

EFFECTO DE LOS IONES Fe^{2+} EN EL MECANISMO Y CINÉTICA DE LA DEPOSICIÓN CATÓDICA DEL COBRE

J. L. Salas y J. Genesca
Departamento Metalurgia
Facultad Química. UNAM
Ciudad Universitaria
04510 México, D.F.

RESUMEN

Se estudia el efecto de los iones Fe^{2+} en el mecanismo y la cinética de la deposición catódica del Cu^{2+} en soluciones ácidas de $CuSO_4$ 0.7M a $25^\circ C$, con diferentes concentraciones de Fe^{2+} . En base a la determinación de la variación de la densidad de corriente de intercambio con la concentración de Fe^{2+} , se demuestra el efecto inhibitorio del Fe^{2+} en el proceso de descarga catódica del Cu^{2+} .

ABSTRACT

The effect of Fe^{2+} on the mechanism and kinetic of cathodic deposition of Cu^{2+} was studied in acid 0.7 M $CuSO_4$ solutions at $25^\circ C$. The inhibiting effect of Fe^{2+} discharge is demonstrated by determination of the exchange current density at different Fe^{2+} concentrations.

INTRODUCCION

La obtención electrolítica es ampliamente utilizada como complemento de los procesos hidrometalúrgicos, entre los cuales ocupa un lugar importante el de Cobre, el cual se puede recuperar a partir de minerales de baja ley mediante lixiviación. Después de someter los licores producto de la lixiviación a la operación de extracción con solventes, se obtiene una solución cuyo contenido en cobre oscila entre 30 y 60 g/l, la cual sirve de alimentación a la celda de electrobeneficio, actuando como electrolito de la misma. Mediante este proceso se obtiene el cobre en forma de cátodos con una pureza del 99.50%.

Entre los principales problemas de operación de la celda de electrodeposición de cobre se tienen:

- alto consumo de energía,
- baja pureza del producto,
- baja eficiencia en el uso de la energía.

El problema de alto consumo de energía, se deriva del relativamente alto voltaje de operación de la celda. Dicho problema ha sido estudiado previa-

mente (1).

En lo que se refiere a la baja eficiencia en el uso de la energía, puede atribuirse principalmente a la presencia de Fe^{3+} , el cual consume parte de la corriente catódica pasando a Fe^{2+} .

Los licores producto de la lixiviación normalmente contienen iones Fe^{2+} , los cuales son el resultado de la reducción de los iones Fe^{3+} presentes en el agente de lixiviación y/o en el mineral.

En el presente trabajo, se estudia el efecto de los iones Fe^{2+} en el mecanismo y la cinética de la deposición catódica del Cu^{2+} , ya que las soluciones empleadas en las plantas de electrolisis para la obtención de cobre, contienen generalmente Fe^{2+} como impureza.

La reacción global para el proceso de descarga

$$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu \quad (1)$$

consta de las siguientes etapas monoeléctricas



Se supone que ambas etapas son de primer orden con respecto al Cu^+ y Cu^{2+} . La densidad de corriente faradaica del proceso global viene dada por

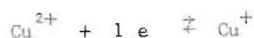
$$j_F = |j_c - j_a| \quad (4)$$

donde

$$j_c = 2 F [Cu^{2+}] k_c \exp(-\alpha_c FE/RT) \quad (5)$$

$$j_a = 2 F [Cu^+] k_a \exp(\alpha_a FE/RT) \quad (6)$$

No se considera la formación intermedios adsorbidos. Se incluye el factor 2 (número de electrones) ya que por cada vez que se produce la reacción



se intercambian 2 electrones en la reacción global.

Los coeficientes de transferencia, α_c y α_a , se pueden definir para el caso de un mecanismo de reacciones consecutivas complejas por las relaciones

$$\alpha_c = z\beta + \frac{\bar{n}}{v} \quad (7)$$

$$\alpha_a = z(1 + \beta) + \frac{\bar{n}}{v} \quad (8)$$

donde: \bar{n} y \bar{n}^* son el número de electrones intercambiados antes y después de la etapa determinante,

z número de electrones intercambiables en la etapa determinante

v número o coeficiente estequiométrico

Se considera despreciable el efecto de la doble capa difusa (efecto de Frumkin) como una primera aproximación.

En el potencial de equilibrio del sistema, E_{eq} , la corriente faradaica global es cero y las $|\text{Cu}^+|_{eq}$ y $|\text{Cu}^{2+}|$ en la superficie del electrodo son iguales a las del seno de la solución. Bajo esta condición

$$\begin{aligned} j_c = j_a = j_o &= 2F [\text{Cu}^{2+}] k_c^o \exp(-\alpha_c FE/RT) = \\ &= 2F [\text{Cu}^+] k_a^o \exp(\alpha_a FE_{eq}/RT) \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{Teniendo en cuenta que } E = E_{eq} + \eta$$

y sustituyendo en las ecuaciones (5) y (6) se tiene

$$j = j_o \exp(\alpha_a F\eta_a/RT) - \exp(-\alpha_c F\eta_c/RT) \quad (10)$$

que es la conocida ecuación de BUTLER-VOLMER para un proceso controlado por activación.

Para sobrepotenciales $|\eta| > 40 \text{ mV}$, se obtienen las relaciones de Tafel

$$\eta_a = -\frac{RT}{\alpha_a F} \ln j_o + \frac{RT}{\alpha_a F} \ln j = b_a \ln j_o + b_a \ln j \quad (11)$$

$$\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j_o - \frac{RT}{\alpha_c F} \ln j = b_c \ln j_o - b_c \ln j \quad (12)$$

Teniendo en cuenta que en este caso $\bar{n} = \bar{n}^* = 1$ y que $z = 1$ y $v = 1$

$$\alpha_c = \beta \quad \text{y} \quad \alpha_a = 2 - \beta$$

valores que sustituidos en las expresiones (5) y (6) permiten determinar el valor de las pendientes de Tafel, en función del mecanismo propuesto.

$$b_c = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln j_c} \right) = \frac{-RT}{\beta F} \quad \text{y} \quad b_a = \left(\frac{\partial E}{\partial \ln j_a} \right) = \frac{RT}{(2-\beta)F} \quad (13)$$

Tomando para el factor de simetría, β , el valor de 1/2 se tiene

$$b_c = 120 \text{ mV} \quad \text{y} \quad b_a = 40 \text{ mV}$$

PARTE EXPERIMENTAL

Como electrodo de trabajo se ha utilizado cobre de alta pureza, recubierto por una resina epoxídica, dejando una superficie libre de 1.69 cm^2 .

El electrodo de referencia fue en todos los casos el de calomelanos saturado (ecs), sumergido en un puente salino que contenía la solución apropiada en cada caso. Como contraelectrodos se utilizaron dos barras de grafito de alta pureza, colocadas simétricamente respecto al electrodo de trabajo, con el objeto de homogeneizar las líneas del campo eléctrico dentro de la celda electrolítica. La celda empleada era la convencional en electroquímica, apta para un montaje con tres electrodos.

Las curvas de polarización se obtuvieron con ayuda de un potencióstato VIMAR PG 2V, construido en México, en condiciones potencióstáticas. Se aplicaron incrementos catódicos de potencial de 10 mV, obteniéndose la corriente correspondiente en condiciones quasi-estacionarias. El tiempo necesario para alcanzar el estado quasi-estacionario oscilaba entre los 3 y 5 minutos. La temperatura de trabajo fue en todos los casos de 25°C .

Los reactivos empleados fueron de calidad R.A., empleándose agua bidestilada para las disoluciones.

En todas las experiencias se mantuvo la fuerza iónica constante e igual a 2.5 M con Na_2SO_4 .

Antes de cada experiencia se pulía el electrodo de trabajo de cobre con una lija 600 al agua, se desengrasaba y secaba. Una vez sumergido en la celda, se procedía a determinar el potencial de reposo, tomándose como más representativo el obtenido al cabo de 30 minutos que correspondía a las condiciones de estabilidad.

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSION

En la Figura 1 se presenta la variación del potencial de reposo con la concentración de los iones Fe^{2+} para las diferentes soluciones empleadas. Como se puede observar, se obtiene prácticamente una línea recta. Luego

$$\frac{\partial E_R}{\partial \log [Fe^{2+}]} = 2,303 \frac{RT}{\eta F} \nu_{Fe^{2+}} \approx 0 \quad (14)$$

Como n , que es el número de electrones involucrados en la reacción global (1) es igual a 2 y R , T , y F tienen el significado habitual, $\nu_{Fe^{2+}}$ debe ser igual a cero.

Al ser cero el número o coeficiente estequiométrico, $\nu_{Fe^{2+}}$, con respecto a los iones Fe^{2+} , se demuestra su no participación en el mecanismo y reacción global de deposición del Cu^{2+} .

En la figura 2 se presentan las curvas de polarización correspondientes a la región de Tafel para los diferentes electrolitos estudiados. Como puede comprobarse, se tiene una pendiente de Tafel de aproximadamente 120 mV/década, lo cual corresponde según la expresión (13) a un coeficiente de transferencia de carga catódica de 0.5. En la Tabla 1 se presenta un resumen de los parámetros cinéticos obtenidos en las diferentes condiciones experimentales.

Los valores obtenidos para el coeficiente de transferencia de carga catódica, α , y la densidad de corriente de intercambio $j_{0,c}$, obtenida por extrapolación al valor del potencial de reposo, están en buen acuerdo con los obtenidos por Bockris et al (2,3).

Los valores de la densidad de corriente de intercambio obtenidos por extrapolación de las líneas de Tafel catódicas para las soluciones de diferente concentración de Fe^{2+} (Tabla 1) presentan una clara tendencia a la disminución en su valor, al aumentar la concentración de Fe^{2+} , como se muestra en la figura 3. Esta disminución puede expresarse mediante la siguiente ecuación empírica

$$j_{0,c} = 0,716 - 2,715 \log [Fe^{2+}] \quad (15)$$

La anterior ecuación permite predecir, en base

a la definición de la j_c según la ecuación (9) que la velocidad del proceso de descarga del cobre, disminuirá al aumentar la concentración de Fe^{2+} . El proceso estará cinéticamente desfavorecido y sería por tanto, más lento.

En la Figura 4 se presenta la dependencia de la densidad de la corriente catódica, j_c , con la concentración de los iones Fe^{2+} , a un determinado valor del potencial, dentro de la región catódica de Tafel. El valor obtenido

$$\left(\frac{\partial \log j_c}{\partial \log [Fe^{2+}]} \right)_{E.T. [Cu^{2+}]} = -0,42_{2+}$$

que corresponde al orden de reacción electroquímico con respecto a los iones Fe^{2+} , al ser negativo, indica un efecto inhibitor del Fe^{2+} en el proceso de descarga del Cu^{2+} .

En términos prácticos y como se puede comprobar en la Figura 2, para un mismo potencial, 0.05 V, la densidad de la corriente faradaica del proceso de deposición del cobre, disminuye al aumentar la concentración de Fe^{2+} , de 58.0 mA. cm^{-2} para $[Fe^{2+}] = 0.005$ M a 18.0 mA. cm^{-2} para $[Fe^{2+}] = 0.3$ M.

El mismo análisis puede efectuarse en términos del sobrepotencial. A una misma densidad de corriente, por ejemplo, 30 mA. cm^{-2} (Figura 2) para una $[Fe^{2+}] = 0.005$ M se requiere un sobrepotencial, η , de 75 mV aproximadamente, mientras que para $[Fe^{2+}] = 0.3$ M, el sobrepotencial asociado es del orden de 140 mV.

Pese a la demostrada incidencia negativa de la presencia del Fe^{2+} en la velocidad del proceso de deposición del cobre, es muy difícil dar una explicación experimental sobre como afectan los iones Fe^{2+} en la cinética de reducción del Cu^{2+} .

En base a la explicación propuesta por Schmickler (4), podría pensarse en un efecto de adsorción electrostática por parte del Fe^{2+} que podría alterar la estructura de la doble capa eléctrica y disminuiría la velocidad de la reacción electroquímica.

En base a lo anterior, el efecto inhibitor de los iones Fe^{2+} sería una consecuencia de la disminución de la superficie libre activa del cátodo, debida precisamente a la adsorción electrostática de los iones Fe^{2+} , resultando en un incremento del sobrepotencial, con el consiguiente desplazamiento de las líneas catódicas de Tafel a la región de los altos sobrepotenciales, tal y como ha quedado demostrado experimentalmente. (Figura 2).

Ignorando el cambio en el área superficial, una disminución en el valor de la densidad de corriente de intercambio, significa un aumento en el sobrepotencial.

Este descenso en la j_0 podría ser causado, tal

como han propuesto Bockris y Raxumney (5) por una transición hacia una estructura de grano más fino en el depósito catódico. Estos autores encontraron que la transición en la morfología superficial de estructuras cristalinas piramidales grandes a estructuras policristalinas más finas, está acompañada por un aumento en el sobrepotencial.

El cambio en el tamaño de las cristalitas provoca un cambio del área superficial en el electrodo. Tomando un área geométrica fija, un descenso en el área superficial resultaría en un incremento de la densidad de corriente y por tanto, en un sobrepotencial aparente mayor.

Hay que señalar que la presencia de Fe^{2+} no parece afectar el mecanismo de la reacción global, ya que el coeficiente de transferencia de carga ca-

tódico (Tabla 1) no cambia al variar la concentración de Fe^{2+} en el intervalo estudiado. Lo anterior implica una pendiente de Tafel constante para las diferentes condiciones experimentales y está de acuerdo con lo predicho por el número estequiométrico.

La pendiente de Tafel es un parámetro cinético experimental sensible a la estructura de la superficie del material bajo estudio. Sin embargo, es un parámetro intensivo que depende únicamente del mecanismo de la reacción. Su constancia en unas determinadas condiciones experimentales no implica necesariamente una ausencia de efectos electrocatalíticos en la superficie del electrodo, mientras que una variación en la misma, si es evidencia concluyente de que algo ha cambiado en la superficie electródica.

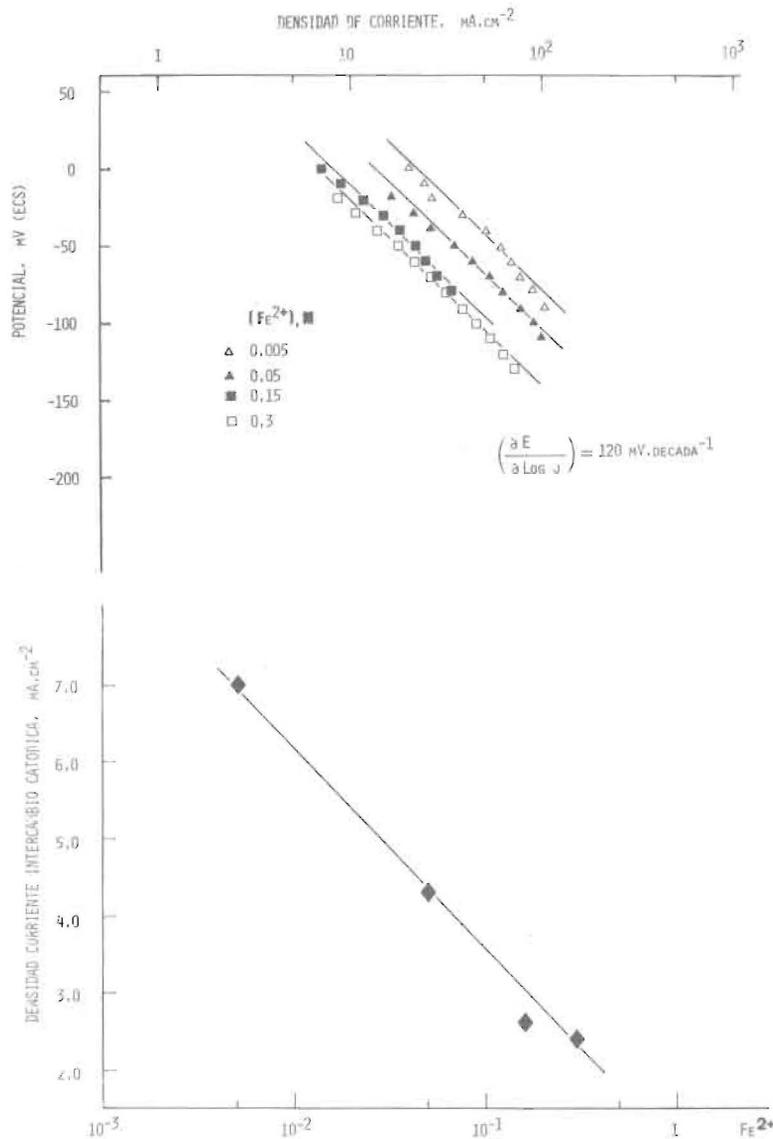


Fig. 1.- Variación del potencial estacionario en circuito abierto (potencial de reposo) del Cobre en soluciones de $CuSO_4$ 0.7 M - H_2SO_4 1.5 M para diferentes concentraciones de Fe^{2+}

Fig. 2.- Gráfica de Tafel catódica de un electrodo de Cobre en soluciones de diferente concentración de Fe^{2+} a $25^\circ C$. Solución : $CuSO_4$ 0.7 M - H_2SO_4 1.5 M.

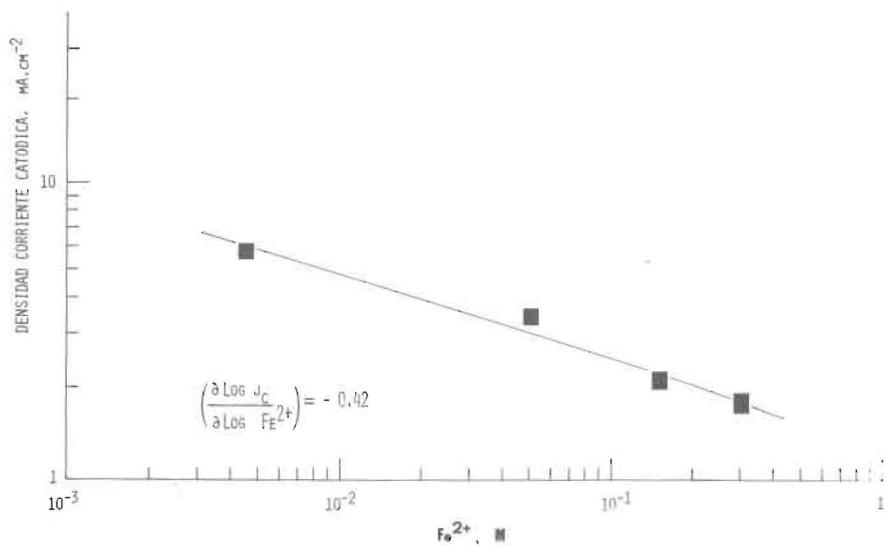


Fig. 3.- Dependencia de la densidad de corriente de intercambio, $j_{o,c}$, con la concentración de Fe^{2+} .
Solución : $CuSO_4$ 0.7 M - H_2SO_4 1.5 M.

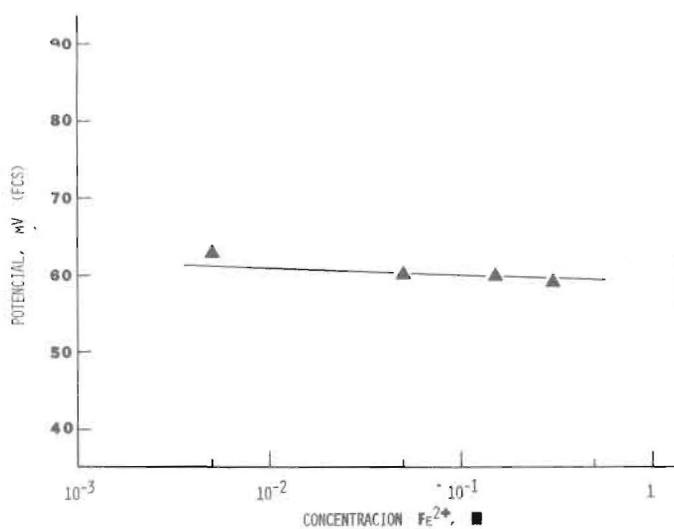


Fig. 4.- Dependencia de la densidad de corriente catódica, j_c , con la concentración de Fe^{2+} .
Potencial = - 50 mV (ecs)

TABLA 1. Parámetros cinéticos para la deposición catódica del Cu.

$[H_2SO_4], M$	$[Cu^{2+}], M$	$[Fe^{2+}], M$	$j_{o,c} \text{ mA. cm}^{-2}$	α_c
1.5	0.7	-		
1.5	0.7	0.005	7.0	0.5
1.5	0.7	0.05	4.3	0.5
1.5	0.7	0.15	2.6	0.5
1.5	0.7	0.3	2.4	0.5

BIBLIOGRAFIA

- 1) SANCHEZ, VICTOR M. : Tesis de Maestría. Fac. Química. UNAM. México (1984).
- 2) MATTSON E. y BOCKRIS, J.O' M. : Trans. Faraday Soc. 58, 1586 (1962).
- 3) BOCKRIS, J.O'M.; ENYO, M. : Trans. Faraday Soc. 58, 1187 (1962).
- 4) SCHMICKLER, W. : "Electrode Processes"; BRUCKENSTEIN, McINTYRE, E.; YEAGER, E. Editors, p. 65, The Electrochemical Society Proceedings Series, Princeton, N.J. (1979).
- 5) BOCKRIS, J.O'M, y RAXUMNEY, G.A. : "Fundamental Aspects of Electro crystallization" Plenum Press, New York (1976).

AGRADECIMIENTO

Los autores agradecen al Ing. G. Viater, Jefe de Electrólisis de Cobre de México, la atención y comentarios prestados a este trabajo.

Recibido el 6 de abril de 1987