



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO TECNOLÓGICO
EN ELECTROQUIMICA



**“IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA
ELECTROGRAVIMÉTRICA PARA LA
MEDICIÓN DE PUREZA DE COBRE”**

TESIS PRESENTADA POR:

Q en A Ma. Genoveva Moreno Ramírez

PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRÍA EN ELECTROQUÍMICA

Noviembre, 2005.

Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica

REALIZADO POR:

Q en A Ma. Genoveva Moreno Ramírez

DIRIGIDA POR

Dr. Raúl Ortega Borges

SINODALES

Dr. Raúl Ortega Borges

Presidente

Firma

Dr. José Luis Jurado Baizaval

Secretario

Firma

Dr. Gabriel Trejo Córdoba

Vocal

Firma

Dr. Juan Antonio Guardado Pérez

Vocal

Firma



Q en A Ma. Genoveva Moreno Ramírez

M. en EQ.

Año 2005

2.5 cm.

2.5 cm.

RESUMEN

El objetivo de este estudio fue establecer una metodología para la medición de pureza de cobre por electrogravimetría con la finalidad de ser empleada para la certificación de pureza de metales.

Para esto se seleccionó mediante revisión bibliográfica, la disolución del ácido sulfúrico como electrolito soporte y el empleo de electrodos de mallas de Pt-Ir y Pt-Ni como electrodo de trabajo y contra electrodo, respectivamente.

El trabajo se inició por medio de un estudio termodinámico para determinar la forma en la cual se encontraba el cobre una vez contenido en el sistema real con las condiciones experimentales establecidas, dicho estudio se realizó utilizando diagramas de existencia de predominio (DEP) y diagramas de Pourbaix (DP).

La caracterización del sistema electroquímico partió de la determinación del intervalo de potencial en la cual era viable trabajar. Para llevarla a cabo se emplearon técnicas electroquímicas como voltamperometría cíclica, lineal e inversión de potencial. Mediante voltamperometría lineal se estudió la influencia de la adición de nitratos al sistema.

Se realizaron depósitos de cobre a corriente constante y a potencial constante. La masa de cobre depositada se corrigió con el cobre residual y con las impurezas contenidas en el depósito.

El cobre residual fue medido empleando espectrofotometría de absorción atómica y para la medición de impurezas se empleó espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente. Se encontró un contenido de impurezas en el depósito fue de 0,00010 g/g.

Se empleó un material de referencia (MR) para optimizar las condiciones óptimas del depósito de cobre a corriente y potencial constante. La fracción de masa de cobre presentó un sesgo de 0,15 % con respecto al valor de referencia, cuando el depósito se llevó a cabo a condiciones de potencial constante.

Se concluye que empleando el método de electrogravimetría a potencial constante, es viable en primera instancia, medir la fracción de masa de cobre con el menor sesgo y la menor variabilidad aunado al empleo de técnicas complementarias para medir tanto el cobre residual como el contenido de impurezas para cuantificar la fracción de masa de cobre total.

ABSTRACT

The objective of this study was to establish a methodology for the measurement of copper purity by electrogravimetry and that this to be used for the certification of metal purity. Sulfuric acid was selected as the support electrolyte. The use of electrodes of meshes of Pt-Ir and Pt-Ni were used as work electrode and counter electrode respectively.

The work began by means of a thermodynamic study to determine the form of in the contained copper in the real system under the established experimental conditions. This study was made using predominance zone diagrams (PED) and diagrams of Pourbaix (DP).

The characterization of the electrochemical system started from the determination of the potential interval in which is viable to work. To carry out this, electrochemical techniques like cyclic voltammetry, linear voltammetry and reversion of potential voltammetry were used. By mean of linear voltammetry the influence of the nitrate addition in the system was studied.

Deposits of copper to constant current and constant potential were made. The residual copper was measured using atomic absorption spectrophotometry of and the mass of deposited copper was corrected. For the measurement of impurities contained in the deposit, spectrometry of mass with inductively connected plasma was used; the average content of elementary impurities in copper was 0,00010 g/g. The deposited mass of copper was corrected by the found metallic impurities.

The fraction of mass of copper presented a bias of 0,15 % with respect to reference value. It was conclude that the constant potential method of electrogravimetry is in first instance viable, to measure the purity of copper with the smaller bias and the smaller variation when combined with the use of complementary techniques to measure the residual copper and the content of impurities



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ), bajo la dirección del Dr. Raúl Ortega Borges, con el apoyo del Centro Nacional de Metrología (CENAM).

INTRODUCCIÓN

Actualmente, muchas de las mediciones químicas se realizan sobre la base de materiales de referencia importados. La implementación en el CENAM de métodos que permitan certificar la pureza de elementos metálicos y la certificación de los mismos, contribuirá a minimizar la dependencia del uso de materiales de referencia de importación y facilitará el establecimiento de la trazabilidad hacia el Sistema Internacional de Unidades (SI) entre el CENAM, laboratorio primario y los laboratorios secundarios e industriales del país.

El establecimiento de metodologías químicas de alta exactitud tiene importancia significativa ya que al ser empleadas para la certificación de materiales de referencia permiten que estos satisfagan las necesidades metrológicas de todos aquellos que realicen mediciones químicas.

El uso de materiales de referencia certificados repercute de manera directa en varios aspectos de la producción: mejora la calidad de los productos, permite la optimización de los procesos industriales y reduce los costos de producción. Estos aspectos son estratégicos para incrementar la competitividad de los productos nacionales, y por ende de nuestra economía.

Las mediciones químicas confiables, producto de emplear materiales de referencia certificados (MRC) son un factor importante para evaluar la calidad real del medio ambiente en cuanto a calidad de agua y suelo, a través de emplear los MRC para corroborar que el proceso de medición se encuentra bajo control y tener un panorama del impacto ecológico de los diferentes procesos industriales generadores de aguas residuales, residuos sólidos, etc.

Dentro de los materiales de referencia (MR) necesarios a desarrollar por el CENAM se encuentra los MR de metales certificados en pureza ya que estos son empleados para la producción de disoluciones espectrométricas las que a su vez, se emplean como disoluciones calibrantes. La electrogravimetría puede emplearse como un método directo para cuantificar la fracción de masa de metales a través de la masa depositada; sin embargo, la prioridad es trabajar con aquéllos requeridos actualmente por la

industria nacional principalmente por los sectores minero, metalúrgico, alimenticio, salud y ambiental, entre otros.

Por ello, se seleccionó trabajar con el cobre que es uno de los metales de mayor producción, para proporcionarlo como material de referencia certificado en pureza para la producción de disoluciones calibrantes metálicas que sean necesarias para realizar mediciones químicas. El desarrollo de este MR dará como beneficio la obtención de las herramientas necesarias para asegurar la confiabilidad y la calidad de las mediciones analíticas, así como disminuir sus niveles de incertidumbre, establecer su trazabilidad y aumentar su competitividad internacional.

La electrogravimetría ha sido empleando a escala industrial para la medición de cobre, en condiciones de intensidad de corriente constante. En este trabajo se evalúa la capacidad de la electrogravimetría para ser implementada y optimizada como una metodología para la medición y certificación de pureza de cobre.

El presente trabajo consta de cinco capítulos; en el primero se describen los materiales de referencia, su necesidad de uso, su importancia para el establecimiento de trazabilidad y las características que deben poseer; el segundo proporciona información de las técnicas empleadas en la medición de pureza así como de las técnicas complementarias para la certificación de pureza inorgánica factibles a ser empleadas en la medición de cobre residual e impurezas; en el tercero se describen las técnicas electroquímicas viables a ser empleadas en la medición de pureza así como el estudio termodinámico del cobre; en el cuarto se presenta el estudio electroquímico del depósito de cobre empleando electrogravimetría a corriente y potencial constantes y finalmente en el quinto, se presentan las conclusiones y las perspectivas del trabajo.

HIPÓTESIS

"El método electrogravimétrico aplicado a una disolución de cobre a potencial constante, debe por sus características, permitir el depósito selectivo de cobre de forma que las impurezas presentes sean controladas y la reproducibilidad de la medición no sea mayor de 0,5 %.

OBJETIVO

Adquirir la infraestructura y evaluar la metodología electrogravimétrica a nivel experimental, para medir la fracción de masa de cobre en cobre, con la finalidad de implementarla en el CENAM y posteriormente sea empleada para la certificación de pureza de un material de referencia de cobre.

METAS

Desarrollar la infraestructura experimental requerida para la técnica de electrogravimetría no existente en el CENAM.

- Adquisición de los componentes.
- Instalación de los instrumentos y equipos.
- Diseñar o seleccionar el montaje electroquímico mas adecuado para el electrodepósito de cobre.

Evaluar el comportamiento electroquímico del cobre en disoluciones susceptibles a ser empleadas como electrolito soporte y solvente.

- Elaboración de los diagramas de zonas de predominio, existencia de predominio y de Pourbaix.

Evaluar el comportamiento electroquímico del cobre con el fin de seleccionar las mejores condiciones para su electrodepósito.

- Optimización de los parámetros de depósito del cobre en medio ácido empleando la técnica de voltamperometría.
- Evaluación de la influencia de nitratos en los depósitos de cobre.

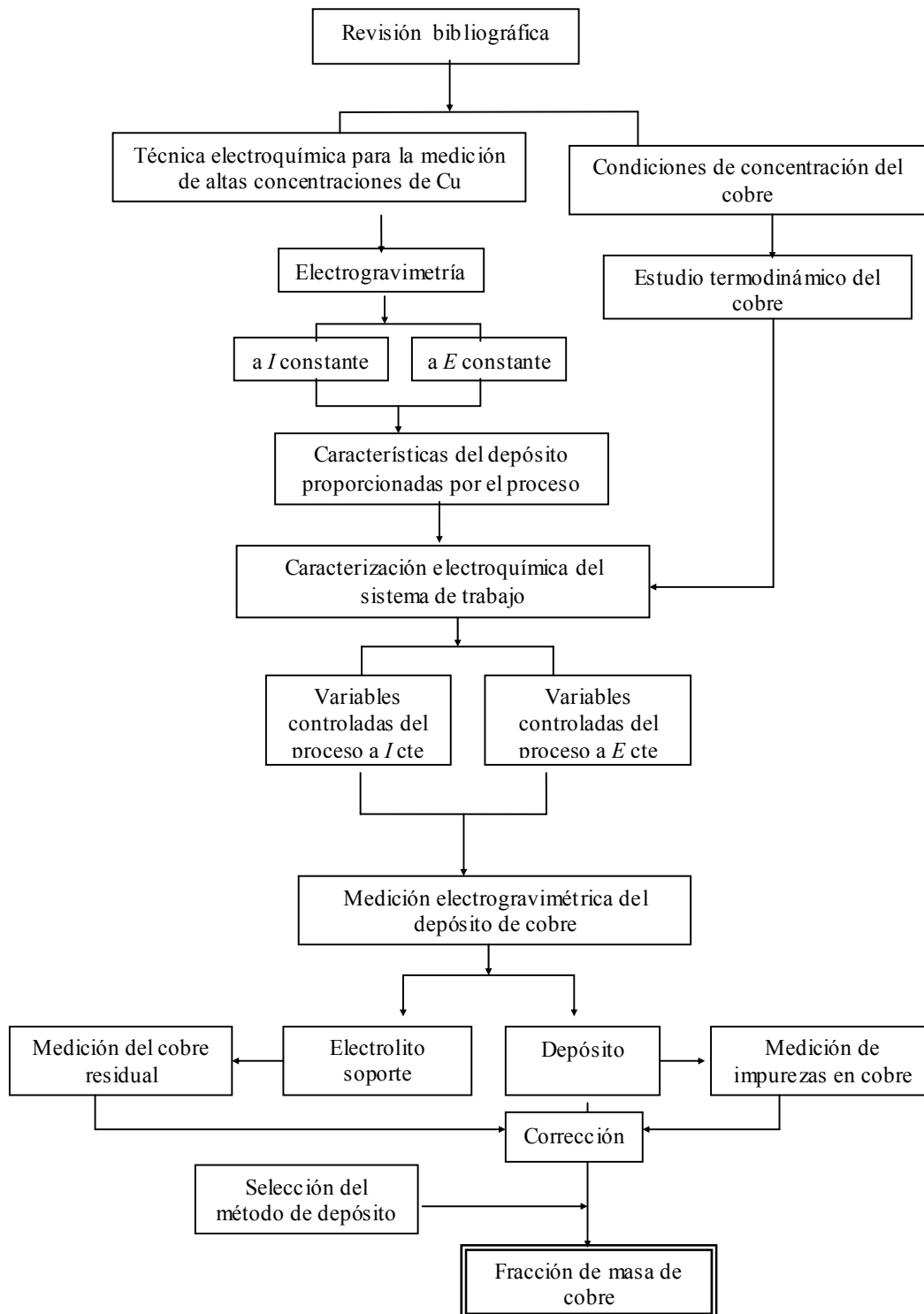
Seleccionar las condiciones químicas adecuadas para el electrodepósito de cobre con la mínima posibilidad de interferencias por codepósitos de impurezas.

- Optimización de la electrólisis a corriente y potencial constantes.

Evaluar el electrodepósito a potencial y a corriente constante para determinar las ventajas y desventajas de cada una con respecto a su reproducibilidad y al contenido de impurezas.

- Depositar cobre empleando electrólisis a corriente y a potencial constante.
- Medir las impurezas metálicas en el depósito de cobre empleando espectrofotometría de masas con plasma acoplado inductivamente.
- Medir el cobre residual empleando espectrofotometría de absorción atómica.

METODOLOGÍA



INDICE

Símbolos	
Notaciones	
Introducción	i
Hipótesis	ii
Objetivo	iii
Metas	iii
Metodología	v
Capítulo 1. Introducción a la metrología en química	1
1.1 Introducción	1
1.2. Trazabilidad en metrología química	1
1.3. Certificación de materiales de referencia	6
1.4. Características de los materiales de referencia certificados	9
Referencias bibliográficas	10
Capítulo 2. Técnicas analíticas para la medición de pureza inorgánica	11
2.1. Introducción	11
2.2. Pureza química	11
2.3. Técnicas de medición directa de la pureza en sustancias inorgánicas.	13
2.4. Técnicas de medición complementarias para la medición de pureza química en metales	17
Referencias bibliográficas	20
Capítulo 3. Técnicas electroquímicas para la medición de pureza de cobre, selección de condiciones experimentales	22
3.1. Introducción	22
3.2. Técnicas electroquímicas para la medición de pureza	22
3.3. Características de la electrólisis	25
3.4. Selección de la técnica electrogravimétrica para la medición de pureza inorgánica	26
3.5. Selección del método electrogravimétrico	27
3.6. Selección de las variables del sistema electroquímico	28
3.7. Estudio termodinámico del cobre	33
3.8. Diagramas de zonas de predominio	34
3.9. Diagrama de existencia de predominio	36
3.10. Diagramas de Pourbaix	38
3.11. Conclusiones	40
Referencias Bibliográficas	41
Capítulo 4. Estudio del proceso de electrodeposición de cobre para la implementación de un método electrogravimétrico	45
4.1 Introducción	45
4.2. Celda electroquímica	46
4.3. Comportamiento electroquímico del Cu (II) en H ₂ SO ₄ 0,5 mol/L	47
4.4. Estudio electroquímico del Cu(II) por voltametría cíclica	50
4.5. Estudio electroquímico del Cu(II) por RDE	56
4.6. Determinación del cobre por electrogravimetría	61
4.7. Estudio del depósito de cobre a corriente constante	63
4.8. Estudio del depósito de cobre a corriente constante	70
Conclusiones	76
Referencias bibliográficas	77
Capítulo 5. Conclusiones generales y perspectivas	78
Anexos	
Anexo 1. Constantes empleadas en la construcción de los diagramas termodinámicos	vi
Anexo 2. Cálculo del potencial condicional empleando la fuerza iónica	vii

del medio	
Anexo 3. Diagrama de Pourbaix de Nitratos	ix
Anexo 4. Sistema de electrogravimetría y condiciones experimentales	x
Anexo 5. Métodos empleados	xxiv
Anexo 6. Impurezas	xxvii
Anexo 7. Estudio de la influencia de nitratos en el sistema	xxix
Anexo 8. Diagramas de Pourbaix para Iridio y Platino	xxxiii

SIMBOLOS

Símbolo	Descripción	Unidad
n_d	Cantidad de sustancia de la entidad química elemental a ser medida	mol
n_w	Cantidad de sustancia de la entidad química insoluble a ser pesada	mol
n_{dD}	Cantidad de sustancia de la entidad química elemental a ser medida	mol
n_{dD}	Cantidad de sustancia de la entidad química elemental contenida en la disolución patrón	mol
t	Tiempo de depósito	s
n	Cantidad de cobre	mol
z	Número de carga de la reacción	ad
F	Constante de Faraday	C/mol
A_r	Peso atómico relativo	g/mol
I	Corriente eléctrica	mA
A	Área	cm ²
J	Densidad de corriente	A/cm ²
E_r	Potencial de reposo	V
E_{pc}	Potencial de pico catódico	V
$E^{o'}$	Potencial normal aparente	V
E_λ	Potenciales de inversión	V
I_p	Corriente de pico	A
I_L	Corriente límite	A
c_{Cu}	Concentración de cantidad de cobre	mol/L
$E_{1/2}$	Potencial de media onda	V
w_{Cu}	Fracción de masa de cobre	g/g
m_d	Masa depositada	
m_{d+e}	Masa de electrodo + depósito de cobre	g
m_e	Masa de electrodo de Pt	g
m_{imp}	Masa de impurezas	g
m_{res}	Masa de cobre residual	g
m_{Cu-p}	Masa de cobre puro	g
m_{CuT}	Masa de cobre total	g
m_{Cu-a}	Masa de cobre en alícuota	g
m_{disol}	Masa de disolución	g
m_m	Masa de muestra	g
ρ_{disol}	Densidad de la disolución	g/mL
V_m	Volumen de la disolución	mL
$\%R_{Cu}$	Por ciento de recuperación de cobre	g/g
m_{iCu}	Masa inicial de cobre	g
s	Desviación estándar	*
n	Número de replicas	ad
u_s	Incertidumbre estándar de la media	*
Q	Carga	C
Q_a	Carga anódica	C
Q_c	Carga catódica	C
α	Coeficiente de transferencia de carga	ad

NOTAS: ad: adimensional; * las unidades dependerán del mensurando medido.

NOTACIONES

Notación	Descripción
MR	Material de referencia
MRC	Material de referencia certificado
SI	Sistema Internacional de Unidades
CP	Componente principal
CI	Componente de impurezas
CDB	Calorimetría Diferencial de Barrido
ATD	Análisis Térmico Diferencial
ICP-MS	Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente
ICP-AES	Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente
EAA	Espectrometría de absorción atómica
EMS	Electrodo de referencia de mercurio saturado
ENH	Electrodo normal de hidrógeno
DZP	Diagramas de zonas de predominio
DEP	Diagramas de existencia de predominio
DP	Diagramas de Pourbaix
RDE	Régimen de difusión estacionario

1. INTRODUCCIÓN A LA METROLOGÍA EN QUÍMICA.

1.1. INTRODUCCIÓN.

La metrología es la ciencia de la medición, incluye todos los aspectos teóricos y prácticos relacionados con las mediciones, cualquiera que sea su incertidumbre y se construye sobre tres pilares fundamentales que son: los patrones de medición, la trazabilidad y la incertidumbre, todos ellos sobre la base de un Sistema Internacional de Unidades (SI)¹.

2. TRAZABILIDAD EN METROLOGÍA QUÍMICA.

La trazabilidad se define como la propiedad del resultado de una medición o del valor de un patrón, tal que éste puede ser relacionado a referencias establecidas, generalmente patrones nacionales o internacionales, por medio de una cadena ininterrumpida de comparaciones teniendo todas ellas incertidumbres determinadas².

Por ello, la trazabilidad proporciona un medio para relacionar los resultados de una medición a una referencia común y así ayuda a asegurar que la medición realizada en diferentes laboratorios sea comparable.

Según la definición de trazabilidad, la equivalencia y la aceptación de los resultados de medición se aseguran mediante una trazabilidad demostrada hacia los patrones de medición reconocidos, los cuales funcionan como puntos de referencia.

En consecuencia, la comparabilidad en todo el mundo requiere de la trazabilidad de los resultados de las mediciones al Sistema Internacional de Unidades, abreviado por las siglas SI, que es el marco de referencia internacional más importante.

El SI se apoya sobre cantidades físicas que se organizan en siete magnitudes base³ que se presentan en la tabla 1.1.

Tabla 1.1. Magnitudes base y unidades de medición del Sistema Internacional.

Cantidad física	Símbolo de la magnitud	Nombre en el SI	Símbolo de la unidad
Longitud	l	Metro	m
Masa	m	Kilogramo	kg
Tiempo	t	Segundo	s
Corriente eléctrica	I	Ampere	A
Temperatura	T	Kelvin	K
Cantidad de sustancia	n	Mol	mol
Intensidad luminosa	I_v	Candela	cd

La materialización de las unidades del SI son los patrones de medición que están resguardados como los patrones nacionales de medición de cada país en los institutos nacionales de metrología respectivos. El enlace entre el establecimiento del patrón y el SI se establece generalmente por medio de métodos potencialmente a ser primarios de medición, es decir, métodos únicos que no necesitan ninguna referencia a otro patrón de la misma magnitud.

Las mediciones químicas (mediciones de cantidad de sustancia) abarcan un campo extremadamente amplio que va desde la medición de las sustancias simples hasta los materiales de matriz compleja, razón por la cual la necesidad de patrones de medición para todas las clases de mediciones químicas implica una gran variedad de patrones.

Por lo tanto, para establecer la trazabilidad al SI, en la amplia gama de mediciones relacionadas al campo de la química, el Área de Metrología de Materiales del CENAM, apoyados en la propuesta de Richter y Dube⁴, ha adoptado una política de trazabilidad⁵ que consta de cuatro rutas de trazabilidad, que se muestran en la Figura 1.1.

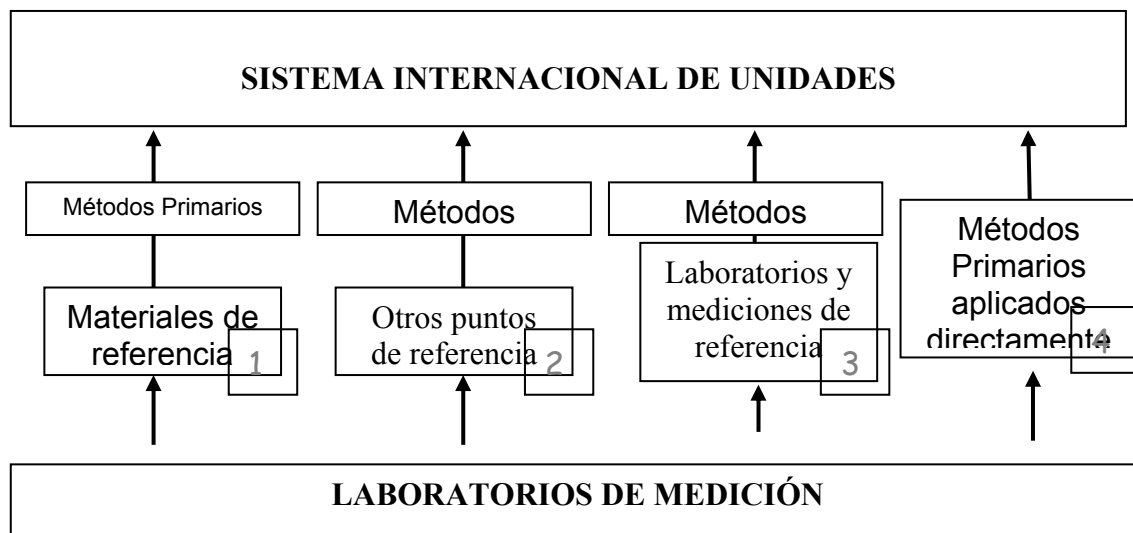


Fig. 1.1. Formas prácticas de trazabilidad en las mediciones químicas.

La ruta 1 de trazabilidad se basa en el uso de los materiales de referencia certificados definido como aquél acompañado por un certificado, en el cual uno o más de sus valores propios están certificados por uno o varios procedimientos independientes, el cual establece su trazabilidad a una realización exacta de la unidad en la cual los valores propios están expresados y para los cuales cada valor certificado está acompañado por una incertidumbre a un nivel de confianza establecido^{1,6}.

Esta ruta de trazabilidad es la ruta que se usa con mayor frecuencia en metrología química. Los materiales de referencia tienen valores trazables al SI, lo que permite la posibilidad de establecer una cadena de trazabilidad completa desde el laboratorio de medición hasta las unidades del SI.

En la mayoría de las mediciones químicas, los materiales de referencia certificados trazables al SI son los mejores puntos de referencia disponibles hasta el momento. Estos materiales han sido el medio para lograr mediciones confiables a costos razonables y, al mismo tiempo, se encuentran disponibles para una gran población de usuarios.

La ruta 2 de trazabilidad se basa en el uso de sistemas de medición de referencia cuando no se requieren o no existen materiales de referencia. El sistema de medición patrón que sirve de referencia para la determinación de ozono en aire por UV es un ejemplo de esta ruta, esta medición es un caso típico de un problema que no puede ser resuelto con materiales de referencia.

La ruta 3 de trazabilidad es necesaria en los casos en que las rutas 1 y 2 no son aplicables. Los laboratorios de referencia, con competencia y trazabilidad demostrada al SI, emplean métodos de medición validados. Así mismo, poseen una amplia experiencia que permite desarrollar mediciones específicas que juegan un importante papel para el establecimiento de la trazabilidad en las mediciones químicas.

La ruta 4 requiere el empleo directo de métodos primarios.

Un método primario de medición en el SI es aquél que posee la más alta calidad metrológica, cuyo modelo (ecuación matemática) y realización se describen y se entienden completamente en términos de las unidades del SI⁶.

La ruta 4 corresponde a los casos en que un laboratorio químico es capaz de establecer un vínculo directo entre un problema de medición química y las unidades del SI por medio de un método primario. El establecimiento de un método primario no es una tarea sencilla toda vez que se requiere un estricto cumplimiento de la definición misma así como la demostración de las capacidades de medición mediante la participación en comparaciones nacionales e internacionales⁷.

El análisis del esquema presentado muestra que, para la mayoría de las mediciones químicas, la trazabilidad se obtiene a partir de dos elementos: los métodos primarios de medición química y los materiales de referencia.

De esta manera, la figura 1.2 muestra el mecanismo de trazabilidad en las mediciones químicas por medio de la ruta 1 que conjunta los métodos primarios y los materiales de referencia certificados⁸.

En la parte superior de la Figura 1.2, se encuentran los métodos primarios que los laboratorios nacionales de metrología establecen. A partir de ellos se obtienen los materiales de referencia primarios que pueden ser empleados en métodos de transferencia para producir materiales de referencia ya sea de matriz simple o compleja.

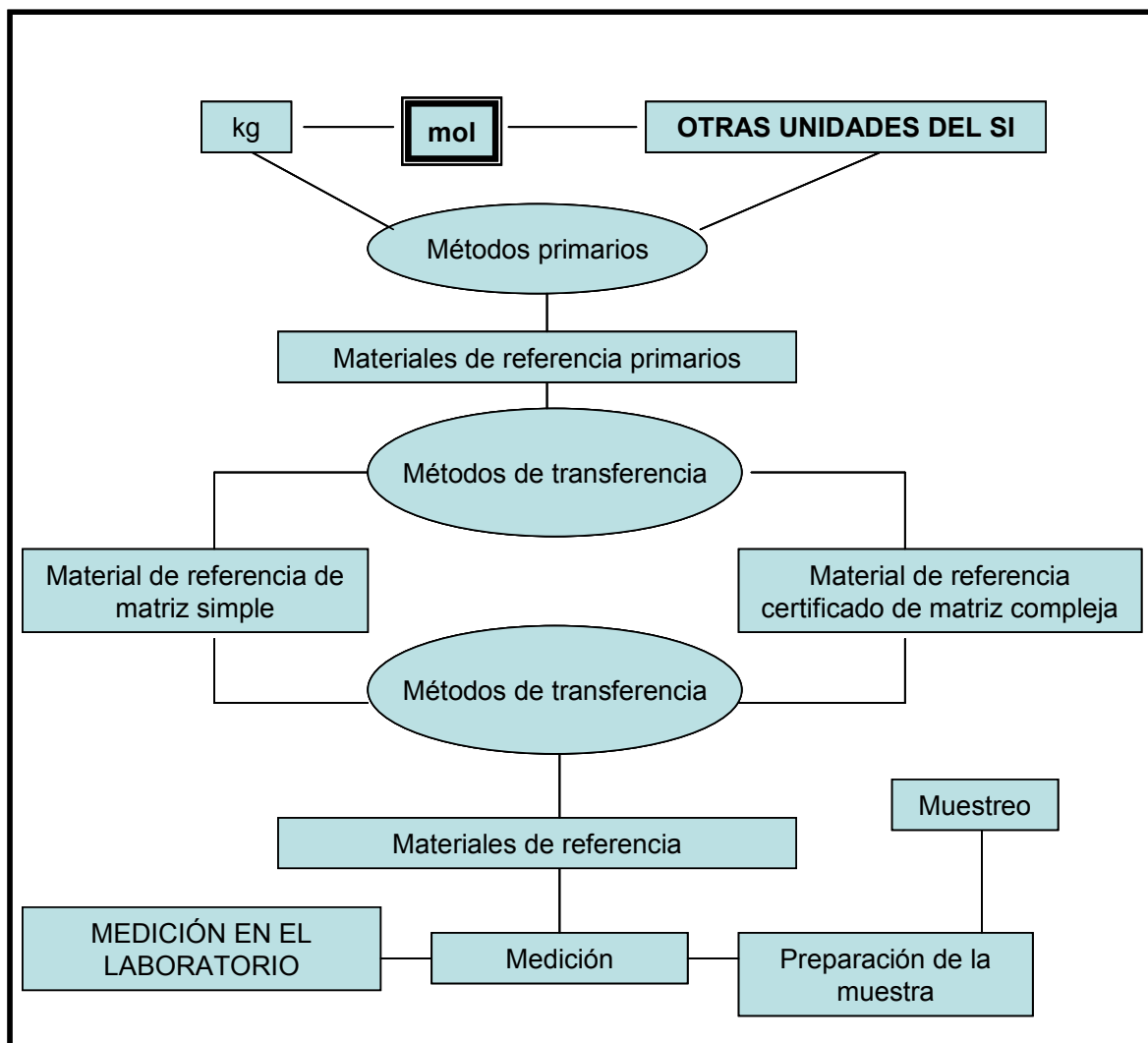


Fig. 1. 2. Trazabilidad en las mediciones químicas por medio de Materiales de Referencia.

Los métodos de transferencia para este esquema son los métodos que requieren de una comparación a un material de referencia primario.

La parte final del eslabón está constituida por los laboratorios que medirán las muestras problema.

El valor de la incertidumbre va en aumento conforme se avanza hacia abajo en el esquema presentado en la Figura 1.2.

En química los materiales de referencia (MRC) son los patrones de comparación para todas las mediciones de validación de métodos, calibración de equipos instrumentos y medición de elementos. Son empleados también, para caracterizar otros materiales o sustancias, en sistemas de medición de aseguramiento continuo de calidad, en el establecimiento de la trazabilidad de una medición analítica, en la calibración de un equipo analítico, etc⁹.

Hay dos tipos de materiales de referencia empleados en metrología química.

Disolución calibrante. Es aquél preparado como una mezcla del diluyente y uno o más materiales de composición química establecida. A partir de ellos se pueden preparar diluciones.

Materiales de referencia de matriz. Es aquél de composición similar al de las muestras reales que contiene una cantidad establecida de una o más entidades químicas. Los materiales de referencia de matriz son generalmente materiales naturales homogeneizados con las entidades a certificar a niveles presentes de interés y fuera de los niveles de interés o como materiales agregados¹⁰.

1.3. CERTIFICACIÓN DE MATERIALES DE REFERENCIA.

En la producción y certificación de un material de referencia se involucran de forma general las etapas mostradas en la figura 1.3.

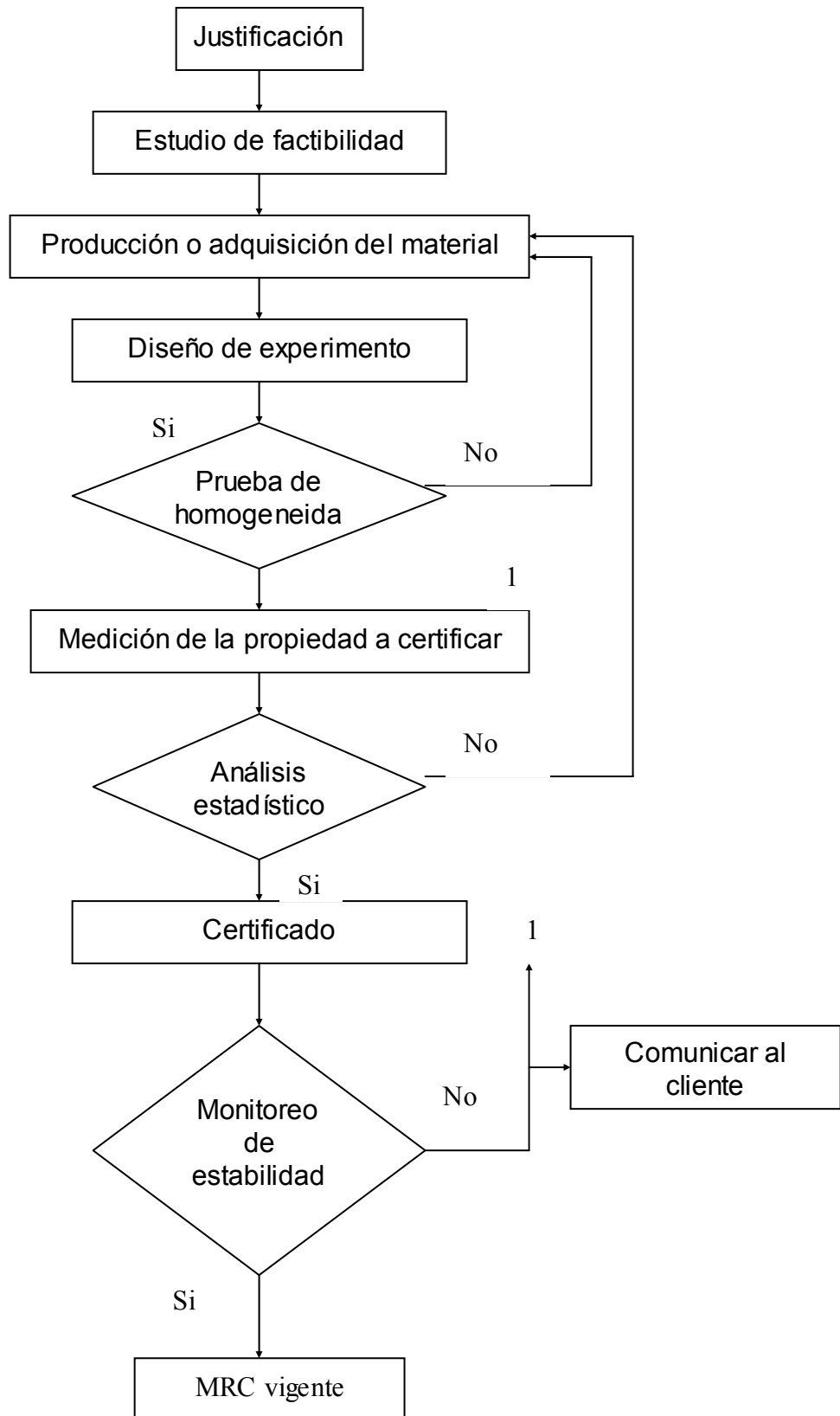


Fig. 1.3. Etapas de la certificación de un material de referencia.

La aplicación de cada una de estas etapas es específica para cada tipo de material de referencia ya sea un material de alta pureza, un material de matriz simple o un material de matriz compleja.

Por todo lo anterior, los materiales de referencia certificados tienen un papel crucial en la obtención de resultados con calidad y por ello se explican las diferentes formas de certificación.

El proceso de medición de las propiedades de un material, es la etapa crítica para la certificación de un material de referencia y es a partir de esta medición que se establece el valor de referencia acompañado de su incertidumbre asociada.

La certificación de un material de referencia puede efectuarse de alguna o algunas de las formas siguientes:

- 1) Método potencialmente a ser primario llamado también definitivo
- 2) Aproximación Metrológica
- 3) Pruebas Interlaboratorio

1.3.1. Método primario.

Empleando un método primario definido en el punto 1.2. En esta forma de certificación son investigados los errores y corregidos, la incertidumbre en el valor de sus propiedades es lo más baja posible y en consecuencia, está destinada al trabajo metrológico del más alto nivel.

1.3.2. Aproximación metrológica.

En la certificación de materiales de referencia empleando la Aproximación Metrológica, el valor de la propiedad medida no depende de un método en particular. La medición de la propiedad a certificar se efectúa por medio de dos o más métodos de referencia independientes. La instrumentación empleada es comercial, es requerida una calibración y puede presentar fuentes de error sistemático.

1.3.3. Pruebas interlaboratorio: pruebas de colaboración.

En las pruebas interlaboratorio, el valor de la medición se obtiene de los resultados de pruebas interlaboratorio realizadas entre laboratorios técnicamente competentes. Suponiendo que existe una población de laboratorios que son igualmente capaces de medir las características de un MR y proveer resultados con exactitud aceptable.

La suposición anterior implica que las diferencias de resultados individuales dentro de cada laboratorio y entre todos los laboratorios participantes son de naturaleza estadística. En esta forma de certificación se emplean múltiples métodos en donde es requerido el uso de MRC de control y las incertidumbres estimadas son mayores que en las formas de certificación mencionadas anteriormente¹¹.

1.4. CARACTERÍSTICAS DE LOS MATERIALES DE REFERENCIA CERTIFICADOS.

Un material de referencia debe cumplir con las siguientes características:

- Debe ser estable (dentro de límites preestablecidos) en un tiempo aceptable, bajo condiciones reales de almacenamiento, transporte y uso.
- Debe ser homogéneo (dentro de límites especificados) para que el valor de la propiedad medida en una porción del lote aplique a cualquier otra porción del mismo.
- Debe ser desarrollado y certificado bajo normas de calidad específicas^{11,12}.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) K. Bernard, "*The practical realization of the traceability of chemical measurements*", National analytical measurement laboratory, 1999, p. 1-10
- 2) International vocabulary of basic and general terms in metrology. 1993, p. 6,10.
- 3) The International System of Units (SI) Bureau International des Poids et Mesures. 7th edition 1998 Organisation Intergouvernementale de la Convention du Mètre; p. 98.
- 4) W Richter G. Dube, "*Primary methods, Practical ways to establish traceability*", Metrology 1997, 34
- 5) Política de calidad 600-AC-PL.006: Política de Trazabilidad en la certificación de Materiales de Referencia. CENAM.
- 6) Moreno G., Pedrero M., Curso: "*Buenas prácticas de laboratorio y cálculo de incertidumbre en volumetría y gravimetría*". 2002, CENAM.
- 7) A. Pérez, Y. Mitani, "Trazabilidad en las mediciones químicas" 2002, CENAM, Publicación Técnica. CNM-MRD-PT-033, p.1-20
- 8) Torres R., Seminario sectorial agrícola. 2001, CENAM.
- 9) G Moreno, Curso: "*Buenas prácticas de laboratorio y cálculo de incertidumbre en volumetría y gravimetría*". 1999, CENAM.
- 10) D. Duewer, R. Parris, White E, W. May., "*An approach the metrologically sound traceable assessment of chemical purity of organic reference materials*", Elbaum H., NIST special publication 1012, p. 7-8.
- 11) ISO Guide 33:2000. Uses of certified reference materials.
- 12) ISO Guide 35:1989. Certification of reference materials -General and statistical principles.

2. TÉCNICAS ANALÍTICAS PARA LA MEDICIÓN DE PUREZA INORGÁNICA

2.1. INTRODUCCIÓN

En los laboratorios analíticos muchas mediciones elementales se llevan a cabo empleando técnicas de medición que necesariamente requieren de materiales de referencia certificados (MRC), como por ejemplo espectrofotometría de absorción atómica, espectrometría de emisión óptica con plasma acoplado inductivamente y espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente, entre otras. Estas técnicas requieren para su aplicación, de curvas de calibración en el intervalo de trabajo.

La curva de calibración analítica se prepara a partir de MRC de disoluciones calibrantes, éstas a su vez son preparadas a partir de la disolución de sustancias puras certificadas, ejemplo de esto son los metales de alta pureza.

La certificación de la magnitud fracción de masa de un analito o de una sustancia pura tiene una incertidumbre asociada; esta contribuye a la incertidumbre del contenido de cantidad del analito en la disolución de calibración y por tanto contribuye al resultado final del analito presente en la muestra. De esta forma se establece la trazabilidad de los valores medidos al SI¹.

Debido a que la pureza es requerida en metrología química como parte de la trazabilidad al SI, es importante la certificación de la misma en las sustancias usadas para la calibración o usadas en la preparación de disoluciones calibrantes^{2,3}.

2.2. PUREZA QUÍMICA

No existe una definición metrológica formal para pureza e impureza, se dice que una muestra es suficientemente pura cuando sus propiedades, las cuales están siendo investigadas o empleadas, son representativas del componente principal dentro de ciertos límites de error preestablecidos; en otras palabras, una muestra es suficientemente pura cuando la cantidad de cada una de las impurezas; que pueden interferir con el propósito específico de medición para el cual la muestra es requerida, son bajas y sus efectos combinados son no significativos dentro de los límites deseados de exactitud. Así, la pureza química es el contenido del componente principal en una muestra relativa al total del material.

Un material puede ser considerado como una mezcla de componente principal y componentes de impurezas.

El componente principal (CP) es la entidad química o agregado de entidades que son de interés primario.

Un componente de impurezas (CI) es cualquier componente químico de la mezcla que no es el CP⁴.

Una categorización propuesta para los materiales de referencia químicos en términos de la composición material se muestra en la tabla 2.1, en ella se consideran los niveles de impurezas presentes en el material⁵.

Tabla 2.1. Categorías propuestas para materiales de referencia químicos en términos de la composición del material.

Categoría	Tipo de material	Descripción y criterio en términos de composición del material
A	Alta pureza	Entidad de pureza específica (isótopo, elemento, o compuesto) certificado estequiométricamente e isotópicamente como cantidad de sustancia, con impurezas totales < 10 µmol/mol
B	Químico primario	Entidad de pureza específica (isótopo, elemento, o compuesto) certificado estequiométricamente e isotópicamente como cantidad de sustancia, con impurezas totales < 100 µmol/mol
C	Puro	Un componente > 950 mmol/mol

La pureza química para metales considerados como puros puede ser certificada por una o más de las siguientes aproximaciones:

- a) Medición directa del componente principal
- b) Medición indirecta del componente principal

En la medición directa del componente principal, el requerimiento que se tiene es medir el componente principal con una técnica que sea selectiva. Usualmente no es posible determinar el componente principal con suficiente exactitud para emitir un valor significativo de pureza, por lo que la forma de determinar el resultado final,

con sus respectivas correcciones, implica que sea realizada la medición del contenido de las impurezas en el componente principal así como el residual del mismo por medio de técnicas instrumentales complementarias, entre las cuales se puede citar: espectrometría de absorción atómica, espectrometría con plasma acoplado inductivamente, titulación gravimétrica con detección potenciométrica del punto final, espectrometría de plasma con acoplamiento a masas, espectrometría de absorción atómica, con horno de grafito o con generación de hidruros, entre otras⁶.

En la medición indirecta del componente principal se miden todas las posibles impurezas con varias técnicas, la sumatoria de las mismas se sustrae del 100 %⁷; el inconveniente es que la pureza es aproximada ya que algunas impurezas metálicas a nivel de traza y todas las trazas no metálicas (H₂O, CO₂ y SO₂, etc.) no son consideradas^{3,4}. Aún con esto, la mayoría de las sustancias inorgánicas han sido certificadas en pureza empleando este método de medición.

2.3. TÉCNICAS DE MEDICIÓN DIRECTA DE LA PUREZA EN SUSTANCIAS INORGÁNICAS.

2.3.1. Gravimetría.

Se basa en la medición de la cantidad de sustancia de una entidad química elemental a través de la medición de masa del producto, de una reacción o reacciones de estequiometría química conocida donde se involucra la entidad química elemental. En gravimetría la ecuación general que describe la medición es

$$\nu_d n_d = \nu_w n_w$$

Donde n_d es la cantidad de sustancia de la entidad química a ser medida, la cual puede ser un elemento (Al), un ion (Ca²⁺, SO₄²⁻) o un compuesto (NH₃), n_w es la cantidad de sustancia de la entidad química insoluble cuya masa es medida la cual puede ser; el gas producto del calentamiento de una disolución o de la ignición o fusión de un sólido, un residuo sólido no volátil producto de la ignición a altas y bajas temperaturas o como en muchos casos, un producto insoluble formado a partir de disoluciones acuosas. ν_d y ν_w son números enteros que aparecen en la estequiometría de la reacción (o reacciones) química los cuales definen la relación

entre la entidad química a ser medida y la entidad química a ser pesada. Una condición es que la reacción debe proceder en la dirección de la entidad química que se está cuantificando.

2.3.2. Titulación.

Una titulación es el proceso de determinar la cantidad de sustancia D por adición medida de T (titulante) con la cual ésta reacciona con provisión de algún medio para reconocer el punto final en el cual esencialmente todo D ha reaccionado. La reacción (o reacciones) químicas deberán ser completas y rápidas tanto como sea posible y de estequiometría conocida, la temperatura de trabajo debe ser constante ($\pm 0,5$ °C). La ecuación que describe la titulación es

$$v_D n_{dD} = v_T n_{tT}$$

Donde v_D y v_T son los números estequiométricos, n_{dD} es la cantidad de sustancia de la entidad química a ser medida y n_{tT} es la cantidad de sustancia de la entidad química contenida en el volumen de disolución primaria⁸.

2.3.3 Coulombimetría.

La cantidad de sustancia, expresada en moles, se determina mediante la Ley de Faraday de la electrólisis resumida por la ecuación siguiente⁹.

$$n = \frac{Q}{zF} = \frac{\int I dt}{zF}$$

Donde, n es la cantidad de sustancia, Q es la carga eléctrica, I es la corriente eléctrica, t es el tiempo, z es el número de electrones por mol de sustancia transformada y F es la constante de Faraday ($96485,3415 \pm 0,0039$) C/mol¹⁰.

La medición de la cantidad de sustancia tiene una relación directa con las unidades del SI y no requiere hacer referencia a algún patrón de medida de la misma propiedad¹¹.

2.3.4. Electrogravimetría

Su fundamento es cuantificar un metal depositado selectivamente en un electrodo previamente pesado midiendo su incremento en peso. Típicamente el analito se

deposita sobre una malla catódica de platino limpia, que se utiliza debido a su gran superficie y a su característica de ser químicamente inerte^{12, 13, 14,15}. La ecuación que se emplea en la determinación de la masa de un elemento es la siguiente:

$$n_E = \left[\frac{m_1 - m_2 + m_3}{A_E} \right]$$

Donde, n_E es la cantidad de sustancia del elemento, m_1 es la masa del electrodo de platino con depósito del elemento metálico y las impurezas, m_2 es la masa del electrodo de platino, m_3 es la masa del metal residual, y A_E es la masa atómica relativa del elemento.

Con la medición de masa del elemento de interés y el empleo de la masa atómica del mismo se establece trazabilidad hacia la cantidad de sustancia.

2.3.5. Calorimetría diferencial de barrido (CDB).

La pureza de una sustancia puede ser determinada por CDB, la muestra a analizar y un material de referencia se someten a una variación de temperatura y se mide de manera continua; la cantidad de calor que hay que suministrar para mantener idénticas sus temperaturas. Este registro de variación de flujo de calor suministra una medida de la cantidad de energía absorbida o desprendida en una determinada transición, y por lo tanto ofrece una medida calorimétrica directa¹⁶.

El fundamento de la determinación de pureza de una sustancia se basa en el mencionado fenómeno, que relaciona la disminución del punto de fusión con la cantidad de impurezas presentes en la misma.

Las áreas de los picos CDB son proporcionales a los efectos térmicos que experimenta la muestra sometida a un programa de temperatura. Aunque también es necesario considerar una constante F , en este caso es un factor de conversión eléctrico más que un término que dependa de las características de la muestra. En un equipo CDB bien diseñado, el valor de esta constante es independiente de la temperatura, lo cual explica el atractivo de esta técnica para determinaciones calorimétricas cuantitativas. Es posible determinar directamente los cambios de entalpía de una reacción a partir de la masa de la muestra, la constante anterior y el área del pico correspondiente. La ecuación siguiente es empleada y es la de Van't Hoff:

$$\frac{1}{F_s} = \frac{\Delta H(T_0 - T_s)}{RT_0^2 X_2}$$

Donde T_s y T_o (K) son las temperaturas instantáneas de la muestra y la de fusión de la muestra pura respectivamente, respectivamente; ΔH (J/mol) es la entalpía de fusión de la muestra pura, X_2 es la fracción mol de las impurezas en la muestra, R (J/mol K) denota la constante de los gases y F_s es la fracción de la muestra fundida a T_s y está dada por,

$$F_s = \frac{A_s}{A_T}$$

Donde A_T y A_s representan el área total del endoterma y el área total hasta T_s , respectivamente.

La validez de la ecuación de Van't Hoff está basada en las siguientes suposiciones: 1) la fusión es una solución ideal en donde las impurezas son solubles (sistema eutéctico), 2) la fusión ocurre bajo condiciones de equilibrio termodinámico, 3) la capacidad calorífica es igual a la del sólido, 4) el estado sólido de las impurezas no es soluble en el componente principal, 5) el componente principal no descompone ni experimenta ninguna otra transiciones polifórmica en o cerca de sus gradientes de la temperatura que derriten la muestra, 6) no hay gradiente de temperatura en la muestra, 7) la entalpía del fundido es independiente de la temperatura de fusión, el contenido de impurezas es menos del 5 % que la aproximación $\ln X_1 \approx -X_2$ es verdad y $T_o^2 \approx T_s T_o$.

En la práctica, a una pequeña cantidad de muestra se aplica CBD. Una gráfica de T_s contra $1/F_s$ debe bajo condiciones ideales, ser generado de una recta con un intercepto en T_o . La pendiente de la línea X_2 puede ser estimada usando la ecuación siguiente:

A partir de la pendiente se determina la pureza de la muestra. En CDB la medición de pureza no se lleva a cabo bajo condiciones de equilibrio y es por tanto sólo una aproximación. Para las mediciones de pureza la energía y la temperatura de calibración del sistema CDB deben ser tan precisas como sea posible ^{17,18}.

2.4. TÉCNICAS DE MEDICIÓN COMPLEMENTARIAS PARA LA MEDICIÓN DE PUREZA QUÍMICA EN METALES.

2.4.1. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La técnica de ICP-MS de alta resolución es usada para la medición de elementos a nivel traza en materiales líquidos; es por tanto empleada para la medición de impurezas. La técnica involucra tres etapas:

Ionización de la muestra.- La muestra a analizar se prepara en forma de una disolución líquida, luego se inyecta a una cámara donde un plasma de argón ioniza la muestra. El plasma de argón se inicia por medio de una chispa eléctrica y se propaga mediante un campo electromagnético de alta energía el cual acelera los iones ya formados para que estos a su vez ionicen más átomos de argón en un proceso en cadena. A este proceso se le llama Plasma Acoplado Inductivamente.

Separación de los iones de la muestra.- Los iones (así como los electrones, fotones y todas las clases de moléculas del gas) entran en el espectrofotómetro de masas a través de los orificios en la extremidad del cono de la muestra y del cono llamado skimmer. El sector magnético es dispersivo con respecto a la energía y a la masa, la deflexión de los iones por la acción del campo magnético es una función de la masa y de la carga del ion, de esta forma se realiza una separación de los iones en función de su masa, cosa que permite su identificación.

Detección de los iones de la muestra.- La detección y el conteo de los iones se realiza, primero seleccionando los iones correspondientes a un valor de masa única que siguen la misma trayectoria, luego inciden sobre un blanco metálico donde se genera una señal eléctrica por cada ion incidente. El método de calibración externa es empleado para cálculo de la concentración de las impurezas a partir de graficar intensidad vs la concentración para determinar por interpolación la concentración de la muestra ^{19,20}.

2.4.2. Espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente (ICP-AES).

ICP-AES es una técnica de medición de elementos químicos que utiliza el espectro emitido por los átomos libres o iones generados dentro de la fuente como un

Plasma Acoplado Inductivamente en donde la aplicación de la energía necesaria para que un electrón abandone un átomo es conocida como energía de ionización y es diferente para cada elemento, los átomos de un elemento emiten una línea espectral característica, la longitud de onda (λ) de una línea espectral es inversamente proporcional a la diferencia de energía que hay entre los niveles iniciales y finales involucrados en la transición de un electrón de un nivel energético a otro (ecuación de Planck).

2.4.3. Espectrometría de absorción atómica (EAA).

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica de medición de elementos químicos cuyo principio es la medición de la radiación absorbida característica del elemento, dicha medición se efectúa al hacer incidir una radiación proveniente de una fuente independiente de luz monocromática específica para el elemento que se pretende medir, midiéndose así por diferencia la radiación absorbida.

El cálculo de la medición de contenido de cantidad de sustancia se basa en la Ley de Lambert y Beer, la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la(s) especie(s) que absorbe(n) para un conjunto de condiciones instrumentales establecidas²¹.

2.4.4. Espectrometría de absorción atómica con generación de hidruros.

Esta variante de la EAA aprovecha la posibilidad de algunos metales de formar hidruros con un reactivo reductor dentro de un contenedor cerrado, el compuesto formado es llevado con una corriente de gas inerte y conjuntamente con el hidrógeno generado, pasa a una celda abierta sostenida por el quemador del EAA en donde el hidruro correspondiente se vaporiza y libera los átomos del elemento a medir. Su intervalo de trabajo es del orden de nanogramos a microgramos por litro para los elementos formadores de hidruros y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir estos elementos.

2.4.5. Espectrometría de absorción atómica con vapor frío.

Esta variante de la EAA permite la reducción química de los compuestos de mercurio dentro de un contenedor cerrado y por arrastre del metal con una corriente

de gas inerte pasa a una celda abierta o cerrada en el EAA donde sin necesidad del calor del quemador se absorbe la energía de la lámpara de cátodo hueco. El intervalo de trabajo en nanogramos a microgramos por litro de mercurio y evita la mayoría de las interferencias que disminuyen la sensibilidad para medir este elemento.

2.4.6. Espectrometría de absorción atómica con horno de grafito.

En la técnica de espectrofotometría de absorción atómica con horno de grafito la generación de átomos se lleva a cabo por medio de un atomizador de grafito calentado eléctricamente, su uso reduce muchas de las limitaciones físicas y químicas que imponen el sistema de atomización por flama presentando ventajas en cuanto a la cantidad de muestra, disminución de las interferencias y a la densa población de átomos en estado basal ²².

2.4.7. Espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente con ablación láser.

Esta técnica tiene el mismo principio que la espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente y la única diferencia es el uso de la energía del láser para la excavación "in-situ" de la muestra sólida. La técnica permite medir concentraciones en el intervalo de 1 microgramo por litro a 100 miligramos por litro. La forma física de la muestra no tiene influencia mientras haya superficie de la muestra expuesta en foco del láser^{23,24}. Las partículas sólidas son físicamente separadas por ablación debido a la interacción de un rayo láser de alta energía con la superficie de la muestra.

Las partículas se llevan adentro, una corriente del gas inerte (helio o argón) a un plasma de argón donde se ionizan antes de ser medidas en un espectrómetro de masas; donde la respuesta estará dada en intensidades. La cuantificación de la muestra se lleva a cabo empleando el método de calibración externa que consiste en graficar intensidad vs la concentración e interpolando para determinar la concentración de la muestra.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) K. Bernard, "*The practical realization of the traceability of chemical measurements*", 1999 National analytical measurement laboratory, p.1-10
- 2) R. Matschat, M Czerwensky, S Pattberg, H Heinrich and S. Tutschku, "*High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis. Their importance and their certification*", Material Transactions Vol 43, No. 2 (2002) pp 90 Special Issue on ultra-high purity metals (II) 2002 The Japan Institute of Metals.
- 3) R. Matchat M. Czerwensky S. Pattberg and H.J. Heinrich, "*Certification of High Purity Metals as Primary Reference Materials - A Challenge for Multielement Trace Analysis*". Physica status solid. Volume 189, Issue 1, 2002. pp 107-122.
- 4) Duewer D., Parris R., White E., May W., Elbaum H. "*An approach the metrologically sound traceable assessment of chemical purity of organic reference materials*", NIST special publication 1012 (2004), pp. 7-8.
- 5) De Bièvre P, Taylor P. "*Traceability to the SI of amount-of-substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view*". Metrología 1997, 34, 67-75.
- 6) M. Weber, Presentación de los preparativos CCQM P32, 2002.
- 7) Analytical Chemistry by de American Chemical Society, .November 1, 1988 pp. 1203A -1218A
- 8) Ch. Beck III, "*A brief overview of the terms, relationships, errors, and uncertainties of classical analysis*", National Institute Standards and Technology, pp. 1.
- 9) J. Bard, "*Electroanalytical chemistry a serie of advances*", Volume 8 Marcel Dekker, INC New York
- 10) CODATA 1998
- 11) M. Máriássy, "*CCQM working paper on high-accuracy controlled-current coulometry*", Slovak Institute of Metrology.
- 12) ASM Handbook Vol 10 Materials Characterization Hardbound; Publisher: ASM, 1986, Electrogravimetry.
- 13) BAM reference procedure, "*Electrogravimetry precision determination of copper*", pp. 29
- 14) J.J. Lingane, "*Electroanalytical Chemistry*", Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
- 15) V. A. Huerta, R. Pérez., "*Teoría y práctica de electro análisis*", Alhambra S.A.
- 16) M. E. Brown. "*Introduction to thermal analysis*", Chapman and Hall, 1988 p.25

- 17) T. Hatakeyama F.X. Quinn. , *“Thermal analysis fundamental and applications to polymer science”*, Wiley & Son 1994 p. 89-90,92.
- 18) 630-AC-P.063
- 19) J. A. Guardado, Protocolo de proyecto, *“Desarrollo de materiales de referencia primarios”*
- 20) Manual del espectrofotómetro de masas con plasma acoplado inductivamente.
- 21) ema. *“Guía técnica sobre trazabilidad e incertidumbre en las mediciones analíticas que emplean las técnicas de espectrofotometría de absorción atómica y de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente”*. 2004 p. 7-8
- 22) M. Romero. Manual del horno de grafito y generación de hidruros. Marca Varian 1993 p. 4-5
- 23) M. Martín, *“Formación de nanoclusters en la ablación láser de materiales: procesos iniciales en la deposición de nanoestructuras”*, Opt. Pur. y Apl., Vol. 37, Núm. 2, 2004
- 24) Mason, P.R.D. and Kraan, *“Attenuation of spectral interferences during laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry (LA-ICP-MS) using an rf only collision and reaction cell”* Journal of Analytical Spectrometry, 17,(2002). 858-867.

3. TECNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE PUREZA DE COBRE, SELECCIÓN DE CONDICIONES EXPERIMENTALES.

3.1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, la medición de pureza química en sustancias inorgánicas se realiza empleando generalmente el método de medición indirecta del componente principal. En este trabajo el objetivo es evaluar la capacidad de emplear un método directo para la medición de pureza de cobre metálico, ver cap. 2, Secc. 2.3.

Los metales de alta pureza son las mejores fuentes para preparación de disoluciones espectrométricas de alta exactitud¹. La presentación del cobre certificado en pureza empleado para la preparación de disoluciones espectrométricas debe cubrir ciertas características listadas a continuación definidas por la disponibilidad del metal, el costo, y el contenido de impurezas de acuerdo a la forma, entre otras.

- Cobre metálico.
- Presentación en forma de alambre, barra o lentejas.
- Contenido de impurezas cuantificado².

El contenido de impurezas es importante ya que de ellas depende la homogeneidad del metal, la experiencia que se tiene en cuanto al contenido de las mismas de acuerdo a la forma, previas mediciones en barra (pins) y lenteja (shot) han proporcionado evidencia que la barra tiene un menor contenido de impurezas gaseosas comparado con la lenteja, ya que además del oxígeno generado en la lenteja por la formación del óxido en la superficie, se tiene el oxígeno que queda atrapado en su interior en el momento de su producción³.

3.2. TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA MEDICIÓN DE PUREZA

Dentro de los métodos electroquímicos directos para medir el componente principal en metales de alta pureza se tienen la coulombimetría y la electrogravimetría, mencionadas de forma general en el capítulo 2 puntos 2.3.3. y 2.3.4.

La técnica de coulombimetría se basa en la aplicación directa de las leyes de la electrólisis de Faraday y ha sido empleada para determinar la pureza estequiométrica de sustancias puras: los resultados de la medición dependen

directamente de la medición de magnitudes físicas y constantes expresadas en unidades del SI y aceptadas sin ninguna referencia química, por lo anterior, éste es un método que potencialmente puede ser considerado como primario. A nivel experimental puede realizarse y se clasifica como coulombimetría a corriente constante y a potencial constante, siendo ésta última la más empleada para medir la pureza química de metales⁴.

La técnica de electrogravimetría puede dividirse a su vez en electrogravimetría a intensidad de corriente constante y a potencial constante. Experimentalmente emplea un montaje similar al empleado en coulombimetría, la diferencia radica en que en electrogravimetría se mide masa y en coulombimetría se mide la carga, ambas variables se relacionan a la cantidad de disolución metálica transferida en la celda electroquímica.

3.2.1. Coulombimetría a potencial constante.

La técnica de coulombimetría a potencial constante consiste en mantener el electrodo a un valor de potencial seleccionado que produzca una sola reacción electroquímica con un rendimiento lo más cercano al 100%⁵. En este caso la corriente decrece continua y exponencialmente durante la electrólisis y al final del proceso asintóticamente se aproxima a cero o a un valor pequeño constante.

La precisión de esta técnica es limitada casi exclusivamente por la precisión del integrador. La exactitud de esta técnica es mejor que la de coulombimetría a corriente constante ya que el control del potencial permite eliminar reacciones indeseables que ocurren de forma simultánea con la reacción de interés⁶.

3.2.2. Coulombimetría a corriente constante

La coulombimetría a corriente constante es la más simple y la menos selectiva. Si la corriente es conocida, el paso de carga Q es el producto de la corriente constante y el intervalo de tiempo durante el cual ésta fluye. La precisión de la técnica es limitada por la instrumentación para medir con exactitud la corriente y el tiempo. La exactitud de la técnica algunas veces es limitada ya que la reacción involucrada en el proceso no alcanza la eficiencia del 100 %.

El principio se enuncia de la siguiente manera: dado un analito disuelto en una disolución dentro de una celda electroquímica, la cantidad de carga eléctrica requerida para llevar a cabo una reacción química en la cual el analito de interés se convierte en otro compuesto, es directamente proporcional a la cantidad de sustancia de dicho analito. La cantidad de sustancia, expresada en moles, se determina mediante las leyes de Faraday aplicando la misma ecuación empleada en coulombimetría a potencial constante.

En metrología se emplea la titulación coulombimétrica a corriente constante para la medición de pureza en sales, seguido de la medición de impurezas por técnicas complementarias. Empleando ésta técnica se ha certificado la pureza de sales de NaCl, KCl, $K_2Cr_2O_7$, C_6H_5COOH y $CaCO_3$ entre otras ^{7,8}.

3.2.3. Electrogravimetría a corriente constante.

La intensidad de corriente se mantiene constante por lo que el potencial varía continuamente. El final del proceso se detecta usando indicadores visuales o algunos otros métodos electroquímicos. La electrogravimetría a corriente constante no es selectiva y cualquier soluto que se reduzca más fácilmente que H^+ se deposita. Una ventaja de esta técnica es que es un proceso más rápido que la electrogravimetría a potencial constante, teniendo el inconveniente de que ocurren grandes cambios de potencial durante las últimas etapas de análisis⁹. Si se utiliza una intensidad de corriente grande para realizar una separación rápida (1A), el potencial total requerido para obtener una corriente electródica específica es mucho más elevado. Si la reacción se produce en estas condiciones, se verifica rápidamente la electrólisis, que se ve acompañada de una disminución en el contenido de la cantidad de sustancia. El potencial catódico aumenta rápidamente, con el posible depósito de otros iones. Esta técnica es aplicada en mezclas de iones metálicos de disoluciones ácidas como método de separación.

3.2.4 Electrogravimetría a potencial constante.

Es la aplicación de una diferencia de potencial a los electrodos para alcanzar un potencial catódico tan negativo como sea aceptable en vista que la densidad de corriente alcance valores en donde exista riesgo de que metales más nobles al analito de interés sean depositados. En la electrólisis a potencial constante, la

corriente depende de la velocidad de difusión de la sustancia reaccionante del seno de la disolución a la superficie del electrodo.

La corriente disminuye en función del tiempo dado que la magnitud de la corriente es directamente proporcional al contenido de cantidad de sustancia, el potencial siendo constante a un valor donde es deseable que ocurra la reacción de depósito principal no tendrá interferencia por el depósito de otras sustancias. Éste método permite un depósito selectivo. La ecuación siguiente permite establecer las condiciones óptimas para que la electrólisis sea rápida.

$$i_t = I_0 10^{-kt}$$

donde, I_0 corriente inicial, I_t corriente durante el lapso de tiempo t , k es una constante la cual está definida como:

$$k = 0,43 \frac{DA}{\delta V}$$

donde, D es coeficiente de difusión de la especie reducible, A es el área del electrodo, δ es el espesor de la capa de difusión y V es el volumen del electrolito.

El depósito es cuantitativo cuando la relación de corrientes I_t/I_0 es igual a 0,001. El tiempo requerido para disminuir el contenido de cantidad de cobre 0,1 % del valor inicial y así completar la electrólisis es inversamente proporcional a k . La razón A/V debe ser lo más grande posible y la capa de difusión suficientemente pequeña con ayuda de la velocidad de agitación o rotación del electrodo^{9,10,11,12}.

3.3. CARACTERÍSTICAS DE LA ELECTRÓLISIS

Tanto la electrogravimetría como la coulombimetría involucran procesos de electrólisis que dan como resultado la formación de un depósito metálico. Para asegurar la pureza química del metal por medio del depósito obtenido, la electrólisis debe tener ciertas características o cumplir ciertos requisitos:

- Depósito adherente y compacto: todo el metal reducido debe integrarse al depósito formado en la superficie del electrodo. Su importancia radica en que cualquier pérdida en el electrodo causa un error en el peso del metal que no puede ser estimado.

- Evitar al máximo la generación de gas ya que esto genera que una fracción de la superficie del electrodo sea cubierta con burbujas de gas que tienen un sustancial efecto en la masa, el calor de transferencia, el sobrepotencial, la corriente límite y la resistencia ohmica¹³.

Típicamente el cobre se ha depositado sobre una malla catódica de platino limpia, que se utiliza debido a su gran superficie por ser el platino químicamente inerte a las condiciones de trabajo.

Las propiedades físicas de los depósitos electrolíticos es que deben ser suficientemente adherentes, densos y lisos de modo que durante el proceso de lavado, secado y pesado no ocurran pérdidas mecánicas o no haya reacción con el medio ambiente. Los principales factores que inciden en las características físicas de los depósitos incluyen:

* La naturaleza química del medio: la presencia de complejantes modifican el potencial de depósito.

* La temperatura: un incremento en la temperatura modifica rápidamente los parámetros de equilibrio del proceso.

* Las condiciones hidrodinámicas: si se incrementa la velocidad del movimiento en la disolución, se incrementa la velocidad de difusión y disminuye el tiempo de depósito¹⁰.

3.4. SELECCIÓN DE LA TÉCNICA ELECTROQUÍMICA PARA LA MEDICIÓN DE PUREZA INORGÁNICA

Considerando que tanto la coulombimetría como la electrogravimetría han sido empleadas en la medición de pureza se tiene que, en el marco de CCQM (comité consultivo para la cantidad de materia), la coulombimetría a potencial constante se ha utilizado para medir la pureza estequiométrica de oro, plata, elementos de la familia del platino, elementos de la familia del actinio y el contenido de cantidad de sustancia de algunos elementos en disolución¹⁴. Se ha empleado en la medición de la cantidad de bismuto, aleaciones de cobre-plata-bismuto, selenio, plata-bismuto, zinc, zinc-cobre y en la medición del depósito y disolución de plata y platino¹⁵.

El primer elemento cuantificado empleando electrogravimetría a corriente constante ha sido el cobre en 1864, por W Gibbs¹⁶ e independientemente por Luckow, en

1865. Los métodos a potencial controlado fueron iniciados por Hickling (1942) y Lingane (1945) que construyeron los primeros potencióstatos¹⁷.

Algunos metales medidos por electrogravimetría han sido oro, mercurio, plata, cobre, bismuto, antimonio, estaño, plomo, cadmio, zinc, níquel, hierro y cobalto¹⁸. En algunas empresas mineras, emplean la electrogravimetría para la medición de contenido de cantidad de cobre bajo condiciones de intensidad de corriente constante y otras emplean espectrometría de emisión atómica con plasma acoplado inductivamente.

Una importante ventaja de la electrogravimetría es que no se requiere el 100 % de eficiencia en la corriente siendo la masa, el parámetro más crítico.

Una desventaja de la coulombimetría a potencial controlado es que la eficiencia de la corriente tiene que ser cercana al 100 % ya que está relacionada a la cantidad de sustancia del analito de interés^{9,10,12}, se requieren disoluciones de referencia.

Se requiere de mayor precisión para la medición de la corriente y el tiempo en coulombimetría que en electrogravimetría, debido a que en la primera lo que se mide es la carga (Q) mientras que en la segunda es la masa depositada (m_d).

La selección de la técnica electrogravimétrica para la certificación de pureza inorgánica, está basada en cuanto a la exactitud obtenida de referencias bibliográficas así como a las ventajas que tiene con respecto a la coulombimetría, la electrogravimetría es considerada más exacta (0,01 y 0,1)%^{19,20} que coulombimetría a potencial controlado (0,2 a 5)% o polarografía 2%¹⁰.

3.5. SELECCIÓN DEL MÉTODO ELECTROGRAVIMÉTRICO

Debido a que el electrolito soporte seleccionado es una disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y la reacción limitante es la reducción del protón; está perfectamente comprobado que el desprendimiento de hidrógeno en el cátodo al mismo tiempo que se reduce la especie electroactiva de interés, proporciona depósitos rugosos; por lo que esto puede ser minimizado por el empleo del método a potencial constante²¹.

Dos problemas deben ser considerados en los métodos electroquímicos en la separación de iones en disoluciones acuosas:

- 1) La posibilidad que se lleve a cabo simultáneamente el desprendimiento de hidrógeno, generando un depósito esponjoso y eventualmente no adherente que precipita como polvo.
- 2) Para ser depositado un metal, debe tener un potencial catódico de depósito menos negativo que el sobrepotencial del hidrógeno.

Ya que en el método seleccionado requiere que sea depositada la mayor cantidad de cobre con la mayor pureza en el menor tiempo, se selecciona el método de electrogravimetría a potencial constante por su repetibilidad y exactitud; la electrólisis rápida con ayuda de la agitación permitirá que la densidad de corriente se incremente y con ello se disminuya el tiempo de depósito.

3.6. SELECCIÓN DE LAS VARIABLES DEL SISTEMA ELECTROQUÍMICO

Las técnicas electroquímicas se emplean bajo ciertas condiciones de trabajo. El diseño y la construcción de una celda debe cubrir requerimientos básicos relacionados al nivel de reproducibilidad en la medición, naturaleza de la muestra, geometría óptima de los electrodos, reactividad química del sistema, temperatura de trabajo y presión, la escala del sistema (micro o macro), la exclusión de los contaminantes de la atmósfera, el recambio de las disoluciones y la limpieza de la celda entre cada medición, entre otras²².

3.6.1. Condiciones de temperatura.

La temperatura influye tanto en la cinética de la reacción química como en el tiempo de depósito del metal. El tiempo de depósito disminuye al aumentar la temperatura, para mantenerla controlada se trabajó empleando un recirculador, con el que se mantuvo la temperatura entre $(25 \pm 0,3) ^\circ\text{C}$.

3.6.2. Ubicación del sistema.

El montaje electroquímico se instaló en un laboratorio donde el suministro de energía eléctrica es a través de un sistema de alimentación ininterrumpible y regulado (UPS). Las vibraciones e inestabilidad de la balanza fueron disminuidas por modificación a la salida del aire acondicionado y las fluctuaciones de la temperatura

fuera del intervalo de (20 ± 2) °C son controladas por una manejadora de aire acondicionado (UMA)²³.

3.6.3. Material de construcción de la celda.

El vidrio es el material usado para la construcción de la celda, ya que puede ser empleado en un intervalo amplio de temperatura, sus dimensiones permanecen constantes, es inerte a las disoluciones ácidas, es impermeable, tiene bajo costo, es transparente y es fácil de maquinar^{23,24}.

En la figura 3.1. se muestra la celda electroquímica construida, así como las variables de influencia en un proceso electroquímico.

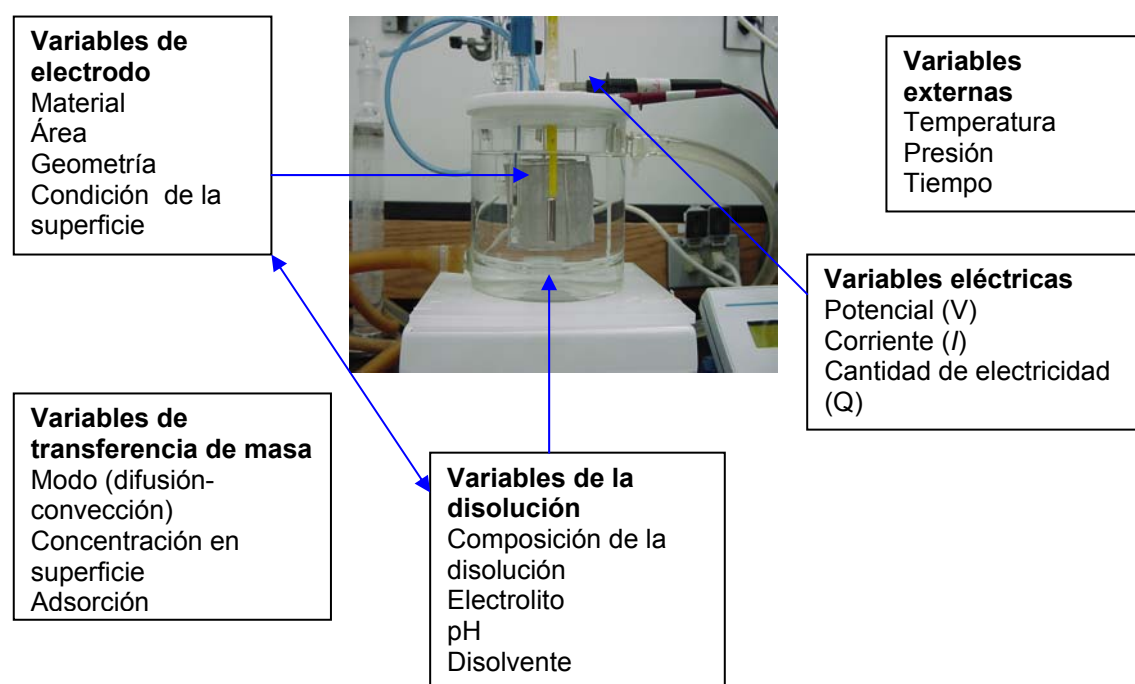


Fig. 3.1 Celda electroquímica y variables que afectan un proceso electroquímico.

3.6.4. Variables de electrodo

3.6.4.1. Geometría y área de los electrodos.

Se eligen mallas cilíndricas como electrodo de trabajo y electrodo auxiliar debido a que la distribución de la corriente y el potencial son uniformes⁹ su arreglo en la celda electroquímica es concéntrico y coaxial, lo que permite que el campo eléctrico

entre los electrodos sea tan uniforme como sea posible²⁵ y la corriente en todos los puntos del electrodo de trabajo sea equivalente^{21,22,25}.

Una de las características de la electrogravimetría es que es una técnica exhaustiva en donde la relación área del electrodo/volumen de muestra, debe ser tan grande como sea posible¹², los electrodos tipo malla permiten que ésta condición se cumpla con mayor facilidad que con los electrodos de placa; adicionalmente a esto, la malla mejora la circulación de la disolución en la celda electroquímica¹¹.

3.6.4.2. Material del electrodo de trabajo.

El platino es considerado como un metal inatacable, aunque en medios clorhídricos y amoniacales puede llegar a disolverse del ánodo y depositarse en el cátodo. El material frecuentemente empleado en electrogravimetría es el platino y el electrodo en donde se deposita el metal adopta la forma de malla¹⁷.

El platino es de fácil maquinado y puede ser fabricado en una serie de formas geométricas como alambre, tubo, lámina y malla. Es resistente a la oxidación y se oxida parcialmente en presencia de haluros y cianuros¹⁰.

El material del electrodo de trabajo es una aleación de Pt-Ir con (99,3-0,7) % de platino e iridio respectivamente, dado que es inerte químicamente y equivale a la del platino puro; la presencia de iridio aumenta la dureza con respecto al platino puro con lo que disminuye la posibilidad de que el electrodo se deforme tras su uso frecuente. La pureza usual de los electrodos de malla empleados en trabajos de electrogravimetría y para coulombimetría es del 99,0+%. La mayoría de las impurezas son elementos presentes a bajas concentraciones de otros metales nobles, que tienen un pequeño efecto a bajos niveles en el comportamiento de equilibrio del platino. La ventaja del empleo de electrodos de platino con respecto al uso de los electrodos de cobre es que no forma óxidos de cobre al trabajar la electrólisis en medio de ácido sulfúrico¹⁰.

El diagrama teórico de pH-potencial de platino a 25 °C muestra que el metal es estable en disoluciones acuosas en casi todo el intervalo de pH (ver anexo 8), en ausencia de agentes complejantes o sales insolubles producidas. Solamente en disoluciones muy ácidas se forma el óxido hidratado $PtO_2 \cdot nH_2O$ o el hidróxido inestable $Pt(OH)_2$, a potenciales elevados²⁶.

El iridio aleado al platino no forma complejos, por lo que es estable en disoluciones acuosas en ciertos intervalos de pH en ausencia de agentes complejantes (ver anexo 8). A temperaturas de alrededor de 25 °C no es atacado por disoluciones alcalinas o ácidas, ni por agentes oxidantes incluyendo el agua regia. Cuando es empleado como cátodo, absorbe hidrógeno que penetra gradualmente en el metal.

3.6.4.3. Estado de la superficie del electrodo.

Para asegurar un comportamiento satisfactorio del electrodo de trabajo de Pt-Ir y la reproducibilidad de los resultados se llevan a cabo un pre-tratamiento de limpieza químico y electroquímico²⁷. El estado de la superficie del electrodo influye en la formación de sitios activos, núcleos disponibles²⁸ y mecanismos de las reacciones del electrodo principal.

Inicialmente el electrodo es sometido a limpieza con ácido perclórico al 10%, seguido de enjuague y limpieza en una disolución de ácido nítrico caliente al 25% con posterior enjuague en agua desionizada caliente; el propósito de la limpieza es eliminar cualquier material orgánico u óxidos de la superficie. Finalmente se lleva a cabo una limpieza electroquímica en ácido sulfúrico 0,5 mol/L por medio de voltamperometría cíclica. Para corroborar que el electrodo de trabajo está limpio, no debe observarse ningún pico adicional a los picos típicos de un voltamperograma de platino obtenido por voltamperometría cíclica; de otra forma será indicativo de que la limpieza no fue efectiva.

3.6.5. Variables de disolución

3.6.5.1. Mantenimiento de la atmósfera inerte.

Aunque el Cu^{2+} no se ve afectado por la presencia de oxígeno, se requiere su remoción debido a que el oxígeno puede reducirse e influir en la medición de la carga y en la optimización del proceso. Esto se lleva a cabo purgando el sistema con un flujo de gas inerte de Argón de 99,999 % de pureza. Se empleó un tubo dispersor de vidrio filtrado²³ el tiempo elegido para su remoción es de 30 minutos. La de-aeración previene que el cobre depositado sea corroído. El oxígeno tiene un efecto nocivo en los productos catódicos ya que los oxida²⁹. Durante la medición, la

disolución no es burbujeada pero se mantiene una presión positiva sobre la disolución³⁰.

3.6.5.2. Electrolito soporte.

Las reacciones químicas son influenciadas por el disolvente y el electrolito soporte; las propiedades más importantes para un electrolito soporte en un sistema electroquímico son: estabilidad electroquímica (que no se reaccione en el intervalo de trabajo de interés), alta capacidad de conducción de la corriente, estabilidad química y su disponibilidad con calidad grado ultrex³¹. El electrolito soporte es el medio que transporta la carga por medio del movimiento de los iones³² y minimiza la migración de los reactivos y productos si son iónicos³³. Los ácidos que forman sales solubles con el cobre, son candidatos potenciales a ser empleados en el electrodeposición del mismo. Algunos ácidos como el acético, clorhídrico, nítrico y fluorosilícico han sido empleados de forma satisfactoria; sin embargo, los más comúnmente empleados son el ácido sulfúrico y el ácido fluorobórico³⁴.

La literatura menciona el uso de ácido sulfúrico como electrolito soporte a diferentes concentraciones en el proceso de depósito del cobre, entre las cuales se tienen las siguientes: 0,4³⁵, 0,5^{36,37,38,39,40} y 1 mol/L⁴¹. El empleo de una disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L es elegido, ya que proporciona una conductividad de 0,196 S/cm y una resistencia específica de 5 Ω cm²¹ encontrándose por esto, en el intervalo en el cual se obtienen las mayores conductividades; adicionalmente, previene la formación de hidroxocompuestos de cobre. En la reducción de Cu (II) a Cu (0) en disolución de sulfatos se genera el Cu (I) el cual es inestable.

La disolución de ácido sulfúrico evita la hidrólisis de los iones de cobre, la formación de óxidos de cobre si co-depositan pueden fragilizar el depósito. La formación de óxidos de cobre en los electrodos, resultaría en la sobreestimación de la corriente²⁸.

El intervalo de potenciales útiles está limitado en el lado negativo por la reducción del electrolito soporte o solvente.

En el caso de la disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L su aplicación en un proceso de reducción está limitada por el potencial al que ocurre la reducción del protón. En el lado positivo el intervalo de potencial es limitado por la oxidación del electrolito

soporte o solvente, por la oxidación del material del electrodo (iones de metal soluble) y por los óxidos del metal formados por el oxígeno molecular²⁷.

3.6.6. Variable de transferencia de masa.

3.6.6.1. Difusión-convección forzada.

El depósito se lleva a cabo en condiciones de transferencia de masa bajo el régimen de difusión- convección forzada; esto se logra mediante la agitación mecánica de la disolución de trabajo a 500 rpm con una barra magnética de 6,1 mm de diámetro y 20,2 mm de largo. La demarcación entre el transporte de masa por difusión y convección no existe; lo que ocurre es un cambio gradual en donde la difusión es más importante en función de que tan cerca esté del electrodo. El sistema se clasifica como hidrodinámico de acuerdo al tipo de transporte de masa⁴².

3.7. ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL COBRE

El estudio termodinámico del cobre en medio ácido, tiene como objeto conocer las condiciones de equilibrio de las especies químicas que se encuentra presentes en la disolución, así como predecir las reacciones que son factibles de llevarse a cabo.

Por esto es necesario conocer la naturaleza química de las diferentes especies en cada una de las fases del sistema de estudio así como la factibilidad de coexistencia de dichas fases.

El conocimiento detallado puede realizarse mediante cálculos numéricos o métodos gráficos. Estos últimos presentan la ventaja de ser relativamente sencillos de aplicar y, además, muestran de manera simplificada las variaciones que pueden ocurrir al cambiar las variables químicas del sistema estudiado.

Para expresar las condiciones de equilibrio de un sistema dado, se ha propuesto el empleo de métodos gráficos⁴³.

Con los diagramas es posible representar las concentraciones de las diferentes especies iónicas en disolución y obtener una visión clara de los equilibrios iónicos complejos.

Con este fin, se emplean los diagramas de zonas de predominio (DZP), los diagramas de existencia de predominio (DEP)¹ y los diagramas de Pourbaix; en

estos últimos se grafican los potenciales normales aparentes E° , en función del pH de los diferentes estados de oxidación del elemento (cobre).

En el presente apartado se analiza el sistema $\text{Cu(II)}/\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ del cual se obtiene el diagrama de zonas de predominio (DZP) de las especies solubles y los equilibrios en donde participan. EL DZP es empleado para establecer el DEP con amortiguamiento simple para analizar los equilibrios de solubilidad e identificar las zonas de existencia de las especies solubles e insolubles⁴⁴.

Los diagramas de Pourbaix del sistema $\text{Cu(II)}/\text{Cu(0)}$, se obtienen para conocer los equilibrios redox en que participan las especies del cobre en medio ácido y sus constantes termodinámicas asociadas (E°).

Los gráficos se construyeron empleando el método propuesto por A. Rojas et. al.^{45,46,47,48} y considerando las constantes termodinámicas respectivas de los diferentes equilibrios químicos entre el Cu, OH^- , SO_4^{2-} , etc.⁴⁹.

3.8. DIAGRAMAS DE ZONAS DE PREDOMINIO (DZP)

En el diagrama de zonas de predominio se representa el equilibrio entre las especies solubles de Cu (II) en presencia de SO_4^{2-} , a partir de las constantes termodinámicas reportadas en la literatura^{10,11} (Ver Anexo 1).

Para la construcción de los DZP se emplean los diagramas unidimensionales de las especies Cu (II) predominantes en todo el intervalo de pH (fig. 3.2) considerando los complejos de diferente estequiometría que forma el Cu (II) con SO_4^{2-} y OH^- . En los diagramas unidimensionales no se consideran los complejos polinucleares ya que frecuentemente se forman a concentraciones de cobre elevadas ($>0,1 \text{ mol/L}$)⁴⁷, adicionalmente a esto, los complejos polinucleares existen dentro de un cierto intervalo de pH, mientras que los complejos mononucleares predominan en los extremos de la escala de pH, es decir, en el extremo ácido y básico; siendo este el caso para el cobre⁵⁰.

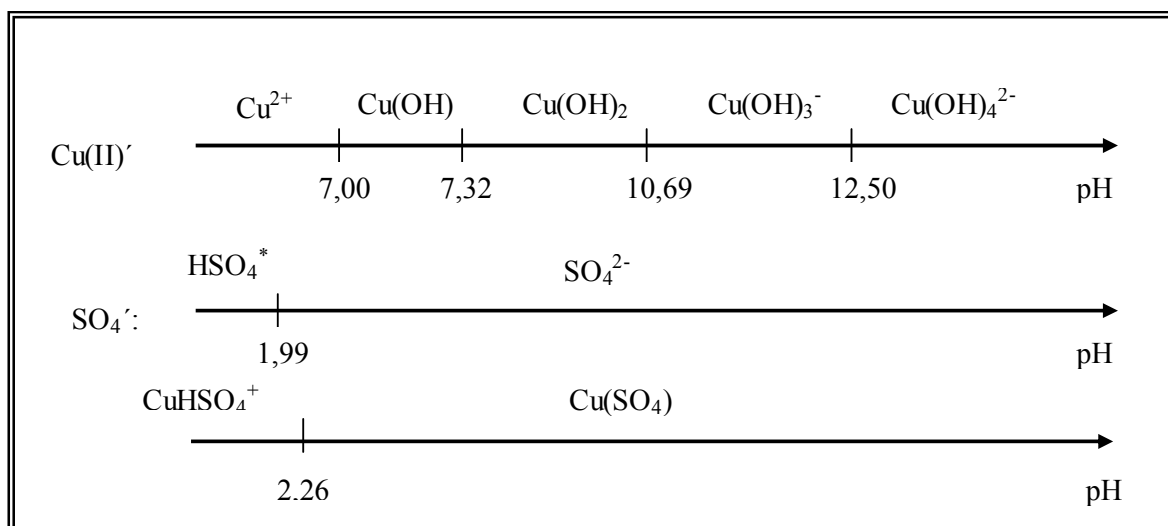


Fig. 3.2 Diagrama unidimensional para construir el DZP del sistema Cu(II)/SO₄/H₂O

A partir de los diagramas unidimensionales se determinan los equilibrios representativos que se establecen entre las especies de Cu²⁺ libre y cobre-OH para formar los complejos de Cu'-SO₄', como se muestra en la tabla 3.1.

Tabla 3.1. Equilibrios representativos en función del pH.

pH	Equilibrio representativo: Cu' + SO ₄ ' = CuSO ₄ '
0 ≤ pH ≤ 1,99	$\text{Cu}^{2+} + \text{HSO}_4^- \rightleftharpoons \text{HCuSO}_4^+$
1,99 ≤ pH ≤ 2,26	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{HCuSO}_4^+$
2,26 ≤ pH ≤ 7,0	$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4$
7,0 ≤ pH ≤ 7,32	$\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})^+ + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
7,32 ≤ pH ≤ 10,68	$2\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$
10,68 ≤ pH ≤ 12,50	$3\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_3^- + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 3\text{H}_2\text{O}$
12,50 ≤ pH ≤ 14,0	$4\text{H}^+ + \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-} + \text{SO}_4^{2-} \rightleftharpoons \text{CuSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$

El DZP para el sistema Cu(II)/SO₄/H₂O, se muestra en la figura 3.3. donde se grafica pSO₄' vs pH. Las líneas verticales punteadas indican la zona de predominio de las especies de cobre como Cu(OH)⁺, Cu(OH)₂, Cu(OH)₃⁻ y Cu(OH)₄²⁻ que no están complejadas con el SO₄²⁻.

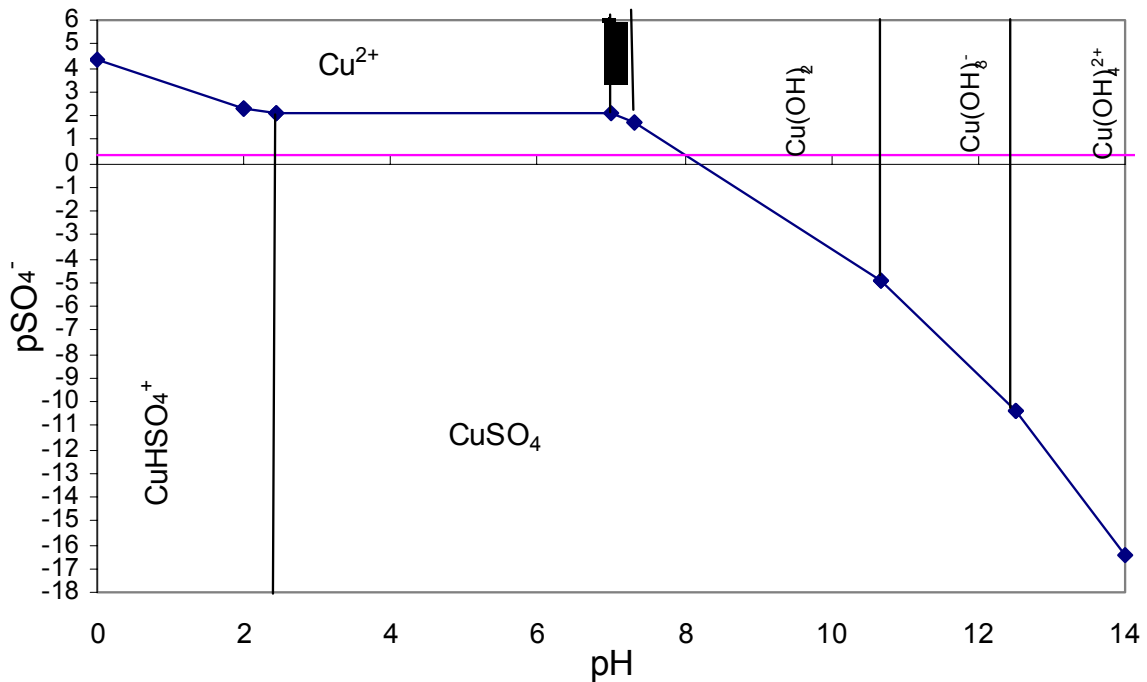


Fig. 3.3. DZP para el sistema de Cu(II)/SO4/H2O

Con base en el DZP es posible conocer los equilibrios de solubilidad que pueden establecerse a diferentes condiciones de trabajo si se varía la concentración de Cu(II) o el pH. Bajo condiciones de concentración de sulfatos constante, es posible representar los diferentes equilibrios en un gráfico de dos dimensiones obteniéndose un diagrama DEP.

3.9. DIAGRAMA DE EXISTENCIA DE PREDOMINIO (DEP)

El DEP es un diagrama en el cual se pueden identificar los equilibrios termodinámicos entre las especies solubles e insolubles, permitiendo conocer las fases que pueden existir en las condiciones de trabajo. En la construcción del DEP del sistema Cu(II)/SO4/H2O, se considera un amortiguamiento a un $pSO_4' = 0,301$ que corresponde a una concentración H_2SO_4 de 0,5 mol/L, línea punteada horizontal del gráfico DZP de la figura 3.4.

Bajo estas condiciones de amortiguamiento simple, se obtiene un diagrama unidimensional de pSO_4' vs pH a partir del DZP (fig. 3.3.) en la cual se observa la especie insoluble formada.

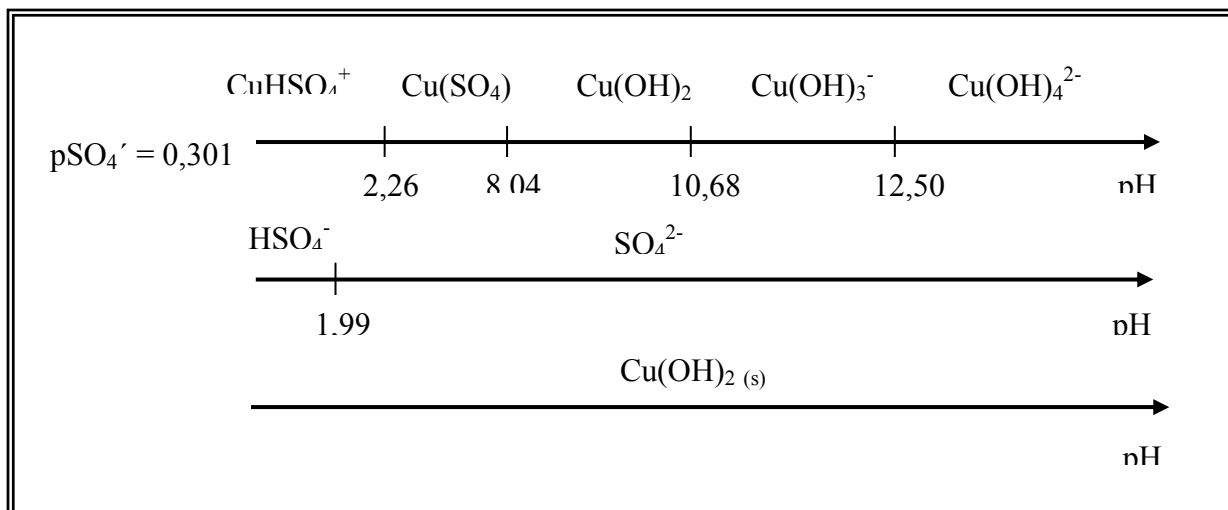


Fig. 3.4 Diagrama unidimensional para construir el DEP del sistema Cu(II)/SO₄/H₂O

Si siguiendo la misma metodología empleada en los DZP, se determinan los equilibrios que existen entre las especies solubles de Cu (II) e insolubles de Cu(OH)₂ (s) mostrada en la tabla 3.2.

Tabla 3.2. Equilibrios representativos de la formación de Cu(OH)₂ (s) en función del pH.

pH	Equilibrio
0 ≤ pH ≤ 1,99	2H ₂ O + CuH ₂ SO ₄ ⁺ ⇌ Cu(OH) ₂ (s) + SO ₄ ²⁻ + H ⁺
1,99 ≤ pH ≤ 2,26	CuH ₂ SO ₄ ⁺ + 2H ₂ O ⇌ Cu(OH) ₂ (s) + HSO ₄ ⁻ + 2H ⁺
2,26 ≤ pH ≤ 8,05	H ₂ O + CuSO ₄ ⇌ Cu(OH) ₂ (s) + SO ₄ ²⁻
8,05 ≤ pH ≤ 10,68	Cu(OH) ₂ ⇌ Cu(OH) ₂ (s)
10,68 ≤ pH ≤ 12,50	H ⁺ + Cu(OH) ₃ ⁻ ⇌ Cu(OH) ₂ (s) + H ₂ O
12,50 ≤ pH ≤ 14,0	2H ⁺ + Cu(OH) ₄ ²⁻ ⇌ Cu(OH) ₂ (s) + H ₂ O

En la figura 3.5. se muestra el DEP del sistema Cu(II)/SO₄/H₂O con concentración de sulfatos constante. Como se puede observar, la línea continua representa el equilibrio entre el Cu(II)-Cu(OH)₂ (s) del sistema al modificar la concentración de cobre en la disolución.

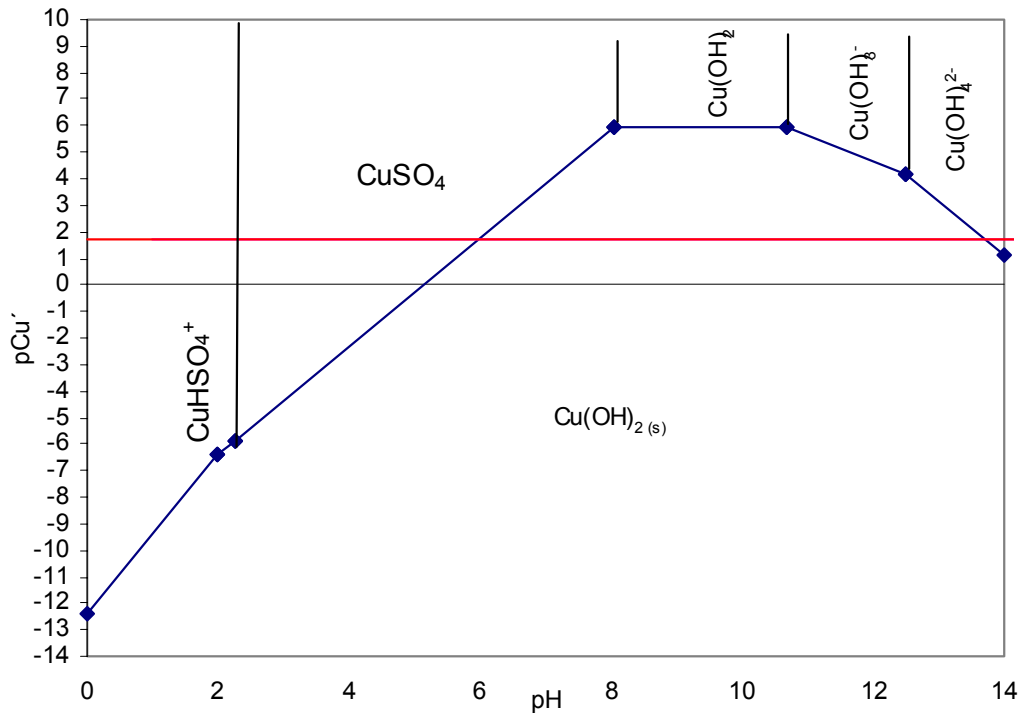


Fig. 3.5. DEP para el sistema Cu(II)/SO₄/H₂O con concentración constante de (pSO₄⁻²' = 0,3).

En el DEP la línea de color rojo indica el amortiguamiento de pCu' = 1,70 que corresponde a una concentración de cobre de 0,02 mol/L, debajo de la línea azul la disolución está saturada y existe la especie Cu(OH)₂ (s) por encima de la misma la disolución no está saturada y predominan las especies solubles de Cu(II). Los equilibrios entre las especies solubles están delimitados por las líneas verticales.

De acuerdo con los resultados obtenidos y estableciendo la concentración de cobre como 0,02 mol/L como concentración a ser empleada en medio ácido, es posible establecer que la especie predominante en la disolución a un pSO₄' = 0,301, pCu' = 1,7 y un pH < 1, es la especie CuHSO₄⁺.

3.10. DIAGRAMAS DE POURBAIX (DP)

Los diagramas de Pourbaix (gráficos de E vs pH) se emplean para describir los diferentes equilibrios redox en que puede participar un elemento químico y permiten determinar la influencia que tendría el medio sobre ellos. Para la construcción de este tipo de diagrama⁴² se han desarrollado diversos algoritmos y programas de cómputo.

El DEP permite obtener la información necesaria para generar el DP en el cual es posible conocer los potenciales a los que se llevan los procesos de óxido-reducción a diferentes condiciones. En el DP es posible ver la variación de los potenciales

redox (E), de los diferentes equilibrios en función del pH. Para la construcción del DP se consideran las condiciones de trabajo (amortiguamiento de $pCu' = 1,7$) se definen las especies presentes y se plasman en un diagrama unidimensional mostrado en la figura 3.6.

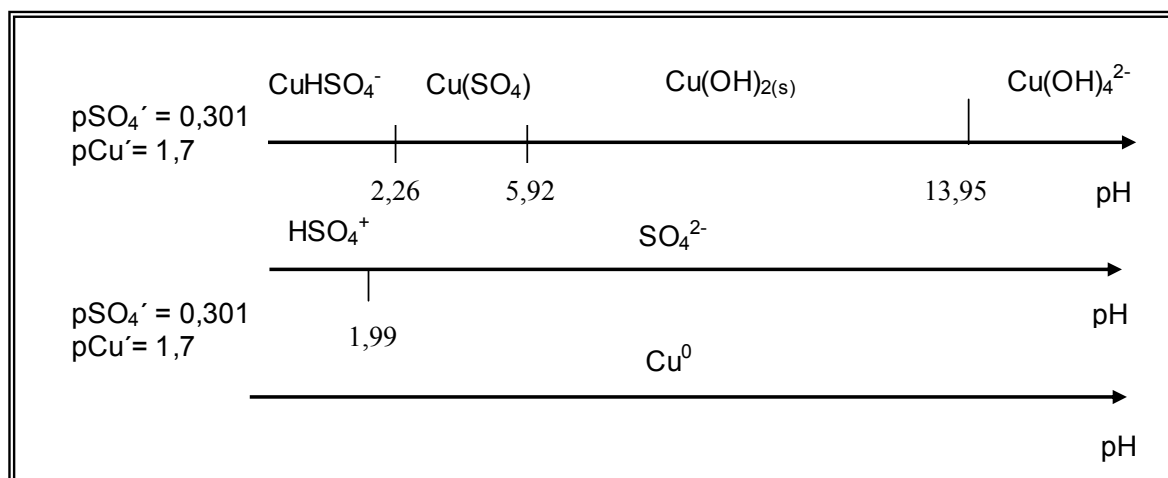


Fig. 3.6. Diagrama unidimensional para construir el DP del sistema Cu(0)/Cu(II)

En el diagrama unidimensional de la figura 3.6. se establecen las especies de predominancia para Cu(II) en los diferentes intervalos de pH, los cuales se muestran en la tabla 3.3.

Tabla 3.3. Equilibrios representativos en función del pH.

pH	Equilibrio
$0 \leq pH \leq 1,99$	$CuHSO_4^+ + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 + HSO_4^-$
$1,99 \leq pH \leq 2,26$	$CuHSO_4^+ + 2e^- \leftrightarrow H^+ + Cu^0 + SO_4^{2-}$
$2,26 \leq pH \leq 5,92$	$CuSO_4 + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 + SO_4^{2-}$
$5,92 \leq pH \leq 13,73$	$Cu(OH)_2(s) + 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 + 2H_2O$
$13,73 \leq pH \leq 14,0$	$Cu(OH)_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \leftrightarrow Cu^0 + 4H_2O$

Se realiza el diagrama de Pourbaix para el ion nitrato debido a que el ácido nítrico es empleado durante la disolución del cobre metálico, este permitió conocer su influencia en el proceso electroquímico de la reducción del cobre, por tanto, se hace la suposición de que todo el cobre se encuentra como nitrato de cobre con un amortiguamiento de 0,04 mol/L de nitratos (ver anexo 3).

La figura muestra también el diagrama de Pourbaix del hidrógeno H(I)/H(0), la línea roja representa el equilibrio redox entre las especies H(I) y H(0), en la figura se observa que la reducción del hidrógeno se inicia a potenciales de -650 mV. No existe influencia para la reducción del cobre por la reducción del protón a potenciales menos catódicos de -650 mV y al pH de trabajo.

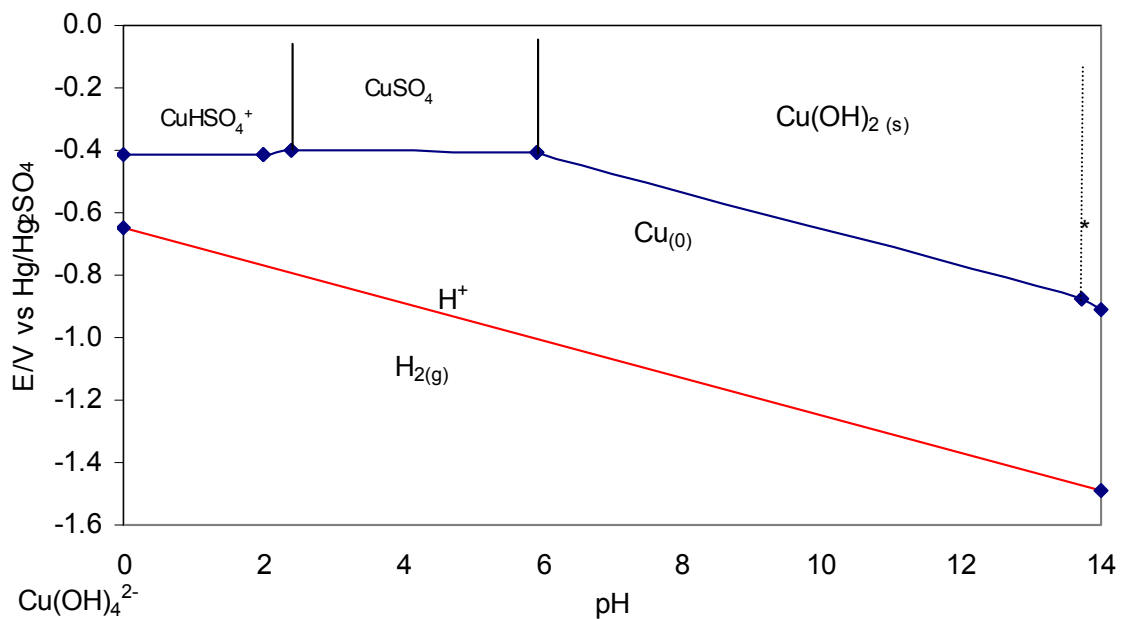
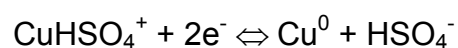


Fig. 3.7 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu (II)/SO₄²⁻/ H₂O con doble amortiguamiento (pSO₄⁻ = 0,30 1 y pCu' = 1,7).

No se consideran los equilibrios redox del Cu (I) con Cu (0) y con Cu (II) ya que se reporta que en medio ácido y en presencia de complejantes específicos como perloratos, nitratos y sulfatos el cobre en estado divalente es el que predomina y un polarograma muestra una sola onda de reducción correspondiente a la reducción de Cu (II); el Cu (I) es un intermediario más noble que el Cu(II) y es inmediatamente reducido⁵¹.

3.11. CONCLUSIONES

Con base en el diagrama de Pourbaix obtenido del estudio termodinámico desarrollado, se concluye que en las condiciones de trabajo de pSO₄²⁻ = 0,301 y pH < 1 la especie predominante es CuHSO₄⁺ la cual puede ser reducida a Cu (0) según la reacción siguiente:



El potencial condicional asociado a esta reacción se expresa como sigue:

$$E^{0'} = -0,382 - 0,03 \log (\text{CuHSO}_4^+ / \text{HSO}_4^-) \text{ V/Hg/Hg}_2\text{SO}_4$$

El potencial condicional asociado no se ve afectado por el pH a valores inferiores a 1,99 unidades. La especie CuHSO₄⁺ ⁵² es predominante en el sistema de trabajo. (En las condiciones de trabajo el valor de E^{0'} es de -0,4232 V/Hg/Hg₂SO₄⁵³ si se considera la fuerza iónica del medio ver Anexo 2).

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) Analytical Chemistry November 1, 1988 p. 1203A-1218A by de American Chemical Society
- 2) De Bièvre P, Taylor P. "*Traceability to the SI of amount-of-substance measurements: from ignoring to realizing, a chemist's view*", Metrología 34 (1997), 67-75.
- 3) R. Arvizu "*Informe de análisis*", CENAM septiembre 1995
- 4) Pan Xiu Rong, Shen Yu, Tang GaoHua, Zhao Min, "*CCQM working document on coulometry submitted*", The NRCCRM of China feb 1998.
- 5) Ch. Gastón, "*Curso de química analítica general*", Tomo III Ejercicios, p. 75
- 6) J. A. Plambeck, "*Electroanalytical chemistry Basic principles and applications*", Editorial John Wiley & Son, Inc New York, p 80
- 7) NIST Special publication 260 U.S. Department of Commerce Technology Administration National Standard and Technology.
- 8) CENAM, "*Declaración del Sistema Primario de Titulación Coulombimetría a Corriente Constante*", (2000).
- 9) J.F. Rubinson y K.A. Rubinson. "Análisis Instrumental", Prentice Hall, 2000
- 10) ASM Handbook Volume 10: Materials Characterization Hardbound; Publisher: ASM, 1986, pag. 198-199
- 11) G.W. Ewing, Métodos Instrumentales de Análisis. McGraw-Hill, 4ª Ed., Mexico, 1978, 614 y 615
- 12) J. J. Lingane, "*Electroanalytical chemistry*", Interscience Publisher Inc, New York 1958 pag. 351-352
- 13) J. Eigeldiner H. Voht Electrochim Acta (2000) 4449-4456
- 14) CCQM working Document on Coulometry CCQM/96-22
- 15) G. Donald, A Davis, Analytical Chem 46 No. 5 (1974) 21R.
- 16) H V Basil, W Galen Swing, "*Electroquímica Analítica*", Capítulo 10 métodos por convección, Limusa, p. 187.
- 17) Electrogravimetría y Separaciones Electrolíticas. Electrografía; p. 201, 202 y 212.
- 18) J. Bard L. Faulkner, "*Electrochemical methods fundamentals and applications*", John Willey & Son, Inc New York, 1980, p. 380
- 19) V. Almagro, "*Teoría y práctica de electroanálisis*", Editorial Alhambra 1969, p. 149-150

- 20) J Bard, *"Electroanalytical chemistry"* Volumen 8 Marcel Dekker Inc, New York 211
- 21) N. Howell D. Furman, *"Standards methods of chemical analysis"* Nostrand company Inc, pag 417
- 22) D. Skoog, F.J. Holler, T. A. Nieman, *"Principios de análisis instrumental"*, Mc Graw Hill, 2001.
- 23) D. T Sawyer J. L. Roberts, *"Experimental electrochemistry for chemistry"*, John Wiley & Son, Inc New York, 1974, pag 117
- 24) J. A. Plambeck, *"Electroanalytical chemistry basic principles and applications"* John Wiley & Son, Inc New York, 1982.
- 25) C. Madore D. Landolt, *"The rotating cylinder Hull Cell: Desing and application Journal of the American electroplaters and surface"*, Finisher Society Inc. November 1993
- 26) M. Pourbaix, *"Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions"*, Pergamon Press, NY 1966, p. 375-377
- 27) 27 M Miranda Hernández, M Palomar-Pardavé I González y N Batina, *"La importancia del estado superficial del sustrato en la electrocristalización de metales"*, p. 345-349.
- 28) P. P. Manuel, G. Ignacio B. Nikola, "Análisis cuantitativo del electrodeposición de cobre sobre electrodo monocristalino de Au(111)", XI Congreso nacional de la sociedad mexicana de electroquímica 1-14 oct 1996
- 29) Electroanalysis, *"Theory and Applications in Aqueous and non-aqueous Media and in Automated Chemical Control"*, E.A.M.F. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry- Volumen 7
- 30) Voltammetric Indicator Electrodes p. 209
- 31) Gershond J. Shugar and John A. Dean, *"The Chemist's ready referente"* Handbook McGraw-Hill, Inc., 1995, p. 193
- 32) P. T. Kissinger and W. R. Heineman, *"Laboratory technics in electroanalytical"*, Chemistry Dekker , 1996, p. 467-468
- 33) Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions by Marcel Pourbaix
- 34) R. A. Petersen, M. J. Kelly, H. E. Kathleen and M. O'Connell, *"Cyclic voltammetry"*, Journal of chemical education, Volumen 60 No. 4 april 1983.
- 35) Electrogravimetric precision determination of Copper, BAM
- 36) P. Schilard, S.L. Marchiano, R.C. Salvarezza, A.J. Arvia, *"Desarrollo de Depósitos Ramificados de Cobre en Celdas Bidimensionales"*, Congreso

Iberoamericano de Electroquímica- Simposio Brasileño de Electroquímica y Electroanalítica; p. I-55

37) L. H. Mascaró, S A.S. Machado e L. S. Avaca, "*Determinación de parámetros de intercambio en depósitos de cobre sobre platino EM en régimen estacionario*"; Congreso Iberoamericano de Electroquímica- Simposio Brasileño de Electroquímica y Electroanalítica; 1994, p. I-47

38) Correira A. Machado S y Avaca L, "*Electrocristalización de cobre y mercurio sobre ultramicroelectrodos de platino*", Congreso Iberoamericano de Electroquímica- Simposio Brasileño de Electroquímica y Electroanalítica; 1994, pag I-54

39) Urueta-Zañartu S. Yañez C, "*Reducción de nitratos sobre electrodos de iridio, platino y platino-iridio*", Congreso Iberoamericano de Electroquímica- Simposio Brasileño de Electroquímica y Electroanalítica;1994, pag II-40

40) M.E. Martins, R.C. Salvarezza A.J. Arvia, "*Estudio comparativo del electrodepósito de metales sobre electrodos de platino policristalino brillantes y rugosos*", Congreso Iberoamericano de Electroquímica- Simposio Brasileño de Electroquímica y Electroanalítica; 1994, p.. I-48

41) J. B. Mohler, "*Electroplating and related processes*", Chemical Publication Co. Inc. New York, 1969, p. 118

42) M Oropeza, C Ponce e I González, "*Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos*", Universidad Autónoma Metropolitana, 2000, p. 119

43) I.V. Zuñiga "*Desarrollo de un baño electrolítico alcalino no cianurado para obtener recubrimientos de cinc*" (Tesis centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 2003).

44) J.L. Gallegos "*Electroquímica Analítica Vol. 1 Guía del Maestro*". (Tesis Universidad Autónoma de Querétaro, 1993).

45) G. Trejo, A. Rojas y M. Ramírez "*Diagramas de Zonas de Predominio Aplicados al Análisis Químico*". Universidad Autónoma Metropolitana, 1993.

46) Rojas and I González, Anal. Chim. Acta. 187(1986) 279.

47) Rojas M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I González, Anal. Chim. Acta. 246(1991) 435.

48) Rojas M.T. Ramírez, J.G. Ibáñez and I González, Anal. Chim. Acta. 259 (1992) 95.

49) R. M. Smith and A.E. Martell, "*Critical stability constants*", Plenum press, USA 1989.

50) Ringbom, "*Formación de complejos en química analítica*". Alambra, 1979.

- 51) A.J. Bard, "*Enciclopedia of electrochemistry of the elements*", Volume II p. 401
- 52) J. M. Casas F. Alvarez L Cifuentes, *Chem Engineering Science* 55 (2000) 6223-6234.
- 53) L. Meites, *Handbook of analytical chemistry*, Mc Graw Hill, N.Y. 1963 secc. 5

4. ESTUDIO DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSITO DE COBRE PARA LA IMPLEMENTACIÓN DE UN MÉTODO ELECTROGRAVIMÉTRICO.

4.1. INTRODUCCIÓN

El depósito de metales y aleaciones involucra la reducción de los iones del metal en electrolitos acuosos, orgánicos y sales fundidas. La reducción de los iones metálicos M^{z+} está representada por



Esto puede ser acompañado por dos diferentes procesos 1) un proceso de electrodepósito en el cual z electrones (e^{-}) son provistos por una fuente de poder externa y 2) el proceso de depósito electroless (autocatalítica) donde un agente reductor en la disolución es la fuente de electrones.

El electrodepósito es un caso particular de electrólisis. La electrólisis es la producción de cambios químicos como consecuencia del paso de corriente a través del movimiento de iones contenidos en el electrolito soporte¹.

La electrogravimetría es una combinación de electrodepósito y gravimetría que tiene entre otros usos, ser una primera etapa en la determinación de pureza de depósitos metálicos². El depósito metálico es obtenido por vía electroquímica y pesado posteriormente en condiciones controladas, con el fin de determinar la cantidad de del metal depositado (cobre en el caso particular de este trabajo). El empleo del proceso de electrodepósito implica la optimización de las variables químicas (disoluciones amortiguadas, electrolito soporte, especies electroactivas, etc.) y de las variables electroquímicas del proceso (tiempo, corriente, potencial, material del electrodo, etc.). Estas variables influyen directamente sobre la calidad del depósito, por lo que su optimización requiere el estudio detallado del proceso de electrodepósito para su control adecuado, de tal manera se eligen las técnicas electroquímicas que permitan identificar las mejores condiciones de trabajo. Estas condiciones deben permitir la obtención de depósitos cuya integridad y pureza se conserven durante las etapas posteriores al proceso de depósito (lavado, secado y pesado)³.

Para el estudio de la primera etapa se aplican diferentes técnicas electroquímicas con el fin de conocer el comportamiento electroquímico del cobre. Este estudio fue realizado a partir de disoluciones de cobre (II) obtenidas a partir de sales de Cu (II) o por disolución del metal, mediante la aplicación de técnicas como la voltamperometría cíclica, lineal, inversión de potencial y técnicas como la espectrofotometría de absorción atómica y espectrofotometría de masas con plasma acoplado inductivamente, que permitan evaluar los cambios de concentración después de la electrólisis.

4.2. CELDA ELECTROQUÍMICA.

Para realizar el estudio del cobre fueron utilizados dos montajes electroquímicos experimentales:

Montaje 1. Involucra el uso de una celda de vidrio de 200 mL de capacidad, con doble camisa para la circulación de agua a temperatura controlada que permite la realización de los experimentos a temperatura constante. Para esta celda, se usaron tres electrodos; el electrodo de trabajo fue un cilindro de platino (ver anexo 4) embebido en un tubo de teflón con un diámetro de 2 mm y un área de exposición de $0,0314 \text{ cm}^2$, el electrodo auxiliar fue un alambre de platino de 0,05 mm de diámetro y 10 cm de altura y como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de mercurio-sulfato de mercurio en sulfato de potasio saturado de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, con un potencial de -650 mV/EMS a 25 °C.

Este montaje se empleó para la aplicación de las técnicas de voltamperometría cíclica y electrodo de disco rotatorio para determinar: el dominio de electroactividad, el intervalo de potencial catódico, relación de la corriente de pico y la concentración, control del proceso de reducción del cobre y estudio de reducción del cobre.

Montaje 2. Utilizó una celda de vidrio de 500 mL de capacidad con doble camisa, este montaje implicó el uso de tres electrodos donde el electrodo de trabajo era una malla de Pt-Ir con (99,3 y 0,7) % de platino e iridio respectivamente, de 5 cm de altura y 3 cm diámetro con un área geométrica de $0,5259 \text{ cm}^2$; el electrodo auxiliar fue una aleación Pt-Ni tipo malla de (99,9 y 0,1) % de platino y níquel respectivamente de 10 cm de altura y 5,5 cm de diámetro y como electrodo de referencia se utilizó el electrodo de mercurio-sulfato de mercurio en sulfato de

potasio saturado de $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, con un potencial de -650 mV/EMS a $25 \text{ }^\circ\text{C}$. (ver anexo 4).

Este montaje fue empleado en la determinación del intervalo de potencial catódico, estudio de la adición de nitratos (ver Anexo 7), determinación de la corriente límite, determinación del potencial catódico y reproducibilidad de la medición a corriente y a potencial constante.

La celda tiene una tapa de teflón horadada para sostener los electrodos (de trabajo, referencia y auxiliar), el termómetro, el difusor provisto con terminal de vidrio fritado y la trampa de gas. El electrolito soporte es una disolución de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y la temperatura de la celda electroquímica se mantiene constante a $(25,0 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$. El oxígeno presente inicialmente en la disolución de trabajo fue desplazado mediante burbujeo de argón calidad ultra alta pureza ($99,999\%$), pasado previamente a través de una disolución de ácido sulfúrico para oxidar el oxígeno; en el segundo montaje, los electrodos de trabajo y auxiliar se colocaron de forma concéntrica para que la distribución de corriente y potencial fuera uniforme, ya que la no uniformidad de la corriente produce caídas de potencial⁴. Las condiciones de la limpieza de los electrodos se detallan en el anexo 4.

4.3. COMPORTAMIENTO ELECTROQUÍMICO DEL Cu (II) EN H_2SO_4 $0,5 \text{ M}$

4.3.1. Caracterización del electrodo de platino y dominio de electroactividad.

El intervalo de potenciales en el cual un electrodo puede ser polarizado es llamado dominio de electroactividad o ventana de potenciales útiles ya que corresponde al intervalo de potenciales en el que es posible diferenciar la respuesta asociada a reacciones electroquímicas en que intervienen las especies objeto de estudio.

La ventana de potencial o intervalo de potencial de trabajo está limitada en el lado catódico, por la reducción del electrolito soporte o solvente. En disoluciones acuosas como es el caso de la disolución de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ la reacción limitante es generalmente la reducción del protón. En el lado anódico el intervalo de potencial es limitado por la oxidación del electrolito soporte o solvente⁵.

El electrodo de platino ha sido ampliamente estudiado y tiene un voltamperograma típico en disolución acuosa de ácido sulfúrico 0,5 mol/L; en éste, se observa la presencia de picos característicos, asociados a los procesos de adsorción-desorción de hidrógeno y a los procesos de oxidación y reducción del platino y sus especies oxidadas. En la figura 4.1. se muestra la curva $I=f(E)$ del electrodo de disco de platino que será utilizado posteriormente como electrodo de trabajo, obtenida en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L a ser empleado como electrolito soporte en el depósito de cobre.

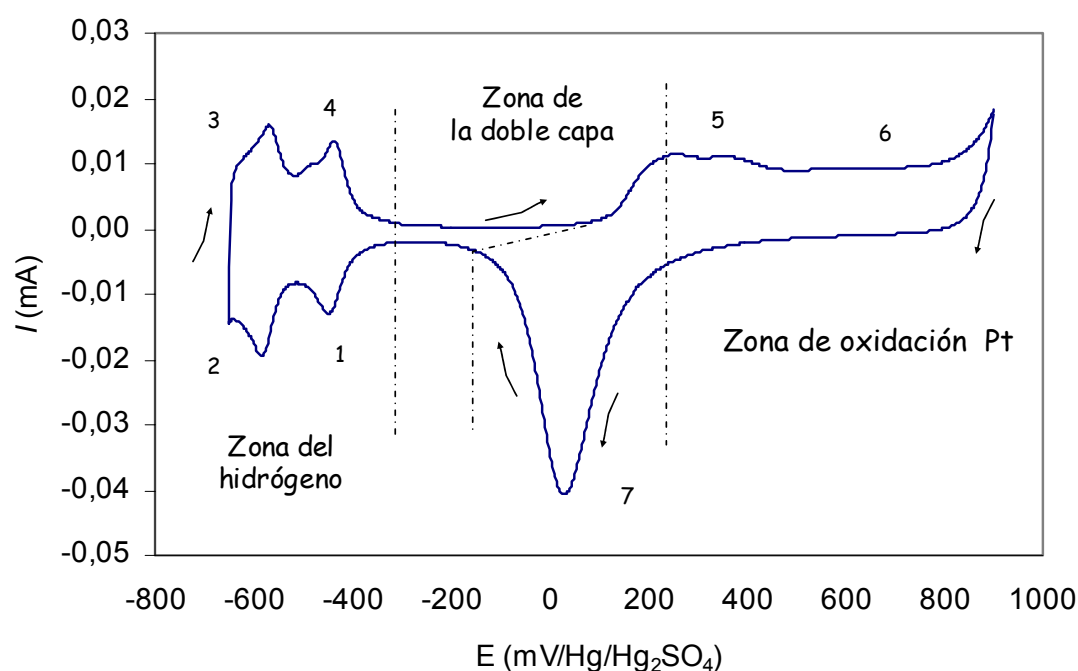


Fig. 4.1. Voltamperograma del electrodo de disco de platino en ácido sulfúrico 0,5 mol/L a 50 mV/s y temperatura de 25°C. La figura muestra que en 1 y 2 se adsorbe hidrógeno, 3 y 4 se oxida el hidrógeno adsorbido, en 5 y 6 se forma la capa de óxidos de platino y en 7 se reduce la capa de óxidos.

El voltamperograma muestra las tres zonas características de respuesta electroquímica del platino en este medio:

- * Zona del hidrógeno
- * Zona de oxidación Pt
- * Zona de la doble capa

En la zona del hidrógeno se observan dos picos catódicos (picos 1 y 2) que se asocian a la formación de hidrógeno adsorbido en sitios activos del platino de

diferente energía superficial. Los picos anódicos 3 y 4 corresponden a la desorción del hidrógeno previamente adsorbido.

En la zona del oxígeno se observa un pico anódico (pico 5) correspondiente a la formación de óxidos de platino que se reducen posteriormente (pico 7); la señal 6 se asocia a la oxidación de óxidos de platino superiores.

En la zona de la doble capa carga-descarga la magnitud de la corriente (corriente capacitiva) observada en esta zona es de magnitud inferior a la asociada a los procesos faradaicos de las otras zonas.

Dado que el comportamiento observado coincide con el reportado en la literatura para electrodos policristalinos de platino en medio de ácido sulfúrico, puede concluirse que el proceso de preparación de la superficie de platino permite obtener una superficie limpia, sin especies presentes o adheridas a la superficie y que además no se encuentran en el electrolito soporte especies electroactivas o susceptibles de adsorberse en la superficie del platino⁶.

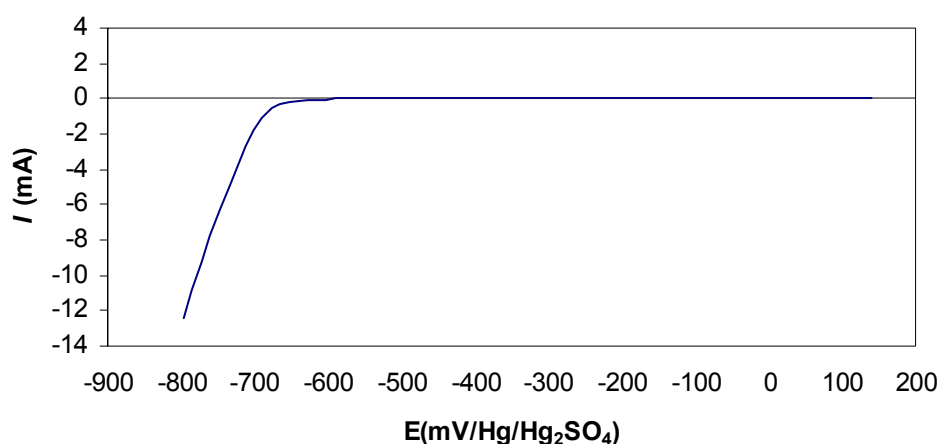


Fig. 4.2. Voltamperograma en platino del electrolito soporte de ácido sulfúrico 0,5 mol/L a 50 mV/s y temperatura de 25°C.

Con base en los resultados obtenidos puede concluirse que será posible el estudio de reacciones electroquímicas en el intervalo dado por los picos 2 y 5, es decir entre el desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno.

4.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL Cu(II) POR VOLTAMETRÍA CÍCLICA.

Los estudios de voltametría cíclica se llevaron a cabo utilizando disoluciones de Cu (II) 0,008 mol/L, con la finalidad de determinar las características electroquímicas de su proceso de reducción.

El estudio se llevó a cabo utilizando dos tipos de electrodos: electrodo de disco de platino y electrodo de malla de platino, para evaluar el efecto del cambio de dimensiones de los electrodos sobre los procesos electroquímicos en que interviene el Cu(II).

4.4.1. Electrodo de disco de platino

Influencia del potencial de inversión (E_{λ})

Las curvas $I=f(E)$ se obtuvieron iniciando el barrido de potencial en dirección catódica a partir del potencial de reposo (E_r) invirtiendo el sentido del barrido de potencial a un potencial determinado (potencial de inversión), E_{λ} deteniendo el barrido en la zona de potenciales en que la corriente es prácticamente nula. Con el fin de obtener información sobre la correspondencia en las señales de reducción y oxidación observadas se obtuvieron curvas a diferentes valores de E_{λ} entre -450 a -700 mV/EMS.

Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.3.

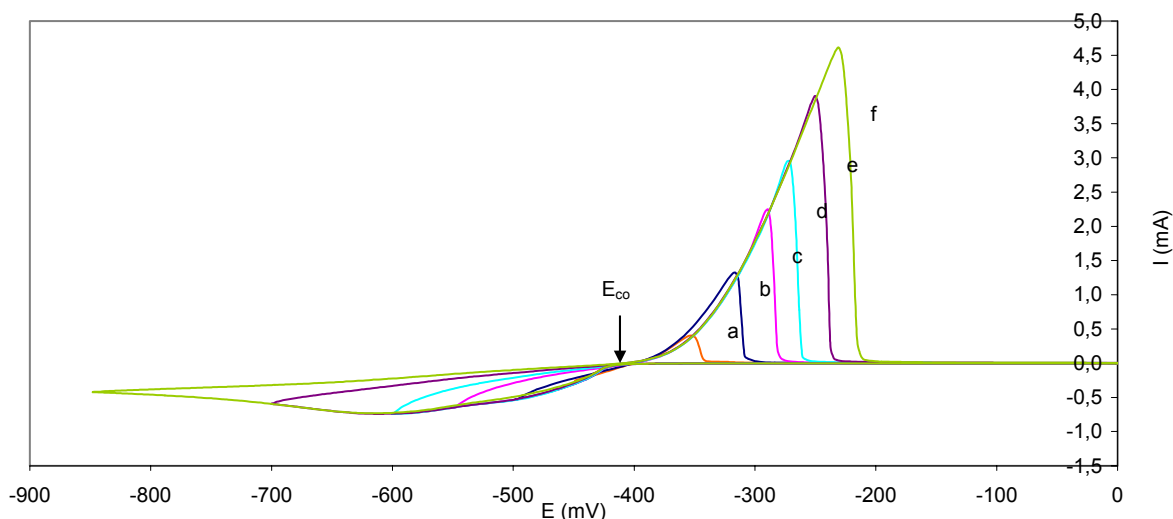


Fig. 4.3. Voltamperogramas típicos del depósito de Cu(II) 0,02 mol/L sobre electrodo de disco de platino, obtenidas a diferentes valores de E_{λ} a) -450 b) -500 c) -550 d) -600 e) -700 y f) -850 vs Hg/Hg₂SO₄ (ESM) y $v = 10$ mV/s.

En las curvas mostradas se observa que al llevar a cabo el barrido de potencial en dirección catódica aparece una señal de reducción a partir de aproximadamente -390 mV/EMS, asociada a la reducción de Cu(II) a Cu(0). Al invertir el sentido del barrido de potencial aparece un pico de oxidación bien definido a partir de -400 mV/EMS que se asocia a la oxidación del Cu(0) formado en la primera etapa del barrido; la corriente del pico de oxidación observado aumenta a medida que el valor de E_{λ} es más catódico, lo que indica una mayor cantidad de cobre depositada durante el barrido catódico.

En todos los casos se observa un potencial de sobrecruce (E_{co}) asociado al proceso de nucleación del Cu(0) sobre la superficie del electrodo de platino. Esta asociación puede realizarse ya que en el intervalo de valores de los potenciales de inversión empleados puede considerarse que el proceso de reducción está controlado por difusión⁷. Lo anterior se basa en la teoría de nucleación estándar, que establece que el potencial de sobrecruce en un voltamperograma corresponde al potencial termodinámico, siempre y cuando no existan corrientes extremas^{8,9}

Los valores obtenidos de E_{co} a diferentes valores de E_{λ} se muestran en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Determinación del valor de E_{co}

C_{Cu} mol/L	E_{λ} mV	E_{co} mV
0,02	-450	401,2
	-500	401,5
	-550	404,4
	-600	403,8
	-700	403,2
	-800	407,1

A partir de los valores obtenidos, puede asumirse que el valor de E_{co} no varía con E_{λ} , obteniéndose un valor promedio de E_{co} de $-403,5 \pm 2,2$ mV/EMS; al comparar el valor de E_{co} con el valor del potencial normal condicional calculado a partir de las constantes termodinámicas correspondientes ($-423,2$ mV/EMS) se observa una diferencia de $-19,7$ mV que puede asociarse a la incertidumbre de las constantes utilizadas en el cálculo, a la reproducibilidad de la medición y a la influencia de los coeficientes de actividad. Por lo anterior, se puede proponer que la reacción electroquímica involucrada de reducción del Cu(II) es la siguiente:



Por otra parte, con el fin de determinar el grado en el que la reacción de desprendimiento de hidrógeno puede ocurrir de manera simultánea a la formación de Cu(0) durante el barrido catódico, se determinaron las áreas bajo los picos anódico y catódico para cada curva, representados por la carga anódica (Qa) y la carga catódica (Qc). Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 Cálculo de la relación Qa/Qc en electrodo de disco de platino a diferentes E.

Cobre mol/L	E_λ mV	Qa/Qc
0,02	-450	0,977
	-500	0,989
	-550	0,990
	-600	0,990
	-650	0,990
	-700	0,990
	-800	0,987

Los resultados indican que la relación Qa/Qc es en todos los casos es prácticamente igual a la unidad, independientemente del valor de E_λ ; lo anterior permite concluir que los picos analizados están asociados al mismo sistema electroquímico y que el producto formado durante el barrido catódico (Cu (0)) es estable³; por otra parte, los resultados indican que en el intervalo de potenciales explorado no ocurre la reacción de desprendimiento de hidrógeno como reacción catódica secundaria, ya que en ese caso la carga catódica sería de mayor magnitud que la anódica lo que conduciría a una relación Qa/Qc muy inferior a la unidad¹⁰.

4.4.2. Influencia de la concentración de Cu (II).

Para evaluar la influencia de la concentración de Cu(II) sobre las curvas $I = f(E)$ se realizaron experimentos de voltametría cíclica a velocidad de barrido fija variando la concentración de Cu(II). Las concentraciones de trabajo fueron de 0,001, 0,004, 0,006, 0,01, 0,05 y 0,1 mol/L. La figura 4.4 muestra las gráficas obtenidas de corriente de pico catódica en función de la concentración.

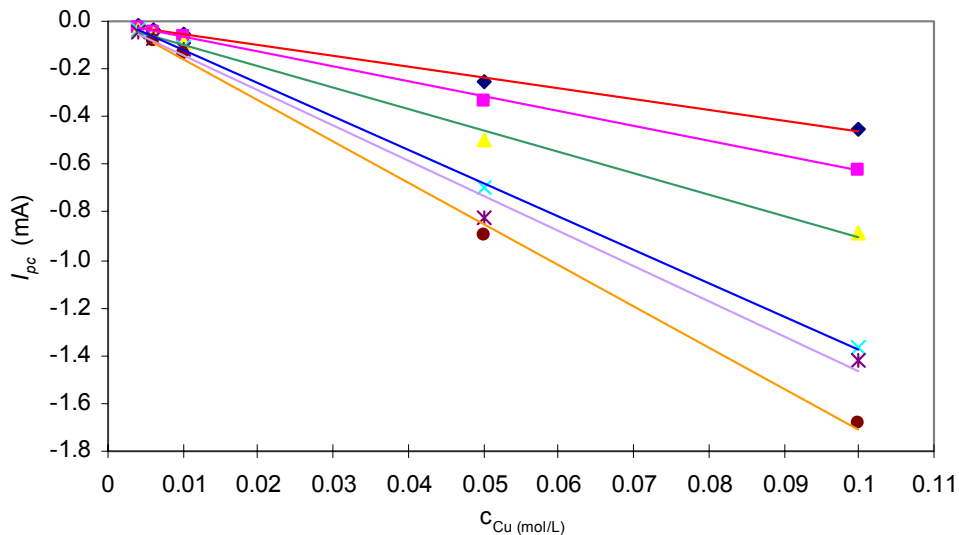


Fig. 4.4. Variación de la I_{pc} vs concentración de Cu(II) a velocidades de barrido de (-) 10 (-) 20 (-) 50 (-) 100(-) 150 y (-) 200 mV/s.

La figura 4.4. se muestra una relación lineal entre la concentración de Cu(II) y la corriente de pico (I_{pc}), con coeficientes de correlación de 0,9921 a 0,9996; así mismo se tienen ordenadas al origen de 0,009 a 0,0164. El ajuste de las curvas se llevó a cabo por el método de mínimos cuadrados.

Estos resultados permiten concluir que el proceso de reducción del cobre es controlado por la difusión¹¹.

Para confirmar lo anterior, se realizaron una serie de voltamperogramas a diferentes velocidades de barrido: El efecto de la velocidad de barrido (v) sobre la corriente del pico catódico se analiza por medio de la variación observada del potencial de pico en función de $v^{1/2}$ que se muestra en la figura 4.5.

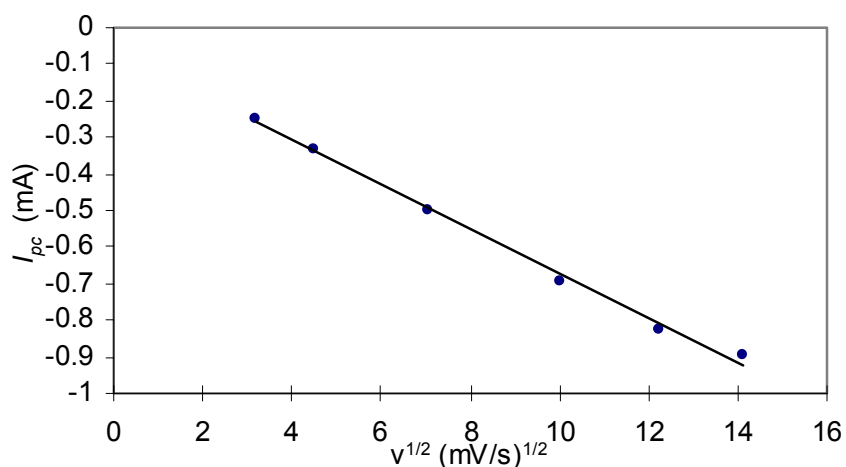


Fig. 4.5 Variación de I_{pc} de una concentración de 0,05 mol/L de Cu (II) vs $v^{1/2}$. Las velocidades de barrido fueron de 10, 20, 50, 100, 150 y 200 mV/s.

El comportamiento lineal observado, con un coeficiente de correlación de 0,9958, indica que el proceso involucrado en el pico estudiado (reducción de Cu(II) a Cu(0)) es un proceso controlado por difusión ya que se cumple el comportamiento esperado considerando la ecuación de Randles-Sevick⁷. Adicionalmente, se observa una ordenada al origen diferente de cero. A este respecto el hecho observado puede atribuirse al crecimiento de una nueva fase en la interfase electrodo-disolución lo que ocasiona distorsiones en el campo difusional así como modificaciones en la superficie; G.J. Hills ha informado que un comportamiento de este tipo se observa durante el depósito de plata en sales fundidas¹² y lo asocia a la ocurrencia de un proceso de nucleación controlado por difusión y transferencia de carga.

4.4.3. Electrodo de malla de platino

En la figura 4.6 se presenta una familia típica de voltamperogramas obtenidos³ con electrodo de malla de platino.

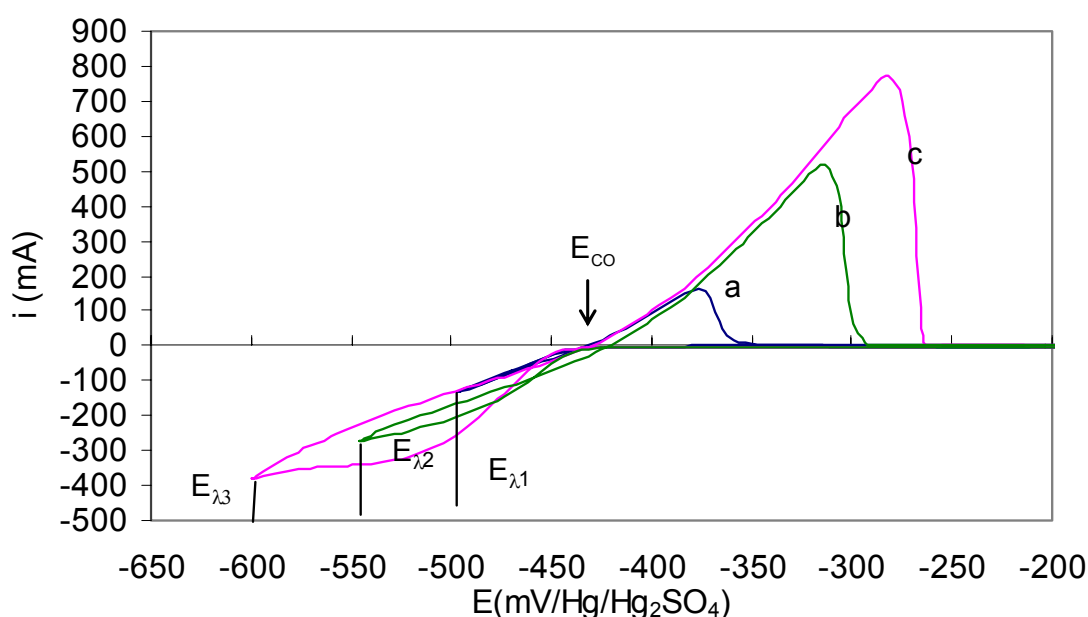


Figura 4.6. Voltamperogramas típicos del depósito de Cu(II) 0,02 mol/L sobre electrodo de malla de Pt-Ir (99,7- 0,3) %, mostrando E_{co} a $E_{\lambda 1} = -500$ mV(-) $E_{\lambda 2} = -550$ (-) y (-) $E_{\lambda 3} = -600$ vs Hg/Hg₂SO₄ (ESM), $v = 10$ mV/s.

El comportamiento observado es similar al obtenido con el electrodo de disco de platino; la principal diferencia radica en la importante pendiente observada después del potencial de inversión. Esta diferencia puede asociarse directamente al cambio

de dimensiones de los electrodos de trabajo ya que las condiciones experimentales y las disoluciones de estudio son las mismas que las empleadas cuando el electrodo de trabajo empleado fue el de disco de platino.

Es probable que el cambio de dimensiones introduzca por un lado, un régimen de difusión diferente dada la posibilidad de que ocurra un mayor empobrecimiento de la especie electroactiva en la interfase al emplear el electrodo de malla y por otro lado es posible también la modificación del patrón de distribución de corriente y la aparición de una caída óhmica cuya magnitud dependerá de la distribución geométrica de los electrodos de los electrodos en la celda. Para conocer a detalle la causa de la modificación de los voltamperogramas, se requieren experimentos adicionales que están fuera del objetivo y alcance de este trabajo. En la tabla 4.3. se presentan los resultados obtenidos con la malla de Pt-Ir.

Tabla 4.3 Determinación del valor de E_{co}

C_{Cu} mol/L	E_{λ} mV	E_{co} mV
0,02	-500	-436,4
	-550	-435,1
	-600	-432,5

Se observa que el valor de E_{co} es independiente del potencial de inversión (E_{λ}); obteniéndose un valor promedio de E_{co} es $-434,7 \pm 2,0$ mV/EMS. Dado que en las condiciones de trabajo no hay evidencia de que ocurra la reacción de desprendimiento de hidrógeno, puede asumirse que el E_{co} representa el potencial termodinámico del sistema en estudio. Al comparar el valor de E_{co} con el valor del potencial normal condicional calculado a partir de las constantes termodinámicas correspondientes ($-423,2$ mV/EMS) se observa una diferencia de $11,5$ mV con respecto al potencial calculado a partir de los diagramas de Pourbaix. Así, se puede proponer que la especie involucrada en el proceso de reducción es la especie mayoritaria en disolución $CuHSO_4^+$. La diferencia observada entre el E_{co} observado con los electrodos de disco y de malla ($403,5$ mV y $434,7$ mV respectivamente) se asocia al cambio de pendiente observado en los voltamperogramas, generado a su vez por el cambio de dimensiones de los electrodos.

En la tabla 4.4. se muestran los resultados de la relación de Q_a/Q_c obtenidos de los voltamperogramas de la figura 4.6.

Tabla 4.4 Cálculo de la relación Q_a/Q_c en electrodo de malla a diferentes E_λ

Cobre mol/L	E_λ mV	Q_a/Q_c
0,02	-500	0,729
	-550	0,850
	-600	0,859

Los resultados muestran que, en todos los casos, el valor del cociente Q_a/Q_c es inferior a 1, lo que se asocia a la modificación de los voltamperogramas comentada anteriormente, donde el pico catódico es mayor que el correspondiente al pico anódico.

4.5. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DEL Cu (II) POR VOLTAMETRÍA EN RDE.

4.5.1. Electrodo de disco

Las curvas intensidad-potencial en régimen de difusión estacionario (RDE) se obtuvieron trabajando con un sistema de tres electrodos (ver anexo 4), cada experimento fue repetido 4 veces en la mayoría de los casos.

Las disoluciones de trabajo de Cu (II) se prepararon por disolución de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el electrolito soporte y se estudió el intervalo de concentraciones de trabajo de 0,001 a 0,02 mol/L. Las curvas se obtuvieron iniciando el barrido de potencial a partir del potencial de reposo (250 mV/EMS) a una velocidad de barrido fija de 10 mV/s; la velocidad de rotación del electrodo fue impuesta externamente y mantenida fija en 500 rpm. Las curvas obtenidas se muestran en la figura 4.7.

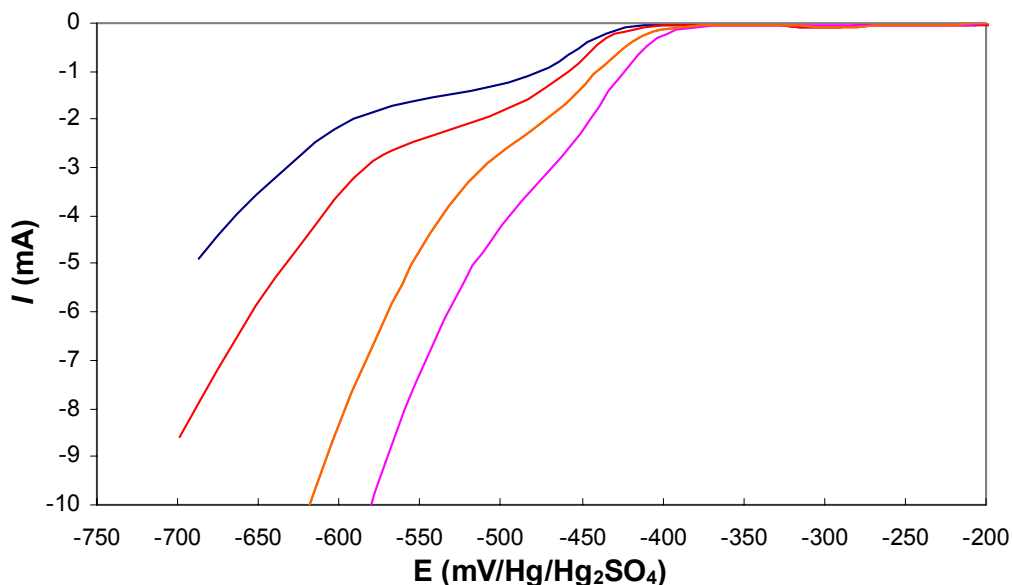


Fig. 4.7. Voltamperogramas en electrodo de disco de Pt a $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$ y temperatura de $(25,0 \pm 0,3) \text{ }^\circ\text{C}$, electrolito soporte de ácido sulfúrico $0,5 \text{ mol/L}$ y concentración de Cu (II) de (-) $0,00452$ (-) $0,00677$ (-) $0,02183$ y (-) $0,0453 \text{ mol/L}$ y velocidad mecánica de 500 rpm .

Se observa una señal de reducción en el intervalo de -400 a -650 mV/EMS , en forma de meseta que se asocia al proceso de reducción del Cu(II), esto es indicativo que se alcanzan condiciones en las que el proceso de reducción es únicamente controlado por la difusión y que en esa zona la velocidad de transferencia de masa define el valor de la corriente límite; a partir de -650 mV/EMS la corriente se incrementa de manera continua a medida que el potencial se hace más catódico, lo que indica que el proceso involucrado no se encuentra controlado por la difusión, que se asocia a la reacción de desprendimiento de hidrógeno por reducción de protones dada la alta concentración de estos en el medio de trabajo, no existen limitaciones por transporte de materia.

Se observa igualmente que al incrementar la concentración de Cu (II) en disolución, la meseta aparece en un intervalo más pequeño de potenciales hasta el caso extremo observado a las concentraciones más altas evaluadas en el que la meseta es difícil de definir, debido al efecto aditivo de las corrientes faradaicas.

A partir de las curvas obtenidas se determinó el valor de $E_{1/2}$ para comparar su valor con el del potencial normal calculado a partir de parámetros termodinámicos.

Tabla 4.5. Determinación de $E_{1/2}$ a diferentes concentraciones de cobre.

C_{Cu} mol/L	E_{1/2} mV				
0,00452	-467,6	-464,7	-465,4	-476,5	-(468,6 ± 4,7)
0,00677	-469,6	-468,6	-469,6	-469,6	-(469,3 ± 0,4)
0,00999	-477,1	-469,6	-468,6	-467,6	-(470,7 ± 3,8)
0,02183	-464,7	-460,8	-464,7		-(463,4 ± 1,8)
0,0453	No se pudo definir el valor de E_{1/2}				

En la tabla 4.5. se muestran los valores obtenidos de $E_{1/2}$ a diferentes concentraciones de cobre, observándose poca dependencia de su valor con la concentración.

Para estimar un parámetro cinético del proceso de reducción de Cu(II) como el coeficiente de transferencia de carga (α), se estimó la diferencia de potenciales aplicando el criterio de Tömes, a partir de los valores de $E_{1/4}$ y $E_{3/4}$ determinados gráficamente, empleando la expresión que establece en la siguiente relación:

$$[E_{3/4} - E_{1/4}] = 56,4/n \text{ mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

El potencial de $E_{3/4}$ y $E_{1/4}$ es $I = 3I_d/4$ e $I = I_d/4$ respectivamente¹³.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.6.

4.6 Aplicación del criterio de Tömes

c Cu mol/L	[E_{3/4} - E_{1/4}] mV	Criterio Tömes mV
0,00452	48,7	28,2
0,00677	53,1	
0,00990	52,4	
0,02183	50,4	
0,04530	No se definió I_d	

La diferencia entre los valores obtenidos y el esperado de 28,2 mV, considerando un valor de $n=2$, indica que el proceso no es rápido¹⁴ y que la influencia del coeficiente de transferencia de carga conduce a la determinación de un número de electrones inferior al realmente involucrado en el proceso.

El coeficiente de transferencia de carga se estimó con la expresión siguiente.

$$[E_{3/4} - E_{1/4}] = 56,4/n = \alpha \text{ en mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Tabla. 4.7 Determinación del coeficiente de transferencia de carga a diferentes concentraciones.

C_{Cu} mol/L	α
0,00452	0,58
0,00677	0,53
0,0099	0,54
0,02183	0,56
0,0453	No se definió I_d

El valor del coeficiente de transferencia de carga mostrado en la tabla 4.7. proporciona información acerca de la velocidad del sistema para lo cual se tiene el criterio de $0 < \alpha < 1$ indicativo de que el proceso es lento. En la ecuación empleada para la estimación del coeficiente de transferencia de carga se consideró a $n = 2$:

4.5.2. Electrodo de malla.

Las curvas fueron obtenidas utilizando el electrodo de malla de Pt-Ir (99,7-0,3) %, en las condiciones experimentales que se describen en el anexo 4. La figura 4.8 muestra el resumen de los voltamperogramas obtenidos.

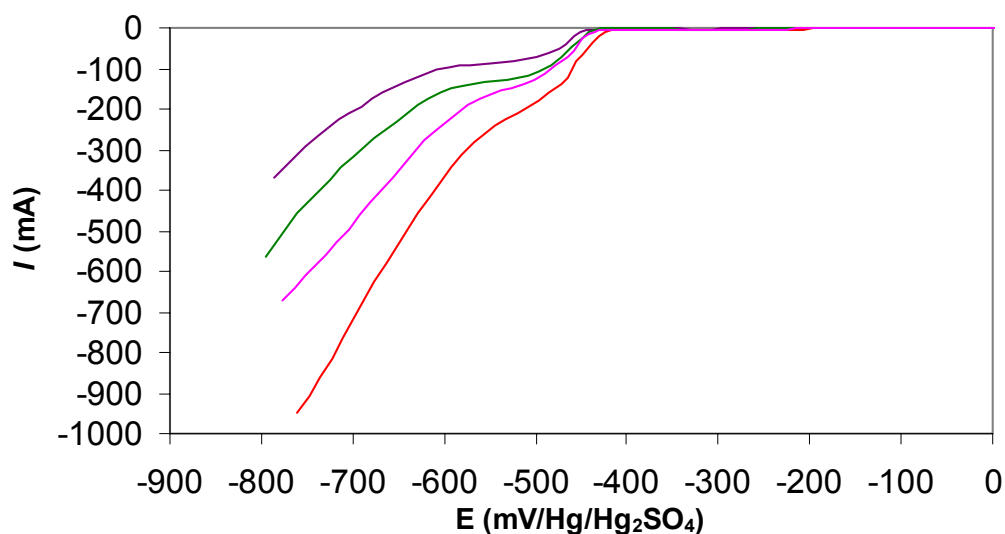


Fig. 4.8. Voltamperogramas en electrodo de malla de Pt-Ir (99,3-0,7) %, electrolito soporte de ácido sulfúrico 0,5 mol/L, $v = 10 \text{ mVs}^{-1}$, temperatura de $(25,0 \pm 0,3)^\circ \text{C}$, agitación mecánica de 500 rpm y concentración de Cu (II) de (-) 0,0053 (-) 0,0081 (-) 0,0128 (-) 0,0244 mol/L.

Los voltamperogramas de la figura 4.8. muestran un comportamiento similar al obtenido con el electrodo de disco, aunque para concentraciones equivalentes se observan curvas mejor definidas con el electrodo de disco, lo que es atribuible a los cambios en las velocidades de transporte de materia.

En la tabla 4.8 se presentan los potenciales de media onda determinados a partir de las curvas obtenidas.

Tabla 4.8. Determinación de $E_{1/2}$ en malla de Pt-Ir.

c_{Cu} mol/L	I_L mA	$E_{1/2}$ mV
0,0053	-90,00	- 465,4
0,0081	-144,93	- 467,2
0,0128	-207,48	- 476,2
0,0244	-345,68	- 464,2

La corriente límite (I_L) determinada experimentalmente según la tabla 4.8. fue de -90 mA para la concentración de cobre más pequeña correspondiente a 0,0053 mol/L y -345,68 mA para cuando la concentración fue de 0,0244 mol/L.

Se empleo el criterio de Tömes para conocer la reversibilidad del sistema a partir de los voltamperogramas de la figura 4.8, los resultados son listando en la tabla. 4.9. En la figura 4.10 se presenta el coeficiente de velocidad del sistema cuando el electrodo de trabajo fue la malla de platino-iridio la expresión para estimarla fue la siguiente:

$$[E_{3/4} - E_{1/4}] = 56,4/n = \alpha \text{ en mV a } 25 \text{ }^\circ\text{C.}$$

Tabla. 4.9. Aplicación del criterio de Tömes para reversibilidad.

c Cu mol/L	$[E_{3/4} - E_{1/4}]$ mV	Criterio Tömes mV
0,0053	15,60	28,2
0,0081	29,74	
0,0128	86,34	
0,0244	100,97	

Tabla. 4.10. Determinación del coeficiente de transferencia de carga a diferentes concentraciones.

c Cu mol/L	α
0,0053	0,90
0,0081	0,95
0,0128	0,33
0,0244	0,28

La variabilidad observada se asocia a la diferente incertidumbre en la evaluación de la I_L límite para cada concentración debido a la influencia de la reacción de desprendimiento de hidrógeno.

4.6. DETERMINACION DE COBRE POR ELECTROGRAVIMETRÍA.

La determinación de cobre por electrogravimetría se puede dividir en dos etapas: la primera consiste en el electrodepósito de cobre y la segunda en el proceso de pesada del depósito obtenido. Considerando las diferencias básicas operatorias y el nivel de rendimiento del proceso de electrodepósito, para la primera etapa, en este trabajo se consideraron dos opciones: llevar a cabo el electrodepósito de cobre a corriente constante y a potencial constante, sobre el electrodo de malla, seleccionando las condiciones experimentales (corrientes o potenciales a aplicar) con base en los resultados obtenidos en la sección 4.5.

4.6.1. Estudio cinético de la celda electroquímica.

El comportamiento de la celda considerada como un reactor electroquímico puede ser expresado en términos del cambio de concentración que tiene lugar dentro de la misma. La conversión máxima se obtiene cuando la velocidad de reacción está totalmente controlada por el transporte de materia por medio de la velocidad de convección-difusión. La celda se apega a las características de un reactor de baño simple, donde el electrolito soporte está bien mezclado en cualquier instante de tiempo; de forma que no se desarrollan gradientes de concentración dentro del seno del electrolito teniendo un volumen constante. La concentración de cobre disminuirá desde un valor inicial de $c(0)$ a un valor $c(t)$ en un instante t . Se supone que la velocidad de reacción global sigue una cinética de primer orden con respecto a Cu (II) según ecuación 1.

$$\ln \frac{c(t)}{c(0)} = \frac{-k_m A}{V_R} t \quad (1)$$

donde la pendiente es

$$k = \frac{-K_m A}{V_R} \quad (2)$$

Siendo k la constante de velocidad en s^{-1} , k_m el coeficiente de transporte de materia en ms^{-1} , A es el área del electrodo en m^2 y V_R el volumen del electrolito soporte en m^3 ¹⁵.

Se llevaron a cabo una serie de disoluciones de concentraciones de cobre de 0,0045, 0,008, 0,024 y 0,037 mol/L con la finalidad de depositar el cobre a corriente constante, una vez iniciado el proceso de depósito y en lapsos de tiempo de 15 minutos, se sacó de la celda una alícuota de disolución cada vez, cercano al tiempo de término del proceso electroquímico y midiendo la concentración de cobre por espectrofotometría de absorción atómica en la misma, de forma que se conociera el decremento de la concentración de cobre en el tiempo correspondiente. Estos experimentos se llevaron a cabo considerando el 100 % de la corriente límite (I_L); los resultados se presentan en la figura 4.9. donde se muestran las constantes de velocidad obtenidas.

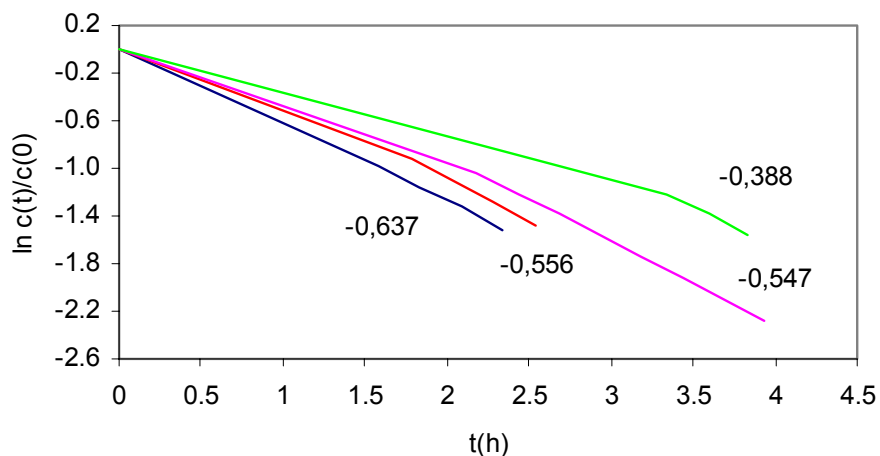


Fig. 4.9. Representación logarítmica de la caída de concentración normalizada de cobre en la celda bajo control completo por transporte de materia, la constante de velocidad k a diferentes concentraciones es $K_m A/V_R$ (-) - 0,388 (-) -0,556, (-) -0,547 y (-) 0,637 s^{-1} .

La representación logarítmica de la concentración normalizada frente al tiempo (t) da una línea recta con ordenada igual a cero y como pendiente la constante de velocidad, lo cual se corrobora en la figura 4.9. El conocer que el proceso sigue una cinética de primer orden permitirá estimar los tiempos de electrolisis para diferentes concentraciones así como algunas constantes del proceso.

4.7. ESTUDIO DEL DEPÓSITO DE COBRE A CORRIENTE CONSTANTE.

4.7.1. Determinación de la corriente de depósito de cobre.

Para el presente estudio se empleo el método de corriente constante, el cual consistió en el continuo incremento del potencial de forma tal que la corriente eléctrica permaneció constante²⁹, se aplicó el 100 %, 75% y 50 % de la corriente límite determinada en la tabla 4.5. la finalidad del estudio consistió en determinar las mejores condiciones de depósito a corriente constante.

El criterio de selección de las mejores condiciones estuvo basado en el proceso de medición que presentara la menor dispersión y menor sesgo incluyendo tanto el depósito de cobre como la medición del cobre residual.

Durante el proceso de depósito la disolución se agitó de forma mecánica a 500 rpm con un tiempo de duración calculado con la ecuación 3 según la cantidad de cobre contenida en el sistema.

$$t = \frac{nzF}{ArI} \quad (3)$$

Donde, n es la cantidad de cobre en mol, I es la corriente eléctrica en A, z es el número de carga de la reacción, F es la constante de Faraday ($96485,3415 \pm 0,0039$) C/mol, Ar es la masa atómica relativa del cobre en g/mol y t es el tiempo en segundos.

Una vez transcurrido el tiempo se pesó el depósito y se midió el cobre residual de la disolución remanente, no se corrigió por impurezas, el cálculo de la fracción de masa de cobre depositado y residual a partir de los datos anteriores se presentan en la tabla 4.11.

Tabla 4.11 Resultados de la fracción de masa de cobre depositado y residual a corriente constante sin corrección por impurezas.

C_{Cu} mol/L	m_{iCu} g	Corriente / %	m_d g	m_{Cures} g	w_{Cu} g/g	u_{wCu} (g/g)
0,0053	0,16856	100	0,13554	0,03651	1,0207	0,0030
		75	0,13553	0,02988	0,9813	0,0025
		50	0,13303	0,03498	0,9967	0,0029
0,0093	0,29376	100	0,24889	0,05882	1,0475	0,0028
		75	0,24472	0,04915	1,0004	0,0023
		50	0,23484	0,06314	1,0144	0,0030
0,0148	0,46948	100	0,36792	0,09916	0,9949	0,0030
		75	0,40889	0,06063	1,0001	0,0018
		50	0,42234	0,06415	1,0362	0,0019
0,0281	0,89277	100	0,75504	0,14075	1,0034	0,0022
		75	0,72604	0,15917	0,9915	0,0025
		50	0,79445	0,09608	0,9975	0,0015

En la tabla C_{Cu} es la concentración de cobre en mol/L, m_{iCu} es la masa inicial de cobre adicionada a la celda electroquímica en g, m_d masa de depósito obtenido en g, m_{Cures} masa de cobre residual en disolución remanente en g, w_{Cu} fracción de masa de cobre en g/g y u_{wCu} incertidumbre combinada de la fracción masa de cobre en g/g del proceso del depósito de cobre y de la medición del cobre residual en el electrolito soporte medido por espectrofotometría de absorción atómica.

De los resultados de la tabla 4.11. la variabilidad de las muestras de cobre, se puede atribuir principalmente a la medición del cobre residual debido a las diluciones realizadas previas a la medición y posiblemente a que simultáneamente se depositan las impurezas contenidas en la disolución provenientes de los reactivos, del material de referencia certificado y del medio ambiente; hasta este punto del trabajo no medidas. El hecho de que se depositen las impurezas es debido a que el potencial se incrementa para mantener la corriente constante.

Los resultados de la fracción de masa de cobre bajo condiciones de corriente constante sin medición de impurezas se presentan en la figura 4.10 de acuerdo al número de muestra.

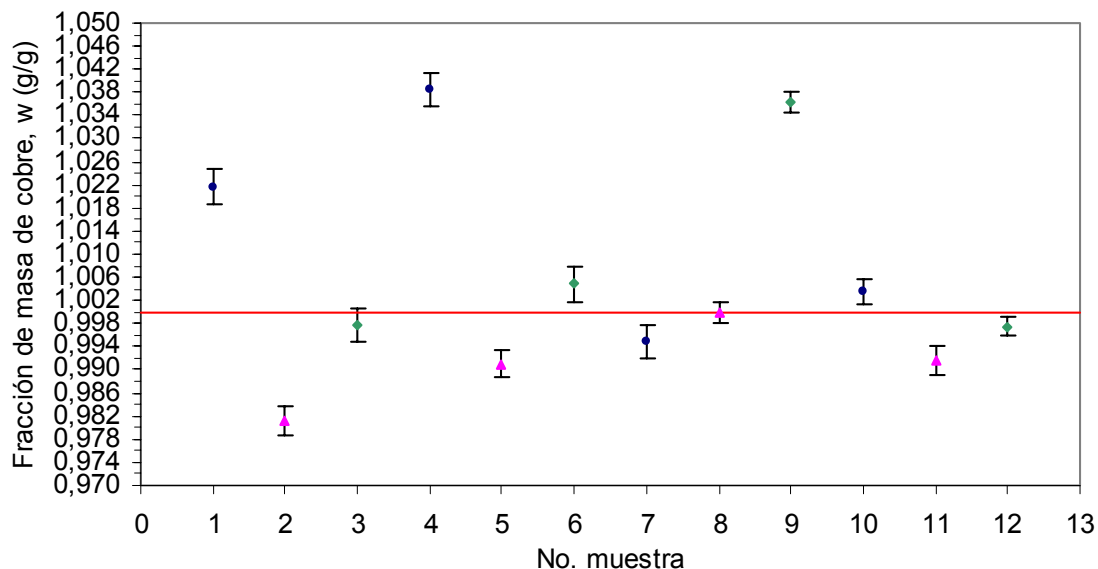


Fig. 4.10. Fracción de masa de cobre sin corrección de impurezas y su incertidumbre asociada vs el número de muestra medida a electrólisis de corriente constante aplicando (●) 100, (△) 75 y (◇) 50 % de la corriente límite con agitación mecánica de 500 rpm.

En la figura 4.11 y 4.12 se presenta la distribución de las mediciones de los depósitos de cobre a corriente constante vs porcentajes aplicados de corriente límite de 50, 75 y 100 % y a concentraciones de cantidad de cobre de 0,0053, 0,0093, 0,0148 y 0,0281 mol/L respectivamente.

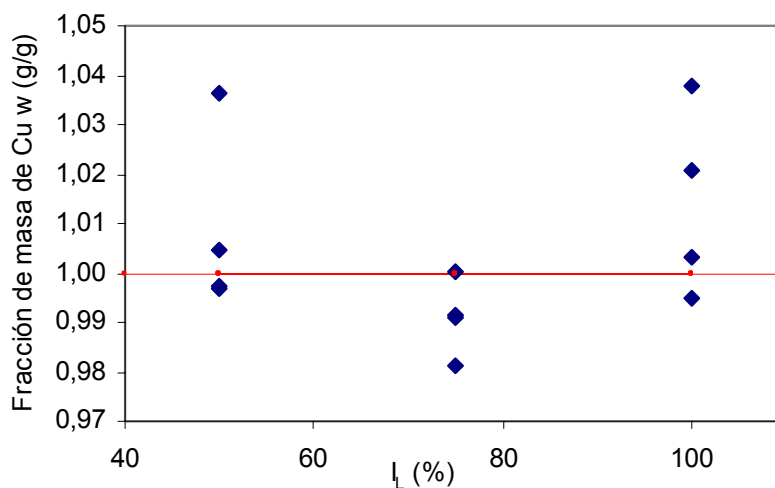


Fig. 4.11. Distribución de las mediciones a corriente constante aplicando 50, 75 y 100 % de la I_L a diferentes concentraciones de cobre.

En la figura 4.11 la fracción de masa de cobre obtenidas muestran que existe una variabilidad desde 0,9813 a 1,0475 g/g. El valor de referencia de la fracción de masa de cobre es de 0,9999 g/g. El sesgo para cuando se aplica 50, 75 y 100 % de la corriente límite, es de 0,88, 0,90 y 1,42 respectivamente expresados en porcentaje.

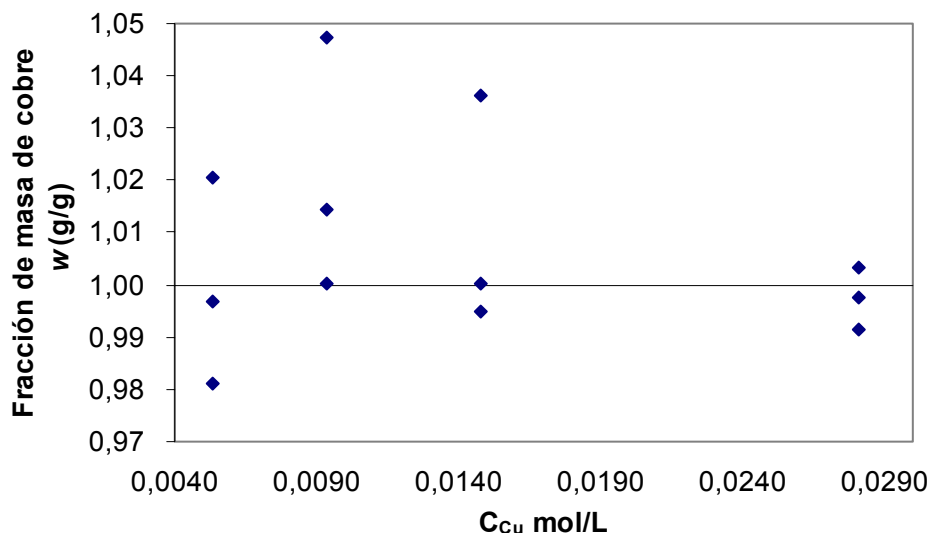
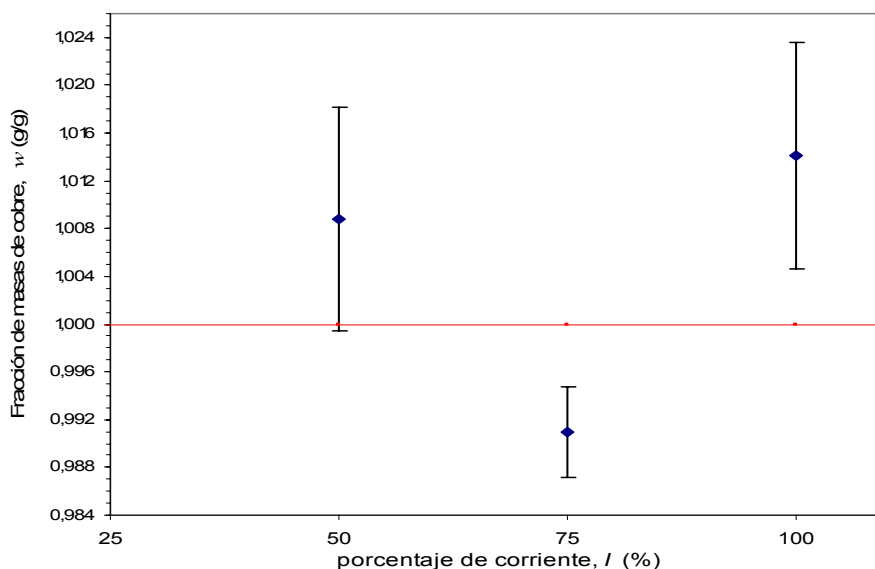


Fig. 4.12. Distribución de las mediciones a corriente constante empleando 0,0053, 0,0093, 0,0148 y 0,0281 mol/L de cobre aplicando diferentes porcentajes de I_L .

La menor variabilidad de la fracción de masa de cobre se presentó para la concentración de la cantidad de cobre de 0,0281 mol/L siendo de 0,006 g/g. Para las demás concentraciones de trabajo se obtuvo una variabilidad de mínimo 0,02 g/g.



En la figura 4.13 se muestran los valores promedio de las fracciones de masa de cobre y la incertidumbre estándar de la media de la reproducibilidad para cuando se aplicó 50,75 y 100 % de la corriente límite.

En la figura 4.13 se observa que el promedio de la fracción de masa de cobre depositado y residual es mayor a 1 cuando se aplicó el 50 y 100 % de la corriente límite, no así para cuando el porcentaje fue de 75 dando un promedio por debajo de 1 con una incertidumbre estándar de la media menor de 0,004 g/g que la obtenida para los de 50 y 100 % de 0,009 g/g para ambas.

Considerando el criterio establecido para seleccionar las mejores condiciones de depósito a corriente constante se tiene que la menor dispersión de los valores se obtiene cuando se aplica el 75 % y aún cuando se tiene que sesgo es 0,02 % mas grande que el obtenido para la condición del 50 % de la corriente, se concluye que la mejor condición de trabajo se obtiene al aplicar el 75 % de la corriente límite ya que presenta la mitad de la variación que presenta la condición de aplicación del 50 % de la corriente límite.

4.7.2. Depósito de cobre a corriente constante.

El experimento a corriente constante consiste en la aplicación del 75 % de la corriente límite, con agitación mecánica de 500 rpm y temperatura controlada, el tiempo de depósito fue de 1h26 min calculado a partir de la ecuación 3.

Una vez transcurrido el tiempo de depósito, la fracción de masa depositada fue calculada empleando la ecuación 4.

$$m_d = m_{d+e} - m_e \quad (4)$$

Donde m_d es la masa depositada, m_{d+e} es la masa del electrodo de Pt-Ir con él depósito, m_e es la masa del electrodo de Pt-Ir, todo expresado en gramos, g.

Los resultados se presentan en la tabla 4.12. la resolución de la balanza analítica empleada es de 0,01 mg.

Tabla 4.12. Masa de depósito obtenida a condición de electrólisis a corriente constante.

$C_{(Cu)}$ mol/L	Porcentaje de corriente / %	m_d g	Depósito %
0,02002	75	0,46039	71,46
		0,48977	76,02

4.7.3. Medición de impurezas en el depósito a corriente constante.

La masa de depósito está formada tanto por la masa del cobre como por la masa de las impurezas, las impurezas metálicas se midieron por ICP-MS una vez realizada la disolución del depósito en ácido nítrico al 10 % (ver anexo 4), con la finalidad de conocer la masa de cobre puro, se empleo la ecuación 5.

$$m_{Cu-p} = m_d - m_{ipm} \quad (5)$$

Donde m_{Cu-p} es la masa de cobre puro en el depósito, m_d es la masa depositada, m_{imp} es la masa de impurezas elementales en el depósito, todo expresado en gramos, g.

En la tabla 4.13 se presentan los resultados de las impurezas medidas (ver anexo 6).

Tabla 4.13 Impurezas metálicas en el depósito a corriente constante.

$C_{(Cu)}$ mol/L	Porcentaje de / %	m_{imp} g	Imp μ mol/mol
0,02002	75	0,00002	19,90
		0,00003	27,86

Se tiene que la masa de impurezas es de 2 y 3 veces la resolución de la balanza analítica, por lo que la medición de masa es una variable crítica.

4.7.4. Medición del cobre residual.

Se midió el cobre residual contenido en la disolución remanente de la celda electroquímica una vez que se finalizó el tiempo de depósito, se tomó una alícuota realizando las diluciones respectivas y se midió el cobre por espectrofotometría de absorción atómica (ver anexo 5). Se empleó la ecuación 6 para calcular la masa total de cobre en el sistema.

$$m_{CuT} = m_{Cu-p} + m_{res} \quad (6)$$

Donde m_{CuT} es la masa total de cobre puro, m_{Cu-p} es la masa de cobre puro en el depósito, m_{res} es la masa del cobre residual medido en la disolución remanente una vez finalizado el depósito, todo expresado en gramos, g. En la tabla 4.14 se muestran los resultados para el cobre residual.

Tabla 4.14 Cobre residual en la disolución remanente del depósito a corriente constante.

$C_{(Cu)}$ mol/L	Porcentaje de / %	m_{res} g
0,02002	75	0,17691
		0,15053

4.7.5. Cálculo de la fracción de masa de cobre depositada a corriente constante.

Una vez calculada la masa total de cobre, se calculó con la ecuación 7 la masa de cobre adicionada en la alícuota de disolución adicionada a la celda electroquímica.

$$m_{Cu-a} = \frac{V_m m_m \rho_{disol}}{m_{dil}} \quad (7)$$

Donde m_{Cu-a} es la concentración de masa de cobre en la alícuota expresada en g, V_m es el volumen de alícuota en mL, m_m es la masa de muestra de cobre en g, ρ_{disol} es la densidad de la disolución en g/mL y m_{disol} es la masa de la disolución en mL.

$$w_{Cu} = \frac{m_{Cu-a}}{m_{Cu-T}} \quad (8)$$

Finalmente con el empleo de la ecuación 8 se calculó la fracción de masa de cobre puro w_{Cu} contenida en la muestra medida expresando la fracción de masa en g/g.

Los resultados de la fracción de masa de cobre medida se presentan en la tabla 4.15.

Tabla 4.15 Resultados de la fracción de masa de cobre puro a corriente constante.

C_{Cu} mol/L	m_m g	m_d g	m_{imp} g	m_{res} g	m_{Cu} g	$w_{(Cu)}$ g/g	u_{wCu} g/g
0,02002	0,64430	0,46040	0,00002	0,17691	0,63729	0,9891	0,0038
		0,48977	0,00003	0,15053	0,64027	0,9937	0,0033

El MR es un cobre con una pureza declarada por el proveedor de 0,9999 g/g, el valor obtenido al realizar el depósito a corriente constante fue en promedio de 0,9914 g/g con un sesgo de 0,86 %, por tanto se requiere considerar las sugerencias del capítulo 5 de perspectivas con las cuales se pretende disminuir el sesgo. Para cada medición de fracción de masa de cobre de la tabla 4.15 se tiene una incertidumbre relativa de 0,36 %.

Una vez estimada la incertidumbre del proceso de depósito de cobre y de la medición del cobre residual se analizan las fuentes de incertidumbre involucradas y se tiene que la mayor contribución está dada por la medición del cobre residual debido al factor de dilución. Se sugiere incrementar el tiempo de depósito del cobre de forma que el contenido de cobre residual en la disolución de electrolito

remanente sea pequeño para evitar el factor de dilución y tener un valor de cobre más exacto.

El valor de cobre medido en la muestra es de $(0,9914 \pm 0,0038)$ g/g considerando que el contenido de impurezas es meramente indicativo ya que el método de medición empleado es semicuantitativo.

4.8. ESTUDIO DEL DEPÓSITO DE COBRE A POTENCIAL CONSTANTE.

4.8.1. Determinación del potencial de depósito de cobre.

El estudio se llevó a cabo dejando constantes las variables involucradas como volumen de disolución, concentración de cobre, velocidad de agitación, tiempo de depósito, tiempo de desoxigenación, limpieza de los electrodos, de forma tal que la única variable a ser modificada fue el potencial de depósito. La finalidad del diseño de experimento fue conocer el potencial catódico que permitiera depositar la mayor cantidad de cobre estableciendo el tiempo de depósito del cobre de 1 hora. Partiendo del dato de la voltamperometría lineal en donde se obtuvo que el cobre se deposita alrededor de un potencial de media onda de -468 mV; se consideraron potenciales de reducción superiores al mismo. La concentración de cobre fue de $0,01005$ mol/L conteniendo $0,3370$ g de cobre en un volumen de electrolito de $503,4$ mL.

Se realizó la electrólisis manteniendo el sistema por 10 minutos al potencial de reposo, para luego aplicar un potencial de reducción constante de -500 , -550 , -600 , -650 , -700 y -750 mV/EMS, por espacio de 1 hora con agitación mecánica de 500 rpm y temperatura controlada. El cobre recuperado se calcula empleando la ecuación 9 sin corrección por impurezas.

$$\%R_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{iCu}} \quad (9)$$

Donde $\%R_{Cu}$ es el porcentaje de recuperación de cobre, m_{Cu} es la masa de cobre depositada en el tiempo de 1 hora, m_{iCu} es la masa inicial de cobre en la celda.

Los resultados del experimento se muestran en la figura 4.14

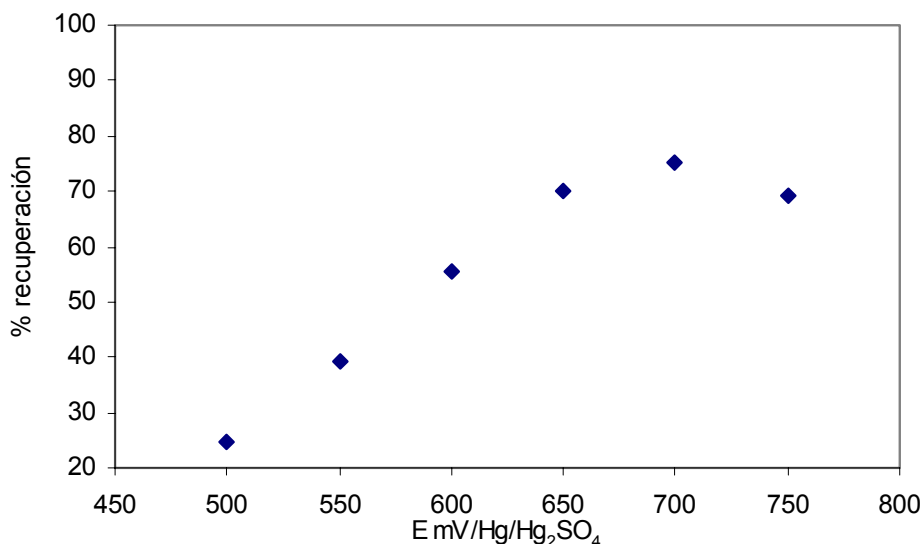


Fig. 4.14. Recuperación de cobre depositado empleando electrolito soporte de ácido sulfúrico 0,5 mol/L a $v = 10$ mV, agitación mecánica de 500 rpm y potenciales catódicos de -500, -550, -600, -650, -700 y -750 mV.

La figura 4.14 muestra que para un potencial de -700 mV se obtiene la mayor recuperación, sin embargo, de acuerdo al estudio de la determinación del intervalo de potencial de trabajo, a este potencial se presentan simultáneamente tanto la reducción del cobre como la reducción del protón; por tanto, en primera instancia podría establecerse que el potencial al cual se sugiere estudiar el depósito de cobre es entre -500 a -650 mV.

Para el intervalo de potenciales a ser estudiado se tiene que para -600 mV se obtiene una recuperación de 57,76 % y para -650 mV es de 70,04 %.

4.8.2. Condiciones de trabajo óptimas para el depósito de cobre a potencial constante.

Se trabajó la reducción de cobre en el intervalo de potencial de (- 500 a - 800) mV con incrementos de 50 mV cada vez y la velocidad de agitación mecánica fue de 500 rpm. Al terminar el tiempo de depósito fijado de 1 hora se calculó la masa de cobre corregida con el cobre residual sin corrección de impurezas. El criterio de selección de las mejores condiciones de depósito a potencial constante estuvo basado en aquellos que presentaron menor dispersión y menor sesgo. En la tabla 4.16 se muestran los resultados del depósito a diferentes potenciales de reducción.

Tabla 4.16 Resultados del depósito de cobre a potencial constante sin corrección de impurezas.

E cte mV	m _d g	m _{Cu res} g	w _{Cu} g/g	u _{Cu} g/g
-500	0,07021	0,26732	1,002	0,020
-500	0,07756	0,26328	1,011	0,019
-500	0,09455	0,24387	1,004	0,018
-550	0,13589	0,20293	1,005	0,020
-550	0,13165	0,19848	0,980	0,015
-600	0,19438	0,14304	1,001	0,015
-600	0,19438	0,10263	1,035	0,010
-600	0,18913	0,14717	0,998	0,012
-600	0,18097	0,15555	0,999	0,011
-600	0,18386	0,15560	1,007	0,011
-600	0,23706	0,09784	0,994	0,011
-650	0,23518	0,10158	0,999	0,007
-650	0,23694	0,09865	0,996	0,007
-650	0,24970	0,08760	1,001	0,007
-650	0,25598	0,07968	0,996	0,006

La figura 4.15 muestra los depósitos obtenidos de acuerdo al orden de medición de los mismos.

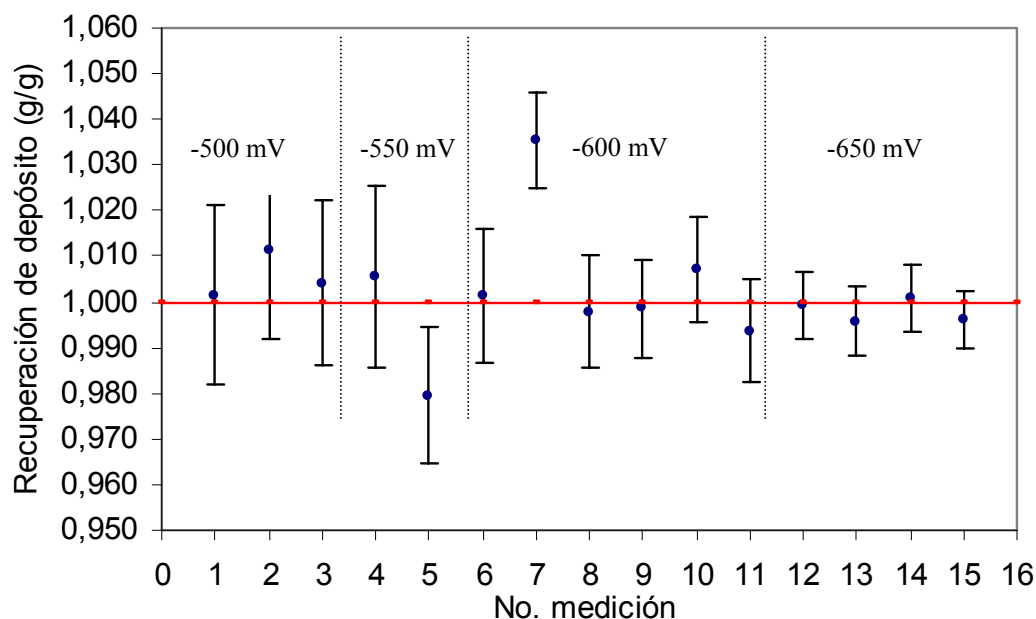


Fig. 4.15. Fracción de masa de cobre sin corrección de impurezas vs el orden de medición a condiciones de potencial constante de -500, -550, -600 y -650 mV con agitación mecánica de 500 rpm.

La menor variabilidad se tuvo para los potenciales de -500 mV y -650 mV con 0,005 g/g y 0,002 g/g respectivamente, la mayor variabilidad fue para el potencial de -550 con 0,018 g/g y para el potencial de -600 mV fue de 0,015 g/g.

En la figura 4.16 se muestra la variabilidad de manera gráfica y no se observa la existencia de tendencia, para cuando la condición fue de -650 mV se observa en la figura que se encuentra el menor sesgo de 0,17 % y 0,51 % para el potencial de -600 mV. Los valores para las dos condiciones se distribuyen de forma uniforme alrededor de valor de referencia (línea roja).

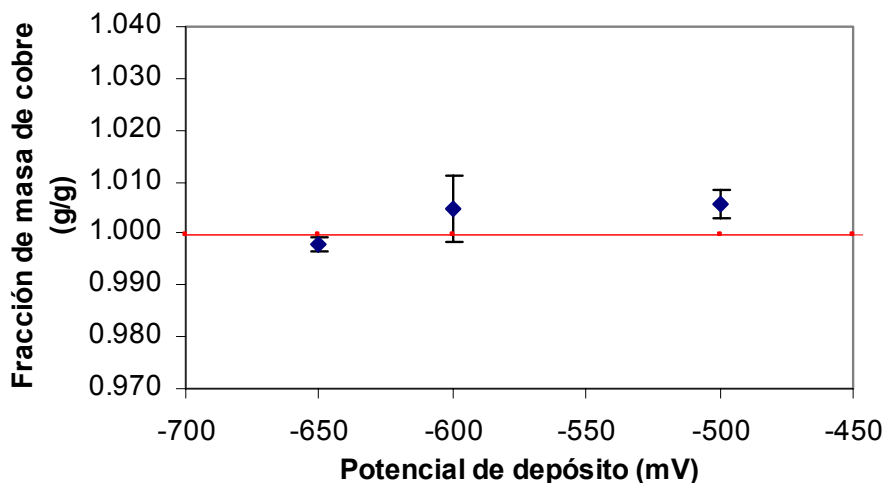


Fig. 4.16. Recuperación de cobre sin corrección de impurezas vs el potencial de depósito a condiciones de potencial constante de -500, -600 y -650 mV con agitación mecánica de 500 rpm.

En la figura 4.16 se observó que los valores de la fracción de masa de cobre depositado y residual están alrededor del valor de referencia. La incertidumbre estándar de la media se calculó empleando la ecuación 10.

$$u_s = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (10)$$

Donde u_s es la incertidumbre estándar de la media, s es la desviación estándar de las mediciones y n es el número de réplicas por condición de trabajo.

Considerando el criterio establecido para elegir las mejores condiciones de trabajo, se tuvo que el potencial elegido es -650 mV, ya que presenta la menor variabilidad (0,002 %) y el menor sesgo (0,17 %), a este potencial es al cual se inicia la generación de hidrógeno, sin que exista un aporte significativo en la masa del depósito de cobre.

4.8.3. Depósito de cobre a potencial constante.

Para el presente estudio se empleó el método de potencial constante, el cual consistió en el continuo incremento de la corriente de forma tal que el potencial

permaneció constante a -650 mV, la disolución se agitó de forma mecánica a 500 rpm con un tiempo de duración de 1 hora. La masa de depósito se calculó empleando la ecuación 4. Los resultados se muestran en la tabla 4.17.

Tabla 4.17 Masa de depósito a potencial constante.

$C_{(Cu)}$ mol/L	E mV	m_d g
0,02540	-650	0,38419
0,02656		0,38659
0,02656		0,38974
0,02656		0,39068

La variabilidad de las masas del depósito a potencial constante fue de 0,008 g.

4.8.4. Medición de impurezas.

Las impurezas metálicas fueron medidas por ICP-MS y se realizó la corrección respectiva empleando la ecuación 5.

En la tabla 4.18. se muestran las impurezas encontradas en el depósito de cobre a potencial catódico de -650 mV

Tabla 4.18 Resultados de impurezas en el depósito a potencial constante.

E mV	m_{imp} g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
-650	0,00010	138,73
	0,00010	169,72
	0,00010	375,44
	0,00008	176,00

De acuerdo a la tabla 4.18 se tiene que el contenido de impurezas en el depósito es de 0,00010 g/g para cada réplica medida, sin embargo las impurezas expresadas en $\mu\text{mol/mol}$ son diferentes dependiendo de las masas atómicas de las impurezas elementales contenidas.

4.8.5. Medición del cobre residual.

Se midió el cobre residual contenido en la disolución de la celda electroquímica una vez que se finalizó el tiempo de depósito de 1 hora, se tomó una alícuota realizando las diluciones correspondientes y se midió el cobre por espectrofotometría de

absorción atómica (ver anexo 4). En la tabla 4.19 se muestran los resultados para el cobre depositado bajo condiciones de potencial constante.

Tabla 4.19 Masa del cobre residual en la disolución remanente a potencial constante.

C_{Cu} mol/L	E mV	m_{res} g
0,02540	-650	0,27067
0,02656		0,25861
		0,25378
		0,25400

4.8.6. Cálculo de la fracción de masa de cobre depositada a potencial constante.

La fracción de masa de cobre en los experimentos realizados a potencial constante de -650 mV se calcula empleando las ecuaciones 7 y 8. Los resultados se presentan en la tabla 4.20.

Tabla 4.20 Resultados del depósito de cobre a potencial constante con corrección de impurezas metálicas.

E cte mV	m_m g	m_d g	m_{imp} g	m_{res} g	m_{Cu T} g	w_{Cu} g/g
-650	0,65863	0,38419	0,00010	0,27067	0,65476	0,9941
-650	0,64462	0,38659	0,00010	0,25861	0,64510	1,0007
-650		0,38974	0,00010	0,25378	0,64342	0,9981
-650		0,39068	0,00008	0,25400	0,64460	1,0000
					promedio	0,9982
					u _s	0,0015

El material certificado tiene un valor de 0,9997 g/g, la tabla muestra que la fracción de masa de cobre obtenido en la muestra medida tiene un promedio de 0,9982 g/g con un sesgo de 0,15 % y una incertidumbre estándar de la media calculada al emplear la ecuación 10 de 0,0015 g/g.

4.9. CONCLUSIONES

De acuerdo a los resultados obtenidos se tiene que el empleo de la electrólisis a potencial constante presenta una mejor reproducibilidad con respecto al empleo de la electrólisis a corriente constante, ya que se obtuvo una incertidumbre estándar de la media de 0,0015 % cuando se trabajó a potencial constante de -650 mV y la mejor condición de trabajo en la electrólisis a corriente constante fue cuando se aplicó el 75 % de la corriente límite, obteniéndose una incertidumbre estándar de la media de 0,004 %; adicionalmente a esto, de acuerdo al criterio establecido para seleccionar las mejores condiciones de electrólisis, el sesgo a corriente constante fue de 0,86 % y para potencial constante de 0,15 %.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) A. Altamirano, "*Evaluación y Control de Baños de Depósito Comerciales de Aleaciones Zinc-Cobalto*" (Tesis Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 1999).
- 2) M Oropeza, C Ponce e I González; "*Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos*". Universidad Autónoma Metropolitana; 2000, p. 119
- 3) A. J. Bard L. Faulkner, "*Electrochemical methods fundamentals and applications*" John Willey & Son, 1980 p.16,17
- 4) J.G. Dick, "*Química analítica*", El manual moderno 1972, p. 544
- 5) I.V. Zuñiga "*Desarrollo de un baño electrolítico alcalino no-cianurado para obtener recubrimientos de cinc*" (Tesis Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 2003).
- 6) F. Scholz, "*Electroanalytical methods*", Springer, 2002, pag. 64, 246
- 7) H. Evans Kathleen M. O'Connel, Ralph A Petersen and Michael J Kelly, "*Cyclic voltammetry*", Journal of Chemical Education Volume 60 No. 4 April 1983
- 8) G. A. Skoog A. M. Bond Stephen Flecher J. *Electroanalytical Chemistry* 526 (2002) 1-9
- 9) S. Fletcher C.S. Hallidary D Gates M Westcott T Lwin G Nelson, J. *Electroanalytical Chemistry* 159 (1983) 267
- 10) E. Gileadi, "*Electrode Kinetics for Chemists, chemicals engineers and material scientist*", Wiley-VCH, 1993, p. 404
- 11) R. Cifuentes, Glasner, J.M. Casas, "*Aspects of the development of a copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis*", Chem. Eng. Sci. Vol. 59 (5) 1087-1101, 2004
- 12) M. G. López "*Estudio electroquímico de la influencia de los aditivos sobre el mecanismo de depósito de zinc en medio alcalino*" (Tesis Centro de investigación y desarrollo tecnológico en electroquímica, 2002).
- 13) K.B. Oldham J.C. Myland, "*Fundamentals of electrochemical science*", Academic press, Inc. 1994, p. 291
- 14) E. Arce I González, "*Estudio sobre el mecanismo de electrocristalización de cobalto*", ESQUIE-IPN p. 59-64
- 15) F. Walsh, "*Primer curso de ingeniería electroquímica*", The electrochemical consultancy, 1994. p. 175-182

5. CONCLUSIONES GENERALES Y PERSPECTIVAS.

CONCLUSIONES GENERALES.

En el presente trabajo se evaluaron las diferentes condiciones en las que la técnica de electrogravimetría puede llevarse a cabo para la certificación de pureza de cobre, con el fin de implementar en el CENAM la metodología que permita el electrodeposición selectivo de cobre, con el menor sesgo y con alta reproducibilidad en todas las etapas del proceso, de tal forma que los resultados de la determinación de pureza de cobre presentaran una incertidumbre no mayor al 0,5 %.

El desarrollo de la infraestructura experimental requerida para la técnica de electrogravimetría no existía en el CENAM, por lo que se llevó a cabo con la adquisición de los componentes los cuales se instalaron y se diseñó y seleccionó el montaje electroquímico más adecuado para el electrodeposición de cobre; siendo la celda de vidrio con chaqueta de agua y con tapas de teflón la más adecuada para su manipulación práctica.

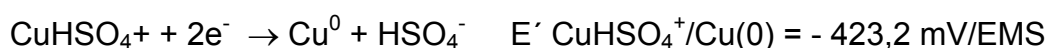
Previo a la realización de la parte experimental se efectuó un estudio termodinámico de los equilibrios químicos en que puede participar el cobre; el estudio consistió en la obtención de los diagramas de zonas de predominio, existencia de predominio y de Pourbaix. En los diagramas tipo Pourbaix obtenidos permiten concluir que, en las condiciones de trabajo, el Cu(II) existe como especie estable soluble bajo la forma de CuHSO_4^+ , y, por otra parte, que los únicos estados de oxidación estables del cobre en ácido sulfúrico 0,5 mol/L son los estados (II) y (0). Lo anterior permitió prever que, en las condiciones de trabajo, la reducción a cobre (0) a partir de disoluciones de Cu(II) es directa, sin que la eficiencia del proceso a potencial constante se vea afectada por la reacción de desprendimiento de hidrógeno dada la diferencia de sus potenciales de los dos procesos.

Para el desarrollo del trabajo se eligió como medio de trabajo (electrolito soporte) una disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L. Este medio fue elegido con base en las ventajas que presenta como electrolito soporte reportadas en la literatura: permite obtener conductividades altas, es mínima la formación de complejos con el Cu(II), el desprendimiento de hidrógeno ocurre a potenciales catódicos superiores a los requeridos para el electrodeposición del cobre y, sobre todo, por la posibilidad de

permitir obtener electrodepósitos de cobre de elevada pureza, adherentes y homogéneos.

En una etapa preliminar, se adquirieron y pusieron en operación los equipos electroquímicos necesarios tanto para el estudio electroquímico como para la implementación de la técnica, considerando las capacidades en salida de voltaje y corriente que deben poseer, así como la sensibilidad para permitir un control adecuado del proceso.

En la primera etapa experimental se estudió el comportamiento electroquímico del cobre, utilizando disoluciones de Cu(II) obtenidas a partir de CuSO₄ y como electrodos de trabajo un disco de platino (A = 0,0314 cm²) y electrodos de malla de platino-Iridio (A = 0,5269 cm²). Para este estudio, se aplicaron técnicas electroquímicas en diferentes regímenes de transporte de materia: difusión pura y difusión convectiva forzada. Los resultados obtenidos fueron similares con los dos tipos de electrodos utilizados y permitieron concluir que el proceso de electrodepósito de cobre se lleva a cabo involucrando un proceso de nucleación controlado por difusión sobre la superficie del electrodo. La presencia de un potencial de sobrecruce E_{co} y su independencia con el potencial de inversión, permitieron asumir que el E_{co} es equivalente al potencial termodinámico de acuerdo con la teoría de Fletcher. Con base en lo anterior, puede proponerse que la reacción electroquímica que conduce a la formación del depósito involucra la especie mayoritaria en disolución, CuHSO₄⁺ y se lleva a cabo de acuerdo con la reacción siguiente:



De igual manera, los resultados del estudio electroquímico permitieron determinar que en un intervalo amplio de potenciales (aproximadamente de -450 a -700 mV/EMS), puede llevarse a cabo el electrodepósito de cobre con una mínima interferencia del desprendimiento de hidrógeno, dadas las relaciones cercanas a la unidad obtenidas al evaluar el cociente de cargas catódica y anódica, asociadas a la formación de Cu(0) y su posterior oxidación, a partir de las curvas experimentales. Cabe resaltar que la reacción de desprendimiento de hidrógeno se observa a valores de potenciales catódicos superiores a -650 mV/EMS, con un comportamiento intermedio al que se tiene sobre el electrodo de platino y sobre electrodos de cobre.

En relación con los parámetros cinéticos del proceso electroquímico de reducción del cobre, se estimaron los coeficientes de transferencia de carga a partir de las curvas en régimen de difusión convectiva forzada; los valores obtenidos y los patrones de respuesta obtenidos permiten concluir que el sistema es lento. Para el caso del electrodo de malla, las diferencias observadas se centran en la aparición de un término adicional en las curvas $I = f(E)$ lo que se atribuye a la aparición de un término eléctrico adicional, asociado a una resistencia de polarización, por el cambio de área de $0,0314 \text{ cm}^2$ a $0,5258 \text{ cm}^2$ y a los efectos de los cambios de concentración durante la obtención de las curvas.

Por otra parte, dado que el electrodo de malla era el que se utilizaría en el montaje final de la metodología, en la segunda parte del trabajo se evaluó el proceso de electrodeposición de cobre a corriente y a potencial constante. En este estudio se utilizaron disoluciones de Cu(II) preparadas por dilución de cobre metálico de alta pureza nominal (99,99%); en una mezcla de ácidos nítrico y sulfúrico. En experimentos preliminares se evaluó el efecto de la concentración de nitratos en el proceso de reducción del Cu(II) en medio sulfúrico, encontrándose que producen un ligero desplazamiento catódico en los potenciales de onda, aproximadamente de 20 mV. Dado que los diagramas de DZP y de Pourbaix obtenidos no se ven modificados por la presencia de los nitratos, puede considerarse que la distribución de especies químicas en la disolución de trabajo no cambia y que el efecto observado puede asociarse a un proceso de adsorción selectivo que modifica los parámetros cinéticos del proceso de reducción. El efecto anterior es de influencia mínima para la concentración de nitratos provenientes del proceso de disolución del cobre, en las condiciones utilizadas por los experimentos se realizaron con base en los resultados obtenidos en régimen de difusión convectiva forzada en la etapa precedente, que permitieron definir:

- a) los valores de corriente límite, en condiciones dadas de concentración de cobre y de velocidad de agitación.
- b) el intervalo de potenciales a utilizar, considerando los potenciales en que se puede trabajar en condiciones de corriente límite sin desprendimiento de hidrógeno.

La selección de las mejores condiciones para llevar a cabo el electrodeposición de cobre se hizo con base en el criterio establecido de la menor variabilidad y el menor sesgo para los depósitos obtenidos. A corriente constante, este criterio se cumplió al trabajar al 75 % de la corriente límite (sesgo de 0,88 % y 0,25 % de incertidumbre

relativa) y al trabajar con diferentes concentraciones de cobre la menor variabilidad y el menor sesgo se obtuvo para una concentración de 0,0281 mol/L, (sesgo de 0,86 % y 0,38 % de incertidumbre relativa). En estas condiciones se evaluó la cinética al variar la concentración de cobre durante el proceso, encontrándose que el proceso de electrodeposición sigue una cinética de primer orden con respecto al cobre (II), considerándose el sistema como un reactor de baño simple sin recirculación.

En los depósitos obtenidos en estas condiciones, se determinaron los contenidos totales de impurezas, obteniéndose valores de 0,00002 y 0,00003 g/g equivalentes a 0,0065 %, después de haber efectuado las correcciones de blanco de digestión y de electrodo. La poca reproducibilidad y la alta incertidumbre en los resultados de los análisis de impurezas, asociada al bajo nivel en que se encontraron presentes, no permite diferenciar su origen que puede ser diverso: el depósito mismo de cobre, los reactivos utilizados y el electrodo de platino-iridio empleado. Por lo anterior, la determinación de la pureza del cobre obtenido se basó en la cuantificación del cobre depositado y del cobre residual en la disolución de electrólisis (cobre no electrolizado).

En los experimentos a potencial constante, se encontró que a potenciales superiores a -700 mV/EMS, el desprendimiento de hidrógeno comienza a tener una influencia notable sobre la eficiencia del proceso por lo que el estudio se limitó al intervalo de potenciales comprendido entre -500 y -650 mV/EMS. A -650 mV/EMS se obtuvo el menor sesgo (0,15 %) y la menor variabilidad con una incertidumbre relativa de 0,12 %. Estos valores son mayores que los asociados a la etapa de gravimetría, por lo que se considera el proceso de medición espectrofotométrica del cobre es la etapa del proceso que tiene mayor contribución al total del proceso.

Las impurezas metálicas se midieron una vez disuelto el depósito y el contenido fue de 0,00010 g/g equivalentes a 0,026 % realizando la corrección correspondiente obteniendo la masa de cobre puro depositado. Se siguió el mismo criterio con respecto a las impurezas considerado en la electrólisis a corriente constante.

Comparando los resultados obtenidos a corriente y a potencial constante, los mejores resultados para la fracción de masa de cobre, una vez realizada la corrección del residual y las impurezas, se obtienen a potencial constante de -650 mV.

El conjunto de resultados obtenidos permite concluir en primera instancia, que la electrogravimetría puede utilizarse para la cuantificación de cobre en H_2SO_4 0,5M a partir de disoluciones de cobre (II) previa disolución de $\text{Cu}(0)$, dado que es posible realizar el electrodeposición de cobre reproducible en condiciones de potencial constante, el proceso puede ser mejorado al realizar una cuantificación exhaustiva de las impurezas contenidas en el electrodeposición de cobre considerando las perspectivas planteadas con la finalidad de que la incertidumbre del proceso sea menor al 0,5 %.

PERSPECTIVAS.

El método electrogravimétrico de cobre a potencial constante puede ser implementado en el CENAM, siendo las siguientes perspectivas propuestas con la finalidad de mejorar el método y elevar su nivel metrológico considerando las acciones a continuación listadas.

a) Modificar los parámetros del proceso. Incrementar el tiempo, modificar la concentración de cobre así como la temperatura. Se propone incrementar el tiempo de depósito establecido en este trabajo, con la finalidad de que se deposite una masa mayor de cobre y menor contenido de cobre remanente; esto generaría que la concentración de cobre residual disminuya en la disolución descartando la etapa de dilución en la medición por espectrofotometría de absorción atómica lo que disminuiría la incertidumbre del proceso. Adicionalmente a esto permitiría aprovechar las bondades del proceso de separación electrolítica del cobre. Se propone trabajar con otras concentraciones de cobre e incrementar temperatura para agilizar el proceso de depósito de cobre.

b) Evaluación de la metodología para la medición de impurezas en el cobre depositado, adicionalmente se propone llevar un control estricto de condiciones experimentales. Se sugiere trabajar en condiciones de limpieza controladas para discriminar entre las impurezas provenientes del depósito, de los reactivos, del medio ambiente o de otras posibles fuentes. El uso de caja de guantes con atmósfera de argón, permitirá minimizar la posible oxidación del depósito de cobre así como el empleo de flujo laminar ya que al trabajar con aire más limpio permitiría reducir el contenido de impurezas ambientales y finalmente, el empleo de agua doblemente subdestilada durante todo el proceso de medición, proporcionaría que

en el sistema electroquímico se tenga un menor contenido de impurezas por esta fuente. Adicionalmente se validaría el método de medición de las impurezas.

c) Implementación de la redisolución electroquímica. Otra perspectiva, relacionada también con el control del origen de las impurezas, consiste en sustituir la disolución química del depósito de cobre en placa abierta por la disolución electroquímica, de forma que se minimice la lixiviación del electrodo de Pt-Ir por el tiempo que implica la disolución del depósito con lo que estos metales no estarían presentes en las soluciones para la determinación de impurezas en el depósito.

ANEXO 1

Constantes termodinámicas.

Las constantes termodinámicas reportadas en la literatura corresponden a las condiciones T 298 K, P = 1 atm y $\mu = 0$

$\text{Cu}^{2+} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})^+$	$\beta = 10^7$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2$	$\beta = 10^{13,68}$
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_3^-$	$\beta = 10^{17}$
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$	$\beta = 10^{18,5}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{HSO}_4^- \leftrightarrow \text{CuHSO}_4^+$	$\beta = 10^{2,34}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \leftrightarrow \text{CuSO}_4$	$\beta = 10^{2,075}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \leftrightarrow \text{Cu}$	$E^\circ = 0,337 \text{ V/NHE}$
$\text{Cu}^{2+} + \text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)^+$	$\beta = 10^{0,54}$
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2$	$\beta = 10^{-0,39}$
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{NO}_3^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$	$\beta = 10^{-1,20}$

ANEXO 2

Cálculo del potencial considerando el coeficiente de actividad.

Un sólido puro se considera como en estado patrón de actividad de 1; lo mismo sucede con un líquido puro a una temperatura especificada; un gas tiene actividad 1 a la presión parcial de una atmósfera. Para los solutos en disolución, la actividad se define con la relación

$$a = Cf$$

Donde: a es la actividad, C es la concentración real y f es el coeficiente de actividad. La concentración efectiva de una sustancia es conocida como actividad y está relacionada con la concentración real.

El comportamiento de los iones en disolución depende de cierto número de factores, principalmente por las atracciones mutuas entre los iones de carga opuesta y por las repulsiones entre los iones de carga del mismo signo (Ley de Coulomb), y la influencia de la agitación térmica (ley de distribución de Boltzmann) para contrarrestar las atracciones y repulsiones eléctricas.

Los efectos producidos por estos factores dependen de la composición iónica total de la disolución que viene expresada por su fuerza iónica (μ). De acuerdo con la teoría de Debye-Hückel, el coeficiente de actividad está relacionando con la fuerza iónica de la disolución (μ) definida con la ecuación siguiente:

$$\mu = \frac{\sum cz^2}{2}$$

Donde μ es la fuerza iónica c_i y z_i son las concentraciones molares y las cargas iónicas de cada uno de los iones existentes en la disolución¹. Por tanto, el coeficiente de actividad depende entonces de la fuerza iónica y su cálculo puede llevarse a cabo con varios modelos que pueden ser aplicados, cada uno de ellos sus respectivas consideraciones específicas.

Para el caso del sistema en estudio los coeficientes de actividad fueron calculados considerando el radio iónico efectivo de los iones inorgánicos empleando la ecuación modificada de Debye-Hückel utilizando la modificación propuesta por Robinson and Guggenheim and Bates²:

$$-\frac{\log f_i}{z_i^2} = \frac{0,511I}{1+1,5I} - 0,21$$

Las condiciones de composición del sistema de trabajo fueron 0,02 mol/L de cobre y 0,5 mol/L de SO_4^{2-} .

H_2SO_4 $\gamma = 1,2708$; $a = 0,6354$

CuSO_4 $\gamma = 0,9214$; $a = 0,01843$

$$E^0 = -0,382 - 0,03 \log (\text{CuHSO}_4^+ / \text{HSO}_4^-) \text{ V/Hg/Hg}_2\text{SO}_4$$

ANEXO 3

Diagrama de Pourbaix de nitratos.

En la figura 1 se muestra el sistema Cu (II)/Cu(0) con concentración constante de nitratos y cobre de 0,04 mol/L y 0,02 mol/L respectivamente ($p\text{NO}_3^- = 1,4$ y $p\text{Cu}' = 1,7$). La línea azul representa el equilibrio redox entre las especies Cu(II) y Cu(0). Las líneas verticales delimitan las diferentes especies de Cu(II), en la figura se observa que a pH inferior a 2,32 el cobre se encuentra como $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$ y su potencial formal aparente (E°) es de -202 mV.

La figura también muestra el efecto por la presencia de nitratos a un $p\text{NO}_3^-$ de 1,4. A potenciales mayores a -202 mV, la especie predominante es $\text{Cu}(\text{NO}_3)_3^-$ y su reducción se presenta una vez que alcanza un potencial de -202 mV, se observa la formación de complejos de cobre con nitrato a las condiciones de potencial y pH especificadas como de trabajo.

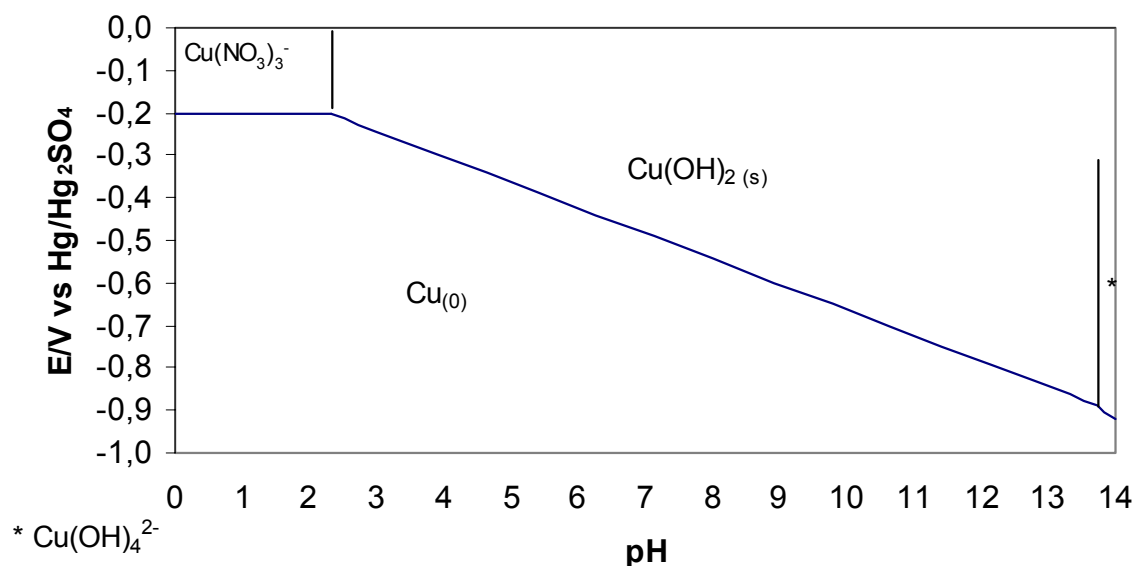


Fig. 1. Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu (II)/NO₃⁻/ H₂O con doble amortiguamiento ($p\text{NO}_3^- = 1,4$ y $p\text{Cu}' = 1,7$).

En la figura 1 se muestra el diagrama de Pourbaix del sistema Cu(II)/Cu(0) con doble amortiguamiento ($p\text{SO}_4^- = 0,30$ y $p\text{Cu}' = 1,7$). La línea azul representa el equilibrio redox entre las especies Cu (II) y Cu(0). Las líneas verticales delimitan las diferentes especies de Cu (II), en la figura se observa que a pH inferior a 2,42 el cobre se encuentra como sulfato ácido de cobre CuHSO_4^+ y que el potencial formal aparente (E°) es de -423,2 mV.

ANEXO 4

Componentes del sistema de electrogravimetría y condiciones experimentales.

Sistema de electrogravimetría.

El sistema de electrogravimetría está conformado por dos montajes: un montaje electroquímico y un montaje gravimétrico.



El montaje electroquímico consiste en una celda electroquímica de tres electrodos, potencióstato, fuente de corriente, multímetro, contador de tiempo, potenciómetro y resistencia patrón, sistema de gas y placa de agitación.

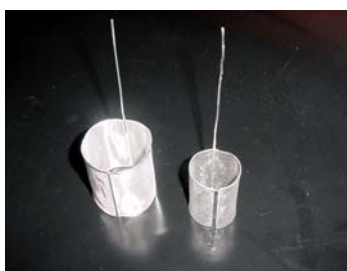
Descripción de los Componentes del montaje electroquímico

Celda electroquímica.



La celda electroquímica es un recipiente de vidrio pyrex de 500 mL de capacidad, con chaqueta de agua, tapa de teflón horadada para mantener fijos los electrodos (de trabajo, referencia y auxiliar), el termómetro, el difusor de vidrio fritado y la manguera de la trampa de gas.

Electrodos.



Electrodo de trabajo. Malla de Pt-Ir (99,3-0,7) % de 5 cm de altura y diámetro de 3 cm

Electrodo auxiliar. Malla de Pt-Ni (99,9-0,1) % de 5 cm de altura y diámetro de 5,5 cm

Electrodo de referencia. Electrodo de Hg/Hg₂SO₄/K₂SO₄ saturado con potencial de -650 mV.

Fuente de corriente programable.



Fuente medidor de alta corriente marca Keithley modelo 2420 programable de alta precisión y de baja potencia (< 200 W)

Potencia máxima: 20 W, Alcance: 0 A a 3 A, complianza: 21 V @ 100 mA

Resolución programable: Equivalente a 50 ppm, específicamente: 5 μ A @ 100 mA

500 nA @ 10 mA, 50 nA @ 1 mA

Exactitud (a 1 año, 23 °C \pm 5 °C, modo source): 0,8 μ A @ 1 mA, 8,0 μ A @ 10 mA

100 μ A @ 100 mA.

Coefficiente de temperatura (0 -18 °C y de 28 – 50 °C) : 0,2 μ A/°C @ 1 mA, 1,5 μ A/°C @ 10 mA, 15 μ A/°C @ 100 mA.

Interfaz IEEE 488.1 y completamente programable.

Contador universal, medidor de intervalos de tiempo.



Marca Agilent modelo 53131A, programable de 9 dígitos de resolución.

Base de tiempo; oscilador de cristal de 10 MHz con compensación de temperatura (TCXO: temperatura compensada de cristal oscilador).

Medición de intervalos de tiempo: Resolución: 9 dígitos de resolución, equivalentes a 100 ns para una lectura única, sin calcular promedios (single short), de 100 s, Exactitud: 1 μ s @ 100 s o equivalente a 10 ppb.

Alcance: intervalo mínimo: < 1 ms, intervalo máximo: > 100 s

Interfaz IEEE488.1 y completamente programable desde una PC.

Resistencia estándar (0,19 OHMS).



Marca IET modelo SRX-0,19. Diseñada para trabajar fuera de un baño de temperatura controlada.

Valor nominal: 0,19 ohms \pm 20 ppm

Estabilidad de 50/por año

Coefficiente de temperatura de resistencia 50 ppm/ ° C

Disipación máxima 0,1 ppm/mW

Potenciometro (pH metro)

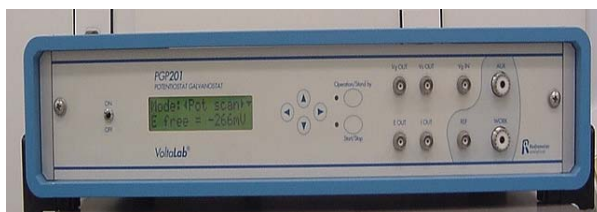


Marca Radiometer modelo PHM240. Medidor de pH de gran precisión, con métodos definidos por el usuario para pH y mV. Con intervalos de medición: pH -9,000A + 23,00 mV: -1999,9 A + 19999,9 ° C – 9,9 a + 99,9.

Resolución: pH 0,001, mV; 0,1, ° C

Exactitud: pH $\pm 0,0007$ pH después de calibración, mV: $\pm 0,2$ mV $\pm 0,1$ de lectura, ° C: $\pm 0,5$ ° C.

Potenciostato



Potenciostato Galvanostato marca Radiometer PGP 201 modelo Voltalab 21. Corriente máxima de ± 1 A, voltaje máximo de salida de ± 20 V.

Tiempo de respuesta < 4 μ s para 1 V, corriente total de 1 A para 100 % de respuesta.

Resolución de señal de corriente p potencial ± 1 mV o 1 % de intervalo de medición.

Medición de potencial: potencial libre, diferencia de potencial entre electrodos de trabajo y electrodos de referencia, resolución de 1 mV

Voltaje aplicado: fuente interna ± 4095 mV (1 mV de resolución)

Intervalo de barrido 25 V/s – 2,5 V/s (potencial)

25 amperes x s -2,5 amperes/s (corriente)

Mediciones de corriente de: en electrodo auxiliar siete intervalos de medición, 1 μ A, 10 μ A, 100 μ A, 1 mA, 10 mA, 100 mA y 1 A.

Operación manual o automática, resolución de 0,01 % del valor nominal del intervalo de corriente.

Mediciones potenciométricas: potencial libre, diferencia de potencial entre electrodo de trabajo y referencia resolución de 1 mV. Velocidad de barrido hasta 2,5 V/s. En medición analógica.

Puerto serial RS232 para conexión a una PC.

Conector UHF PL259 para conexión de electrodo auxiliar y de trabajo

Conector banana para conexión a electrodo de referencia, registrador, graficador, pantalla o generador externo de voltaje

Voltaje: 114 V \pm 15 %, 50-60 Hz.

Baño recirculador



Marca Haake modelo C41P. Equipado con un controlador inteligente, auto optimizable. El controlador de la temperatura permite el rápido enfriamiento, la exactitud es de \pm 0,01 °C muestra la temperatura en ° C.

Interfase RS-232C ajuste de temperatura real, sistema de identificación de falla y control externo de temperatura

Con cabeza que permite una programación interna, permite programación de temperaturas con el tiempo e incluye una interfase RS-485 para compatibilidad LIMS

Capacidad de 15 L, intervalo de temperatura de (-40 a 150) ° C razón de flujo 31/24, capacidad de enfriamiento a 20 ° C 1000 W dimensiones exteriores 46X38X75 dimensiones de la cámara 15X29X20.

Multímetro.



Multímetro marca PREMA modelo 5017 digital de 7½ dígitos con las siguientes funciones: tensión, intensidad de corriente, resistencia y temperatura. Función de medición de voltaje en corriente directa: resolución: 7½ dígitos en todos los rangos Exactitud para una lectura de 100 mV : 20 ppm @ 24 horas, 23 °C. exactitud para una lectura de 1 V : 20 ppm @ 24 horas, 23 °C exactitud para una lectura de 2 V : 30 ppm @ 24 horas, 23 °C función de medición de resistencia: resolución: 7 ½ dígitos en todos los rangos exactitud para una lectura de 100 ohms: 25 ppm @ 24 horas, 23 °C exactitud para una lectura de 1 kohm: 20 ppm @ 24 horas, 23 °C exactitud para una lectura de 10 kohm: 20 ppm @ 24 horas, 23 °C

Sistema de gas



El sistema de gas está conformado por un tanque conteniendo argón gaseoso de ultra alta pureza con 99,999% provisto de manómetro de 5 a 15 psi.

Placa de agitación



Placa con agitación mecánica provista de calentamiento digital programable con plato cerámico de 7X7 pulgadas con intervalo de trabajo de temperatura de 38-371 °C con exactitud de ± 5 °C y con velocidad mecánica de 100 a 1200 rpm.

Descripción de los componentes del montaje gravimétrico.

Balanza analítica.



Balanza marca Sartorius modelo Genius ME215S. Con una capacidad de 210 g y resolución en todo el intervalo de pesada de 0,01 mg repetibilidad de 0,015 mg (de 0 a 60 g); 0,025 mg (de 60 a 210 g) linealidad máxima de 0,1 mg tiempo de respuesta de 8 segundos.

Sistema de calibración interna automática y sistema ISOCAL calibración automática debido a cambios de temperatura y cambios en otros factores que afectan la pesada.

Con sistema de apertura automática y rápida. Cuenta con interfaces seriales tipo RS232.

Accesorios.



Juego de pesas patrón calibrado de 5,10, 20, 50, 100 y 200 g clase E2 con densidad 8,0 g/cm³ de una sola pieza en acero inoxidable especial no magnetizable, pinzas con puntas de bakelita, cronómetro y antiestático de polonio.



Desecador provisto de pivote para aplicar vacío conteniendo perclorato de magnesio como desecante.

Reactivos y materiales de referencia.

Los reactivos y materiales de referencia empleados en este experimento y en los subsecuentes son los que a continuación se describen.

Agua empleada en el proceso de medición obtenida de un equipo Labconco.

Elemento	µg/kg
Li7(MR)	0,0517
Al27(MR)	0,0159
Si28(MR)	12,3776
K39(HR)	73,0662
Ca44(MR)	12,6465
Sr88(HR)	0,6355
Mn55(MR)	22,1860
Fe56(MR)	11,0508
Ni58(MR)	19,9024
Co59(MR)	0,0021
Ag107(MR)	0,1303
Cs133(MR)	0,0013
Hg ₂ O ₂ (MR)	0,3513

Ácido sulfúrico grado ultrex para la preparación del electrolito soporte, con las especificaciones siguientes:

Impurezas no metálicas	
Antimonio	< 1
Boro	0,00005
Cloruro	< 0,1
Nitrato	< 0,2
Fosfato	< 0,3
Selenio	< 0,0001
Silicio	< 0,0001

Impurezas metálicas (pg/g)			
Aluminio	80	Mercurio	< 10
Arsénico	< 0,00005	Molibdeno	< 10
Antimonio	< 10	Neodimio	< 10
Bario	18	Níquel	13
Berilio	< 10	Niobio	< 10
Bismuto	< 10	Paladio	< 10
Cadmio	< 10	Platino	< 10
Calcio	400	Potasio	< 50
Cerio	< 10	Praseodimio	< 10
Cesio	< 10	Rodio	< 10
Cromo	83	Rubidio	< 10
Cobalto	< 10	Rutenio	< 10
Cobre	13	Samario	< 10
Disproseo	< 10	Escandio	< 10
Europio	< 10	Plata	13
Gadolinio	< 10	Sodio	< 50
Galio	< 10	Estroncio	< 10
Germanio	< 10	Tantalio	< 10
Oro	< 10	Torio	< 10
Holmio	< 10	Estaño	< 10
Indio	< 10	Titanio	< 10
Iridio	< 10	Wolframio	< 10
Hierro	< 50	Uranio	< 10
Lantano	< 10	Vanadio	< 10
Plomo	< 10	Iterbio	< 10
Litio	< 10	Zinc	60
Magnesio	95	Zirconio	< 10
Manganeso	< 10		

Ácido perclórico grado reactivo 69,72 %.

Compuestos como sulfatos 0,0002 %

Metales pesados como plomo < 1 mg/L

Hierro < 0,5 mg/L

Ácido nítrico grado ultrex empleado para la limpieza con contenido de ácido de 67-70 % con las siguientes especificaciones.

Impurezas metálicas (pg/g)			
Aluminio	< 20	Manganeso	< 2
Arsénico	< 10	Mercurio	< 100
Antimonio	< 10	Molibdeno	< 1
Bario	< 1	Neodimio	< 0,05
Berilio	< 5	Níquel	< 10
Bismuto	< 0,1	Niobio	< 1
Boro	< 50	Paladio	< 10
Cadmio	< 1	Platino	< 1
Calcio	< 20	Potasio	< 10
Cerio	< 0,05	Praseodimio	< 0,05
Cesio	< 0,05	Rodio	< 1
Cromo	< 3	Rubidio	< 1
Cobalto	< 1	Samario	< 0,01
Cobre	< 3	Escandio	< 1
Disprosio	< 0,01	Plata	< 2
Erbio	< 0,01	Sodio	< 10
Europio	< 0,01	Estroncio	< 1
Gadolinio	< 0,01	Terbio	< 0,01
Galio	< 1	Talio	< 0,1
Germanio	< 1	Torio	< 0,05
Oro	< 10	Tulio	< 0,01
Holmio	< 0,01	Estaño	< 20
Indio	< 1	Titanio	< 10
Hierro	< 20	Tungsteno	< 5
Lantano	< 0,05	Uranio	< 0,01
Plomo	< 1	Vanadio	< 1
Litio	< 1	Iterbio	< 0,01
Lutecio	< 0,01	Zinc	< 5
Magnesio	< 5	Zirconio	< 1

Materiales de referencia.

Material de referencia (MR) de cobre de alta pureza con 99,99 % fracción de masa de cobre y el material de referencia certificado de cobre SRM 885 en forma de pines; en la

tabla se presentan los valores certificados de éste último así como su incertidumbre asociada.

Elemento	Valor certificado (g/g)	Incertidumbre (g/g)
Azufre	0,0018	0,0003
Oxígeno	0,031	0,002
Antimonio	< 0,0002	--
Arsénico	< 0,0002	--
Bismuto	< 0,0001	--
Hierro	< 0,0005	--
Plomo	0,0002	0,0001
Níquel	< 0,0001	--
Plata	0,0005	0,0002
Estaño	< 0,0001	--
Zinc	< 0,0001	--

Preparación de las disoluciones de trabajo.

Electrolito soporte 0,5 mol/L. Se midieron 26,5 mL de ácido sulfúrico y se aforaron con agua desionizada en matraz volumétrico de 1 L.

Disolución de cobre. Se pesaron 24,23086 g de cobre y se disolvieron en ácido nítrico y ácido sulfúrico, aforando a 388 g y diluyendo con ácido sulfúrico 1%.

Preparación de electrodos.

Limpieza de electrodos:

En la limpieza química del electrodo de disco de platino se utilizó un algodón húmedo de peróxido de hidrogeno, se enjuagó con agua, para luego ser pulido con alúmina de 3 μm y 0,05 μm de tamaño de partícula seguido de tres enjuagues con agua desionizada en baño ultrasónico.

Limpieza electroquímica: el electrodo una vez limpio mediante tratamiento químico, se sumergió en una disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L y se realizó voltamperometría cíclica de 10 ciclos a 10 mV/s.

La limpieza de los electrodos de malla de platino-Iridio se lleva a cabo de forma química, el proceso fue el siguiente:

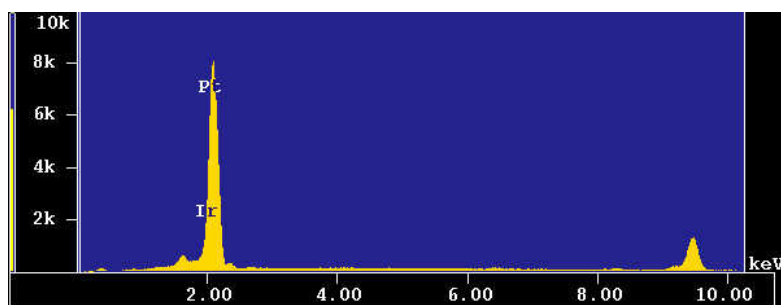
- 1) Inmersión de los electrodos en una disolución de ácido perclórico al 10 % aplicando calentamiento moderado (90°C) por espacio de 30 min.

- 2) Enjuague de los electrodos con agua caliente.
- 3) Inmersión de los electrodos en una disolución de ácido nítrico al 25 % aplicando calentamiento por espacio de 30 min.
- 4) Enjuague de los electrodos con agua caliente.

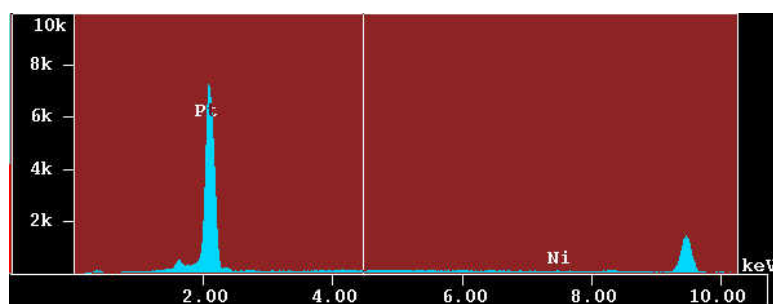
La limpieza electroquímica consistió en realizar 10 ciclos de voltamperometría cíclica en disolución de ácido sulfúrico 0,5 mol/L a una velocidad de barrido de 10 mV/s.

Caracterización de los electrodos.

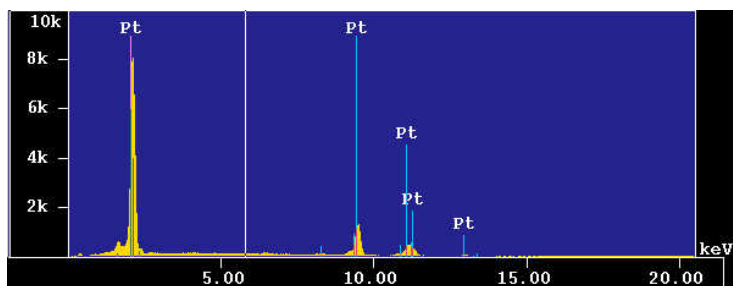
Los electrodos empleados fueron analizados por espectrometría de discriminación de energía de rayos X para determinar su composición química elemental. La sonda analítica JXA-8200 acoplada a un microprocesador eléctrico de barrido. Los resultados se muestran a continuación.



Se determinó que el electrodo de trabajo tiene un contenido de platino de 99,3 % y 0,7 % de iridio, ambos expresados en fracción de masa. En el trabajo se identifica el electrodo como malla de Pt-Ir.



El electrodo auxiliar tuvo un contenido de platino de 99,9% y 0,1 % de níquel, ambos expresados en fracción de masa. En el trabajo se identifica el electrodo como electrodo auxiliar o contra-electrodo



El electrodo de disco de platino de trabajo tuvo un contenido de platino mayor al 99,9% fracción de masa.

Condiciones experimentales.

Condiciones experimentales para la determinación de la ventana de potencial.

Se emplea el montaje 1 descrito en el apartado 4.2

Peso constante del electrodo de trabajo

El electrodo de malla Pt-Ir una vez limpio fue introducido a la estufa a una temperatura de (105 ± 2) por espacio de 5 minutos, una vez transcurrido este tiempo fue colocado en un desecador conteniendo perclorato de magnesio como desecante y provisto con pivote para aplicación de vacío, el electrodo permaneció en el mismo, por espacio de 15 minutos; para luego ser pesado y repetido el proceso hasta que la masa de dos pesos consecutivos tuviera una diferencia de $\pm 0,00004 \text{ g}^3$.



Desecador con electrodo durante el proceso de peso constante.



Desecador con electrodo durante el proceso de peso constante una vez que se llevó a cabo el depósito.

Medición del cobre residual

De la disolución residual en la celda electroquímica una vez que se ha finalizado el depositado y conociendo la cantidad del mismo, se hacen los cálculos necesarios para hacer las disoluciones necesarias de forma que la concentración de cobre residual quede en la parte media de la curva de calibración analítica (aprox. 4mg/L) por lo que se toma un volumen de 1 mL el cual se pesa y se diluye con HNO₃ 2 % para ser medido por espectrofotometría de absorción atómica.

Medición de la densidad de la disolución residual.

De la disolución residual en la celda electroquímica, se toma un volumen de 15 mL de para realizar la medición de densidad y hacer las correcciones necesarias para calcular la cantidad de cobre residual.

Medición de impurezas

El depósito del electrodo es disuelto en HNO₃ al 10 % caliente. Se preparan dos disoluciones aforando con HNO₃ 0,2 % para ser medidas por ICP-MS. El agua empleada es doblemente subdestilada. En las tablas del anexo 6 se muestran los resultados de las impurezas cuantificadas en la disolución del depósito, a corriente y a potencial constante.

ANEXO 5

Métodos empleados.

Voltamperometría

El fundamento electroquímico de la voltamperometría es la medición del paso de corriente a través de un electrodo como función del potencial aplicado. La curva corriente potencial es aplicada para determinaciones cualitativas y cuantitativas, en química analítica y química física en determinaciones termodinámicas e información cinética acerca del sistema electroquímico.

Se determina la evolución de la corriente en función del potencial aplicado. La corriente que fluye a través de la celda es graficada como una función del potencial del electrodo

de trabajo; por lo regular el potencial se hace variar en un intervalo en el que la dirección del barrido de potencial se invierte después de ocurrida alguna reacción electroquímica, con la finalidad de determinar:

- a) Si la especie formada en la interfaz por la reacción de transferencia de carga es estable, o bien
- b) Si los intermediarios son estables y los productos formados son electroactivos.

Las variables particulares de la voltamperometría son las siguientes:

- Los potenciales límite entre los que se lleva el barrido de potencial, y la dirección inicial en la que se lleva a cabo dicho barrido.
- La velocidad de barrido de potencial.
- Los límites de potencial que definen las reacciones que pueden ocurrir en la interfaz.

Generalmente, el experimento se inicia en un potencial en el cual no hay reacción de electrodo (potencial de equilibrio o potencial de corriente nula) y el barrido de potencial comienza en dirección positiva con respecto al potencial de inicio de barrido, cuando se desean estudiar procesos de oxidación, y en dirección negativa cuando se desea estudiar procesos de reducción. Las corrientes de pico, tanto de oxidación como de reducción, deben variar linealmente con la raíz cuadrada de la velocidad de barrido del potencial

La corriente faradaica que fluye a cualquier tiempo es indicativa de la velocidad de la reacción química que tiene lugar en el electrodo. Su magnitud depende sobre todo de dos cosas: 1) la velocidad a la cual el material llega del seno de la disolución al electrodo (velocidad de transporte de masa), 2) la velocidad de transferencia de electrones del electrodo a las especies y viceversa (velocidad de transferencia de electrones).

El transporte de masa puede ocurrir por tres mecanismos: Difusión, migración y convección.

Migración. Movimiento de la carga bajo la influencia del campo eléctrico involucra un gradiente de potencial.

Difusión. Movimiento de las especies bajo la influencia de un gradiente de potencial químico.

Convección. Agitación o transporte hidrodinámico. Generalmente el flujo del fluido ocurre por convección natural (convección causada por un gradiente de densidad) o convección forzada, caracterizada por zonas de flujo laminar o flujo turbulento. La ecuación siguiente representa para llevar a cabo la voltamperometría⁴.

$$i(t) = nFAD \frac{\partial C(x,t)}{\partial x} \Big|_{x=0}$$

Aún si la disolución es agitada la ecuación anterior es válida. La eliminación de la migración se lleva a cabo con adición de una sal 100 veces más la concentración que contiene el material iónico el cual es reactivo con el electrodo polarizado.

Características de la onda voltamperométrica de estado estacionario:

- 1) La corriente límite es alcanzada en todos los potenciales negativos de más de 118 mV del potencial formal aparente, ya que el potencial genera que la concentración en la superficie del electrodo se acerque a 0. El potencial de media onda ($E_{1/2}$) corresponde al potencial formal aparente ($E^{\circ'}$)⁵.
- 2) La pendiente del perfil de concentración es la mitad de la pendiente límite $E = E^{\circ'}$, el potencial de media onda $E_{1/2}$ (el cual es alcanzado cuando la corriente es la mitad de la corriente límite) es igual a $E^{\circ'}$. Esta determinación proporciona información termodinámica acerca del par redox.

Los resultados pueden ser obtenidos al emplear una disolución agitada y un barrido lento para obtener un estado estacionario de concentración en cualquier tiempo.

La voltamperometría de barrido lineal (disoluciones sin agitación a velocidades de barrido mayores). La pendiente del perfil de concentración cambia por dos razones: La concentración en la superficie del electrodo varía con su potencial, la capa de difusión se expande. Aquí la corriente de pico (i_p) se asocia al potencial de pico (E_p).

Características de la onda voltamperométrica de barrido de potencial.

- 1) La corriente de pico es alcanzada a un potencial levemente más negativo (28,5 mV) de $E^{\circ'}$ porque este es en donde la pendiente del perfil de concentración es máxima. Así la pendiente es proporcional a la concentración del seno de la disolución.

2) La corriente pico reversible se obtiene cuando el potencial en el electrodo es 28,5 mV más negativo que E° si $n = 1$, la medición de E_p proporciona un estimado de E° .

Espectrofotometría de absorción atómica (EAA)

La espectrofotometría de absorción atómica es una técnica de medición de elementos químicos (análisis cuantitativo), cuyo principio es la medición de la radiación absorbida característica del elemento. Dicha medición se efectúa al hacer incidir una radiación proveniente de una fuente independiente de luz monocromática específica para el elemento que se pretende medir, midiéndose así por diferencia la radiación absorbida”.

El cálculo de la medición de concentración se basa en la Ley de Lambert y Beer que establece que la absorbancia es directamente proporcional a la concentración de la(s) especie(s) que absorbe(n) para un conjunto de condiciones instrumentales establecidas.

A = absorbancia

a = coeficiente de absorción

b = longitud del paso óptico

c = concentración de la especie que absorbe⁶

$$A = abc$$

ANEXO 6

Impurezas cuantificadas en el depósito a corriente constante con el 75 % de corriente límite.

Depósito 1

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
Au197(MR)	0,113	0,000574
Cs133(MR)	0,010	0,000078
Pd105(MR)	0,251	0,002362
TOTALES	0,375	0,003015

Imp g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
0,00003	27,86

Depósito 2.

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
As75(MR)	0,113	0,0006
Bi209(MR)	0,052	0,0004
Sr87(MR)	0,351	0,0033
Tl205(MR)	0,022	0,0001
TOTALES	0,539	0,0044

Imp g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
0,00002	19,90

Impurezas cuantificadas en el depósito a potencial constante de -650 mV

Depósito 3

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
Au197(MR)	0,0859	0,000436
In115(MR)corr	0,0078	0,000068
Sr87(MR)	0,7749	0,008844
Tl205(MR)	0,0042	0,000021
TOTALES	0,8728	0,009368

Imp g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
0,00010	169,72

Depósito 4

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
As75(HR)	0,0671	0,000895
Au197(MR)	0,0437	0,000222
Fe56(MR)	0,9613	0,017213
In115(MR)corr	0,0089	0,000077
Mo95(MR)	0,5856	0,006104
Nd142(MR)	0,0071	0,000077
Tl205(MR)	0,0066	0,000032
TOTALES	1,6802	0,024620

Imp g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
0,00010	375,44

Depósito 5

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
As75(HR)	0,088	0,00118
Au197(MR)	0,111	0,00057
Ba138(MR)	0,215	0,00156
Bi209(MR)	0,248	0,00119
In115(MR)corr	0,027	0,00023
Nd142(MR)	0,013	0,00009
Sb121(MR)	0,960	0,00789
Tl205(MR)	0,027	0,00013
V51(MR)	0,029	0,00057
TOTALES	1,706	0,01332

Imp g	Imp $\mu\text{mol/mol}$
0,00008	176,00

Depósito 6

Elemento	IC (mg/kg)	IC (mol/kg)
As75(HR)	0,043	0,00057
Bi209(MR)	0,188	0,00090
Sb121(MR)	0,657	0,00540
TOTALES	0,888	0,00687

Imp g	Imp μmol/mol
0,00010	138,73

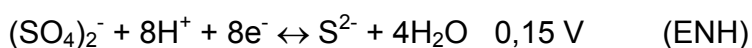
ANEXO 7

Estudio de la influencia de nitratos en el sistema.

La mayor parte del estudio electroquímico realizado al cobre fue empleando cobre proveniente de la sal de $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, sin embargo, como la finalidad era trabajar con cobre metálico se realizaron una serie de disoluciones de Cu (II) preparadas por disolución de cobre de alta pureza.

Se estudió la disolución de cobre con una serie de disoluciones de ácido sulfúrico de 10%, 50% y ácido concentrado.

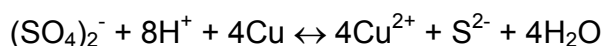
Durante la disolución de cobre en las disoluciones de ácido sulfúrico propuesto, se formó una mezcla de sulfato de cobre y sulfuro de cobre (detectado con microscopia). Al intentar oxidar el cobre con ácido sulfúrico se produjo, invariablemente, sulfuro formándose el sulfuro de cobre, esto es debido a las condiciones de temperatura. Si se comparan los potenciales de reducción normales se tiene:



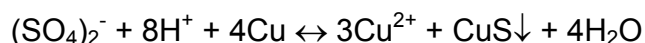
Y para el cobre:



Combinando las dos reacciones se tiene



La reacción anterior indica que se forma sulfuro, el cual reacciona con un átomo de Cu^{2+} precipitando como CuS , según la reacción siguiente.



Adicionando HNO_3 , se oxida el S del CuS pasando a Cu_2SO_4

Se trabajó con la cantidad estequiométrica de ácido nítrico, hasta agotarlo sin que en la disolución quedaran nitratos. Los residuos formados, óxidos de nitrógeno, no interfieren en la formación de la sal, por lo tanto se trabajó con el ácido sulfúrico y el ácido nítrico para realizar la disolución.

El cobre metálico se disuelva en ácido nítrico de acuerdo a la siguiente reacción:



Se ebulle la disolución hasta cristalización de la sal de cobre con objeto de eliminar los óxidos de nitrógeno y la mayor parte del ácido.

La adición de ácido nítrico concentrado fue con relación a la cantidad estequiométrica requerida de acuerdo al peso de cobre metálico pesado^{7,8,9,10}. Una vez disuelto el cobre se afora con ácido sulfúrico 1 %.

La influencia de la presencia de sulfatos en el comportamiento electroquímico del cobre fue evaluada para determinar si los nitratos provenientes del proceso de disolución inducen un cambio.

Debido a la presencia de nitratos en el proceso de disolución del cobre se estudia la influencia que éstos pudieran tener en el depósito del mismo, basándose en el diagrama de Pourbaix de la figura 2, no existe formación de complejos del ion nitrato con el cobre a potenciales más reductores de -200 mV, algunos autores han indicado que la reducción del ion nitrato sobre electrodo de platino produce pasivación del electrodo por la adsorción de hidrógeno¹¹. La reducción simultánea del protón durante el depósito del metal de interés, suele producir depósitos no adherentes debido a las burbujas de hidrógeno atrapadas en la red cristalina; esto puede minimizarse con el empleo de un despolarizador catódico, el cual es una sustancia que se reduce. El ion nitrato actúa como despolarizador catódico. Su adición a partir de nitrato de potasio actúa para mantener el potencial catódico menos negativo (menos reductor) de forma tal que la reacción de interferencia no ocurra¹².

La reducción del nitrato en platino es lenta y depende fuertemente de la presencia de aniones y del hidrógeno en la superficie, a potenciales más reductores de -200 mV el amoníaco y la hidroxilamina son los productos generados en la reducción del nitrato. En electrodos de cobre el nitrato se reduce a amoníaco como lo indica la ecuación siguiente:



En la figura 2 se muestran los voltamperogramas obtenidos. El ion NH_4^+ formado no es electroactivo¹³. En la tabla se muestran los potenciales de media onda.

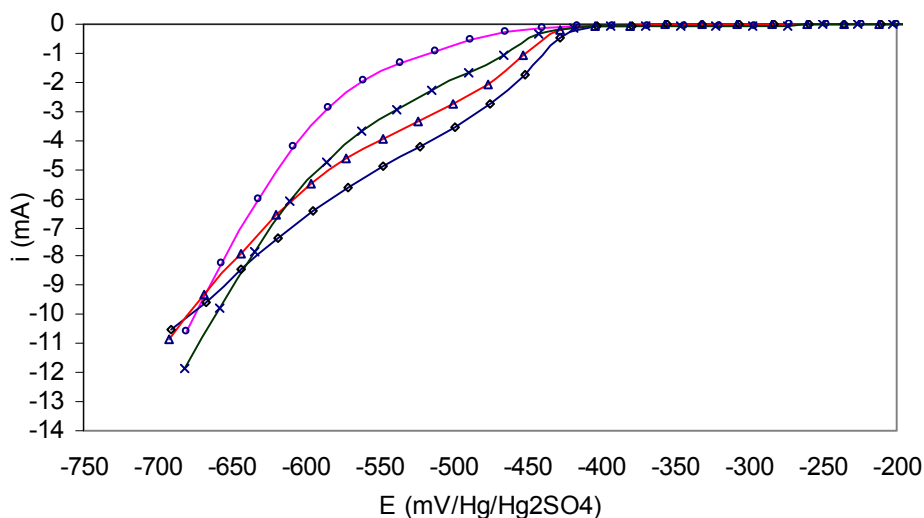


Fig. 2. Variación de $E_{1/2}$ en electrodo de disco de Pt, temperatura de $(25,0 \pm 0,2)^\circ \text{C}$, electrolito soporte de ácido sulfúrico 0,5 mol/L, agitación mecánica 200 rpm L, $\nu = 10 \text{ mVs}^{-1}$ y concentración de Cu (II) de 0,020 mol/L. (\square) 0,00 mol/L, (Δ) 0,01 mol/L, ($+$) 0,05 mol/L y (\circ) 0,5 mol/L de NO_3^- .

$E_{1/2}$ a diferentes adiciones de nitrato al sistema electroquímico.

C_{Cu} mol/L	C_{NO_3} mol/L ⁻	$E_{1/2}$ mV
0,0243	0,00	- 473,33
	0,01	- 488,14
	0,05	- 495,08
	0,50	No se define

Al realizarse el barrido con sentido catódico, el potencial de media onda para la reducción de cobre sin adición de nitratos es de aproximadamente -473,33 mV siendo el menos catódico. Una vez que se adicionan 0,01 mol/L de nitratos se observa que el potencial se desplaza a un potencial más catódico, siguiendo esta misma tendencia al incrementar la concentración de nitratos hasta 0,5 mol/L. Las referencias indican la reducción de nitratos en electrodos de Pt o de Cu. Algunos autores sugieren que la reducción de nitrato se lleva a cabo mediante dos mecanismos siendo uno de ellos el directo, en donde inicialmente coexisten NO_3^- y el $\text{NO}_3^-_{(\text{ads})}$ en equilibrio, pasando por una serie de reacciones que finalmente generan como producto NH_3 . Estudios de la reducción de NO_3^- en electrodos de Pt indican que la presencia del sulfato presenta el efecto de obstaculizar la adsorción del nitrato y también tiene efecto en la adsorción del

xxxi

NO, producto intermediario en la reducción de NO_3^- para generar NH_3 . A bajas concentraciones de nitrato 0,1 mol/L la velocidad de reacción de la reducción del NO_3^- es lenta debido a que el anión sulfato ocupa gran parte de la superficie del electrodo y limita el número de espacios disponibles para la adsorción del nitrato¹⁴, la reacción lenta se visualiza en las curvas obtenidas en la figura 2.

ANEXO 8

Diagramas de Pourbaix de Iridio y Platino¹⁵.

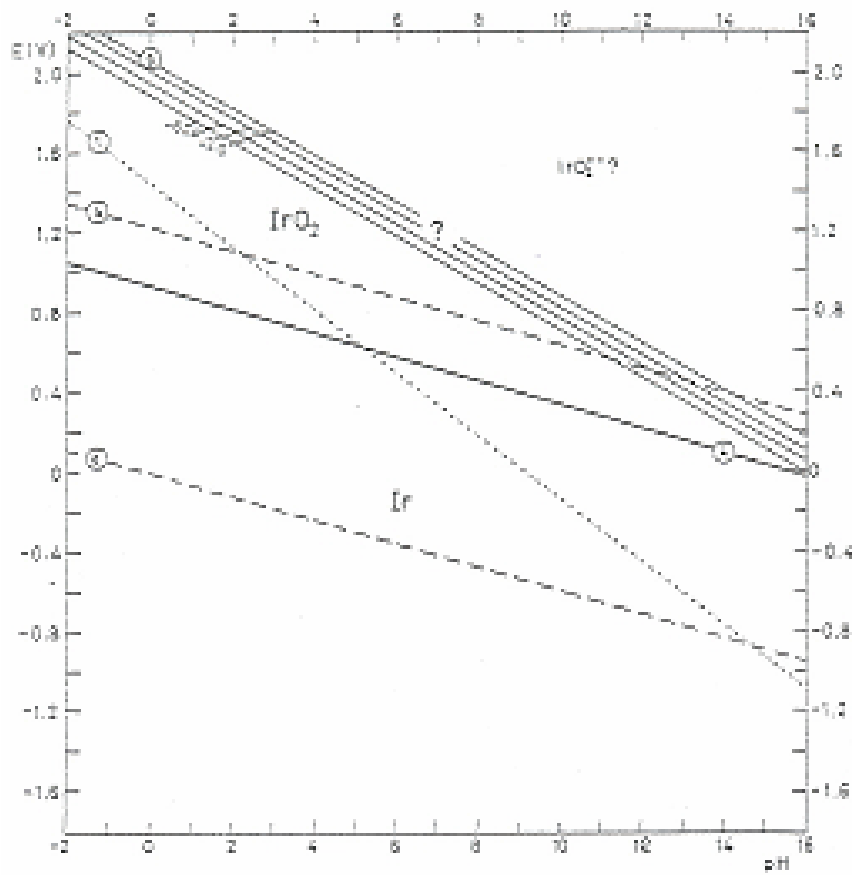


Diagrama de Pourbaix de Iridio

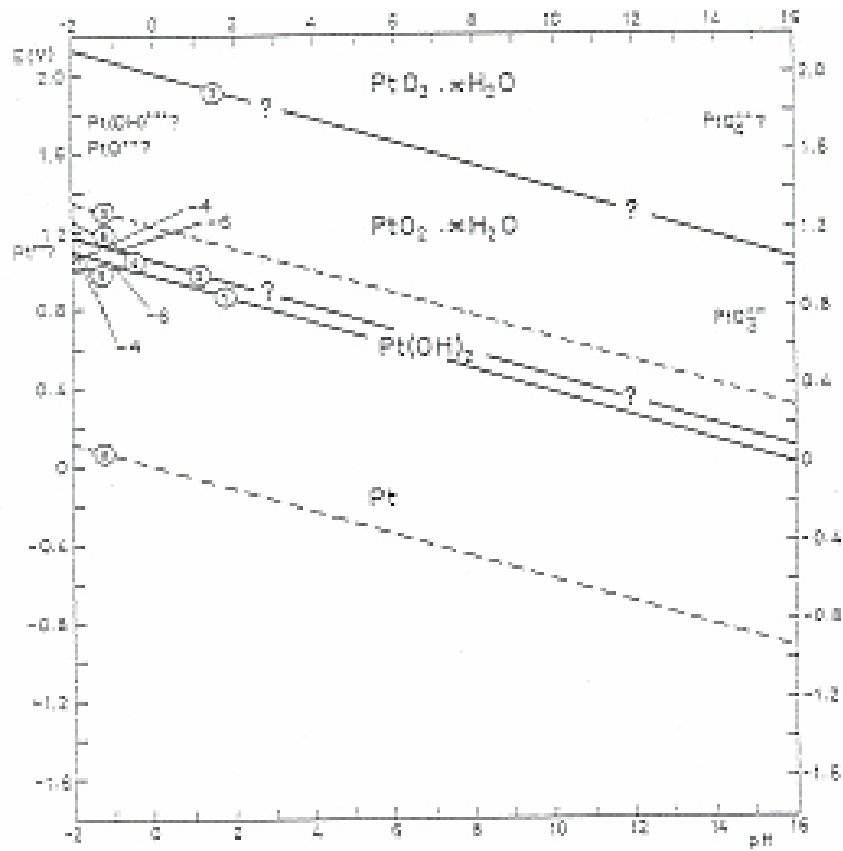


Diagrama de Pourbaix de Platino

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

- 1) J. Dean Lange's handbook of chemistry, McGraw-Hill 1992. p. Section 8.1 to 8.5
- 2) H. Ayres, "Análisis químico cuantitativo". Harla p. 57
- 3) Procedimiento interno 600-AC-P.011- Determinación de masa por peso.
- 4) M Oropeza, C Ponce e I González; Principios y aplicaciones de los procesos electroquímicos. Universidad Autónoma Metropolitana.
- 5) E.A.M.F. Dahmen Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry- Vol 7- Electroanalysis, Elsevier 1986, p. 116
- 6) ema. Guía Técnica sobre Trazabilidad e Incertidumbre en las Mediciones Analíticas que emplean la Técnica de Gravimetría de Masa. 2004 pag. 7
- 7) R. W. Brayon, H. John, "Physical Methods of chemistry", Second edition Volume II Electrochemical methods, p. 7
- 8) R.A. Day Jr. A.L. Underwood Química Analítica Cuantitativa, Prentice Hall, p. 778
- 9) U. Zañartu y C. Yañez, "Reducción de nitratos sobre electrodos de iridio, platino y platino-iridio", Congreso Iberoamericano de electroquímica
- 10) J. Lingane, "Electroanalytical chemistry", Interscience publishers, Inc, New York 1958.
- 11) A.C.A. de Vooy M.T.M. Koper R.A. van Santen J.A.R. van Veen Electroquímica Acta 46 (2001) 923-930
- 12) G.E. Dima, A:C.A. de Vooy, M.T.M. Koper, J. Electroanalytical Chemistry 554-555 (2003)15-23
- 13) Y. M.T. de Groot, M.T. Koper J. Electroanal. Chem. 562 (2004) 81-94
- 14) R Cifuentes,. J.M. Casas, "Aspects of the development of a copper electrowinning cell based on reactive electro dialysis", Chem. Eng. Sci. Vol. 59 (5) 1087-1101, 2004.
- 15) A. J. Bard, "Encyclopedia of electrochemistry of the elements", Volume VI, Marcel Dekker, Inc. 1973, p. 171 y 223