

**UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE
MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE NÓDULOS
EN CÁTODOS DE ELECTRO-REFINACIÓN MEDIANTE EL USO DE
LA TÉCNICA CRONOPOTENCIOMETRÍA**

**Proyecto de trabajo de titulación presentado en conformidad a los
requisitos y reglamentos requeridos para obtener el título de
Ingeniero Civil Metalúrgico**

Profesor Guía: Juan Patricio Ibáñez

NICOLAS IGNACIO FERNANDEZ QUIROGA

2019

RESUMEN

Obtener Cátodos de cobre de alta pureza y alta calidad física es de vital importancia para la industria Minero-Metalúrgica, debido al alto impacto económico que esto implica. Pero existen ocasiones en que la producción de cátodos de cobre se ve afectada por factores que disminuyen tanto la calidad física como química de dichos cátodos. Esto ocurre, según estudios, a factores netamente operacionales, como lo son: densidad de corriente, concentración de aditivos, calidad del electrolito y del barro anódico, flujo del electrolito, entre otros.

En la presente memoria de título, se realizó un estudio sobre la calidad física de los cátodos de cobre, específicamente en los factores que provocan un crecimiento dendrítico y rugoso, que finalmente inducen en la formación de nódulos. Para esto se usó una técnica electroquímica denominada Cronopotenciometría (CP), la cual analiza el comportamiento del potencial durante el proceso de electro-refinación. Para luego realizar un análisis comparativo con la rugosidad de los cátodos de cobre y de esta forma establecer la existencia o no de alguna relación entre ambos.

Se instaló una celda electro-química, la cual cuenta con 3 electrodos: un electrodo de trabajo de acero inoxidable 316L (cátodo), un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contra-electrodo de Pt. Esta celda está conectada a un potencióstato/galvanostato y a su vez a un PC que capta todos los datos obtenidos de cada experimento. Finalmente se utilizó un electrolito sintético similar a los ocupados en celdas de electro-refinación industrial, el cual se mantuvo a una temperatura de 60 [°C] gracias a un baño temostatizado conectado mediante mangueras.

Las variables de estudio fueron la densidad de corriente (280, 300 y 320 [A/m²]), Molar Fraction Ratio (40, 100 y 200) y Relación Tiourea – Cola (1-1, 1-3 y 3-1), todas a un tiempo único de 5 [h].

Los resultados obtenidos indican que una relación de aditivos 1-3 (Tiourea – Cola) logra los mayores valores de rugosidad, sin embargo, no se pudo establecer cuál de las otras relaciones presenta los menores valores. Para el caso del MFR, se

estableció que a menor MFR, menor es la rugosidad presente en los cátodos de cobre. Respecto a la variación del potencial durante el proceso de electro-refinación, se logró establecer que para un MFR dado, si la pendiente de variación del potencial aumenta, aumenta la rugosidad del cátodo de cobre.

ABSTRACT

Get copper cathodes of high physical quality and high purity is of vital importance for the Mining-Metallurgical industry, due to the high economy impact that this implies. But there are occasions when the production of copper cathodes is affected by factors that decrease as well as the physical and chemical quality of these cathodes. This happens, according to studies, to operational factors, such as: density current, concentration of additive, electrolyte and anodic mud quality, electrolyte flow, among others.

In the present title report, a study was carried out that focuses clearly on the physical quality of copper cathodes, specifically on the factors that cause dendritic and rough growth, which finally induce on the formation of nodules. For this, was used an electrochemical technique called Chronopotentiometry (CP), which analyzes the behavior of the potential during the electro-refining process. Then perform a comparative analysis with the roughness of copper cathodes and thus establish the existence or otherwise of any relationship between them.

An electro-chemical cell was installed, which has 3 electrodes: a working electrode of 316L stainless Steel (cathode), a reference electrode of Ag/AgCl and a counter electrode of Pt. This cell is connected to a potentiostat/galvanostat and in turn to a PC that captures all the data obtained from each experiment. Finally, a synthetic electrolyte similar to the one used in the electro-refining cell was used, which was maintained at a temperature of 60 [°C] thanks to a thermostated bath connected by hoses.

The study variables were current density (280, 300 and 320 [A/m²]), Molar Fraction Ratio (40, 100 and 200) and Thiourea-COLA Ratio (1-1, 1-3 and 3-1), all at a single time of 5 [h].

The results obtained indicate that a ratio of additives 1-3 (Thiourea-COLA) achieves the highest values of roughness, however, it couldn't be established which of the other relationships has the lowest values. In the case of the MFR, it was established

that the lower the MFR, lower is the roughness present in the copper cathodes. Regarding the variation of the potential during the electro-refining process, it was established that for a given MFR, if the slope of variation of the potential increases, the copper cathode roughness increases.

ÍNDICE

RESUMEN	2
ABSTRACT	4
INDICE DE TABLAS	9
INDICE DE FIGURAS	10
CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN GENERAL.....	12
1.1 Hipótesis	15
1.2 Objetivos	15
1.2.1 Objetivo General	15
1.2.2 Objetivos Específicos.....	15
CAPITULO 2 – ANTECEDENTES TEÓRICOS.....	16
2.1 Electrocrystalización	16
2.1.1 Fundamentos de la Electrocrystalización.....	16
2.2 Nucleación	18
2.3 Crecimiento	21
2.5 Ley de Faraday	23
2.6 Eficiencia de Corriente	25
2.7 Sobrepotencial de cristalización.....	25
2.8 Factores importantes que influyen en la estructura y apariencia del metal depositado	26
2.8.1 Densidad de corriente.....	26
2.8.2 Inhibición.....	27
2.9 Clasificación de depósitos.....	29
2.9.1 Morfologías de Fisher	30
2.9.2 Diagrama de Winand	31
2.10 Potencial y polarización de una celda	35
2.10.1 Potencial	35
2.10.2 Polarización	37
2.11 Técnica Instrumental Electroquímica	38
2.11.1 Cronopotenciometría (CP)	38
CAPÍTULO 3 – TRABAJO EXPERIMENTAL	43
3.1 Materiales y equipo	43

3.1.1 Electrolito de trabajo	43
3.1.2 Cátodos Electrorefinación	44
3.1.3 Celda Electroquímica.....	45
3.1.4 Analizador Electroquímico Modelo 110B series.....	46
3.1.5 Electrodo de trabajo/referencia/contra-electrodo	48
3.2 Procedimiento Experimental	50
3.2.1 Preparación Electrolito.....	50
3.2.2 Instalación equipamiento	51
3.2.3 Inicio y Termino del Experimento.....	52
3.3 Método Analítico	55
3.3.1 Análisis mediante diferencias (ajustado-real)	55
3.3.2 Análisis estadístico mediante conglomerados	56
CAPITULO 4 – ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN	58
4.1 Calibración	58
4.1.1 Experimentos variando cantidad de Tiourea.....	58
4.1.2 Experimentos variando la densidad de corriente	59
4.2 Variación Potencial	61
4.2.1 Variación del potencial en función de la Relación de Aditivos y MFR	61
4.2.2 Relación de aditivos: Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m ²]	63
4.2.3 Molar Fraction Ratio (MFR): Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m ²]	65
4.3 Rugosidad Cátodo Acero inoxidable 316-L.....	68
4.4 Rugosidad Cátodos de cobre.....	68
4.4.1 Relación de aditivos: Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m ²]	69
4.4.2 Molar Fraction Ratio (MFR): Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m ²]	71
4.5 Densidad de corriente	75
4.6 Comparación resultados Rugosidad – Potencial.....	78
4.6.1 Comparación respecto a Relación de Aditivos	78
4.6.2 Comparación respecto al Molar Ratio Fraction (MFR).....	79
4.7 Análisis tasa de cambio del potencial	82
4.8 Eficiencia de Corriente	85
CAPITULO 5 – CONCLUSIONES.....	86
Recomendaciones.....	88
REFERENCIAS.....	89

CAPITULO 6 – ANEXOS.....	91
ANEXO A: Potencial Error Promedio y desviación estándar para cada cátodo de cobre	91
ANEXO B Valores de rugosidad para cada cátodo de cobre	92
ANEXO C: Tasa de Cambio del potencial y Rugosidad para cada cátodo de Cobre	93
ANEXO D: Imágenes mediante Lupa estereoscópica.....	94
ANEXO D.1: Comparación imágenes R. Aditivos para cada MFR	94
ANEXO D.2: Comparación imágenes MFR para cada R. Aditivos	97
ANEXO E: Cálculo masa teórica para cada densidad de corriente	99
ANEXO F: Eficiencia para cada experimento realizado	100

INDICE DE TABLAS

Tabla 3.1 - Concentración de cada elemento presente en los electrolitos de trabajo	43
Tabla 3.2 - Composición Química Acero Inoxidable 316L.....	45
Tabla 3.3 - Propiedades mecánicas acero inoxidable 316L	45
Tabla 4.1 - Medición de rugosidad [μm] del acero inoxidable 316-l	68
Tabla 4.2 - Masa teórica calculada en gramos, para cada densidad de corriente.	85

INDICE DE FIGURAS

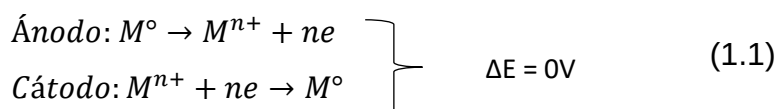
Figura 2.1 - Secuencia electrocristalización	17
Figura 2.2 - Diferentes tipos de inhomogeneidades	17
Figura 2.3 - Energía libre de formación de un clúster como función del tamaño N	19
Figura 2.4 - Zonas con su respectivo número de coordinación	21
Figura 2.5 - Relación entre sobre-potencial y crecimiento.....	22
Figura 2.6 - Formas estructurales básicas de cobre depositado.	23
Figura 2.7 - Tipos de depósitos policristalinos propuestos por Fisher	31
Figura 2.8 - Diagrama de Winand.....	32
Figura 2.9 - Diagrama de Winand Simplificado	33
Figura 2.10 - Formación de la Interfase metal-solución; en el estado de equilibrio	36
Figura 2.11 - Grafico Potencial v/s Tiempo.....	39
Figura 2.12 - Dependencia del potencial y del tiempo de transición de acuerdo con la ecuación de Karaoglanoff	41
Figura 3.1 - Celda de Electrefinación	46
Figura 3.2 - Analizador Electroquímico Modelo 110B series	48
Figura 3.3 - Electrodo de Trabajo	48
Figura 3.4 - Electrodo de Referencia.....	49
Figura 3.5 - Contraelectrodo.....	49
Figura 3.6 - Conectores tipo caimán.....	50
Figura 3.7 - Instalación equipamiento.....	52
Figura 3.8 - Hardware Test.....	53
Figura 3.9 - Técnicas Electroquímicas	54
Figura 3.10 - Parámetros de operación	54
Figura 3.11 - Configuración del sistema	55
Figura 3.12 - Grafica Potencial v/s Tiempo obtenida en Microsoft Excel.....	56
Figura 4.1 - Efecto de dos concentraciones de tiourea en la evaluación del potencial catódico para cátodos de cobre, a una densidad de corriente de 250 A/m ² y electrolito base con 40 mg/l de Cl ⁻	58
Figura 4.2 - Efecto de diferentes concentraciones de tiourea en el potencial del electrodo de trabajo.....	59
Figura 4.3 - Efecto de diferentes densidades de corriente en el potencial del electrodo de trabajo.....	60
Figura 4.4 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 (1), MFR 100 (2) y MFR 40 (3) e $i = 280, 300$ y 320 [A/m ²] (Potencial)	61
Figura 4.5 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2) y 3-1 (3) e $i = 280, 300$ y 320 [A/m ²] (Potencial)	62
Figura 4.6 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	63
Figura 4.7 - Variación Aditivos para la condición: MFR 100 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	64

Figura 4.8 - Variación Aditivos para la condición: MFR 40 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	65
Figura 4.9 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	66
Figura 4.10 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	66
Figura 4.11 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Potencial)	67
Figura 4.12 - Puntos de medición de rugosidad	68
Figura 4.13 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	69
Figura 4.14 - Variación Aditivos para la condición: MFR 100 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	70
Figura 4.15 - Variación Aditivos para la condición: MFR 40 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	71
Figura 4.16 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	72
Figura 4.17 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	73
Figura 4.18 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m ²] (Rugosidad)	74
Figura 4.19 - Variación MFR para la condición: $i = 280$ [A/m ²] e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)	75
Figura 4.20 - Variación MFR para la condición: $i = 300$ [A/m ²] e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)	75
Figura 4.21 - Variación MFR para la condición: $i = 320$ [A/m ²] e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)	76
Figura 4.22 - Comparación Error promedio y Rugosidad para las diferentes condiciones	81
Figura 4.23 - Comparación Pendiente Promedio y Rugosidad Promedio para las condiciones estudiadas, incluyendo las regresiones lineales	83
Figura 4.24 - Mejor condición de trabajo	84

CAPÍTULO 1 – INTRODUCCIÓN GENERAL

En la industria actual, existen dos procesos productivos para la obtención del cobre: La vía Hidrometalúrgica y la vía Pirometalúrgica. Los productos finales de estas vías son cátodos cobre y ánodos de cobre con una pureza del 99,99% y 99,6% de pureza respectivamente. Esta última para aumentar su porcentaje, se realiza una nueva etapa (que no perteneces al proceso en sí), la cual se denomina Electrorefinación, de esta forma el ánodo obtenido de la vía Pirometalúrgica pasa a ser un cátodo de cobre con una pureza del 99,99%.

La etapa de Electrorefinación tiene como definición la refinación electrolítica de un ánodo (metal impuro), en el cual las impurezas se deben “perder” durante el paso de los iones metálicos disueltos del ánodo y depositados en el cátodo durante la electrolisis. Las reacciones que rigen este proceso se describen a continuación.



En la etapa de deposición catódica es de suma importancia el control de la morfología de los depósitos, es por lo anterior que es importante tener en consideración los siguientes aspectos [1]:

- Grado de adherencia al sustrato
- Coherencia y porosidad del depósito
- Aspecto (brillo)
- Resistencia mecánica
- Eficiencia de corriente
- Pureza del depósito

Pero en esta etapa, se tienen una serie de dificultades que a menudo se presentan en algunos de los aspectos mencionados anteriormente y provocan rechazos de cátodos de cobre, estas pueden ser: atrapamiento de impurezas, pandeo,

nodulación, entre otras. Este tipo de fallas involucran una pérdida económica, ya que por eventos diarios, debido a ciertos factores, el porcentaje de rechazo catódico puede alcanzar hasta un 40%, cuando por diseño por planta el porcentaje de rechazo esta por el orden del 7% . Este porcentaje es posible disminuir, por lo que es una de las causas que motivan investigar en este campo.

En la industria, los rechazos catódicos se deben por baja calidad física y por baja calidad química. La **Tabla 1.1** muestra los porcentajes de rechazo para cada condición:

Tabla 1.1 - Porcentaje de rechazo de cátodos de cobre en la industria

Rechazo por calidad física	Rechazo por calidad química
80%	20%

Por lo tanto, la calidad física es la principal razón por la cual se rechazan cátodos en la industria, y dentro de los factores que afectan a este rechazo, la nodulación es la principal. Es por lo anterior que en este trabajo de memoria se realizará un enfoque en la nodulación durante la formación de cátodos de cobre.

La nodulación ocurre debido al cambio de la orientación del crecimiento en la dirección perpendicular al sustrato. Donde la estructura predominante es FI. [2]

Estudios han concluido que la nodulación en el proceso de electro-refinación ocurre debido a ciertos factores:

- **Aditivos:** Se ha concluido que, al aumentar la concentración de tiourea, la despolarización se vuelve más fuerte [3], además al aumentar la concentración de cola se tiene un efecto contrario, es decir un incremento de la polarización catódica [2, 3] y adicionalmente se tiene que los mejores resultados (calidad catódica) se obtienen cuando la relación entre tiourea y

cola es cercana a 1 [2]. Se observaron cátodos lisos, sin presencia de un crecimiento dendrítico ni nodular.

- Densidad de corriente elevada: Se tiene que, a altas densidades de corriente, existe un mayor efecto polarizador sobre la electrodeposición, por consiguiente, una disminución en el potencial catódico [2]. Pero ¿Cuál es la relación entre polarización y nodulación? Un estudio ha concluido que un incremento en la polarización significa que la deposición de cobre es más compleja, por lo tanto, propensa a un crecimiento dendrítico (nodular). [2]
- Flujos de electrolito: Los flujos son relativamente bajos, entre 15 a 20 L/min, pero debido a obstrucciones se producen aumentos en estos flujos del orden de 30 a 40 L/min, lo que modifica las condiciones hidrodinámicas y se levantan material particulado en el fondo, que puede llegar al cátodo.
- Insuficiente filtración: Esta situación favorece las condiciones de rechazo catódico que recrudecen bajo regímenes de alta inestabilidad en la nave, que propician una disminución de la calidad del barro anódico y eventuales aumentos de los sólidos en suspensión. La filtración de una fracción de electrolito provoca una lenta remoción de los sólidos suspendidos prolongando la permanencia de éstos en el sistema, favoreciendo las condiciones para un alto rechazo, una vez que se ha salido de un periodo de inestabilidad.
- Equilibrio químico en el electrolito: Esta es la principal fuente del fenómeno de nodulación ya que se generan precipitaciones indeseadas en las celdas y en las líneas de alimentación. Los sólidos en suspensión tienden a aumentar y los barros anódicos tienden a decrecer en tamaño y gravedad específica, por lo que resulta fácil su levantamiento desde el fondo de la celda por variaciones menores del flujo del electrolito. Dada la inercia del electrolito es complejo y lento volverlo a una condición de equilibrio.
- Calidad del barro anódico: Existen dos tipos de barro, barro pesado y barro liviano, de los cuales se busca un barro pesado ya que este se quedará en el fondo de la celda y no afectará al proceso, a diferencia de un barro liviano.

Todos estos factores en conjunto o por separado son causante de nodulación en cátodos de cobre, lo que implican su posterior rechazo, es por ello que este trabajo de memoria se enfocará en el estudio de dos (o más) de estos factores, los cuales serán:

- Relación Tiourea/Cola
- Densidad de Corriente
- MFR: Razón de Fracciones Molares $\rightarrow \frac{[As]}{[Sb]+[Bi]}$

1.1 Hipótesis

El desarrollo de las curvas Potencial v/s Tiempo, puede predecir el comportamiento de la depositación de cobre en cátodos de acero inoxidable 316-L durante el proceso de Electrorefinación.

1.2 Objetivos

1.2.1 Objetivo General

El objetivo de este trabajo de memoria es el de estudiar, mediante CP, el fenómeno de nodulación en cátodos de cobre obtenidos mediante electrorefinación en condiciones operacionales que se asemejen a las ocupadas en la industria.

1.2.2 Objetivos Específicos

- Establecer una relación entre polarización y la formación de nódulos.
- Analizar cómo afectan las variables operacionales del proceso de electrorefinación en la formación y crecimiento nodular.
- Analizar el efecto de las variables experimentales estudiadas sobre las curvas cronopotenciometricas.

CAPITULO 2 – ANTECEDENTES TEÓRICOS

2.1 Electrocrystalización

La electrocrystalización se define como la técnica de obtener un metal de interés sobre un sustrato en una celda electrolítica [4][5].

Varios autores han desarrollado este tema a lo largo del tiempo, de los cuales 3 resaltan: Fisher (1954) realizó un estudio respecto a la influencia de los inhibidores en la nucleación y crecimiento durante la electrodeposición, además de realizar una clasificación de los depósitos compactos del metal según su microestructura y morfología. Winand (1975) logró caracterizar los depósitos metálicos e implementó un diagrama que predice el tipo de depósito a formarse en función de la intensidad de inhibición y las condiciones de operación (corriente). Budevski (2000) estudió los mecanismos de electrocrystalización, desarrolló la técnica de preparación de electrodos que presentan un solo plano cristalográfico, lo cual permite estudiar en un amplio rango los problemas del electro-deposición de los metales sobre un sustrato.

2.1.1 Fundamentos de la Electrocrystalización

Los metales tienden a formar empaquetamientos esférico-compactos, los que refleja la isotropía de las fuerzas interatómicas involucradas. En el caso particular del cobre, la estructura característica es cúbica centrada en las caras [5]

Los pasos principales de la electrocrystalización se describen a continuación [6]

- Transporte del ion hasta la capa límite.
- Difusión del ion a través de la capa límite, hasta la capa externa de Helmholtz.
- Transferencia de electrones desde el metal hasta el ion.
- Desolvatación parcial y formación de un ad-átomo
- Difusión superficial del ad-átomo.
- Colisión reactiva con un defecto superficial (kink, escalón)
- Nucleación en 1 o 2 dimensiones.
- Nucleación tridimensional

Estos pasos se pueden observar en la **Figura 2.1**

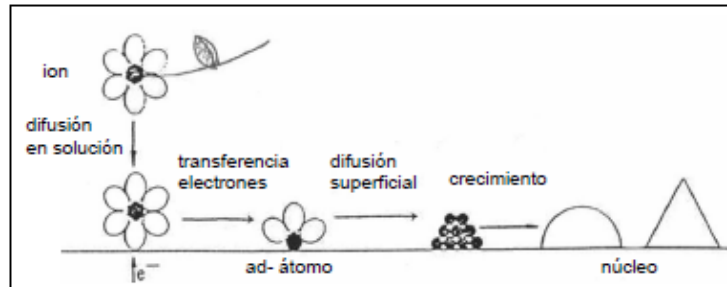


Figura 2.1 - Secuencia electrocristalización

La electrodeposición se lleva a cabo como una combinación de todos estos fenómenos, que pueden ocurrir en serie o en paralelo.

Sin embargo, se encuentran defectos de diferente dimensionalidad, debido a que las redes cristalinas no tienen una ordenación perfecta, los cuales pueden inducir a la formación de inhomogeneidades superficiales como lo pueden ser [7]:

- 0-D: Inhomogeneidades puntuales: vacancias, intersticios, puntos de emergencia de dislocaciones de borde y tornillo, ad-átomos, sitios kink.
- 1-D: Escalones Monoatómicos: generados por dislocaciones, líneas de intersección de borde de grano, defectos de apilamiento, islas epitaxiales.
- 2-D: Dominios Superficiales: intersección de los granos con la superficie, macroescalones, islas.
- 3-D: Dominios Volumétricos: Fuerte distorsión de la red, agrupación de defectos puntuales, precipitaciones de fases.

En la siguiente imagen se pueden apreciar la dimensionalidad de los depósitos:

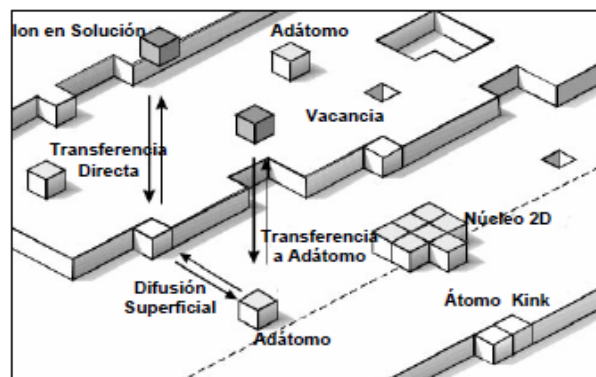


Figura 2.2 - Diferentes tipos de inhomogeneidades

2.2 Nucleación

La nucleación es muy importante en el proceso de electrocristalización. Tanto la nucleación como el crecimiento determinan la granulometría además de las propiedades físicas, químicas, eléctricas y magnéticas del depósito. A altas tasas de nucleación durante la depositación, los granos del depósito son más finos.

Cuando la inhibición y la densidad de corriente son bajas, se forman preferentemente estructuras bi-dimensionales, caso contrario cuando son mayores se forman núcleos tri-dimensionales. Esto ocurre debido a los cambios en el sobrepotencial de cristalización, el que determina las tasas de nucleación en el sistema, es decir, el número de núcleos que se puede formar por unidad de área del electrodo y por unidad de tiempo [1].

La teoría de la depositación de un metal está basada generalmente en la ecuación de Butler-Volmer, la cual establece a la densidad de corriente en el sustrato como función de un sobre-potencial η [8, 9]:

$$i = i_0 \left[\exp \left(\frac{\alpha z F \eta}{RT} \right) - \frac{(1 - \alpha) z F \eta}{RT} \right] = i_0 V(\eta) \quad (2.1)$$

Donde i_0 es la densidad de corriente de intercambio, z es el número de electrones transferidos por la reacción, α es el parámetro cinético de la reacción ($0 < \alpha < 1$), F es la constante de Faraday, η es el sobre-potencial de la celda, R es la constante universal de los gases y T es la temperatura absoluta del electrolito.

Esta ecuación se deriva bajo el supuesto de que el control del proceso es la de transferencia de carga. Una segunda suposición que se hizo es que la superficie es homogénea, de modo que la densidad de corriente se distribuye uniformemente sobre toda la superficie sólida.

La formación de una nueva fase, requerida en la fase inicial de la depositación del metal en un sustrato extraño, es cinéticamente limitada por la energía de formación de Gibbs que depende del clúster de la nueva fase en su tamaño N , donde N es el número de átomos formando el clúster. La energía de formación de Gibbs, $\Delta G(N)$, de un clúster de N átomos contiene dos términos [8, 9]:

$$\Delta G(N) = -Nze|\eta| + \Phi(N) \quad (2.2)$$

Donde el primer término está conectado con la transferencia de N iones desde el electrolito a la superficie del sustrato bajo la acción de un sobre-potencial $|\eta|$. Este término siempre es negativo. El segundo término $\Phi(N)$ representa un exceso de energía libre, teniendo en cuenta las contribuciones de energía derivadas de la desviación de la nueva fase [8, 9]. La variación de la energía libre en función del número de átomos formando clústers se representa en la **Figura 2.3**

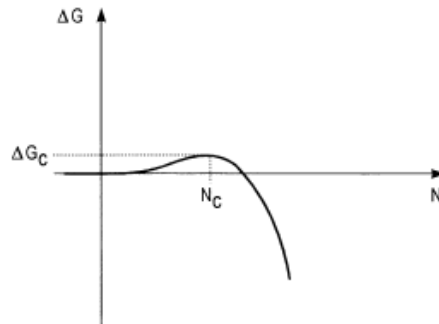


Figura 2.3 - Energía libre de formación de un clúster como función del tamaño N

Junto con la creación de nuevos efectos límites adicionales, como por ejemplo, tensiones internas, desviación desde la disposición del átomo grueso, etc. La relación $\Delta G(N)-N$ es una función con una máxima determinación en una barrera energética $\Delta G_{crit}(N)$ a un clúster de tamaño N_{crit} , conocido como el núcleo. Dicho esto, se puede decidir directamente los tamaños críticos para los clúster estables de ad-átomos.

Para los núcleos 2D:

$$N_{crit} = \frac{b\Omega\varepsilon^2}{(Ze|\eta|)^2} \quad (2.3)$$

Para los núcleos 3D:

$$N_{crit} = \frac{8BV_m^2\sigma^3}{27(Ze|\eta|)^3} \quad (2.4)$$

La ley de nucleación para la probabilidad uniforme con un tiempo t de conversión de un sitio en el electrodo durante la nucleación está dada por:

$$N = N_0(1 - \exp(-A_t)) \quad (2.5)$$

Donde N_0 es el total de sitios (la máxima cantidad posible de núcleos en la unidad de superficie) y A es constante de velocidad de nucleación. Esta ecuación representa el modelo cinético de primer orden de la nucleación. Además la existencia de una barrera energética hace a la nucleación un proceso probabilístico, con una razón J (núcleos/cm²s⁻¹) dada por la probabilidad de su formación (eq. Volmer – Weber) [1, 8, 9]:

$$J = A_j \exp\left(-\frac{\Delta G_{crit}}{KT}\right) \quad (2.6)$$

Donde A_j es una constante de probabilidad. La barrera energética ΔG_{crit} puede ser encontrada como el máximo de la función $\Delta G(N)$.

Para la nucleación 2D la tasa de nucleación está dada por:

$$J = A_{2D} \exp\left(\frac{-b\Omega\varepsilon^2}{Ze|\eta|kT}\right) \quad (2.7)$$

Y para la nucleación 3D

$$J = A_{3D} \exp \left(\frac{-4BV_m^2 \sigma^3}{27(Ze|\eta|)^2 kT} \right) \quad (2.8)$$

Finalmente se debe mencionar que existen diversas zonas en la superficie de un sustrato, las cuales tienen distintos números de coordinación para la estructura cristalina del metal que se está depositando. Las zonas que tienen números de coordinación más altos se denominan puntos activos y la formación de núcleos será más factible en ellas. En la siguiente figura se pueden observar estas zonas.

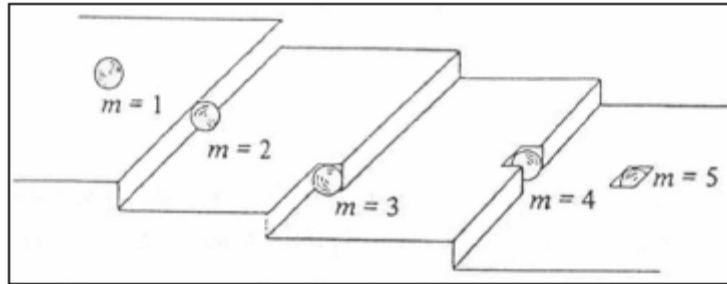


Figura 2.4 - Zonas con su respectivo número de coordinación

En esta figura el sitio de coordinación $m=1$ corresponde a sitios superficiales y son los menos factibles para la formación del núcleo. Los sitios $m=2$ son sitios de bordes, los sitios $m=3$ son sitios de esquinas, los sitios $m=4$ son sitios de vacancias de borde y finalmente los sitios $m=5$ son sitios de vacancia superficiales.

2.3 Crecimiento

Dada la nucleación, la capa inicial de depósito se puede generar mediante recubrimiento directo con núcleos recién formados o por crecimiento y coalescencia de una población relativamente baja de núcleos [7].

En los sustratos iguales al metal a depositar, el mecanismo de crecimiento depende de la perfección del sustrato y sobre-potencial. En los sustratos diferentes del metal a depositar, tanto la interacción metal-sustrato y el correcto encajado cristalográfico

del metal-sustrato, así como el sobre potencial son los parámetros más importantes en el mecanismo de la deposición [8]

La competición entre los procesos de nucleación y el crecimiento están fuertemente influenciados por el potencial del cátodo. Por lo tanto, los principales factores que determinan el crecimiento son:

- La estructura de la doble capa eléctrica, incluyendo la concentración de diferentes especies presentes en la solución.
- Concentración de ad-iones en la superficie.
- El radio y el tamaño de los núcleos críticos.
- Velocidad de nucleación.
- Velocidad de crecimiento vertical y lateral de los granos.

Seiter encontró una correlación entre el sobre-potencial η y la forma del crecimiento del cobre electrodepositado en una lámina de cobre con textura de (100), la cual se muestra en la siguiente imagen [9]:

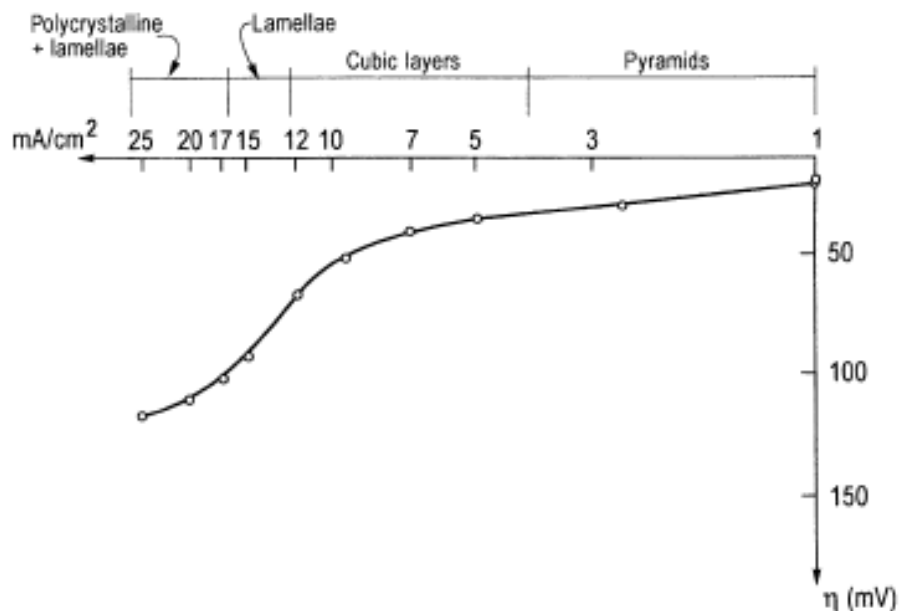


Figura 2.5 - Relación entre sobre-potencial y crecimiento

Adicionalmente Barnes observó similares resultados en superficies monocristalinas de cobre: bajo 10 [mV] se observan depósitos rugosos, entre 40 a 70 [mV] depósitos laminares, entre 70 a 100 [mV] se observan depósitos en bloques y finalmente sobre 100 [mV] depósitos policristalinos (*Figura 2.6*)

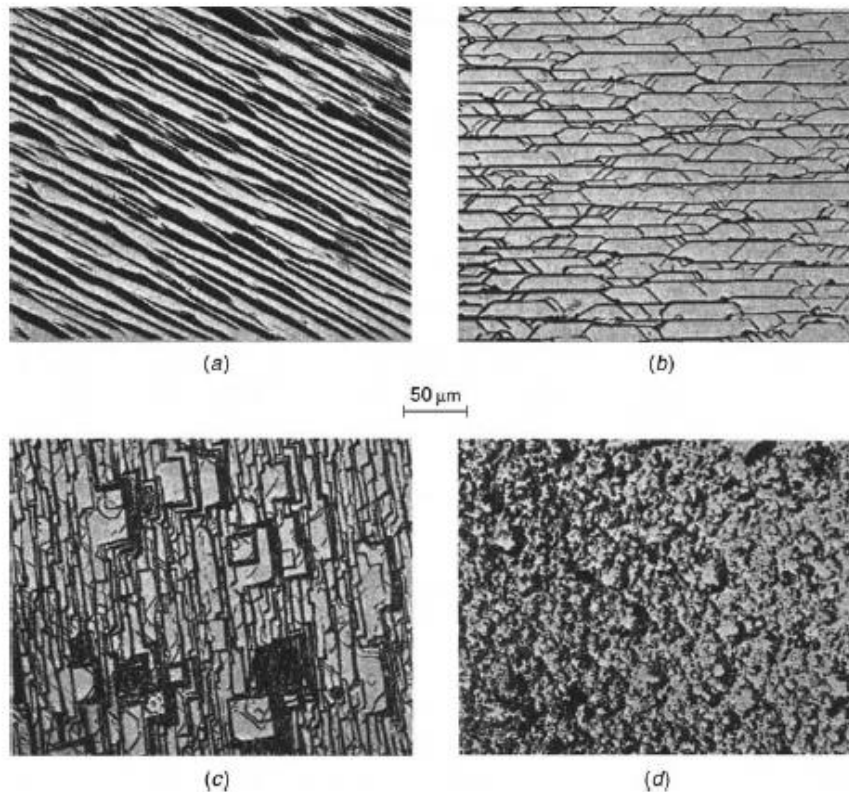


Figura 2.6 - Formas estructurales básicas de cobre depositado.

Donde la imagen a) corresponde a una estructura rugosa (0-10 [mV]), b) estructura laminar (40-70 [mV]), c) estructura de bloque (70-100 [mV]) y d) depósitos policristalinos (100- [mV]). Cabe destacar que una estructura policristalina es la deseada al momento de obtener cátodos de cobre.

2.5 Ley de Faraday

La ley de Faraday establece que la masa del metal depositado es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis [19].

Se expresa así:

$$m_F = \frac{M}{nF} * I * t \quad (2.9)$$

Donde:

- m_F : Masa depositada [g]
- M : Peso molecular del metal depositado
- n : Valencia del ion metálico en la solución
- F : Constante de Faraday (96487 [Coulomb/Equivalente]) (1 Coulomb=1Ax1s)
- I : Corriente que circula [A]
- T : Tiempo de operación de la electrólisis [s]

El equivalente electroquímico (EEQ) de la sustancia transformada, se define como la cantidad de sustancia que es afectada por el paso de una corriente de 1 A en 1 hora. El equivalente electroquímico de un metal queda determinado por las siguientes constantes [19]:

$$EEQ = \frac{M}{nF} * 3600 \quad (2.10)$$

Para el caso del cobre ($EEQ = 1,18 \text{ kg/kA.h}$), la expresión anterior queda:

$$m_F = 1,18 * I * t \quad (2.11)$$

Donde:

- m_F : Masa de cobre depositada (kg)
- I : Corriente que circula (kA)
- t : Tiempo de operación de la electrólisis (h)

2.6 Eficiencia de Corriente

La masa que se obtiene con la ecuación de Faraday (m_F) es teórica o estequiométrica, ya que considera que toda la corriente que circula se aprovecha solo para depositar el metal, pero en los procesos reales de EW de cobre, hay reacciones parásitas y la masa depositada real (m_R) es menor a lo que se esperaba [19].

La Eficiencia de Corriente se define como la razón entre la masa de cobre depositada (m_R) y la masa que se debería haber depositado teóricamente según la ley de Faraday (m_F):

$$EC = \frac{m_R}{m_F} \quad (2.12)$$

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre. Así, por ejemplo, si la EC es de 0,8 (80%), significa que solamente el 80% de la corriente está siendo útilmente utilizando y el 20% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parásitas, fugas, etc.

2.7 Sobrepotencial de cristalización

Cuando se trabaja con electrodos de iones metálicos, además de los sobrepotenciales de transferencias, difusión y reacción puede aparecer todavía un sobrepotencial de cristalización η_k , que se atribuye a la inhibición del pasaje de los iones metálicos del estado de átomo adsorbido en la superficie (ad-átomo) a la red cristalina ordenada, o viceversa. La magnitud del sobrepotencial se obtiene a partir de la afinidad química del proceso de electrocristalización.

$$\eta_k = \frac{RT}{z_r F} * v_{ad} * \ln \left(\frac{a_{ad}}{a_{ad,eq}} \right) \quad (2.13)$$

Donde a_{ad} y $a_{ad,eq}$ son las actividades de los ad-átomos cuando hay flujo de corriente y cuando hay flujo en equilibrio, respectivamente. a_{ad} depende de la velocidad del proceso de cristalización.

2.8 Factores importantes que influyen en la estructura y apariencia del metal depositado

Existen factores que pueden influir más marcadamente en el tamaño, forma y distribución de los cristales en un depósito metálicos. Estos factores son la densidad de corriente, concentración del electrolito e inhibición.

2.8.1 Densidad de corriente

A densidades de corriente muy bajas, los sobrepotenciales son pequeños y por ello, las probabilidades de nucleación son escasas, logrando así un depósito con granos gruesos. A medida que se aumenta la densidad de corriente y el sobrepotencial, aumenta la frecuencia de nucleación y los depósitos se hacen más finos.

En el caso de la deposición de metales sobre electrodos de otros metales, es necesario que ocurra la aparición de una sobrepolarización, que se atribuye a la necesidad de un elevado sobrepotencial para la formación de los primeros núcleos tridimensionales sobre el metal extraño. Una vez formado el número suficiente de núcleos, se necesita un solo pequeño sobrepotencial para que siga el crecimiento. Si la densidad de corriente y el sobrepotencial son tan grandes como para que se desprenda hidrógeno simultáneamente con la deposición del metal, el depósito será poroso o esponjoso, debido al desprendimiento de burbujas de este gas. Como la solución en las cercanías del electrodo puede volverse alcalina por la descarga de los iones H^+ , a veces se pueden formarse hidróxidos o sales básicas, que se incorporan al depósito y le dan un aspecto fino y oscuro. Esto se observa, por ejemplo, en la deposición de hierro o cromo a partir de soluciones neutras. [10]

2.8.2 Inhibición

La inhibición puede definirse como la disminución de la velocidad de uno o más pasos parciales de la reacción total en el electrodo. La inhibición se debe a la presencia en la superficie del electrodo, en la capa doble o en la capa de difusión de sustancias diferentes del metal o del correspondiente ad-átomo. Estas sustancias dificultan el proceso catódico y son llamadas inhibidores. Usualmente no cubren la superficie catódica completamente y favorecen los sitios activos [5] [7].

La inhibición en la interfase electrodo-electrolito puede disminuir la velocidad de los procesos físicos, electroquímico y/o químico de la electrodeposición de los metales que ocurren inmediatamente en la interfase metal-electrolito [5].

Dependiendo del origen de los inhibidores, la inhibición puede ser clasificada como primaria o secundaria. La inhibición primaria es causada por sustancias cuya composición estequiometría es la misma al principio y al final de la deposición. La inhibición secundaria es causada por sustancias que son generadas durante la reacción electródica, electroquímica o química [5, 9].

Cuatro principales efectos de inhibición en el proceso catódico deben ser considerados [7]:

- La catálisis negativa de una reacción previa o posterior.
- Reducción simultánea de los inhibidores, resultando en una disminución en la densidad de corriente parcial para la reducción catódica de Me^{z+} y, a su vez, de la eficiencia de corriente. Usualmente resulta también en una contaminación del metal por la descomposición residual de la molécula inhibidora.
- Cambio en la microestructura y en la textura cristalográfica del depósito.
- Cambio en el valor del sobre-potencial

La sensibilidad de los metales a la inhibición puede ser estimada por medio de la siguiente ecuación:

$$E_i = k_i * \frac{U_i}{D_s} \quad (2.14)$$

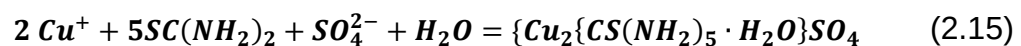
Donde

- E_i = la sensibilidad del metal a la inhibición.
- k_i = constante.
- U_i = la afinidad de los átomos de la superficie del metal para el inhibidor.
- D_s = el coeficiente medio de difusión a la superficie de los ad-átomos.

En el caso del cobre, se considera un metal intermedio ya que tiene un sobre-potencial de transferencia de carga medio y muestra una tendencia moderada a la adsorción de los inhibidores en el electrolito donde ellos manifiestan este comportamiento electroquímico.

Los inhibidores más utilizados en la electrefinación del cobre son: Tiourea y Cola. La tiourea es de color blanco, compuesta principalmente de cristales pulidos solubles en aguas y etanol, su principal función es afinar el grano del depósito. Para lograr esta función, la tiourea es adsorbida en los puntos de nucleación presentes en la totalidad de la superficie catódica, por lo que, al alojarse en los puntos de nucleación, actúa como un punto de impedimento para el crecimiento dendrítico del grano. A su vez, la tiourea al ser un inhibidor, ayuda a nivelar el electrolito y mejora la distribución de las líneas de corriente, trayendo consigo, una mejora en el brillo y textura del cátodo, mejorando la calidad catódica de éste [4].

La tiourea por si sola se deposita muy poco sobre la superficie del cátodo, pero la tiourea reacciona con el Cu, produciendo complejos Tiourea-Cu monovalentes, los cuales se incorporan al cátodo. El complejo formado es:



Sin embargo, el complejo Tiourea-Cu⁺ es poco estable en las condiciones del electrolito, pero su descomposición es lenta.

A baja concentración de Tiourea existe un despolarizador de la superficie catódica y a medida que aumenta la concentración del efecto inhibidor aumenta. Además, se ha observado que la Tiourea inicia nodulación y este efecto se asocia al gran aumento en el sobre-potencial. Este fenómeno solo ocurre cuando se aplican densidades de corriente superiores a la densidad de corriente crítica [5].

La cola presenta un efecto afinador del grano, nivelación de los depósitos y aumento en el brillo de los depósitos. Este efecto se produce debido a la electro-deposición de cationes proteicos en los sitios más activos, creando una barrera de protección eléctrica en estos sitios favoreciendo el crecimiento de los cristales con una orientación base en zonas menos activas [11].

Estudios han demostrado que la cola influye en el sobre-potencial redox, mostrando un incremento de este parámetro en un comienzo, pero al a medida que aumenta la concentración de cola, llega a un punto desde el cual comienza disminuir. Esta disminución se debe a que las cadenas peptídicas ya no están siendo adsorbidas por la superficie catódica debido a la hidrólisis de estas cadenas, que las transforman en moléculas de menor tamaño, disminuyendo su actividad. Se ha llegado a la conclusión de que la masa molecular crítica de cola está alrededor de los 3700 [uma] para que pierda su efectividad [12].

2.9 Clasificación de depósitos

El desarrollo de la morfología superficial está determinada por la inestabilidad en la deposición, acentuadas por condiciones de transferencia de masa, como también ligados a la orientación cristalina predominante [2]. Una primera clasificación de los depósitos metálicos, según las microestructuras observadas en metalografías, es dada por Fisher, quien distingue cuatro depósitos distintos. Estas diferentes morfologías fueron estudiadas por Winand y representadas en un diagrama, el cual representa la mayor sistematización que se ha realizado hasta el momento en lo

que se refiere a la microestructura de los metales y las condiciones en que se realiza su electrocristalización [1].

2.9.1 Morfologías de Fisher

Fisher relaciona la formación de nuevas capas de crecimiento con la nucleación continua, inducida por un sobre-potencial adicional, el sobre-potencial debe sobrepasar un potencial crítico de nucleación para poder formar nuevas capas. La adsorción de sustancias exógenas según Fisher, debe controlar la tasa de crecimiento de las nuevas capas [5, 13].

Los tipos de depósitos policristalinos propuestos por Fisher son:

- FI: Field-oriented isolated crystals
- BR: Basis-oriented reproduction
- FT: Field-oriented texture
- UD: Unoriented dispersion

El primer tipo de depósito (FI) es usualmente observado a baja inhibición. Con un incremento de la densidad de corriente se pueden observar dendritas, púas y polvos cristalinos. El segundo tipo de depósito (BR) es observado a una moderada inhibición y/o densidad de corriente. Con el tiempo suficiente se obtiene un buen crecimiento lateral, aunque los cristales pueden llegar a ser lo suficientemente grandes como para atrapar electrolito en el depósito. Si la electrolisis ocurre por un largo tiempo, la superficie rugosa aumenta, y el tipo de depósito BR puede ser degradado a un depósito del tipo FI. El tercer tipo de depósito (FT) es observado a una inhibición bastante fuerte y/o densidad de corriente. Este tipo de depósito se caracteriza por una gran cantidad de cristales elongados perpendiculares al sustrato, formando un depósito coherente. El cuarto tipo de depósito (UD), es obtenido a grandes niveles de inhibición y/o densidades de corriente. Este depósito está constituido por una gran cantidad de pequeños cristales, formando un depósito coherente [5, 7, 13]. En la **Figura 2.7** se observan las metalografías de cada tipo de depósito.

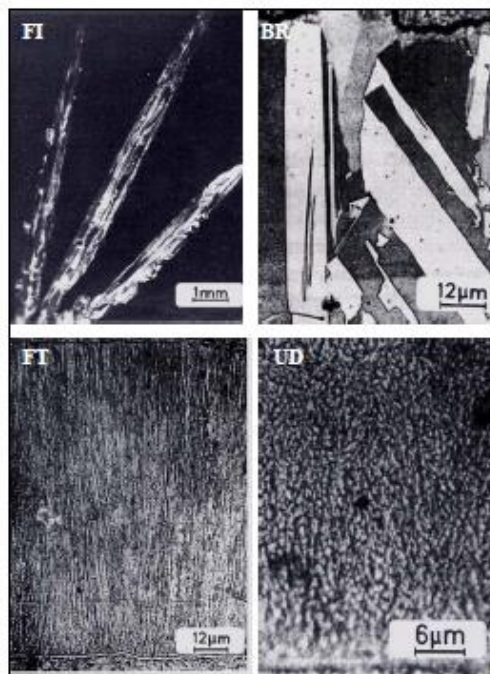


Figura 2.7 - Tipos de depósitos policristalinos propuestos por Ficher

A excepción del primer tipo (FI, el cual puede ser identificado mediante la observación directa del depósito), una examinación metalográfica de la sección transversal es necesaria para identificar estos depósitos. También se debe hacer hincapié en que los diferentes tipos de depósitos están definidos en una estructura metalográfica básica y no en una textura cristalográfica única. Es posible observar que los depósitos FT y UD tienen la misma textura cristalográfica, sin embargo, el depósito FT es obtenido mediante nucleación bi-dimensional, mientras que el depósito UD requiere de una nucleación tri-dimensional, el cual es observado generalmente cuando el sobre-potencial total es bastante alto (mayor a 100mV para el cobre) [7, 13].

2.9.2 Diagrama de Winand

Winand propuso mostrar en un diagrama los campos de estabilidad de los cuatro tipos de depósitos en función de dos principales parámetros: J/C_{Mez^+} (o J/J_d) y la intensidad de inhibición. En la **Figura 2.8**, se detalla el diagrama incluyendo las razones para el cambio de los tipos de depósitos en la base de la competencia

entre el crecimiento vertical y lateral cuando ocurre la nucleación bi-dimensional o tri-dimensional.

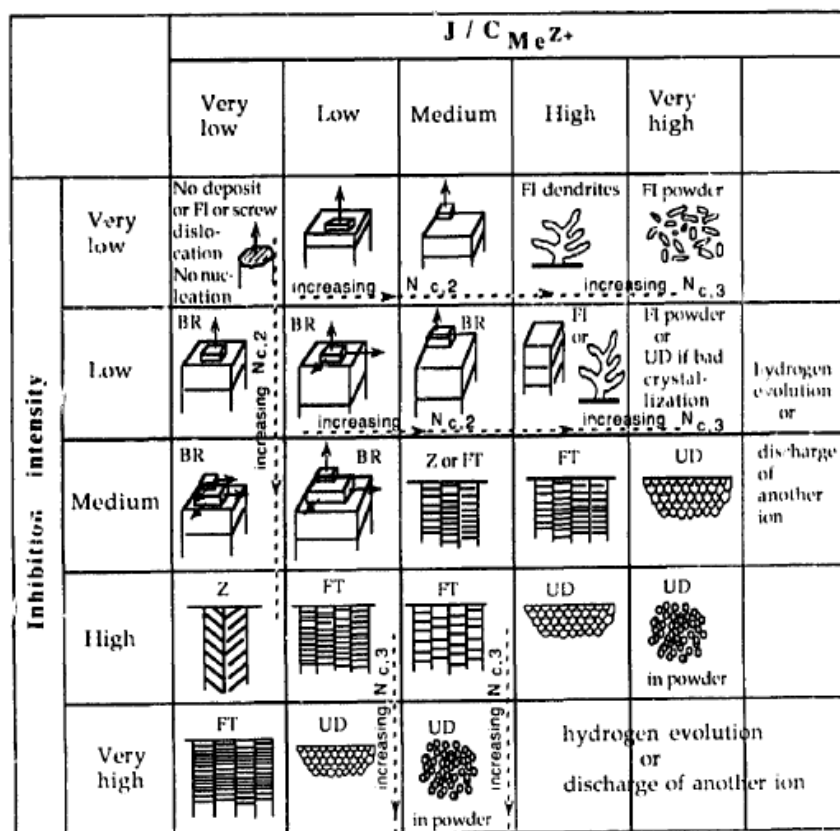


Figura 2.8 - Diagrama de Winand

La **Figura 2.9** es un diagrama de Winand simplificado del diagrama mostrado en la **Figura 2.8**

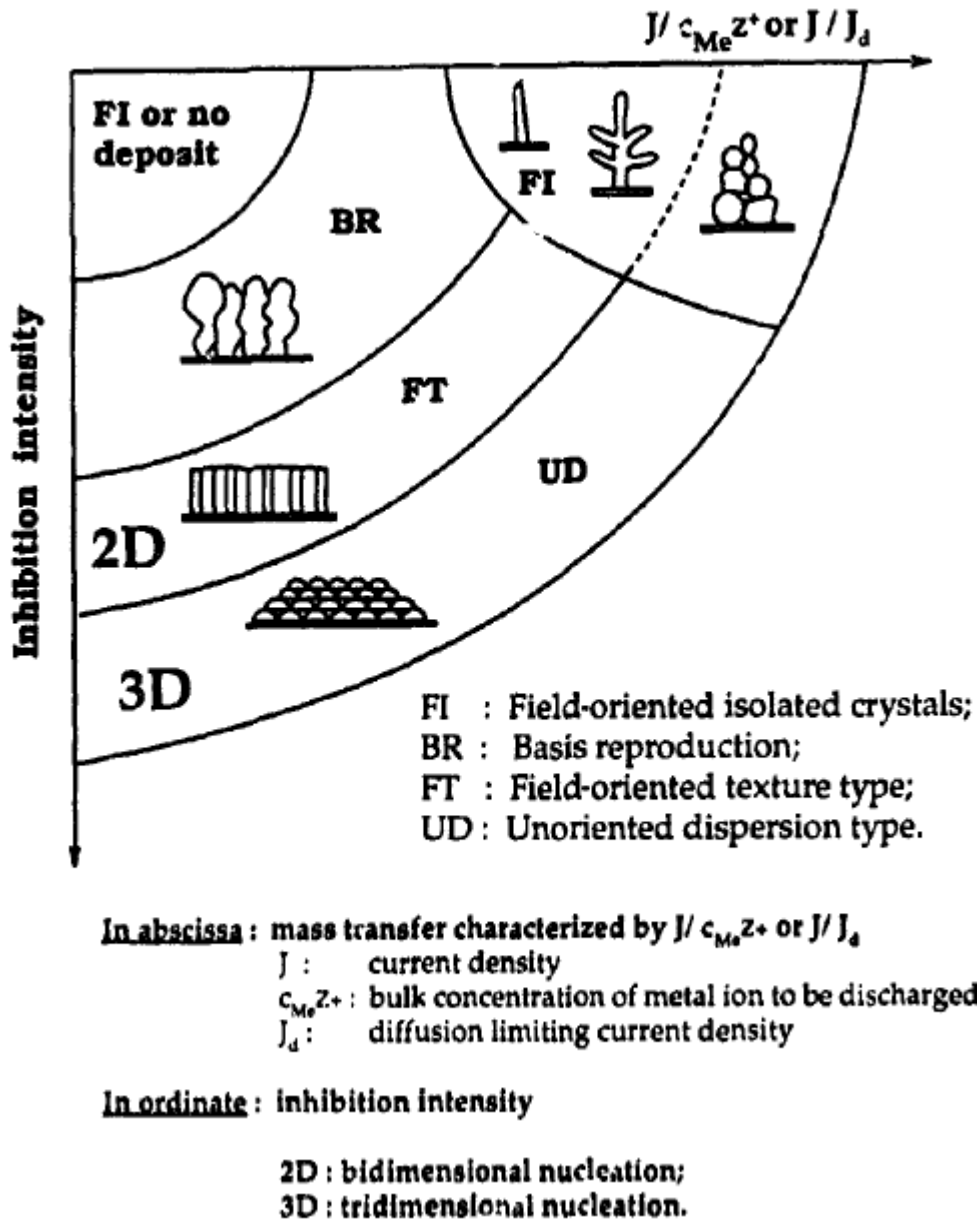


Figura 2.9 - Diagrama de Winand Simplificado

Además Winand reconoce la existencia de tres zonas principales en el depósito [14]:

- Una interfase entre el sustrato y el depósito, donde ocurren las primeras etapas de la nucleación, y la interfase entre el sustrato y los ad-átomos es muy fuerte.
- Una zona intermedia, donde el número y la forma de los cristales cambian progresivamente

- Una zona externa, en la que las características solo dependen de las condiciones de electrolisis y el sustrato no tiene influencia.

Otros dos tipos de depósitos deben ser considerados. Esto debido a condiciones específicas. El primero es un depósito nodular (N), el cual es observado cuando sólidos en suspensión conductores y semi-conductores son atrapados en la superficie del depósito. El segundo es un depósito con estructura RL (laminar rítmico) el cual aparece cuando el inhibidor queda atrapado o reacciona en la superficie del cátodo y es consumido luego de alcanzar un alto grado de cobertura de la superficie [7].

El primer intento de cuantificar la morfología de un depósito en forma automática y objetiva fue en el año 1997 gracias a los estudios de Winand y colaboradores. Se asignan tres coeficientes que representan el nivel de dispersión de los borde de grano:

$$k_i = \frac{d_{i2} - d_{i1}}{\Delta l} \quad (2.15)$$

Donde d_{ij} es el número de borde de grano que cruza el borde j (1: inferior, 2: superior) de la zona i -ésima. De este modo el depósito BR se caracteriza por $k_1 < k_2 < k_3$. El depósito FT se caracteriza por tener $k_i = 0$ y el depósito FT-UD $0 > k_1 > k_2 > k_3$.

2.10 Potencial y polarización de una celda

2.10.1 Potencial

La tendencia de una sustancia a ser oxidada o reducida, es decir, a perder o ganar electrones, se mide en volts (V) y es conocida como su potencial [15].

Cuando un metal M se sumerge en una solución acuosa que contiene iones de ese metal M^{z+} , habrá un intercambio de iones metálicos entre dos fases, el metal y la solución. Algunos iones M^{z+} proveniente de la red cristalina entran en solución, como a su vez otros iones de la solución ingresan en la red cristalina. Inicialmente, una de estas reacciones puede que ocurra más rápidamente que la otra. Supongamos que las condiciones sean de manera tal que, más iones M^{z+} salen que los que entran en la red cristalina. En tal caso, hay un exceso de electrones sobre el metal con lo cual adquiere una carga negativa, q^-_M (carga sobre el metal por unidad de área). En respuesta al exceso de carga en la cara del metal expuesta a la interfaz, debería haber reordenamiento de las cargas en el lado de la solución expuesta también a la interfaz. La carga negativa sobre el metal atrae iones cargados positivamente M^{z+} de la solución, y repele aquellos iones cargados negativamente A^z^- . El resultado de esto es un exceso de iones positivos M^{z+} en la solución y en la vecindad de la interfaz. Por lo tanto, en este caso, el lado de la solución expuesta a la interfaz adquiere una carga igual y opuesta q^-_S (carga en el lado de la solución por unidad de área). Esta carga positiva en el lado de la solución de la interfaz baja lentamente la velocidad de los iones M^{z+} que abandonan la red cristalina (debido a la repulsión), y acelera la velocidad de los iones entrantes en la red cristalina. Después de un cierto tiempo, un equilibrio dinámico resultará entre el metal M y sus iones en la solución, como lo expresa la siguiente ecuación:



Donde, z es el número de electrones involucrados en la reacción. En el equilibrio dinámico igual número de iones M^{z+} entran ($\vec{n}$), e igual número de M^{z+} iones dejan la red cristalina

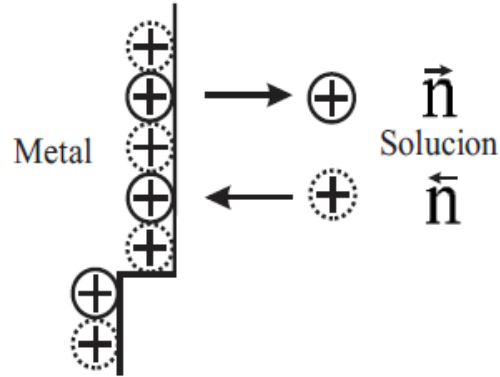


Figura 2.10 - Formación de la Interfase metal-solución; en el estado de equilibrio

Por lo tanto:

$$\vec{n} = \bar{n} \quad (2.17)$$

Para medir la diferencia de potencial a través de una interfaz, necesariamente debe ser conectada a otra, formando una celda electroquímica. La diferencia de potencial, a través de esta celda electroquímica, si puede ser medida. El potencial E del electrodo M^{z+}/M es una función de la actividad de los iones metálicos en la solución de la ecuación de Nernst [15]:

$$E = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln a(M^{z+}) \quad (2.18)$$

Además, cuando un electrodo forma parte de una celda electroquímica en donde está pasando corriente, su potencial diferirá del potencial de equilibrio. Si el potencial de equilibrio es E y el potencial del mismo electrodo como resultado del paso de un flujo de corriente es $E(I)$, entonces la diferencia η entre estos dos potenciales:

$$\eta = E(I) - E \quad (2.19)$$

Se denomina Sobrepotencial [15]

2.10.2 Polarización

En el caso de una celda galvánica de las llamadas ideales, es decir, una celda que consta de dos electrodos simples con un electrolito común (sin potencial de difusión), U_0 corresponde al potencial de la celda en el equilibrio U_{eq} . La polarización de la celda se compone entonces de la suma de los sobrepotenciales η_r de las celdas electroquímicas en ambos electrodos y de las caídas óhmicas de potencial U^α dentro de las fases

$$\Delta U_I = U_I - U_{eq} = \sum_r \eta_r + \sum_\alpha U^\alpha \quad (2.20)$$

La polarización del electrodo se refiere a la variación del potencial de un electrodo durante el paso de corriente; es decir, el desplazamiento del potencial respecto a su valor de equilibrio. Esto se debe a causas que dificultan el proceso. El potencial de un ánodo se desplaza hacia valores más positivos, mientras que el potencial de un cátodo se desplaza hacia los valores más negativos. La polarización aumenta con el aumento de la densidad de corriente, además cuanto menor es la superficie del electrodo menor es la concentración de la especie electroactiva, mayor es la polarización. La polarización tiene relación con la sobretensión, decir que la sobretensión es despreciable, esto quiere decir que el electrodo no es polarizable [16].

Un incremento en la polarización significa que la deposición de cobre es más compleja [17]

2.11 Técnica Instrumental Electroquímica

Las técnicas electroquímicas ayudan a estudiar los procesos de reacción que ocurren en la interfase metal disolución, generados espontáneamente o por medio de una perturbación externa

La mayoría de las técnicas emplean un sistema de tres electrodos: Electrodo de trabajo, electrodo de referencia y contraelectrodo. Estos son conectados a un potencióstato el cual controla las variables de estudio. Los diferentes tipos e arreglos de celda y los parámetros medidos, definen el tipo de técnica a utilizar: voltametría, galvanometría, cronoamperometría, cronopotenciometría, técnicas de pulso, entre otras.

Dentro de las aplicaciones del uso de estas técnicas están:

- Analíticas → En función del electrolito (Concentración, estado químico)
- Estudio de Superficies → En función del electrodo (Área, Actividad)
- Monitoreo de Procesos → En función de la reacción (Mecanismo, Cinética)

2.11.1 Cronopotenciometría (CP)

Esta técnica considera el caso en el que la corriente se mantiene constante y el potencial se convierte en la variable dependiente que es determinada como función del tiempo [20].

La especie electro-activa se debe desplazar hacia el electrodo de trabajo solamente por un mecanismo de difusión lineal, lo cual se consigue empleando un electrolito soporte cuya concentración sea unas veinte veces mayor que la de la especie electro-activa. Además, en la disolución no deben existir corrientes de convección de ninguna clase. La duración de la electrólisis debe ser breve para que la capa de difusión no pueda alcanzar grandes espesores. Con ello se impide también la convección [21].

En los métodos cronopotenciométricos debe mantenerse una corriente de electrolisis constante y ésta debe tener una intensidad superior a la de la corriente de difusión de la especie activa. En estos métodos, se mide el intervalo de tiempo necesario para que el electrodo se polarice, y la raíz cuadrada de este tiempo resulta proporcional a la concentración de la especie activa en el seno de la disolución. La **Figura 2.11** es la representación gráfica de los resultados que se obtienen en cronopotenciometría [21].

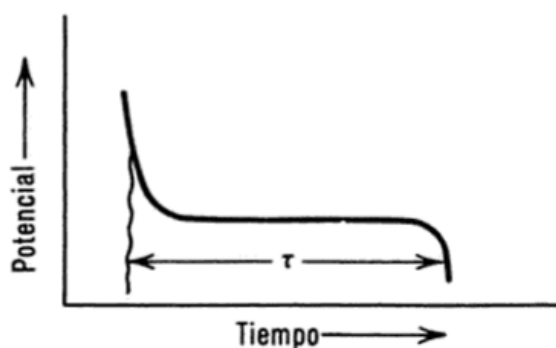


Figura 2.11 - Grafico Potencial v/s Tiempo

Al mantener la corriente constante, la electrolisis se efectúa a una velocidad constante en la superficie del electrodo. Considerando la relación de Nerst para sistemas reversibles se tiene lo siguiente:

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{C_{Ox}(0, t)}{C_{Red}(0, t)} \right) \quad (3.1)$$

Suponiendo un sistema en el que la corriente aplicada sea negativa y se tenga una disolución de oxidación, la concentración al electrodo disminuirá constantemente de C_0 a ϵ y el producto de la reacción de reducción aumentará en concentración de ϵ a C_0 . Cuando la concentración del oxidante llegue a ser prácticamente cero, habrá una variación brusca del potencial del electrodo. En este momento, al no alcanzar el oxidante, el electrodo ya no es capaz de mantener la corriente aplicada, por lo que comienza la reducción de otra sustancia que hubiera en la solución. El potencial

del electrodo adquirirá entonces el valor del potencial correspondiente al nuevo sistema. [20]

El intervalo de tiempo desde el inicio de la electrólisis (la estabilización del potencial) al decremento de la concentración del analito, a prácticamente cero en la superficie del electrodo, recibe el nombre de tiempo de transición. La ecuación de Sand relaciona la corriente impuesta y el tiempo de transición en el que el potencial se mantiene constante debido a la transformación electroquímica del analito en las inmediaciones del electrodo. [20]

$$\frac{1}{\tau^2} = \frac{\pi^2 n F A D_{ox}^{\frac{1}{2}}}{2i} C_{ox} \quad (3.2)$$

La ecuación 3.2 fue derivada bajo la premisa de que la sustancia es transportada al electrodo únicamente por difusión.

Las expresiones que definen la concentración al electrodo del oxidante y del reductor para un proceso de reducción por cronopotenciometría son:

$$\frac{C_{ox}(t, 0)}{C_{ox}^*} = 1 - \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.3)$$

$$C_{red}(t, 0) = \frac{2it^{\frac{1}{2}}}{nFA\pi^{\frac{1}{2}}D_{red}^{\frac{1}{2}}} = \xi \left(\frac{t}{\tau}\right)^{\frac{1}{2}} C_{ox}^* \quad (3.4)$$

Donde:

n = número de electrones transferidos

$C_{ox}(t, 0)$ = concentración del oxidante en la superficie del electrodo a un tiempo t

$C_{red}(t, 0)$ = concentración del reductor en la superficie del electrodo a un tiempo t

t = tiempo [s]

τ = tiempo de transición

C_{ox}^* = concentración del oxidante en la solución

$$\xi = \left(\frac{D_{ox}}{D_{red}}\right)^{\frac{1}{2}}$$

Para una electro-reducción, sustituyendo la Ecuación 3.3 y Ecuación 3.4 en la Ecuación 3.2 se tiene:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}} \quad (3.5)$$

Esta relación se conoce como la ecuación de Karaoglanoff y corresponde a la curva de la **Figura 2.12**. El término logarítmico de la Ecuación 3.5 se anula cuando el argumento es la unidad, lo cual ocurre cuando $t = \tau/4$. Por lo tanto, cuando el tiempo es igual a un cuarto del tiempo de transición se cumple que $E = E_{1/2} = E_{\tau/4} \cong E^{0'}$.

La gráfica $E = f\left(\log\left(\frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}\right)\right)$ es una línea recta, de cuya pendiente es inversamente proporcional a α , mientras que la ordenada al origen es igual a $E^{0'}$.

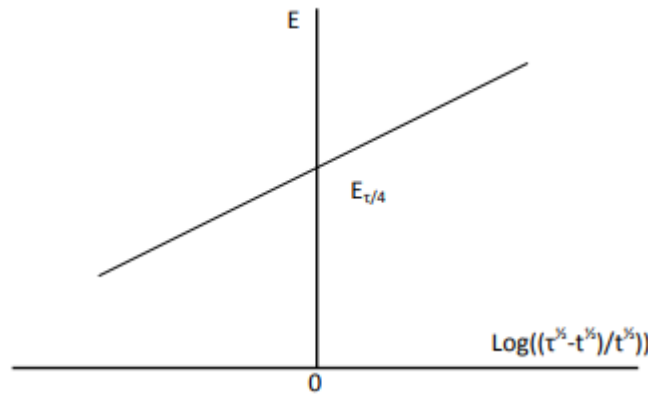


Figura 2.12 - Dependencia del potencial y del tiempo de transición de acuerdo con la ecuación de Karaoglanoff

Para una reacción de electro-oxidación, la ecuación de Karaoglanoff se transforma a:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{RT}{\alpha n F} \ln \frac{t^{1/2}}{\tau^{1/2} - t^{1/2}} \quad (3.6)$$

Para un proceso reversible se cumple la siguiente proporcionalidad entre el potencial a $E_{3\tau/4}$, donde el signo positivo se toma para un proceso de oxidación, mientras que el signo negativo para una reducción.

$$E_{\frac{3\tau}{4}} = E_1 \pm \frac{0,048V}{n} \quad (3.7)$$

Por otro lado, para un proceso irreversible, el potencial esta dado por la relación Belahay – Berzins. Que surge de sustituir la ecuación de sand en la función cinética de Butler – Volmer para una electro-reducción

$$E = E^{0'} + \frac{RT}{\alpha nF} \ln \left[\frac{2k^0}{(\pi D_{Ox})^{\frac{1}{2}}} \right] - \frac{RT}{\alpha nF} \left[\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.8)$$

Para una electro-oxidación se puede deducir la expresión:

$$E = E^{0'} - \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \ln \left[\frac{2k^0}{(\pi D_{Red})^{\frac{1}{2}}} \right] - \frac{RT}{(1 - \alpha)nF} \left[\tau^{\frac{1}{2}} - t^{\frac{1}{2}} \right] \quad (3.9)$$

El conocimiento previo del valor del potencial normal condicional permite evaluar la constante estándar heterogénea de velocidad de transferencia de electrones. [20]

CAPÍTULO 3 – TRABAJO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describirá los equipos que se utilizaron y el trabajo experimental realizado en esta investigación.

3.1 Materiales y equipo

3.1.1 Electrolito de trabajo

El electrolito utilizado corresponde a un electrolito sintético, cuyas composiciones se asemejan a las encontradas en la industria. Para este estudio experimental, se evaluaron 9 electrolitos con diferentes concentraciones de arsénico, antimonio, bismuto y aditivos (cola y tiourea), manteniendo constante las siguientes concentraciones:

- 45 [g/l] de Cu^{2+}
- 190 [g/l] de H_2SO_4
- 40 [mg/l] de Cl^-

En la **Tabla 3.1** se detalla las diferentes concentraciones para cada electrolito.

Tabla 3.1 - Concentración de cada elemento presente en los electrolitos de trabajo

Electrolito	Cu^{2+} [g/l]	H_2SO_4 [g/l]	Cl^- [mg/l]	As [g/l]	Sb [g/l]	Bi [g/l]	Tiourea [mg/l]	Cola [mg/l]	Relación Aditivos
E1	45	190	40	9,53	0,3	0,15	2	2	1/1
E2	45	190	40	9,53	0,3	0,15	2	6	1/3
E3	45	190	40	9,53	0,3	0,15	6	2	3/1
E4	45	190	40	15,17	0,2	0,08	2	2	1/1

E5	45	190	40	15,17	0,2	0,08	2	6	1/3
E6	45	190	40	15,17	0,2	0,08	6	2	3/1
E7	45	190	40	19,58	0,13	0,05	2	2	1/1
E8	45	190	40	19,58	0,13	0,05	2	6	1/3
E9	45	190	40	19,58	0,13	0,05	6	2	3/1

Cabe destacar que los elementos presentes en las últimas 5 columnas de la Tabla 3.1 son las variables de estudio para este trabajo.

Para obtener los iones y elementos presentes en cada electrolito se utilizaron los siguientes reactivos:

- Cu^{2+} : Se obtiene a partir de sulfato de cobre pentahidratado ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{SO}_4$) con una pureza del 99.99%
- Cl^- : Se obtiene a partir de cloruro de sodio (NaCl) con una pureza del 99,8%
- As: Se obtiene a partir de trióxido de arsénico (As_2O_3)
- Sb: Se obtiene a partir de trióxido de antimonio (Sb_2O_3)
- Bi: Se obtiene a partir de trióxido de bismuto (Bi_2O_3)
- H_2SO_4 : El ácido utilizado tiene una molaridad de 18M y una pureza del 97%

3.1.2 Cátodos Electrorefinación

Los cátodos utilizados están fabricados de acero inoxidable AISI 316L, bajo la norma ASTM 240/480 y cuyas especificaciones se presentan a continuación:

Tabla 3.2 - Composición Química Acero Inoxidable 316L

%C (max.)	%Mn (max.)	%Si (max.)	%Cr	%Ni	%Mo	%P (max.)	%S (max.)
0,03	2,00	0,75	16-18	10-14	2,00- 3,00	0,045	0,03

Tabla 3.3 - Propiedades mecánicas acero inoxidable 316L

Esfuerzo (min.) MPa	Fluencia	Esfuerzo (min.) MPa	Tracción	Elongación (Min.) %	Dureza Brinell (HB)
170		485		40	217

Se utiliza este tipo de acero, debido a que presenta una alta resistencia a la corrosión por picado (pitting), producido principalmente por el ion cloruro, adicionalmente tiene gran resistencia a la acción corrosiva de reactivos químicos, en especial al ácido sulfúrico. Al presentar la nomenclatura “L”, tiene un bajo contenido de carbono, lo cual aumenta la resistencia a la corrosión intergranular, además de mejorar su soldabilidad. [22]

3.1.3 Celda Electroquímica

La Celda Electroquímica (*Figura 3.1*), presenta una chaqueta de agua para para la circulación de agua y así obtener la temperatura de trabajo deseada, además en su parte superior tiene una tapa con 5 orificios, de los cuales 3 serán ocupados para los electrodos a utilizar y que serán descritos más adelante. Para la circulación de agua la celda está conectada mediante mangueras a un baño termoestabilizado, el cual controla la temperatura.



Figura 3.1 - Celda de Electrorefinación

3.1.4 Analizador Electroquímico Modelo 110B series

Para los experimentos electroquímicos se utilizará el Analizador Electroquímico Modelo 110B series, este equipo es un Potenciostato/Galvanostato que está diseñado para aplicaciones electroquímicas, que requieren corrientes relativamente grandes y altos Voltajes de operación, tal como el estudio de baterías, corrosión, electrólisis y galvanoplastia. El rango de control del potencial es de ± 10 V, el rango para la corriente es ± 2 A y para el voltaje de operación es de ± 25 V. el sistema contiene generador de función digital, un sistema de adquisición de dato, filtros de corriente, circuito de compensación iR , un potenciostato y un galvanostato. Este equipo es capaz de medir corriente bajo decenas de picoamperes. La corriente en estado estacionario de un electrodo de 10μ puede ser medido inmediatamente sin adaptadores externos. Este instrumento es razonablemente rápido. En ocasiones,

la velocidad de barrido en voltimetría cíclica puede ser de hasta 1000 V/s con un incremento en el potencial de 0.1 mV, o 5000 V/s con un incremento en el potencial de 1 mV.

El sistema múltiple de adquisición de datos de este instrumento permite una entrada externa, como una señal de espectroscopia, para ser grabada simultáneamente con los datos electroquímicos. Este instrumento también permite resetear automáticamente tanto el potencial como la corriente para compensar el “hardware drift” debido a la temperatura y el tiempo, logrando así que la re-calibración periódica de este instrumento sea innecesaria.

Este instrumento puede ser controlado por cualquier PC con Windows 98 en adelante. Es fácil de instalar y usar. La interfase del usuario es el clásico diseño de Windows. Los comandos, parámetros y opciones fueron escritos usando terminología que la mayoría de los químicos conocen. Una barra de tareas acoplable permite un rápido acceso a los comandos más utilizados.

Este instrumento provee muchas funciones, como un manejo sencillo de archivos, un amplio control experimental, gráficos flexibles, varios analizadores de datos y un eficiente simulador digital. Posee características adicionales que incluyen comandos macros, electrodos de trabajo acondicionados, selección de fuente, señal promedio, espectro de Fourier y un conveniente visor electroquímico.

Este equipo cuenta con las siguientes especificaciones:

- Potensiostato, Galvanostato (selección de modelos)
- Potencial: ± 10 V
- Corriente: ± 2 A
- Voltaje de Operación: ± 25 V
- Cuatro configuraciones del electrodo
- Impedancia de entrada del electrodo de referencia: 1012 Ω .
- Mínimo incremento del potencial en técnicas de barrido: 100 μ V
- Velocidad de actualización del potencial: 10 MHz
- Velocidad de barrido del potencial: 5000 V/s

- Máxima velocidad de muestreo: 1 MHz
- Rango de medición de corriente: 10⁻¹² – 0,2 A/V en 12 rangos.
- Reset automático
- Control de celda
- Dimensiones instrumento: 12,2" (W) x 9,2" (D) x 4,6" (H)
- Peso: 15 lb.



Figura 3. 2 - Analizador Electroquímico Modelo 110B series

3.1.5 Electrodo de trabajo/referencia/contra-electrodo

Se utilizaron 3 electrodos para este trabajo:

- Un electrodo de trabajo, el cual está compuesto de un cátodo de acero inoxidable AISI 316L y un alambre de cobre de 20 cm, ambos unidos mediante soldadura de plata al 35%.



Figura 3.3 - Electrodo de Trabajo

- Un electrodo referencial de Ag/AgCl ($E=+0,220$ V/SHE)



Figura 3.4 - Electrodo de Referencia

- Un contra-electrodo compuesto por un alambre de Pt de 1mm de diámetro, protegido por una capa de óxido de silicio.

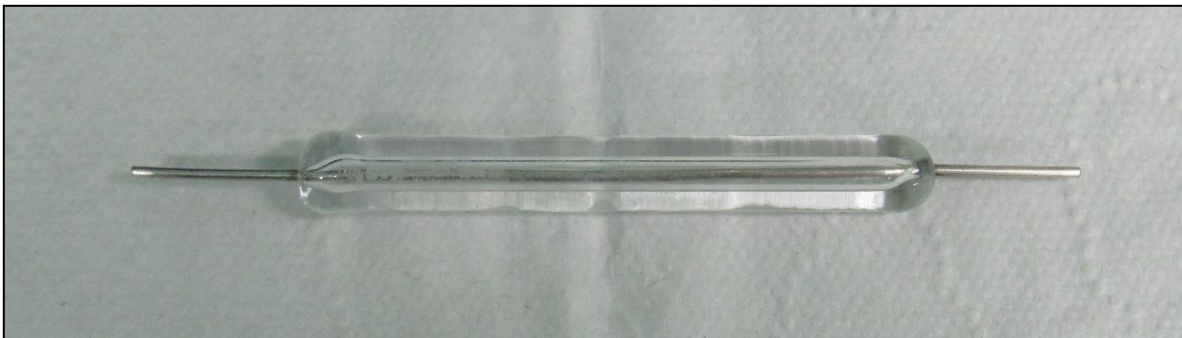


Figura 3.5 - Contraelectrodo

Los 3 electrodos fueron ubicados en la parte superior de la celda de Electrorefinación y conectados al Analizador Electroquímico Modelo 110B series, mediante 3 conectores del tipo caimán, como lo muestra la **Figura 3.6**, donde el conector verde corresponde al electrodo de trabajo, el conector rojo al electrodo de referencia y el conector blanco al contraelectrodo.

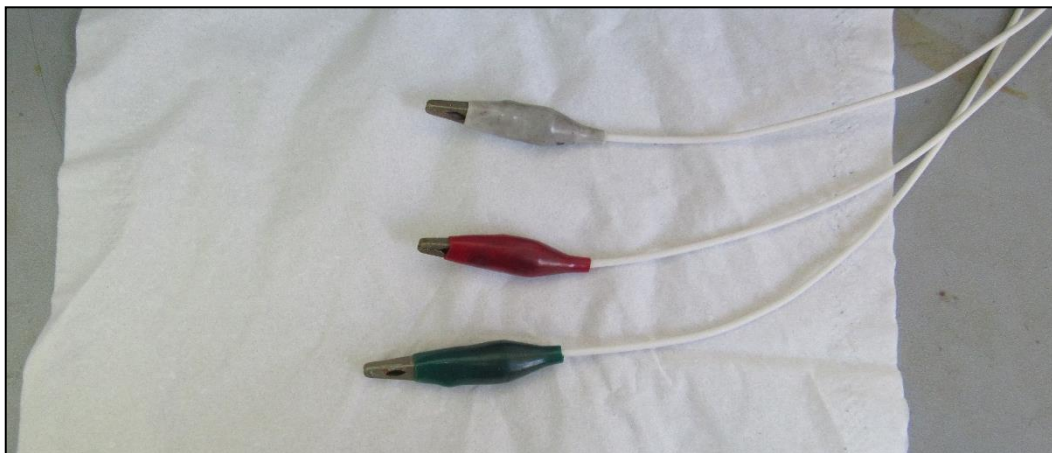


Figura 3.6 - Conectores tipo caimán

3.2 Procedimiento Experimental

Para la realización de cada experimento se siguieron las siguientes etapas:

- Preparación electrolito
- Instalación equipamiento
- Inicio Experimento
- Termino experimento

3.2.1 Preparación Electrolito

Se prepararon 100 [ml] de electrolito para cada experimento, con las condiciones descritas anteriormente. Para la disolución de arsénico, antimonio y bismuto se debió realizar los siguientes procedimientos:

- **Arsénico:** En un vaso precipitado de 50 [ml] se adiciona una parte del ácido sulfúrico necesario, paralelamente se masa la cantidad de trióxido de arsénico requerida. Una vez masada se adicionan pequeñas cantidades de trióxido de arsénico al vaso precipitado y a su vez 1 [ml] de H_2O_2 , todo esto en agitación y a temperatura (70-80°C). Se repite esta última parte cada vez que el burbujeo producto de oxígeno liberado se disipe.
- **Antimonio:** En un vaso precipitado de 50 [ml], se adiciona la parte restante del ácido sulfúrico y paralelamente se masa la cantidad de trióxido de

antimonio requerida. Una vez masada se adicionan pequeñas cantidades de trióxido de antimonio al vaso precipitado. Todo lo anterior a temperatura (70-80°C) y agitación. Se repite esta última parte cada vez que el trióxido de antimonio se disuelve en el vaso precipitado.

- Bismuto: Luego de disolver el trióxido de antimonio, en el mismo vaso precipitado adicionar la cantidad de trióxido de bismuto requerida en pequeñas cantidades. Lo anterior bajo agitación y a temperatura (70-80°C).

Luego de disolver estos tres elementos, trasvasijar ambas soluciones en un vaso precipitado de 100 [ml] continuando con la agitación y controlando que la temperatura sea de 60°C. Masar la cantidad de sulfato de cobre pentahidratado requerida, para luego adicionarla en el vaso precipitado, utilizar agua desionizada para trasvasijar todo el sulfato de cobre. A continuación, masar la cantidad de cloruro de sodio necesario y adicionarla en el vaso precipitado ayudándose de agua desionizada. Finalmente masar las cantidades de aditivos (Cola y tiourea) y adicionarlas al vaso precipitado, también ayudándose con agua desionizada. Una vez realizado lo anterior aforar con agua desionizada hasta los 100 [ml].

Luego de un corto periodo de tiempo, para que todos los elementos estén disueltos, filtrar la solución con un papel filtro 5B de mediana porosidad. Una vez filtrada, almacenar en un frasco de vidrio hermético de 150 [ml] y guardar en el baño termoestabilizado a 60°C toda una noche para que se elimine el oxígeno remanente.

3.2.2 Instalación equipamiento

En un mesón amplio, instalar el equipamiento para realizar los experimentos, el cual cuenta con: CPU, Analizador Electroquímico Modelo 110B series, Electrodo, Celda de Electrefinación y Baño termoestabilizado.

La CPU se conecta por medio de cable A/B 2.0 al Analizador Electroquímico Modelo 110B series. Este último se conecta a los 3 electrodos a utilizar (trabajo, referencial y contra-electrodo) por medio de un cable banana-caimán.

Por otra parte, se instala la celda de Electrorefinación, el cual por medio de mangueras se conecta al baño termoestatzado, para lograr la circulación de agua a 60°C. Finalmente de trasvasija el electrolito preparado (100 [ml]) a la celda y se ubican los 3 electrodos, de forma lineal, en los espacios ubicados en la parte superior de la celda. La instalación completa se muestra en la **Figura 3.7**.



Figura 3.7 - Instalación equipamiento

3.2.3 Inicio y Termino del Experimento

Una vez realizada la instalación, se procede a configurar el programa CH intrumentals software, el cual cuenta con cuatro pestañas principales de configuración, la primera para realizar un escáner a todas las conexiones, de tal modo de corroborar que este todo correcto (**Figura 3.8**). La segunda para seleccionar la técnica electroquímica a utilizar, para este caso, la técnica Cronopotenciometría (**Figura 3.9**). La tercera pestaña corresponde a los parámetros de operación (**Figura 3.10**), las cuales se describen a continuación.

- Cathodic Current: 0,028 – 0,032
- Anodic Current: Igual valor al ingresado a Cathodic Current
- High E Limit: 2
- High E Hold Time: 0
- Low E Limit: -2

- Low E Hold time: 0
- Cathodic Time: 18000
- Anodic Time: Igual valor al ingresado en Cathodic Time
- Initial Polarity: Cathodic
- Data Storage Intvl: 1
- Muber of Segments: 1
- Current Switching Priority: time

Finalmente, la última pestaña corresponde a la configuración del sistema (**Figura 3.11**), la cual debe mantenerse fija, sin alteración alguna.

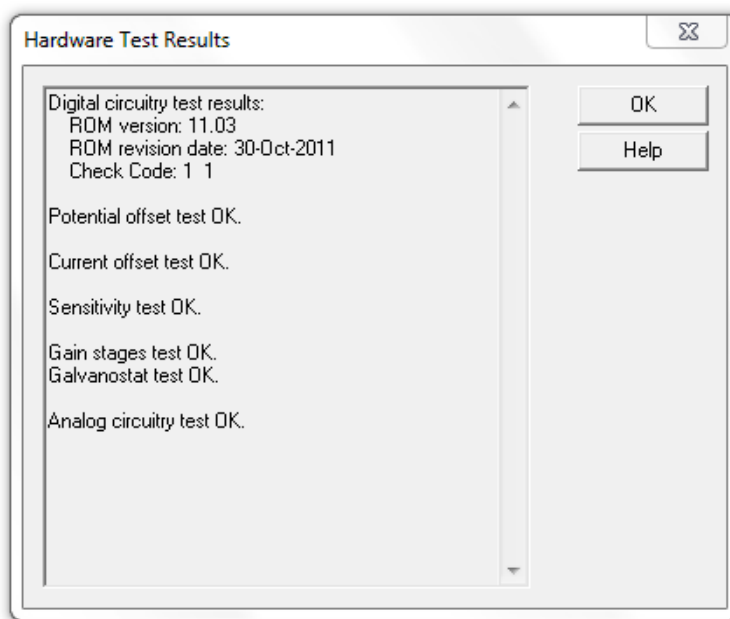


Figura 3.8 - Hardware Test

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE NÚDULOS EN CÁTODOS DE ELECTRO-REFINACIÓN
MEDIANTE EL USO DE LA TÉCNICA CRONOPOTENCIOMETRÍA

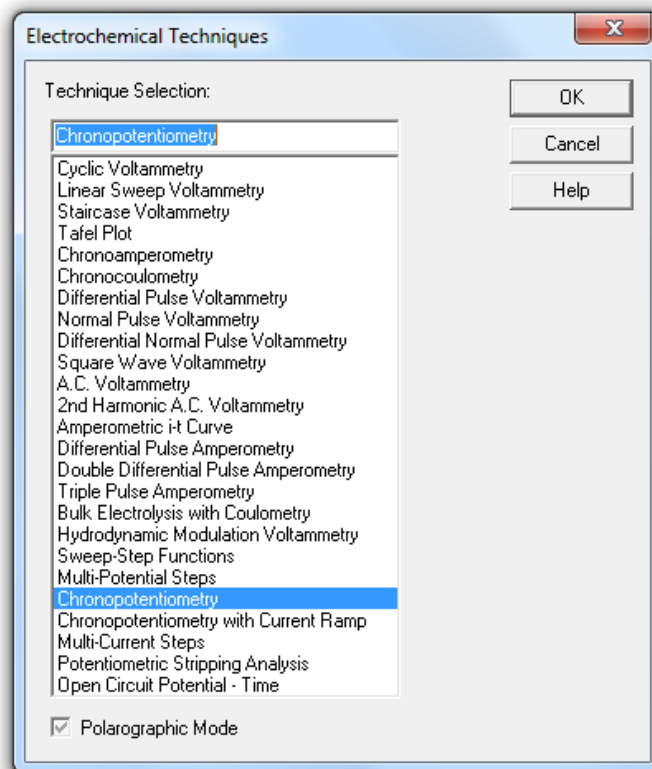


Figura 3.9 - Técnicas Electroquímicas

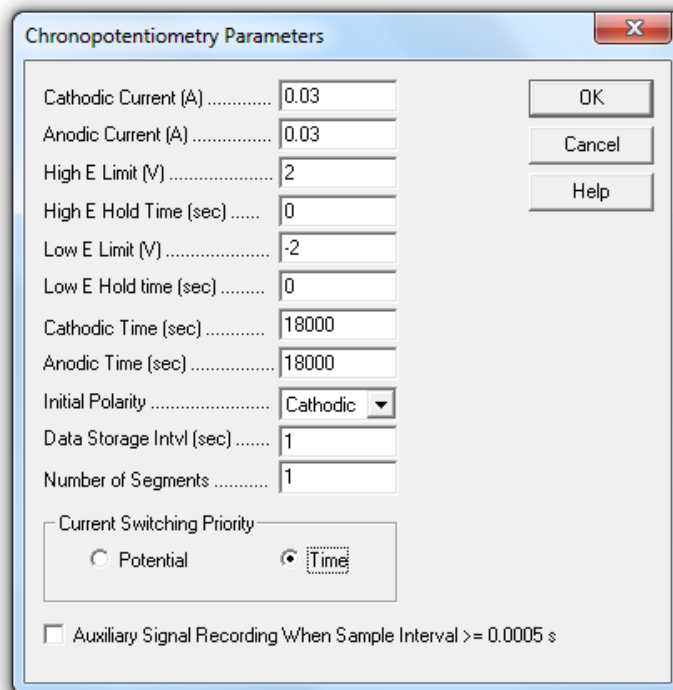


Figura 3.10 - Parámetros de operación

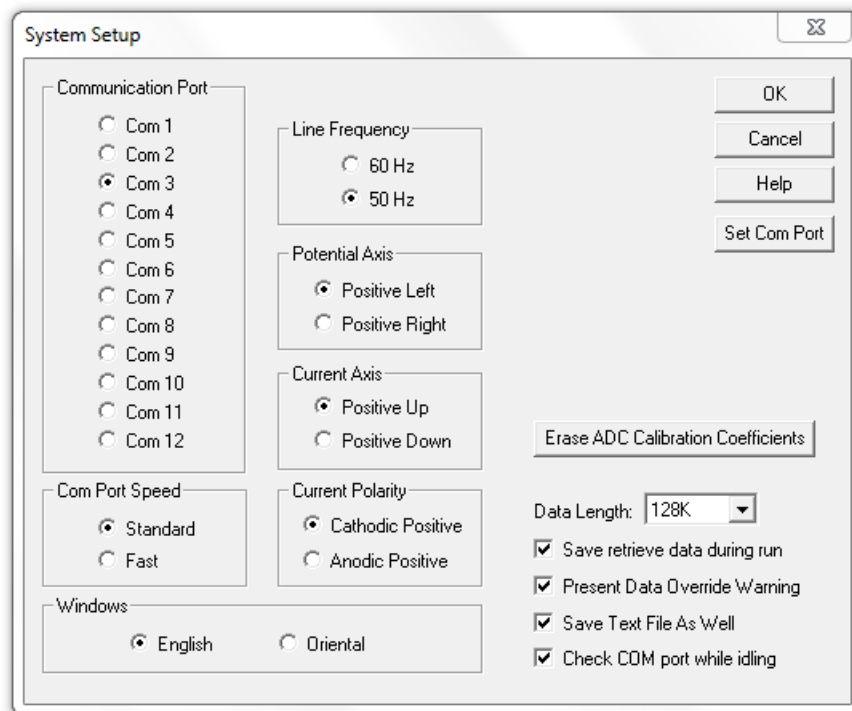


Figura 3.11 - Configuración del sistema

Una vez terminada la configuración, se procede a dar inicio al experimento. Terminado el experimento, se guarda la gráfica obtenida. Se procede a desconectar los electrodos, a desechar el electrolito y lavar la celda. El electrodo de trabajo se lava con etanol y se seca con secador, para eliminar restos de electrolito. Los electrodos de referencial y contra-electrodo se lavan con agua desionizada y se guardan.

3.3 Método Analítico

3.3.1 Análisis mediante diferencias (ajustado-real)

Para el análisis de los gráficos obtenidos mediante la técnica cronopotenciometría, se exportaron los datos a plantillas de Excel. Cada experimento se analizó en plantillas por separado, debido a la gran cantidad de datos (18.000 por cada experimento).

Una vez realizado lo anterior, se graficó en Excel cada experimento, con el fin de obtener una ecuación que represente adecuadamente los valores experimentales, lo anterior se logra por medio de una regresión polinomial de grado 4.

$$y = ax^4 + bx^3 + cx^2 + dx + e \quad (3.10)$$

Para ello fue necesario graficar los últimos 15.000 datos para obtener una gráfica como lo muestra la imagen **Figura 3.12** (cuyos ejes no se aprecian en la imagen).

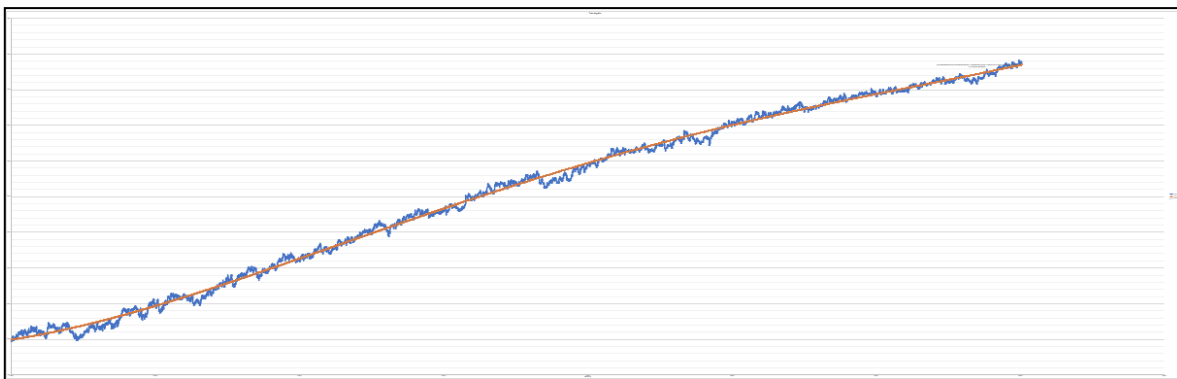


Figura 3.12 - Gráfica Potencial v/s Tiempo obtenida en Microsoft Excel

Obtenida la ecuación de grado 4, con su R^2 respectivo, se procede a determinar el potencial ajustado para cada segundo (solo en los últimos 15.000 datos) y luego la diferencia absoluta entre el potencial real y el ajustado, con tal de obtener un valor para cada segundo, que estime la variación que tuvo el potencial respecto a la tendencia obtenida.

Finalmente se determina el promedio y la desviación estándar de estos valores obtenidos, con el fin de cuantificar cada gráfico y posteriormente realizar un análisis comparativo.

3.3.2 Análisis estadístico mediante conglomerados

El análisis de conglomerados es una técnica estadística multivariante que busca agrupar elementos o variables tratando de lograr la máxima homogeneidad en cada grupo y la mayor diferencia entre los grupos [23]

Las soluciones no son únicas, en la medida en que la pertenencia al conglomerado para cualquier número de soluciones depende de muchos elementos del procedimiento elegido. Por otra parte, la solución por conglomerados depende totalmente de las variables utilizadas, la adición o destrucción de variables relevantes puede tener un impacto substancial sobre la solución resultante [23].

Los algoritmos de formación de conglomerados se agrupan en dos categorías [23]:

- **Algoritmos de partición:** Método de dividir el conjunto de observaciones en k conglomerados (clúster), en donde k lo define inicialmente el usuario.
- **Algoritmos jerárquicos:** Método que entrega una jerarquía de divisiones del conjunto de elementos en conglomerados.

Para el caso de esta memoria, se realizará el método por partición.

CAPITULO 4 – ANÁLISIS DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Calibración

Para calibrar el Analizador Electroquímico Modelo 110B series, se realizaron varios experimentos de prueba. Estos experimentos se realizaron a base de algunos documentos científicos estudiados. Se evaluaron dos condiciones para establecer un óptimo funcionamiento del equipo.

4.1.1 Experimentos variando cantidad de Tiourea

Se evaluaron dos valores de tiourea, para obtener resultados similares a los obtenidos el documento científico que tiene como nombre “Computerized scaled cells to study the effect of additive ratios and concentrations on nodulation during coper electrorefining” (*Figura 4.1*)

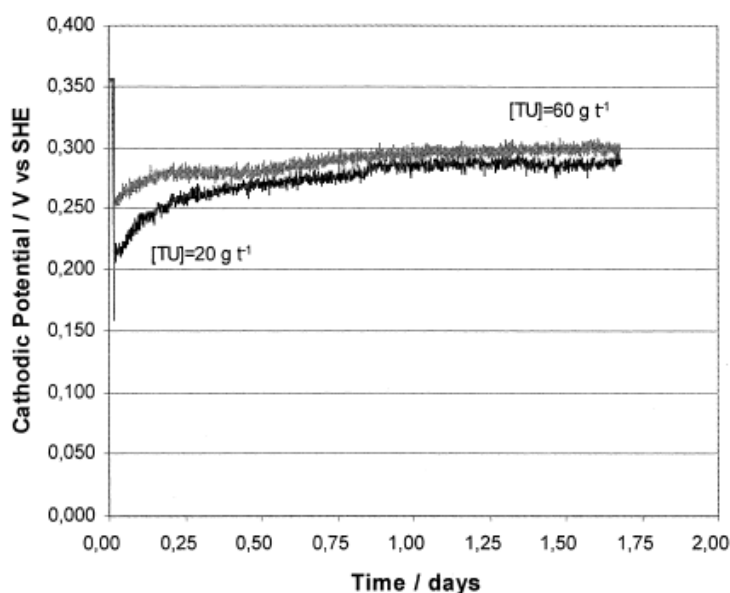


Figura 4.1 - Efecto de dos concentraciones de tiourea en la evaluación del potencial catódico para cátodos de cobre, a una densidad de corriente de 250 A/m² y electrolito base con 40 mg/l de Cl⁻

Por lo tanto, se utilizaron dos valores de tiourea: 2mg/l y 6 mg/l para conservar la relación del experimento del documento científico. Adicionalmente se utilizaron la

misma densidad de corriente como el mismo electrolito. Los resultados obtenidos se observan en la **Figura 4.2**

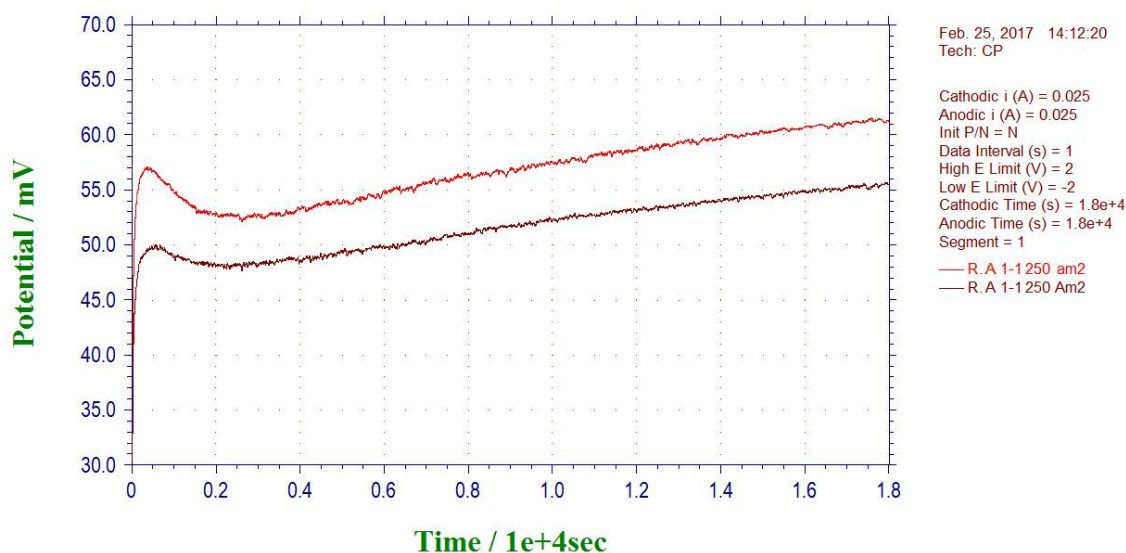


Figura 4.2 - Efecto de diferentes concentraciones de tiourea en el potencial del electrodo de trabajo

Se observa que al aumentar la cantidad de tiourea el potencial medido aumenta, como también se aprecia en el gráfico del documento. Por lo tanto, se puede establecer que los experimentos realizados están dentro de los márgenes que ya se han estudiado en investigaciones previas.

4.1.2 Experimentos variando la densidad de corriente

Se evaluaron 3 densidades de corriente diferentes, para obtener los resultados que se establecieron en el documento “Electrochemical and Metallographic Characterization of Inhibitor Variation in Copper Refining Electrolysis” donde se definió que un aumento en la densidad de corriente, provoca un efecto despolarizador en el cátodo, lo que produce una disminución en el potencial. Por lo tanto, se evaluaron 3 densidades de corriente: 300, 350 y 400 [A/m²] con un electrolito base con 2 mg/l de Tiourea. Los resultados se observan en la **Figura 4.3**

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE NÓDULOS EN CÁTODOS DE ELECTRO-REFINACIÓN
MEDIANTE EL USO DE LA TÉCNICA CRONOPOTENCIOMETRÍA

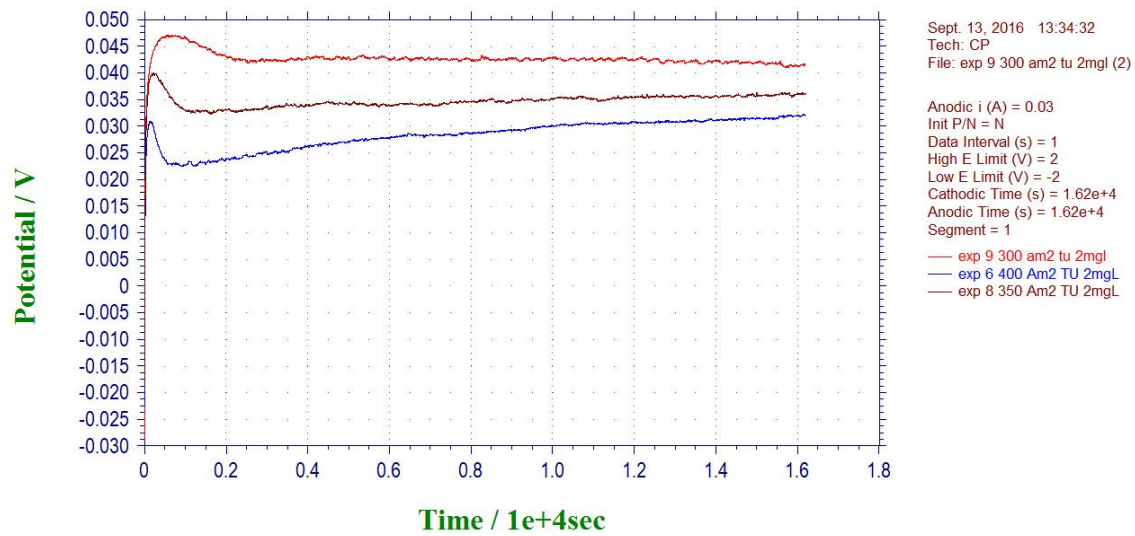


Figura 4.3 - Efecto de diferentes densidades de corriente en el potencial del electrodo de trabajo

Como se aprecia, un aumento en la densidad de corriente, presentó una disminución en el potencial, por lo que se puede establecer que el equipo esta en condiciones de poder ser operado.

Con lo analizado en ambas condiciones experimentales, se puede establecer que el equipo se encuentra calibrado y en condiciones de ser operado.

4.2 Variación Potencial

Mediante la metodología explicada en el capítulo 3 - sección 3.3, se determinaron los promedios y las desviaciones estándar de cada gráfica, las cuales se presentan en **Anexo A**. Del mismo modo, de la sección anterior, se utilizará el concepto de densidad de corriente 300 ± 20 [A/m²], para facilitar el análisis de los resultados de esta sección.

4.2.1 Variación del potencial en función de la Relación de Aditivos y MFR

En la **Figura 4.4** se presentan los resultados experimentales obtenidos, los valores a comparar son la relación de aditivos, para los 3 valores de MFR estudiados: 200, 100 y 40; como también para los 3 valores de densidad de corriente: 280, 300 y 320. Cabe destacar que la relación de aditivos corresponde a la relación Tiourea—Cola.

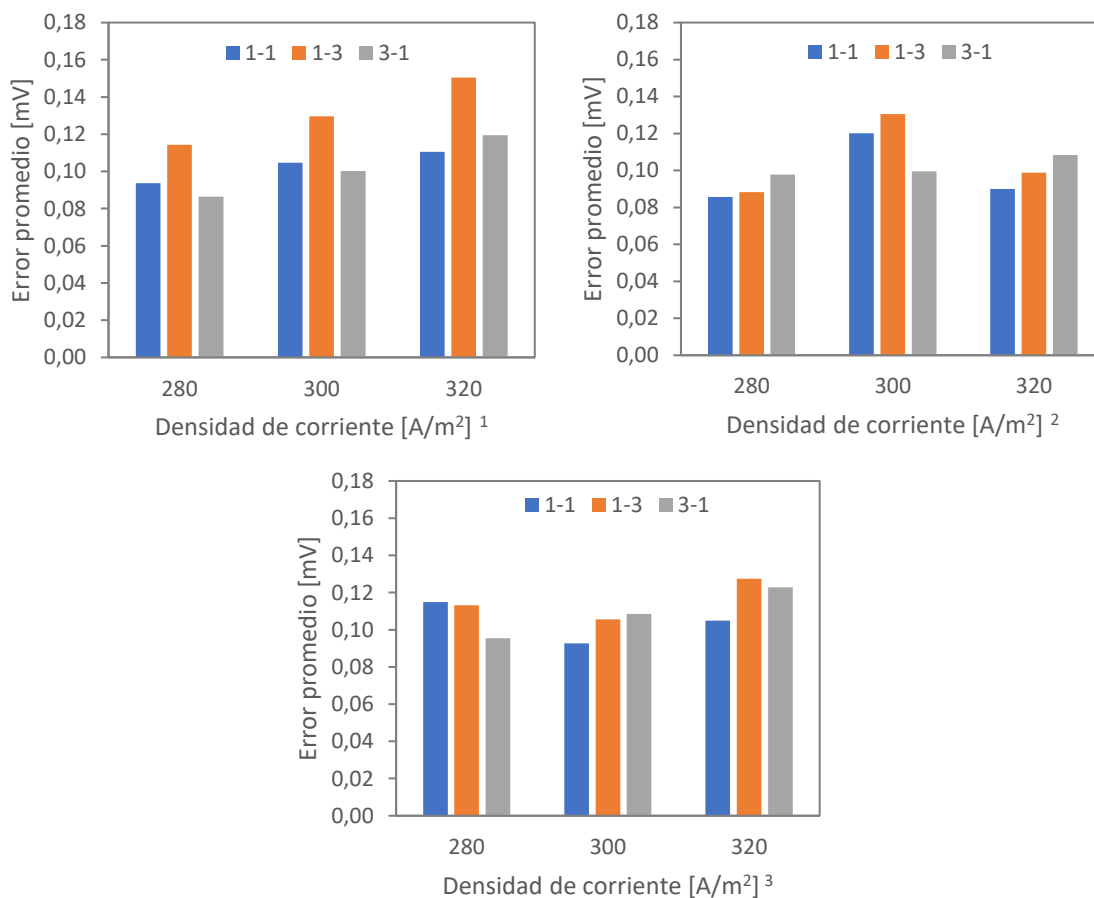


Figura 4.4 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 (1), MFR 100 (2) y MFR 40 (3) e $i = 280, 300$ y 320 [A/m²] (Potencial)

Al analizar los 3 gráficos en conjunto de la **Figura 4.4**, podemos definir que en la mayoría de los datos analizados la relación de aditivos 1-3 presenta las mayores variaciones del potencial, aunque en algunos casos la diferencia no es tan significativa respecto a las otras relaciones de aditivos. Del mismo modo, para algunos casos se puede establecer que la relación de aditivos 3-1 presenta menores variaciones del potencial, aunque también para algunos resultados las diferencias son mínimas. Finalmente, para las diferentes densidades de corriente estudiadas (280, 300 y 320 A/m^2) no se puede establecer ninguna relación o tendencia, debido a que no existen diferencias significativas entre ellas.

A continuación, se comparan los MFR, para las 3 relaciones de aditivos estudiados: 1-1, 1-3 y 3-1. Como también para los 3 valores de densidad de corriente: 280, 300 y 320. Cabe destacar que la relación de aditivos corresponde a la relación Tiourea—Cola.

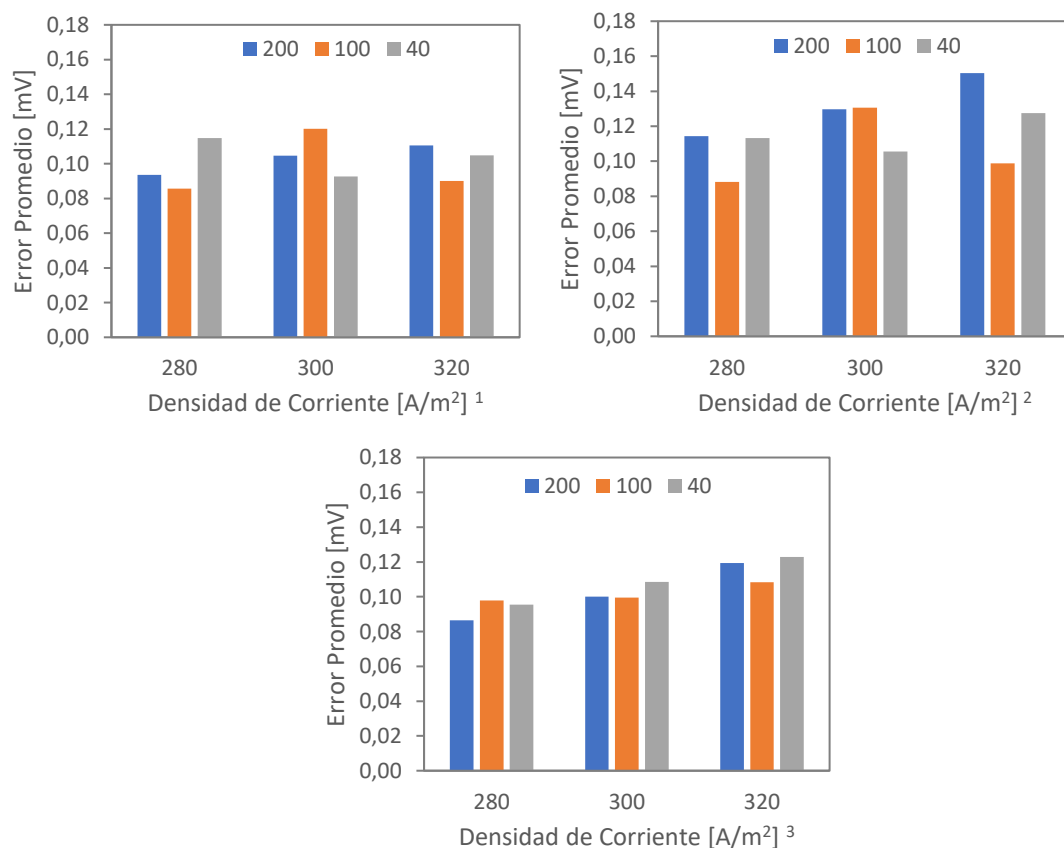


Figura 4.5 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2) y 3-1 (3) e $i = 280, 300$ y 320 A/m^2 (Potencial)

Como se aprecia en los 3 gráficos de la

Figura 4.5, no se puede establecer una tendencia clara, debido a que no se puede establecer claramente que valor de MFR arroja las mayores variaciones del potencial. Finalmente, para las diferentes densidades de corriente estudiadas (280, 300 y 320 $[A/m^2]$) no se puede establecer ninguna relación o tendencia, debido a que no existen diferencias significativas entre ellas.

Por lo tanto, para las siguientes secciones, al no haber una correlación definida respecto a la densidad de corriente, se utilizará el concepto de $300 \pm 20 [A/m^2]$ y de esta forma analizar los resultados con mayor claridad.

4.2.2 Relación de aditivos: Densidad de corriente $300 \pm 20 [A/m^2]$

Como se puede apreciar en la gráfica, bajo las condiciones MFR 200 e $i = 300 \pm 20 [A/m^2]$, se tiene que: para una relación de aditivos 1-1 el error promedio obtenido es de 0,103 [mV], para el caso de una relación de aditivos 1-3, el error promedio es de 0,131y para una relación de aditivos 3-1, el error promedio es de 0,102 (**Figura 4.6**). De acuerdo con lo observado, la relación de aditivos 1-3 presenta un error promedio del 27% mayor a las otras relaciones de aditivos, esto quiere decir que una mayor cantidad de cola provoca una variación mayor en el potencial durante la electrodeposición, a diferencia de las otras relaciones (1-1 y 3-1).

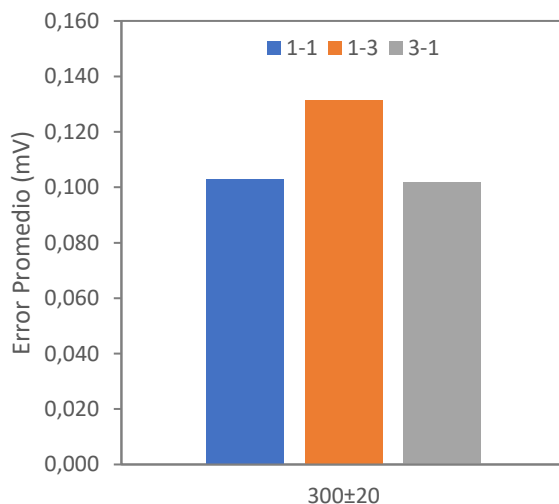


Figura 4.6 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 e $i = 300 \pm 20 [A/m^2]$ (Potencial)

Para la condición MFR 100 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] se puede apreciar que: para una relación de aditivos 1-1 se observa un error promedio de 0,099 [mV], para el caso de una relación de aditivos 1-3, el error promedio es de 0,106 [mV] y finalmente para una relación de aditivos 3-1 el error promedio fue de 0,102 [mV] (**Figura 4.7**). Bajo estas condiciones, la relación de aditivos 1-3 presenta un error promedio del orden del 7% mayor a la razón 1-1 y 4% mayor a la razón 3-1. Por lo que una mayor cantidad de cola o tiourea arroja mayores variaciones en el potencial, a diferencia de una cantidad semejante de ambos aditivos.

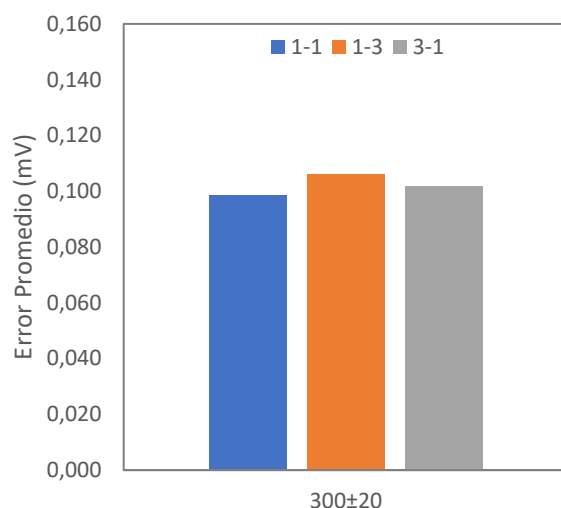


Figura 4.7 - Variación Aditivos para la condición: MFR 100 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Potencial)

Finalmente, para la condición MFR 40 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] se observa lo siguiente: para el caso de una relación de aditivos 1-1, el error promedio es de 0,104 [mV], para una relación de aditivos 1-3 se tiene un error promedio de 0,115 [mV] y para el caso de una relación 3-1, el error promedio es de 0,109 [mV] (**Figura 4.8**). Se aprecia que la razón 3-1 presenta un error promedio del orden del 10% mayor a la razón 1-1 y 6% mayor a la razón 3-1. Esto quiere decir una cantidad mayor de cola, provoca mayores variaciones en el potencial, a diferencia de una cantidad semejante de aditivos que presentan menores variaciones en el potencial.

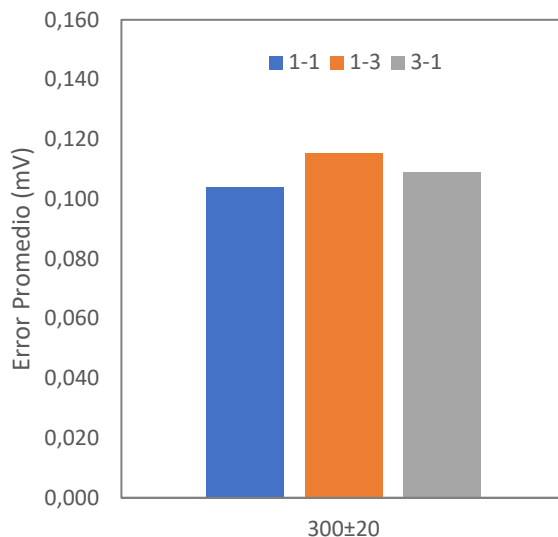


Figura 4.8 - Variación Aditivos para la condición: MFR 40 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Potencial)

Analizando los 3 gráficos en conjunto, se puede concluir que la razón 1-3 presenta las mayores variaciones en el potencial, esto quiere decir que mayores cantidades de cola en solución, aumentan la variación en el potencial. Por otra parte, la razón 1-1, presentó los menores valores, por lo tanto, cantidades semejantes de cola y tiourea logran menores variaciones en el potencial. Sin embargo, en lo que respecta al MFR no se logra apreciar alguna tendencia, por lo que se estudiará en detalle más adelante.

4.2.3 Molar Fraction Ratio (MFR): Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m²]

Como se puede apreciar en la gráfica, bajo las condiciones R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] se logra observar que para un MFR = 200 el error promedio es de 0,103 [mV], para un MFR = 100 se tiene un error promedio de 0,099 [mV] y para un MFR = 40 el error promedio es de 0,104 [mV] (**Figura 4.9**). Según lo observado, un MFR 200 presenta un error promedio del 4% mayor al MFR 100, pero un 1% menor al MFR 40, por lo tanto, no se aprecia una tendencia clara, a diferencia de los resultados de rugosidad, en lo que se observa una relación con los valores de MFR.

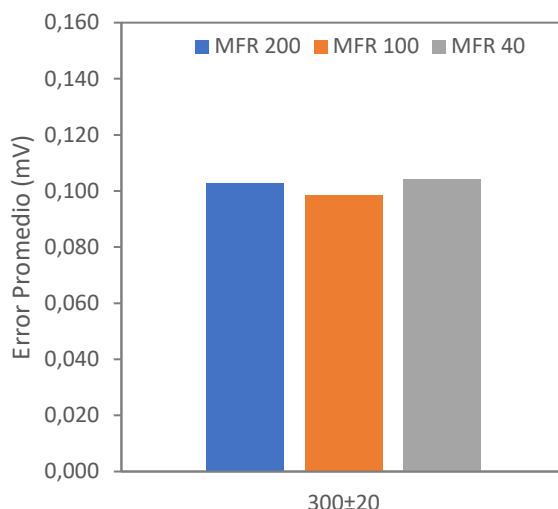


Figura 4.9 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Potencial)

Para la condición R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²], se tiene que para un MFR = 200 el error promedio obtenido es 0,131 [mV], para un MFR = 100, el error promedio es 0,106 [mV] y finalmente para un MFR = 40 se obtuvo un error promedio de 0,115 [mV] (**Figura 4.10**). Se aprecia que MFR 200 presenta un error promedio del orden del 23% mayor a un MFR 100 y un 13% mayor a un MFR 40. Aunque el mayor error promedio se observa para un MFR 200, no se observa una tendencia en los resultados obtenidos, debido a que el MFR 100 presenta los menores valores. Por lo tanto, no se puede establecer una relación entre error promedio y MFR bajo estas condiciones.

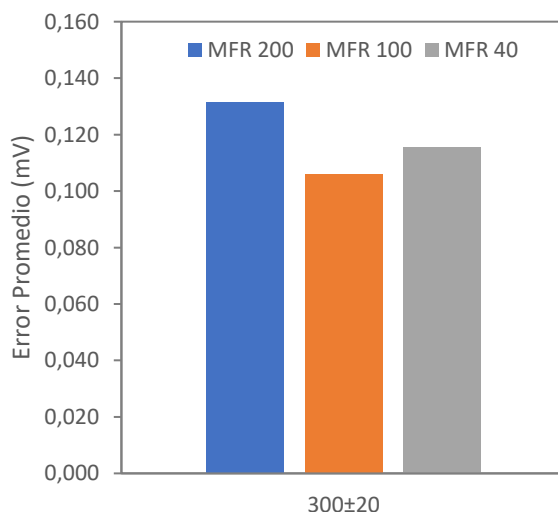


Figura 4.10 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Potencial)

Finalmente, para la condición R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²], se tiene que para un MFR = 200 el error promedio obtenido es de 0,102 [mV], para un MFR = 100, el error promedio es de 0,102 [mV] y para un MFR = 40 el error promedio es de 0,109 [mV] (**Figura 4.11**). Para estas condiciones se aprecia que con un MFR = 40 se obtiene una mayor variación en el potencial en comparación a los otros valores de MFR estudiados (7%). Estos resultados no se asemejan a los obtenidos previamente, ni a los obtenidos en lo que respecta a rugosidad, solo se puede establecer que bajo estas condiciones una baja concentración de arsénico o en su defecto una mayor cantidad de bismuto o antimonio provoca esta mayor variación.

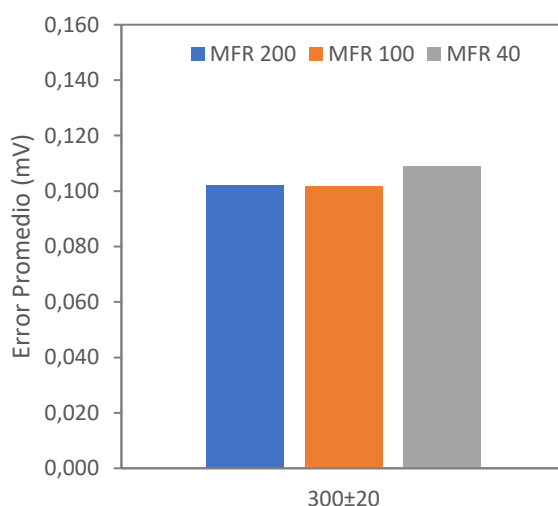


Figura 4.11 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Potencial)

Si comparamos los tres resultados mostrados anteriormente, podemos observar que no existe tendencia ni relación alguna. Ya que no se pudo establecer que MFR provocaba las mayores variaciones en el potencial y viceversa. Adicionalmente los resultados se mantienen en un rango acotado para los 3 MFR estudiados. Por lo tanto, no se puede concluir ni establecer relaciones entre los valores de MFR estudiados y la variación del potencial, como sí se logró para el análisis de rugosidad.

Por lo tanto, si analizamos en conjunto ambas secciones (4.2.2 y 4.2.3) no podemos establecer, bajo los parámetros de trabajo experimental de este estudio, las mejores condiciones, que entreguen las menores variaciones al potencial.

4.3 Rugosidad Cátodo Acero inoxidable 316-L

Inicialmente se determinó la rugosidad del acero inoxidable 316-L, con el fin de tener un punto de referencia al momento de determinar la rugosidad de los cátodos de cobre obtenidos. Los resultados obtenidos son los siguientes:

Tabla 4.1 - Medición de rugosidad [μm] del acero inoxidable 316-L

	Medición 1	Medición 2	Medición 3
Rugosidad [μm]	0,235	0,249	0,256

4.4 Rugosidad Cátodos de cobre

Una vez obtenidas las imágenes aumentadas a los cátodos de cobre logrados, se determinan la rugosidad de cada uno en tres puntos diferentes, como lo muestra la **Figura 4.12**

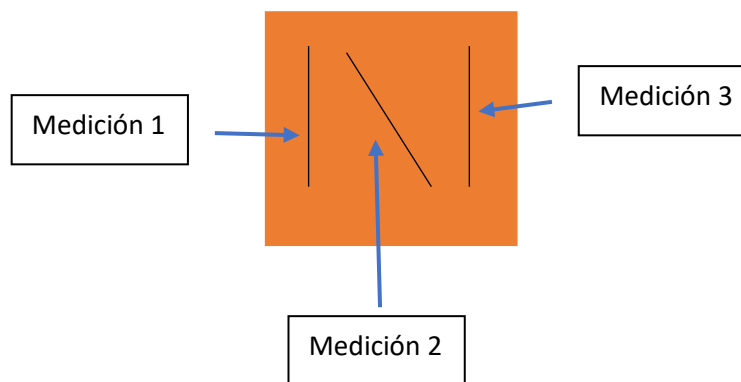


Figura 4.12 - Puntos de medición de rugosidad

Los valores obtenidos se presentan en **Anexo B**.

4.4.1 Relación de aditivos: Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m²]

Bajo las condiciones MFR 200, $i = 300 \pm 20$ [A/m²] y una variación en la relación de aditivos se obtiene; para una relación 1-1 una rugosidad promedio de 2,67 [μm], con una relación de aditivos de 1-3, se obtuvo una rugosidad promedio de 3,02 [μm], finalmente para la relación de aditivos 3-1 se obtuvo una rugosidad promedio de 2,58 [μm] (**Figura 4.13**). Como se puede observar la relación de aditivos 1-3 presenta una rugosidad del orden del 13% mayor a la medida para una razón de 1-1, mientras que para la razón 3-1 se observa un incremento superior al 17%. Una mayor cantidad de tiourea en el electrolito de trabajo o una cantidad semejante de cola y tiourea arrojan rugosidades menores, con una depositación más homogénea en comparación a una relación de aditivos 1-3. Lo que se puede apreciar en las imágenes mediante lupa estereoscópica del **ANEXO D** (**Figura D.1** y **Figura D.2**)

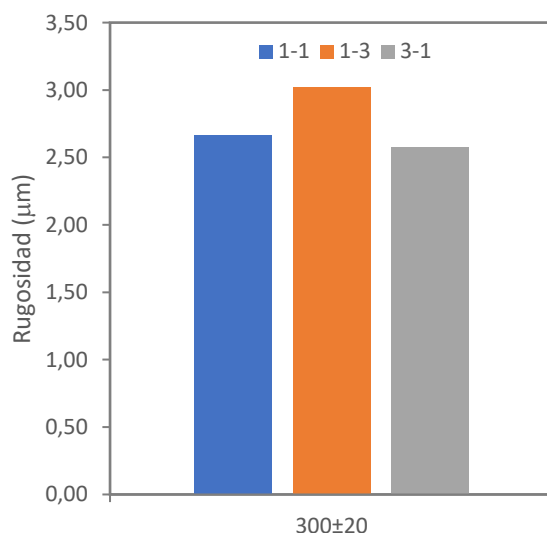


Figura 4.13 - Variación Aditivos para la condición: MFR 200 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Rugosidad)

Ahora para las condiciones MFR 100, $i = 300 \pm 20$ [A/m²] y una variación en la relación de aditivos se obtiene; para una relación 1-1 una rugosidad promedio de 2,54 [μm], para el caso de una relación de aditivos de 1-3, se obtuvo una rugosidad promedio de 2,62 [μm], finalmente para la relación de aditivos 3-1 se obtuvo una

rugosidad promedio de $2,32\text{ }\mu\text{m}$] (**Figura 4.14**). Como se puede observar la relación de aditivos 1-3 presenta una rugosidad del orden del 3% mayor a la medida para una razón de 1-1, mientras que para la razón 3-1 se observa un incremento superior al 13%. Esto quiere decir que bajo las condiciones MFR 100 y $i = 300 \pm 20$ una mayor cantidad de cola o una relación semejante de ambos aditivos en el electrolito logra un depósito más rugoso, en comparación a un electrolito con mayor cantidad de tiourea. Lo anterior se puede observar en las imágenes mediante lupa estereoscópica del **ANEXO D** (**Figura D.3** y **Figura D.4**)

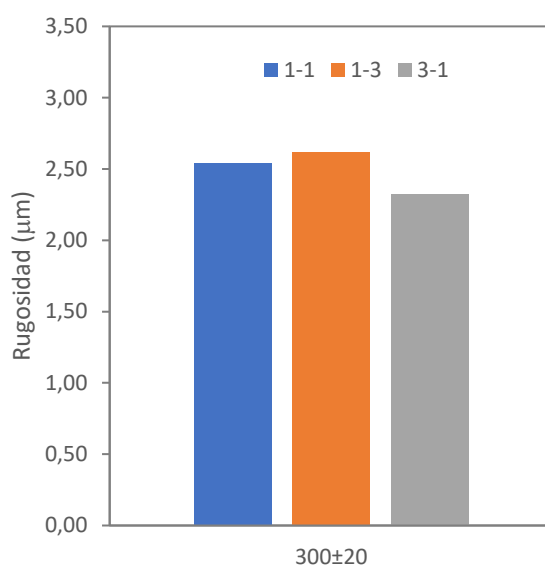


Figura 4.14 - Variación Aditivos para la condición: MFR 100 e $i = 300 \pm 20$ [A/m^2] (Rugosidad).

Bajo las condiciones MFR 40, $i = 300 \pm 20$ [A/m^2] y una variación en la relación de aditivos se obtiene para una relación 1-1, una rugosidad promedio de $2,16\text{ }\mu\text{m}$, con una relación de aditivos de 1-3, se obtuvo una rugosidad promedio de $2,34\text{ }\mu\text{m}$, finalmente para la relación de aditivos 3-1 se obtuvo una rugosidad promedio de $2,28\text{ }\mu\text{m}$] (**Figura 4.15**). Como se puede observar la relación de aditivos 1-3 presenta una rugosidad del orden del 8% mayor a la medida para una razón de 1-1, mientras que para la razón 3-1 se observa un incremento superior al 3%. El presentar una mayor cantidad de Cola o de Tiourea en el electrolito para la condición de MFR 40 y $i = 300 \pm 20$, provoca un depósito más rugoso en

comparación al depósito con una razón 1-1. Como lo muestran las imágenes mediante lupa estereoscópica del **ANEXO D** (*Figura D.5 y Figura D.6*)

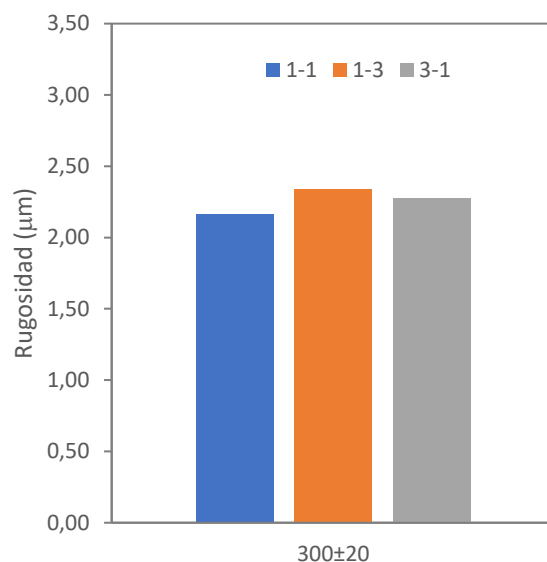


Figura 4.15 - Variación Aditivos para la condición: MFR 40 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Rugosidad).

Comparando los resultados de los tres gráficos presentados anteriormente, se aprecia que, para los 3 casos, la relación de aditivos 1-3 presentó mayor rugosidad, esto implica que una mayor cantidad de cola en el electrolito afecta negativamente a la calidad superficial del cátodo de cobre. Sin embargo, para un MFR 40, los valores de rugosidad fueron menores. Por lo tanto, se establece que un aumento en la cantidad de cola provoca un aumento en la rugosidad, no obstante, los valores de MFR presentan mayor importancia, por lo que a bajos valores de MFR, la relación de aditivos pierde relevancia.

4.4.2 Molar Fraction Ratio (MFR): Densidad de corriente 300 ± 20 [A/m²]

Para este segmento, el análisis se enfocó principalmente en dos variables de estudio: MFR y Relación de aditivos, esto debido a que la variación en la densidad de corriente no arrojó diferencias significativas, por lo que los resultados se agruparon en un intervalo de densidad de corriente de $i = 300 \pm 20$ A/m².

Como se puede apreciar en la gráfica, dadas las condiciones R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²], se tiene que: para un MFR = 200 la rugosidad promedio es de 2,67 [μm], para un MFR = 100, la rugosidad promedio es de 2,54 [μm], finalmente para un MFR = 40, la rugosidad promedio es de 2,16 [μm] (**Figura 4.16**). Por lo tanto, un MFR 200 presenta una rugosidad del orden del 5% mayor a un MFR 100 y 23% mayor a un MFR 40. La tendencia observada implica que a menor MFR menor es la rugosidad de los cátodos de cobre, esto significa que exceso en la cantidad de arsénico en el electrolito de trabajo o una baja cantidad de antimonio y bismuto en el electrolito, tiene el potencial de favorecer un crecimiento dendrítico a diferencia de una proporción menor entre las concentraciones de Arsénico, antimonio y bismuto, donde los cátodos de cobre presentan un crecimiento más homogéneo. Lo que se puede apreciar en las imágenes mediante lupa estereoscópica del **ANEXO D** (**Figura D.7** y **Figura D.8**)

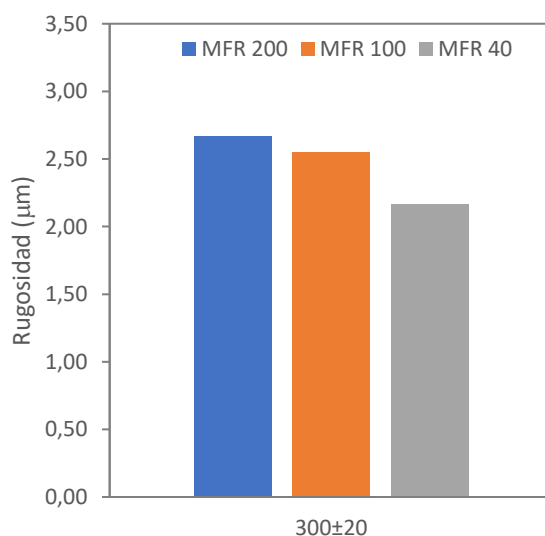


Figura 4.16 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Rugosidad)

Para la condición R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²], se observa que: para MFR 200, la rugosidad promedio es de 3,02 [μm], para el caso de un MFR 100, se tiene que la rugosidad promedio es de 2,62 [μm], finalmente para un MFR 40 se tiene una rugosidad promedio de 2,34 [μm] (**Figura 4.17**). Por lo tanto, un MFR 200 presenta una rugosidad del orden del 15% mayor a un MFR 100 y 29% mayor a un MFR 40. Se observa una tendencia idéntica a la relación de aditivos 1-1, la cual a

menor MFR, menor es la rugosidad presente en los cátodos de cobre. Lo anterior se puede observar en las imágenes mediante lupa estereoscópica del **ANEXO D** (*Figura D.9 y Figura D.10*)

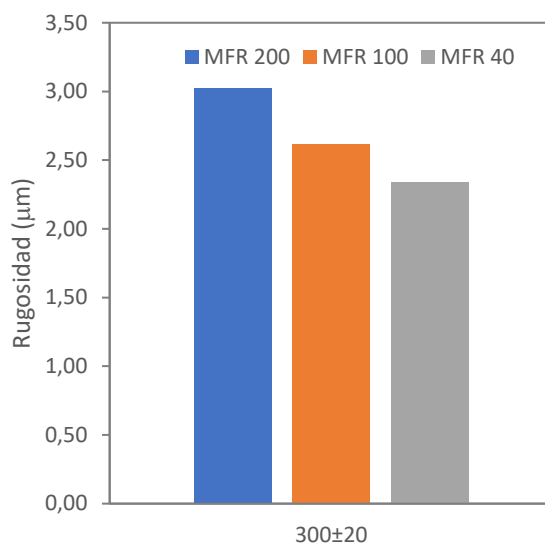


Figura 4.17 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 1-3 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Rugosidad)

Finalmente, para la condición R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²], se tiene lo siguiente: para un MFR 200 la rugosidad promedio es de 2,58 [μm], para el caso de un MFR 100 la rugosidad promedio es de 2,32 [μm] y finalmente para un MFR 40 la rugosidad promedio es de 2,28 [μm] (*Figura 4.18*). Por lo tanto, un MFR 200 presenta una rugosidad del orden del 11% mayor a un MFR 100 y 13% mayor a un MFR 40. Bajo estas condiciones, la tendencia de los gráficos anteriores continua, aunque la diferencia entre un MFR 100 y MFR 40 es solo de un 2%. Las imágenes mediante lupa estereoscópica para estas condiciones se presentan en el **ANEXO D** (*Figura D.11 y Figura D.12*)

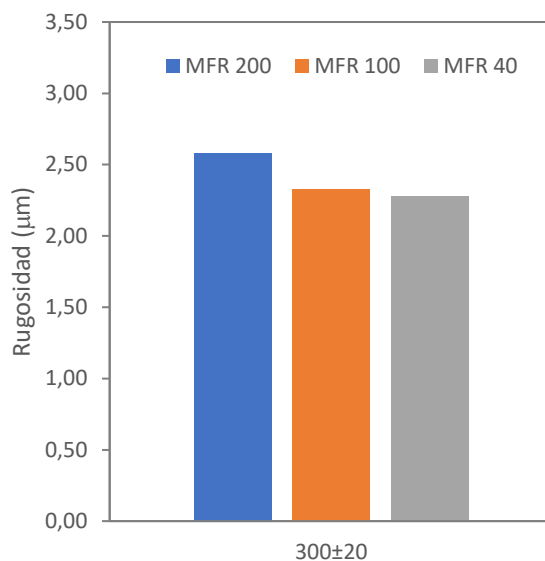


Figura 4.18 - Variación MFR para la condición: R. Aditivos 3-1 e $i = 300 \pm 20$ [A/m²] (Rugosidad)

Comparando resultados de los tres gráficos presentados anteriormente, se puede apreciar que, para los 3 casos la mayor rugosidad se presentó bajo un MFR 200, por otro lado, las menores rugosidades se obtuvieron con un MFR 40, por lo que la tendencia es que la rugosidad disminuye a medida que el MFR disminuye. Una cantidad excesiva de arsénico del orden de 20 [g/l] y adicionalmente bajas concentraciones de antimonio y/o bismuto, produce un crecimiento con mayor rugosidad, a diferencia cuando esta cantidad disminuye y se aumenta la cantidad de bismuto y antimonio, la depositación de cobre presenta una forma más homogénea y mejor calidad superficial.

Por lo tanto, si analizamos en conjunto ambas secciones (4.4.1 y 4.4.2) podemos establecer, bajo los parámetros de trabajo experimental de este estudio, que las condiciones que arrojaron los valores de rugosidad más óptimo son: MFR 40, una relación de aditivos 1-1 y una densidad de corriente de 300 ± 20 [A/m²].

4.5 Densidad de corriente

Para este conjunto de resultados, los valores a comparar son las densidades de corrientes, para las 3 relaciones de aditivos estudiados: 1-1, 1-3 y 3-1. como también para los 3 valores de MFR: 200, 100 y 40. Cabe destacar que la relación de aditivos corresponde a la relación Tiourea—Cola.

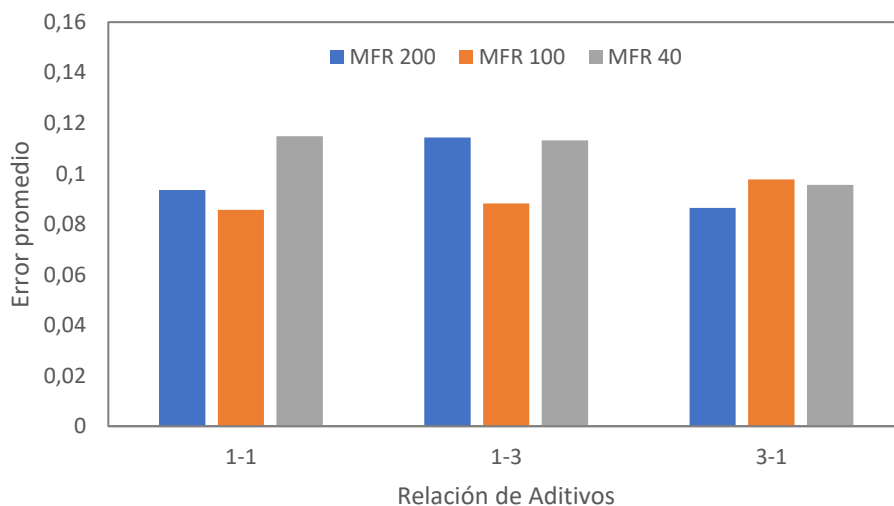


Figura 4.19 - Variación MFR para la condición: $i = 280 \text{ [A/m}^2\text{]}$ e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)

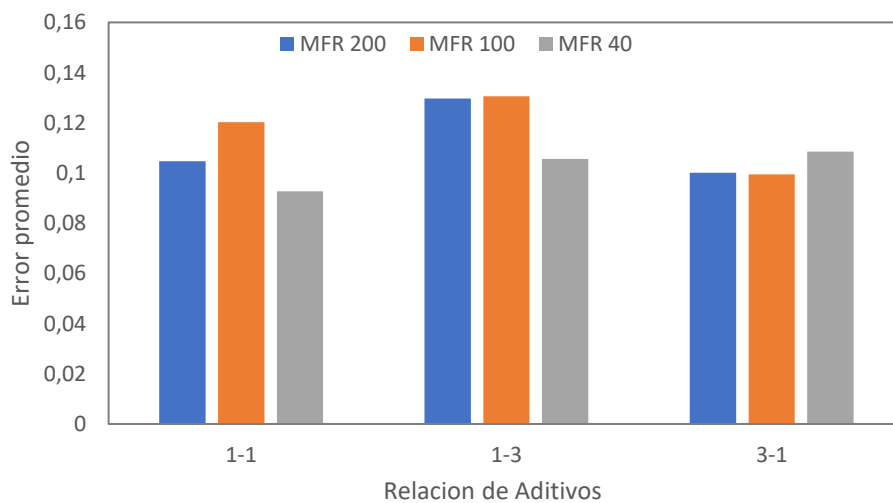


Figura 4.20 - Variación MFR para la condición: $i = 300 \text{ [A/m}^2\text{]}$ e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)

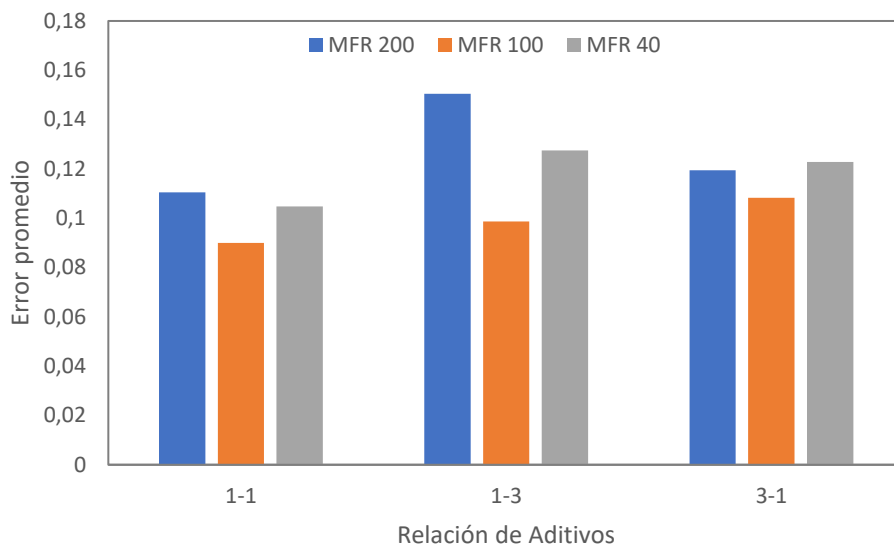


Figura 4.21 - Variación MFR para la condición: $i = 320 \text{ [A/m}^2\text{]}$ e R. Aditivos = 1-1, 1-3 y 3-1 (Potencial)

Como se aprecia en la **Figura 4.19** no existe una tendencia clara, ya que los mayores valores difieren para cada conjunto (relación de aditivos), donde para una relación de aditivos 1-1 el mayor error promedio se observa para un MFR 40, a diferencia de una relación de aditivos 1-3 y 3-1, donde los mayores valores se encuentran para un MFR 200 y 100 respectivamente. Por otro lado, los menores valores se observan en MFR 100, para la relación de aditivos 1-1 y 1-3, sin embargo, si observamos la relación de aditivos 3-1 el menor valor se presenta para un MFR 200.

Analizando la **Figura 4.20**, podemos apreciar que para una relación de aditivos 1-1 el mayor valor se observa para un MFR 100 y el menor valor para un MFR 40, del mismo modo, aunque de forma compartida, para una relación de aditivos 1-3, los mayores valores son para un MFR 100 y 200 y el menor para un MFR 40, sin embargo para una relación de aditivos 3-1 el mayor valor se obtuvo en un MFR 40 y el menor valor se obtuvo para un MFR 40. Esto quiere decir que no se puede establecer con exactitud una relación.

Finalmente, para la **Figura 4.21** se puede observar que, para las 3 relaciones de aditivos, un MFR 100 presenta los menores valores. Sin embargo, el mayor valor

varía entre las relaciones de aditivos, donde para una relación de aditivos 1-1 y 1-3 el mayor valor se observa en un MFR 100 y para la relación de aditivos 3-1 el mayor valor se encuentra en un MFR 40.

Analizando las 3 figuras en conjunto, establecer una relación, con las condiciones analizadas, no es posible.

4.6 Comparación resultados Rugosidad – Potencial

A continuación, se compararán los resultados obtenidos de rugosidad y potencial, los cuales fueron presentados y analizados en la sección anterior. En una primera instancia se analizarán las diferentes relaciones de aditivos estudiadas bajo cada MFR, para luego realizar el análisis de forma inversa.

4.6.1 Comparación respecto a Relación de Aditivos

Si se observan los gráficos de rugosidad y error promedio del potencial medido, correspondientes a la condición MFR 200 (*Figura 4.13* y *Figura 4.6*), apreciar tienen una relación directa, esto debido a que su forma es semejante. El valor más alto de rugosidad y error promedio se presenta en una relación de aditivos 1-3, en cambio los otros dos valores de aditivos: 1-1 y 3-1, son semejantes, por lo que se puede establecer para esta condición que el error promedio y la rugosidad tienen directa relación, esto quiere decir que a mayor error promedio en el potencial medido mayor será la rugosidad presente en los cátodos de cobre.

Ahora para el caso de un MFR 100 (*Figura 4.14* y *Figura 4.7*) se puede apreciar cierta semejanza en ambos gráficos, la relación de aditivos 1-3 presenta (aunque no de forma clara como en el caso anterior) mayores valores tanto de rugosidad como de error promedio, pero el menor valor para ambos casos varía, ya que para la rugosidad el menor se presenta para una relación de aditivos 3-1, en cambio para el error promedio, el menor valor es en una relación de aditivos 1-1, por lo tanto no se puede concluir (bajo estas condiciones) que hay una relación directa entre ambas variables, a diferencia del caso anterior.

Finalmente, para un MFR 40 (*Figura 4.15* y *Figura 4.8*) se obtiene, al igual que los casos anteriores, que los mayores valores están presentes en una relación de aditivos 1-3, aunque para el gráfico de rugosidad es muy leve la diferencia de rugosidad entre las relaciones de aditivos 1-3 y 3-1 (2,340 μm y 2,324 μm respectivamente). Sin embargo, aunque las diferencias no son significativas entre algunos valores se puede apreciar que el comportamiento de los resultados es

semejante tanto para error promedio como para rugosidad. Por lo tanto, se puede decir que a mayor error promedio en el potencial medido mayor sería la rugosidad presente en los cátodos de cobre.

Ahora analizando en conjunto el grupo de resultados: MFR 200, MFR 100 y MFR 40, se puede definir que los mayores valores de rugosidad y error promedio se presentan para una relación de aditivos 1-3, por lo que se puede concluir que la cola afecta directamente a la rugosidad del cátodo de cobre y al desarrollo del potencial durante el proceso. Una gran cantidad de cola provoca que aumente la variación del potencial durante el proceso de electrodeposición, lo que produce un aumento en la rugosidad de los cátodos de cobre. Por otra parte, los otros valores para la relación de aditivos: 1-1 y 3-1, no existe tendencia clara de cual presenta los menores valores tanto de rugosidad como de error promedio, en algunos casos no presentan diferencias significativas entre ambos y en otros uno de ellos presenta los menores valores. Por lo tanto, solo podemos establecer que cantidades semejantes de cola y tiourea, como también mayores cantidades de tiourea, tendrían un impacto menor en la de rugosidad y error promedio de potencial.

Finalmente, se observa el comportamiento de los gráficos para las tres condiciones de MFR, se aprecia que tanto un MFR 200 como un MFR 40, presentan un comportamiento semejante entre los gráficos de rugosidad y error promedio y para un MFR 100 aunque no presentan esta misma similitud, la diferencia entre las razones 1-1 y 3-1 para los gráficos de error promedio, son solo de un 3%, por lo que se puede establecer una relación directa entre la variación en el potencial del proceso y la rugosidad que presenta el cátodo de cobre.

4.6.2 Comparación respecto al Molar Ratio Fraction (MFR)

Si se analizan los gráficos de rugosidad y error promedio del potencial medido, correspondientes a la condición R. Aditivos 1-1 (*Figura 4.16* y *Figura 4.9*), se puede apreciar que no existe una correlación entre ambos gráficos, ya que los mayores

valores de error promedio se produjeron para condiciones MFR 200 y 40 (diferencia del 1% entre ambos), en cambio para el grafico de rugosidad el mayor valor se produjo para una condición MFR 200, cuyo valor es un 23% mayor a la rugosidad medida para un MFR 40. Por lo tanto, solo se puede establecer, como se concluyó en secciones anteriores, para el caso de rugosidad, a menor MFR menor será la rugosidad presente en los cátodos de cobre.

Por otra parte, para una relación de aditivos 1-3 (*Figura 4.17 y Figura 4.10*), se tiene que los mayores valores tanto de rugosidad como de error promedio, se obtuvieron en un MFR 200, en cambio el menor valor difiere entre ambos gráficos, para el grafico de error promedio, el menor valor se obtuvo en un MFR 100, a diferencia del grafico de rugosidad, que el menor resultado se obtuvo en la condición MFR 40, por lo tanto al igual que en el caso anterior, no existe una correlación entre ambos gráficos, pero también se puede establecer que para la rugosidad, a menor MFR menor será la rugosidad medida en los cátodos de cobre.

Finalmente, para una relación de aditivos 3-1 (*Figura 4.18 y Figura 4.11*), también se tiene que no existe semejanza entre ambos gráficos, ya que para el gráfico de rugosidad el mayor valor se obtuvo en un MFR 200, cuyo valor es un 13% mayor al valor medido para un MFR 40 que fue la menor rugosidad, en cambio para el grafico de error promedio, el mayor valor se alcanzó bajo la condición MFR 40, 7% mayor al valor medido para un MFR 200 que fue el menor error promedio medido. Sin embargo, como en los casos anteriores la rugosidad presenta una tendencia a disminuir a menor MFR.

Ahora analizando en conjunto el grupo de resultados: Relación de aditivos 1-1, 1-3 y 3-1, podemos decir que no hay una semejanza entre ambas variables (Rugosidad y error promedio), mientras que para la rugosidad los mayores valores se obtuvieron en un MFR 200, para el error promedio no existe una tendencia respecto a los mayores valores, no se puede definir qué valor de MFR tiene los mayores resultados. Por lo tanto, a diferencia de la sección anterior, no podemos establecer la existencia de una relación directa entre rugosidad y error promedio. Solo

podemos establecer, como se mencionó anteriormente que, para el caso de la rugosidad, los mayores valores se obtuvieron en un MFR 200 y los menores valores en un MFR 40, por lo tanto, podemos establecer que a mayor MFR mayor será la rugosidad presente en los cátodos de cobre, lo que implica que altas cantidades de arsénico en la solución, o en su defecto menores cantidades de antimonio y bismuto en solución, favorecerían un crecimiento dendrítico en los cátodos de cobre. El resumen de lo analizado anteriormente y de lo analizado en la sección anterior, se observa en la **Figura 4.22**.

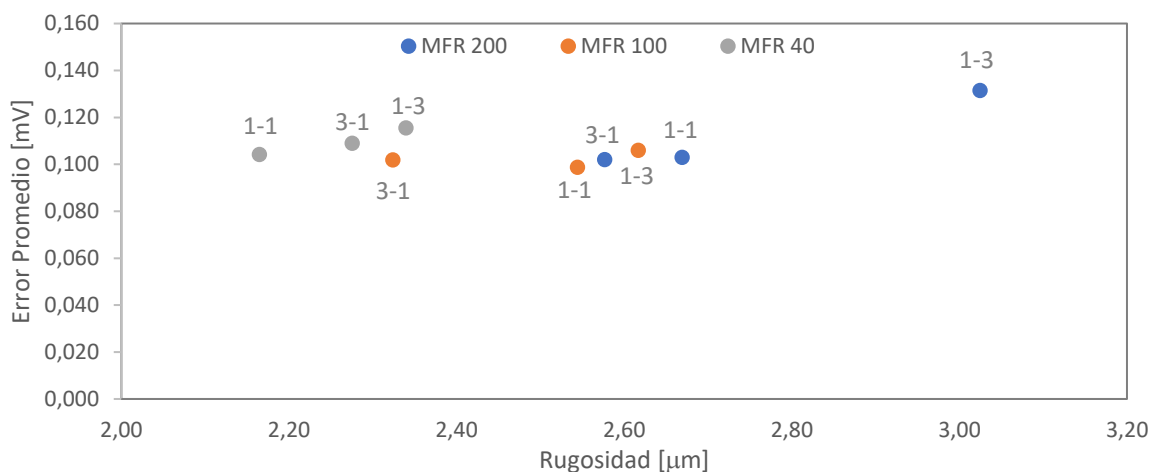


Figura 4.22 - Comparación Error promedio y Rugosidad para las diferentes condiciones

4.7 Análisis tasa de cambio del potencial

Para poder establecer alguna relación entre la rugosidad presente en los cátodos de cobre y el potencial obtenido durante el proceso electrodeposición, se determinarán las pendientes de los gráficos obtenidos, mediante ecuaciones de grado 1.

$$y = mx + b \quad (4.1)$$

$$m = y' \quad (4.2)$$

Donde la variable “y” corresponde al potencial y la variable “x” al tiempo, por lo tanto, la pendiente obtenida mediante la derivación de dicha ecuación dará el cambio de potencial durante el proceso de electrodeposición. De tal modo comparar estos cambios con las rugosidades obtenidas y observar si existe alguna relación.

Las pendientes obtenidas para cada condición de trabajo, adicionalmente las rugosidades y los R^2 se presentan en **ANEXO C**.

Ahora al graficar los promedios de cada variable, tanto rugosidad como tasa de cambio del potencial, obtenemos lo observado en la **Figura 4.23**, donde se establece un análisis de conglomerados para cada MFR. Por lo tanto, es posible encontrar una tendencia entre la pendiente de variación de potencial y rugosidad, tal como lo refleja la **Figura 4.23**.

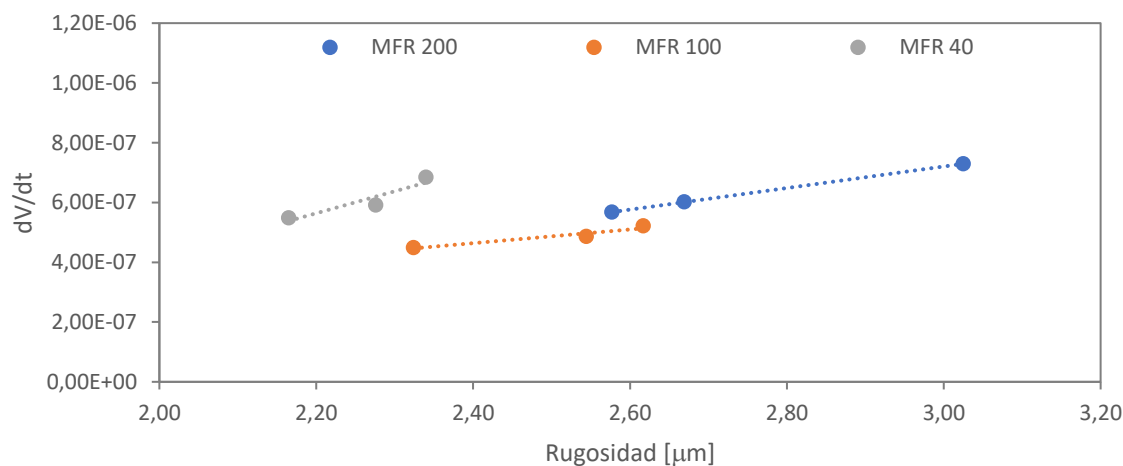


Figura 4.23 - Comparación Pendiente Promedio y Rugosidad Promedio para las condiciones estudiadas, incluyendo las regresiones lineales

Como se aprecia en el gráfico, para cada valor de MFR se puede establecer claras tendencias. Por lo tanto, se establece que un aumento en la pendiente de variación de potencial provoca un aumento en la rugosidad de los cátodos de cobre. Por otra parte, para una misma variación del potencial, la rugosidad aumenta con el MFR

Por lo tanto, si analizamos todos los resultados obtenidos en conjunto, es posible de esta forma establecer (bajo los parámetros experimentales de este trabajo de memoria) la mejor condición de trabajo. Como se puede apreciar en la **Figura 4.24**, la mejor zona de trabajo es bajo un MFR 40, una relación de aditivos 1-1 o 3-1 y una densidad de corriente 300 ± 20

ESTUDIO ELECTROQUÍMICO DE LA FORMACIÓN DE NÓDULOS EN CÁTODOS DE ELECTRO-REFINACIÓN
MEDIANTE EL USO DE LA TÉCNICA CRONOPOTENCIOMETRÍA

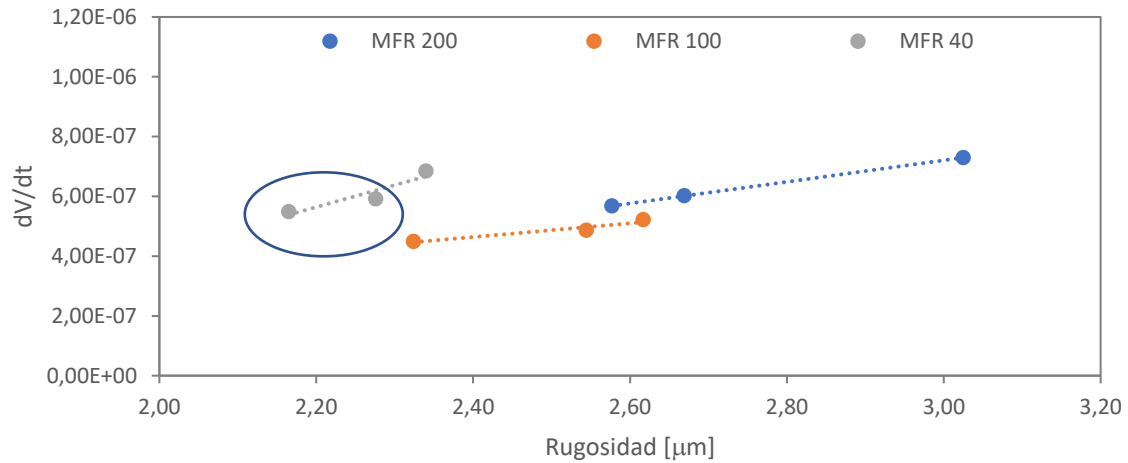


Figura 4.24 - Mejor condición de trabajo

Si esto lo comparamos a nivel industrial, los rangos de MFR manejados son entre 30 y 50 para tener un nivel de rechazo bajo, por lo tanto, los resultados obtenidos van de la mano con esta información, mayor MFR, implica mayor rugosidad por lo tanto industrialmente hablando mayor porcentaje de rechazo.

4.8 Eficiencia de Corriente

Para calcular la eficiencia de corriente catódica de todos los experimentos realizados, se calculó en primera instancia, mediante la ecuación de Faraday, la masa teórica para cada densidad de corriente, la cual se presentan en la **Tabla 4.2** y cuyo cálculo se puede revisar en **Anexo E**.

Tabla 4.2 - Masa teórica calculada en gramos, para cada densidad de corriente

Densidad de corriente [A/m ²]		
280	300	320
0,1660	0,1778	0,1897

Con la masa teórica calculada, se puede determinar la eficiencia para cada experimento y que se puede observar en **ANEXO F**.

La eficiencia promedio obtenida de todos los experimentos realizados, fue de un 95%, la cual se considera una eficiencia aceptable a nivel industrial.

CAPITULO 5 – CONCLUSIONES

Respecto a la hipótesis de este trabajo, podemos establecer, bajo las condiciones estudiadas que es posible predecir el comportamiento de la depositación de cobre en cátodos de acero inoxidable 316-L mediante el desarrollo de curvas Potencial v/s Tiempo.

Se observó que un aumento en la cantidad de cola provoca un aumento en la variación del potencial. Adicionalmente, se establece también que, a mayores cantidades de cola respecto a la Tiourea, se logra un aumento en la rugosidad. no obstante, los valores de MFR presentan mayor importancia, por lo que a bajos valores de MFR, la relación de aditivos pierde relevancia.

Para una razón 1-1 y 3-1, no se logró establecer diferencias entre ambas debido a que tanto para rugosidad, como para la variación de potencial se diferenciaron un 5% y 3% respectivamente. Sin embargo, se pudo establecer que ambas relaciones de aditivos presentan menores rugosidad y variación de potencial respecto a una razón 1-3.

Se establece que la rugosidad y el MFR tienen una relación directa. Ya que a medida que disminuye el MFR disminuye la rugosidad presente en los cátodos de cobre obtenidos.

Mediante un análisis de conglomerados se logró establecer que un aumento en la pendiente de variación de potencial provoca un aumento en la rugosidad de los cátodos de cobre, por lo que es posible realizar pruebas a nivel industrial con el objetivo de hacer un seguimiento al proceso de electro-refinación y poder predecir la calidad superficial de los cátodos de cobre, de esta forma disminuir el porcentaje de rechazo catódico.

Se establece, bajo los parámetros experimentales de esta memoria, que las mejores condiciones son: MFR 40, relación de aditivos 1-1 o 3-1 y una densidad de corriente 300 [A/m²]

Los resultados obtenidos van de la mano con lo manejado industrialmente, debido a que el rango de MFR utilizado en la industria es $30 < \text{MFR} < 50$ y las rugosidades bajas se obtuvieron con un MFR 40.

Recomendaciones

Para estudios posteriores, se puede realizar experimentos para $MFR < 40$, para poder establecer el comportamiento tanto de la rugosidad como del potencial para esos valores. Adicionalmente aumentar la densidad de corriente, para de esta forma ver si esta variable tiene también relación directa con las variables estudiadas.

Considerar, para experimentos futuros, un mayor rango de tiempo, de tal forma observar el comportamiento de la estructura superficial de los cátodos de cobre.

Complementar con un estudio metalográfico, para así observar el comportamiento microscópico de los cátodos de cobre y de este modo poder clasificarlos mediante su microestructura.

REFERENCIAS

- [1] Segura, J, Estudio experimental y modelación de la formación de electro depósitos de cobre. Memoria de Doctor en Ingeniería Química. Universidad de Chile, 2005
- [2] Z.Mubarok, I. Filzwieser, P.Paschen. Electrochemical and Metallographic characterization of inhibitor variation in copper refining electrolysis. Proceedings of EMC (2005)
- [3] B.Veilleux, M. Lafront, E.Ghali. Computerized scaled cells to study the effect of additive ratios and concentrations on nodulation during copper electrorefining. Journal of Applied electrochemistry 31 (2001) 1017 – 1024.
- [4] Carlos Alberto Farías Muñoz, Estudio experimental y teórico sobre la degradación de aditivos orgánicos en el proceso de electro-refinación de cobre, Tesis de Ingeniería Civil Metalúrgica. Universidad Técnica Federico Santa María, 2013.
- [5] Mario Sandro Grágeda Zegarra, Diseño, desarrollo experimental y modelación matemática de una celda de electro obtención de cobre basada en edr y caracterización físico-química del electro depósito, Tesis para optar al grado de doctor en ciencias de la ingeniería. Universidad de Chile, 2007
- [6] Despic A. "Deposition and Dissolution of Metals and Alloys. Part B: Mechanisms, Kinetics, Texture and Morphology" en "Comprehensive Treatise of Electrochemistry. Vol. 7 Kinetics and Mechanisms of Electrode Processes" Plenum Press, NY 1983
- [7] R. Winand. Electrocristallization – Theory and applications. Hydrometallurgy (1992), 29: 567-598
- [8] E. Budevski a*, G. Staikov b, W.J. Lorenz. 2000. Electrocristallization Nucleation and growth phenomena. Electrochimica Acta 45: 2559-2547
- [9] Paunovic, M., Schlesinger, M. 2006. Fundamentals of Electrochemical Deposition. Second Edition. New York. John Wiley & Sons.
- [10] Wolfgang Forker, Cinética Electroquímica, Editorial universitaria de Buenos Aires, 1971.
- [11] O'Keefe, T., J., Hurst, L., R. 1978. The Effect of Antimony, Chloride Ion, and Glue on Copper Electrorefining. Journal of Applied Electrochemistry 8: 109-119.

- [12] V. Blechta y Z.Z. Wang. "Inco memorando to D.W. Krueger". CCCR Process Technology. 1992.
- [13] Fischer, H., 1969. The Nucleation Dependent Growth Layer-A Structure. Elements in Electrocrystallization 56: 1229-1233.
- [14] Winand, R. 1998. Contribution to the study of copper electrocrystallization in view of industrial applications- submicroscopic and macroscopic considerations. Electrochimica Acta 43(19-20): 2925-2932.
- [15] P. Dip, Electrodeposición de cobre sobre películas orgánicas: aplicaciones en micro/nanotecnología, Tesis para optar al grado de Doctor en Ciencias de la Ingeniería. Universidad de Chile, 2007
- [16] J.M. Costa, Diccionario de química física, Primera edición, Barcelona 2005
- [17] Domic, E. 2001. Hidrometalurgia: Fundamentos, Procesos y Aplicaciones. Universidad de Chile, Santiago.
- [19] Germán Cáceres. 2007. Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Universidad de Atacama.
- [20] Dr. Alejandro Baeza. 2011. Principios de Electroquímica Analítica. UNAM, México.
- [21] Glenn H. Brown, Eugene M. Saltee, Química Cuantitativa, Primera Edición, Editorial Reverté, México, 1977.
- [22] Aceros Otero 2017. Catálogo Soluciones Industriales. Viña del Mar.
- [23] Santiago de la Fuente Fernández, Análisis conglomerados, Primera Edición, Universidad Autónoma de Madrid, 2011.

CAPITULO 6 – ANEXOS

ANEXO A: Potencial Error Promedio y desviación estándar para cada cátodo de cobre

	Densidad de corriente [A/m ²]	Error Potencial [mV]		
		Promedio	Des. Estándar	R2
MFR 200 1-1	280	0,094	0,071	0,997
	300	0,105	0,102	0,997
	320	0,110	0,074	0,999
MFR 200 1-3	280	0,114	0,114	0,998
	300	0,130	0,131	0,998
	320	0,150	0,126	0,996
MFR 200 3-1	280	0,086	0,065	0,997
	300	0,100	0,083	0,998
	320	0,119	0,082	0,997
MFR 100 1-1	280	0,086	0,056	0,998
	300	0,120	0,084	0,996
	320	0,090	0,061	0,997
MFR 100 1-3	280	0,088	0,066	0,998
	300	0,131	0,106	0,997
	320	0,099	0,083	0,994
MFR 100 3-1	280	0,098	0,073	0,995
	300	0,100	0,077	0,998
	320	0,108	0,090	0,998
MFR 40 1-1	280	0,115	0,091	0,997
	300	0,093	0,072	0,997
	320	0,105	0,080	0,997
MFR 40 1-3	280	0,113	0,085	0,996
	300	0,106	0,067	0,999
	320	0,127	0,139	0,999
MFR 40 3-1	280	0,096	0,061	0,998
	300	0,109	0,091	0,994
	320	0,123	0,101	0,995

ANEXO B Valores de rugosidad para cada cátodo de cobre

	Densidad de corriente [A/m ²]	Rugosidad [μm]			Promedio
		Medición 1	Medición 2	Medición 3	
MFR 200 1-1	280	2,715	2,577	2,697	2,663
	300	2,552	2,294	2,381	2,409
	320	2,791	3,109	2,906	2,935
MFR 200 1-3	280	2,572	3,459	2,734	2,922
	300	2,676	3,044	3,213	2,978
	320	2,792	3,28	3,454	3,175
MFR 200 3-1	280	2,565	2,556	2,408	2,510
	300	2,253	2,343	2,4	2,332
	320	2,622	3,046	2,998	2,889
MFR 100 1-1	280	2,513	2,642	2,583	2,579
	300	2,245	2,376	2,319	2,313
	320	2,722	2,713	2,785	2,740
MFR 100 1-3	280	2,83	2,619	2,555	2,668
	300	2,337	2,517	2,291	2,382
	320	2,669	2,987	2,747	2,801
MFR 100 3-1	280	2,517	2,269	2,383	2,390
	300	2,043	2,119	2,296	2,153
	320	2,25	2,635	2,403	2,429
MFR 40 1-1	280	2,221	2,071	2,282	2,191
	300	2,245	1,948	2,065	2,086
	320	2,095	2,302	2,255	2,217
MFR 40 1-3	280	2,299	2,393	2,212	2,301
	300	2,47	2,18	2,02	2,223
	320	2,502	2,439	2,544	2,495
MFR 40 3-1	280	2,183	2,312	2,34	2,278
	300	2,236	2,284	2,321	2,280
	320	2,239	2,315	2,251	2,268

ANEXO C: Tasa de Cambio del potencial y Rugosidad para cada cátodo de Cobre

	Densidad de corriente [A/m ²]	dV/dt [V/s]	Rugosidad [μm]	dV/dt promedio [V/s]	Rugosidad Promedio [μm]	R2
MFR 200 1-1	280	5,01E-07	2,663	6,02 E-07	2,669	0,988
	300	5,52E-07	2,409			0,994
	320	7,52E-07	2,935			0,980
MFR 200 1-3	280	5,71E-07	2,922	7,29 E-07	3,025	0,988
	300	8,40E-07	2,978			0,992
	320	7,77E-07	3,175			0,991
MFR 200 3-1	280	4,47E-07	2,510	5,68 E-07	2,577	0,994
	300	6,34E-07	2,332			0,992
	320	6,22E-07	2,889			0,976
MFR 100 1-1	280	5,18E-07	2,579	4,86 E-07	2,544	0,983
	300	5,05E-07	2,313			0,993
	320	4,36E-07	2,740			0,985
MFR 100 1-3	280	5,14E-07	2,668	5,22 E-07	2,617	0,995
	300	6,56E-07	2,382			0,996
	320	3,95E-07	2,801			0,977
MFR 100 3-1	280	3,74E-07	2,390	4,49 E-07	2,324	0,995
	300	4,38E-07	2,153			0,994
	320	5,35E-07	2,429			0,990
MFR 40 1-1	280	6,05E-07	2,191	5,49 E-07	2,165	0,987
	300	4,58E-07	2,086			0,981
	320	5,83E-07	2,217			0,981
MFR 40 1-3	280	5,34E-07	2,301	6,85 E-07	2,340	0,995
	300	8,38E-07	2,223			0,983
	320	6,83E-07	2,495			0,998
MFR 40 3-1	280	3,95E-07	2,278	5,91 E-07	2,276	0,991
	300	6,24E-07	2,280			0,990
	320	7,53E-07	2,268			0,994

ANEXO D: Imágenes mediante Lupa estereoscópica

A continuación, se presentarán las imágenes conseguidas mediante lupa estereoscópica de los diferentes cátodos de cobre obtenidos de los experimentos realizados. Como se ha realizado en análisis anteriores, donde la densidad de corriente se estableció en una única condición ($i = 300 \pm 20$ [A/m²]), para este caso se compararán las imágenes de los cátodos de cobre obtenidos para densidades de corriente $i = 300$ [A/m²]

ANEXO D.1: Comparación imágenes R. Aditivos para cada MFR

Para un MFR 200, tenemos lo siguiente:

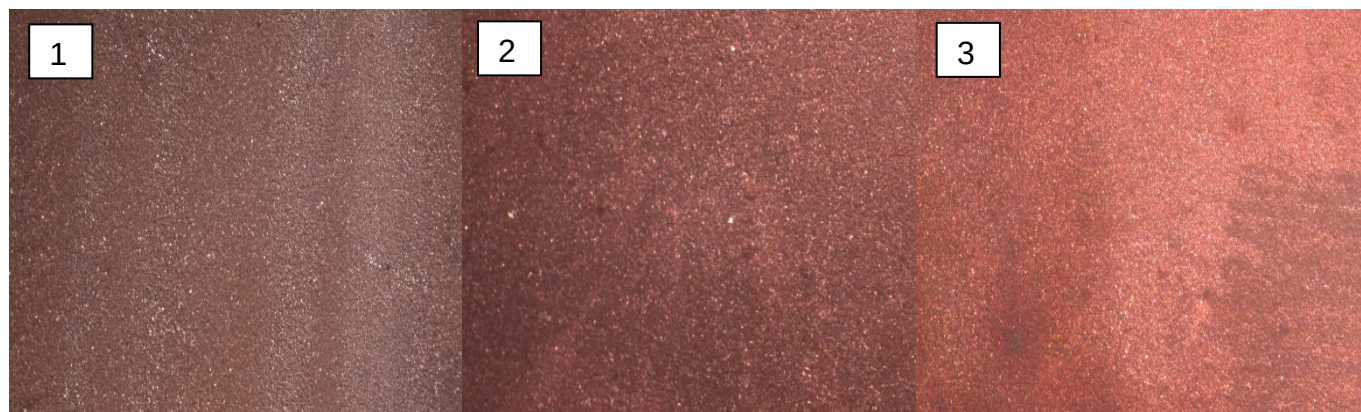


Figura D.1 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 200 y R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 1x)

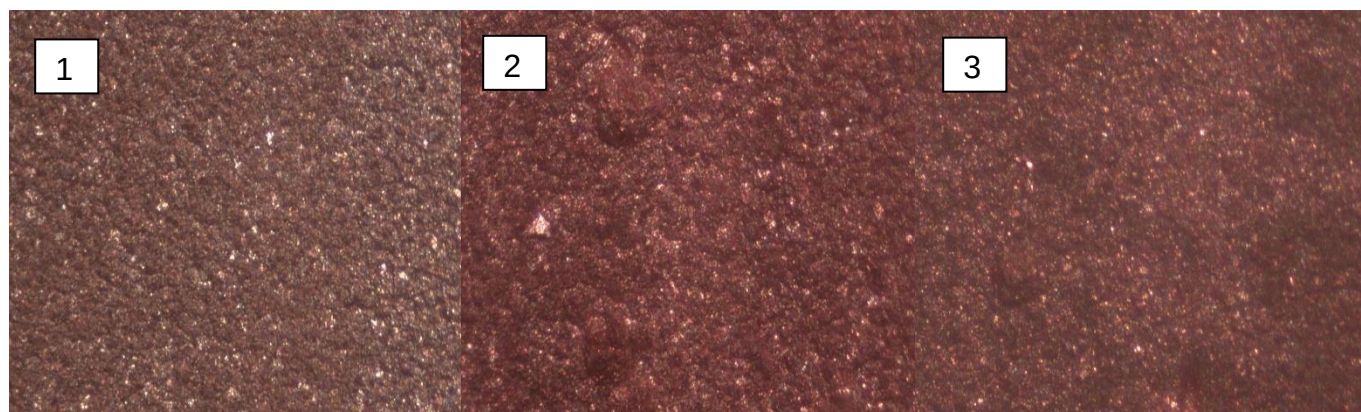


Figura D.2 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 200 y R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 4x)

Para el caso de un MFR 100, tenemos lo siguiente:

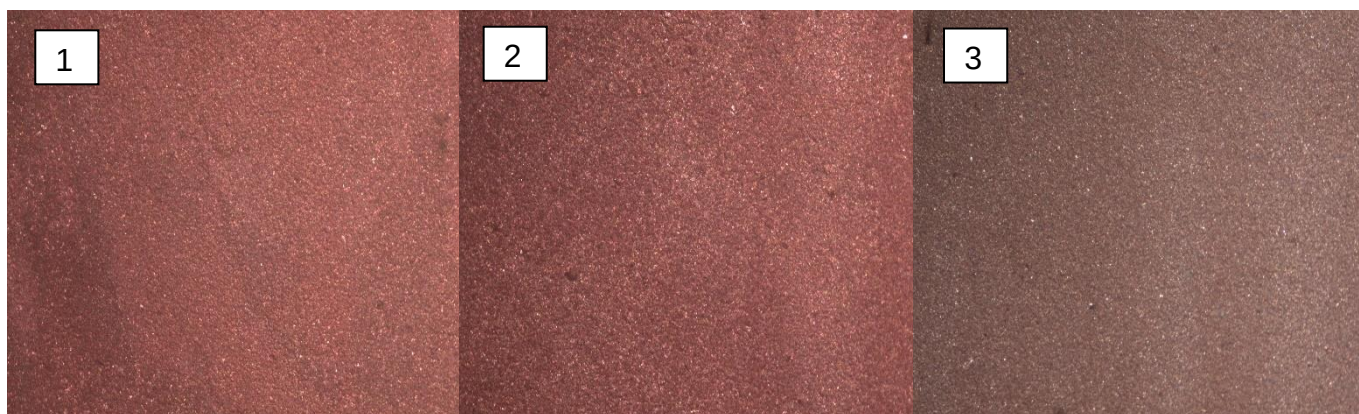


Figura D.3 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 100 y R.
Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 1x)

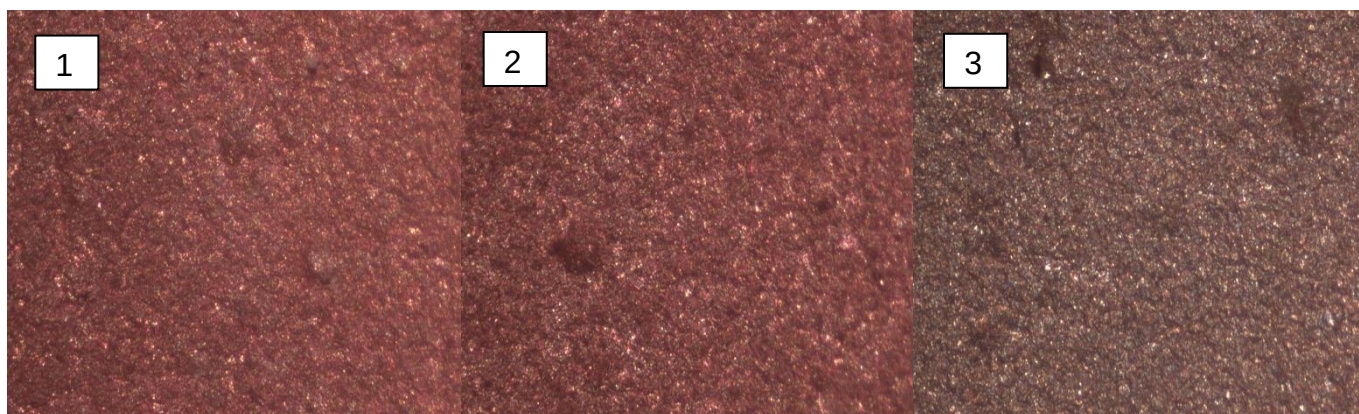


Figura D.4 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 100 y R.
Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 4x)

Finalmente, para un MFR 40 tenemos lo siguiente:



Figura D.5 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 40 y R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 1x)



Figura D.6 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], MFR 40 y R. Aditivos 1-1 (1), 1-3 (2), 3-1 (3) (aumento 4x)

ANEXO D.2: Comparación imágenes MFR para cada R. Aditivos

Para una relación de aditivos 1-1 tenemos lo siguiente:



Figura D.7 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 1-1 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 1x)

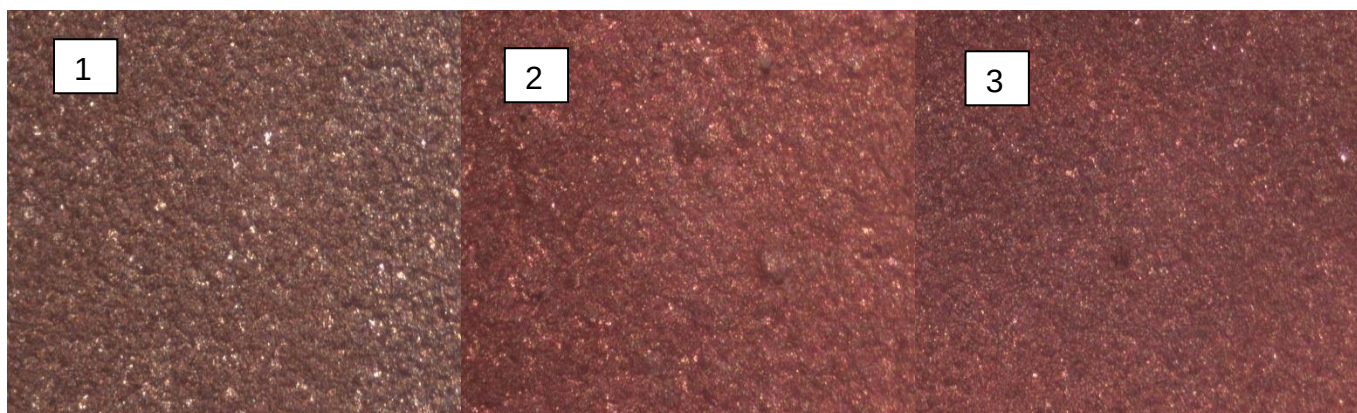


Figura D.8 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 1-1 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 4x)

Para el caso de una relación de aditivos 1-3 tenemos lo siguiente:

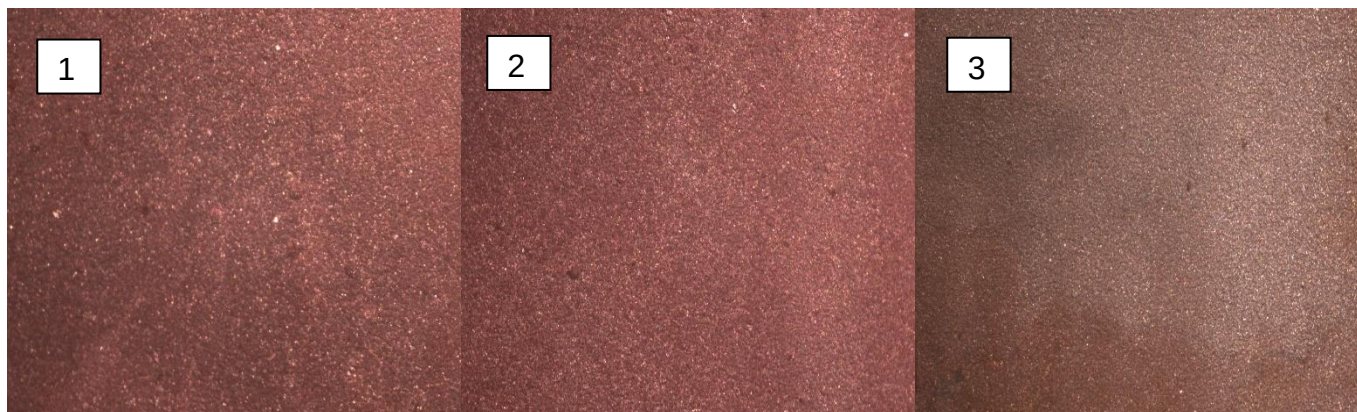


Figura D.9 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 1-3 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 1x)

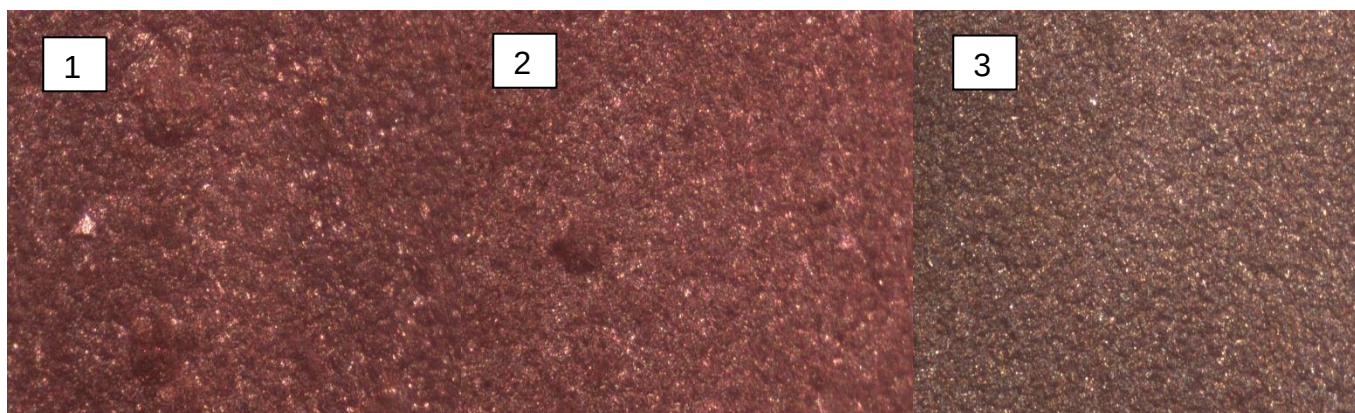


Figura D.10 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 1-3 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 4x)

Finalmente, para una relación de aditivos 3-1 tenemos lo siguiente:

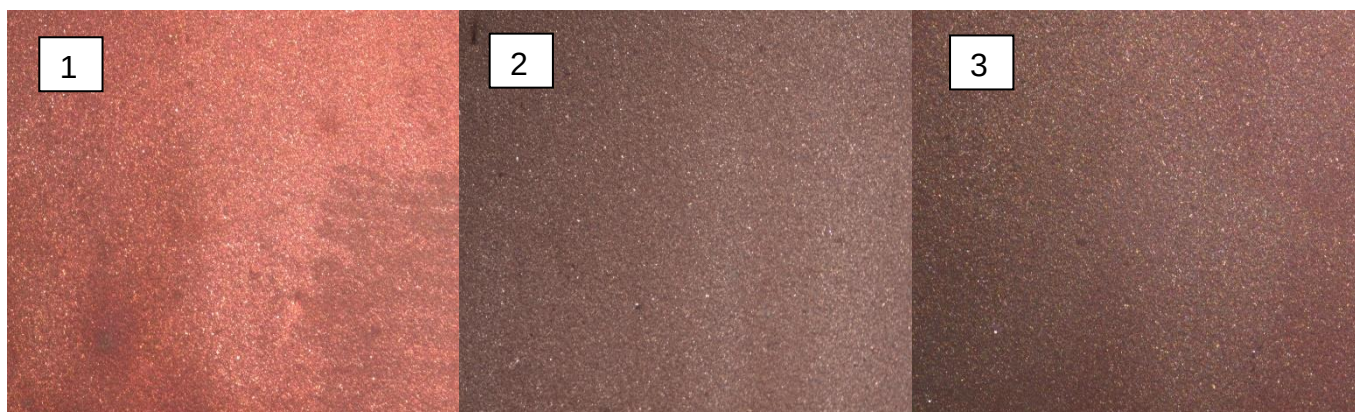


Figura D.11 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 3-1 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 1x)



Figura D.12 - Imágenes de cátodos de cobre bajo la condición $i = 300$ [A/m²], R. Aditivos 3-1 y (1) MFR 200, (2) MFR 100, (3) MFR 40 (aumento 4x)

ANEXO E: Cálculo masa teórica para cada densidad de corriente

Densidad de corriente = 280 [A/m²]

$$m_F = \frac{M}{nF} * I * t = \frac{63,54 \left[\frac{g}{mol} \right]}{2 * 96485 \left[\frac{A * s}{mol} \right]} * \left(280 \left[\frac{A}{m^2} \right] * 0,00001 [m^2] \right) * 18000 [s]$$
$$= \mathbf{0,1660 [g]}$$

Densidad de corriente = 300 [A/m²]

$$m_F = \frac{M}{nF} * I * t = \frac{63,54 \left[\frac{g}{mol} \right]}{2 * 96485 \left[\frac{A * s}{mol} \right]} * \left(300 \left[\frac{A}{m^2} \right] * 0,00001 [m^2] \right) * 18000 [s]$$
$$= \mathbf{0,1778 [g]}$$

Densidad de corriente = 320 [A/m²]

$$m_F = \frac{M}{nF} * I * t = \frac{63,54 \left[\frac{g}{mol} \right]}{2 * 96485 \left[\frac{A * s}{mol} \right]} * \left(320 \left[\frac{A}{m^2} \right] * 0,00001 [m^2] \right) * 18000 [s]$$
$$= \mathbf{0,1897 [g]}$$

ANEXO F: Eficiencia para cada experimento realizado

MFR / relación de aditivos	Densidad de corriente [A/m²]	Peso inicial [gr]	Peso Final [gr]	Diferencia	Eficiencia
MFR 200 / 1-1	280	5,8293	5,9884	0,1591	96%
	300	5,5253	5,6961	0,1708	96%
	320	5,9056	6,0845	0,1789	94%
MFR 200 / 3-1	280	6,3489	6,5083	0,1594	96%
	300	5,5624	5,7329	0,1705	96%
	320	5,8769	6,056	0,1791	94%
MFR 200 / 1-3	280	6,2196	6,3779	0,1583	95%
	300	5,7723	5,9397	0,1674	94%
	320	5,8536	6,0301	0,1765	93%
MFR 100 / 1-1	280	5,5639	5,7215	0,1576	95%
	300	5,5403	5,7071	0,1668	94%
	320	5,7311	5,9129	0,1818	96%
MFR 100 / 1-3	280	6,1638	6,3253	0,1615	97%
	300	5,6807	5,848	0,1673	94%
	320	5,7893	5,9699	0,1806	95%
MFR 100 / 3-1	280	5,6357	5,7963	0,1606	97%
	300	5,7689	5,9396	0,1707	96%
	320	5,6416	5,8212	0,1796	95%
MFR 40 / 1-1	280	5,5504	5,707	0,1566	94%
	300	5,6144	5,7829	0,1685	95%
	320	5,6867	5,8639	0,1772	93%
MFR 40 / 1-3	280	5,7646	5,9222	0,1576	95%
	300	5,7856	5,951	0,1654	93%
	320	5,5666	5,7473	0,1807	95%
MFR 40 / 3-1	280	5,8488	6,0078	0,159	96%
	300	5,5717	5,739	0,1673	94%
	320	5,7249	5,9037	0,1788	94%