

# IMPLEMENTACIÓN DE UNA METODOLOGÍA ELECTROGRAVIMÉTRICA PARA LA MEDICIÓN DE COBRE

Genoveva Moreno R. Raúl Ortega B.  
CENAM, km 4,5 carretera a los Cués Mpio. del Marqués, Qro.  
(442) 2-11-05-00 ext. 3940, [mmoreno@cenam.mx](mailto:mmoreno@cenam.mx)  
CIDETEQ, Parque Industrial Querétaro Sanfandila, Pedro Escobedo, Qro.  
(442) 2-11-60-00, [rortega@cideteq.mx](mailto:rortega@cideteq.mx)

**RESUMEN:** Actualmente, muchas de las mediciones químicas se realizan sobre la base de materiales de referencia importados. La implementación en el CENAM de métodos que permitan certificar la pureza de elementos metálicos, contribuirá a minimizar la dependencia del uso de materiales de referencia de importación y facilitará el establecimiento de la trazabilidad hacia el Sistema Internacional de Unidades (SI) entre el CENAM, laboratorio primario y los laboratorios secundarios e industriales del país. Es por esto que se propuso la implementación de una metodología electrogravimétrica para llevar a cabo la medición de pureza de cobre en un metal de cobre; empleando adicionalmente técnicas complementarias para la medición de cobre residual y de impurezas en el depósito.

Primeramente se adquirieron los equipos que conformarían el sistema de electrogravimetría, seguido del estudio termodinámico para determinar la forma en la cual se encontraba el cobre en el sistema experimental propuesto bajo las condiciones de trabajo establecidas, dicho estudio se realizó utilizando diagramas de predominio de especies y diagramas de Pourbaix.

Con la determinación del intervalo de potencial en el cual era viable trabajar, se estableció el método electrogravimétrico para la medición de pureza de cobre. La masa de cobre depositada fue corregida con el cobre residual en el electrolito soporte, medido por espectrofotometría de absorción atómica (EAA) y por las impurezas contenidas en el depósito medidas por espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS) para finalmente emitir el valor de fracción de masa de cobre contenida en el metal.

## 1. INTRODUCCION

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

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

Debido a que la pureza es requerida en metrología química como parte de la trazabilidad al SI, es importante la certificación de la misma en las

sustancias empleadas para la calibración o usadas en la preparación de disoluciones calibrantes [1, 2, 3].

### Principio de medición.

El fundamento de la electrogravimetría es cuantificar un metal depositado selectivamente en un electrodo previamente pesado midiendo su incremento en peso. El analito se deposita sobre una malla catódica de platino utilizada debido a su gran superficie y a su característica de ser químicamente inerte [4, 5, 6, 7]. La ecuación 1 se empleó en la determinación de la fracción de masa del cobre.

$$w_{Cu} = \left[ \frac{m_1 - m_2 + m_3 - m_4}{m} \right] \quad (1)$$

donde  $w_{Cu}$  es la fracción de masa de cobre,  $m_1$  es la masa del electrodo de platino con depósito de cobre e impurezas,  $m_2$  es la masa del electrodo de platino,  $m_3$  es la masa de cobre en el residual,  $m_4$

es la masa de impurezas en el depósito y  $m$  es la masa de muestra.

## 2. EXPERIMENTAL

La implementación de la metodología electroquímica se llevó a cabo en las siguientes etapas:

- a) Estudio termodinámico del cobre.
- b) Estudio del proceso de electrodeposición del cobre para la implementación de un método electrogravimétrico.
- c) Resultados

### Estudio termodinámico del cobre.

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

Por esto, fue necesario conocer la naturaleza química de las diferentes especies en cada una de las fases del sistema de estudio así como la factibilidad de coexistencia de dichas fases; para ello se estableció el diagrama de existencia de predominio (DEP) y el diagrama de Pourbaix (DP).

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

### Estudio del proceso de electrodeposición del cobre para la implementación de un método electrogravimétrico.

Para el estudio se aplicaron diferentes técnicas electroquímicas con el fin de conocer el comportamiento electroquímico del cobre. Este estudio fue realizado a partir de disoluciones de cobre (II) obtenidas de sales de Cu (II) o por disolución del metal, mediante la aplicación de técnicas como la voltamperometría cíclica, lineal, inversión de potencial, espectrofotometría de absorción atómica y espectrofotometría de masas con plasma acoplado inductivamente, estas últimas dos técnicas permitieron evaluar la fracción de masa después de la electrólisis. Para realizar el estudio fueron empleados dos montajes:

- 1) Una celda de vidrio de 200 mL de capacidad, con doble camisa para la circulación de agua a temperatura controlada que permite la realización de los experimentos a temperatura constante. Para esta celda, se usaron tres electrodos; el electrodo de trabajo fue un alambre de platino embebido en un tubo de teflón con un diámetro de 2 mm y un área de exposición de  $0,0314 \text{ cm}^2$ , el electrodo auxiliar fue un alambre de platino de 0,05 mm de diámetro y 10 cm de altura.
- 2) Una celda de vidrio de 500 mL de capacidad con doble camisa, este montaje implicó el uso de tres electrodos donde el electrodo de trabajo fue una malla de Pt-Ir con (99,3 y 0,7) % de platino e iridio respectivamente, de 5 cm de altura y 3 cm de diámetro con un área geométrica de  $0,5259 \text{ cm}^2$ ; el electrodo auxiliar fue una aleación Pt-Ni tipo malla de (99,9 y 0,1) % de platino y níquel respectivamente de 10 cm de altura y 5,5 cm de diámetro.

Para ambos montajes, se utilizó el electrodo de referencia mercurio-sulfato de mercurio en sulfato de potasio saturado  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  siendo la temperatura de trabajo de  $25^\circ\text{C}$  y como electrolito soporte disolución de ácido sulfúrico  $0,5 \text{ mol/L}$ .

### Dominio de electroactividad.

El dominio de electroactividad se determinó empleando el montaje 1, desaireando el electrolito soporte con gas argón de 99,999 % de pureza por espacio de 30 minutos, para luego realizar voltamperometría cíclica.

El dominio de electroactividad es requerido debido a que es posible el estudio de reacciones electroquímicas de interés.

### Determinación de la corriente límite y el potencial de media onda.

Se realizó voltamperometría lineal empleando el montaje 2 con una velocidad de barrido de  $10 \text{ mVs}^{-1}$ , con agitación mecánica a 500 rpm y concentración de cantidad de Cu (II) de (0,0053, 0,0081, 0,0128 y 0,0244) mol/L, a partir de las cuales se determinó la corriente límite ( $I_L$ ) y el potencial de media onda ( $E_{1/2}$ ).

### Electrodepósito del cobre.

La determinación de cobre por electrogravimetría se realizó mediante dos procesos: el primero consistió en el electrodepósito de cobre y el segundo en el proceso de pesada del depósito obtenido. Considerando las diferencias básicas operatorias y el nivel de rendimiento del proceso de electrodepósito, para este se consideraron dos opciones: llevar a cabo el electrodepósito de cobre a corriente constante y a potencial constante, sobre el electrodo de malla, seleccionando las condiciones experimentales de corrientes y potencial. A continuación se describe cada uno de ellos.

### Electrodepósito de cobre a corriente constante.

Este proceso consistió en el continuo incremento del potencial de forma tal que la corriente eléctrica permaneció constante [8], se aplicó el 100 %, 75% y 50 % de la corriente límite determinada por voltamperometría lineal con la finalidad de determinar las mejores condiciones de depósito a corriente constante. El criterio de selección estuvo basado en el proceso de medición que presentara la menor dispersión.

### Electrodepósito de cobre a potencial constante.

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

Se realizó la electrólisis manteniendo el sistema por 10 minutos al potencial de reposo, para luego aplicar un potencial de reducción constante de -500, -550, -600, -650, -700 y -750 mV/EMS, por espacio de 1 hora con agitación mecánica de 500

rpm y temperatura controlada de 25 °C. El cobre recuperado se calcula empleando la ecuación 2 sin corrección por impurezas.

$$\%R_{Cu} = \frac{m_{Cu}}{m_{iCu}} \quad (2)$$

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

La finalidad fue optimizar el potencial al cual se obtenía la mayor recuperación. El criterio de selección de las mejores condiciones de trabajo fue el mismo que se consideró a corriente constante.

Una vez definidas las condiciones de trabajo para el proceso de electrogravimetría a corriente y a potencial constante y realizado el depósito, se corrigieron las masas por impurezas las cuales fueron semicuantificadas por espectrofotometría de masas con plasma acoplado inductivamente y, por el cobre residual medido por espectrofotometría de absorción atómica, según la ecuación 1.

## 3. RESULTADOS

En la figura 1 se muestra el montaje 2 empleado para llevar a cabo la medición electrogravimétrica de cobre a corriente y potencial constante.



*Fig. 1 Montaje 2 empleado en el estudio electroquímico para la implementación de la metodología electrogravimétrica para la medición de cobre.*

Se analizó el sistema  $Cu(II)/SO_4/H_2O$  del cual se obtuvo el diagrama de zonas de predominio (DZP) de las especies solubles y los equilibrios en donde participan. EL DZP fue empleado para establecer el DEP con amortiguamiento simple para analizar los equilibrios de solubilidad e identificar las zonas de existencia de las especies solubles e insolubles [9].

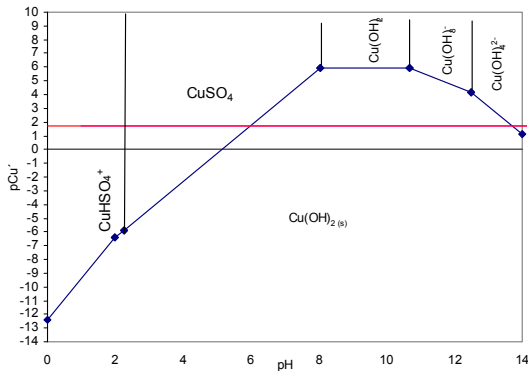


Fig. 2 DEP para el sistema Cu(II)/SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O con concentración constante de (pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,3).

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

De acuerdo con los resultados obtenidos y estableciendo la concentración cantidad de cobre como 0,02 mol/L a ser empleada en medio ácido, es posible establecer que la especie predominante en la disolución a un pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,301, pCu = 1,7 y un pH < 1, es la especie CuHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, según la figura 2.

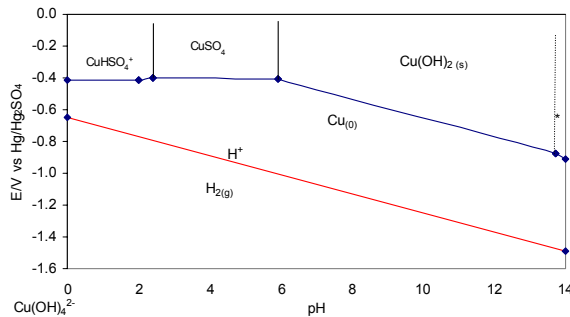
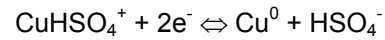


Fig. 3 Diagrama de Pourbaix para el sistema Cu(II)/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>/H<sub>2</sub>O con doble amortiguamiento (pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,301 y pCu = 1,7).

La figura 3 muestra el diagrama de Pourbaix del hidrógeno H(l)/H(0), donde la línea roja representa el equilibrio redox entre las especies H(l) y H(0), se observa que la reducción del hidrógeno se inicia a potenciales de -650 mV. Se deduce que no existe influencia para la reducción del cobre por la

reducción del protón a potenciales menos catódicos de -650 mV y al pH de trabajo.

Con base en el diagrama anterior, se concluye que en las condiciones de trabajo de pSO<sub>4</sub><sup>2-</sup> = 0,301 y pH < 1 la especie predominante es CuHSO<sub>4</sub><sup>+</sup>, la cual puede ser reducida a Cu (0) según la reacción siguiente:



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

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

Para determinar el dominio de electroactividad se empleo el montaje 1, La figura 4 muestra que el comportamiento coincide con el reportado en la literatura para electrodos policristalinos de platino en medio de ácido sulfúrico.

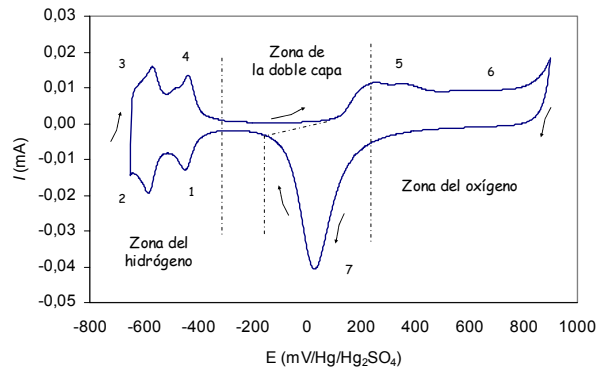


Fig. 4 Voltamperograma del electrodo de disco de platino en ácido sulfúrico 0,5 mol/L a 50 mV/s y temperatura de 25°C.

El dominio de electroactividad se definió del intervalo dado por los picos 2 y 5, es decir, entre el desprendimiento de hidrógeno y de oxígeno según figura 4, esta muestra que en 1 y 2 se adsorbe hidrógeno, en 3 y 4 se oxida el hidrógeno adsorbido, en 5 y 6 se adsorbe el oxígeno y se forma la capa de óxidos de platino y en 7 se reduce la capa de óxidos.

Los resultados obtenidos para la corriente límite (I<sub>L</sub>) y el potencial de media onda (E<sub>1/2</sub>) determinados a partir de voltamperometría lineal se presentan en la tabla 1.

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

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

Con los resultados de  $I_L$ , se realizó la electrólisis del cobre a corriente constante observándose que la menor dispersión se encontró cuando se aplicó una concentración de cantidad de cobre aproximada de 0,02 mol/L. Según figura 5 y 6.

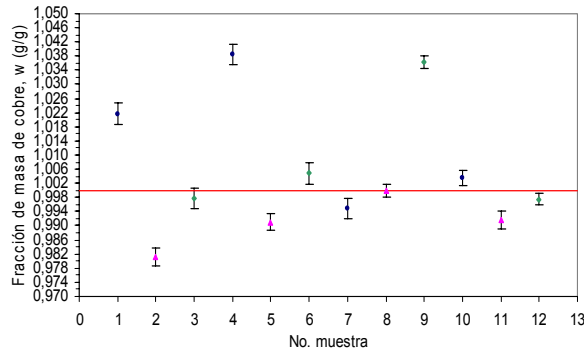


Fig. 5 Fracción de masa de cobre sin corrección de impurezas y su incertidumbre asociada vs el número de muestra medida a electrólisis de corriente constante aplicando (●) 100, (▲) 75 y (◇) 50 % de la corriente límite con agitación mecánica de 500 rpm.

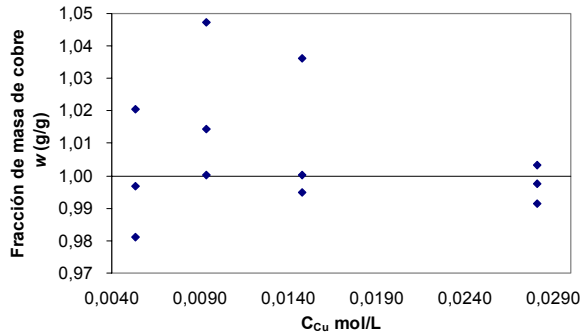


Fig. 6. Distribución de las mediciones a corriente constante empleando 0,0053, 0,0093, 0,0148 y 0,0281 mol/L de cobre aplicando diferentes porcentajes de  $I_L$ .

Una vez seleccionadas las mejores condiciones de trabajo, se calculó la fracción de masa de cobre puro  $w_{Cu}$  contenida en la muestra medida, expresada en g/g como se muestra en la tabla 2.

Tabla 2. Resultados de la fracción de masa de cobre puro a corriente constante.

$C_{Cu}$ mol/L	m g	$m_1$ g	$m_4$ g	$m_3$ g	$m_{CuT}$ g	$w_{(Cu)}$ g/g	$u_{wCu}$ g/g
0,2002	0,64430	0,46040	0,00002	0,17691	0,63729	0,9891	0,0038
		0,48977	0,00003	0,15053	0,64027	0,9937	0,0033

La figura 7 muestra que para un potencial de -700 mV se obtiene la mayor recuperación de cobre, sin embargo, de acuerdo al estudio de la determinación del intervalo de potencial de trabajo, a este potencial se presentan simultáneamente tanto la reducción del cobre como la reducción del protón; por tanto, en primera instancia podría establecerse que el potencial al cual se sugiere estudiar el depósito de cobre es entre -500 a -650 mV, los resultados se muestran en la figura 8.

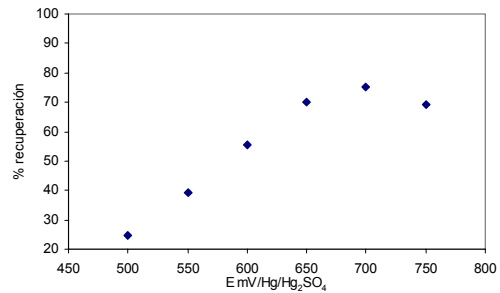


Fig. 7 Recuperación de cobre depositado empleando electrolito soporte de ácido sulfúrico 0,5 mol/L a  $V = 10$  mV, agitación mecánica de 500 rpm y potenciales catódicos de -500, -550, -600, -650, -700 y -750 mV.

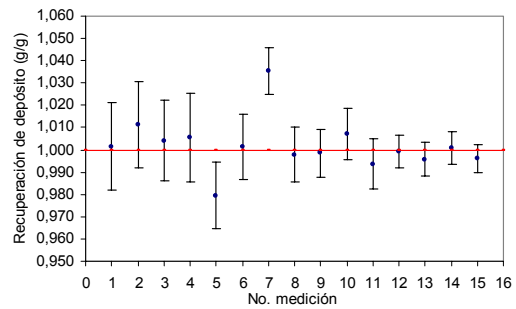


Fig. 8 Fracción de masa de cobre sin corrección de impurezas vs el orden de medición a condiciones de potencial constante de -500, -550, -600 y -650 mV con agitación mecánica de 500 rpm.

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

El potencial de -650 mV donde se obtuvo una recuperación de 70,04 % y la menor variación, fue elegido para llevar a cabo la cuantificación de cobre obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 3 en la cual se muestra la incertidumbre de la reproducibilidad del proceso de medición.

*Tabla 3. Resultados de la fracción de masa de cobre puro a potencial constante.*

E mV	m g	m <sub>1</sub> g	m <sub>4</sub> g	m <sub>3</sub> g	m <sub>Cu T</sub> g	w <sub>Cu</sub> g/g
-650	0,65863	0,38419	0,00010	0,27067	0,65476	0,9941
-650		0,38659	0,00010	0,25861	0,64510	1,0007
-650	0,64462	0,38974	0,00010	0,25378	0,64342	0,9981
-650		0,39068	0,00008	0,25400	0,64460	1,0000
					promedio	0,9982
					U <sub>s</sub>	0,0015

El material certificado tiene un valor de 0,9997 g/g, la tabla 3 mostró que la fracción de masa de cobre obtenido tuvo un promedio de 0,9982 g/g con un sesgo de 0,15 % y una incertidumbre estándar de la media de la reproducibilidad de 0,0015 g/g.

#### 4. CONCLUSIONES

Se concluye que el potencial condicional asociado no se ve afectado por el pH a valores inferiores a 1,99 unidades. La especie  $\text{CuHSO}_4^+$  [10] es predominante en el sistema de trabajo.

El proceso de preparación de la superficie de platino permite obtener una superficie limpia, sin especies presentes o adheridas a la superficie y que además no se encuentran en el electrolito soporte, especies electroactivas o susceptibles de adsorberse en la superficie del platino.

Se concluye que la medición de cobre bajo condiciones de corriente constante es no selectiva comparada con el proceso de medición a potencial constante, por lo que es esta última metodología fue la que se implementó para la medición de cobre. La medición de impurezas para la corrección de la masa de depósito fue indicativa por ser una metodología semicuantitativa.

La medición de cobre residual fue crítica en la medición electrogravimétrica debida al factor de dilución. Se concluye que el tiempo deberá ser optimizado con la finalidad de eliminar la dilución.

#### AGRADECIMIENTOS

Se agradece a la Comisión de Desarrollo

Profesional del CENAM por el apoyo económico proporcionado para realizar este trabajo, así como al CIDETEQ por proporcionar las facilidades para el uso de parte de su infraestructura.

#### REFERENCIAS

- [1] K. Bernard, "The practical realization of the traceability of chemical measurements", 1999 National analytical measurement laboratory, p.1-10
- [2] R. Matschat, M Czerwensky, S Pattberg, H Heinrich and S. Tutschku, "High purity metals as primary calibration materials for elemental analysis. Their importance and their certification", Material Transactions Vol 43, No. 2 (2002) pp 90 Special Issue on ultra-high purity metals (II) 2002 The Japan Institute of Metals.
- [3] R. Matchat M. Czerwensky S. Pattberg and H.J. Heinrich, "Certification of High Purity Metals as Primary Reference Materials - A Challenge for Multielement Trace Analysis". Physica status solid. Volume 189, Issue 1, 2002. pp 107-122.
- [4] ASM Handbook Vol 10 Materials Characterization Hardbound; Publisher: ASM, 1986, Electrogravimetry.
- [5] BAM reference procedure, "Electrogravimetry precision determination of copper", pp. 29
- [6] J.J. Lingane, "Electroanalytical Chemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, 1958.
- [7] V. A. Huerta, R. Pérez., "Teoría y práctica de electro análisis", Alhambra S.A.
- [8] Electroanalysis, "Theory and Applications in Aqueous and non-aqueous Media and in Automated Chemical Control", E.A.M.F. Techniques and Instrumentation in Analytical Chemistry- Volumen 7.
- [9] J.L. Gallegos "Electroquímica Analítica Vol. 1 Guía del Maestro". (Tesis Universidad Autónoma de Querétaro, 1993).
- [10] J.M. Casas F. Alvarez L Cifuentes, Chem Engineering Science 55 (2000) 6223-6234