

## ELECTRODEPÓSITO DE COBRE PROVENIENTE DE BAÑOS DE SULFATOS SOBRE DIFERENTES ELECTRODOS.

J.A. Cobos-Murcia<sup>1,2</sup>, N. Vázquez-Canales<sup>3</sup>, V.E. Reyes-Cruz<sup>2\*</sup>, M.A. Veloz-Rodríguez<sup>2</sup> y P.A. Ramírez-Ortega<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Departamento de Cátedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Deleg. Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940, México.

<sup>2</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5 s/n, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.

<sup>3</sup> Universidad Tecnológica de Tulancingo, Área de Electromecánica Industrial, Tulancingo, Hidalgo, México.

\*E-mail Responsable de la investigación: reyescruz16@yahoo.com

### RESUMEN

En el presente trabajo se muestra el depósito y evaluación electroquímica de cobre metálico, empleando arreglos de electrodos generados al combinar los diferentes cátodos y ánodos estudiados; Titanio, Cobre y Acero Inoxidable 304 como cátodos y Grafito y Óxido de Rutenio sobre lámina de Titanio como ánodos. Los resultados indican que las características y cantidad del depósito de Cu dependen directamente del arreglo de electrodos (Cátodo-Ánodo) debido a las reacciones secundarias acopladas a este proceso. Además, se establece que es posible depositar cobre con una pureza superior al 98 % al imponer una densidad de corriente catódica de  $-285 \text{ mAcm}^{-2}$  sobre los cátodos de los arreglos de electrodos Acero Inoxidable 304 con Grafito y Titanio con Óxido de Rutenio sobre malla de Titanio.

**Palabras Clave:** Cobre, Electrolítico, MEB, Cronopotenciometría.

## 1. INTRODUCCIÓN

La obtención de cobre con técnicas hidrometalúrgicas a partir de minerales es el principal método de obtención a nivel mundial, ya que presenta ventajas sobre otros métodos como los pirometalúrgicos. Sin embargo, la técnica presenta desventajas como lo es la obtención de depósitos de cobre de baja pureza [1], debido a la presencia de los iones sulfatos y iones metálicos provenientes de la acción corrosiva del electrolito sobre los electrodos. Razón por lo cual, la selección de los electrodos se encuentra ligada a la calidad y apariencia de los depósitos obtenidos [2]. Por ello, se han realizado estudios electroquímicos del depósito del cobre sobre diferentes sustratos, tales como silicón policristalino [3], nitruro de titanio [4] y titanio metálico [5], por mencionar algunos. Observando que las características del depósito dependen directamente del sustrato que se emplea. Sin embargo, no se tiene reportes del efecto que tiene el empleo de diferentes contraelectrodos. Es por ello que, en el presente trabajo se evalúan diferentes arreglos de electrodos empleando técnicas electroquímicas, microscópicas y espectroscópicas con la finalidad de obtener y caracterizar los depósitos de cobre con alta pureza.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

### 2.1. Sistema electroquímico

En los estudios electroquímicos se utilizó un sistema de tres electrodos: Como electrodo de trabajo se emplearon placas de Titanio (Ti), Cobre (Cu), y Acero Inoxidable 306 (A306) con una área electroactiva de  $1 \text{ cm}^2$ ; como contra electrodo se emplearon electrodos de grafito en barra (G) de  $2 \times 6 \text{ cm}$  y mallas de titanio recubiertas de óxido de rutenio ( $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ) de  $2.5 \times 6 \text{ cm}$ ; mientras que como electrodo de referencia se empleó un electrodo de calomel saturado (ECS). En los estudios se utiliza una disolución  $0.05 \text{ M}$  de  $\text{CuSO}_4$  preparada grado reactivo analítico marca Meyer con agua desionizada de  $18 \text{ M}\Omega$ . Se empleó un potenciostato galvanostato PAR 263A con una interfaz de usuario PowerSuite 2.56 para realizar los estudios Voltamperométricos y cronopotenciométricos de los seis diferentes arreglos de electrodos, Ti-G, Cu-G, A306-G, Ti- $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , Cu-  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ , y A306-  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ .

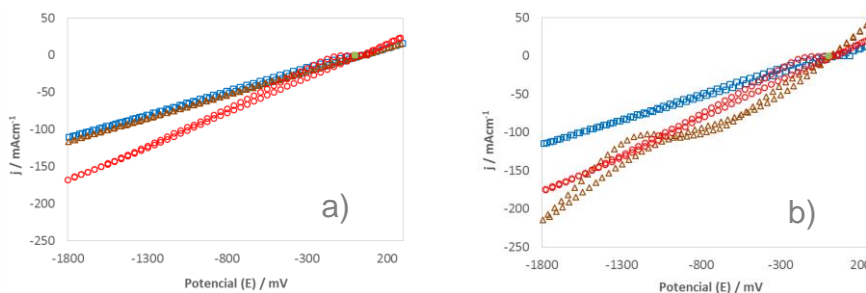
### 2.2. Caracterización

Los depósitos metálicos se retiraron mecánicamente de las placas que se usaron como electrodos de trabajo para posteriormente ser pesados en una balanza analítica marca Ohaus modelo Adventure-Pro AV114 con una precisión de 0.0001 g. Los estudios estadísticos se realizaron usando el programa computacional *NCSS versión 7.1.5* mediante un análisis de varianza multivariable (MANOVA) considerando como variable de respuesta la masa depositada, y como variables factores el cátodo, ánodo y densidad de corriente. La morfología de los depósitos se evalúa con un microscopio electrónico de barrido (MEB) marca JEOL modelo JSM-6300 con una energía de 30 keV. La pureza del cobre electrodepositado se obtuvo con un detector de energía de rayos X (EDS) marca MORAN.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Estudio Voltamperométrico

La Figura 1 muestra el comportamiento voltamperométrico de los arreglos de electrodos utilizados en este trabajo, de acuerdo al tipo de contraelectrodo empleado, G (Figura 1a) y Ti|RuO<sub>2</sub> (Figura 1b). En la Figura 1a, se observa que el arreglo de Ti-G presenta un mayor incremento de la densidad de corriente catódica con respecto a los arreglos de Cu-G y A306-G, los cuales presentan en su respuesta un comportamiento voltamperométrico similar entre ellos. También, se aprecia que independientemente del contraelectrodo utilizado, la respuesta voltamperométrica de los cátodos de Ti y A304 son similares (Figuras 1a y 1b), presentando sólo incremento en la densidad de corriente catódica de 10 mAcm<sup>-2</sup> respecto a los arreglos de G.



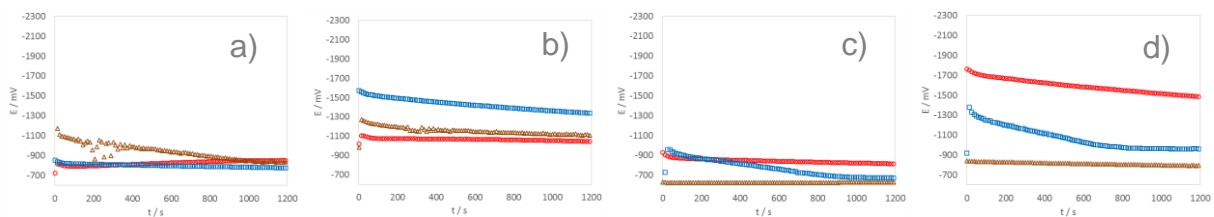
**Figura 1.** Voltamperometría cíclica en dirección catódica a una velocidad de barrido de 25 mVs<sup>-1</sup>, de acuerdo al contraelectrodo utilizado: a) grafito y b) Ti|RuO<sub>2</sub>. Usando como electrodos de trabajo placas de A306 (□), Cu (△) y Ti (○), en el sistema CuSO<sub>4</sub> 0.05M.

Por otro lado, el arreglo de Cu-Ti|RuO<sub>2</sub> presenta un incremento en la densidad de corriente catódica de 100 mAcm<sup>-2</sup> con respecto al arreglo de Cu-G (Figuras 1a y 1b). Los resultados hasta

este momento indican que los arreglos Cu-Ti|RuO<sub>2</sub> y Ti-Ti|RuO<sub>2</sub> son los mejores para llevar a cabo el depósito de Cu metálico, pues presentan una mayor densidad de corriente catódica.

### 3.2. Estudio cronopotenciométrico

En la Figura 2 se muestran las cronopotenciometrías de los electrodos en estudio cuando se utilizan los contraelectrodos de Grafito (Figuras 2a y 2b) y Ti-RuO<sub>2</sub> (Figura 2c y 2d) al imponer una densidad de corriente constante -205 y -285 mAcm<sup>-2</sup> durante 1200 s sobre los electrodos de Ti, A304 y Cu. En la figura 2 se muestra la respuesta cronopotenciométrica del cátodo de Cu cuando se usa como contraelectrodo al G imponiendo la densidad de corriente catódica de -205 mAcm<sup>-2</sup> (Figuras 2a y 2c) y se observa que presenta valores de potencial más negativos respecto al arreglo en donde se utiliza el contraelectrodo de Ti|RuO<sub>2</sub>. Mientras que, para los electrodos de Ti y A304 al imponer una densidad de corriente de -205 mAcm<sup>-2</sup> no se observa una modificación importante en el potencial de reducción al utilizar cualquiera de los contraelectrodos. Por otra parte, al comparar los transitorios cronopotenciométricos de ambos contraelectrodos cuando se impone una densidad de corriente de -285 mAcm<sup>-2</sup> (Figura 2b y 2d), se aprecian valores de potencial de reducción más negativos para los cátodos de Cu y A304, además de valores de potencial menos negativos para el Ti. Estos resultados indican que el mejor arreglo para llevar a cabo el depósito de cobre metálico es Cu-G, ya que se requiere un menor potencial electroquímico para realizar el electrodeposición.

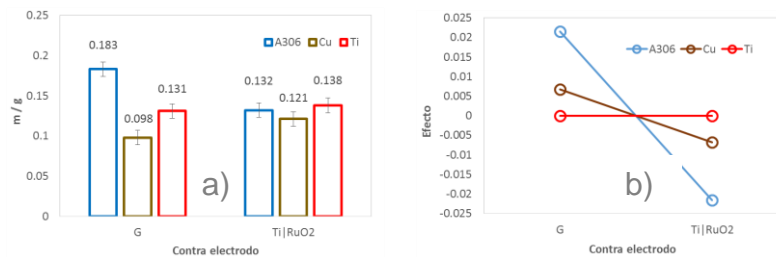


**Figura 2.** Cronopotenciometrías de los arreglos de electrodos evaluados de acuerdo al contra electrodo; a) y b) grafito, así como c) y d) Ti|RuO<sub>2</sub>. Usando como electrodos de trabajo placas de A306 (□), Cu (△) y Ti (○), en el sistema CuSO<sub>4</sub> 0.05M. Evaluando a dos corrientes impuestas -205 (a y c), y -285 mA cm<sup>-2</sup> (b y d).

### 3.3. Análisis estadístico de masa recuperada

En la Figura 3 se muestra el análisis de varianza multivariable (MANOVA) de la masa de Cu metálico recuperado mecánicamente de los cátodos estudiados, posterior a la imposición de una densidad de corriente de -205 mAcm<sup>-2</sup> durante 1200 s. En la Figura 3a se observa que existen diferencias significativas en la masa depositada sobre los tres cátodos en estudio al emplear el contraelectrodo G. Presentando un promedio mayor de masa transformada para el cátodo A304

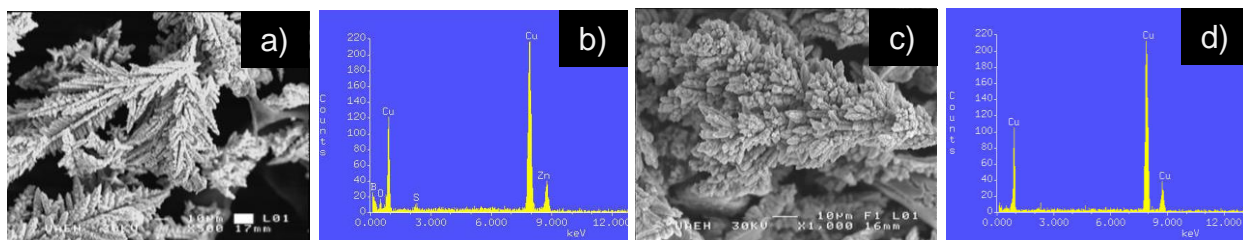
con 183 mg, seguido por el electrodo de Ti y Cu con 131 y 98 mg respectivamente. Además, se aprecia en la Figura 3a, que no existen diferencias significativas entre la masa generada sobre los tres cátodos evaluados al usar el contraelectrodo de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ; obteniendo una masa recuperada promedio de 130 mg en todos los cátodos en estudio. Los resultados de esta gráfica determinan que el mejor arreglo para el depósito es A304-G. Por otra parte, en la Figura 3b se observa un efecto que beneficia el depósito metálico sobre los cátodos A304 y Cu al usar el contraelectrodo de G, con respecto a cuando se utiliza el contraelectrodo de  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ; debido a que se tiene valores positivos. También se observa que el cátodo de Ti no presenta un efecto significativo al cambiar el contraelectrodo (G o  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ ). Es importante mencionar que los depósitos de cobre retirados mecánicamente de los diferentes cátodos en estudio presentan coloración oscura para los arreglos de Ti-G, Cu-G, Cu-  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  y A304- $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ . Lo cual es atribuido a las reacciones secundarias acopladas al depósito de Cu. Lo cual indica que los mejores arreglos para llevar a cabo el electrodeposición son: A304-G y Ti-  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$ .



**Figura 3.** Resultados del Análisis de Varianzas Multivariable. a) Promedio de masa recuperada empleando los diferentes arreglos de electrodos y b) Gráfico de efectos de cada arreglo estudiado.

### 3.4. Análisis microscópico

En la Figura 4 se muestran las imágenes y los espectrogramas de EDS del depósito retirado mecánicamente de la superficie de los cátodos de Ti y A304 cuando se utiliza como contraelectrodos el  $\text{Ti}|\text{RuO}_2$  y G respectivamente, posterior a la imposición de una densidad de corriente de  $-285 \text{ mAcm}^{-2}$  durante 1200 s. En ambas imágenes se aprecia un crecimiento tridimensional en forma de espigas. Asimismo, se aprecia que el depósito corresponde a Cu metálico y con una pureza de 99.37 % para el cátodo de Ti y 98.3% para el cátodo de A304.



**Figura 4.** Micrográficas y EDS de los depósitos de cobre recuperado mecánicamente empleando los arreglos a) y b) A304, mientras que el Ti-Ti|RuO<sub>2</sub> c) y d)

#### 4. CONCLUSIONES

Los mejores arreglos para llevar a cabo el depósito de Cu son A304-G y Ti- Ti|RuO<sub>2</sub> debido a que presentan mayor cantidad de masa transformada con purezas superiores al 98% cuando se impone una densidad de corriente de  $-285 \text{ mAcm}^{-2}$ .

#### 5. AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al PROFOCIE por el apoyo financiero otorgado para el desarrollo de esta investigación. José Angel Cobos Murcia. agradece al programa de Cátedras-Conacyt.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] K. Rotuska, *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 42, p29, (2008).
- [2] J. R. Soto-Barinotto, *Caracterización y optimización de parametros de Sx/ew para la obtención de cobre electrolítico a nivel laboratorio*. pp: 58-74. Universidad Mayor de San Marcos. Tesis de licenciatura, Lima (2012).
- [3] L., Magagnin, *Electrochem. Solid-State Lett.*, 4, 1, C5, (2001).
- [4] M., Morisue, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 559, November, 155 (2003).
- [5] J. L., Delplancke, *Journal of Applied Electrochemistry*, 22, 9, 843 (1992).