ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE ALEACIONES DE ZAMAC EN BAÑOS CIANURADOS UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE

SANDRA LILIANA SARMIENTO CRISTANCHO

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS POSGRADO EN INGENIERIA QUÍMICA BUCARAMANGA 2006

ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE ALEACIONES DE ZAMAC EN BAÑOS CIANURADOS UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE

SANDRA LILIANA SARMIENTO CRISTANCHO

Trabajo de Investigación presentado como requisito para optar el título de Magíster en Ingeniería Química

Director: Ph.D. Dionisio Laverde Cataño Codirector: M.Sc. Custodio Vásquez Quintero

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER FACULTAD DE INGENIERIAS FISICOQUÍMICAS POSGRADO EN INGENIERIA QUÍMICA BUCARAMANGA 2006

Dedico este libro a DIOS, quien ha sido y será en todo momento mi fortaleza y confianza. A mis padres, a mi esposo Olger y mi hija Sofía, el regalo más hermoso que me ha dado la vida.

Sandra Liliana Sarmiento Cristancho

AGRADECIMIENTOS

La autora expresa sus más sinceros agradecimientos al profesor Dionisio Antonio Laverde Cataño, director de ésta investigación y al Profesor Custodio Vásquez, codirector, por su invaluable colaboración y contribución.

A COLCIENCIAS y a la empresa FANTAXIAS LTDA, por la financiación económica.

A la Universidad Industrial de Santander, especialmente al Grupo de Investigaciones, en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente; por permitir el desarrollo de esta investigación.

A los programas de posgrado en Ingeniería Química e Ingeniería Metalúrgica, por su gran aporte al conocimiento.

A los Doctores Darío Yesid Peña, Jorge Enrique Pulido y Bibian Alonso Hoyos, por sus aportes y evaluación de esta investigación.

A mis compañeras y amigas Raquel Villafrades y Zoraida Chacón, por su apoyo y compañía en los momentos difíciles.

A Olger mi esposo y a mi hija Sofía, por su colaboración, amor y paciencia.

CONTENIDO

	Pág
INTRODUCCIÓN	16
2. FUNDAMENTO TEÓRICO	19
2.1 RECUBRIMIENTOS DE COBRE	20
2.1.1 Propiedades del baño de cianuro de cobre	20
2.2 ALEACIÓNES DE ZAMAC	21
2.3 RECUBRIMIENTOS CON CORRIENTE DIRECTA (DC)	22
2.4 RECUBRIMIENTOS CON CORRIENTE PULSANTE (PC)	24
2.4.1 Generación del pulso	24
2.4.2 Efecto de la corriente pulsante sobre las propiedades del	
depósito	25
2.5 QUÍMICA DEL CIANURO	25
2.5.1 Propiedades químicas y termodinámicas de las soluciones	25
acuosas de cianuro	
2.5.2 Química del cianuro de cobre en soluciones acuosas	27
2.5.3 Distribución de las especies de cianuro de cobre	28
2.6 ELECTROQUIMICA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE	
SOBRE LA ALEACIÓN ZAMAC	30
2.6.1 Disolución anódica del zinc en soluciones cianuradas	30
2.6.2 Reacciones de reducción	31
2.7 POSIBLES MECANISMOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE	
COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS	31
2.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS	32
2.8.1 Voltametría cíclica	34
2.8.2 Voltametría con electrodo de disco rotatorio (RDE)	35
3. DETALLES EXPERIMENTALES	38
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL BASE (ZAMAC)	39

3.2 ADAPTACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE	
COBRE CON CORRIENTE DIRECTA (DC)	39
3.2.1 Electrolito y condiciones de operación	40
3.2.2 Caracterización de los depósitos de cobre obtenidos	40
3.2.2.1 Determinación del espesor y de los sobreespesores de los	
recubrimientos	40
3.2.2.2 Determinación del brillo de los recubrimientos de cobre	41
3.2.2.3 Determinación de la porosidad de los depósitos de cobre	41
3.2.2.4 Microestructura y rugosidad	42
3.3 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE CORRIENTE	
PULSANTE (PC) EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE	
COBRE	42
3.3.1 Pruebas preliminares	43
3.3.2 Diseño de experimentos	43
3.3.3. Caracterización de los recubrimientos de cobre obtenidos	
usando corriente pulsante	44
3.4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DEL	
SISTEMA DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE LA	
ALEACIÓN ZAMAC	44
3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA	
(ZAMAC-NaCN-CuCN) MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS	
HIDRODINÁMICAS EN EL RDE	45
3.5.1 Electrodos de trabajo empleados en los ensayos	
electroquímicos	45
3.5.2 Reactivos y soluciones empleadas	45
3.5.3 Experimentos electroquímicos y condiciones de experimentación	
4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	46
4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN ZAMAC	48
4.2 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE COBRE	48
OBTENIDOS CON CORRIENTE DIRECTA (DC)	
4.3 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE COBRE	49

OBTENIDOS UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE (PC)

4.4 INFLUENCIA DEL MODO DE DEPOSICIÓN SOBRE LA	50
MICROESTRUCTURA Y RUGOSIDAD DE LOS DEPOSITOS DE	
COBRE	
4.5 TERMODINÁMICA DE LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES	56
EN LAS SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS UTILIZADAS EN EL	
PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE	
4.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA	60
4.6.1 Comportamiento electroquímico del sistema electrodo-cianuro de	64
sodio	
4.6.2 Comportamiento electroquímico de la aleación zamac en	64
soluciones de cianuro de cobre	
4.6.2.1 Evaluación del efecto que tiene la presencia de iones cobre	67
sobre el comportamiento anódico y catódico de la aleación zamac en	
soluciones cianuradas	
4.6.2.2 Efecto de la dirección del barrido de potencial sobre las	67
reacciones involucradas en el sistema zamac-Cu-CN-H ₂ O	
4.6.3 Evaluación de la concentración de cianuro de cobre	69
4.6.4 Posibles reacciones de oxidación y de reducción para el sistema	72
zamac-cianuro de cobre	
4.6.5 Influencia de la velocidad de rotación	75
4.6.5.1 Estimación del coeficiente de difusión	76
4.6.6 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico	78
de la aleación zamac en el baño electrolítico de cianuro de cobre	79
4.6.7 Efecto de la adición de aditivos al baño electrolítico	80
4.6.8 Orden de reacción	82
CONCLUSIONES	87
BIBLIOGRAFIA	90

LISTA DE TABLAS

	Pág
Tabla 1. Características de la aleación comercial zamac-5	22
Tabla 2. Composición y condiciones de trabajo del electrolito de cobre	40
Tabla 3. Escala de brillo para los recubrimientos de cobre	42
Tabla 4. Diseños de experimentos efectuados en el estudio del	
proceso de electrodeposición de cobre con corriente pulsante	44
Tabla 5. Soluciones electrolíticas usadas en la caracterización	
electroquímica	46
Tabla 6. Condiciones de experimentación en el RDE	47
Tabla 7. Composición química de la aleación zamac empleada	48
Tabla 8. Propiedades macroscópicas y estructurales medidas en los	
recubrimientos de cobre obtenidos con corriente directa	49
Tabla 9. Espesores de los recubrimientos de cobre obtenidos	
mediante un diseño de experimentos factorial de nivel mezclado 3x2 ³⁻¹	51
Tabla 10. Tabla ANOVA para los espesores obtenidos en el diseño de	
experimentos factorial de nivel mezclado 3x2 ³⁻¹	51
Tabla 11. Resultados obtenidos en el diseño de experimentos factorial	
fraccionado 2 ⁴⁻¹	52
Tabla 12. Tabla ANOVA para el sobreespesor de los recubrimientos	
de cobre obtenidos mediante el diseño de experimentos factorial	
fraccionado 2 ⁴⁻¹	53
Tabla 13. Resultados obtenidos del diseño de experimentos factorial	
2 ³	54
Tabla 14. Tabla de optimización de las variables (Voff, temperatura y	
relación molar CN/Cu), teniendo como variables respuesta el espesor,	
el sobreespesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos obtenidos	54

Tabla 15.	Condiciones	de opera	ción utilizadas	para la		
electrodeposició	n de cobre	sobre la a	leación zamac,	utilizando		
corriente pulsant	te			50	6	
Tabla 16. Conce	entraciones de	e los solutos e	mpleados en las	soluciones		
electrolíticas em	pleadas para	la electrodepo	sición de cobre	6	1	
Tabla 17. Potenciales asociados con las reacciones de reducción						
Tabla 18. Conc	entración de	las especies	de cobre present	es en una		
solución electrol	ítica con CN/C	Cu=3		8	5	

LISTA DE FIGURAS

	Pág
Figura 1. Voltaje Vs. tiempo para la técnica de corriente directa.	22
Figura 2. Forma de la onda de corriente pulsante.	25
Figura 3. Formación de cianuro de hidrógeno y de cianuro libre en	
soluciones acuosas en función del pH.	26
Figura 4. Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H2O con a 25°C.	27
Figura 5. Distribución de especies de cianuro de cobre (E(Cu(I)/Cu)	
Vs. CN/Cu) a 25°C, para la solución electrolítica empleada en la	
industria de los electrorecubrimientos de cobre.	29
Figura 6. Voltagrama cíclico para una reacción reversible.	34
Figura 7. Perfiles de velocidad del fluido. (a) Cerca del disco rotatorio y	
(b) Esquema de las líneas de flujo.	37
Figura 8. Metodología experimental.	38
Figura 9. Montaje experimental para la electrodeposición de cobre.	39
Figura 10. Celda electroquímica del RDE. ER: electrodo de referencia	
Ag/AgCl 3M, EC: contraelectrodo, ET: electrodo de trabajo.	47
Figura 11. Espectro de fluorescencia de rayos-x de la aleación zamac	
empleada.	49
Figura 12. Diagrama de Pareto para el sobreespesor de los	
recubrimientos de cobre.	53
Figura 13. Fotografías AFM, tamaño de grano del cobre depositado	
con (a) corriente pulsante y con (b) corriente directa.	58
Figura 14. Fotografías SEM de los depósitos de cobre obtenidos con;	
(a) corriente pulsante y (b) con corriente directa.	58
Figura 15. Fotografías AFM en (2D y 3D) de los depósitos de cobre,	
(a,c) PC; (b,d) DC.	60
Figura 16. Diagramas potencial-pH para el sistema Zn-Cu-CN-H ₂ O a	

25°C. (a) CN/Cu= 3, (b)CN/Cu= 5.

Figura 17. Curvas de polarización obtenidas durante el barrido inverso, en solución acuosa de NaCN 1.1M, sobre los electrodos de; (a) Carbón vítreo, (b) Cobre y (c) Zamac, con una velocidad de barrido de 25mV/s.
Figura 18. Curvas de polarización obtenidas para la solución acuosa de NaCN 1.1M, sobre los electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) Cobre y (c) Zamac, con una velocidad de barrido de 25mV/s, en dirección catódica.
Figura 19. Voltagramas cíclicos obtenidos durante el barrido directo, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Los voltagramas fueron obtenidos (i) sin cobre y (ii) en presencia de cobre 0.5 M.

Figura 20. Voltagramas cíclicos obtenidos con una velocidad de barrido de 25 mV/s en soluciones acuosas de NaCN 1.1M y CuCN 0.5M, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Los voltagramas fueron obtenidos (i) barrido de potencial catódico y (ii) barrido de potencial en dirección anódica.

Figura 21. Voltagramas cíclicos obtenidos con una velocidad de barrido de 25 mV/s en soluciones acuosas que contienen diferentes relaciones molares (CN/Cu); (i) CN/Cu =3 y (ii) CN/Cu =5, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Estos voltagramas fueron obtenidos mediante barrido de potencial en dirección catódica.

Figura 22. Voltagramas cíclicos obtenidos para soluciones acuosas con CN/Cu=5, sobre un electrodo de zamac a 500 rpm y con una velocidad de barrido de 25 mV/s. (i) Barrido de potencial en dirección anódica y (ii) barrido de potencial en dirección catódica.

Figura 23. Curvas de polarización obtenidos para soluciones acuosas de (NaCN 1.1 + CuCN 0.5M), sobre un electrodo de zamac a diferentes velocidades de rotación. Todas las curvas fueron obtenidas con un barrido de potencial en dirección catódica y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

71

75

74

78

Figura 24. Voltagramas obtenidos sobre el electrodo de zamac a; (i) 25°C, (ii) 39°C. Las curvas fueron obtenidas durante un barrido de potencial directo y a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

Figura 25. Voltagramas obtenidos sobre el electrodo de zamac en soluciones, (i) sin aditivos y (ii) con aditivos. Las curvas fueron obtenidas con un barrido de potencial directo y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

Figura 26. Efecto de la concentración de cianuro de cobre sobre la reducción catódica de cobre sobre la aleación zamac, en estado estacionario. Electrolito con CN/Cu=3 y concentración de cobre total; (a) 0.46M, (b) 0.90M y (c) 1.12M.

Figura 27. Concentración de cobre total Vs concentración del complejo

Figura 28. Cálculo del orden de reacción, log(corriente) Vs log(concentración de tricianuro), sobre el electrodo de zamac en estado estacionario, a potenciales constantes; (♦) -1200 mV y (▲) -1300 mV Vs Ag/AgCl.

86

80

83

84

85

RESUMEN

TITULO: ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE ALEACIONES DE ZAMAC EN BAÑOS CIANURADOS UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE*

AUTOR: Sarmiento Cristancho Sandra Liliana**

Palabras Claves: Electrodeposición, corriente pulsante, cobre, aleación zamac, cianuro, electroquímica, voltametría cíclica.

Descripción: Se realizó un estudio electroquímico del sistema de electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac, en baños alcalinos utilizando corriente en forma de pulsos; el cual permitió determinar las variables de operación que tienen mayor influencia sobre las propiedades microscópicas (porosidad y rugosidad) y macroscópicas (brillo, espesor y sobreespesor) de los depósitos de cobre. Según los resultados obtenidos en la caracterización de los recubrimientos de cobre, se logró establecer que el uso de la técnica de corriente pulsante, mejora sustancialmente las propiedades de los depósitos, debido principalmente a los fenómenos que ocurren durante el tiempo en el cual la corriente es interrumpida.

Adicionalmente se hizo un estudio termodinámico de las especies complejas presentes en el sistema de electrodeposición de cobre empleado actualmente en la industria *Fantaxias LTDA*; el cual sirvió para determinar los rangos de potencial a los cuales ocurren las reacciones de oxidación y de reducción involucradas en el proceso. Para investigar el efecto que tiene la relación molar CN/Cu, la temperatura, la velocidad de rotación del electrodo y la adición de aditivos sobre los perfiles anódicos y catódicos del sistema zamac-Cu-CN-H₂O, se utilizaron las técnicas electroquímicas de voltametría cíclica y voltametría lineal, empleando un electrodo de disco rotatorio. Los resultados indican que probablemente el tricianuro de cobre $(Cu(CN)_3^2)$ es el complejo de cobre más estable y predominante en el sistema de electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac, bajo las diferentes condiciones estudiadas.

*Tesis

** Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Posgrado en Ingeniería Química, Director: Ph.D DIONISIO LAVERDE CATAÑO.

ABSTRACT

TITLE: COPPER ELECTRODEPOSITION ON ALLOYS ZAMAC IN CYANIDES BATH WITH PULSE CURRENT*

AUTHOR: Sarmiento Cristancho Sandra Liliana **

Key words: Electrodeposition, pulse current, copper, alloy zamac, cyanide, electrochemistry, cyclic voltammetry.

Description: Electrochemical study of the copper deposition system on the alloy zamac in alkaline bath using current in form of pulses was carried out, which allowed to determine the operation variables that have bigger influence on the microscopic properties (porosity and ruggedness) and macroscopic (brightness, thickness and over thickness) of the copper deposits. According to the results obtained in the characterization of the copper plating, it was possible to establish that the use of the technique of pulse current, improves the properties of the deposits substantially, due mainly to the phenomenon that happen during the time in which the current is interrupted.

Also carried out a thermodynamic study of the species complex present in the system of copper electrodeposition used at the moment in the industry; which served to determine the potential ranges to which the reactions of oxidation and of reduction involved in the process occur. To investigate the effect that has the relation molar CN/Cu, the temperature, the speed of rotation of the electrode and the addition of additives on the anodic and cathodic profiles of the system zamac-Cu-CN-H₂O, electrochemical techniques used were cyclic and lineal voltammetry using a rotational disk electrode. The results indicate that probably the complex of copper more stable and more predominant in the system of electrodeposition on the alloy zamac, under the different studied conditions is the Cu(CN)₃².

*Thesis

**Faculty of Physical-chemical Engineering, Pos-graduate in Chemical Engineering, Director: Dionisio Laverde Cataño.

INTRODUCCIÓN

Una de las técnicas más antiguamente utilizadas en el sector de los electrorecubrimientos es la técnica de corriente directa, debido a sus grandes bondades para recubrir y proteger piezas metálicas; sin embargo, presenta algunos inconvenientes como la heterogeneidad del depósito en las zonas de alta densidad de corriente, recubrimientos con altas porosidades y diferencias en el acabado superficial; lo cual hace necesario la incorporación de ciertos aditivos en el baño electrolítico.

Con el fin de solucionar los inconvenientes antes mencionados; surgió hace algunas décadas la técnica de corriente pulsante; la cual ha permitido el mejoramiento de la calidad de un gran número de procesos industriales de electrodeposición. La tecnología de corriente pulsante tiene algunas ventajas sobre los depósitos que se obtienen con corriente directa, porque ésta permite alcanzar altas densidades de corriente, entre otras.

Entre las ventajas de la aplicación de la técnica de corriente pulsante están: mayor homogeneidad del espesor, mayor porcentaje de metal depositado y menor tamaño de grano en el recubrimiento; el cual se ve reflejado en una menor porosidad y en una mayor resistencia superficial. Otra de las ventajas de esta técnica es el incremento en la compactación del metal depositado, que se asocia con aumento en la ductilidad y en la dureza^(3,9). Estos parámetros estructurales del depósito dependen tanto de las variables eléctricas de la corriente pulsante como de las condiciones del baño electrolítico.

La deposición de cobre es uno de los procesos más importantes en el sector de los electrorecubrimientos, debido a que éste metal es utilizado como capa intermedia protectora, que mejora la adherencia de los depósitos posteriores de níquel y aumenta el espesor de las piezas recubiertas con latón; motivo por el cual, estos depósitos no deben presentar rugosidades en su superficie.

El presente trabajo fue de carácter netamente experimental, en donde se utilizaron soluciones cuyas condiciones y contenidos de cobre y de cianuro, fueron similares a las empleadas en la industria de la galvanoplastia, para el proceso de electrodeposición de cobre.

El objetivo general de éste trabajo fue establecer la influencia que tienen las variables de operación tales como: concentración del baño, voltaje catódico (V_{on}), voltaje de relajación (V_{off}), tiempo catódico (t_{on}) y tiempo de relajación (t_{off}), en el proceso de electrodeposición de cobre sobre aleaciones de zamac en baños cianurados, utilizando corriente pulsante. En este trabajo se realizó un estudio comparativo entre la técnica de corriente directa y corriente pulsante; con el propósito de encontrar la influencia que tiene el modo de operación sobre las características macroscópicas y estructurales de los depósitos de cobre.

También se hizo un estudio termodinámico, el cual permitió determinar la existencia y la estabilidad de las diferentes especies que intervienen en el proceso de electrodeposición de cobre que se emplea actualmente en la empresa santandereana FANTAXIAS LTDA.

La evaluación del comportamiento electroquímico del de proceso electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac, se hizo utilizando técnicas potenciodinámicas. con electrodos rotatorios sumergidos en soluciones cianuradas, cuyas concentraciones son las empleadas en el proceso industrial. Se variaron algunas condiciones del sistema electrolítico, tales como la relación molar CN/Cu y la temperatura, con el fin de observar los perfiles anódicos y catódicos del sistema zamac-Cu-CN-H₂0, y al mismo tiempo determinar el fenómeno que controla la reacción de electrodeposición de cobre sobre zamac.

17

Otra variante del sistema de electrodeposición estudiado en esta investigación, fue el uso de aditivos, ya que éstos son muy utilizados en los procesos industriales, para mejorar algunas características de los depósitos de cobre.

Los resultados de esta investigación indican que la relación molar CN/Cu y el uso de aditivos tienen una gran influencia sobre las reacciones de reducción que ocurren en el proceso. Sin embargo, se encontró que la temperatura no fue un parámetro muy influyente.

Haciendo uso de los diagramas de distribución de especies químicas, se logró establecer el complejo predominante en la reacción de reducción del cobre y su respectivo orden de reacción.

2. FUNDAMENTO TEÓRICO

Los procesos de recubrimientos electrolíticos, consisten en depositar por vía electroquímica finas capas de metal sobre la superficie de una pieza sumergida en una solución de iones metálicos o electrolíticos. El principio básico de los procesos de deposición de metales, consiste en la conversión del metal del ánodo, en iones metálicos que se distribuyen en la solución. Estos iones se depositan sobre el cátodo (pieza que será recubierta) formando una capa metálica en su superficie. ⁽²⁶⁾

Se ha demostrado que los depósitos electrolíticos metálicos son de estructura policristalina. A partir de cada núcleo cristalino primariamente formado, se desarrolla un monocristal, que comúnmente está formado por un gran número de capas de crecimiento. De esta manera, la naturaleza del depósito metálico depende principalmente de la facilidad con la cual se puedan formar nuevos núcleos cristalinos; cuanto mayor sea el número de núcleos, tanto más fino será el grano del depósito. ^(17,42)

La estructura cristalina y las propiedades del recubrimiento metálico dependen de muchos factores. Entre estos se encuentran los factores físicos (por ejemplo, densidad de corriente, temperatura del electrolito), que a menudo constituyen los parámetros de proceso a controlar.

Los factores químicos constituyen el segundo grupo de condiciones a controlar. Entre ellos se destacan: la concentración de iones metálicos y especificación química, el pH, el tipo y concentración de los aditivos necesarios para alcanzar las propiedades deseadas y el tipo y concentración de aniones y/o acomplejantes.⁽²⁶⁾

2.1 RECUBRIMIENTOS DE COBRE

El cobre es uno de los recubrimientos más usados en la industria de la galvanoplastia; ya que se utiliza como capa protectora de substratos que contienen zinc, el cual es atacado químicamente por los baños ácidos usados en el recubrimiento de níquel ⁽¹⁴⁾. Además sirve para mejorar la adhesión en los procesos de deposición subsecuentes. ⁽¹⁸⁾

2.1.1 Propiedades del baño de cianuro de cobre

El cobreado cianurado es el primer recubrimiento de los sistemas multicapas de gran protección anticorrosivo, que se realizan habitualmente sobre zamac y/o acero como materiales base.^(20,26)

El baño de cianuro de cobre, a pesar de su toxicidad, se ha extendido mucho en la galvanotécnia y hasta hoy no ha podido ser sustituido por ningún otro que no sea tóxico. Esto se explica porque este baño tiene unas propiedades que no han podido conseguirse con ningún otro. Los recubrimientos son de grano fino, extraordinariamente adherentes al hierro, al zinc, al aluminio, etc. La buena adherencia procede probablemente de los cianuros alcalinos que disuelven óxidos, desengrasan y al mismo tiempo actúan como pasivadores del hierro, zinc y aluminio.

El principal componente de lo baños de cobre alcalino-cianurados es el cianuro de cobre, unido al cianuro sódico, como sal compleja NaCN.CuCN=NaCu(CN)₂ ó NaCN.CuCN=Na₂Cu(CN)₃ y una determinada cantidad de cianuro alcalino libre. El cobre se encuentra en forma monovalente. En las soluciones alcalinocianuradas, el cobre se encuentra en su mayor parte, como anión complejo. La constante de disociación para los iones libres de cobre, que sólo aparecen como tales después de una disociación en tres etapas, es muy pequeña y por tanto, la concentración absoluta de los iones es muy baja. A causa de esta baja concentración, el potencial del cobre en las soluciones de cianuro se desplaza hacia el lado negativo unos 1.5 V.

El baño de cobre alcalino cianurado necesita, además de la cantidad de cianuro de sodio necesario para formar el complejo de cobre, otra cierta cantidad de cianuro libre. Esto es importante debido a que por la acción del ácido carbónico del aire, el cianuro se descompone desprendiendo ácido cianhídrico y el cobre se deposita como cianuro cuproso insoluble en los ánodos, lo cual reduce notablemente el rendimiento electrolítico anódico. ⁽³¹⁾

A pesar de ser tan ampliamente utilizado el baño de cianuro en los procesos de electrodeposición de cobre, ha sido muy poco estudiado; ya que la alta evolución de hidrógeno que se produce en el proceso, y la presencia de diferentes formas electroactivas, dificultan la determinación de los parámetros cinéticos de las especies involucradas en el sistema.⁽¹⁵⁾

La electrodeposición del cobre en los baños alcalino-cianurados se realiza bajo una fuerte polarización. La elevada polarización de estos baños es muy conveniente para su poder penetrante, que es considerablemente mejor que en los baños ácidos, en los cuales el depósito galvánico de cobre se efectúa con una polarización muy baja. ⁽³²⁾

2.2 ALEACIÓNES DE ZAMAC

La aleación zamac contiene zinc, aluminio, y cobre y magnesio en pequeñas proporciones. Es muy utilizado en la fabricación de electrodomésticos, soportes de espejos, herrajes, hebillas y artículos de oficina, entre otros. En la tabla 1, se presentan las principales características de ésta aleación.

Composición	 Zinc: 93% Aluminio: 3.6% Cobre: 3.3% Magnesio: 0.1%
Resistencia a la tracción	32-34 Kg/mm ²
Dureza Brinell	95
Densidad	6.7 g/cm ³
Temperatura de fusión	386°C

Tabla 1. Características de la aleación comercial zamac-5⁽⁵¹⁾

El zamac es una aleación muy utilizada en la industria de la galvanoplastia, debido a su bajo costo y a su gran afinidad con el cobre, el cual es utilizado como capa intermedia protectora de otros recubrimientos. Por éstos motivos en la empresa FANTAXIAS LTDA, ésta aleación ha sido ampliamente usada como substrato base para la obtención de recubrimientos electrolíticos de tipo decorativo en herrajes y hebillas principalmente.

2.3 ELECTRORECUBRIMIENTOS CON CORRIENTE DIRECTA (DC)

La técnica DC es la más utilizada en los procesos de galvanoplastia, debido a la facilidad de construir equipos de corriente continua y bajo voltaje. En ésta técnica, el proceso de electrodeposición es continuo, es decir, la técnica DC es constante, no hay cambios de polaridad. En la figura 1 se observa el diagrama de voltaje y tiempo para la técnica DC.



Figura 1. Voltaje Vs. tiempo para la técnica de corriente directa

En el proceso de electrodeposición con DC, los iones metálicos se trasladan desde el ánodo (carga positiva) al cátodo (carga negativa) en un medio líquido (electrolito), compuesto fundamentalmente por sales metálicas. La deposición de los iones metálicos sobre la superficie preparada para recibirlos se efectúa siguiendo fielmente los detalles que componen dicha superficie, cohesionándose las moléculas al perder su carga positiva y adhiriéndose fuertemente entre ellas, formando así una superficie metálica, con características correspondientes al metal que la compone.

Al pasar la corriente eléctrica por un electrolito ocurre que los iones o partículas cargadas de electricidad, se ponen en movimiento en el seno del electrolito bajo la influencia de la tensión eléctrica aplicada, y de esta manera los iones metálicos cargados positivamente van hacia el cátodo y los cargados negativamente hacia el ánodo. La corriente eléctrica es conducida al electrolito a través de los electrodos (ánodo y cátodo), los cuales se caracterizan por poseer una buena conductividad. En estos electrodos y debido al paso de la corriente se producen fenómenos electroquímicos, de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo.

La técnica (DC) ha sido utilizada durante décadas en la industria de la galvanoplastia debido a su gran capacidad para recubrir y proteger diversas piezas metálicas; sin embargo, el uso de esta técnica conlleva a la obtención de productos, en cantidades significativas, con una serie de características de baja calidad, tales como heterogeneidad de los depósitos, recubrimientos con alta porosidad y rugosidad, opacos y con baja adherencia, entre otras. Por todo lo anterior, surgió como solución a ésta problemática la técnica de corriente pulsante, con la que se puede mejorar la nucleación y el crecimiento de los granos de cobre para producir depósitos más compactos y menos porosos. ^(4,11,25)

2.4 ELECTRORECUBRIMIENTOS CON CORRIENTE PULSANTE (PC)

En la técnica con corriente pulsante, la corriente directa (DC) aplicada es interrumpida por un período de tiempo específico. La aplicación de esta técnica ha sido muy útil para mejorar las características de los depósitos de un gran número de procesos industriales de electrodeposición. ^(41,43,45)

Para estudiar el efecto de la corriente pulsante sobre las propiedades del metal depositado es necesario evaluar la frecuencia del pulso, el tiempo catódico, el tiempo de relajación, el voltaje catódico, el voltaje anódico y la forma de la onda característica.

2.4.1 Generación del pulso

La electrónica moderna y los microprocesadores de control han permitido una gran flexibilidad en la programación de las formas de onda de la corriente pulsante aplicada. La sucesión de pulsos puede ser programada para dar complejas formas de onda; entre las que se encuentran las cuadradas, que son las más fáciles de producir, porque solo necesitan de un generador de onda especializado. Las formas de una onda de corriente pueden ser de dos tipos: pulsos unipolares; donde todos los pulsos están en una dirección (corriente pulsante) y pulsos bipolares; en los cuales los pulsos anódicos y catódicos están mezclados, como por ejemplo en la corriente pulsante inversa.⁽³²⁾

Para caracterizar una corriente pulsante, es necesario conocer tres parámetros; la densidad de corriente del pulso catódico, i_{on} ; la extensión del pulso catódico, t_{on} y el intervalo de tiempo entre cada pulso, t_{off} como es mostrado en la figura 2.^(19,28,32)

Otro parámetro importante es el ciclo de carga, θ ; que representa la porción de tiempo en cada ciclo, cuando hay un flujo de corriente on (ecuación 1).⁽³⁾



Figura 2. Forma de la onda de corriente pulsante⁽³²⁾

2.4.2 Efecto de la corriente pulsante sobre las propiedades del depósito

La corriente pulsante unipolar es aplicada principalmente por su habilidad de afectar los mecanismos de electrocristalización, que a su vez, controlan las propiedades físicas y mecánicas del metal electrodepositado. Esto se debe a que la nucleación de un electrodepósito es proporcional a la densidad de corriente aplicada. ^(10,11,27,34)

El uso de pulsos con altas densidades de corriente puede producir depósitos más suaves, brillantes, menos porosos, y en muchos casos, un tamaño de grano fino⁽²⁴⁾; que va a depender de lo que sucede en el tiempo off cuando la corriente es interrumpida; ya que ésta puede permitir la desorción de impurezas y favorecer la renucleación, con la formación de granos nuevos y más pequeños. ^(12,33,49)

2.5 QUÍMICA DEL CIANURO

2.5.1 Propiedades químicas y termodinámicas de las soluciones acuosas de cianuro

Sales simples de cianuro, tales como cianuros de sodio, potasio y calcio, pueden ser disueltos e ionizados en agua para formar sus respectivos cationes metálicos e iones de cianuro libre:

$$NaCN \rightarrow Na^{+} + CN^{-}$$
 (2)

Por otra parte, el cianuro en agua se descompone formando HCN e iones hidroxilo, de la siguiente manera:

$$CN^{-} + H_2O \rightarrow HCN + OH^{-}$$
 (3)

En la figura 3, se puede observar cómo la concentración de HCN producida en la hidrólisis aumenta, a medida que se disminuye el pH de la solución. A un valor de pH de 9.3, la mitad del cianuro total existe como HCN y la otra mitad como ión CN⁻. Del mismo modo, a pH's mayores de 10.2, más del 90% del cianuro total se encuentra como ión CN⁻, mientras que a valores de pH menores a 8.4, se encuentra como HCN. El HCN formado tiene la particularidad de ser volátil bajo condiciones de pH ácido, causando sensibles pérdidas de cianuro y un elevado riesgo de intoxicación. Al mantener el pH básico de la solución, se mantiene la concentración de CN⁻ libre y se asegura la permanencia de la misma.



Figura 3. Formación de cianuro de hidrógeno y de cianuro libre en soluciones acuosas en función del pH.

En el diagrama de estabilidad termodinámica del cianuro en solución acuosa a 25°C (figura 4), se puede apreciar que tanto el cianuro de hidrógeno como el cianuro libre pueden ser oxidados a cianato con la presencia de oxígeno y bajo condiciones oxidantes adecuadas. Las correspondientes ecuaciones son:

$$4\text{HCN} + 3\text{O}_2 \longrightarrow 4\text{CNO}^+ 2\text{H}_2\text{O}$$
(4)
$$3\text{CN}^- + 2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 3\text{CNO}^- + 2\text{OH}^-$$
(5)



Figura 4 .Diagrama Eh-pH para el sistema CN-H2O con a 25°C.

2.5.2 Química del cianuro de cobre en soluciones acuosas

El cianuro de cobre puede ser disuelto en presencia de cianuro en exceso, para formar los iones cianocupratos; $Cu(CN)^2$, $Cu(CN)^2$, $y Cu(CN)^3$, en solución acuosa. Estas especies en reacción con una determinada cantidad de cianuro libre y bajo condiciones de equilibrio, pueden formar²⁹:

$$CuCN \leftrightarrow Cu^{+} + CN^{-}$$
 (6)

$$CuCN + CN^{-} \leftrightarrow Cu(CN)^{-}_{2}$$
(7)

$$Cu^+ + 2CN^- \leftrightarrow Cu(CN)^-_2$$
 (8)

$$Cu(CN)_{2}^{2} + CN^{2} \leftrightarrow Cu(CN)_{3}^{2}$$
 (9)

$$Cu(CN)^{2}_{3} + CN \leftrightarrow Cu(CN)^{3}_{4}$$
 (10)

$$HCN \leftrightarrow H^+ + CN^-$$
(11)

Los iones cúpricos reaccionan con el CN⁻ y forman complejos cúpricos, los cuales son inestables y se descomponen rápidamente. Cuando la relación molar de CN:Cu no es alta, los iones cúpricos reaccionan con el cianuro en solución acuosa para producir dicianato cúprico, el cual se descompone en cianuro cuproso y cianógeno. Cuando la relación molar de cianuro a cobre es alta (>3), se forma el tetracianuro cúprico, que rápidamente se descompone en cianógeno y en una especie de cobre.

2.5.3 Distribución de las especies de cianuro de cobre

Además de los diagramas de Pourbaix (Potencial Vs pH), existen los diagramas de distribución de especies, los cuales representan la existencia de los complejos de cobre, a medida que se varía la concentración de CN total y de cobre total. En la figura 5, se muestra el comportamiento de las especies de cianuro de cobre.

Las distribuciones y los potenciales de equilibrio de las especies de cianuro de cobre dependen de la relación molar cianuro:cobre, concentración total de cianuro, pH y temperatura; las cuales pueden ser calculadas y comprobadas experimentalmente.

De éste modo, considerando las reacciones de formación de complejos (ecuaciones 6-11) y resolviendo los balances de masa correspondientes al cobre y a las especies cianuradas, que se muestran a continuación, es posible calcular la distribución de las especies químicas presentes en solución.

$$[Cu (I)]_{Total} = [Cu^{\dagger}] + [Cu(CN)^{2}] + [Cu(CN)^{2}] + [Cu(CN)^{3}] + [Cu(CN)^{3}]$$
(12)

$$[CN]_{Total} = [CN^{-}] + [HCN] + 2[Cu(CN)^{-}_{2}] + 3[Cu(CN)^{2}_{-}_{3}] + 4[Cu(CN)^{3}_{-}_{4}]$$
(13)

En la figura 5, se muestra cómo la distribución de especies de cianuro de cobre depende principalmente de la relación molar de cianuro total:cobre y de la concentración de cobre total, a un pH fijo. Según la figura 5, para una relación molar de CN/Cu < 3, las especies dominantes son el tricianuro de cobre $Cu(CN)^{2-}_{3}$ y el dicianuro de cobre $Cu(CN)^{2}_{2}$, siendo despreciable el tetracianuro $Cu(CN)^{3-}_{4}$. Si la relación molar CN/Cu es igual a 3, la mayor parte del cobre existe en forma de tricianuro $Cu(CN)^{2-}_{3}$. Sin embargo, si la relación molar es > 3, la distribución de las especies de cianuro de cobre, dependerá tanto de la relación molar CN/Cu como de la concentración de cobre total.

A un valor de pH= 12, el tricianuro de cobre domina y decrece lentamente con el incremento de la relación molar de CN/Cu y comienza a aparecer el $Cu(CN)^{3-4}$, tal como se puede observar en la figura 5.^{30,39}



Figura 5. Distribución de especies de cianuro de cobre (E(Cu(I)/Cu) Vs. CN/Cu) a 25 $^{\circ}$, para la solución electrolítica emple ada en la industria de los electrorecubrimientos de cobre. ⁽³⁰⁾

2.6 ELECTROQUIMICA DE LA ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE LA ALEACIÓN ZAMAC

Debido a que la aleación zamac, está compuesta principalmente por zinc, es necesario conocer las reacciones que pueden ocurrir con éste elemento.

2.6.1 Disolución anódica del zinc en soluciones cianuradas

• En solución acuosa el zinc se oxida según la siguiente reacción:

$$Zn \rightarrow Zn^{+2} + 2e^{-}$$
 (14)

$$E = -0.763 + 0.0295 \log [Zn^{+2}] \approx -0.763 V$$
 (15)

en donde E es el potencial electroquímico, expresado en voltios.

• En solución cianurada, el zinc forma un complejo cianurado estable, mediante la reacción:

$$Zn^{+2} + 4CN^{-} \rightarrow Zn(CN)_{4}^{2-}$$
(16)

• La disolución anódica del zinc, a ión complejo tetracianuro de zinc, se da por medio de la siguiente reacción:

$$Zn + 4CN^{-} \rightarrow Zn(CN)_{4}^{2^{-}} + 2e^{-}$$
(17)

$$E = -1.25 + 0.00295 \log [Zn(CN)_4^2] + 0.118pCN^{-}V$$
 (18)

2.6.2 Reacciones de reducción

• Los complejos de cobre en soluciones cianuradas, se pueden reducir de la siguiente forma:

$Cu(CN)_2^2 + e^2$	→	Cu	+	2CN ⁻	(19)
$Cu(CN)^{2-}_{3} + e^{-}$	→	Cu	+	3CN-	(20)
Cu(CN) ³⁻ ₄ + e ⁻	→	Cu	+	4CN-	(21)

• La reducción del agua, ocurre mediante la reacción:

$$2H_2O + 2e^{-} \rightarrow H_2 + 2OH^{-}$$
(22)

2.7 POSIBLES MECANISMOS DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE EN SOLUCIONES CIANURADAS

El mecanismo de electrodeposición de cobre en soluciones alcalinas de tipo cianuradas y el papel que desempeña el cianuro aún no es muy conocido, debido a la complejidad del sistema y a los pocos estudios que se han realizado al respecto. En la literatura solo se encuentran unos pocos estudios, en donde han sido propuestos tres mecanismos. ⁽¹³⁾

1) El tetracianuro de cobre se oxida a Cu⁺, el cual es reducido a Cu metálico;

Cu(CN	√) ³⁻ 4		→	Cu⁺	+	4CN⁻	(23)
Cu⁺	+	e	→	Cu			(24)

2) Por deposición directa del tetracianuro de cobre;

 $Cu(CN)^{3-4} + e^{-} \rightarrow Cu + 4CN^{-}$ (25)

ó por deposición directa del dicianuro de cobre

 $Cu(CN)_2^2 + e^- \rightarrow Cu + 2CN^-$ (26)

3) Por deposición del cianuro de cobre;

Cu(CN) ²	3 + e ⁻	→	CuCN	+	2CN⁻	(27)
CuCN	+ e ⁻	→	Cu	+	CN⁻	(28)

2.8 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS

Las mediciones electroquímicas a un determinado sistema químico, pueden conducir al logro de varios objetivos por parte de los investigadores, como obtener datos termodinámicos de una reacción, estudiar el comportamiento de un ión radical, analizar en una solución iones metálicos o especies inorgánicas a nivel de trazas. Para esto, los investigadores han desarrollado diversos métodos electroquímicos basados en el entendimiento de los principios fundamentales de las reacciones de electrodo y las propiedades eléctricas de la interfase electrodo-solución.⁽⁶⁾

Las reacciones electroquímicas, a diferencia de las reacciones químicas, involucran electrones que reaccionan en la interfase de una fase sólida, susceptible de conducción electrónica y de una solución de electrolitos. Este elemento particular del proceso de electrodo global se denomina reacción de transferencia. Específicamente, la carga eléctrica se transfiere entre el electrodo y

el electrolito por medio de electrones en las reacciones redox y por iones metálicos cargados positivamente en el caso de electrodos metal-ión.

El transporte de iones por difusión puede también ser controlante, influido por los potenciales asociados con la doble capa eléctrica localizada en la interfase electrodo- electrolito. La influencia del potencial en la doble capa eléctrica es una característica fundamental de las reacciones del electrodo, ya que aumentará o disminuirá las energías libres de activación de las reacciones individuales, dependiendo del signo y la magnitud de la carga de las especies reactivas y de su posición dentro de la doble capa eléctrica.

Estos procesos electroquímicos implican la transferencia de electrones y de especies electroactivas a la superficie de los electrodos desde el seno de la solución, por esto la velocidad del proceso electroquímico será controlada por la velocidad con que llegue este material electroactivo sobre los electrodos; ocurriendo de esta manera, un fenómeno de transporte de masa mediante los procesos de migración, difusión o convección.

Por migración, el transporte se da por la influencia de un campo eléctrico (gradiente de potencial entre el cátodo y el ánodo), mientras que por difusión el transporte ocurre por un gradiente de potencial químico ó un gradiente de concentración entre la superficie del electrodo y la solución, etc. Por convección el transporte se da gracias al movimiento generado por agitación o transporte hidrodinámico, dándose un flujo de fluido ya sea por convección natural ó por convección forzada.

Básicamente, en las técnicas electroquímicas se obliga a que el potencial del electrodo de trabajo siga un comportamiento predeterminado según unas condiciones impuestas. Este comportamiento predeterminado del potencial puede ser constante o variar con el tiempo, lo que origina dos formas de realizar los ensayos: barridos con pasos de potencial y barridos con rampas de potencial. ⁽⁶⁾

2.8.1 Voltametría cíclica

Su principal ventaja en electroanálisis es su habilidad para caracterizar un sistema electroquímico. Esta técnica presenta una gran variedad de aplicaciones, entre las que se incluye: la determinación de la reversibilidad o irreversibilidad de una reacción redox, el número de electrones transferidos en una reacción de oxidación-reducción, el potencial formal, las constantes de velocidad, y las constantes de formación de una reacción dada. Además, ésta técnica es muy usada en la determinación de mecanismos de reacción y coeficientes de difusión. En esta técnica se hace un barrido simple desde un potencial inicial a uno final. Inicialmente, el analito no es afectado por electrodo, pero como el barrido de potencial se hace a través del potencial formal; éste comienza a ser oxidado o reducido por el electrodo, generando un gradiente de concentración y una corriente transitoria.

Durante la aplicación de esta técnica, la solución no es agitada y los resultados experimentales se grafican mediante curvas de Corriente Vs. Potencial (ver figura 6); exhibiendo el voltagrama picos simétricos, uno catódico y otro anódico, de modo que las señales de interés primarias en el análisis, serán las alturas de los picos.



Figura 6. Voltagrama cíclico para una reacción reversible

La altura del pico más alto i_p es directamente proporcional a la concentración del analito C, según lo describe la ecuación de *Rancles-Sevcik*: ⁽¹⁾

$$I_p = 0.4463 \text{ nFAC} (nFvD/RT)^{1/2}$$
 (29)

Siendo n el número de electrones participantes en la reacción redox, F la constante de Faraday (96485 C/mol), A el área del electrodo (cm²), C la concentración del analito, D el coeficiente de difusión del analito (cm²/s), v la velocidad a la cual es barrido el potencial (V/s), R la constante universal de los gases (8.314 J/Kmol) y T la temperatura absoluta (°K).

2.8.2 Voltametría con electrodo de disco rotatorio (RDE)

Esta técnica electroquímica corresponde a un método hidrodinámico, donde la solución es agitada de manera controlada. El RDE mantiene el seno de la solución agitado y homogenizado, formando una capa delgada de la solución inmediatamente adyacente a la superficie del electrodo, la cual se mantiene adherida y rotando con él.

El electrodo de disco rotatorio, es un disco delgado que se hace rotar a una velocidad angular constante sobre su eje perpendicular.

Los principios teóricos de RDE para el transporte de masa fueron establecidos por Nerst en 1904, quien propuso que sobre la superficie del electrodo existe una delgada capa dentro de la cual la difusión está controlada solamente por transferencia de sustancias a la superficie metálica. Esta zona se denomina capa de difusión de Nerst, y fue la base para proponer que dentro de ésta capa delgada se producen grandes variaciones de la velocidad del fluido como resultado de las propiedades viscosas del líquido que dan origen a un gradiente de velocidad, llamado capa límite hidrodinámica (δ_0) y se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\delta_o = 3 \left[\frac{\mathsf{v}}{\omega} \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (30)$$

donde v es la viscosidad cinemática del fluido y ω la velocidad angular del electrodo. Este es un concepto importante para entender los principios de la técnica RDE y además facilita en gran manera las operaciones matemáticas relacionadas con la hidrodinámica y el flujo de masa convectivo.

Levich, planteó las ecuaciones de transporte de masa para el RDE y encontró la densidad de corriente límite para una reacción controlada solamente por la transferencia de masa y la expresó:

$$i_{L} = 0.620 n FC_{b} D^{2/3} v^{-1/6} \omega^{1/2}$$
 (31)

donde; ω es velocidad angular y C_b es la concentración de las especies electroactivas

Una interpretación física del flujo de solución hacia el RDE es la siguiente:

• Cuando el disco rota, una capa delgada del líquido adyacente al disco, adquiere su movimiento rotacional.

• El líquido adquiere una velocidad tangencial y a partir de una fuerza centrífuga, también desarrolla una velocidad radial que sale del centro del disco.

• Este modelo de flujo hace que el fluido se mueva horizontalmente hacia fuera y desde el centro del disco. Así mismo se produce un flujo axial ascendente para que el fluido esté siendo intercambiado y homogenizado constantemente.

Los parámetros que rigen la operación del RDE están encaminados a obtener el comportamiento de la corriente ante una señal de voltaje aplicado. Para ello es muy importante establecer el perfil de velocidades del flujo, el perfil de concentraciones y la distribución de corriente sobre el electrodo.

El perfil de velocidad del fluido se consigue resolviendo las ecuaciones hidrodinámicas en estado estacionario y en términos de coordenadas cilíndricas. Es muy importante en estudios electroquímicos caracterizar las velocidades radiales v_r y axiales v_y del fluido (ver figura 7).

El perfil de concentraciones sobre el RDE se estudia para la condición de corriente límite y la solución matemática es algo complicada y se basa en el empleo de números adimensionales.



Figura 7. Perfiles de velocidad del fluido. (a) Cerca del disco rotatorio y (b) Esquema de las líneas de flujo. ⁽¹⁾
3. DETALLES EXPERIMENTALES

En este capítulo se describe la metodología usada en este trabajo de investigación, que tuvo como finalidad, estudiar los procesos electroquímicos que ocurren en la electrodeposición de cobre sobre sustratos de zamac, cuando se utiliza corriente directa y corriente pulsante.

En la figura 8, se presenta el diagrama de flujo de la metodología experimental, en el cual se incluyen la adaptación y el montaje del sistema de electrodeposición, la selección de los parámetros experimentales y la caracterización microscópica y macroscópica de los recubrimientos. También se hace referencia al estudio termodinámico y electroquímico del sistema de electrodeposición zamac-CuCN-NaCN.



3.1 CARACTERIZACIÓN DEL METAL BASE (ZAMAC)

La aleación zamac, utilizada como sustrato base en todos los experimentos realizados en este trabajo, fue caracterizada empleando un espectrómetro de fluorescencia de rayos-x, marca Shimadzu EDX-800, para determinar su composición química.

3.2 ADAPTACIÓN DEL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE CON CORRIENTE DIRECTA (DC)

En esta etapa se obtuvieron recubrimientos utilizando la técnica de corriente directa, los cuales sirvieron para comparar las características macroscópicas y microscópicas de los depósitos producidos con corriente pulsante.

Los experimentos fueron realizados en un sistema que consta de un rectificador de corriente, un computador provisto del software Lab view y dos rotores que permiten aplicar cierta velocidad de agitación a las probetas de zamac que funcionan como cátodo (ver figura 9). Se utilizó una celda de 600 ml de capacidad y un ánodo soluble con una superficie anódica total de 50 cm². Se utilizaron probetas circulares de zamac con un diámetro de 2cm, las cuales fueron previamente desengrasadas, lijadas y pulidas hasta brillo de espejo, antes de cada experimento.



Figura 9. Montaje experimental para la electrodeposición de cobre

3.2.1 Electrolito y condiciones de operación

Se prepararon soluciones con los reactivos comerciales utilizados en el proceso de electrodeposición de cobre, de la empresa FANTAXIAS LTDA. En la tabla 2, se muestra la composición química y las condiciones de operación del electrolito.

Variable	Valor
рН	12
Densidad (Ɓ)	10
Voltaje (V)	6
CuCN (g/L)	42
NaCN (g/L)	56
Abrillantante (cm ³ /L)	12
Sal de Rochelle (g/L)	45

Tabla 2. Composición y condiciones de trabajo del electrolito de cobre

3.2.2 Caracterización de los depósitos de cobre obtenidos

Se evaluaron algunas propiedades microscópicas y macroscópicas de los recubrimientos de cobre, con el fin de establecer su calidad. Las propiedades del método y los instrumentos de medida son referenciados a continuación.

3.2.2.1 Determinación del espesor y de los sobreespesores de los recubrimientos

La determinación del espesor de los depósitos de cobre se llevó a cabo siguiendo el procedimiento descrito por la norma ASTM B-487-2002, para lo cual se utilizó un microscopio óptico de reflexión OLYMPUS OBX, adaptado a una cámara de video JBC y un analizador de imágenes Q-500 MC LEICA. La preparación de las probetas se realizó mediante las técnicas metalográficas convencionales, realizando montajes en resinas, cortes transversales y pulidos con serie de lijas hasta malla Nº 800 para la etapa de desbaste y luego, con paños utilizando alúmina de 1 y 0.05 micras para la etapa de pulido final.

Como el espesor del depósito no es igual en todas las partes de las piezas, las mediciones fueron realizadas en el centro de las probetas. Para la determinación del sobreespesor de los recubrimientos, se realizaron mediciones de la capa depositada en el centro y en los bordes de la probeta, aplicando la siguiente ecuación:

$$\text{\%Sobreespesor} = \frac{\text{Espesor.borde} - \text{Espesor.centro}}{\text{Espesor.Centro}} \times 100 \quad (32)$$

3.2.2.3 Determinación del brillo de los recubrimientos de cobre

Para la determinación del brillo de los recubrimientos obtenidos, se utilizó un equipo construido, bajo las normas ASTM E-430 (1997) y D-523 (1989), en el Laboratorio del Grupo de Investigaciones en Minerales, Biohidrometalurgia y Ambiente; tomando como referencia probetas cobrizadas en la sección industrial de galvanoplastia de la empresa FANTAXIAS LTDA, y de acuerdo con la apreciación del líder de esta sección, se obtuvo una clasificación cualitativa del grado de brillantez de las probetas: buena, aceptable y regular, a las cuales fueron asignadas un valor de brillo en luxes. En la tabla 3, se muestra la escala de brillo empleada.

3.2.2.3 Determinación de la porosidad de los depósitos de cobre

Las mediciones de porosidad de los recubrimientos de cobre depositados sobre la aleación zamac, fueron realizadas de acuerdo al procedimiento descrito por la

norma ASTM B-734 (1984) y reportadas según el número de poros por unidad de área del recubrimiento.

Calidad	Rango (luxes)
Bueno	>22
Aceptable	18-22
Regular	<18

Tabla 3. Escala de brillo para los recubrimientos de cobre

3.2.2.5 Microestructura y rugosidad

Para determinar el tamaño del grano y la rugosidad de los depósitos de cobre obtenidos, se utilizó un microscopio de barrido por onda (SPM), modelo Auto Probe CP, en el modo de microscopia de fuerza atómica en contacto (AFM-C), de la Universidad Nacional, Sede Manizales. Para el tratamiento de las imágenes se empleó el software ProScan Image Processing que posee el equipo.

3.3 IMPLEMENTACIÓN DE LA TÉCNICA DE CORRIENTE PULSANTE (PC) EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

En esta etapa del trabajo se evaluaron los principales parámetros eléctricos tales como V_{on}, V_{off}, t_{on} y t_{off}, y algunas condiciones del electrolito como la temperatura y la relación molar CN/Cu, con el fin de establecer la influencia que éstas tienen sobre el espesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos de cobre obtenidos mediante la aplicación de corriente en forma de pulsos. Todos los experimentos fueron realizados en el mismo montaje que se utilizó para obtener los recubrimientos con corriente directa.

3.3.1 Pruebas preliminares

Debido a que no se encontraron referencias sobre los valores en que debían oscilar los parámetros de pulso, para realizar el proceso de cobrizado en baños cianurados, se tuvo que diseñar una serie de ensayos, en los cuales se variaron el V_{on} (entre 5-7V), el V_{off},(entre1-3V), el t_{on} (entre 50-500 ms) y el t_{off} (entre 50-500 ms); los cuales sirvieron para establecer los parámetros de pulso más importantes del proceso y así realizar posteriormente un diseño de experimentos factorial.

3.3.3 Diseño de experimentos

Inicialmente se realizó un diseño de experimentos factorial de nivel mezclado $3x2^{3-1}$, en el cual se involucraron las variables más importantes del proceso tales como V_{on}, V_{off}, t_{on} y t_{off}, tomando como variable respuesta el espesor del recubrimiento de cobre.

Posteriormente se hizo un diseño factorial fraccionado 2⁴⁻¹, con el fin de evaluar la influencia de cada variable independiente y de sus respectivas interacciones, tomando como variable respuesta el sobreespesor del recubrimiento, ya que los espesores obtenidos en el diseño anterior no presentaron una variación significativa, dentro del rango aceptado por la norma ASTM B 487 – 85 (2002).

Finalmente se fijaron los parámetros de pulso que no mostraron una significancia estadística y se analizó la influencia de la temperatura y de la relación molar (CN/Cu) sobre el espesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos de cobre obtenidos, mediante un diseño de experimentos factorial 2³. En la tabla 4 se presentan las condiciones y los niveles seleccionados para cada uno de los diseños de experimentos realizados.

Todos los diseños de experimentos, así como el análisis de los mismos, fueron realizados con la ayuda de un software estadístico.

3.3.3. Caracterización de los recubrimientos de cobre obtenidos usando corriente pulsante

La evaluación de las propiedades microscópicas y macroscópicas de los depósitos de cobre obtenidos con corriente pulsante, se realizó de igual forma como se hizo con los recubrimientos producidos con corriente directa.

Tabla 4. Diseños de experimentos efectuados en el estudio del proceso de electrodeposición de cobre con corriente pulsante

Diseño	Parámetros de pulso				Condiciones del baño		
Discho	V _{on} (V)	V _{off} (V)	t _{on} (ms)	t _{off} (ms)	(°C) T	(CN/Cu)	
3x2 ³⁻¹	5-7	1-3	50-500	50-500	28	3	
2 ⁴⁻¹	5-7	1-3	50-500	50-500	28	3	
2^3	6	1-3	300	200	28-39	3-5	

*Los valores resaltados corresponden a los parámetros fijados en cada uno de los diseños

3.4 ANÁLISIS DEL COMPORTAMIENTO TERMODINÁMICO DEL SISTEMA DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE SOBRE LA ALEACIÓN ZAMAC

El estudio del equilibrio termodinámico de las diferentes especies en solución, presentes en el baño electrolítico que fue utilizado en el proceso de electrodeposición de cobre, se realizó mediante el software termodinámico HSC 4.0. Se construyeron diagramas de Pourbaix (Potencial Vs pH) para el sistema, Zn-Cu-CN-H₂O, a las condiciones reales que utiliza la empresa FANTAXIAS LTDA y variando las concentraciones de cianuro total, y relación molar de CN/Cu; para lo cual fue necesario conocer los valores de energías libres, entalpías y entropías de todas las especies involucradas en el sistema.

3.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL SISTEMA (ZAMAC-NaCN-CuCN) MEDIANTE LA APLICACIÓN DE TÉCNICAS HIDRODINÁMICAS EN EL RDE

La caracterización electroquímica del proceso de electrodeposición de cobre sobre zamac en baños alcalinos de tipo cianurados, fue realizada mediante la técnica electroquímica de voltametría cíclica (VC), en el electrodo de disco rotatorio (RDE).

3.5.1 Electrodos de trabajo empleados en los ensayos electroquímicos

Los electrodos de zamac y de cobre utilizados, fueron fabricados por la empresa FANTAXIAS LTDA, cada uno con un área de 0.5026 cm². El electrodo de carbón vítreo usado fue un RDE fabricado por Pine instrument company, el cual consta de un área de 0.196 cm². Los electrodos de zamac, cobre y carbón vítreo, fueron lijados, pulidos con alúmina hasta brillo de espejo y lavados con abundante agua destilada antes de cada experimento.

3.5.2 Reactivos y soluciones empleadas

Todas las soluciones electrolíticas fueron preparadas con reactivos de grado analítico y agua destilada. Se prepararon soluciones con la misma concentración del electrolito empleado en la empresa FANTAXIAS LTDA, soluciones con aditivos y soluciones a diferentes concentraciones de CuCN y NaCN. A continuación en la tabla 5, se presentan las concentraciones de cada una de las soluciones utilizadas.

		Relación molar			
Solución	CuCN	NaCN	Sal de Rochelle	Abrillantante	(CN/Cu)
	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(cm³/L)	
Blanco		56			
1	42	56			3
2	42	56	45	12	3
3	28.85	63.17			5
4	72.12	118.7			3

Tabla5.Solucioneselectrolíticasusadasenlacaracterizaciónelectroquímica

3.5.3 Experimentos electroquímicos y condiciones de experimentación

Para los experimentos electroquímicos se empleó un bipotenciostato Model AFCBP1 PINE Instrument Company, acoplado a un rotor analítico AFMSRX con su respectivo panel de control, el cual es controlado por el software Pine Chem 2.7.

Los ensayos se desarrollaron en una celda de vidrio de 200 mL de capacidad (figura 10), que consta de tres compartimentos. Esta celda se encuentra aislada por una malla de Faraday de dimensiones 65 cm x 55 cm x 55 cm y está equipada por un Luggin capilar colocado a una distancia de 2-3 cm de la superficie del electrodo de trabajo, con el fin de minimizar el error debido a la caída de potencial en el electrolito. Como electrodo de referencia se utilizó un electrodo de Ag/AgCl (3M de KCl, 0.207 V Vs. SHE a 25°C) y como contraelectrodo se empleó un alambre de platino. Previo a cada experimento se burbujeó durante 30 minutos nitrógeno gaseoso al electrolito, con el fin de proteger las especies de cianuro de cobre de la oxidación.

Inicialmente se realizaron unas pruebas preliminares, con el fin de establecer la velocidad de rotación del electrodo de trabajo, la velocidad de barrido y la ventana de potencial. En la tabla 6, se reportan las condiciones de experimentación utilizadas en cada uno de los ensayos electroquímicos.



Figura 10. Celda electroquímica del RDE. ER: electrodo de referencia Ag/AgCI 3M, EC: contraelectrodo, ET: electrodo de trabajo.

Condición	Rango	
Velocidad de barrido (mV/s)	25	
Velocidad de rotación del electrodo de	0 v 500	
trabajo (rpm)	0 y 000	
Temperatura del electrolito ($^{\circ}$ C)	28 y 39	
	Barrido directo (200 a -1600)	
Barrido de potencial (mV)	Barrido inverso (-1600 a 200)	
	Zamac	
Electrodo de trabaio	Cobre	
	Carbón vítreo	

4. DISCUSIÓN Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

En este capítulo se presentan y analizan los resultados obtenidos en el trabajo de investigación. Éstos se encuentran divididos en dos partes; en primer lugar se hace referencia a los resultados conseguidos con el uso de la técnica de corriente pulsante, así como la comparación de las propiedades macroscópicas y estructurales (tales como; espesor, brillo y porosidad), de los recubrimientos de cobre obtenidos con corriente directa y con corriente pulsante.

En segundo lugar, se muestran los resultados obtenidos a partir del estudio electroquímico; en donde se presentan las curvas voltamétricas con las cuales se determinaron las posibles reacciones de oxidación y de reducción, que ocurren en el sistema Zamac-Cu-CN-H₂O, durante la ventana de potencial estudiada.

4.1 CARACTERIZACIÓN DE LA ALEACIÓN ZAMAC

En la tabla 7 y en la figura 11, se presenta la composición química de la aleación zamac, la cual fue utilizada como sustrato base en todos los experimentos de electrodeposición de cobre con PC y DC, y en los ensayos realizados para la caracterización electroquímica.

Tabla 7. Composición quími	a de la aleación	zamac empleada
----------------------------	------------------	----------------

Elemento	Porcentaje en peso (%)
Zn	92.077
AI	4.581
Fe	0.039
Cu	3.285



Figura 11. Espectro de fluorescencia de rayos-x de la aleación zamac empleada.

4.2 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE COBRE OBTENIDOS CON CORRIENTE DIRECTA (DC)

Los valores promedio del espesor, el sobreespesor, el grado de brillantez y la porosidad de cinco recubrimientos de cobre obtenidos con corriente directa, son mostrados en la tabla 8.

Tabla	8.	Propiedades	macroscópicas	У	estructurales	medidas	en	los
recubr	imier	ntos de cobre	obtenidos con co	orri	ente directa			

Espesor del recubrimiento (µm)	8.9
Sobreespesor (%)	41
Brillo (Luxes)	20
Porosidad (poros/cm ²)	40

Con los resultados reportados en la tabla 8, es posible evidenciar algunos de los problemas de calidad que presentan los depósitos de cobre que se obtienen mediante el uso de la técnica de corriente directa. Como se observa, los

recubrimientos de cobre presentaron una alta porosidad, causada principalmente por las bajas densidades de corriente que se aplican con el uso de ésta técnica, que afectan directamente los mecanismos de electrocristalización, que a su vez controlan las propiedades físicas y macroscópicas de los depósitos. Otra característica que presentaron estos depósitos, fue su heterogeneidad, la cual se ve reflejada en los porcentajes de sobreeespesor medidos en las esquinas de las probetas recubiertas de cobre.

En cuanto a los valores de espesor y brillo determinados, se encontró que estos valores se hallan dentro del rango que se consideran aceptables para este tipo de recubrimientos.

4.3 EVALUACIÓN DE LOS RECUBRIMIENTOS DE COBRE OBTENIDOS UTILIZANDO CORRIENTE PULSANTE (PC)

Con el propósito de establecer la influencia que tienen las principales variables eléctricas de la técnica pulsante, tales como V_{on}, V_{off}, t_{on} y t_{off} sobre el espesor de los recubrimientos de cobre depositados sobre la aleación zamac, se realizó un diseño de experimentos factorial⁽²¹⁾ de nivel mezclado $3x2^{3-1}$, en el cual se tomó como variable respuesta el espesor de los depósitos, tal como se presenta en la tabla 9. Los valores de los espesores obtenidos en los ensayos no presentaron una variación muy significativa dentro del rango habitual y aceptado por la norma ASTM B-487 (8-12µm), a excepción de los experimentos 11 y 12, tal como se puede observar en la tabla 9.

En la tabla 10 se presentan los efectos que tienen las variables independientes incluidas en el diseño de experimentos factorial de nivel mezclado $3x2^{3-1}$. Según el análisis estadístico, se pudo establecer que tanto las variables independientes tales como V_{off}, t_{on} y t_{off} como algunas de sus interacciones, son estadísticamente

significativas, ya que todos los valores-p son menores que 0.05, como se observa en la tabla ANOVA.

Tabla 9.	Espesores	de los	recubrimientos	de d	obre	obtenidos	mediante	un
diseño de	e experimen	tos fac	torial de nivel n	nezcla	ado 3>	(2 ³⁻¹		

Ensayo	V _{on} (V)	V _{off} (V)	t _{on} (ms)	t _{off} (ms)	Espesor
					(μm)
1	5	3	50	500	11.29
2	7	1	500	500	9.71
3	5	1	500	50	12.57
4	7	3	500	50	12.11
5	5	1	50	50	10.01
5*					9.98
6	7	3	280	500	11.90
7	7	1	280	50	10.78
8	5	3	280	50	11.45
9	5	3	500	500	11.26
9*					10.62
10	7	3	50	50	8.65
11	7	1	50	500	7.35
12	5	1	280	500	7.52

*Replica

Tabla 10. Tabla ANOVA para los espesores obtenidos en el diseño de experimentos factorial de nivel mezclado $3x2^{3-1}$

Analysis of Varia	nce for Espesor				
Source	Sum of Squares	D£	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:ton	8.46062	1	8.46062	19.93	0.0066
B:toff	4.94102	1	4.94102	11.64	0.0190
C:Von	0.00981937	1	0.00981937	0.02	0.8851
D:Voff	7.41798	1	7.41798	17.48	0.0087
AB	2.36343	1	2.36343	5.57	0.0648
AD+CD	0.494531	1	0.494531	1.17	0.3297
BC	2.27053	1	2.27053	5.35	0.0687
BD	8.98914	1	8.98914	21.18	0.0058
Total error	2.12216	5	0.424433		
Total (corr.)	34.1626	13			
R-squared = 93.788 R-squared (adjuste	8 percent ed for d.f.) = 83.8489) perce	nt		

Los valores resaltados son significativos (valor-p < 0.05)

Con base en los resultados anteriormente obtenidos, se planteó un nuevo diseño de experimentos, de tipo factorial fraccionado 2⁴⁻¹, tomando como variable respuesta el sobreespesor del recubrimiento de cobre, debido a que los espesores obtenidos en el primer diseño no mostraron una variación muy significativa. En la tabla 11, se presentan los resultados obtenidos con éste diseño.

Tabla 11.	Resultados	obtenidos	en	el	diseño	de	experimentos	factorial
fraccionado	2 ⁴⁻¹						-	

Ensayo	Von	V _{off}	t _{on}	t _{off}	Espesor	Sobreespesor
	(V)	(V)	(ms)	(ms)	(μm)	(%)
1	5	3	500	50	10.38	25.8
2	5	1	50	50	9.9	29.8
2*					10.58	28.4
3	7	1	50	500	11.25	30.4
4	5	3	50	500	15.32	11.6
5	7	1	500	50	12.57	11.3
6	5	1	500	500	10.38	34.1
7	7	3	500	500	9.1	24.5
8	7	3	50	50	10.44	22.6
8*					10.10	21.6

*replica

Según el resumen mostrado por la tabla ANOVA (tabla 12), se logró establecer que los parámetros V_{on}, t_{on} y t_{off} no tienen una influencia significativa sobre el sobreespesor de los depósitos de cobre. En el diagrama de Pareto (figura 12), se muestran graficados en orden decreciente por orden de importancia, las variables independientes y las interacciones de las mismas. Con los resultados de este análisis, se logró establecer los parámetros de pulso que menos influencia tienen sobre el sobrespesor de los recubrimientos, para así fijarlos y comenzar a variar las condiciones del electrolito, tales como; temperatura y relación molar (CN/Cu). Los parámetros de pulso V_{on}, t_{on} y t_{off}, fueron fijados en 6V, 300 ms y 200 ms respectivamente.

Standardized Pareto Chart for sobresp





Tabla 12.	Tabla ANOV	A para el sob	reespesor de lo	os recubrimientos	s de c	obre
obtenidos	s mediante el	diseño de ex	perimentos fac	torial fraccionado	כ 2 ⁴⁻¹	

Analysis of Variance for	Sobreespesor				
Source	Sum of Squares	D£	Mean Square	F-Ratio	P-Value
A:Von	21.6129	1	21.6129	29.21	0.0726
B:Voff	62.4014	1	62.4014	84.33	0.0117
C:ton	0.892857	1	0.892857	1.21	0.3866
D:toff	21.6129	1	21.6129	29.21	0.0526
AB+CD	134.641	1	134.641	181.95	0.0055
AC+BD	184.116	1	184.116	248.81	0.0040
AD+BC	134.641	1	134.641	181.95	0.0055
Total error	1.48	2	0.74		
Total (corr.)	522.229	9			
R-squared = 99.7166 p R-squared (adjusted f	ercent or d.f.) = 98.7247	/ perce	nt		

Los valores resaltados son significativos (valor-p < 0.05)

Para establecer el efecto que tiene la temperatura y la relación molar CN/Cu, sobre el espesor, el sobreespesor, la porosidad y el brillo de los recubrimientos de cobre, se realizó un diseño de experimentos factorial 2³; cuyos resultados son mostrados en la tabla 13.

Ensayo	V _{off} (V)	Temperatura (ºC)	CN/Cu	Espesor (μ)	Sobreespesor (%)	Brillo (Luxes)	Porosidad (poros/cm ²)
1	1	Ambiente	3	10.40	13.2	23	10
1*				10.30	13.0	22	12
2	3	Ambiente	3	10.50	16.8	24	20
3	3	39	3	8.95	29.3	27	18
4	1	39	3	6.60	27.2	25	40
5	1	Ambiente	5	5.41	18.9	20	24
6	3	Ambiente	5	5.32	18.2	34	35
7	3	39	5	3.84	18.5	36	28
8	1	39	5	3.78	18.5	28	26
8*				3.52	18	26	30

Tabla 13. Resultados obtenidos del diseño d	e experimentos facto	orial 2°
---	----------------------	----------

*replica

Según el análisis de varianza realizado, para evaluar la significancia de cada una de las variables incluidas en el diseño de experimentos factorial 2³; todas las variables independientes estudiadas son significativas sobre el sobreespesor y la porosidad, mientras que para el espesor, son significativas la relación molar y la temperatura y para el brillo se encontró que ninguna es estadísticamente significativa; con lo cual se corrobora el comportamiento esperado.

Tabla 14. Tabla de optimización de las variables (Voff, temperatura y relación molar CN/Cu), teniendo como variables respuesta el espesor, el sobreespesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos obtenidos

Optimize Desirability								
Optimum value =	0,607466							
Factor	Low	High	Optimum					
Voff	1,0	3,0	1,83813					
Temperatura	25,0	35,0	25,0					
Relmolar	3,0	5,0	3,00001					
D								
Response	Opt1mum							
Brillo	25,8381							
Espesor	7,58479							
Porosidad	30,7806							
sobreesp	28,08							

El análisis estadístico presentado en la tabla anterior, muestra los valores óptimos para el rango de variables estudiadas, en función del espesor, el sobreespesor, el brillo y la porosidad de los recubrimientos de cobre.

De acuerdo con los resultados obtenidos en cada uno de los diseños de experimentos realizados, se pudo comprobar que como se esperaba, el uso de corriente en forma de pulsos mejora las propiedades de los depósitos de cobre en cuanto a espesor, sobreespesor, porosidad y brillo se refiere; en comparación con los resultados obtenidos con DC, como ya se reportó anteriormente en la tabla 8.

Una de las principales características encontradas en los depósitos producidos mediante PC, es un aumento en la distribución del cobre depositado; la cual fue bastante uniforme, con relación a la obtenida en los recubrimientos depositados con DC. A su vez, éste incremento en la uniformidad de los depósitos mejoró la apariencia de los mismos, con lo cual se esperaría una estructura más compacta en los depósitos obtenidos con PC. Este comportamiento observado, se puede atribuir a dos razones; una de ellas tiene que ver con las altas densidades de corriente que se aplican cuando se usa PC. Sin embargo, según (Muller C et al., 2003) ⁽³³⁾ al utilizarse densidades de corriente iguales a las utilizadas en DC, la corriente pulsante mejora la distribución de la corriente sobre el sustrato que se deposita.

El otro motivo por el cual se mejoraron las propiedades de los depósitos de cobre producidos mediante PC, es que durante el t_{off}, el depósito se relaja durante la electrocristalización del cobre, permitiendo de esta forma que los iones que llegan a la superficie del zamac durante el t_{on}, se ubiquen de manera más ordenada, produciéndose depósitos más compactos.

Por otra parte, se pudo comprobar que las altas densidades de corriente aplicadas en la técnica PC, aumentan la frecuencia de nucleación, haciendo los depósitos de cobre más finos, tal como se pudo establecer mediante los análisis realizados con SEM y AFM (discutidos posteriormente en el numeral 4.4).

4.4 INFLUENCIA DEL MODO DE DEPOSICIÓN SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y RUGOSIDAD DE LOS DEPOSITOS DE COBRE

Teniendo en cuenta los resultados de la optimización de las variables pulsantes (tabla 14), se analizó mediante microscopía de fuerza atómica (AFM) y microscopía electrónica de barrido (SEM) el recubrimiento obtenido bajo las condiciones de voltaje (V_{on} y V_{off}), tiempo (t_{on} y t_{off}), relación molar CN/Cu y temperatura del electrolito, presentadas en la tabla 15.

En la figura 13 se presentan las microfotografías de los depósitos de cobre obtenidos con corriente pulsante y con corriente directa respectivamente. Las curvas presentadas en la parte inferior de la figura 13(a) y 13(b), muestran la altura de cada uno de los granos seleccionados en cada micrografía, de cuyas medidas se obtuvo el tamaño de grano promedio del recubrimiento.

Voltaje catódico (Von)	6V
Voltaje anódico (Voff)	2V
Tiempo catódico (ton)	300 ms
Tiempo de relajación (toff)	200 ms
Temperatura	Ambiente
Relación molar (CN/Cu)	3
Tiempo del proceso	10 minutos
рН	12

Tabla 15.	Condiciones	de operación	utilizadas	para I	a electrod	eposición	de
cobre sob	re la aleación	zamac, utiliza	ndo corriei	nte pu	Isante	-	

En las fotografías se puede observar una morfología mucho más compacta y granular para el depósito de cobre obtenido con corriente pulsante, comparada con la estructura que presentó el depósito obtenido con corriente directa.

Además se logró establecer, de acuerdo a los análisis de AFM, que el tamaño de grano del depósito obtenido con corriente pulsante es mucho menor (\approx 0.496 µm), que el encontrado para el depósito obtenido con corriente directa (\approx 1.20 µm); con lo cual es posible afirmar que en el proceso de deposición de cobre sobre la aleación zamac, mediante corriente en forma de pulsos, predomina la velocidad de nucleación sobre el crecimiento de los cristales.

La reducción en el tamaño del grano en la deposición con corriente pulsante, se puede atribuir a tres razones; (i) a la desorción de impurezas depositadas sobre el zamac, durante el tiempo de relajación (t_{off}), (ii) a la mayor nucleación de los granos de cobre ⁽²³⁾ y (iii) a las altas densidades de corriente que se usan cuando se aplica la técnica (PC).

De igual manera se analizó la morfología de los recubrimientos, empleando microscopia electrónica de barrido. En la figura 14, se muestran microfotografías de los depósitos de cobre, en donde se nota claramente defectos como porosidades y falta de cohesión en los granos del recubrimiento obtenido con corriente directa (fig.14b), encontrándose poros con tamaños de hasta 1.85 µm; mientras que en el producido mediante corriente pulsante fueron de aproximadamente 286 nm.

Otra característica importante que mostró el depósito producido mediante (PC), fue su estructura de grano refinado, aumentándose de esta forma la densidad del recubrimiento; lo que indica que con este tipo de técnica, se podrán obtener depósitos de menor espesor, pero con una mayor resistencia a la corrosión.

57



Figura 13. Fotografías AFM, tamaño de grano del cobre depositado con (a) corriente pulsante y con (b) corriente directa.



Figura 14. Fotografías SEM de los depósitos de cobre obtenidos con; (a) corriente pulsante y (b) con corriente directa.

Las fotografías de AFM en dos dimensiones (2-D) y en tres dimensiones (3-D) de los depósitos de cobre obtenidos con corriente pulsante y con corriente directa, son mostradas en las figuras 15(a, c) y 15(b, d) respectivamente. Los resultados muestran una topografía del recubrimiento más uniforme cuando se aplicaron pulsos, en comparación con los depósitos obtenidos con corriente directa; ya que con DC, se encontraron valores de rugosidad promedio aproximadamente cinco veces mayores (672Å), a los obtenidos con PC (121Å). Este fenómeno se debe a que durante el t_{off}, la estructura del recubrimiento se relaja permitiendo que ciertos iones de cobre se disuelvan en el electrolito, para luego ser depositados nuevamente, de manera ordenada durante el t_{off}, tiene una gran influencia sobre la estructura inicial del depósito de cobre, la cual es de de vital importancia para su posterior desarrollo.

En la figura 15b se puede observar un recubrimiento con granos grandes, comparados con los obtenidos con (PC), lo cual es consistente con la fotografía de SEM. En la figura 15d es visible un depósito bastante irregular y con zonas que posen un tamaño de grano relativamente grueso. Esta topografía es atribuida a la evolución de hidrógeno, que origina estructuras menos compactas y con una gran cantidad de valles.



Figura 15. Fotografías AFM en (2D y 3D) de los depósitos de cobre, (a,c) PC; (b,d) DC.

4.5 TERMODINÁMICA DE LAS ESPECIES QUÍMICAS PRESENTES EN LAS SOLUCIONES ELECTROLÍTICAS UTILIZADAS EN EL PROCESO DE ELECTRODEPOSICIÓN DE COBRE

El estudio de las especies químicas, fue realizado con el fin de establecer la naturaleza de las especies electroactivas presentes en las soluciones electrolíticas empleadas, bajo ciertas condiciones de concentración, pH y temperatura.

En los diagramas de estabilidad termodinámica (Potencial Vs. pH) (figura 16), se puede observar que la estabilidad de los complejos de cobre formados en las soluciones electrolíticas que se emplearon en este estudio, bajo las mismas condiciones de pH y temperatura son muy similares. En la figura 16(a) y 16(b), se muestran los diagramas de Pourbaix para las concentraciones de los solutos reportadas en la tabla 16.

Tabla	16.	Concentracione	es de	los	solutos	empleados	en	las	soluciones
electro	olític	as empleadas p	ara la	elect	trodepos	ición de cob	re		

		Concentración						
Solución	CN/Cu	CN total (M)	NaCN (M)	CuCN (M)	Cu (m)	C(m)	N (m)	
1	3	1.66	1.1	0.5	0.51	1.78	1.78	
2	5	1.66	1.3	0.3	0.35	1.77	1.77	

M: concentración molar, m: concentración molal

Como se muestra en los diagramas de Pourbaix, las especies cianuradas de cobre son estables en ciertos potenciales y en ciertas regiones de pH. Por esto, cuando se incrementa el potencial hacia valores positivos en soluciones con pH=12, el cianuro de cobre puede ser oxidado al complejo $Cu(CN)_3^{2-}$ y a oxido de cobre (ó a $Cu(OH)_2$, el cual no se muestra en el diagrama por ser menos estable que el CuO, a pesar de ser dominante su precipitación, (Zang et al., 1997)⁽³⁰⁾.

Si se incrementa el potencial hacia valores negativos, se encuentra que las especies $Cu(CN)_2^{-}$, el $Cu(CN)_3^{2-}$ y el $Cu(CN)_4^{3-}$, pueden reducirse para formar Cu metálico, bajo ciertas condiciones de pH. Es importante resaltar que bajo las condiciones de trabajo, en el cual se realiza el proceso de electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac a nivel industrial (pH=12), la especie predominante es el tricianuro de cobre, para cada uno de los diagramas de estabilidad construidos.

También se puede observar que el Zn es oxidado al complejo Zn(CN)₄³⁻, al aumentarse el potencial hacia valores negativos de aproximadamente -1350 mV Vs Ag/AgCl.



Figura 16. Diagramas potencial-pH para el sistema Zn-Cu-CN-H₂O a 25°C. (a) CN/Cu= 3, (b)CN/Cu= 5.

A partir de los diagramas presentados anteriormente, es posible determinar los potenciales asociados con las reacciones electroquímicas que ocurren en el sistema a pH=12. Los potenciales asociados con las reacciones de reducción son mostrados en la tabla 17.

Reacción	E(mV Vs Ag/AgCl) (a)	E(mV Vs Ag/AgCl) (b)
Cu(CN) ₃ ²⁻ + 1e ⁻ → Cu + 3CN ⁻	-1075	-1085
$Zn(CN)_4^{2-} + 2e^{-} \rightarrow Zn + 4CN^{-}$	-1350	-1400

Tabla 17.	Potenciales	asociados	con las	reacciones	de	reducción

Como se observa en los sistemas mostrados en la figura 16, los potenciales asociados con las reacciones electroquímicas de reducción de los complejos metálicos cianurados son muy similares. Para el diagrama de Pourbaix mostrado en la figura 16(a), donde la concentración de cobre es más alta que la del diagrama de la figura 16(b), se observa que los potenciales de reducción son menos negativos; haciéndose más efectiva la reducción de los complejos.

Tomando como referencia, el diagrama de distribución de especies metálicas, presentada en la figura 5, puede verse que existe una correspondencia entre éste y el diagrama de Pourbaix analizado para la solución con CN/Cu=3. Nótese que en el pH estudiado (pH=12), el complejo más estable, es el Cu(CN)₃²⁻, el cual corresponde al predominante en el diagrama de distribución. Sin embargo, para la solución con CN/Cu=5, se encontró que el complejo más estable es nuevamente el Cu(CN)₃²⁻, a pesar de que en el diagrama de distribución se observa que a ésta relación molar, el tricianuro de cobre decrece y el tetracianuro de cobre empieza a predominar.

4.6 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

Con el fin de analizar los fenómenos que ocurren en la electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac, el estudio fue realizado sobre tres sustratos diferentes; carbón vítreo, cobre y zamac. Se realizaron barridos de potencial en la dirección catódica desde 200 mV hasta –1600 mV Vs Ag/AgCl (barrido directo) y en la dirección anódica desde –1600 mV hasta 200 mV Vs. Ag/AgCl (barrido inverso), utilizando la técnica electroquímica de voltametría cíclica en el electrodo de disco rotatorio. Las condiciones electroquímicas experimentales de velocidad de barrido de potencial y velocidad de rotación del electrodo de trabajo fueron 25 mV/s y 500 rpm, respectivamente. Además, en todos los experimentos se fijó en 12 el pH de la solución cianurada.

4.6.1 Comportamiento electroquímico del sistema electrodo-cianuro de sodio

Inicialmente se estudió el comportamiento del cianuro de sodio sobre cada uno de los sustratos escogidos, con el fin de obtener perfiles de comparación frente a las reacciones que ocurren sobre la aleación zamac, en el proceso de electrodeposición de cobre.

En la figura 17 se pueden observar los voltagramas obtenidos durante el barrido inverso, para los electrodos de carbón vítreo, cobre y zamac respectivamente, en soluciones de cianuro de sodio 1.1 M. Para los electrodos de cobre y zamac, se observaron altas densidades de corriente en la región de potencial comprendida entre 200 y -800 mV Vs Ag/AgCl; siendo mayores las corrientes medidas para el electrodo de zamac. Estas densidades de corriente de oxidación indican que el cobre, y en mayor proporción el zamac, son altamente susceptibles a la corrosión, cuando se encuentran en contacto con soluciones cianuradas.

Mediante la comparación de los tres voltagramas obtenidos, para cada uno de los electrodos analizados; es posible afirmar que las densidades de corriente de oxidación presentadas en los electrodos de cobre y zamac, no se deben a la oxidación del cianuro, ya que no se logró observar ninguna actividad en el electrodo inerte, dentro de la ventana de potencial estudiada. Con esta evidencia, se atribuyen las densidades de corriente anódicas a la oxidación del cobre y del Zn (metal predominante en la aleación zamac) respectivamente.



Figura 17. Curvas de polarización obtenidas durante el barrido inverso, en solución acuosa de NaCN 1.1M, sobre los electrodos de; (a) Carbón vítreo, (b) Cobre y (c) Zamac, con una velocidad de barrido de 25mV/s.

Otra característica común que presentan los voltagramas obtenidos para el electrodo de cobre y de zamac (figura 17), es que las curvas regresan por debajo, lo cual indica que ha ocurrido un cambio interfacial en las superficies de los electrodos de cobre-solución y zamac-solución.

En la curva voltamétrica correspondiente al electrodo de zamac (figura 17c), se puede observar que éste metal inicia su actividad anódica a ~-1200mV, con un aumento gradual de la corriente de oxidación, hasta alcanzar el límite anódico de la ventana de potencial estudiada (-200 mV). Esta tendencia observada, indica

que el Zn presente en el zamac, es fácilmente disuelto en soluciones cianuradas, dando lugar a la formación del complejo $Zn(CN)_4^{2^2}$.

Un comportamiento similar al encontrado para el electrodo de zamac, se pudo observar para el electrodo de cobre. Encontrándose que la oxidación del cobre ocurre en el intervalo de potencial comprendido entre -1100 y 200 mV Vs Ag/AgCI.

Con relación a las curvas voltamétricas obtenidas durante el barrido directo (figura 18), se observó que para el carbón vítreo, las densidades de corriente son muy bajas (oscilan entre -0.05 y -0.77 mA/cm²), las cuales mostraron un pequeño incremento a potenciales más negativos, alcanzando su máximo valor a aproximadamente -1450 mV Vs. Ag/AgCl, el cual es atribuido a la adsorción del cianuro sobre la superficie del electrodo (Reyes et al, 2001) ⁽³⁵⁾.

Para el electrodo de cobre (figura 18b), se observó que la actividad catódica se inicia en -1200 mV y permanece constante hasta aproximadamente -1480 mV. Este comportamiento se podría atribuir a la adsorción de cianuro sobre la superficie del cobre, ó a la reducción del cobre previamente oxidado. Sin embargo, la primera razón fue descartada, ya que según estudios realizados por Reyes-Cruz ⁽³⁶⁾, la reducción del cobre en soluciones de cianuro ocurre ≈-2400 mV Vs Ag/AgCl. Siguiendo el recorrido de la curva 18b, se encuentra que hacia valores más negativos (> -1500mV), la densidad de corriente empieza a aumentar, indicando que en éste potencial se inicia la reacción de reducción del agua.

Para el caso del electrodo de zamac (figura 18c), el comportamiento voltamétrico fue significativamente diferente al mostrado por el electrodo de cobre; ya que las densidades de corriente catódicas se disparan desde -1460 mV hasta alcanzar el límite de la ventana de potencial (-1600mV). Con ello, se hace difícil diferenciar las reacciones de reducción del agua y de reducción del zinc previamente disuelto, las cuales desde el punto de vista termodinámico, ocurren en esta región de

potencial. En otras palabras, estos resultados indican que la evolución de hidrógeno es mucho más fuerte en el electrodo de zamac que en el de cobre, debido a que el cobre es un elemento más noble que el zinc.



Figura 18. Curvas de polarización obtenidas para la solución acuosa de NaCN 1.1M, sobre los electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) Cobre y (c) Zamac, con una velocidad de barrido de 25mV/s, en dirección catódica.

4.6.2 Comportamiento electroquímico de la aleación zamac en soluciones de cianuro de cobre

El comportamiento electroquímico del sistema zamac-cianuro de cobre, fue estudiado mediante experimentos de voltametría cíclica, en los cuales el potencial más bajo fue –1600 mV, para evitar una significativa evolución de hidrógeno.

4.6.2.1 Evaluación del efecto que tiene la presencia de iones cobre sobre el comportamiento anódico y catódico de la aleación zamac en soluciones cianuradas. Con el propósito de analizar la influencia que tiene el cobre en solución, sobre las intensidades de corriente, se compararon dos experimentos. En la figura 19 se pueden observar los voltagramas obtenidos, para soluciones sin

cobre (NaCN 1.1M) y con cobre (NaCN 1.1M + CuCN 0.5M), a una velocidad de rotación del electrodo de trabajo de 500 rpm. Estos voltagramas fueron obtenidos realizando barridos de potencial directos.



Figura 19. Voltagramas cíclicos obtenidos durante el barrido directo, con una velocidad de barrido de 25 mV/s, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Los voltagramas fueron obtenidos (i) sin cobre y (ii) en presencia de cobre 0.5 M.

Es claro que la presencia de iones cobre en la solución, incrementa hacia valores más negativos las corrientes de reducción y disminuye las intensidades de corriente de oxidación, para los electrodos de cobre y zamac; ya que al diminuirse la cantidad de cianuro libre en el sistema, los electrodos serán menos susceptibles a la corrosión y por ende las densidades de corriente se disminuirán. Un caso contrario ocurre con las densidades de corriente catódicas, las cuales se incrementan debido a que éstas no solo se pueden atribuir a la reducción del agua, si no que también se deben a la reducción de las especies complejas de cobre sobre el electrodo de trabajo.

Tal como se muestra en las figuras 19(b) y 19(c), la presencia de iones cobre en la solución cianurada, mueve las densidades de corriente asociadas con la reducción del agua hacia valores menos negativos, con respecto a las soluciones libres de iones metálicos.

Otra característica que se puede observar en los voltagramas de la figura 19, es la marcada diferencia que existe en las intensidades de corriente registradas para cada uno de los electrodos analizados; que indican que como se esperaba, el sustrato juega un papel muy importante en los procesos de oxidación y reducción involucrados en el sistema.

4.6.2.2 Efecto de la dirección del barrido de potencial sobre las reacciones involucradas en el sistema zamac-Cu-CN-H₂**O.** Para una mejor comprensión de los fenómenos que gobiernan los procesos de oxidación y reducción en el sistema de electrodeposición estudiado, se repitieron los experimentos cambiando el sentido del barrido de potencial (inverso). En la figura 20, se comparan los voltagramas obtenidos, durante los barridos de potencial directos e inversos.

En los resultados mostrados en la figura 20(a), se puede apreciar que para el carbón vítreo no aparecen picos que se puedan asociar con la oxidación y la reducción del cobre, en el rango de potencial estudiado; ya que según estudios

realizados por (Reyes et al., 2002) ⁽³⁵⁾, la reducción del cobre sobre el carbón vítreo en soluciones cianuradas ocurre a un potencial de -2200 mV Vs Ag/AgCl, valor que está por fuera de la ventana de potencial estudiada en éste trabajo.

En los voltagramas obtenidos durante el barrido directo (figura 20b(i) y 20c(i)), se puede observar que las curvas regresan por encima de las obtenidas durante el primer barrido, ya que en éste, el cobre y el agua se reducen sobre el electrodo de zamac, mientras que cuando las curvas regresan, el agua y el zamac son reducidos sobre el cobre.

Por otra parte, se observa que el comportamiento y la intensidad de las corrientes catódicas, no variaron con la dirección del barrido de potencial. Durante el barrido directo, se observó que para el caso del electrodo de la aleación zamac (figura 20c(i)), las corrientes catódicas se inician aproximadamente en -1070 mV Vs Ag/AgCI, mostrando un incremento en magnitud a potenciales más negativos, debido a la cristalización del cobre. No obstante, cuando el barrido de potencial alcanza los -1230 mV, las densidades de corriente se mantuvieron constantes hasta llegar a -1350 mV, alcanzándose así, una corriente límite (Región I -figura 20c(i)), que indica que el proceso de reducción está siendo controlado por la transferencia de masa. Con base en los diagramas de estabilidad termodinámica y en los diagramas de distribución de especies, es posible afirmar que en la región I, se inicia la reducción del cobre sobre el zamac.

Siguiendo el recorrido de la curva voltamétrica de la figura 20c(i), es posible observar que en -1350 mV, las corrientes de reducción se hacen cada vez más negativas, a medida que el barrido de potencial se incrementa hacia valores más negativos (Región II). Este cambio en la forma voltamétrica, indica el inicio de la reacción correspondiente a la reducción del agua, lo cual coincide con lo advertido en la experimentación, donde se observó una alta turbidez del electrolito a aproximadamente -1400 mV Vs Ag/AgCI.



Figura 20. Voltagramas cíclicos obtenidos con una velocidad de barrido de 25 mV/s en soluciones acuosas de NaCN 1.1M y CuCN 0.5M, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Los voltagramas fueron obtenidos (i) barrido de potencial catódico y (ii) barrido de potencial en dirección anódica.

4.6.3 Evaluación de la concentración de cianuro de cobre

Con el propósito de analizar el efecto que tiene la concentración de cianuro de cobre en el proceso de electrodeposición, se prepararon soluciones variando la relación molar CN/Cu. En la figura 21, se muestran las curvas de polarización para relaciones molares CN/Cu de 3 y 5 respectivamente.

En las curvas voltametricas obtenidas durante el barrido de potencial directo, se puede observar que los perfiles catódicos y anódicos son diferentes para cada una de las relaciones molares analizadas. En los electrodos de cobre y zamac se presentó un significativo aumento de las intensidades de corriente de oxidación al incrementarse la relación CN/Cu y una considerable disminución de las corrientes de reducción. Sin embargo, para el electrodo de carbón vítreo, no es posible apreciar ningún comportamiento, ya que éste electrodo no mostró actividad en la región de potencial estudiada.

Los resultados de la figura 21c se pueden entender reconociendo que la concentración de $Cu(CN)_n^{(n-1)}$ varía con el contenido de cianuro (figura 5); ya que al aumentarse la relación molar CN/Cu de 3 a 5, cinéticamente se disminuye el $Cu(CN)_3^{2^-}$ y se incrementa el complejo $Cu(CN)_4^{3^-}$. En otras palabras, a bajas relaciones molares (CN/Cu=3), la mayor parte del cobre se encuentra en forma de $Cu(CN)_3^{2^-}$, mientras que a altas relaciones molares (CN/Cu=5), están presentes los complejos $Cu(CN)_3^{2^-}$ y $Cu(CN)_4^{3^-}$. A pesar de esto, y de acuerdo con los resultados obtenidos en este trabajo, se propone al $Cu(CN)_3^{2^-}$ como el complejo electroactivo en el baño electrolítico de cobre, ya que los complejos con n=4 son más difíciles de depositar.

En los voltagramas correspondientes al electrodo de zamac, se puede observar que las corrientes de reducción, en contraste con las intensidades de las corrientes de oxidación, disminuyeron su intensidad al incrementarse la relación molar CN/Cu, de -12.12mA/cm² a -8.01 mA/cm², lo cual se debe primordialmente

a que los complejos con n=4 son cinéticamente más difíciles de depositar. Esta afirmación también es válida si se tiene en cuenta que el tamaño del complejo $Cu(CN)_4^{3-}$, le confiere a ésta especie un mayor impedimento estérico, que lo hace más lento, comparado con la especie $Cu(CN)_3^{2-}$.

Al analizar los perfiles de la figura 21c se observa que a medida que se aumenta la relación molar de CN/Cu, no es distinguible una densidad de corriente límite, tal como se observa en la curva de CN/Cu=3, ya que la distribución de las especies de cobre cambia, dando lugar a la formación de complejos de orden mayor, que se difunden a una velocidad más lenta. También se puede atribuir este comportamiento a que la evolución de hidrógeno (reducción del agua), se inicia antes que la corriente de reducción del cobre, alcance un valor límite.

En las curvas voltamétricas de la figura 21c, también se puede observar que el potencial, a una determinada densidad de corriente, se incrementa hacia valores más negativos, al aumentarse la relación molar CN/Cu. Este fenómeno es también atribuido, al cambio de la distribución de las especies $Cu(CN)_n^{(n-1)-}$ a un estado más grande de n.

En cuanto a las curvas del barrido inverso (figura 22), se puede observar un comportamiento similar al mostrado por los voltagramas obtenidos durante el barrido de potencial directo, es decir, para la solución con CN/Cu = 5, se observan altas densidades de corriente de oxidación, que son atribuidas a la oxidación del zinc presente en el zamac, que como se ha mencionado, es altamente susceptible a la corrosión en soluciones cianuradas. El hecho que las densidades de corriente de oxidación en el barrido inverso sean más altas que las mostradas en el barrido directo, puede indicar que la interfase ha sido modificada por la presencia de cobre depositado, el cual se desprende del zamac para pasar nuevamente a la solución, oxidado como complejo de cianuro.
Según los resultados anteriormente analizados, se puede concluir que la velocidad de deposición del complejo cianurado Cu(CN)³⁻₄ es menor que la de las demás especies de cianuro de cobre.



Figura 21. Voltagramas cíclicos obtenidos con una velocidad de barrido de 25 mV/s en soluciones acuosas que contienen diferentes relaciones molares (CN/Cu); (i) CN/Cu =3 y (ii) CN/Cu =5, sobre diferentes electrodos; (a) Carbón vítreo, (b) cobre y (c) zamac. Estos voltagramas fueron obtenidos mediante barrido de potencial en dirección catódica.



Figura 22. Voltagramas cíclicos obtenidos para soluciones acuosas con CN/Cu=5, sobre un electrodo de zamac a 500 rpm y con una velocidad de barrido de 25 mV/s. (i) Barrido de potencial en dirección anódica y (ii) barrido de potencial en dirección catódica.

4.6.4 Posibles reacciones de oxidación y de reducción para el sistema zamac-cianuro de cobre

La curvas voltamétricas del electrodo de zamac, obtenida para la solución que contiene iones cobre, durante el barrido inverso (figura 20c (ii)), indican la ocurrencia de por lo menos dos reacciones anódicas. El primer pico aparece a aproximadamente –815 mV y el segundo pico a 90 mV, los cuales son atribuidos a la oxidación del zamac y del cobre respectivamente, o la disolución del codeposito de Cu/zamac formado. Las posibles reacciones de oxidación son:

 $Zn + 4CN^{-} \rightarrow Zn(CN)_{4}^{2-} + 2e^{-}$ (33) $Cu + 3CN^{-} \rightarrow Cu(CN)_{3}^{2-} + e^{-}$ (34)

Entre tanto, en las curvas obtenidas en el barrido directo (figura 20c (i)), solo se puede observar una reacción de oxidación en el intervalo de potencial comprendido entre -1084 y -600 mV Vs Ag/AgCl, correspondiente a la oxidación

del zamac. Esta afirmación se basa en los resultados obtenidos en los experimentos realizados sin la presencia de cobre en la solución, en los cuales se estableció el potencial en el que se inicia la oxidación del zinc proveniente de la aleación zamac.

En el voltagrama de la figura 20c (i), también se puede observar la reacción de reducción del $Cu(CN)_3^{2-}$ a Cu metálico que se inicia a ~-1070 mV Vs Ag/AgCl, ya que según el diagrama de distribución de la especies (mostrado en la figura 5), bajo las condiciones de pH, temperatura, concentración de iones cobre y concentración de cianuro estudiadas, la mayor parte del cobre se presenta en forma de tricianuro de cobre. Por lo tanto la reacción propuesta es:

$$Cu(CN)_{3}^{2^{-}} + e^{-} \rightarrow Cu + 3CN^{-}$$
 (35)

Como ya se mencionó anteriormente, en la curva voltamétrica del zamac, se observa un aumento en las densidades de corriente catódicas a -1350, que son asociadas con la reducción del agua, por medio de la reacción:

 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ (36)

4.6.5 Influencia de la velocidad de rotación

Para estudiar la influencia que tiene la velocidad de rotación del electrodo de zamac sobre las densidades de corriente de reducción del cobre, se construyeron las curvas de polarización presentadas en la figura 23, las cuales fueron obtenidas realizando barridos de potencial desde 200 mV Vs Ag/AgCl hasta -1600 mV Vs Ag/AgCl (barrido directo).

A partir de las curvas de polarización con rotación y sin rotación del electrodo, se puede observar que éstas son significativamente diferentes y que las corrientes de oxidación se incrementan con la velocidad de rotación, debido a que en la superficie del electrodo de zamac se aumenta la concentración de cianuro. En cuanto a las densidades de corriente catódicas, se puede observar que la velocidad de rotación tiene muy poca influencia sobre las densidades de corriente de reducción, para las que en todo caso se observó un leve incremento al aumentar la velocidad de rotación. Este comportamiento observado se debe a que el abastecimiento de reactantes en la superficie del electrodo se incrementa a medida que se aumenta la velocidad de rotación, causando consecuentemente, que se incremente la corriente para un potencial dado.

Las curvas de polarización de la figura 23 muestran una clara separación entre las reacciones de evolución de hidrógeno y de reducción del cobre. Además es posible observar que las densidades de corriente catódicas decaen a medida que el potencial se hace más negativo; sin embargo, se puede apreciar que en la región de potencial comprendida entre -1230 y -1430 mV Vs Ag/AgCl, las densidades de corriente permanecen casi constantes, alcanzándose de esta manera, para cada uno de los experimentos, una densidad de corriente límite. Con este comportamiento se confirma, como se esperaba, que la electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac es controlada por la difusión. Este hecho es también corroborado, al observar la tendencia lineal que mostró la gráfica corriente límite Vs raíz cuadrada de la velocidad de rotación (figura 23c), para los datos de la figura 23a.

De acuerdo con los resultados presentados en la figura 23, y tomando como base la curva obtenida para 500 rpm, la densidad de corriente límite se debe a la reducción del complejo $Cu(CN)_3^{2^-}$, ya que como se mencionó anteriormente, éste es el complejo predominante en soluciones con CN/Cu=3.

Por otro lado, y en contraste con los resultados obtenidos cuando el electrodo se encuentra en movimiento; en la curva de polarización para el electrodo en estado estacionario, se aprecia un comportamiento interesante que tiene que ver con la aparición de un pico aproximadamente a -1430 mV Vs Ag/AgCI, el cual puede ser

asociado con la adsorción de algún(os) de los complejos de cobre presentes en solución sobre el electrodo de zamac.



Figura 23. Curvas de polarización obtenidos para soluciones acuosas de (NaCN 1.1 + CuCN 0.5M), sobre un electrodo de zamac a diferentes velocidades de rotación. Todas las curvas fueron obtenidas con un barrido de potencial en dirección catódica y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

Otra característica importante de las curvas de polarización a diferentes velocidades de rotación, tiene que ver con el incremento de las densidades de corriente, por encima de la corriente límite, cuyos valores dan lugar al desprendimiento de hidrógeno.

4.6.5.1 Estimación del coeficiente de difusión

Como se conoce, la corriente límite para una reacción electroquímica sobre el electrodo de disco rotatorio, puede ser expresada mediante la ecuación de Levich (ecuación 31); la cual en éste caso, es útil para calcular los coeficientes de difusión de las especies complejas presentes en el proceso de deposición del cobre; en cuyo cálculo, también se empleó la ecuación de la recta obtenida de la gráfica 23(c), en la cual se pudo observar un comportamiento lineal entre las densidades de corriente límite y las raíces cuadradas de las velocidades de

rotación del electrodo de zamac. En otras palabras, el coeficiente de difusión de la especie Cu(CN)₃²⁻ fue obtenido de la siguiente manera:

1) Citar las ecuaciones requeridas;

Ecuación de la recta obtenida de graficar I_L Vs w^{1/2} (gráfica 23c) \rightarrow y=0.5843x + 0.1964

Ecuación de Levich \rightarrow i_L = 0.620nFC_hD^{2/3}v^{-1/6} ω ^{1/2}

2) Igualar téminos;

 $y=i_{L} y x= w^{1/2} \rightarrow 0.620 nFC_{b} D^{2/3} v^{-1/6} = 0.5843$

3) Despejar $D^{2/3}$;

 $D^{2/3} = 0.9424/(FC_b v^{-1/6})$

4) Reemplazar los valores de la constante de Faraday, de la concentración de especie electroactiva y de la viscosidad de la solución.

Después de seguir los pasos anteriormente descritos, se encontró que el coeficiente de difusión de la especie $Cu(CN)_3^{2^-}$ es 2.6x10⁻⁷ cm²/s.

4.6.6 Efecto de la temperatura sobre el comportamiento electroquímico de la aleación zamac en el baño electrolítico de cianuro de cobre

Se estudió el comportamiento electroquímico del electrodo de zamac, en soluciones de cianuro de cobre, a una temperatura de 39°C; ya que éste valor es el usualmente utilizado en la industria. Los resultados de estos experimentos son mostrados en la figura 24, en donde se hace una comparación con los resultados obtenidos a temperatura ambiente.

A pesar de que en la industria de la galvanoplastia, los procesos de electrodeposición de cobre se llevan a cabo a 39°C; los resultados de la figura 25, muestran que la temperatura no tiene influencia sobre el comportamiento voltamétrico del zamac, ya que los perfiles de oxidación del zamac y de reducción

del cobre a 39°C, son muy similares a los obtenidos a temperatura ambiente. Sin embargo, se encontró que las intensidades de las corrientes de oxidación son un poco más altas y que los potenciales de oxidación y de reducción de las especies tuvieron un pequeño desplazamiento hacia valores más negativos.

En conclusión, en el presente trabajo de investigación, no fue posible observar una marcada influencia de la temperatura sobre las reacciones involucradas en el sistema, tal como se esperaba, dado el efecto catalítico que puede inducir un aumento de temperatura. Este comportamiento mostrado posiblemente se debe a que la temperatura no fue lo suficientemente alta para influir en la velocidad de las reacciones de oxidación y principalmente, de reducción, que ocurren en el proceso.



Figura 24. Voltagramas obtenidos sobre el electrodo de zamac a; (i) 25°C, (ii) 39°C. Las curvas fueron obtenidas durante un barrido de potencial directo y a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

4.6.8 Efecto de la adición de aditivos al baño electrolítico

En general, los baños electrolíticos de cianuro de cobre que se utilizan en la industria de los electrorecubrimientos contienen ciertos aditivos orgánicos que tienen como función, mejorar las propiedades macroscópicas de los depósitos de

cobre. Por este motivo se realizaron experimentos voltamétricos con soluciones electrolíticas a las cuales se les adicionó sal de rochell y abrillantante comercial (la formulación de esta solución esta dada en la tabla 5), con el fin de observar el efecto que éstos agentes tienen sobre las intensidades de corriente medidas, para el electrodo de la aleación zamac.

En figura 25 se reportan los voltagramas cíclicos obtenidos durante el barrido de potencial directo, con una velocidad de rotación del electrodo de zamac de 500 rpm, para soluciones sin aditivos y con aditivos. En estos voltagramas se pueden observar algunos cambios en los perfiles de disolución anódica y en los de reducción catódica, debido al efecto inhibidor de la sal de Rochell y al efecto acelerador del aditivo abrillantante.

En cuanto a las reacciones de oxidación, se puede apreciar una disminución en las intensidades de las corrientes anódicas, así como un desplazamiento hacia valores más positivos, del potencial de oxidación del zamac, en las soluciones que contienen aditivos. Este fenómeno se puede atribuir al efecto de la sal de Rochell, cuya función bien conocida, es disminuir la corrosión anódica. El efecto inhibidor que muestra la sal de Rochell (tartrato de sodio y potasio), se debe a que este compuesto se adsorbe sobre la superficie electródica, disminuyendo así la velocidad de oxidación del zamac; con lo cual se aumenta la probabilidad de obtener depósitos de grano más fino.

Por otra parte, según los resultados reportados en el recuadro derecho de la figura 25, se puede observar que la forma de las curvas con aditivos y sin aditivos no cambia a pesar de que los aditivos promueven un desplazamiento en el potencial de deposición del cobre hacia valores más positivos que el establecido para la solución libre de aditivos. Con este comportamiento se puede concluir que la presencia de aditivos permite acelerar la reducción del cobre, sin modificar el mecanismo mediante el cual ocurre esta reacción.

Así mismo, la anterior afirmación fue ratificada al observar que las dos soluciones (con aditivos y sin aditivos), presentan la misma corriente límite, con lo cual se elimina la posibilidad de formación de complejos entre los aditivos y las especies de cobre en solución. Con esto, se puede afirmar que la difusión de las especies de cobre, no están influenciadas por la adición de aditivos. En otras palabras, la función del abrillantante es acelerar la velocidad de flujo de electrones del ión metálico al electrodo.

Otra particularidad interesante que muestra la figura 25, tiene que ver con la reacción de evolución de hidrógeno, la cual se ve retardada 100 mV Vs Ag/Cl con la adición de aditivos al electrolito; con lo que se puede evidenciar que los aditivos se adsorben sobre el zamac, en el rango de potencial donde ocurre la evolución de hidrógeno, cuyo efecto posiblemente se vea reflejado en una disminución en la rugosidad y un aumento en el brillo de los depósitos; ya que una significativa evolución de hidrógeno durante la reducción del cobre puede causar grandes problemas superficiales en el zamac.

Con los resultados anteriormente discutidos, se confirma la gran utilidad que tiene el uso de aditivos en los procesos de galvanoplastia del cobre.

4.6.9 Orden de reacción

Con el fin de determinar el orden de la reacción de deposición de cobre sobre la aleación zamac, se calcularon las concentraciones de las especies de cianuro de cobre, a diferentes concentraciones de cobre total, y se construyeron curvas de polarización en estado estacionario, las cuales fueron realizadas fijando la relación molar de CN/Cu en 3 y variando la concentración de cianuro de cobre. Las concentraciones de los complejos Cu(CN)², Cu(CN)², y Cu(CN)³, fueron calculadas resolviendo las siguientes ecuaciones de balance de masa:

$$[Cu (I)]_{Total} = [Cu^{+}] + [Cu(CN)^{-}_{2}] + [Cu(CN)^{2-}_{3}] + [Cu(CN)^{3-}_{4}]$$
$$[CN]_{Total} = [CN^{-}] + [HCN] + 2[Cu(CN)^{-}_{2}] + 3[Cu(CN)^{2-}_{3}] + 4[Cu(CN)^{3-}_{4}]$$

relacionándolas con las reacciones:

$$Cu^{+} + 2CN^{-} \leftrightarrow Cu(CN)^{2}$$

$$Cu(CN)^{2} + CN^{-} \leftrightarrow Cu(CN)^{2}$$

$$Cu(CN)^{2} + CN^{-} \leftrightarrow Cu(CN)^{3}$$

$$HCN \leftrightarrow H^{+} + CN^{-}$$

donde [HCN] = 0, ya que a pH=12, este compuesto no existe.



Figura 25. Voltagramas obtenidos sobre el electrodo de zamac en soluciones, (i) sin aditivos y (ii) con aditivos. Las curvas fueron obtenidas durante un barrido de potencial directo y una velocidad de barrido de 25 mV/s.

Los resultados de los experimentos electroquímicos son mostrados en la figura 26, donde se observa que la corriente se incrementa uniformemente con el aumento de la concentración de cobre total, a un mismo valor de CN/Cu, lo cual es coherente con los resultados obtenidos a lo largo de este trabajo.

A partir del cálculo de las concentraciones de los complejos en solución, bajo las diferentes concentraciones de cianuro de cobre estudiadas, se logró establecer que solamente entre el 48-51% de cobre existe en forma de $Cu(CN)^{2-3}$ y que ésta concentración es proporcional a la concentración de cianuro de cobre total. Estos resultados son reportados en la tabla 18 y en la figura 27.



Figura 26. Efecto de la concentración de cianuro de cobre sobre la reducción catódica de cobre sobre la aleación zamac, en estado estacionario. Electrolito con CN/Cu=3 y concentración de cobre total; (a) 0.46M, (b) 0.90M y (c) 1.12M.

Tabla 18. Concentración de las especies de cobre presentes en una solución electrolítica con CN/Cu=3

Concentración de cobre total (M)	Concentración de Cu(CN) ²⁻ 3 (M)
0.4690	0.1603
0.9010	0.3130
1.123	0.3890



Figura 27. Concentración de cobre total Vs concentración del complejo

Para evaluar el orden cinético de la reacción de deposición de cobre sobre la aleación zamac, con respecto a la concentración de la especie electroaciva, se graficó los valores del logaritmo de las densidades de corriente contra el logaritmo de la concentración de $Cu(CN)_3^{2^-}$, a potenciales constantes, tal como se muestra en la figura 28. En estas gráficas puede observarse que existe una relación lineal entre el log(densidades de corriente de reducción) Vs log[Cu(CN)_3^2^-], cuyas pendientes están relacionadas con el orden cinético de la reacción.

Las pendientes de las curvas tomadas a potenciales de -1200 y -1300 mV Vs Ag/AgCl son 0.4 y 0.5 respectivamente (figura 28), lo cual sugiere que el orden de la reacción de deposición de cobre con respecto al $Cu(CN)^{2-3}$, oscila entre 0.4 y

0.5; cuyos valores numéricos tienen una interpretación un poco compleja desde el punto de vista cinético y electroquímico; que indican que la constante de la velocidad de reacción de reducción no solo depende de la concentración de $Cu(CN)^{2-}_{3}$.



Figura 28. Cálculo del orden de reacción, log(corriente) Vs log(concentración de tricianuro), sobre el electrodo de zamac en estado estacionario, a potenciales constantes; (♦) -1200 mV y (▲) -1300 mV Vs Ag/AgCl.

CONCLUSIONES

1. Se estableció que el modo de operación tiene una gran influencia sobre las propiedades macroscópicas y microscópicas de los depósitos de cobre obtenidos en baños alcalinos de cianuro de cobre; ya que el uso de corriente en forma de pulsos mejoró las propiedades de los recubrimientos de cobre, en cuanto a porosidad y brillo se refiere. Además, con esta técnica se logró disminuir los sobreespesores de los depósitos de cobre en las esquinas de las probetas, el cual es un problema bastante común de los recubrimientos obtenidos con corriente directa.

2. Según los resultados de AFM y SEM, se encontró que los recubrimientos obtenidos con PC, mostraron una morfología más compacta y granular, más lisa, con tamaño de grano más fino y más resistentes a la corrosión. La reducción en el tamaño del grano en la deposición con corriente pulsante, puede deberse a la desorción de impurezas depositadas sobre el zamac, durante el tiempo de relajación (t_{off}), a la mayor nucleación de los granos de cobre y a las altas densidades de corriente que se usan cuando se aplica la técnica (PC). También es posible afirmar, que la disminución en la rugosidad de los depósitos se debe a que durante el t_{off}, la estructura del recubrimiento se relaja permitiendo que ciertos iones de cobre se disuelvan en el electrolito, para luego ser depositados nuevamente, de manera ordenada durante el t_{on}.

3. A partir de los diagramas de estabilidad termodinámica y los diagramas de estabilidad de las especies cianuradas, fue posible determinar el complejo de cobre más estable y predominante en el sistema de electrodeposición de cobre sobre la aleación zamac, a diferentes condiciones de concentración de cianuro total y de cobre total. Se encontró que la concentración de especies complejas varía con la relación molar CN/Cu, estableciéndose el Cu(CN)₃²⁻ como la especie

electroactiva del sistema de electrodeposición de cobre en las dos soluciones cianuradas que se estudiaron. Esta afirmación se hace, a pesar de haberse encontrado que a CN/Cu=5, también se encuentra presente el complejo Cu(CN)₄³⁻, el cual, debido a su tamaño, es menos electroactivo que el Cu(CN)₃²⁻.

4. El estudio voltamétrico del comportamiento electroquímico del zamac permitió la obtención de los perfiles anódicos y catódicos, en soluciones cianuradas con diferentes relaciones molares de CN/Cu. La respuesta voltamétrica de estas soluciones mostró un significativo aumento de las intensidades de corriente de oxidación al incrementarse la relación CN/Cu y una considerable disminución de las corrientes de reducción; lo cual significa que el zamac es más oxidable y el cobre menos reducible, a medida que se aumenta la relación molar CN/Cu.

5. Las curvas voltamétricas de las soluciones con CN/Cu=5, mostraron un desplazamiento de los potenciales de reducción del cobre hacia valores más negativos que los encontrados para las soluciones con relación molar de 3. De igual forma, se observó que las corrientes de reducción se disminuyen al aumentarse la relación CN/Cu. Este comportamiento se debe primordialmente a la presencia (soluciones con relación molar CN/Cu=5), del complejo Cu(CN)₄³⁻, el cual es una especie cinéticamente más difícil de depositar, dado su tamaño; que le confiere a esta especie un mayor impedimento estérico, que a su vez lo hace más lento en comparación con la especie Cu(CN)₃²⁻. Con esto, se hace evidente que la reducción del cobre sobre el zamac es más eficiente en soluciones cianuradas de relación molar CN/Cu=3.

6. A parir de las curvas de polarización obtenidas a diferentes velocidades de rotación del electrodo de zamac, se logró establecer que la deposición de cobre sobre la aleación zamac es controlada por la difusión.

7. Las respuestas voltamétricas obtenidas muestran que el comportamiento electroquímico no es modificado por la temperatura a la cual se realiza el proceso de electrodeposición de cobre en la industria.

8. La presencia de aditivos en la solución electrolítica, diminuye las intensidades de las corrientes anódicas y desplaza hacia valores más positivos el potencial de reducción del cobre, sin modificar el mecanismo mediante el cual ocurre esta reacción. En otras palabras, el uso de aditivos disminuye la corrosión anódica y aumenta la efectividad del proceso de electrodeposición de cobre.

9. El uso de aditivos mejora las propiedades de los recubrimientos de cobre, debido a que estos se adsorben sobre la superficie del zamac, para disminuir la corrosión del zinc y retardar la evolución de hidrógeno. Los resultados mostraron que es preferible la deposición de cobre sobre la reducción de hidrógeno, cuyo efecto se verá reflejado en una disminución en la rugosidad y un aumento del brillo de los depósitos.

10. A valores de CN/Cu= 3, el orden cinético de la reacción de deposición de cobre con respecto al complejo $Cu(CN)_3^{2-}$ es aproximadamente 0.5; lo cual indica que ésta especie no es la única que se descarga sobre el zamac.

BIBLIOGRAFIA

1. ADAMS R. Electrochemistry at Solid Electrodes. Marcel Dakker Inc. New York. 1969.

2. ALMEIDA DE M.R.H, CARLOS I.A, BARBOSA L.L CARLOS R.M, LIMA-NETO B.S Y PALLONE E.M.J.A. Voltammetric and morphological characterization of copper electrodeposition from non-cyanide electrolyte. Journal of applied electrochemistry. Vol 32, pp 763-773. 2002.

3. ASHASSI-SORKHABI H, HAGRAH A, PARVINI-AHMADI N Y MANZOORI J. Zinc-nickel alloys coatings electrodeposited from a chloride bath using direct and pulse current. Surface and coatings technology. Vol 140, pp 278-283.2001.

4. AZZAG M, CHATELUT M Y VITTORI O. Electrodeposition of copper and nickel on InBi alloy electrodes. Journal of applied electrochemistry. Vol 27, pp 699-705. 1997.

5. BAI ALLEN, HU CHIN-CHANG. Iron-cobalt and iron-cobalt-nickel nanowires deposited by means of cyclic voltamemetry and pulse-reverse electroplating. Electrochemistry communications. Vol 5, pp 78-82. 2003.

6. BARD A.J, Faulkner L.R. Electrochemical Methods. Library of congress, pp 137-249. 1980.

7. BONOU L, EYRAUD M, DENOYEL R, MASSIANI Y. Influence of additives on Cu electrodeposition mechanisms in acid solution: direct current study supported by electrochemical measurements. Electrochimica acta. Vol 47, pp 4139-4148. 2002.

8. BRADLEY P.E, JANOSSY B, LANDOLT D. Pulse plating of cobalt-ironcopper alloys. Journal of applied electrochemistry. Vol 31, pp 137-144.2001.

9. COTARTA A, BOUTEILLON J, POIGNET J.C, VASILIU F, COTARTA V. Preparation and characterization of chromium deposits obtained from molten salts using pulsed currents. Journal of applied electrochemistry. Vol 31, pp 987-995. 2001.

10. CHIN D-T, BALAMURUGAN D. An experimental study of metal distribution in pulse plating. Electrochimica Acta. Vol 37, No 11, pp 1927-1934. 1992.

CHIN D-T, WANG J.Y, DOSSENBACH O, LOCARNINI M, NUMANGOGLU
 A. Mass transfer in pulse plating: an experimental study with rectangular cathodic current pulses. Electrochimica Acta. Vol 36, No 3/4, pp 625-629. 1991.

12. CHOI YONG, KIM M, KNOW S.C. Characterization of chrome layer formed by pulse plating. Surface and coatings technology. Vol 169-170, pp 81-84. 2003.

13. CHU D, FEDKIW P. The electrochemistry of a cuprous cyanide strikeplating bath. Journal of electroanalytical chemistry. Vol 345, issue 1-2, pp 107-120. 1993.

14. DARCHEN A, DRISSI-DAOUDI R. Electrochemical investigations of copper etching by $Cu(NH_3)_3CI$ in ammoniacal solutions. Journal of applied electrochemistry. Vol 27, pp 448-454. 1997.

15. DUDEK D, FEDKIW P. Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte I. Current distribution on stationary disk. Journal of electroanalytical chemistry. Vol 474, pp 16-30. 1999.

16. DUDEK D, FEDKIW P. Electrodeposition of copper from cuprous cyanide electrolyte II. Current distribution on a rotating disk. Journal of electroanalytical chemistry. Vol 474, pp 31-42. 1999.

17. FORKER W. Cinética Electroquímica. Editorial universitaria de Buenos Aires. Argentina. 1971.

18. GLAYMAN, J. Galvanotecnia, Técnica y procedimientos. 2da edición, Barcelona. 1980.

19. GRANATO M, BOBRAL L.G.S. Electrorefining of high silver content gold bullion using pulsanting currents. Minerals Engineering. Vol 3, No 5, pp 501-508 1990.

20. GRUJICIC D, PESIC B. Electrodeposition of copper: the nucleation mechanisms. Electrochimica acta. Vol 47, pp 2901-2912. 2002.

21. GUTIERREZ H, DE LA VARA R. Análisis y diseño de experimentos. Mc Graw Hill. México. 2003.

22. HSU Y, KIM M, TRAN T. Electrochemical study on copper cementation from cyanide liquors using zinc. Electrochimica Acta. Vol 44, pp 1617-1625. 1999.

23. HU CHIN-CHANG, WU CHI-MING. Effects of deposition modes on the microstructure of copper deposits from an acidic sulfate bath. Surface and coatings technology. Vol 176, pp 75-83. 2003.

24. HUANG C, LIN W, LIAO M. The electrochemical behavior of the bright chromium deposits plated with direct and pulse current. Corrosion science. Article in press. 2005.

25. HUO J, SOLANKI R, MCANDREW. Study of anodic layers and their effects on electropolishing of bulk and electroplated films of copper. Journal of applied electrochemistry. Vol 34, pp 305-314. 2004.

26. IHOBE. Libro blanco de minimización de residuos y emisiones en procesos de recubrimientos electrolíticos. Gobierno vasco. España.

27. JUGOVIC B, STEVANOVIC J, MAKSIMOVIC M. Electrocemically deposited Ni+WC composite coatings obtained under constant and pulsating current regimes. Journal of applied electrochemistry. Vol 34, pp 175-179. 2004.

28. LANDOLT D, MARLOT A. MIcroestructure and composition of pulse-plated metal and alloys. Surface and coatings technology. Vol 169-170, pp 8-13. 2003.

29. LU JIANMING, DREISINGER D.B, COOPER W.C. Anodic oxidation of copper cyanide on graphite anodes in alkaline solution. Journal of applied electrochemistry. Vol 32, pp 1119-1129. 2002.

30. LU JIANMING, DREISINGER D.B, COOPER W.C. Thermodynamics of the aqueous copper-cyanide system. Hydrometallurgy. Vol 66, pp 23-36. 2002.

31. MACHU WILLI. Galvanotecnia moderna. Aguilar, Madrid. 1959.

32. MANDICH N.V. Pulse and pulse reverse electroplating, Metal finishing. Vol 96, No 1, pp 375-380. 1998.

33. MÛLLER C, SARRET M, ANDEU T. ZnMn alloys obtained using pulse, reverse and superimposed current modulations. Electrochimica Acta. Vol 48, Issue 17, pp 2397-2404. 2003.

34. PAGOTTO JR SIDNEY OSWALDO, ALVARENGA FREIRE CELIA MARINA DE, BALLESTER MARGARITA. Zn-Ni alloy deposits obtained by continuous and pulsed electrodeposition processes. Surface and coatings technology. Vol 122, pp 10-13. 1999.

35. REYES-CRUZ V, PONCE DE LEON C, GONZÁLEZ I, OROPEZA M. Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions. Hydrometallurgy. Vol 65, pp 187-203. 2002.

36. REYES-CRUZ V, GONZÁLEZ I, OROPEZA M. Voltametric evaluation of the electrode material on the oxidation of cyanide catalyzed by copper ions. Journal of solid state electrochemistry. Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Mexico. 2004.

37. ROGERS G, TAYLOR K. The electrodeposition of copper from alkaline cyanide solution I. Electrochimica acta. Vol 20, pp 695-702. 1975.

38. ROGERS G, TAYLOR K. The electrodeposition of copper from alkaline cyanide solution II. Electrochimica acta. Vol 20, pp 703-707. 1975.

39. ROTHBAUM H. The composition of copper complexes in cuprocyanide solutions. University of Liverpool, England. 1960.

40. ROY S, LANDOLT D. Determination of the practical range of parameters during reverse-pulse current plating. Journal of applied electrochemistry. Vol 27, pp 299-307. 1997.

41. RUFFONI A, LANDOLT D. Pulse plating of Au-Cu-Cd alloys I. Experiments under controlled mass transport conditions. Electrochimica Acta. Vol 33, No 10, pp 1273-1279. 1998.

42. SAND S. Electroquímica y Análisis Electroquímico. Ediciones Aguilar. Madrid.

43. SHERIK EL, ERB U, PAGE J. Microestructural evolution in pulse plated nickel electrodeposits. Surface and coatings technology. Vol 88, pp 70-78. 1996.

44. SINITSKI R, SRINIVASAN V, HAYNES R. Electrode Kinetics of copper deposition from copper cyanide solution. Journal electrochemistry society. Vol 127, No 1, pp 47-50. 1980.

45. STANKEVICIUTE A, LEINARTAS K, BIKULCIUS G, VIRBALYTE D, SUDAVICIUS A, JUZELIUNAS E. Deposition of Zn-Co by constant and pulse current. Journal of applied electrochemistry. Vol 28, pp 89-95. 1998.

46. SZPYRKOWICZ L, KELSALL G, SOUTO R, RICCI F, KAUL S. Hydrodynamic effects on the performance of an electrochemical reactor for destruction of copper cyanide. Chemical engineering science. Vol 60, pp 523-533. 2005.

47. TSAI W-C, WAN C-C, WANG Y-Y. Mechanism of copper electrodeposition by pulse current and its relation to current efficiency. Journal of applied electrochemistry. Vol 32, pp 1371-1378. 2002.

48. YIN K-M. Duplex diffusion layer model for pulse with reverse plating. Surface and coatings technology. Vol 88, pp 162-164. 1996.

49. YIN K-M, JAN S.L. Current pulse of nickel-iron alloys on rotating disk electrodes. Surface and coatings technology. Vol 79, pp 252-262. 1996.

50. YIN K-M, JAN S-L, LEE C-C. Current pulse with reverse plating of niqueliron alloys in a sulphate bath. Surface and coatings technology. Vol 88, pp 219-225. 1996.

51. http:// www.gurelan.es/zamak.html