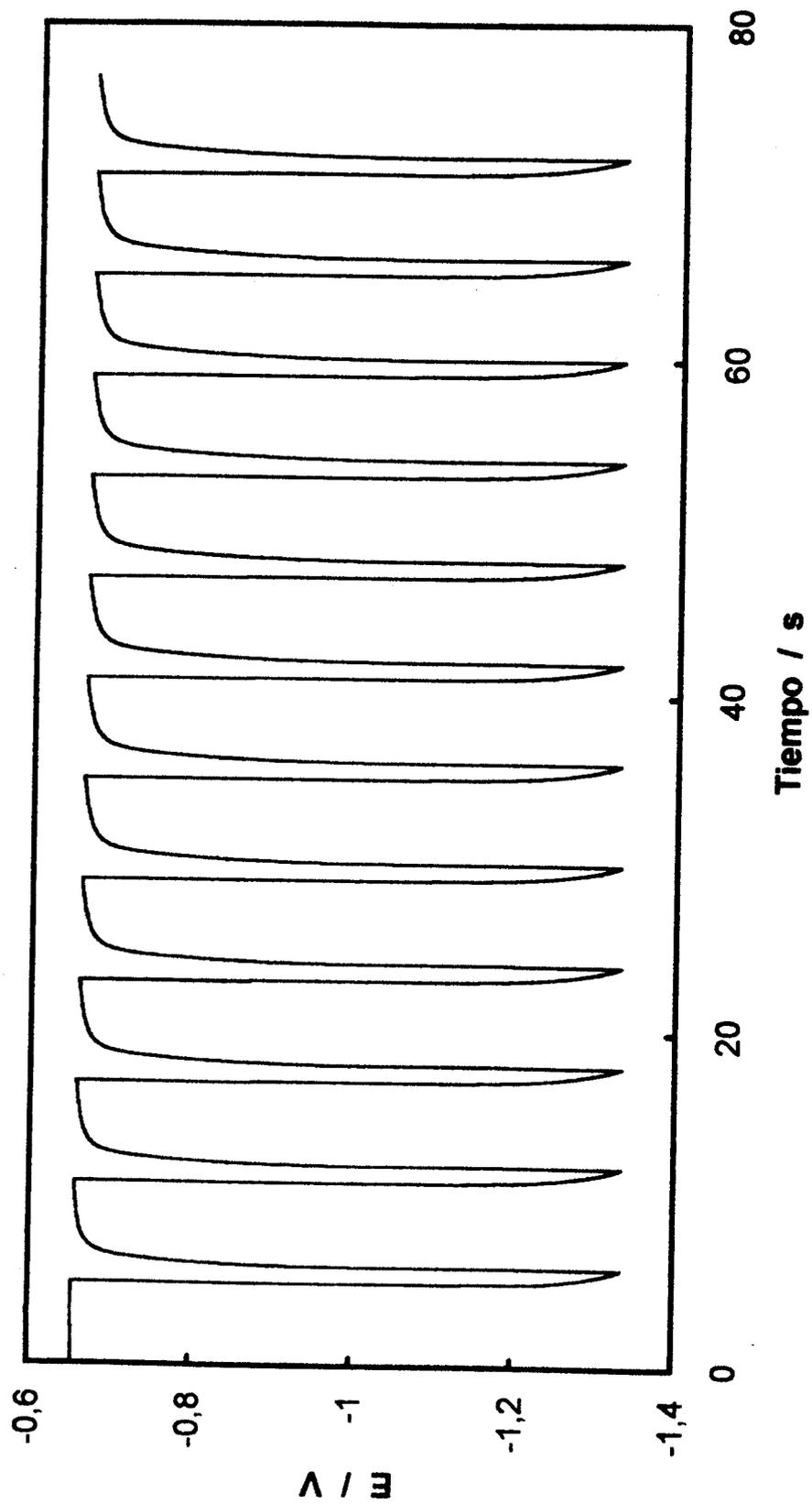


Figura 4.3.2.7. Respuesta E -tiempo del codeposito de Ag-Au por electrolisis pulsada, para $t_{on} = 1$ s, $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

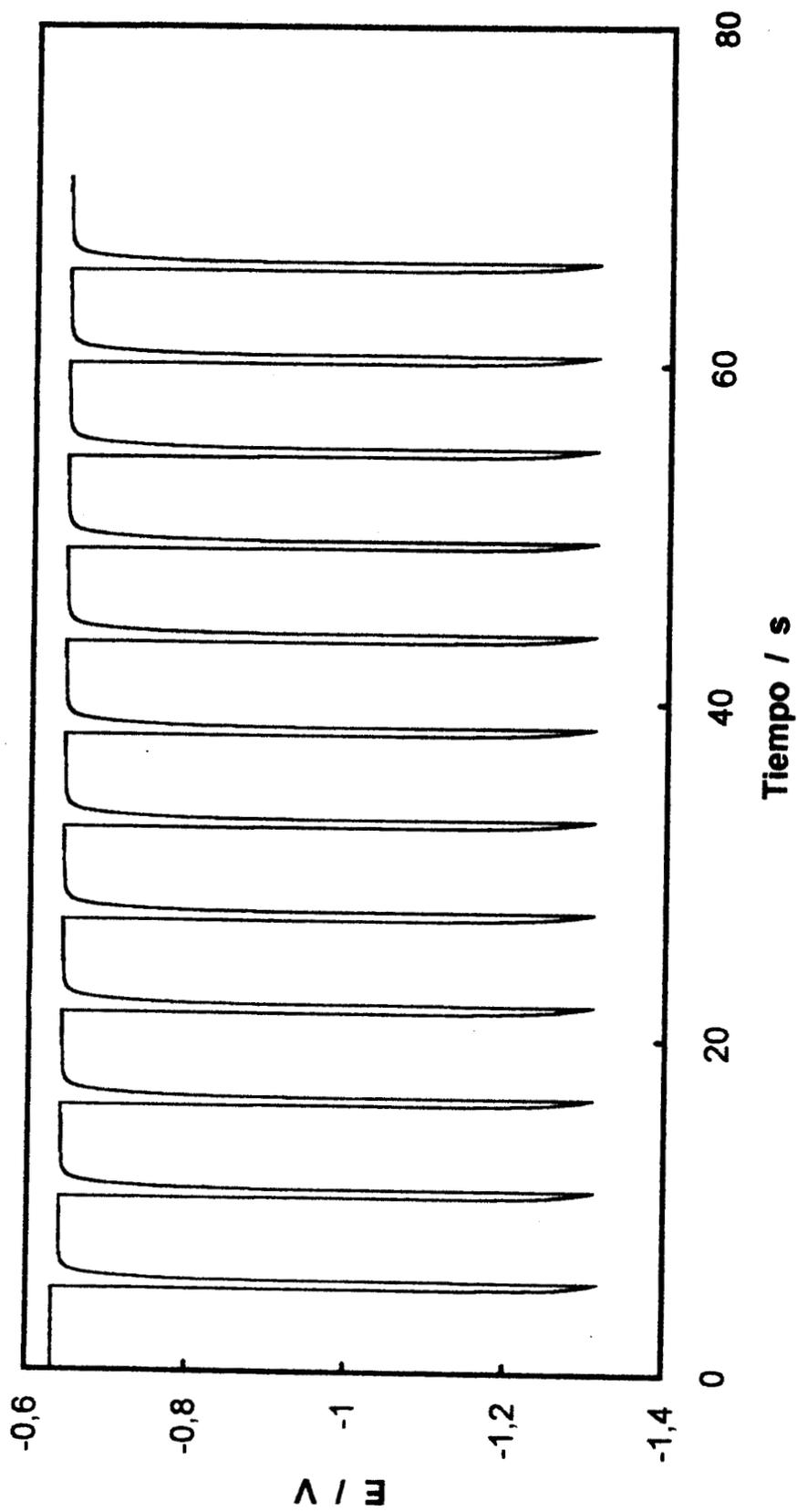


Figura 4.3.2.8. Respuesta E -tiempo del codepósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0.5$ s, $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

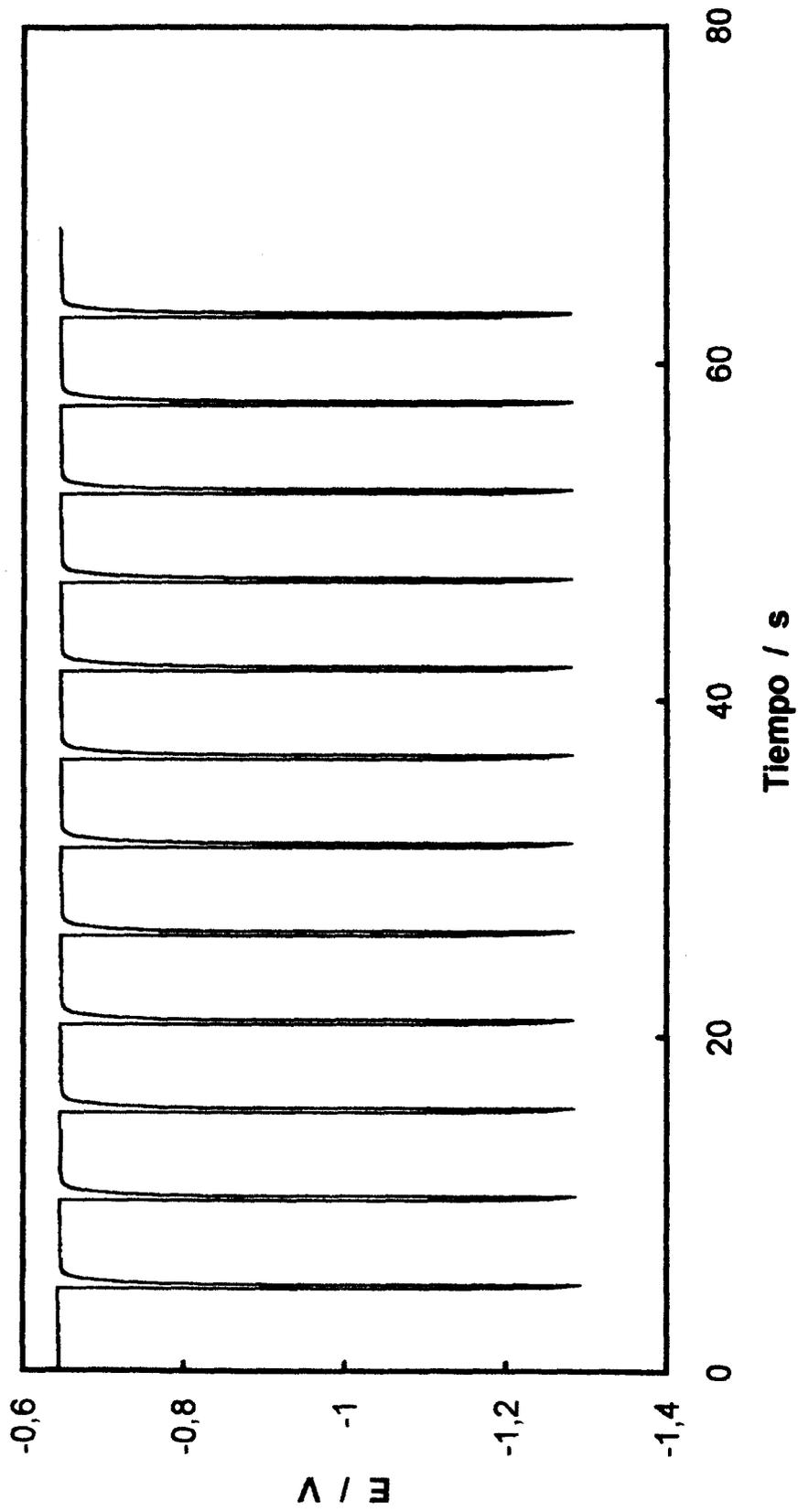


Figura 4.3.2.9. Respuesta E -tiempo del codepósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0.25$ s, $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

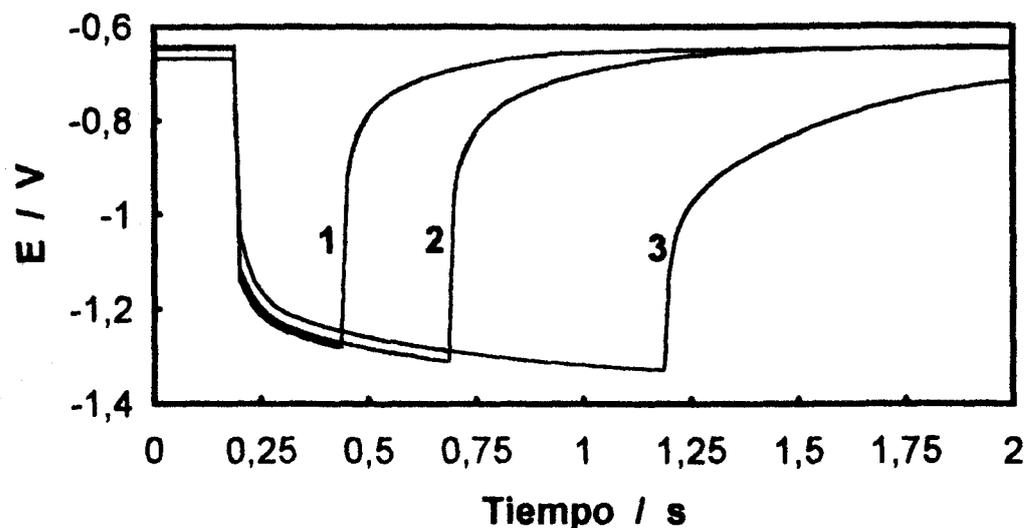


Figura 4.3.2.10. Respuesta E -tiempo del pulso 12 del depósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0,25$ s (curva 1), $t_{on} = 0,5$ s (curva 2) y $t_{on} = 1$ s (curva 3); $j_p = j_{lim}$, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

Para el caso de densidad de corriente de pulso aplicada baja, ésta fue de $j_p = 0,1 j_{lim}$ y el tiempo de pulso fue de 1 s, 0,5 s y 0,25 s. Las respectivas respuestas potencial-tiempo obtenidas se muestran en las figuras 4.3.2.11, 4.3.2.12 y 4.3.2.13. Como en el caso anterior, se comprueba que el t_{off} utilizado (5 s) es suficiente para lograr una recuperación completa del potencial del electrodo al final de t_{off} siendo esta recuperación más rápida cuando el t_{on} es más pequeño. En este caso el establecimiento de un estado permanente de electrólisis requiere de la aplicación de un cierto número de impulsiones sucesivas que crece a medida que j_p es más pequeña (fig. 4.3.2.13); sin embargo, esto no constituye un problema mayor ya que dicho número de impulsiones resulta pequeño cuando se compara con el número de impulsiones necesarias para lograr, por ejemplo, un espesor de depósito del orden de $1 \mu\text{m}$. En la figura 4.3.2.14 se muestra la superposición de los pulsos número 12 de las series anteriores, en ésta se observa que el potencial de depósito es casi el mismo independientemente de la duración de t_{on} , sin embargo, dicho potencial es menos negativo que el que se establece cuando la densidad de corriente de pulso es mayor (compárese con la figura 4.3.2.10). En esta situación, j_p bajas, es de esperarse que la composición del depósito obtenido sea notablemente diferente de la que se obtiene a j_p altas, y si se agrega el hecho de que t_{off} puede ser disminuído (o lo contrario) la diferencia será aún mayor.

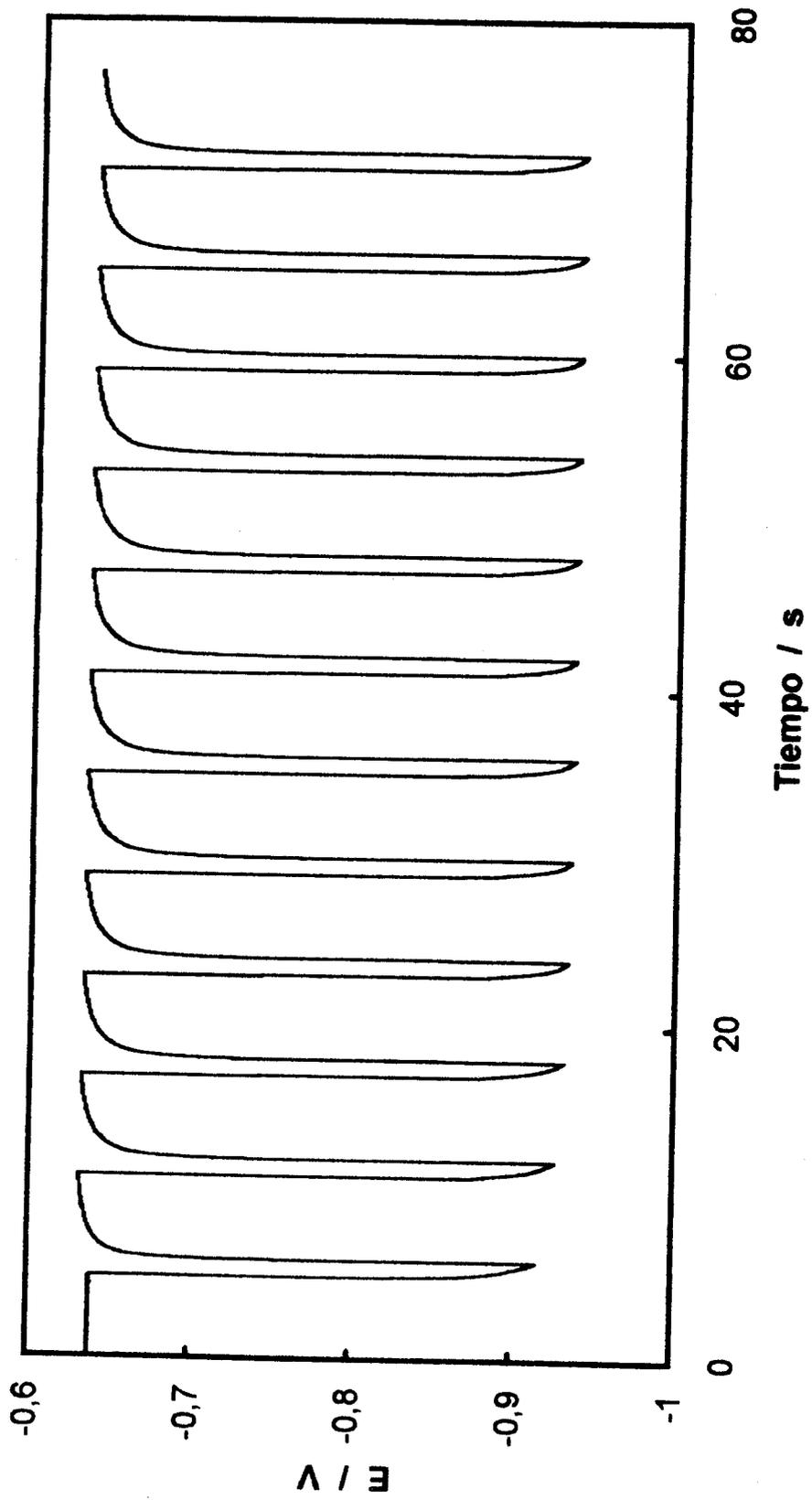


Figura 4.3.2.1.1. Respuesta E -tiempo del codeposito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 1$ s, $j_p = 0.1$ j_{lim} , $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

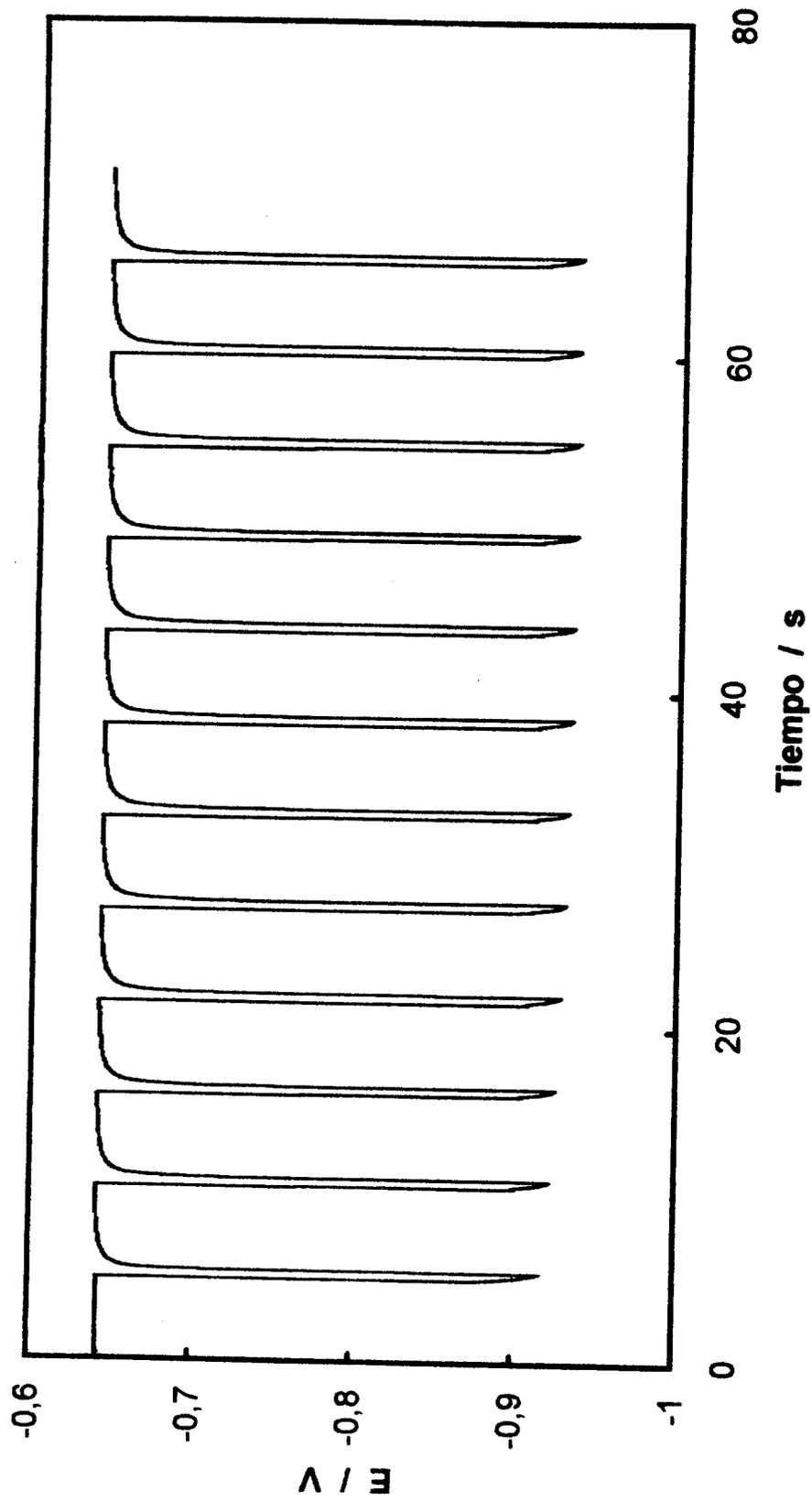


Figura 4.3.2.12. Respuesta E -tiempo del codepósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0.5$ s, $j_p = 0.1$ *Jim*, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

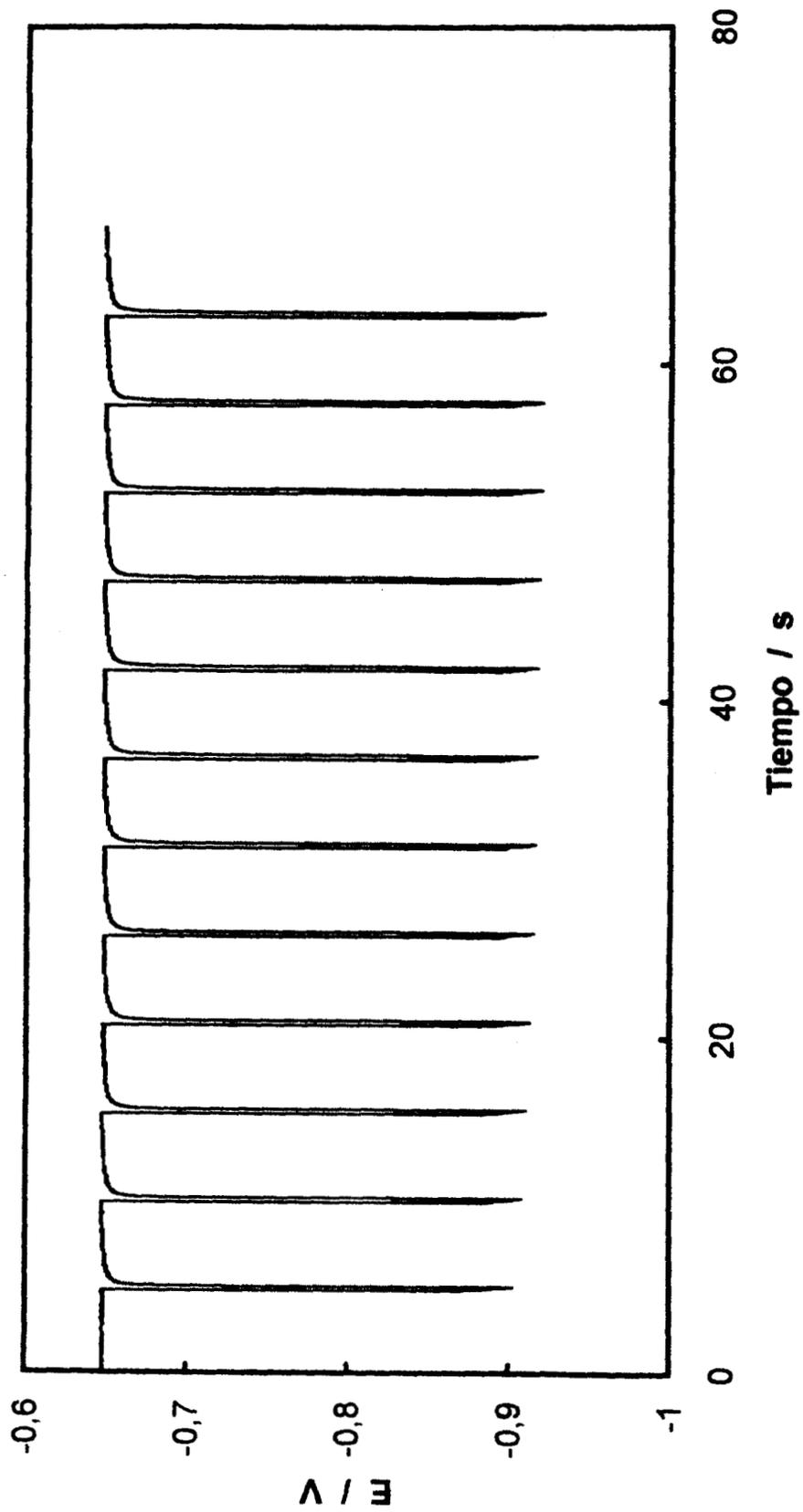


Figura 4.3.2.13. Respuesta E -tiempo del codepósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0.25$ s, $j_p = 0.1$ A/cm², $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

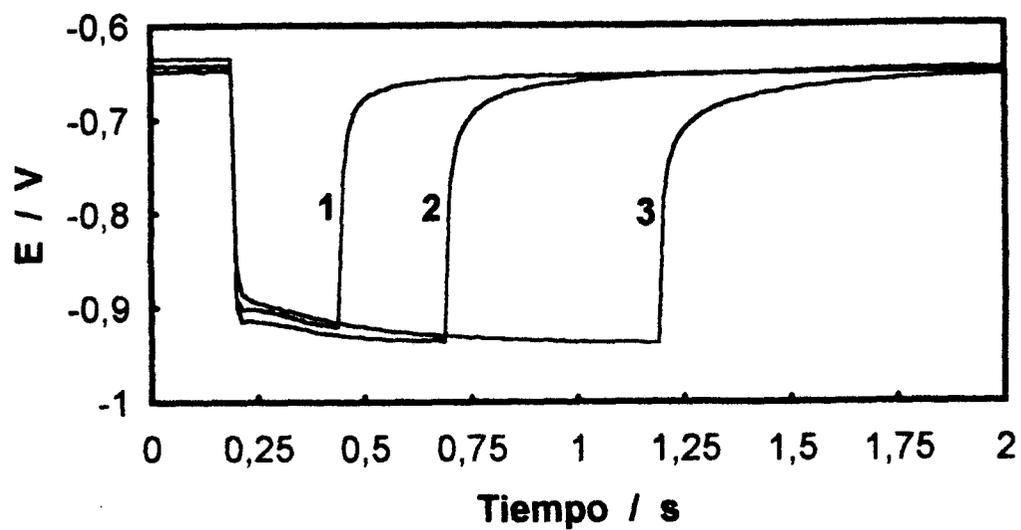


Figura 4.3.2.14. Respuesta E -tiempo del pulso 12 del depósito de Ag-Au por electrólisis pulsada, para $t_{on} = 0.25$ s (curva 1), $t_{on} = 0.5$ s (curva 2) y $t_{on} = 1$ s (curva 3); $j_p = 0.1 j_{lim}$, $t_{off} = 5$ s, $\omega = 500$ rpm.

4.3.3. MODELACION DE LA COMPOSICION PARA EL CODEPOSITO DE PLATA Y ORO.

En las secciones anteriores se han descrito los estudios que se efectuaron del sistema plata-oro en medio cianuro por medio de las técnicas electroquímicas en régimen estacionario, no estacionario y electrólisis pulsada. Se mostró que el codepósito de plata y oro muestra solo una señal correspondiente al depósito simultáneo a sobrepotenciales altos mientras que a sobrepotenciales bajos se obtiene una respuesta en corriente de naturaleza no difusional que se debe principalmente al depósito de plata, la especie más noble en medio cianuro. Por otra parte, las densidades de corriente medidas a sobrepotenciales altos tanto para las especies individuales como para el codepósito llevan a considerar que a tales potenciales el depósito obtenido estará constituido principalmente por oro (66% mol), con una disminución gradual de ésta especie en la medida en que el sobrepotencial impuesto sea menos negativo; la misma conclusión se obtiene si se analiza al sistema desde el punto de vista de una densidad de corriente catódica impuesta.

Asimismo, los resultados de los experimentos de electrólisis pulsada a régimen hidrodinámico impuesto mostraron la imposibilidad de obtener tiempos de transición diferentes para la reducción de las especies plata y oro; sin embargo, mostraron que el potencial que se establece durante el depósito simultáneo se hace más negativo en la medida en que la densidad de corriente de pulso se incrementa, lo cual brinda otra manera de obtener depósitos de aleaciones plata-oro de diferentes composiciones; en este trabajo se asume como una aleación a toda aquella solución sólida. A lo anterior debe agregarse el efecto de los parámetros característicos de la técnica de electrólisis pulsada, tiempo de pulso y tiempo de pausa, los cuales pueden modificar aún más la composición del depósito obtenido en función de los valores que se les asignen y dependiendo esto de la forma de las curvas potencial-tiempo.

Por lo anterior, en este trabajo se escogió como parámetro a modelar la composición de la aleación obtenida en función de los parámetros típicos de la técnica de electrólisis pulsada: tiempo de pulso, densidad de corriente de pulso y tiempo de pausa. Dicha modelación se realizó manteniendo constante la velocidad de rotación del electrodo ($\omega = 500$ rpm), durante el tiempo de pausa la corriente impuesta es cero y para lograr rendimientos farádicos del 100% en el codepósito, en ningún caso se rebasó la densidad de corriente límite evitando con esto la electrólisis del agua.

Los resultados previos muestran que de los parámetros manejados en la electrólisis pulsada la corriente de pulso determina, *a priori*, en gran medida la composición del

depósito obtenido, con variaciones que dependerán de la magnitud de los parámetros t_{on} y t_{off} . Para sistematizar ésto, se tienen las siguientes posibilidades:

j_{pulso}	t_{on}	t_{off}	
Grande	Grande	Grande	(4.3.3.1)
		Pequeño	(4.3.3.2)
	Pequeño	Grande	(4.3.3.3)
		Pequeño	(4.3.3.4)
Pequeña	Grande	Grande	(4.3.3.5)
		Pequeño	(4.3.3.6)
	Pequeño	Grande	(4.3.3.7)
		Pequeño	(4.3.3.8)

La tabla anterior muestra dos grandes secciones, que permiten hacer cualitativamente las siguientes consideraciones, válidas una vez que se establece el estado permanente de electrólisis: la primera corresponde a corrientes de pulso altas que conducen a obtener depósitos de aleaciones ricas en oro, mientras que la segunda sección permite la obtención de aleaciones ricas en plata. Si se trabaja de acuerdo a la condición 4.3.3.1 el depósito se estará realizando a sobrepotenciales altos y el tiempo de pausa permite la recuperación de la concentración de las especies electroactivas (sobre todo de oro) en la vecindad del electrodo antes de aplicarse una nueva impulsión por lo que se obtiene el depósito más rico posible en oro. En la condición 4.3.3.2, el tiempo de pausa no es suficiente para permitir una recuperación total de las concentraciones interfaciales de oro y plata, y por ejemplo un tiempo de pausa que permita una recuperación del potencial del orden de 10 % conduciría a depósitos menos ricos en oro que en el caso anterior (4.3.3.1).

Si se trabaja en la condición 4.3.3.3 la recuperación de concentración de las especies electroactivas en la vecindad del electrodo puede ser completa antes de la aplicación de un nuevo pulso, por lo que podrían obtenerse depósitos de composición similar a la de los obtenidos en la condición 4.3.3.1. Por el contrario, en la condición 4.3.3.4 es de esperarse que el contenido de plata se incremente sobre todo porque esta especie se recupera más rápido que las especies de oro (no olvidar que de todas maneras se trata de un depósito rico en oro, como lo indica j_p).

El grupo de condiciones 4.3.3.5 a 4.3.3.8 implica la obtención de depósitos comparativamente más ricos en plata que en los casos anteriores, pero debe tenerse en cuenta que a j_p bajas (sobrepotenciales bajos) se encuentran involucrados procesos de adsorción de las especies electroactivas y esto puede llevar a diferencias notables respecto a lo que cualitativamente se espera tomando en cuenta los parámetros t_{on} y t_{off} . Así, para la condición 4.3.3.5 el tiempo de pausa permite la regeneración de las concentraciones de plata y oro en la vecindad del electrodo por lo que el depósito obtenido será, entre los depósitos ricos en plata, el más rico en oro. Por el contrario, en la condición 4.3.3.6 se espera que el depósito contenga un poco menos de oro respecto al caso anterior debido a que el tiempo de pausa no es suficiente para restablecer la cantidad adsorbida. En el caso de las condiciones 4.3.3.7 y 4.3.3.8 se esperaría que los depósitos fuesen los más ricos en plata, con un contenido un poco mayor de plata en el caso de la condición 4.3.3.8.

Las condiciones 4.3.3.1 a 4.3.3.8 son las situaciones de trabajo más extremas que se pueden imponer al sistema en estudio, por lo que se requiere ahora pasar del aspecto cualitativo al cuantitativo. Esto se consigue a través de la metodología del diseño experimental [75, 76], la cual permite establecer sistemáticamente los experimentos mínimos a realizar (plan de experimentos) con vistas a la obtención finalmente de un modelo empírico de alta precisión que describa la composición de las aleaciones Ag-Au en función de las variables j_p , t_{on} y t_{off} , o sea:

$$\% \text{ mol de Au (o Ag) en la aleación} = f(j_p, t_{on}, t_{off}) \quad (4.3.3.9)$$

El primer paso de la obtención del modelo ya se ha discutido y consistió en identificar las variables que pueden influenciar el valor del parámetro a modelar, además, deben de reconocerse aquellos parámetros que eventualmente pudiesen tener un efecto y que para simplificar el tratamiento conviene mantener como constantes; en este trabajo se trata de la temperatura, la velocidad de rotación del electrodo ($\omega = 500$ rpm) y el rendimiento farádico. En el caso de la temperatura, se decidió trabajar a 20 °C para que el modelo involucre especies adsorbidas, lo cual es por demás novedoso; y en el caso del

rendimiento farádico, se tiene la certeza de que es del 100 % (como normalmente ocurre en los depósitos de plata y oro en medio cianuro) ya que en ningún caso se permitió electrólisis del agua y además el tiempo de pulso mínimo fue suficientemente grande como para que la carga de la doble capa no fuese una fuente de error.

El siguiente paso de la obtención del modelo consiste en establecer los intervalos de variación (valores máximo y mínimo) de las variables independientes.

Por lo que se refiere a la corriente de pulso aplicada, su valor máximo corresponde a la densidad de corriente límite del depósito simultáneo medida a 500 rpm, o sea, 21.01 mA cm^{-2} ; esto asegura la velocidad máxima de depósito sin producir electrólisis del agua. Por otro lado, el sistema dió lugar a una región de naturaleza difusional y otra de poca dependencia difusional (región de activación) a sobrepotenciales bajos (figuras 4.3.1.1 y 4.3.1.2), por esta razón se decidió intentar la modelación proponiendo un modelo para cada región. Para la región de difusión se tomó como valor máximo $j_p = 21.01 \text{ mA cm}^{-2}$ y como valor mínimo el correspondiente a la corriente límite del depósito individual de plata $j_p = 6.88 \text{ mA cm}^{-2}$. Para la región de activación se tomó como límite superior $j_p = 6.88 \text{ mA cm}^{-2}$ y como límite inferior la décima parte de éste valor, con lo que se cubre toda la gama posible de corrientes de depósito.

De los experimentos realizados de electrólisis pulsada del codepósito de plata y oro (ver figuras 4.3.2.10 y 4.3.2.14) se desprende que un tiempo de pulso de 1 s es más que suficiente para realizar el depósito sin electrólisis del agua aún cuando se aplique la corriente más elevada posible que es la corriente límite del depósito simultáneo a 500 rpm; por otro lado, un tiempo de pulso de 0.1 s es suficiente para establecer el potencial de depósito y además implica haber efectuado la carga de la doble capa siendo ésta carga muy pequeña respecto a la carga total pasada durante el pulso, lo cual garantiza alto rendimiento farádico.

Las figuras 4.3.2.10 ($j_p = j_{lim}$) y 4.3.2.14 ($j_p = 0.1 j_{lim}$) muestran que un tiempo de pausa de 1 s es suficiente para lograr la recuperación del potencial del electrodo tanto para j_p altas como bajas, por ésto, se tomó como valor máximo $t_{off} = 1 \text{ s}$. En particular, la figura 4.3.2.10 muestra que cuando han transcurrido 0.1 s del tiempo de pausa la recuperación del potencial del electrodo no es completa, por lo que es de esperarse que una nueva impulsión estará siendo aplicada sobre un electrodo en el cual la recuperación de las concentraciones en su vecindad no ha sido completa; esto dá la posibilidad de obtener depósitos de aleación Ag-Au de diversas composiciones, diferentes a lo que se obtiene en un régimen continuo. Por lo anterior, se decidió utilizar un tiempo de pausa mínimo de 0.1 s.

Para una mejor presentación de los resultados del modelo los valores de j_p se han tomado como positivos y además se trabajó con las intensidades de corriente de pulso (I_p) en lugar de j_p , lo cual no constituye ninguna desventaja para el modelo obtenido. Así, los valores límite para cada variable en cada región de trabajo se resumen a continuación:

Región de difusión:

$$216 \mu\text{A} \leq I_p \leq 660 \mu\text{A} (I_{lim}, Au-Ag) \quad (4.3.3.10)$$

$$0.1 \text{ s} \leq t_{on} \leq 1.0 \text{ s} \quad (4.3.3.11)$$

$$0.1 \text{ s} \leq t_{off} \leq 1.0 \text{ s} \quad (4.3.3.12)$$

Región de activación:

$$22 \mu\text{A} \leq I_p \leq 216 \mu\text{A} (I_{lim}, Ag) \quad (4.3.3.13)$$

$$0.1 \text{ s} \leq t_{on} \leq 1.0 \text{ s} \quad (4.3.3.14)$$

$$0.1 \text{ s} \leq t_{off} \leq 1.0 \text{ s} \quad (4.3.3.15)$$

Se consideró que un modelo de segundo grado, o también llamado Cuadrático Centrado, podría ser suficiente para expresar (y después predecir) la composición de las aleaciones plata-oro en función de los parámetros de electrólisis pulsada, así, el modelo buscado es de la forma general:

$$\begin{aligned} \%At(Au) = & b_0 + b_1(I_p - \bar{I}_p) + b_2(t_{off} - \bar{t}_{off}) + b_3(t_{on} - \bar{t}_{on}) \\ & + b_4(I_p - \bar{I}_p)(t_{off} - \bar{t}_{off}) + b_5(I_p - \bar{I}_p)(t_{on} - \bar{t}_{on}) + b_6(t_{off} - \bar{t}_{off})(t_{on} - \bar{t}_{on}) \\ & + b_7(I_p - \bar{I}_p)^2 + b_8(t_{off} - \bar{t}_{off})^2 + b_9(t_{on} - \bar{t}_{on})^2 \end{aligned} \quad (4.3.3.16)$$

donde $\%At(Au)$ significa el porcentaje atómico de oro en la aleación (equivalente al porcentaje molar), b_j son los coeficientes a determinar del modelo y las diferencias $X_i - \bar{X}_i$ indican que se está trabajando con variables centradas; cada valor \bar{X}_i es fijo para el modelo obtenido dentro del dominio experimental establecido y se calcula haciendo la diferencia entre el valor máximo y mínimo de cada variable X_i (expresiones 4.3.3.10 a 4.3.3.15) y dividiendo por 2, o sea:

$$\bar{X}_i = (X_{\max} - X_{\min}) / 2 \quad (4.3.3.17)$$

El modelo planteado en la expresión 4.3.3.16 toma en cuenta los efectos principales a grado 1 y 2, y toma en cuenta las interacciones entre los parámetros a orden 1. La determinación de los coeficientes del modelo implica la realización de una serie de

experimentos que se denomina Plan de Experiencias, en este plan de experiencias están contenidos todos los experimentos mínimos necesarios para la determinación precisa de los coeficientes del modelo. Para cada modelo planteado se debe escoger el plan de experiencias más adecuado, como lo indican los textos de Diseño Experimental o también llamado Diseño Estadístico de Experimentos [75, 76].

Para el modelo de la expresión 4.3.3.16 los textos clásicos recomiendan adoptar un plan de experiencias llamado factorial completo a 3 niveles que se denota como 3^k , donde k indica el número de factores (o variables), lo cual lleva a la realización necesariamente de 27 experimentos. Para no efectuar tantos experimentos existe como alternativa el plan centrado compuesto (Composite Centre) de Box y Wilson el cual implica la realización de 15 experimentos.

En este trabajo se adoptó un Plan D Óptimo disponible en el programa comercial de diseño experimental llamado ECHIP y que lleva a la realización de 15 experimentos para poder determinar los coeficientes del modelo planteado, además, permite al usuario indicar el número de experimentos a repetir (que el programa elige) con lo que la validación del modelo queda comprendida; en este trabajo se indicó al programa la repetición de 5 experimentos por lo que en total se efectuaron 20. El plan D óptimo tiene también la ventaja de que no se requiere trabajar con variables codificadas, con lo que los experimentos a realizar se reconocen directamente y la presentación de los resultados es mucho más clara.

a) Aleaciones oro-plata preparadas en la región de difusión.

La tabla 4.3.3.1 reporta los experimentos realizados de acuerdo al plan D óptimo para la región de difusión de la preparación de las aleaciones plata-oro; el orden de los experimentos es tal como lo da el programa, no siendo necesario efectuarlos en el mismo orden.

En la misma tabla 4.3.3.1 se reporta en la última columna la composición obtenida de la aleación y determinada por medio de la técnica de microanálisis de rayos-X adaptada a un microscopio electrónico de barrido JEOL-6400. Se observa que en la región de difusión la composición de las aleaciones está comprendida entre 34 y 74 % At (Au). En este caso los depósitos fueron preparados directamente sobre un electrodo con depósito de níquel y el número de ciclos de electrólisis pulsada se ajustó en todos los casos para aplicar la misma carga total y lograr un espesor del orden de 5 μm en todas las muestras.

Tabla 4.3.3.1. Serie de experimentos del plan D óptimo para el depósito de aleaciones Ag-Au en la región de difusión y composición obtenida del depósito.

Experimento	Intensidad (I_p , μA)	t_{off} (s)	t_{on} (s)	%At (Au)
4	216.000	0.1000	1.0000	55.77
6	438.000	1.0000	0.5500	62.33
15	216.000	0.5500	0.1000	36.61
8	438.000	0.5500	1.0000	66.44
5	660.000	1.0000	1.0000	69.73
13	438.000	0.1000	0.1000	60.79
11	660.000	1.0000	0.5500	70.04
5	660.000	1.0000	1.0000	69.51
3	216.000	1.0000	0.1000	34.23
7	216.000	0.5500	0.5500	47.89
10	660.000	0.1000	0.5500	73.83
1	216.000	1.0000	1.0000	52.98
1	216.000	1.0000	1.0000	52.86
3	216.000	1.0000	0.1000	39.52
2	660.000	0.5500	0.1000	58.47
4	216.000	0.1000	1.0000	55.85
9	216.000	0.1000	0.1000	48.32
2	660.000	0.5500	0.1000	59.74
12	438.000	1.0000	0.1000	50.85
14	660.000	0.5500	1.0000	71.23

El tratamiento de los resultados se realizó con el mismo programa (ECHIP), lo que permitió obtener los coeficientes del modelo y quedando:

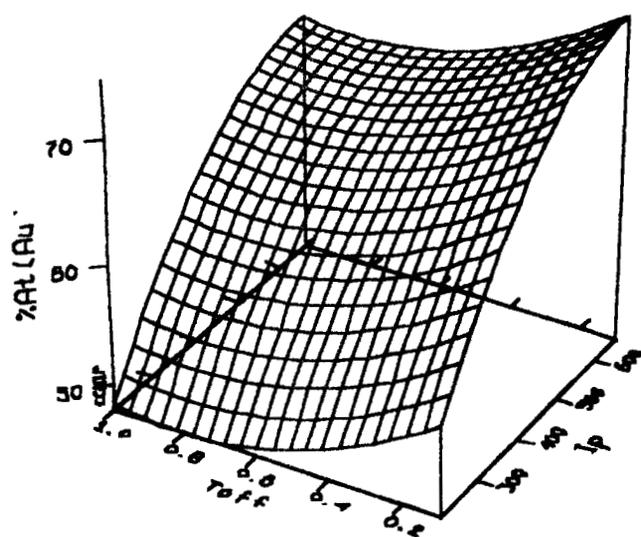
$$\begin{aligned}
 \%At(Au) = & 63.2415 + 0.0438243(I_p - \bar{I}_p) - 7.74247(t_{off} - \bar{t}_{off}) \\
 & + 13.4444(t_{on} - \bar{t}_{on}) + 7.41081(t_{off} - \bar{t}_{off})(t_{on} - \bar{t}_{on}) - 9.38365 \times 10^{-5}(I_p - \bar{I}_p)^2 \\
 & + 14.4082(t_{off} - \bar{t}_{off})^2 - 19.3826(t_{on} - \bar{t}_{on})^2
 \end{aligned} \tag{4.3.3.18}$$

El coeficiente de correlación obtenido fue de 0.975, que es excelente. De las interacciones posibles, únicamente la de t_{off} y t_{on} es importante. La expresión 4.3.3.18 permite hacer representaciones gráficas del contenido de oro en la aleación en función de las variables independientes I_p , t_{off} y t_{on} ; tales representaciones se denominan superficies de respuesta y para hacer posible su trazo en tres dimensiones se requiere fijar el valor de una de las variables. Las figuras 4.3.3.1 a 4.3.3.3 muestran ejemplos de superficies de respuesta y en ellas se ha incluido un trazo bidimensional que se obtiene haciendo cortes a $\%At(Au)$ constante y proyectando sobre el plano que definen dos variables, las curvas que se obtienen se llaman curvas de iso-respuesta y todos los puntos sobre la misma curva indican los valores de las variables que llevan a obtener la misma respuesta.

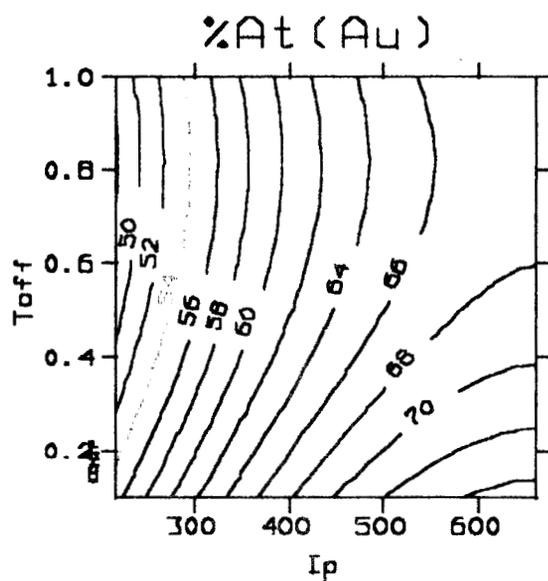
La figura 4.3.3.1(a) muestra la superficie de respuesta para la condición $t_{on} = 0.55$ s, de donde se observa que a esta condición el contenido de oro crece al incrementarse la intensidad de corriente de pulso pero disminuye lentamente cuando t_{off} crece hasta aproximadamente 0.7 s. Las correspondientes curvas de iso-respuesta se muestran en la figura 4.3.3.1(b) y se puede ver que es posible obtener depósitos de aproximadamente 48 $\%At(Au)$ si se trabaja a I_p baja (216 μA , la mínima para el modelo) y si se aplican tiempos de pausa mayores a aproximadamente 0.6 s. Depósitos ricos en oro hasta del orden de 74 $\%At(Au)$ son posibles si se trabaja a I_p alta y t_{off} muy baja.

La figura 4.3.3.2(a) da la superficie de respuesta cuando se trabaja a $I_p = 438 \mu A$; el contenido de oro en el depósito crece a medida que t_{on} se incrementa y que t_{off} es más pequeño. Cuando t_{on} es grande el contenido de oro disminuye al aumentar t_{off} pero se llega a definir un mínimo que se traduce en la figura 4.3.3.2(b) en una divergencia de las curvas de iso-respuesta.

Por otra parte, si se trabaja a la condición de t_{off} constante e igual a 0.55 s, se obtiene una superficie de respuesta de apariencia diferente a las dos anteriores y que se muestra en la figura 4.3.3.3(a). Se observa que el contenido de oro en el depósito siempre crece a esta condición cuando t_{on} e I_p se incrementan sin llegarse a definir un máximo, lo cual es más claro en las curvas de iso-respuesta correspondientes y que se observan en la figura 4.3.3.3(b). Si se trabaja a t_{on} mayor a 1 s no se lograría aumentar el contenido de oro ya que plata y oro se depositan simultáneamente limitados por transporte y no es posible incrementar I_p ya que se tendría el problema adicional de electrólisis del agua, no comprendido en el modelo.

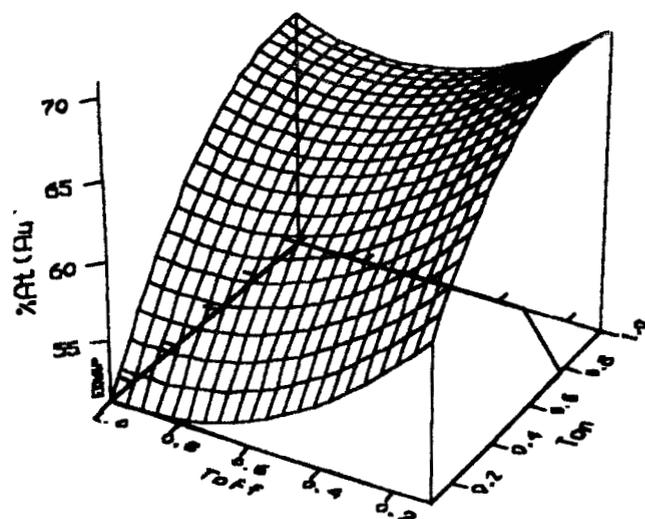


a

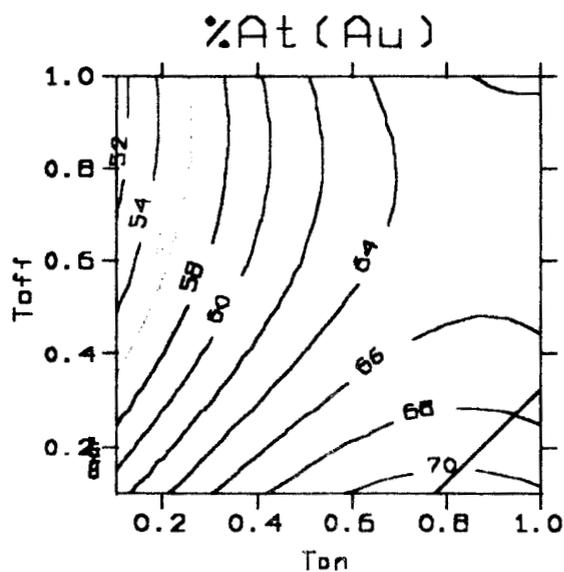


b

Figura 4.3.3.1. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta (b) para el codepósito de plata y oro en régimen difusional, ambas para la condición $t_{on} = 0.55$ s. I_p : μA y t_{off} : s.



a



b

Figura 4.3.3.2. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta (b) para el codepósito de plata y oro en régimen difusional, ambas para $I_p = 438 \mu\text{A}$, t_{off} y t_{on} s.

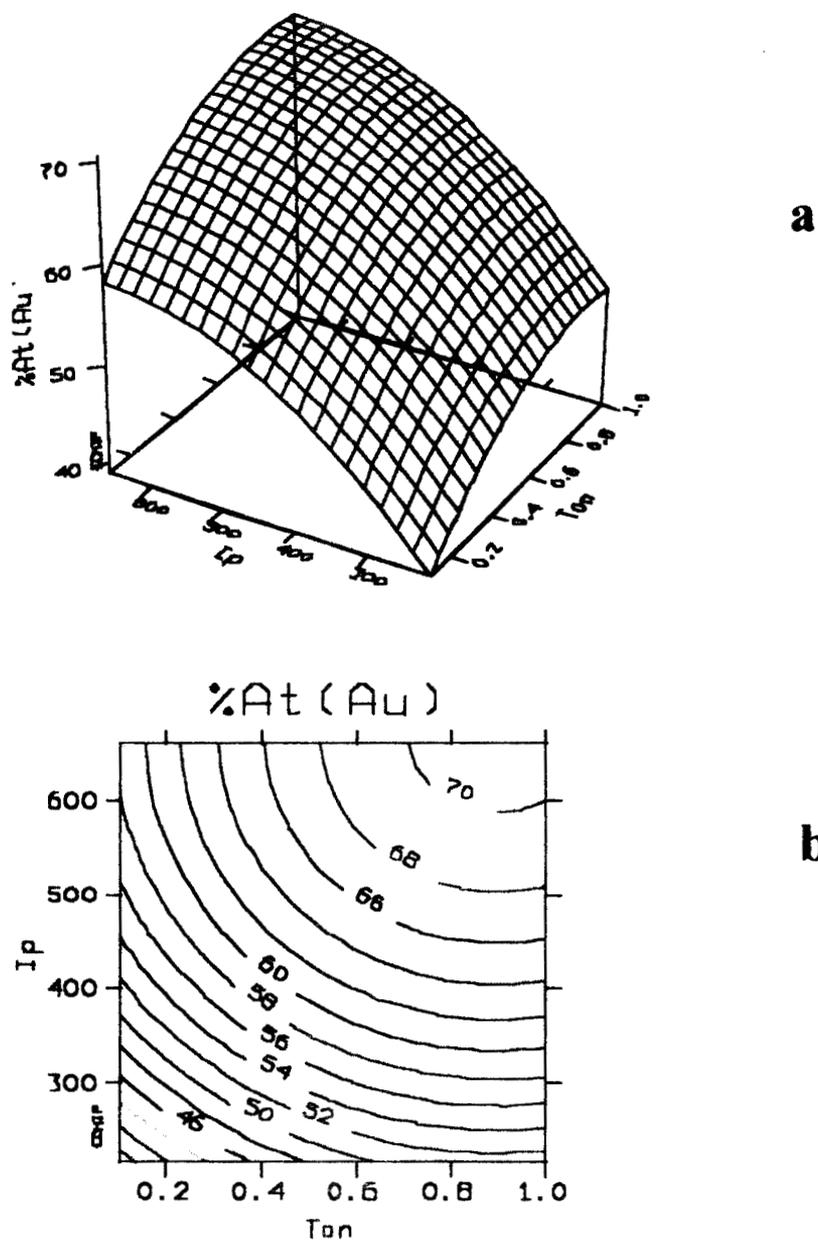


Figura 4.3.3.3. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta (b) para el codepósito de plata y oro en régimen difusional, para la condición $t_{off} = 0.55$ s. I_p : μA , t_{on} : s.

b) Aleaciones oro-plata preparadas en la región de activación.

Como se indicó antes, para la región de activación del depósito simultáneo de plata y oro se propuso un modelo similar al planteado en la expresión 4.3.3.16. Los límites de cada parámetro en la región de activación se dan en las expresiones 4.3.3.13 a la 4.3.3.15 y el plan de experiencias nuevamente es el llamado D óptimo construido con el programa ECHIP que implica 15 experimentos más 5 repetidos para un total de 20. El plan de experimentos y los resultados obtenidos de la composición del depósito se dan en la siguiente tabla.

Tabla 4.3.3.2. Serie de experimentos del plan D óptimo para el depósito de aleaciones Ag-Au en la región de activación y composición obtenida del depósito.

Experimento	Intensidad (I_p , μA)	t_{off} (s)	t_{on} (s)	%At (Au)
5	216.000	1.0000	1.0000	53.73
1	22.000	1.0000	1.0000	31.19
11	216.000	1.0000	0.5500	48.97
15	22.000	0.5500	0.1000	26.98
3	22.000	1.0000	0.1000	19.66
7	22.000	0.5500	0.5500	31.74
6	119.000	1.0000	0.5500	40.00
1	22.000	1.0000	1.0000	31.69
4	22.000	0.1000	1.0000	30.37
9	22.000	0.1000	0.1000	28.17
2	216.000	0.5500	0.1000	39.30
12	119.000	1.0000	0.1000	33.52
8	119.000	0.5500	1.0000	42.27
13	119.000	0.1000	0.1000	40.88
3	22.000	1.0000	0.1000	30.34
14	216.000	0.5500	1.0000	53.42
4	22.000	0.1000	1.0000	34.50
2	216.000	0.5500	0.1000	40.77
10	216.000	0.1000	0.5500	53.96
5	216.000	1.0000	1.0000	52.14

Se observa que en este caso, región de activación, es posible obtener aleaciones plata-oro de composición variable entre 20 y 54 % At (Au). Los resultados obtenidos se tratan similarmente al caso anterior, con el programa ECHIP, con lo que se obtienen los valores de los coeficientes del modelo y queda:

$$\begin{aligned} \%At(Au) = & 41.7971 + 0.0950132(I_p - \bar{I}_p) - 3.85489(t_{off} - \bar{t}_{off}) \\ & + 9.49563(t_{on} - \bar{t}_{on}) + 0.0470417(I_p - \bar{I}_p)(t_{on} - \bar{t}_{on}) - 15.1309(t_{on} - \bar{t}_{on})^2 \end{aligned} \quad (4.3.3.19)$$

En este caso se obtuvo un coeficiente de correlación de 0.925, las interacciones de I_p con t_{off} y la de t_{off} con t_{on} no intervienen ni los términos cuadráticos de I_p y t_{off} .

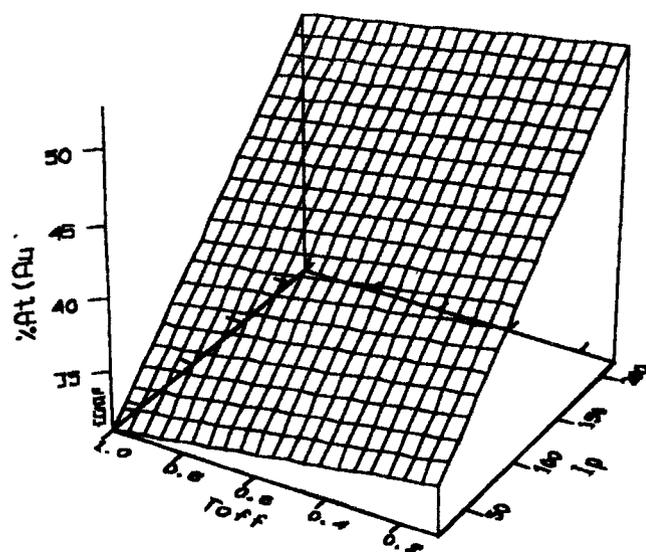
La figura 4.3.3.4(a) muestra la superficie de respuesta obtenida a partir de la expresión 4.3.3.19 para la condición $t_{on} = 0.55$ s. Se observa que el contenido de oro en el depósito se incrementa linealmente al aumentar I_p y al disminuir t_{off} , siendo más pequeña la dependencia respecto a t_{off} . Por esta razón las curvas de iso-respuesta mostradas en la figura 4.3.3.4(b) son lineales y casi verticales, aumentando el contenido de oro de izquierda a derecha al pasar de una curva a otra.

Si se trabaja en la condición de I_p constante se obtienen superficies de respuesta como la mostrada en la figura 4.3.3.5(a) para el caso de $I_p = 119 \mu A$. En este caso el porcentaje de oro en el depósito crece de manera no lineal al incrementarse t_{on} pero disminuye lentamente cuando t_{off} se incrementa. La figura 4.3.3.5(b) muestra las correspondientes curvas de iso-respuesta y se observa que para t_{on} pequeños dichas curvas son casi lineales pero no para valores altos. Considérese por ejemplo que $t_{off} = 0.58$ s y que t_{on} se incrementa poco a poco, esto corresponde a un trazo horizontal en la figura 4.3.3.5(b) que corta iso-respuestas e indica que el contenido de oro aumenta de izquierda a derecha, sin embargo, dicho trazo corta dos veces la curva de iso-respuesta de 43%(Au) e indica que para valores de t_{on} entre 0.8 y 1.0 s el contenido de oro pasó por un valor máximo, que no es fácil de observar en la figura 4.3.3.5(a).

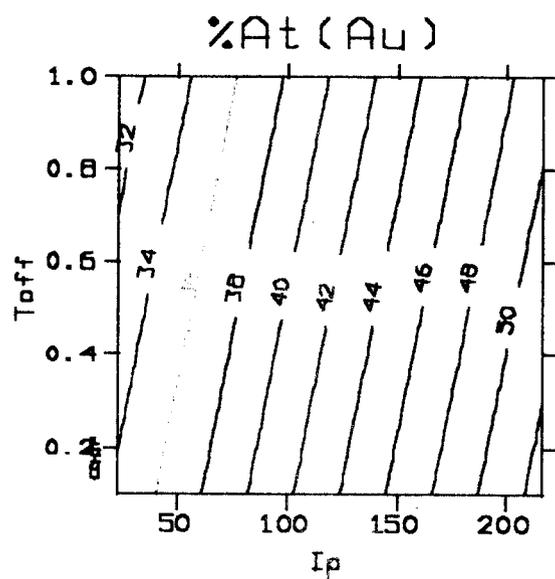
Finalmente, la figura 4.3.3.6(a) muestra la superficie de respuesta cuando se trabaja a un tiempo de pausa constante, en este caso 0.55 s. El depósito se enriquece en oro cuando t_{on} aumenta sobre todo para valores menores de 0.6 s, lo cual es más evidente en las curvas de iso-respuesta de la figura 4.3.3.6(b). También se incrementa el contenido de oro al aumentar I_p y en este caso de manera casi lineal, como se observa en la figura 4.3.3.6(a).

Los modelos así obtenidos permiten predecir con precisión la composición de las aleaciones plata-oro preparadas por electrólisis pulsada y en función de los parámetros I_p , t_{on} y t_{off} . La composición del depósito estará comprendida entre 20 y 75 % en porcentaje atómico de oro dentro de las condiciones iniciales establecidas y respecto a lo predicho cualitativamente en base a las expresiones 4.3.3.1 a 4.3.3.8, los resultados obtenidos llevan a lo siguiente:

- Se confirma que una intensidad de corriente de pulso grande determina en gran medida la obtención de los depósitos más ricos en oro, compárese globalmente la tabla 4.3.3.1 con la 4.3.3.2 y sobre todo los experimentos a la I_p más elevada (660 μA).
- Cuando I_p es la mínima en la región de difusión (216 μA , tabla 4.3.3.1) se obtienen los depósitos más ricos en plata (experimentos 3 y 15), como se había previsto.
- En la región de activación, cuando I_p es la más alta (216 μA) se obtienen los depósitos más ricos en oro (experimentos 5, 11 y 10 de la tabla 4.3.3.2), como se tenía previsto.
- Cuando I_p es la mínima en la región de activación los depósitos obtenidos son los más ricos en plata (experimentos 1, 3, 4, etc., tabla 4.3.3.2).

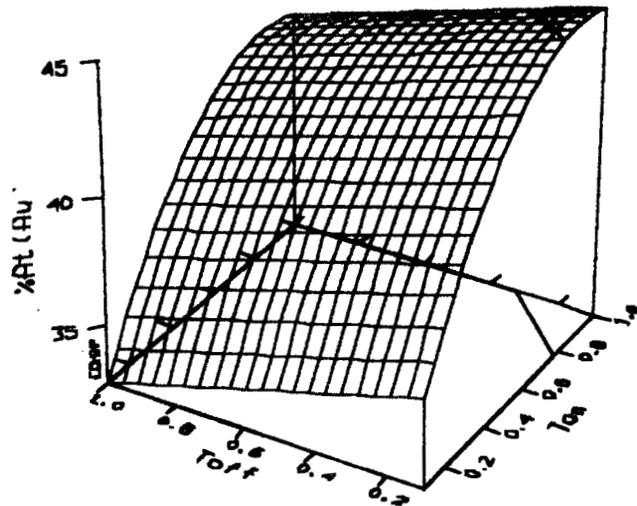


a

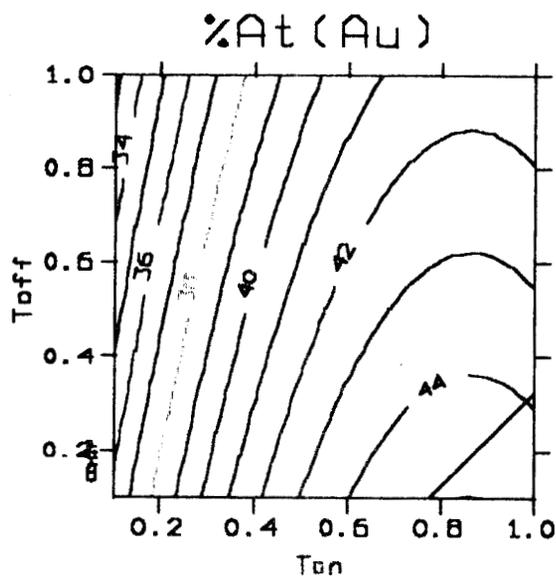


b

Figura 4.3.3.4. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta (b) para el codepósito de plata y oro en régimen de activación, para la condición $t_{on} = 0.55$ s. I_p : μA , t_{off} : s.



a



b

Figura 4.3.3.5. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta (b) para el codepósito de plata y oro en régimen de activación, para la condición $I_p = 119 \mu\text{A}$. t_{on} y t_{off} : s.

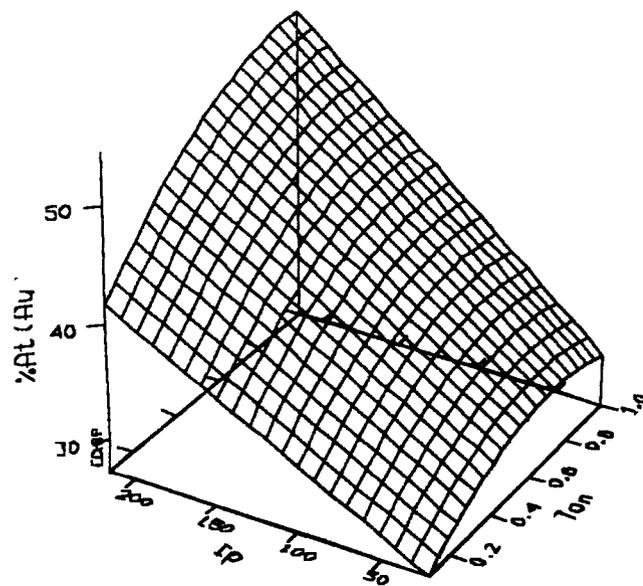
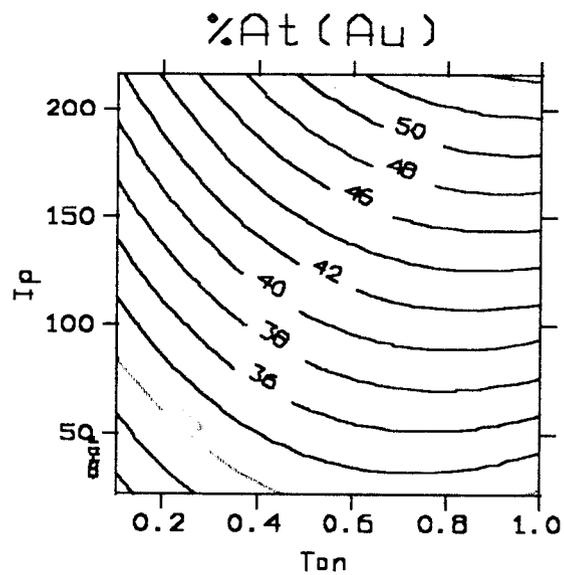
**a****b**

Figura 4.3.3.6. Superficie de respuesta (a) y curvas de iso-respuesta para el codepósito de plata y oro en régimen de activación, para $t_{off} = 0.55$ s. I_p : μA , t_{on} : s.

c) Morfología de los depósitos de aleación plata-oro.

De las muestras preparadas para efectuar las modelaciones se obtuvieron micrografías por medio del microscopio electrónico de barrido JEOL-6400 y con el fin de comparar las morfologías de unas con otras se utilizó el mismo número de aumentos. En este trabajo solamente se presentan algunos casos representativos ya que dichas muestras no fueron preparadas expresamente para este tipo de comparación. Así, en la figura 4.3.3.7 se observan las diferencias de morfología de dos muestras de casi la misma composición; la muestra (a) contiene 58.47 % at. Au y fue preparada a $I_p = 660 \mu\text{A}$, $t_{off} = 0.55 \text{ s}$, y $t_{on} = 0.1 \text{ s}$. La muestra (b) contiene 55.77 % at. Au y se preparó a $I_p = 216 \mu\text{A}$, $t_{off} = 0.1 \text{ s}$ y $t_{on} = 1 \text{ s}$. Ambas muestras tienen una apariencia compacta y homogénea, sin embargo la muestra (b) tiene granos más definidos y más pequeños que la muestra (a), lo cual puede deberse a la corriente más pequeña aplicada, tal como se observó en el caso del depósito individual de plata y oro.

La figura 4.3.3.8 muestra el efecto de t_{on} sobre la morfología del depósito obtenido; ambas muestras se prepararon a $I_p = 119 \mu\text{A}$ y $t_{off} = 1 \text{ s}$. La muestra (a) se preparó con $t_{on} = 0.55 \text{ s}$ y la (b) con $t_{on} = 0.1 \text{ s}$. La disminución del tiempo de pulso provocó en este caso la obtención de un depósito con grano mejor definido y más pequeño, pero la composición se modificó de 40.00 % at. Au en la muestra (a) a 33.52 % at. Au en la muestra (b). En estas dos muestras prevalece el hecho de que aquella que se forma más rápido (muestra a) tiene el grano más grande.

La figura 4.3.3.9 muestra el efecto de t_{off} sobre la morfología del depósito, las dos muestras se prepararon a $I_p = 660 \mu\text{A}$ y $t_{on} = 0.55 \text{ s}$. La muestra (a) se preparó con $t_{off} = 0.1 \text{ s}$ y la (b) con $t_{off} = 1 \text{ s}$. La muestra (a) mostró granos esféricos grandes muy separados sobre un fondo bastante compacto, los cuales no se formaron en la muestra (b) al incrementarse el tiempo de pausa; además, el incremento de t_{off} hizo que el contenido de oro en el depósito disminuyera un poco al pasar de 73.83 % at. Au en la muestra (a) a 70.04 % at. en la muestra (b). Al parecer, el t_{off} tan pequeño en la muestra a no permitió la regeneración de las especies adsorbidas, por lo que se favoreció la germinación y la obtención de un depósito con grano muy fino.

Una discusión completa del efecto de las condiciones de trabajo de electrólisis pulsada sobre la morfología del depósito obtenido requiere de una planificación sistemática de los experimentos a realizar. En este trabajo los modelos encontrados dan las condiciones bajo las cuales es posible llegar a obtener aleaciones de una amplia gama de composiciones para que, una vez fijada una de interés, se proceda a buscar la morfología deseada. Esto último ya no fue el objeto de este trabajo.

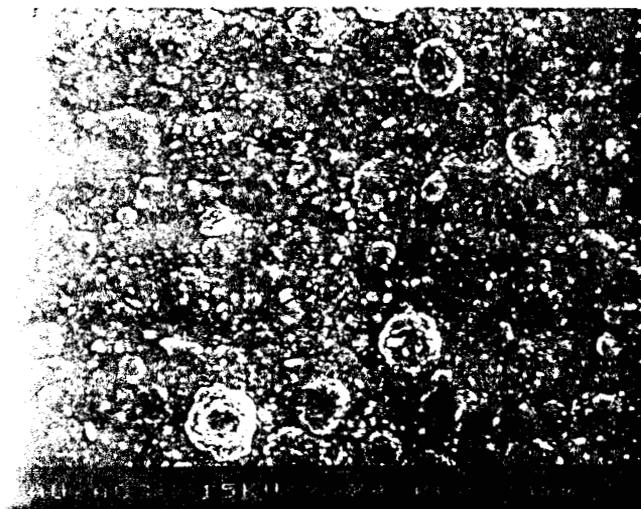
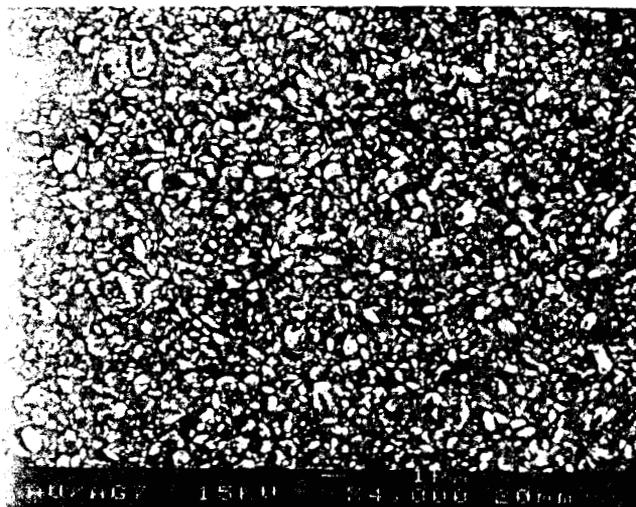
**a****b**

Figura 4.3.3.7. Micrografías de depósitos de plata-oro por electrólisis pulsada a $\omega = 500$ rpm, para la muestra (a): $I_p = 660 \mu\text{A}$, $t_{off} = 0.55$ s y $t_{on} = 0.1$ s; para la muestra (b): $I_p = 216 \mu\text{A}$, $t_{off} = 0.1$ s y $t_{on} = 1$ s.

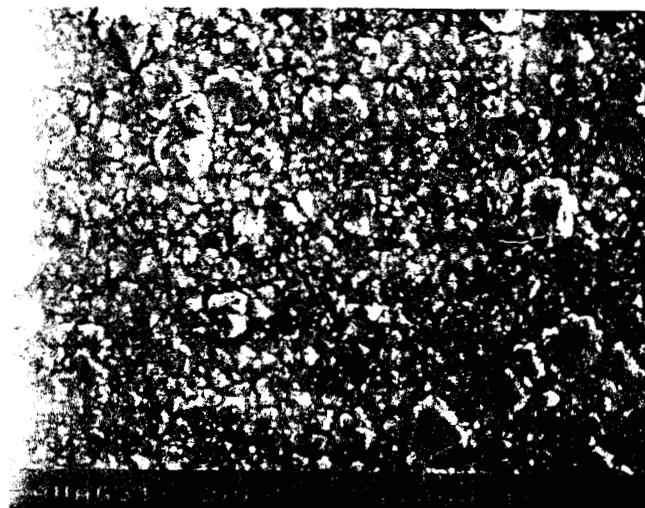
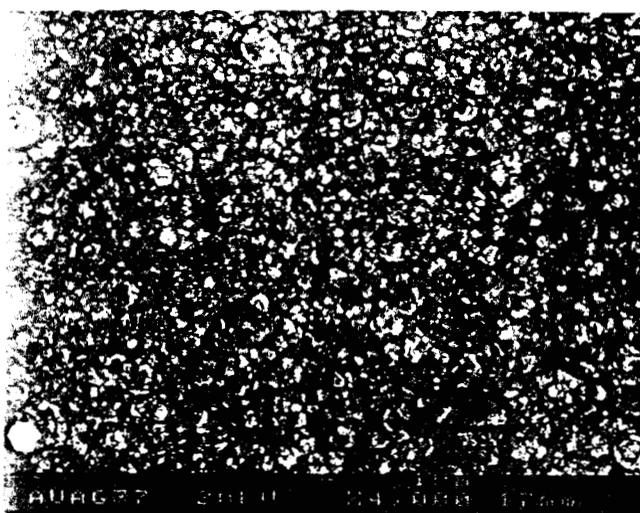
**a****b**

Figura 4.3.3.8. Efecto de t_{ON} en la morfología de depósitos de plata-oro obtenidos por electrólisis pulsada a $\omega = 500$ rpm, $I_p = 119 \mu\text{A}$ y $t_{off} = 1$ s. Para la muestra (a) $t_{ON} = 0.55$ s y para la (b) $t_{ON} = 0.1$ s.

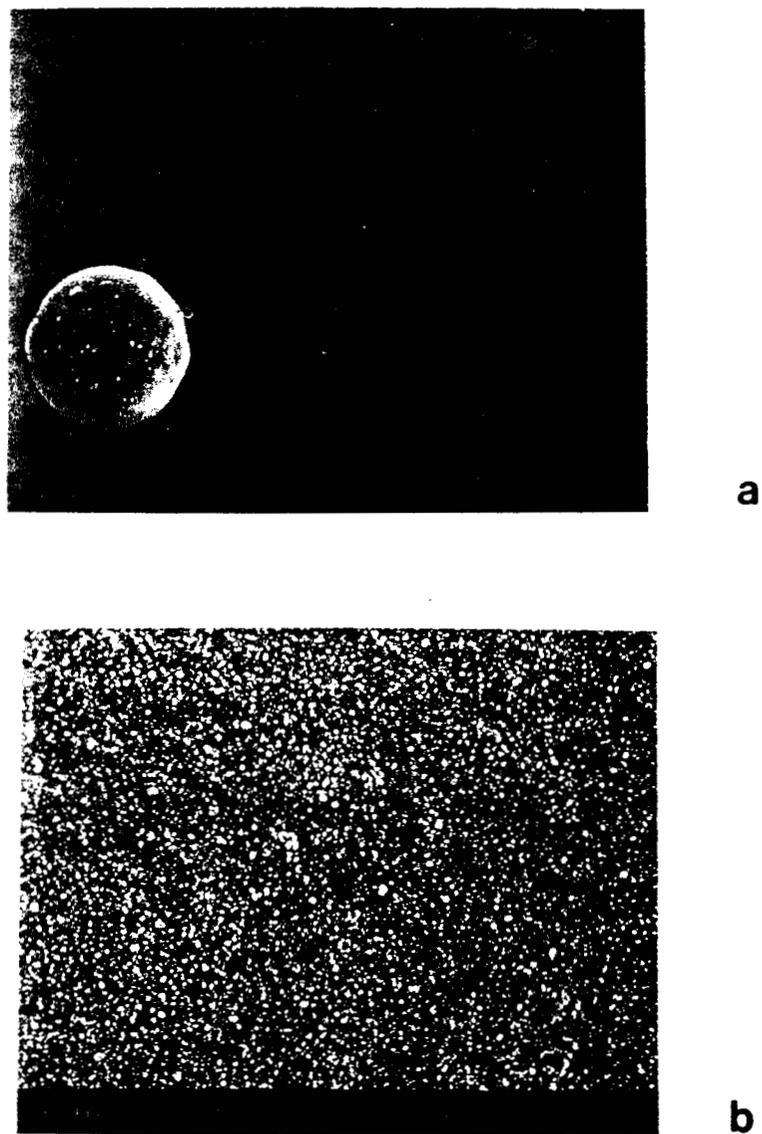


Figura 4.3.3.9. Efecto de t_{off} en la morfología de depósitos de plata-oro obtenidos por electrólisis pulsada a $\omega = 500$ rpm, $I_p = 660 \mu\text{A}$ y $t_{on} = 0.55$ s. Para la muestra (a) $t_{off} = 0.1$ s y para la (b) $t_{off} = 1$ s.

CAPITULO 5. CONCLUSIONES.

Para una mejor claridad y precisión las conclusiones de este trabajo se presentan en cuatro secciones, las dos primeras referidas al depósito individual de plata y oro, la tercera se refiere al codepósito de ambas especies y en la última se anotan las conclusiones generales.

Electrodepósito de plata.

- El estudio termodinámico de la solución electrolítica de plata mostró que el complejo $Ag(CN)_2^-$ es la especie predominante y en menor proporción se encuentra la especie $Ag(CN)_3^{2-}$.
- El uso de técnicas electroquímicas en régimen estacionario y no estacionario permitió elucidar aspectos cinéticos y mecanísticos de la reducción de plata. Este proceso ocurre vía especies adsorbidas a sobrepotenciales bajos y la adsorción de las especies electroactivas es el paso determinante de la velocidad. A sobrepotenciales altos la reducción es directa.
- Los parámetros cinéticos obtenidos dan cuenta de la complejidad del proceso de reducción de plata en medio cianuro: el coeficiente de transferencia de carga es muy bajo y los valores de la densidad de corriente de intercambio y constante de velocidad de transferencia de carga indican que se trata de un proceso lento a 20 °C. El coeficiente de difusión calculado en régimen estacionario es ligeramente menor al reportado en la literatura (régimen no estacionario), lo cual se debe a la influencia de especies adsorbidas y que llevan a valores aparentes cuando se trabaja en régimen no estacionario. Es por esto que se prefiere el valor obtenido por medio de técnicas electroquímicas a régimen convectivo impuesto.
- El incremento de temperatura mejora la velocidad de reducción de la plata. Estos resultados permitieron calcular la energía de activación del proceso difusional así como la correspondiente al proceso de transferencia de carga.
- El uso de una microbalanza electroquímica de cuarzo permitió corroborar la existencia de especies electroactivas en estado adsorbido así como detectar y cuantificar el depósito químico de plata a circuito abierto.
- Cuando se realiza el depósito de plata por electrólisis pulsada se llegan a establecer fácilmente estados permanentes de electrólisis. En esta situación los tiempos de transición

en régimen convectivo son mayores a lo esperado teóricamente, lo cual es debido a la adsorción de las especies de plata.

- Los procesos de adsorción juegan un papel importante en el proceso de depósito por electrólisis pulsada y pueden ser los causantes de la obtención de morfologías de depósito normalmente no esperadas.

Electrodepósito de oro.

- Para este caso, el estudio termodinámico de la solución mostró que la única especie complejada de oro en la solución es $Au(CN)_2^-$.

- En la solución de trabajo el oro resultó ser una especie menos noble que la plata.

- El estudio del proceso de depósito por medio de técnicas en régimen estacionario mostró que se trata de un proceso lento a 20 °C y aún más lento que el depósito de plata.

- Lo anterior puede ser debido a que el proceso ocurre vía especies adsorbidas y también a la presencia de pirofosfato en la solución, que lleva a obtener parámetros cinéticos significativamente diferentes de lo reportado para un baño típico de oro en medio alcalino.

- La reducción de especies electroactivas adsorbidas en la superficie del electrodo afecta el proceso de difusión y hace que los resultados de las técnicas electroquímicas en régimen no estacionario difieran de los obtenidos en régimen estacionario.

- La velocidad del proceso de depósito aumenta con la temperatura, sin embargo, el proceso es aún más complejo a 60 °C y esto limitó el cálculo de la energía de activación.

- Cuando se estudió el proceso de depósito de oro por electrólisis pulsada se obtuvieron tiempos de transición mayores a lo esperado teóricamente, posiblemente debido a la adsorción de especie electroactiva.

- Al aplicar la técnica de electrólisis pulsada se requirió de tiempos de pausa grandes para permitir la recuperación total del potencial del electrodo. Esto indica que dicho potencial depende de la existencia de especies en estado adsorbido cuya regeneración es lenta. Por esta razón se requiere aplicar muchas impulsiones para establecer el estado permanente de electrólisis.

- En la preparación de depósitos por electrólisis pulsada debe tomarse en cuenta el efecto de las especies adsorbidas así como el régimen hidrodinámico establecido a fin de obtener una cierta morfología.

Codepósito de plata y oro.

- La reducción de plata y oro ocurre simultáneamente tanto a sobrepotenciales bajos como altos.
- Cuando existe plata en la misma solución el oro se deposita aún a potenciales menos negativos que su potencial al abandono en una solución sólo de oro, lo que se conoce como codepósito inducido y que evita la obtención de depósitos de plata pura en una solución cianurada de ambos metales.
- El fenómeno anterior hace que sólo se obtenga una respuesta electroquímica (una corriente límite, un pico o un tiempo de transición) correspondiente al depósito simultáneo.
- Cuando el codepósito de plata y oro se efectúa a sobrepotenciales relativamente altos ambos fenómenos son independientes, por ésto, la corriente total es aproximadamente la suma de las corrientes individuales de depósito.
- El potencial de electrodo en una solución de plata y oro está determinado principalmente por las especies de plata, lo cual provoca una recuperación rápida del potencial electródico durante el tiempo de pausa en régimen de electrólisis pulsada y el establecimiento rápido de un estado permanente de electrólisis.
- La composición del depósito obtenido por electrólisis pulsada puede predecirse con precisión aplicando los modelos matemáticos encontrados a través de la metodología del diseño estadístico de experimentos.
- Tanto para un régimen difusional como de activación, el depósito de aleaciones plata-oro se describe perfectamente con un modelo cuadrático centrado que toma en cuenta los parámetros principales a primero y segundo grado, y las interacciones entre los parámetros a primer orden.

Conclusiones generales.

Como se ha discutido en la parte introductoria de este trabajo, la predicción teórica de la composición química de una aleación es muy difícil sobre todo cuando se trabaja a sobrepotenciales bajos y tal predicción se torna aún más difícil si el sistema involucra la presencia de una o más especies electroactivas en estado adsorbido. Si a lo anterior se suma el efecto de los parámetros característicos de la técnica de electrólisis pulsada en corriente, resulta que el desarrollo de un modelo teórico preciso y de aplicación general es poco probable.

Este trabajo demuestra que una vía alterna para la modelación de la composición de una aleación obtenida por medio de la técnica de electrólisis pulsada en corriente es la aplicación de la metodología del diseño estadístico de experimentos, verificando así la hipótesis planteada inicialmente. Tal metodología lleva a la obtención de un modelo en términos de los parámetros de la técnica y que permite predecir con precisión la composición química del depósito.

En este trabajo se han obtenido los modelos que permiten predecir la composición de las aleaciones oro-plata cuando se trabaja bajo un régimen de electrólisis pulsada y debido a la complejidad de los procesos de depósito fue necesario desarrollar un modelo para la región de sobrepotenciales altos y otro para sobrepotenciales bajos.

Así, el diseño estadístico de experimentos es una excelente alternativa para modelar la composición química de las aleaciones y se recomienda su aplicación para los procesos de codepósito más complicados, en el intervalo total de sobrepotenciales.

La aplicación de la técnica de electrólisis pulsada en régimen galvanostático y la variación de sus parámetros típicos permitió la obtención de una gran variedad de aleaciones plata-oro de composición controlada y morfología definida. Los resultados obtenidos en este trabajo demuestran que el depósito de plata, oro y el codepósito de ambas especies a partir de una solución de baja concentración de cianuro es un proceso lento a temperatura ambiente y que involucra la existencia de especies en estado adsorbido. Este tipo de especies ejercen una gran influencia en los procesos de germinación de los depósitos y llevan a la obtención de morfologías, en algunos casos, diferentes de lo esperado cuando se trabaja en un régimen de electrólisis pulsada en corriente.

ANEXO 1. PARAMETROS ELECTROQUIMICOS CALCULADOS.

Los parámetros calculados en esta tesis para la reducción de plata y oro en medio cianuro se resumen a continuación, según la técnica empleada.

a) Solución de plata.

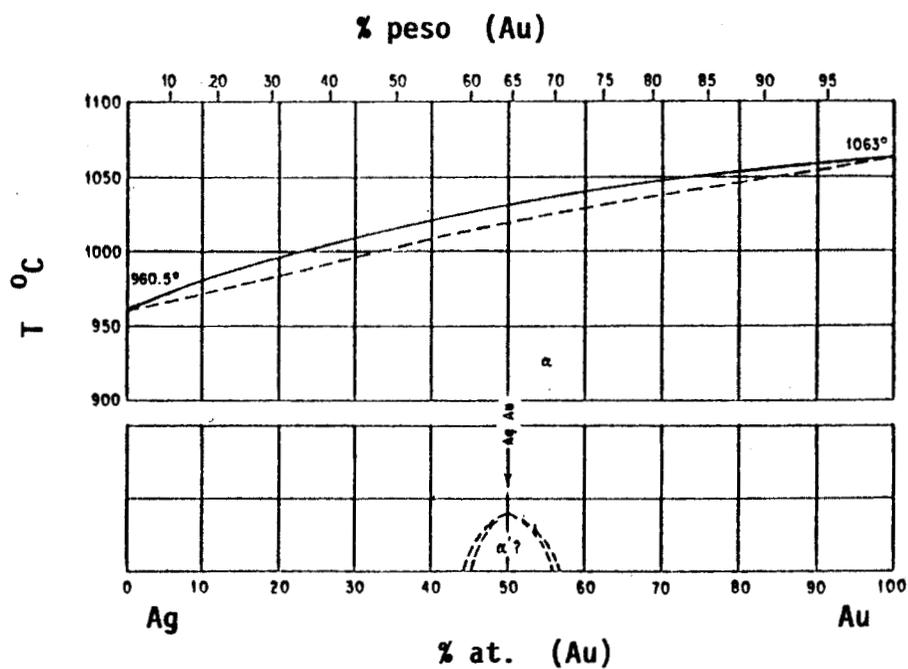
	$D, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$j_0, \text{mA cm}^{-2}$	α	$k^0, \text{cm s}^{-1}$
E.D.R.	6.6×10^{-6}	0.36	0.21	1.94×10^{-5}
Cronopotenciometría	1.3×10^{-5}			

b) Solución de oro.

	$D, \text{cm}^2 \text{s}^{-1}$	$j_0, \mu\text{A cm}^{-2}$	α	$k^0, \text{cm s}^{-1}$
E.D.R.	8.1×10^{-6}	4.84	0.50	7.50×10^{-9}
Voltamperometría	6.6×10^{-6}		0.62	
Cronopotenciometría	1.3×10^{-5}			

ANEXO 2. DIAGRAMA DE FASES PARA EL SISTEMA PLATA-ORO.

El diagrama de fases del sistema plata-oro [90] es parecido al de un sistema ideal en el intervalo completo de composición. La rama del sólido fue obtenida por análisis térmico y por esto aparece en trazo discontinuo. En la aleación de 50 % atómico de oro es probable una reordenación parcial de los átomos.



BIBLIOGRAFIA.

1. J. Cl. Puipe and F. H. Leaman (editors); *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF, Orlando (1986).
2. Y. Y. Wang, C. S. Tung and C. C. Wan; *Metal Finish.*, Sept. (1980).
3. M. Viswanathan and Ch. J. Raub; *Galvanotechnik*, 66 (4), 277 (1975).
4. W. Sullivan; *Plating and Surf. Finish.*, 62 (2), 139 (1975).
5. K. I. Popov, D. N. Keca and B. I. Vuksanovic; *J. Appl. Electrochem.*, 7, 185 (1977).
6. D. L. Rehrig; *Plating and Surf. Finish.*, 61 (1), 43 (1974).
7. N. Ibl, J. Cl. Puipe and H. Angerer; *Surf. Technol.*, 6, 287 (1978).
8. W. Flühmann, F. H. Reid, P. A. Mäusly and S. G. Steinemann; *Plating and Surf. Finish.*, 67 (6), 62 (1980).
9. W. Kleinekathöfer and Ch. J. Raub; *Surf. Technol.*, 7, 23 (1978).
10. H. D. Hedrich and Ch. J. Raub; *Metalloberfläche*, 31, 11 (1977).
11. B. Sutter; ref. 1, chap. 8.
12. A. J. Bard and L. R. Faulkner; *Electrochemical Methods, Fundamentals and Applications*, John Wiley & Sons, N. Y. (1980).
13. N. Ibl; *Surf. Technol.*, 10, 81 (1980).
14. K. Viswanathan, M. A. Farrel-Epstein and H. Y. Cheh; *J. Electrochem. Soc.*, 125, 1772 (1978).

15. D. T. Chin; *J. Electrochem. Soc.*, 130, 1657 (1983).
16. J. Cl. Puipe and N. Ibl; *J. Appl. Electrochem.*, 10, 775 (1980).
17. C. J. Chen and C. C. Wan; *J. Electrochem. Soc.*, 136, 2850 (1989).
18. H. Y. Cheh; *J. Electrochem. Soc.*, 118, 551 (1971).
19. O. Dossenbach; ref. 1, chap. 6.
20. N. R. K. Vilambi and D. T. Chin; *Plating and Surf. Finish.*, 75, 67 (1988).
21. D. T. Chin, N. R. K. Vilambi and M. K. Sunkara; *Plating and Surf. Finish.*, p. 74, oct. (1989).
22. V. A. Zabludovskii, N. A. Kostin and V. I. Kaptanovskii; *Soviet Electrochem.*, 26 (7), 776 (1990).
23. N. A. Kostin; *Soviet Electrochem.*, 27 (5), 549 (1991).
24. F. A. Lowenheim (Editor); *Modern Electroplating*, John Wiley & Sons. N. Y. (1986).
25. W. Vielstich and H. Gerischer; *Z. Physik. Chem.*, (New Series), 4, 10 (1955).
26. H. Baltruschat and W. Vielstich; *J. Electroanal. Chem.*, 154, 141 (1983).
27. G. Baltrunas, E. Morkevicius and A. Dikcius; *Soviet Electrochem.*, 26, 791 (1990).
28. G. Baltrunas, V. Drunga and D. Svedas; *J. Electroanal. Chem.*, 369, 93 (1994).
29. J. Li and M. E. Wadsworth; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 1921 (1993).
30. U. Bertocci and D. R. Turner, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements (III)*, Marcel Dekker, N. Y. (1974).

31. J. Billman and A. Otto; *Surf. Sci.*, 138, 1 (1984).
32. A. Bewick and S. Pons; *Adv. Infrared Raman Spectros.*, 12, 1 (1985).
33. W. F. Lin, Z. Q. Tian, S. G. Sun and Z. W. Tian; *Electrochim. Acta*, 37, 211 (1992).
34. R. Waser and K. G. Weil; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 88, 714 (1984).
35. J. Billman, G. Kovacs and A. Otto; *Surf. Sci.*, 92, 153 (1980).
36. R. E. Benner, R. Dornhaus, R. K. Chang and B. L. Laube; *Surf. Sci.*, 101, 341 (1980).
37. M. Fleischmann, I. R. Hill and M. E. Pemble; *J. Electroanal. Chem.*, 136, 361 (1982).
38. H. Baltruschat and J. Heitbaum; *Surf. Sci.*, 166, 113 (1986).
39. I. Kristev and V. Velinov; *Surf. Technol.*, 5, 1 (1971).
40. I. Kristev and V. Velinov; *Surf. Technol.*, 5, 13 (1977).
41. I. Kristev and M. Nikolova; *J. Applied Electrochem.*, 16, 703 (1986).
42. H. Sánchez, Y. Meas, E. Chainet, B. Nguyen and P. Ozil; *Récents Prog. Génie Procédés*, Ed. Lavoisier, Paris, 7 (27), 75 (1993).
43. E. D. Winters; *Plating*, 59, 213 (1972).
44. M. Maja; *Atti. Accad. Sci. Torino: Classe Sci. Fis. Mat. Nat.*, 99, 1111 (1965).
45. D. M. Mac Arthur; *J. Electrochem. Soc.*, 119, 672 (1972).
46. H. Y. Cheh and R. Sard; *J. Electrochem. Soc.*, 118, 1737 (1971).

47. J. D. E. McIntyre and W. F. Peck Jr.; *J. Electrochem. Soc.*, 123, 1800 (1976).
48. V. S. Bagotzky, Y. B. Vassilyev, J. Weber and I. I. Pyshnograeva; *Electrochim. Acta*, 16, 2141 (1971).
49. E. T. Eisenmann; *J. Electrochem. Soc.*, 125, 717 (1978).
50. D. W. Kirk and F. R. Foulkes; *J. Electrochem. Soc.*, 127, 1993 (1980).
51. R. H. Wopschall and I. Shain; *Anal. Chem.*, 39, 1514 (1967).
52. M. Sluyters-Rehbach and J. H. Sluyters; *J. Electroanal. Chem.*, 65, 831 (1975).
53. R. Guidelli and F. Pergola; *J. Electroanal. Chem.*, 84, 225 (1977).
54. A. Survila, V. Mockevicius and R. Visomirskis; *Soviet Electrochem.*, 23, 769 (1987).
55. N. A. Rogozhnikov and R. Yu. Bek; *Elektrokhimiya*, 23, 1440 (1987).
56. N. A. Rogozhnikov and R. Yu. Bek; *Elektrokhimiya*, 24, 839 (1988).
57. N. A. Rogozhnikov; *Soviet Electrochem.*, 27, 621 (1991).
58. H. Tannenberger; *Metal Finish.*, p. 35, july (1985).
59. D-T. Chin and M. K. Sunkara; *Plating and Surf. Finish.*, p. 57, february (1991).
60. H. G. Silver; *J. Electrochem. Soc.*, 116, 591 (1969).
61. H. G. Silver; *J. Electrochem. Soc.*, 116, 741 (1969).
62. D. J. Huettner and R. C. Sanwald; *Plating*, p. 750, august (1972).
63. N. A. Rogozhnikov; *Russian Electrochem.*, 29, 495 (1993).

64. P. L. Cavallotti, B. Bozzini, L. Nobili and G. Zangari; *Electrochim. Acta*, 39, 1223 (1994).
65. A. Brenner; *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, N. Y. (1963).
66. F. A. Kröger; *J. Electrochem. Soc.*, 125, 2028 (1978).
67. D. Landolt; *Electrochim. Acta*, 39, 1075 (1994).
68. A. Ruffoni and D. Landolt; *Electrochim. Acta*, 33, 1273 (1988).
69. C. C. Nee, W. Kim and R. Weil; *J. Electrochem. Soc.*, 135, 1100 (1988).
70. D. L. Grimmitt, M. Schwartz and K. Nobe; *J. Electrochem. Soc.*, 137, 3414 (1990).
71. D. L. Grimmitt, M. Schwartz and K. Nobe; *J. Electrochem. Soc.*, 140, 973 (1993).
72. A. Ruffoni and D. Landolt; *Electrochim. Acta*, 33, 1281 (1988).
73. H. Y. Cheh; *Proceedings of the Symposium on Electrochemical Science and Technology*, Y. S. Fung (Editor). The University of Hong Kong, p. K4-1 (1995).
74. N. A. Kostin and O. V. Labyak; *Russian J. Electrochem.*, 31, 465 (1995).
75. J. Goupy; *La Méthode des Plans d'Expériences*, Editions Dunod, Paris (1988).
76. D. C. Montgomery; *Design and Analysis of Experiments*, John Wiley & Sons. New York (1984).
77. H. Sánchez, E. Chainet, B. Nguyen, P. Ozil et Y. Meas; *Récents Prog. Génie Procédés*, 9 (42), 387 (1995).
78. M. Hansen; *Constitution of Binary Alloys*, McGraw-Hill, N. Y. (1958).

79. G. A. DiBari; *Metal Finish.*, 61st Guidebook and Directory Issue, Elsevier Science Publishing Co. Inc. N. Y. (1993).
80. E. Högfeldt; *Stability Constants of Metal-ion Complexes, Part A: Inorganic Ligands*. IUPAC Chemical Data Series, No. 21. Pergamon Press. N. Y.
81. *Lange's Handbook of Chemistry*, J. A. Dean (Editor), McGraw-Hill, N. Y. (1985).
82. *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. 66th Edition. R. C. Weast (Editor). CRC Press, Inc. Florida (1985).
83. A. Rojas-Hernández, M. T. Ramírez, J. G. Ibáñez and I. González; *J. Electrochem. Soc.*, 138, 365 (1991).
84. Y. V. Pleskov and V. Y. Filinovskii; *The Rotating Disc Electrode*. Consultants Bureau, Plenum Publishing Corporation. N. Y. (1976).
85. K. J. Vetter; *Electrochemical Kinetics*. Academic Press. N. Y. (1967).
86. E. A. M. Hughes; *The Chemical Statics and Kinetics of Solutions*. Academic Press, N. Y. (1971).
87. G. Lacconi, B. Reents and W. Plieth; *J. Electroanal. Chem.*, 325, 207 (1992).
88. P. Pascal; *Nouveau Traité de Chimie Minérale*. Tome VIII, Premier Fascicule. Masson et Cie., Paris (1968).
89. G. O. Mallory and J. B. Hajdu, Ed.; *Electroless Plating: Fundamentals and Applications*. American Electroplaters and Surface Finishers Society. Orlando, Florida (1990).
90. M. Hansen; *Constitution of Binary Alloys*. McGraw-Hill, N. Y. (1958).