

**" ESTUDIO DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO  
EN LA MORFOLOGÍA**

**DE LOS ELECTRODEPÓSITOS DE COBRE "**

**TESIS QUE PRESENTA :  
MARGARITA MIRANDA HERNÁNDEZ**

**PARA OBTENER EL GRADO DE:**

**MAESTRA EN QUÍMICA**

**MAYO 1993**

ESTA TESIS SE REALIZO BAJO LA DIRECCIÓN DEL DOCTOR YUNNY MEAS VONG. EN EL LABORATORIO DEL AREA DE ELECTROQUÍMICA DE LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA- IZTAPALAPA.

AGRADEZCO AL CONSEJO NACIONAL DE CIENCIA Y TECNOLOGÍA, CONACYT, POR EL APOYO OTORGADO DURANTE LA REALIZACIÓN DE ESTA TESIS

y nuevamente...

## *ÍTACA*

CUANDO EMPRENDAS EL VIAJE HACIA ÍTACA,  
RUEGA QUE TU CAMINO SEA LARGO  
Y RICO EN AVENTURAS Y DESCUBRIMIENTOS.  
NO TEMAS A LESTRIGONES, A CÍCLOPES O AL FIERO  
POSEIDÓN;  
NO LOS ENCONTRARÁS EN TU CAMINO  
SI MANTIENES EN ALTO TU IDEAL,  
SI TU CUERPO Y TU ALMA SE CONSERVAN PUROS.  
NUNCA VERÁS LOS LESTRIGONES, LOS CÍCLOPES O A  
POSEIDÓN,  
SI DE TI NO PROVIENEN,  
SI TU ALMA NO LOS IMAGINA.

RUEGA QUE TU CAMINO SEA LARGO,  
QUE SEAN MUCHAS LAS MAÑANAS DE VERANO,  
CUANDO CON PLACER, LLEGUES A PUERTOS  
QUE DESCUBRAS POR PRIMERA VEZ.  
ANCLA EN MERCADOS FENICIOS Y COMPRA COSAS BELLAS:  
MADREPERLA, CORAL, ÁMBAR, ÉBANO  
Y VOLUPTUOSOS PERFUMES DE TODAS CLASES.  
COMPRA TODOS LOS AROMAS SENSUALES QUE PUEDES,  
VE A LAS CIUDADES EGIPCIAS Y APRENDE DE LOS SABIOS.

SIEMPRE TEN A ÍTACA EN TU MENTE,  
LLEGAR ALLÍ ES TU META; PERO NO APRESURES EL VIAJE.  
ES MEJOR QUE DURE MUCHO,  
MEJOR ANCLAR CUANDO ESTÉS VIEJO.  
PLENO CON LA EXPERIENCIA DEL VIAJE  
NO ESPERES LA RIQUEZA DE ÍTACA.  
ÍTACA TE A DADO UN BELLO VIAJE.  
SIN ELLA NUNCA LO HUBIERAS EMPRENDIDO;  
PERO NO TIENE MÁS QUE OFRECERTE,  
Y SI LA ENCUENTRAS POBRE, ÍTACA NO TE DEFRAUDÓ.

CON LA SABIDURÍA GANADA, CON TANTA EXPERIENCIA,  
HABRÁS COMPRENDIDO LO QUE LAS ÍTACAS SIGNIFICAN.

**CONSTANTINO CAVAFIS**

ESTA TESIS SE DEDICA DE MANERA MUY ESPECIAL A QUIENES ME  
HAN APOYADO DE MANERA INCONDICIONAL Y HAN PERMITIDO QUE  
LES ROBARA UN POCO DE ATENCIÓN PARA PODER REALIZAR ESTE  
TRABAJO :.....

**AYLA, GUILLERMO ANTONIO Y JOSÉ ANTONIO**  
CON TODO MI AMOR Y CARIÑO.

**MI MADRE**

**GENERALMENTE CUANDO SE REALIZA UN TRABAJO, CUALQUIERA QUE SEA, NO ES POSIBLE REALIZARLO POR UNA SOLA PERSONA, SIEMPRE HAY QUIENES DE UNA FORMA O DE OTRA AYUDAN A SU REALIZACIÓN. ASÍ AGRADEZCO POR TODO SU APOYO Y COMPRENSIÓN A:**

**IRENE, MARÍA, TERE, BEATRIZ, ANTONIO Y CECILIO  
ANGELA**

**NACHO, ALBERTO, TERE, MANOLO, ADRIÁN, CARMEN, GABRIEL,  
LETICIA, LEONARDO, JAVIER , Y EN GENERAL A TODOS LOS  
COMPAÑEROS DEL LABORATORIO DE ELECTROQUÍMICA.**

**A LA MEMORIA DE MI PADRE Y PEDRO.**

**AGRADEZCO A LOS MIEMBROS DEL JURADO: DRA. LAURA GALICIA  
LUIS, AL DR. YUNNY MEAS Y, ESPECIALMENTE, AL DR. IGNACIO  
GONZÁLEZ MARTÍNEZ POR SUS COMENTARIOS Y SUGERENCIAS A  
ESTE TRABAJO.**

## RESUMEN

**El estudio de la influencia de concentración en el ruido electroquímico se realiza en un baño ácido de  $\text{CuSO}_4$  de 0.12, 0.1 y 0.08 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M se; encontró espectros de ruido característicos de cada concentración, así como espectros que caracterizan a la morfología Dendrítica cuando la concentración es constante.**

**La influencia de la temperatura sobre los espectros de ruido se estudia para las temperaturas de 25, 30 y 60°C del baño electrolítico y revela que no existe una relación entre el ruido y la morfología cuando la temperatura es constante, por otra parte es posible detectar un cambio de temperatura cuando la morfología se mantiene constante ( Granular o Dendrítica).**

**La influencia de los aditivos se estudia agregando al electrolito Cloruro, Cola y Tiourea, de manera independiente, mezclados y variando la concentración de uno de ellos, manteniendo constante la concentración (óptimas ) de los otros dos. Se obtienen espectros característicos para cada aditivo así como para la morfología, sólo para  $\text{Cl}^-$  y Cola.**

## INDICE

|               |  |           |
|---------------|--|-----------|
| <b>I.</b>     | <b>INTRODUCCIÓN</b>  | <b>1</b>  |
| <b>II.</b>    | <b>ANTECEDENTES</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1.</b>   | <b>ELECTROREFINACIÓN DE COBRE</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1.1.</b> | <b>CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL PROCESO</b>  | <b>3</b>  |
| <b>2.1.2.</b> | <b>PROBLEMAS MAS IMPORTANTES</b>   | <b>5</b>  |
| <b>2.1.3.</b> | <b>MÉTODOS Y TÉCNICAS PLANTEADAS PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL ELECTRODEPÓSITO</b>           | <b>7</b>  |
| <b>2.2.</b>   | <b>RUIDO ELECTROQUÍMICO</b>  | <b>9</b>  |
| <b>2.2.1.</b> | <b>IMPORTANCIA DEL TRATAMIENTO DEL RUIDO</b>   | <b>9</b>  |
| <b>2.2.2.</b> | <b>USO DE LA TÉCNICA DEL RUIDO ELECTROQUÍMICO</b>  | <b>10</b> |
| <b>2.2.3.</b> | <b>RUIDO ELECTROQUÍMICO EN ELECTRODEPÓSITOS</b>  | <b>11</b> |
| <b>III.</b>   | <b>DESARROLLO EXPERIMENTAL</b>   | <b>12</b> |
| <b>3.1.</b>   | <b>EQUIPO</b>  | <b>12</b> |
| <b>3.2.</b>   | <b>METODOLOGÍA</b>   | <b>13</b> |
| <b>3.2.1</b>  | <b>ESTUDIO DEL EFECTO DE CONCENTRACIÓN</b>   | <b>13</b> |
| <b>3.2.2</b>  | <b>ESTUDIO DEL EFECTO DE TEMPERATURA</b>   | <b>14</b> |
| <b>3.2.3</b>  | <b>ESTUDIO DE EFECTO DE ADITIVOS</b>   | <b>14</b> |
| <b>IV.</b>    | <b>ANÁLISIS Y CONCLUSIÓN DE RESULTADOS</b>   | <b>16</b> |
| <b>4.1</b>    | <b>EFECTO DE CONCENTRACIÓN</b>   | <b>16</b> |
| <b>4.1.1</b>  | <b>CONCENTRACIÓN DE 0.1 M</b>  | <b>18</b> |
| <b>4.1.2</b>  | <b>CONCENTRACIÓN DE 0.08 M</b>   | <b>21</b> |
| <b>4.1.3</b>  | <b>CONCENTRACIÓN DE 0.12M</b>  | <b>25</b> |
| <b>4.1.4</b>  | <b>INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA UNA MISMA MORFOLOGÍA</b> | <b>26</b> |
| <b>4.2</b>    | <b>EFECTO DE TEMPERATURA</b>   | <b>34</b> |
| <b>4.2.1</b>  | <b>TEMPERATURA 25°C</b>  | <b>34</b> |
| <b>4.2.2</b>  | <b>TEMPERATURA 30°C</b>  | <b>36</b> |
| <b>4.2.3</b>  | <b>TEMPERATURA 60°C</b>  | <b>39</b> |

|  |    |
|--|----|
| 4.2.4 INFLUENCIA DE LA TEMPERATURA EN EL RUIDO<br>ELECTROQUÍMICO                         | 41 |
| 4.3 EFECTO DE ADITIVOS   | 48 |
| 4.3.1 EFECTO DE UN ADITIVO   | 48 |
| 4.3.1.1 CLORUROS   | 48 |
| 4.3.1.2 COLA   | 51 |
| 4.3.1.3 TIOUREA  | 54 |
| 4.3.2 INFLUENCIA DEL ADITIVO EN EL RUIDO<br>ELECTROQUÍMICO A MORFOLOGÍA CONSTANTE        | 57 |
| 4.3.3 PRESENCIA DE ADITIVOS EN CONCENTRACIÓN ÓPTIMA                                      | 61 |
| 4.3.4 INFLUENCIA DEL CAMBIO DE CONCENTRACIÓN DE UN<br>ADITIVO EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO | 64 |
| 4.3.4.1 CLORUROS   | 64 |
| 4.3.4.2 COLA   | 68 |
| 4.3.4.3 TIOUREA  | 72 |
| V. CONCLUSIONES GENERALES  | 76 |
| VI. REFERENCIAS  | 79 |
| ANEXO  | 80 |
| 6.1. TRATAMIENTO DE DATOS (FFT)  | 80 |

## I. INTRODUCCIÓN

Entre los procesos electroquímicos de interés técnico destaca el de electrodeposición de metales. Los procesos de electrodeposición han sido ampliamente estudiados desde hace muchos años, habiendo alcanzado un desarrollo empírico considerable. El conocimiento teórico es menos extenso, pues si bien se han dilucidado las etapas electroquímicas del proceso, la interpretación de los fenómenos de electrocristalización que conducen al crecimiento y compactación del depósito presenta ciertas dificultades.

De los numerosos problemas encontrados en la producción electrolítica de metales, el control, tanto del crecimiento del cátodo como el uso de alta densidad de corriente en el proceso, son dos de los problemas más importantes. La capacidad de mantener ambos factores en niveles aceptables involucra el monitoreo de los aspectos mecánicos, de operación y químicos [ 1,2].

De los aspectos mecánicos destaca el difícil control del tanque de almacenamiento, que provoca una baja eficiencia en el proceso. Para evitar esto en años recientes se ha innovado ampliamente en la automatización del cuarto de celdas, lo que ha permitido un mayor mejoramiento en el control de los parámetros mecánicos del tanque.

En lo que respecta a los aspectos de operación se destacan tres factores, principalmente. (a) El vaciado de los lodos anódicos, pues su presencia en la celda provoca serios cambios en la concentración del electrolito, además de la acumulación de impurezas, las cuales se pueden embeber en el depósito. (b) Cambios ligeros de temperatura en el proceso origina que la composición del baño varíe por efecto de evaporación y que aumente la densidad de corriente, hecho que repercute directamente en el crecimiento del depósito [3]. (c) Idealmente todos los cátodos deben de operar con la misma y uniforme densidad de corriente. En la práctica, esto no se logra totalmente, debido a una serie de factores relacionados con el área y calidad de los cátodos, contactos irregulares, espaciamiento de los ánodos y los cátodos.

Para tratar de minimizar estos problemas se han propuesto cambios en el proceso, como en el caso de la refinación de níquel y cobre, donde se descargan periódicamente los lodos anódicos de las celdas, y se ha adaptado la circulación del electrolito dentro de la celda. En lo que respecta a la calidad de los ánodos y cátodos se han innovado técnicas de control de calidad y manufactura. Así mismo para reducir los falsos contactos, se han empleado equipos de rectificadores

De los aspectos químicos cabe señalar que la naturaleza de muchos sistemas comunes de electrobeneficio y electrorefinado es tal que, el depósito es fuertemente influenciado por concentraciones relativamente pequeñas de ciertas especies químicas. Estas características son las responsables de la dificultad de realizar un buen análisis químico, dado a no acertar apropiadamente qué tipo de

determinaciones son necesarias para asegurar un balance adecuado de la composición del baño electrolítico (pH, efecto de impurezas). Otro problema consiste en averiguar los efectos de aditivos, cuya intervención en el proceso influye sobre las características y propiedades del depósito.

Se han desarrollado estudios enfocados a resolver los diferentes problemas existentes en el electrorefinado y electrodeposición [4,5]. Para el caso del control de la composición del electrolito, se han empleado toda serie de técnicas y métodos que van desde análisis químico rudimentario, hasta las más sofisticadas como la voltamperometría cíclica combinada con la microscopía de barrido electrónico, absorción atómica, electrodos de ion selectivo, colorimetría, métodos de titulaciones redox, cromatografía iónica, polarografía, mediciones de pH y densidad.

Pero a pesar que se han hecho grandes esfuerzos y se han creado nuevas técnicas que ayudan al control del proceso de electrodeposición, la información que se obtiene en poco beneficia a la resolución de problemas en el momento mismo que se presenta la anomalía, ya que muchas de estas técnicas requieren de muestreos periódicos y necesitan cierto tiempo para evaluar los resultados, siendo estos poco oportunos ya que las condiciones del proceso varían con el tiempo. Por otra parte, algunas técnicas son muy sofisticadas y no son, desde un punto de vista económico, accesibles, dado que necesitan técnicos especializados para la interpretación de los análisis, y de equipo especial, como lo es la microscopía de barrido electrónico.

Por lo descrito anteriormente se puede establecer que no existe hasta ahora un método o técnica que evalúe las condiciones instantáneas, en el momento que se desarrolla el proceso de electrodeposición, y su inherente relación con las características físicas y mecánicas de los mismos.

En este trabajo de tesis, el **objetivo** es crear patrones de reconocimiento que permitan evaluar las condiciones del proceso "*in situ*" mediante el monitoreo del ruido electroquímico generado durante el electrodeposición en diferentes condiciones experimentales y la relación con la morfología del depósito obtenido.

## **II. ANTECEDENTES**

### **2.1 ELECTROREFINACIÓN DE COBRE**

El cobre fue esencial en el desarrollo de la civilización [6], dado que fue el único metal en estado natural encontrado en la naturaleza disponible para la producción de herramientas. Debido a los muchos factores que estimulan la ocurrencia metálica del cobre, se hizo relativamente fácil que el hombre pudiera obtenerlo de los minerales por la reducción con fuego, la relativa facilidad con la cual se puede reducir apartir de sus óxidos y su tendencia a alearse con otros metales naturalmente presentes en los minerales. El cobre ha mantenido una posición, con el hierro y el aluminio, como uno de los elementos metálicos más importantes.

#### **2.1.1. CONDICIONES EXPERIMENTALES DEL PROCESO**

El cobre refinado pirolíticamente es adecuado para aplicarlo en tuberías de agua, barras de manufactura o lingotes para aleaciones . El cobre destinado para usos eléctricos se produce por electrorefinación ó electrobeneficio. Dado que las sales de cobre son fácilmente reducibles, la misma reacción procede en dirección inversa en el cátodo, por eso, generalmente se emplean baños electrolíticos que contienen sales de él, siendo los más comunes los baños ácidos y los baños de cianuro.

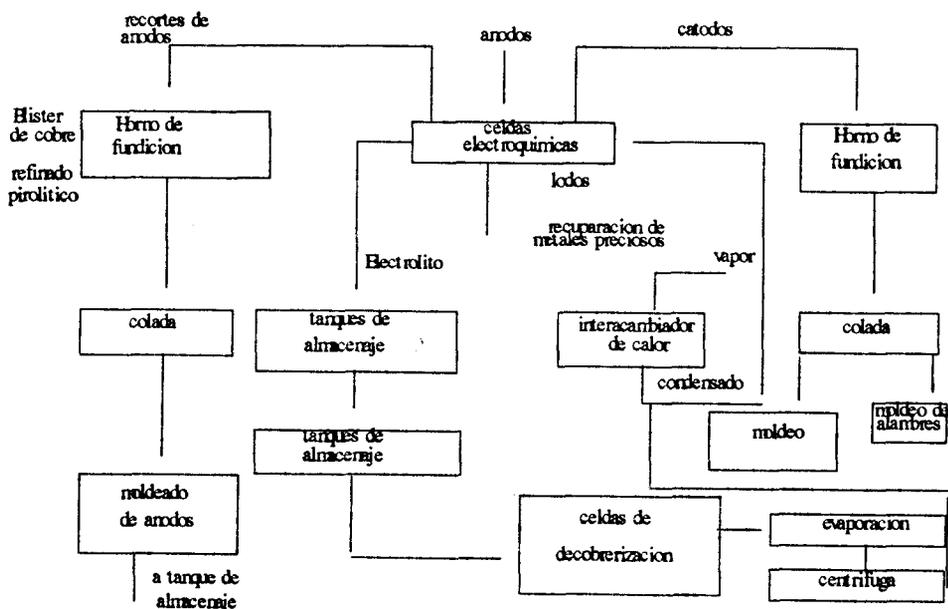
Los baños de cianuro proveen un medio para la deposición directa de cobre en bases metálicas, particularmente acero y zinc, donde se obtienen depósitos de gran adherencia y uniformidad .Una de las características de estos baños es que no se pueden obtener depósitos pesados. Se obtienen buenos depósitos con un espesor de dos pulgadas, pero arriba de eso, los depósitos presentan crecimientos desordenados, los cátodos presentan una caída en la eficiencia de corriente y se incrementa la concentración de cianuro libre [7]. La eficiencia se puede incrementar por el uso de bajas densidades de corriente y alta temperatura. La agitación incrementa, también la densidad de corriente, pero sí se emplea la agitación se requiere de filtraciones constantes ya que las partículas suspendidas están en contacto más fácilmente con el cátodo y son embebidas en el depósito y lo tanto estos depósitos no son aceptables. Como se ve este tipo de baños presentan serias inconveniencias y limitaciones para su uso.

En los baños ácidos se emplea cualquier tipo de ácido donde la sal sea altamente soluble , entre ellos están: el ácido acético, ácido clorhídrico, nítrico y el ácido sulfúrico. El ácido sulfúrico junto con el sulfato de cobre, que es la fuente de iones metálicos, son los reactivos más ampliamente usados por su marcada facilidad de preparación; además la solubilidad del sulfato de cobre está determinada por la cantidad de ácido presente, lo que permite tener un control de

la concentración de dichos iones, una buena conductividad del baño, impide la formación de compuestos básicos, provenientes de los lodos y sobre todo permite tener un control en el pH. Las bases del proceso para la electrorefinación de cobre fue desarrollada alrededor de este siglo y, todas las refinarias de cobre de ahora en día emplean el mismo proceso fundamental, como lo muestra el siguiente diagrama de flujo [6]:

### DIAGRAMA DE FLUJO

#### PARA EL PROCESO DEL ELECTROREFINADO DE COBRE



La composición del baño generalmente es:

|                              |         |
|------------------------------|---------|
|                              | g/L     |
| Sulfato de cobre (cristales) | 150-250 |
| Ácido sulfúrico              | 45-100  |

Los ánodos se producen de cobre *blister* y son disueltos electrolíticamente en sulfato de cobre ácido; por otra parte, se depositan los iones metálicos en hojas de cobre puro, de arranque, de acuerdo a la siguiente ecuación:



Los ánodos impuros se disuelven en el electrolito o caen al fondo de la celda electrolítica como lodos anódicos. Estos lodos tienen un gran valor, debido a

muy marcados. Sus resultados muestran que a bajas concentraciones ( $\cong 0.05$  M) aumenta la presencia de la morfología dendrítica y que las zonas de potencial donde hay cambio de morfología son muy marcadas. Además a bajos potenciales se obtienen depósitos muy compactos y con tamaño de grano pequeño. A concentraciones bastantes altas de sulfato de cobre (0.1-1 M), la morfología dendrítica es muy escasa, aparece la morfología globular y a bajos sobre potenciales de depósito se obtienen granos de tamaño muy grande.

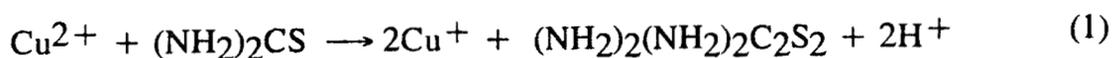
El efecto de temperatura sobre los depósitos de cobre es reportado, por Rashkov y Tomov [11]. Trabajan sobre intervalos de temperatura de 15-55°C a una densidad de corriente constante, informan que la textura y principalmente la orientación preferencial de los depósitos depende claramente de la temperatura, hay cambios regulares en el tamaño de los granos conforme aumenta la temperatura del baño electrolítico

Un agente de adición o aditivo se define como un material el cual es añadido a un baño de electrorefinamiento con el propósito específico de modificar las propiedades físicas del depósito. Cantidades pequeñas de aditivos tienen grandes beneficios en las características físicas del depósito, tales como brillo, dureza, uniformidad y ductilidad [12]. Algunos aditivos son compuestos orgánicos, aunque ocasionalmente son empleados compuestos inorgánicos. En la electrorefinación del cobre los aditivos más ampliamente usados son : la cola animal, ion cloruro y la tiourea, y en algunos casos hidrocarburos sulfonados.

La cola animal es quizás uno de los aditivos más ampliamente empleados se utiliza en intervalos de 20-50 ppm [7]. El efecto que produce es que incrementa la polarización del cátodo por 30-50 mV y las características que impone al depósito es el control en el tamaño de grano, además de brillo y dureza. Sin embargo la cola es inestable en electrolito de cobre fuertemente ácido y caliente, ya que sufre una gradual hidrólisis, desapareciendo sus efectos benéficos. De acuerdo con Andesen [13], la actividad de la cola en el electrolito es destruida completamente por calentamiento a 95° C por 40 minutos, además se pierde por incorporación en el depósito y por adsorción en los lodos anódicos.

Otro de los aditivos usados en las electrorefinerías es el ion cloruro [14], cuya concentración es de 10-60 ppm en el electrolito, impone cualidades al depósito tales, como brillo, compactación, suavidad, control perfecto del tamaño de grano, sin embargo, la calidad de los depósitos se ve deteriorada, probablemente por la precipitación de  $\text{CuCl}$ .

La tiourea  $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ , es otro aditivo usado ampliamente para el control del crecimiento del depósito, se agrega al electrolito en proporciones de 10-40 mg/L, reacciona con los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  según las reacciones:



donde:  $(\text{NH}_2)_2(\text{NH}_2)_2\text{C}_2\text{S}_2 = \text{DSF}$



Algunos autores como Suarez y Oldson [8] han demostrado que a las concentraciones tan bajas, como las usadas en la industria, la tiourea existe sólo como complejo con  $\text{Cu}^+$ ,  $[\text{Cu}(\text{DSF})]$ . Demuestran que a intervalos de temperatura (30-60°) y ciertas densidades de corriente, la Tiourea por sí misma y en presencia de iones cloruro ( $\text{Cl}^-$ ) pueden iniciar la formación de morfologías no deseadas y que existe una concentración a la cual la velocidad de depósito de cobre es máximo, esa velocidad máxima esta relacionada con una densidad de corriente crítica [14]. Cuando en condiciones galvanostáticas, la densidad de corriente que aplican es más alta que la corriente crítica, se observa un aumento el sobre potencial y el crecimiento dendrítico del cobre se presenta.

Si la cantidad de tiourea se controla, los beneficios que se obtienen sobre el depósito son principalmente: una buena uniformidad, dureza y la total inhibición de la morfología dendrítica.

Dado que en el proceso de electrobeneficio de cobre no es posible tener un estricto control de las variables que afectan el crecimiento indeseable del cátodo, se han desarrollado algunos métodos de análisis que pretenden monitorear, por una parte, las condiciones de composición del electrolito y aditivos, temperatura y densidad de corriente y por otra, su relación con el aspecto físico del depósito durante el proceso de electrodeposición de cobre, a continuación se describen brevemente algunos de estos métodos [7].

### 2.1.3 MÉTODOS Y TÉCNICAS PLANTEADAS PARA MEJORAR LA CALIDAD DEL ELECTRODEPÓSITO

**Voltamperometría.**- Es una técnica electroquímica en la cual la corriente de un electrodo inerte se mide como una función del potencial aplicado. El potencial varía de manera sistemática y el resultado es una gráfica de corriente-potencial llamada voltamperograma. Cuando el potencial del electrodo se hace negativo se tiende más fuertemente a una reducción. Contrariamente si el potencial se hace más positivo se tiende a la oxidación. Así, la reacción redox que tienen lugar el el electrodo se controla por una simple medida de la variación del potencial de

electrodo. Además la corriente es proporcional a la concentración de especies electroactivas presentes. En el caso del electrorefinamiento de cobre se realizan mediciones del potencial catódico a distintos intervalos de tiempo y en base a ello se ha tratado de relacionar la densidad de corriente correspondiente a un potencial determinado mediante una curva corriente-potencial y así este valor se relaciona con la presencia de un buen o mal depósito.

Otra técnica electroquímica es la voltamperometría cíclica de barrido, donde el potencial de un electrodo inerte inmerso en el baño se cicla a una velocidad constante como función del tiempo de manera que pequeñas cantidades de metal son alternativamente depositadas en el electrodo y después removidas de él por disolución anódica. Los picos anódicos se relacionan con la concentración de las especies presentes en el electrolito, como son impurezas, concentración de aditivos y de iones cobre, estos datos a su vez son relacionados con el crecimiento del depósito mediante el uso de la microscopía electrónica de barrido.

Las mediciones de la polarografía de gota de mercurio y la polarografía de pulso diferencial (PPD) también se han empleado y adaptado para el control de la concentración de sustancia en muy bajas concentraciones, como es el caso de impurezas que son algunas veces incluidas en el seno del depósito y ocasionan que el cátodo no sea aceptable [15].

La técnica de Interferometría Láser e Interferometría Holográfica se han empleado en estudios de polarización por concentración, se basa principalmente por una manifestación visual de los cambios de concentración mediante patrones de bordes [16]. Un conjunto de bordes se obtienen haciendo una difracción por rejillas iluminadas con rayo Láser, la luz pasa a través de la celda y se refleja a un espejo colocado a un cierto ángulo pequeño de la rejilla. La capa de difusión alrededor del electrodo perturba estos bordes según la trayectoria introducida por la capa de difusión del gradiente de difusión. Otras técnicas empleadas son celda de *Hall*, la cromatografía de ion y la espectrofotometría de UV.

## 2.2 RUIDO ELECTROQUÍMICO

### 2.2.1 IMPORTANCIA DEL TRATAMIENTO DEL RUIDO

El ruido es una palabra que se ha empleado para denotar una serie de fenómenos, desde un sonido audible (ruido acústico), fluctuaciones en flujo de fluidos (ruido hidrodinámico), variaciones meteorológicas (ruido de centelleo) hasta su uso muy común en electricidad y computación, donde se definen tres tipos de ruido: ruido térmico, ruido corto y ruido de baja frecuencia ( $1/f$ ). En cualquier sistema la presencia de ruido es una fuente irritante de perturbación que afecta la transmisión de información del proceso físico que se realiza. Por esta razón en muchos casos se ha tratado de minimizarlo haciendo uso de nuevos métodos y diseños de medida y poder obtener información más clara del sistema en cuestión.

Pero, recientemente, [17,18] el estudio del ruido ha tomado gran importancia dado que en un sistema físico; como consecuencia de la naturaleza corpuscular de la materia, conlleva información acerca de mecanismos microscópicos que determinan el comportamiento macroscópico del sistema. La importancia del análisis del ruido es que además, proporciona una idea acerca del conocimiento de la naturaleza y origen de la perturbación.

El continuo interés científico y tecnológico en problemas de ruido ha llevado a un marcado progreso en el entendimiento del fenómeno. Este progreso se ha reflejado por el amplio material presentado en la Quinta Conferencia Internacional en Ruido [17,18].

Dado a la naturaleza y el grado de la fluctuación que caracteriza al fenómeno, el ruido se ha clasificado en diferentes categorías. Una de las más interesantes son las fluctuaciones de baja frecuencia, que muestran una densidad de poder espectral inversamente proporcional a la frecuencia, estas perturbaciones peculiares son llamadas ruido  $1/f$  o ruido de parpadeo. El fenómeno de fluctuación  $1/f$  en sistemas físicos generalmente pueden caracterizarse por su densidad de amplitud de distribución Gaussiana y por la densidad de poder espectral  $S_x(f)$ , la cual sigue la ley de  $f^{-\alpha}$  en un amplio intervalo de frecuencias  $f$  con un exponente  $\alpha$  cercano a la unidad, donde  $x$  es la cantidad de fluctuación ( ver anexo). Así, el ruido  $1/f$  puede considerarse como un proceso Gaussiano estacionario al azar.

Las fluctuaciones de este tipo se han observado en varios sistemas físicos, técnicos, biológicos y sistemas económicos. En la tabla siguiente se muestran los sistemas más importantes en los cuales se ha observado ruido  $1/f$  [19,20].

En la tabla, se observa la presencia de sistemas electroquímicos, tales como: contactos metálicos, contactos en soluciones iónicas y celdas de concentración electrolítica; que muestran fluctuaciones de ruido  $1/f$ . En estos sistemas surge el concepto de Ruido Electroquímico definido como: Fluctuaciones espontáneas del paso de corriente a través de una interfase bajo control potencioestático o bien, fluctuaciones del potencial bajo control galvanostático.

| SISTEMA                              | FLUCTUACIÓN (x)   |
|--------------------------------------|-------------------|
| películas de carbón                  | Corriente         |
| películas metálicas                  | corriente         |
| semiconductores                      | corriente         |
| contactos metálicos                  | corriente         |
| contactos semiconductores            | corriente         |
| contactos en soluciones iónicas      | corriente         |
| superconductor                       | flujo de fluido   |
| tubos de vacío                       | corriente         |
| uniones de diodos                    | corriente         |
| diodos schotty                       | corriente         |
| diodos Zener                         | corriente         |
| transistor bipolar                   | corriente         |
| transistor de efectos de campo       | corriente         |
| termoceldas                          | termovoltaje      |
| celda de concentración electrolítica | voltaje           |
| oscilador de cuarzo                  | frecuencia        |
| rotación de la tierra                | frecuencia        |
| fuentes de sonido y comunicación     | intensidad sonora |
| membranas nerviosas                  | potencial         |
| circulación                          | corriente         |

## 2.22 USO DE LA TÉCNICA DE RUIDO ELECTROQUÍMICO.

El marcado interés por la comprensión e interpretación física del fenómeno en estos sistemas, ha provocado numerosos estudios [21, 22, 23, 24]. Así, el ruido electroquímico ha surgido como un nuevo método de monitorear la corrosión, como, por ejemplo en la disolución de aluminio, donde se encontró tres tipos de fluctuaciones de potencial, cada uno de los cuales están relacionados con distintos procesos de corrosión [25], como son repasivación del metal, interferencias periódicas en la activación de superficies y ruptura de la película de pasivación. Autores como Blanc y Gabrielli [26] han reportado estudios de ruido electroquímico en procesos de difusión y disolución anódica. Así, mismo Nachstedt [27] reporta etapas de pasivación de hierro por medio del análisis de ruido electroquímico.

Por otra parte investigadores como, Backer [28] han propuesto modelos para el ruido relacionados con procesos al electrodo, en los cuales supone que el ruido  $1/f$  depende de la carga de los portadores de corriente y el flujo de la misma, así plantea la relación de fluctuaciones estadísticas con la velocidad de un proceso de transferencia de carga irreversible. Por su parte, Gabrielli [29], propone un modelo donde supone el comportamiento estocástico de la interfase metal-

electrolito suponiendo que el origen de las fluctuaciones elementales está relacionado con el flujo y algunas colisiones de las partículas cargadas.

### **2.2.3 RUIDO ELECTROQUÍMICO EN ELECTRODEPÓSITOS**

Entre los procesos de mayor interés en electroquímica, el electrodepósito de metales ocupa un lugar especial, dado que, a pesar de ser uno de los procesos más antiguos, mucho de los mecanismos que lo gobiernan no han sido debidamente explicados o comprendidos, es por eso que aún en nuestros días se desarrollan estudios de nuevas técnicas, como es el caso del empleo del análisis de ruido electroquímico. Dentro del tema de nucleación, Bindra y colaboradores [31] han reportado, que las fluctuaciones de potencial son típicas de un proceso estocástico. También, en 1978, Blanc [32], realizó pruebas en electrocristalización de níquel y zinc, donde reporta resultados de la potencia del ruido en corriente-tiempo grabados durante el proceso, mostrando que los niveles fueron considerablemente más grandes que los obtenidos en un proceso de disolución de metales o para el caso de un proceso redox controlado. Demuestra la clara relación entre la potencia del ruido y las características estructurales de los electrodepósitos, como la orientación preferencial y la morfología.

### III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Equipo

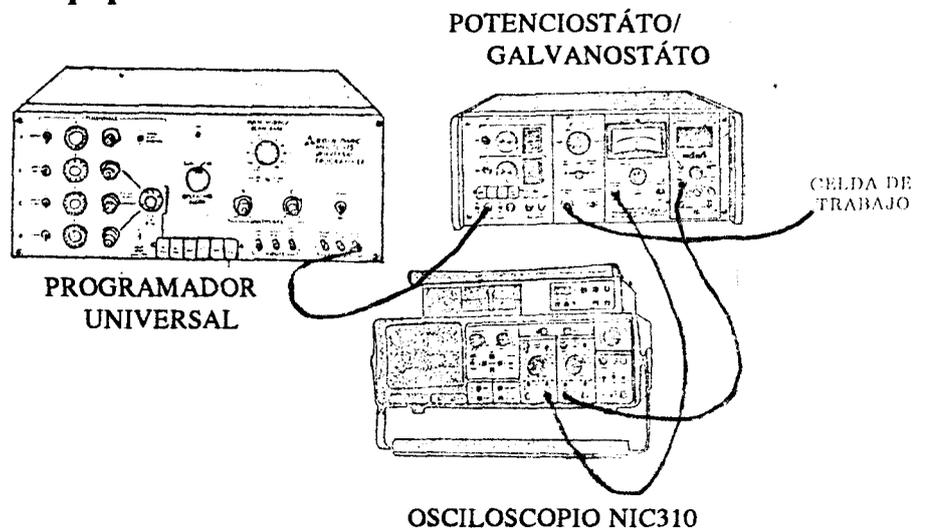


Figura 1. Equipo de Trabajo

La figura 1, muestra un esquema del equipo de trabajo. A través de un Potenciostato/Galvanostato modelo 173 marca PARC se controló el potencial y la corriente aplicada, a la celda electroquímica de trabajo, para la obtención de los electrodepósitos.

Un programador universal modelo 175 marca PARC, acoplado al Potenciostato/Galvanostato, sirvió para imponer barridos de potencial al sistema electroquímico en cada prueba realizada.

Mediante un microscopio metalográfico, con cámara fotográfica, se comprobó la morfología obtenida de cada depósito al terminar cada experimento.

Se empleó un osciloscopio marca Nicolet modelo 310 acoplado al sistema PARC 173, mediante el cual se registraron las fluctuaciones de potencial y corriente en el preciso instante en que se realizó el proceso de electrodepósito a una velocidad de muestreo de 20ms/punto. Se muestrearon 4000 puntos.

Todos los experimentos se realizaron en una celda electroquímica de vidrio Pyrex, (figura 2) en el laboratorio; con tres electrodos, donde el electrodo de referencia fue de sulfatos de mercurio saturado (ESS), como electrodo auxiliar una barra de cobre, y como electrodo de trabajo, un disco rotatorio con disco de cobre montado en teflón, con área geométrica de aproximadamente de  $0.031 \text{ cm}^2$ . Además la celda de trabajo contenía una entrada para bubujear nitrógeno y una entrada para termómetro. El control de la temperatura se realizó mediante un baño termostataado adaptado al doble compartimiento de la celda.

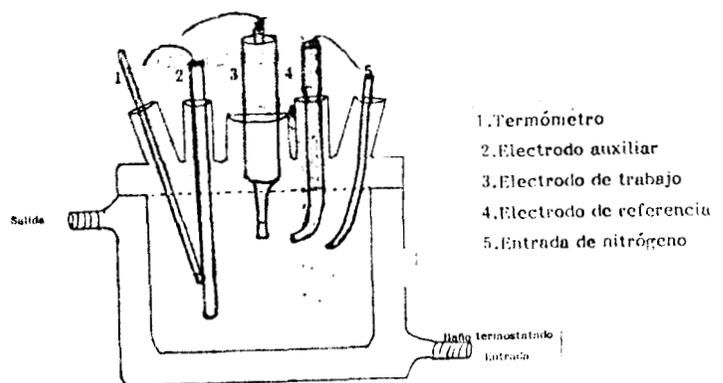


Figura 2. Celda de Trabajo

### 3.2 Metodología.

Las soluciones se prepararon con agua desionizada, las sales son de grado analítico, el nitrógeno antes de pasar a la celda, se burbujea sobre una solución de pirogalol para eliminar el oxígeno.

La metodología seguida en todos los ensayos se describe a continuación:

El electrodo de trabajo recibió una limpieza previa al depósito, que consistió en un pulido mecánico del disco de cobre, primero con lija de agua del número 600, después con un paño para lograr el pulido a espejo usando como abrasivo alúmina de  $1\mu\text{m}$ . Se sometió, por último, a una limpieza con ultrasonido por dos minutos.

Para cada una de las variables experimentales estudiadas, antes de la obtención de los depósitos, se impone a la celda de trabajo un barrido de potencial catódico de  $2\text{mV/s}$ ; con el objeto de obtener la correspondiente curva I-E, mediante la cual se seleccionan las condiciones, tanto Potenciostáticas como Galvanostáticas, donde se presentan diferentes morfologías.

Bajo condiciones potenciostáticas se monitorea el ruido de fluctuaciones de corriente, y en condiciones galvanostáticas, el ruido de fluctuaciones de potencial. En ambos casos las fluctuaciones son registradas durante el proceso de electrodeposición, en diferentes instantes de tiempo (tiempo de depósito), al inicio, a los 10 minutos y 20 minutos.

#### 3.2.1 ESTUDIO DE EFECTO DE CONCENTRACIÓN

Se realizó a temperatura constante de  $25^\circ\text{C}$ , porque en estas condiciones se obtienen las tres morfologías estudiadas. La composición de los baños se basó en la usada en la industria ( $\sim 0.1\text{ M}$ ), haciendo variaciones de  $\pm 20\%$ . Así, se estudiaron tres baños de diferente concentración:

- a)  $\text{CuSO}_4$   $0.08\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{M}$
- b)  $\text{CuSO}_4$   $0.10\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{M}$
- c)  $\text{CuSO}_4$   $0.12\text{M}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$   $1\text{M}$

### 3.2.2 ESTUDIO DEL EFECTO DE TEMPERATURA.

Para el estudio del efecto de temperatura sobre la morfología de los electrodepósitos, la concentración del baño se mantuvo constante ( $\text{CuSO}_4$  0.1 M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Las temperaturas ensayadas son: 25°, 30° y 60° C.

### 3.2.3 ESTUDIO DE EFECTO DE ADITIVOS

El efecto de aditivos se realizó en un baño electrolítico de composición constante de  $\text{CuSO}_4$  0.1.M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, a temperatura de 60°C. Los aditivos empleados son.: cola, tiourea y cloruros (como NaCl).

Con el propósito de simular condiciones reales del proceso, como el caso de un baño electrolítico que carece de la presencia de dos aditivos, ó que uno de ellos se encuentre en menor concentración, relativa a la optima, se realizaron las siguientes pruebas:

#### a)Efecto de un aditivo

Cada aditivo por separado se adiciona al baño electrolítico. en las concentraciones (usadas industrialmente) que se muestran en la tabla siguiente.

| Aditivo        | Concentración (ppm) |
|----------------|---------------------|
| Cola           | 40                  |
| Tiourea        | 20                  |
| Cloruros(NaCl) | 50                  |

#### b)Efecto de dos aditivos

Se adicionaron dos aditivos simultáneamente a la celda de trabajo como se muestra a continuación:

| Aditivos                         |
|----------------------------------|
| Cola(40ppm) + Cloruros(50ppm)    |
| Cola(40ppm) + Tiourea(20ppm)     |
| Cloruros(50ppm) + Tiourea(20ppm) |

### c)Efecto de tres aditivos

Se agregaron los tres aditivos en las concentraciones antes mencionadas (óptimas). Por otra parte, también se estudió el efecto que se tiene cuando uno de los tres se agota, esto se realizó poniendo dos de los aditivos en concentraciones óptimas y el tercero en un 25% menos de su concentración, como se muestra:

| Aditivos                                       |
|--|
| Cola(40ppm) +Cloruros(50ppm)+ Tiourea(15ppm)   |
| Cola(40ppm) +Tiourea(20ppm)+ Cloruros(37.5ppm) |
| Cola(30ppm) +Tiourea(20ppm)+ Cloruros(50ppm)   |

## IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados que se presentan en este capítulo, se obtuvieron a partir de las historias de tiempo generadas en el proceso de electrodeposición de cobre, como ya se mencionó en el capítulo III. Estos datos se analizaron en una computadora PC con el programa NIC310, posteriormente fueron sometidos a un tratamiento matemático, la Transformada rápida de Fourier (FFT), mediante el paquete computacional Dadisp. Finalmente se calculó la potencia de la amplitud de las señales (Espectros de potencia). En la figura (3) se muestra, a manera de ejemplo, las gráficas que representan la secuencia del procedimiento. Por otra parte en el Anexo A se discute a propósito del tratamiento de datos.

Los criterios de evaluación tomados para el análisis de los espectros se basan en un reconocimiento cualitativo del espectro. Un espectro característico se define como aquél que presenta un comportamiento o tendencia casi invariable en todo el intervalo de tiempo de depósito y en donde el conjunto de señales que lo conforman siempre están presentes.

Por otra parte, se definen algunos términos que se emplean (figura 3). Cuando se trabaja en condiciones Potenciostáticas, la variable que sufre fluctuaciones es la corriente, en tanto que en condiciones Galvanostáticas se presentan fluctuaciones de potencial. La **fluctuación (o ruido) de la señal** es la variación aleatoria de la corriente o del potencial que se presenta como una función del tiempo (*historias de tiempo*). La **densidad de potencial y la densidad de corriente** representan la transformación de la fluctuación de la variable en cuestión en el dominio de las frecuencias del espacio de Fourier. Finalmente, la **intensidad de potencial y la intensidad de corriente** representan la potencia de las densidades correspondientes en el mismo espacio de Fourier (*espectro*).

### 4.1 EFECTO DE CONCENTRACIÓN

Se presentan a continuación los resultados correspondientes a la influencia de la concentración del electrolito en el ruido electroquímico generado durante el proceso de depósito. Los experimentos se realizaron a temperatura constante de 25°C en un baño electrolítico ácido.

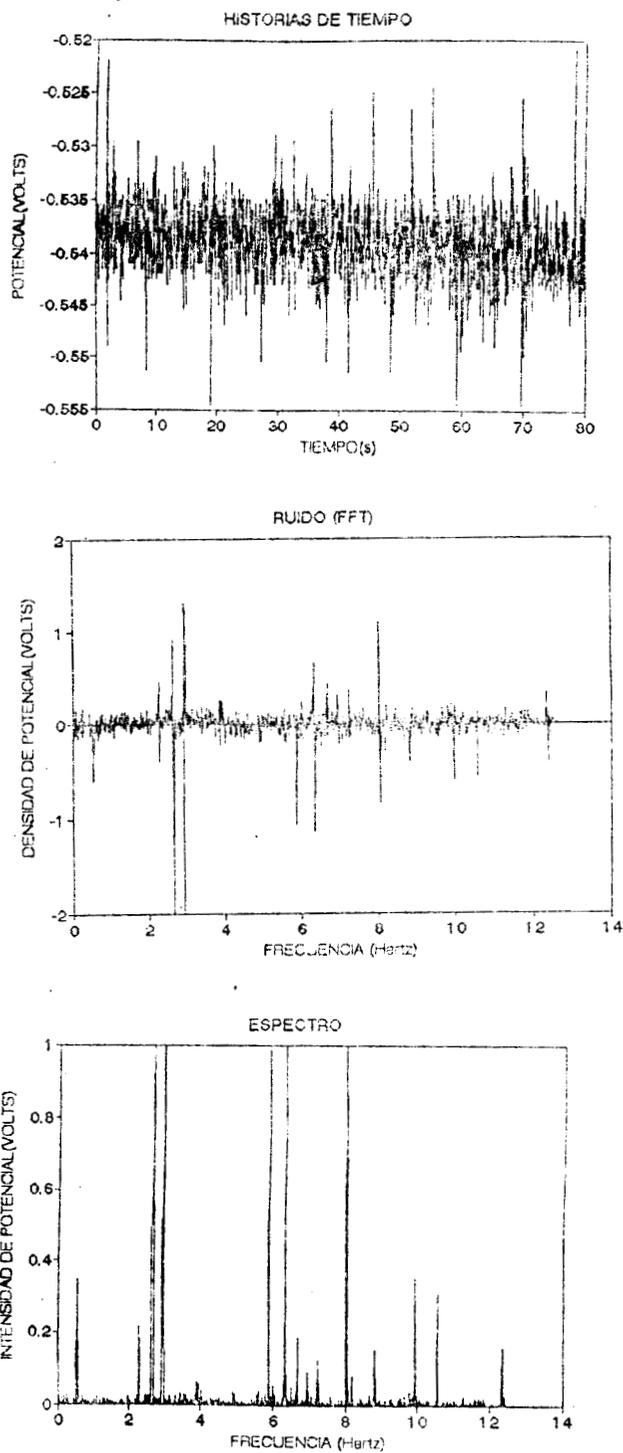


Figura 3: Se muestra la secuencia del análisis de los datos de ruido desde las historias de tiempo hasta los espectros de potencia en el caso de una fluctuación de potencial. El ejemplo corresponde a un depósito de cobre, de morfología Globular controlado Galvanostáticamente. El baño utilizado es de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $25^\circ\text{C}$  sin aditivos.

#### 4.1.1 CONCENTRACIÓN: 0.1 M DE $\text{CuSO}_4$

En la figura 4A se muestra la curva I-E obtenida a  $25^\circ\text{C}$  para el baño electrolítico de 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M. Se observan los intervalos de corriente y potencial donde se presentan las morfologías: Granular, Globular y Dendrítica; las condiciones experimentales de trabajo seleccionados, Potenciostáticas y Galvanostáticas, se presentan en la tabla (4-1) siguiente:

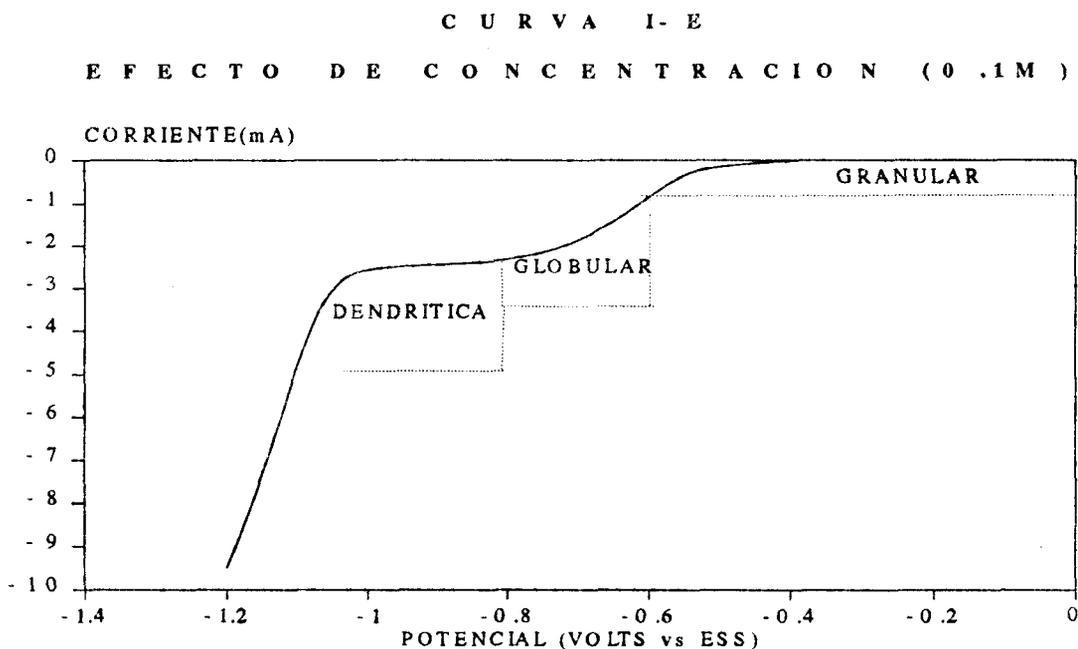


Figura 4A: Curva I-E obtenida al realizar un barrido de potencial aplicado a un electrodo, de disco rotatorio con disco de cobre, en un baño electrolito de  $\text{CuSO}_4$  0.1M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $25^\circ\text{C}$ . Se muestran las zonas donde se presentan las diferentes morfologías de un depósito de cobre.

**Tabla 4-1**

| Morfología | Potencial (volts) | Corriente (mA) |
|------------|-------------------|----------------|
| Granular   | -0.500            | -0.4           |
| Globular   | -0.750            | -2.0           |
| Dendrítica | -0.950            | -2.5           |

En las figuras (4, 5 y 6) se muestran los espectros de ruido obtenidos en condiciones Potenciostáticas, se analiza la variación de la intensidad de corriente con respecto a la frecuencia. Se discute la influencia: del tiempo de depósito y la morfología en los espectros de ruido

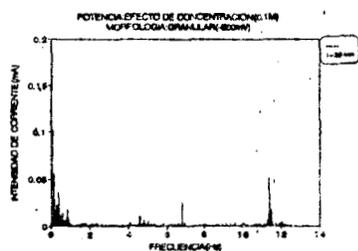
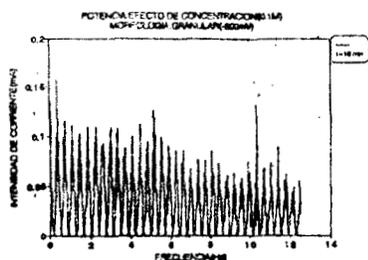
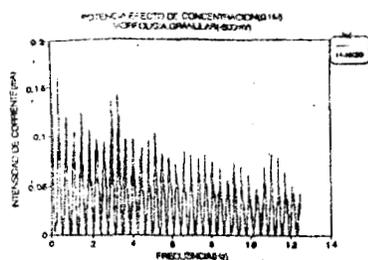


Fig. 4

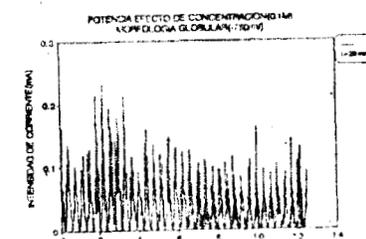
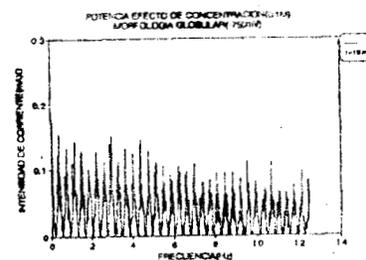
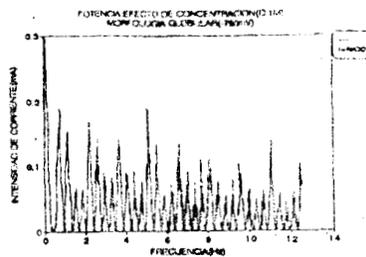


Fig. 5

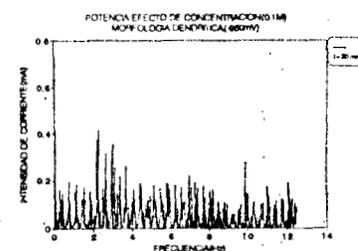
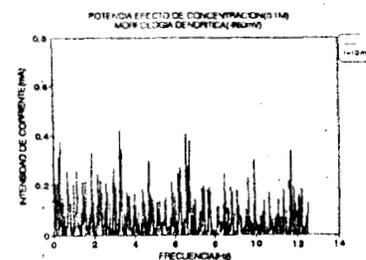
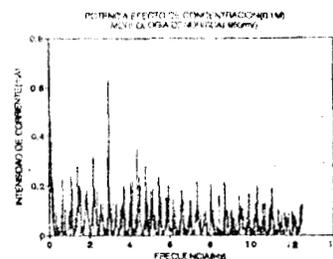


Fig. 6

Figuras 4, 5 y 6: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) de diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de Cu (II), obtenidas potencioestáticamente para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $25^\circ\text{C}$

De la figura 4 (morfología Granular) se observa que a los tiempo de inicio y 10 minutos los espectros son semejantes, después, a 20 minutos se presenta evolución en la intensidad de las señales, las cuales disminuyen de valor, se destaca la presencia de algunas señales ubicadas entre 0-1, 4.5, 7 y 11 Hz.

En la figura 5 (morfología Globular) se observan ligeros cambios en los espectros de correspondientes al inicio y 10 minutos. El espectro de 20 minutos muestra señales de alta intensidad entre 2-3 Hz que no se definen en los espectros anteriores. También se observa que al aumentar el tiempo de depósito la distancia entre las líneas disminuyen.

En la figura 6 (morfología Dendrítica) se observa que los espectros son prácticamente los mismos a cualquier tiempo de depósito, se presentan, también señales que sobresalen por su valor de intensidad.

Comparando las tres figuras se observa que hasta 10 minutos los espectros no muestran diferencias claras entre ellos, solamente se destaca para los espectros de morfología Dendrítica, que el valor de la intensidades de corriente a cualquier tiempo de depósito es el mismo; a 20 minutos, existe una considerable diferencia

en el valor de las intensidades de fluctuación de corriente; las cuales se incrementan en el orden de menor a mayor como se muestra: Granular < Globular < Dendrítica. Por otra parte se observa que la distancia entre las líneas son mayores en la Globular que en la Dendrítica. Dado a las diferencias mostradas en los espectros correspondientes a la morfología Dendrítica se concluye que probablemente se pueda detectar con ruido electroquímico este tipo de morfología en el depósito tomando como criterio la distancia entre las líneas así como la intensidad de la fluctuación

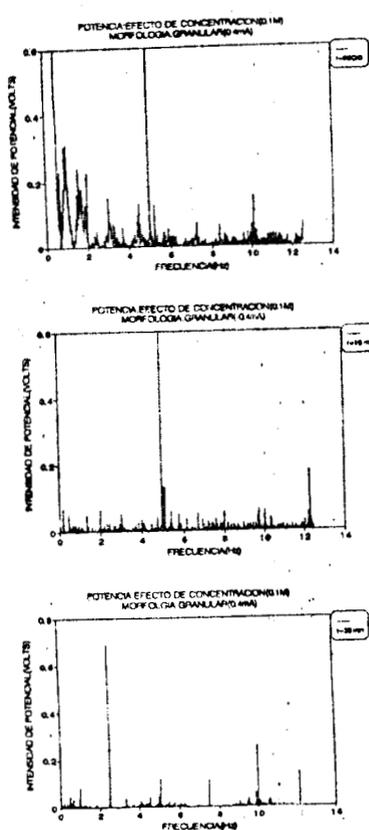


Fig. 7

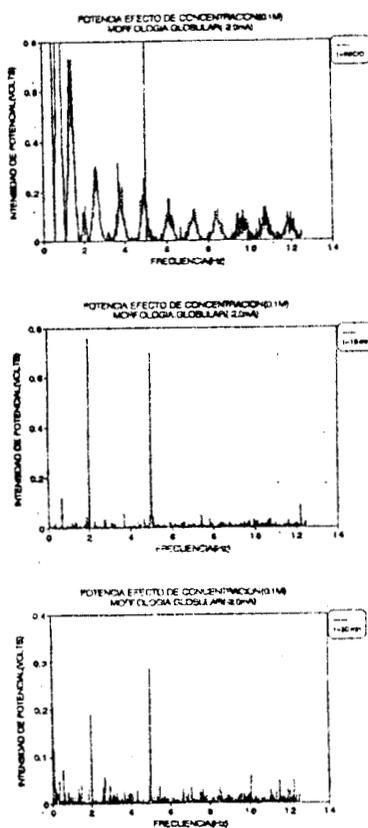


Fig. 8

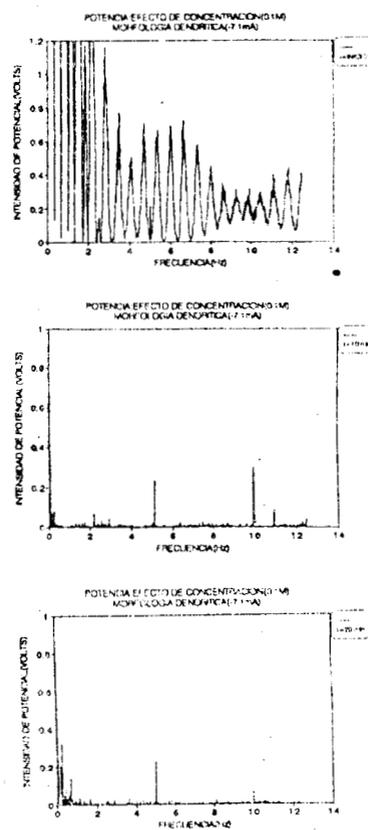


Fig. 9

Figuras 7, 8 y 9: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) de diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de Cu (II), obtenidas galvanostáticamente para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $25^\circ\text{C}$

En las figuras (7, 8, y 9) se muestran los espectros de ruido electroquímico obtenidos en condiciones Galvanostáticas, se muestra la variación de la intensidad de potencial en función de la frecuencia.

En la figura 7 (Granular), se observa que al aumentar el tiempo de depósito la intensidad de la fluctuación disminuye, se define la presencia de una señal en 5 Hz, la cual se hace menos intensa o desaparece al aumentar el tiempo, se observan otras señales típicas en 2.5, 10 y 12.5 Hz.

La figura 8 (Globular) muestra, al tiempo de inicio un espectro característico donde se destaca la presencia de señales de alta intensidad a baja frecuencia las cuales muestran mayor distancia entre las líneas. A 10 y 20 minutos los espectros son semejantes, presentando señales en 2 y 5 Hz.

De la figura 9 (Dendrítica) se observa que el espectro al tiempo de inicio contrasta mucho con los correspondientes a tiempos mayores, en él se presentan señales de alta intensidad que disminuyen al aumentar la frecuencia. Al aumentar el tiempo de depósito, la intensidad de las fluctuaciones disminuyen considerablemente, se aprecian de dos señales en 5 y 10 Hz.

Comparando la tres figuras se observa que al tiempo de inicio, los espectros son claramente diferentes a los correspondientes de 10 y 20 min. dado que estos últimos presentan algunas señales bien definidas que varían de intensidad con el tiempo de depósito, dichas señales (2, 5 y 10 Hz) son comunes entre los tres espectros, lo que implica que el ruido electroquímico es independiente de la morfología, por lo que se puede concluir que no es posible detectar la morfología del depósito mediante espectros de ruido.

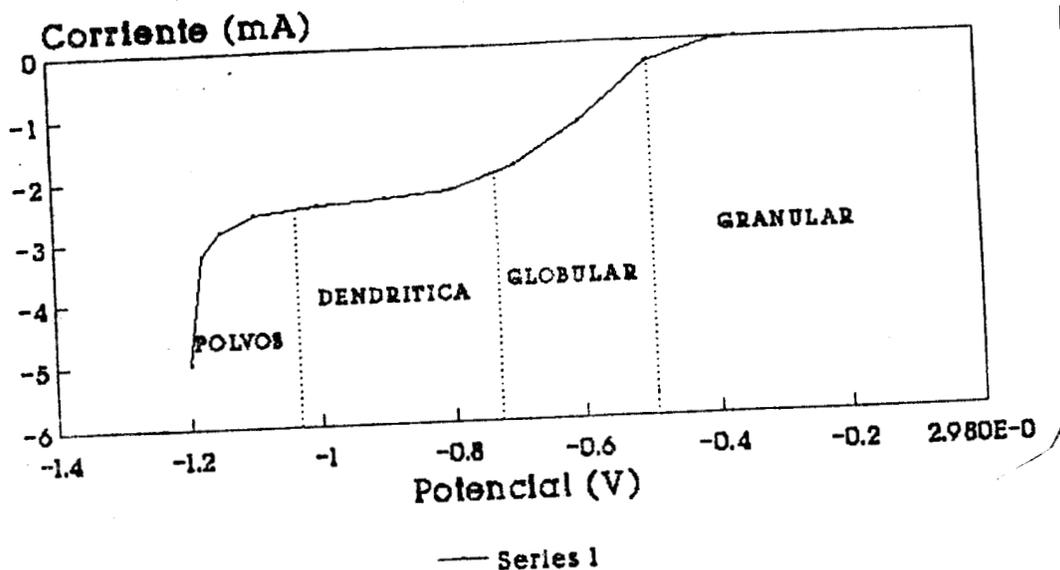
#### 4.1.2 CONCENTRACIÓN: 0.08M DE $\text{CuSO}_4$

En la figura (10A) se muestra la curva I-E, obtenida para un baño electrolítico de 0.08M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, se muestran los intervalos de corriente y potencial correspondientes a las morfologías Granular, Globular y Dendrítica. Las condiciones experimentales se presentan en la tabla (10-I)

**Tabla 10-1**

| Morfología | Potencial (volts) | Corriente (mA) |
|------------|-------------------|----------------|
| Granular   | -0.500            | -0.4           |
| Globular   | -0.700            | -1.7           |
| Dendrítica | -1.0              | -2.15          |

## CURVA I-E Electrodeposito de Cobre



Electrolito:  $\text{CuSO}_4$  0.03M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M

Figura 10A: Curva I-E obtenida al realizar un barrido de potencial aplicado a un electrodo, de disco rotatorio con disco de cobre, en un baño electrolito de  $\text{CuSO}_4$  0.08M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 25° C. Se muestran las zonas donde se presentan las diferentes morfologías de un depósito de cobre.

En las figuras (10, 11 y 12) se muestran los espectros de ruido obtenidos, potencioestáticamente, en función del tiempo de depósito y la morfología. Se observa que los espectros de las tres figuras son dependientes del tiempo de depósito, en los tres casos se presentan señales características comunes en 2.5 y 10 Hz, se observa que estas señales cambian al aumentar el tiempo de depósito; por otra parte, cuando la morfología es Granular, la intensidad de señales es tan baja que no son apreciables, En los espectros correspondientes a la morfología Dendrítica, se observan señales características a bajas frecuencias (0-1 Hz), que se definen más claramente al aumentar el tiempo de depósito lo que implica, de alguna forma, que esta morfología se caracterice por sus espectros de ruido.

De lo anterior se concluye que quizás un depósito que presente un desarrollo dendrítico de crecimiento pueda ser detectado mediante sus espectros de ruido electroquímico; aunque esto no es del todo cierto dada la presencia de señales comunes en las demás morfologías.

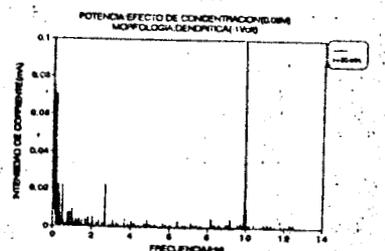
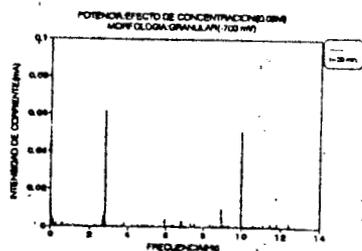
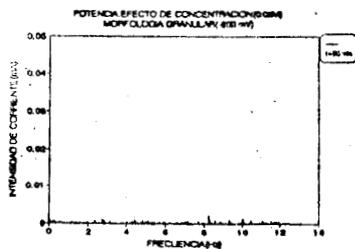
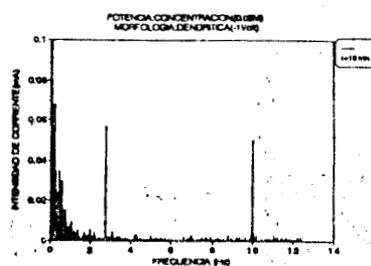
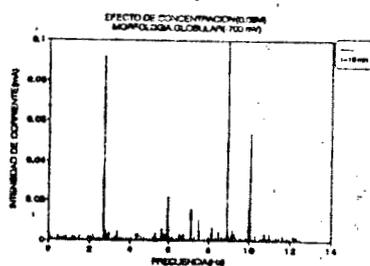
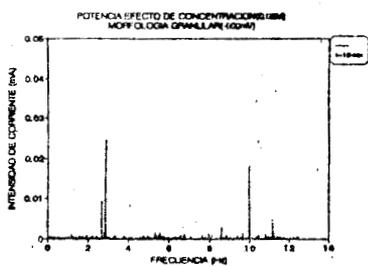
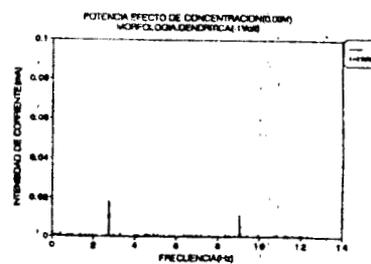
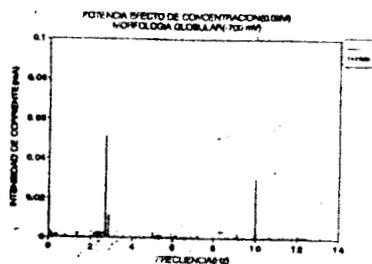
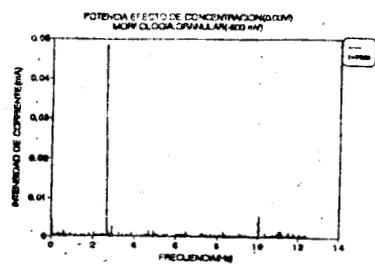


Fig.10

Fig.11

Fig.12

Figuras 10, 11, y 12: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de Cu (II) en condiciones potenciostáticas a partir de  $\text{CuSO}_4$  0.08 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $25^\circ\text{C}$

En las figuras (13, 14 y 15) se muestran los espectros de ruido, obtenidos en condiciones Galvanostáticas, se representa la variación de la intensidad de potencial en función de la frecuencia. Se analiza la influencia del tiempo de depósito y la morfología en los espectros de ruido electroquímico.

Se observa que el comportamiento presentado en todos los casos es el mismo, se muestra una ligera dependencia del ruido con el tiempo de depósito, no se presenta un espectro característico de la morfología, todos son semejantes entre sí. Se concluye que para estas condiciones experimentales no es posible tratar de caracterizar la morfología mediante el ruido electroquímico.

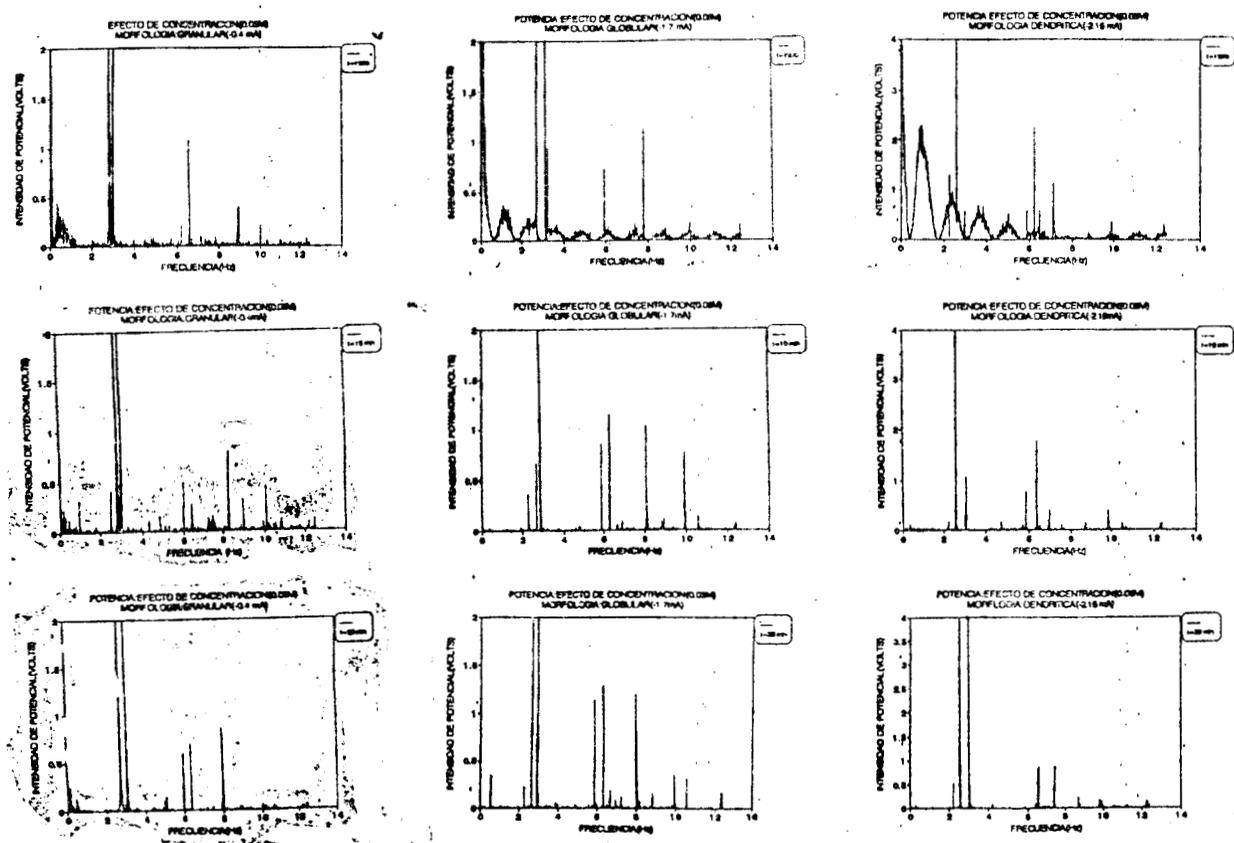


Fig.13

Fig.14

Fig.15

Figuras 13, 14, y 15: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de Cu (II) en condiciones galvanostáticas a partir de  $\text{CuSO}_4$  0.08 M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $25^\circ\text{C}$

### 4.1.3 CONCENTRACIÓN: 0.12M DE CuSO<sub>4</sub>

En la figura (16A) se muestra la curva I-E obtenida para un baño electrolítico de 0.12M de CuSO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> a 25°C, se muestran los intervalos de corriente y potencial que definen las zonas donde se presentan las morfologías Granular, Globular y Dendrítica, las condiciones experimentales de trabajo se presentan en la tabla (16-1).

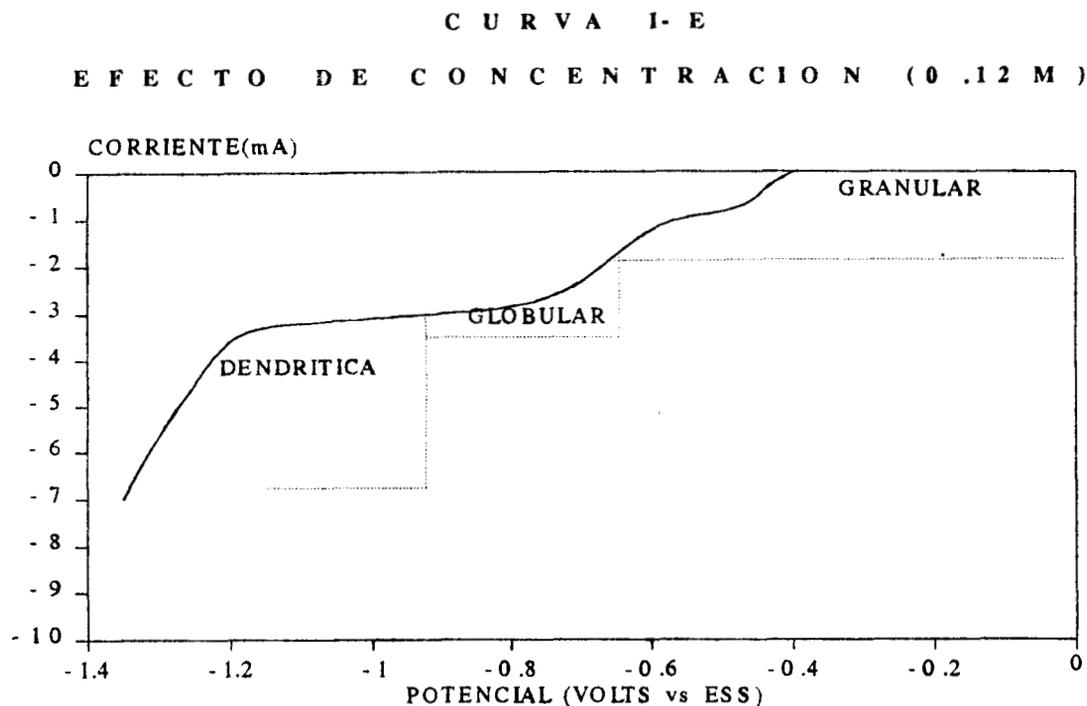


Figura 16A: Curva I-E obtenida al realizar un barrido de potencial aplicado a un electrodo, de disco rotatorio con disco de cobre, en un sistema electrolítico de CuSO<sub>4</sub> 0.12M/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1M a 25° C. Se muestran las zonas donde se presentan las diferentes morfologías de un depósito de cobre.

**Tabla 16-1**

| Morfología | Potencial (volts) | Corriente (mA) |
|------------|-------------------|----------------|
| Granular   | -0.500            | -0.9           |
| Globular   | -0.700            | -2.5           |
| Dendrítica | -1.0              | -4.1           |

En las figuras (16, 17, y 18) se muestran los espectros de ruido obtenidos en condiciones potencioestáticas, se representa la variación de la corriente en función de la frecuencia. Se analiza el comportamiento de los espectros de ruido en función del tiempo de depósito y su dependencia con la morfología a tiempo constante.

De la figura 16, morfología Granular, se observa que desde el inicio a 10 minutos se define un espectro similar, cuando el tiempo es mayor las fluctuaciones de corriente son de menor intensidad.

Para la figura 17, morfología Globular, se observa que se define un espectro similar independientemente del tiempo de depósito. Se muestra la existencia, a bajas frecuencias, de señales de alta intensidad. Este comportamiento se presenta también en los espectros de la figura 18, morfología Dendrítica. Comparando los tres espectros se observa que a la morfología Granular le corresponden las señales de menor intensidad. Comparando las otras dos morfologías se observa que sus espectros se caracterizan por señales de alta intensidad a bajas frecuencias y otras que van disminuyendo al aumentar la frecuencia.

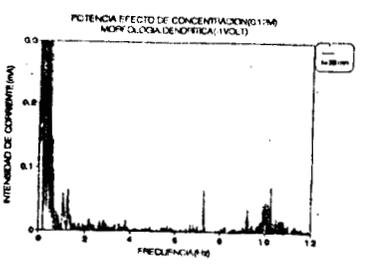
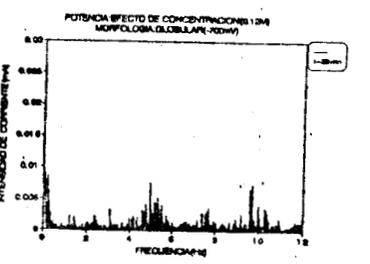
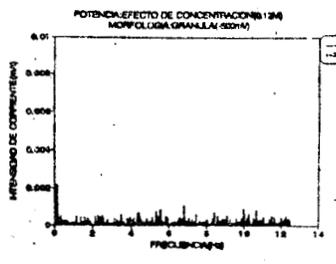
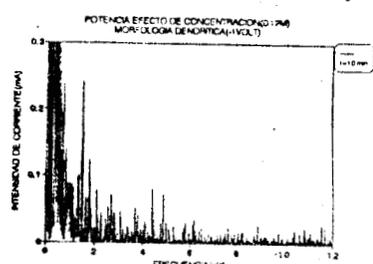
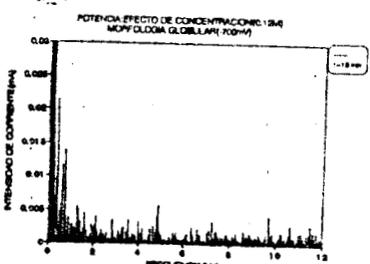
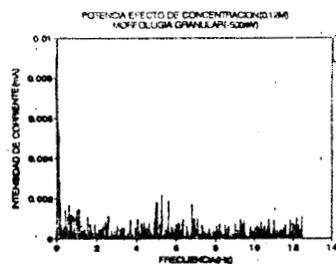
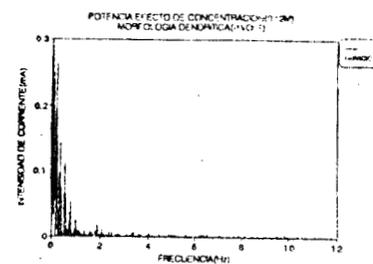
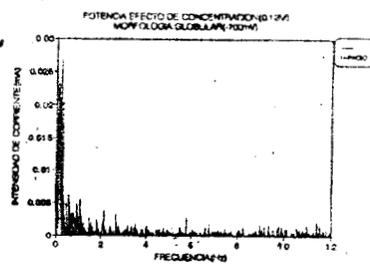
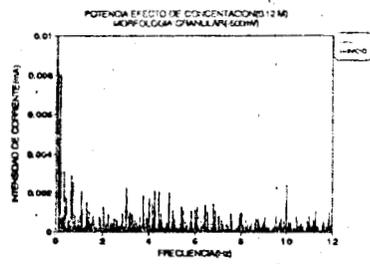


Fig 16

Fig 17

Fig 18

Figuras 16, 17, y 18: Espectros de ruido electroquímico (intensidad de corriente vs frecuencia) para efecto de concentración de 0.12M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$  en función del tiempo de depósito, para diferentes morfologías. Obtenidos potencioestáticamente

Se concluye que para este caso el ruido electroquímico es independiente de las condiciones experimentales del proceso, por lo tanto no es posible aplicarlo para detectar un cambio de morfología en el depósito cuando la concentración del electrolito es constante.

En las figuras (19, 20 y 21) se presentan los espectros de ruido electroquímico obtenidos en condiciones Galvanostáticas, se representa la variación de la intensidad de potencial en función de la frecuencia.

Comparando las tres figuras, se observa claramente que los espectros de ruido, de las tres morfologías, son los mismos independientemente del tiempo de depósito. Se concluye que no se encuentra relación alguna entre el ruido electroquímico y la morfología del depósito

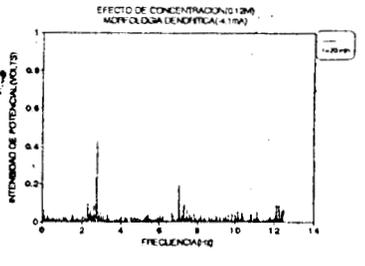
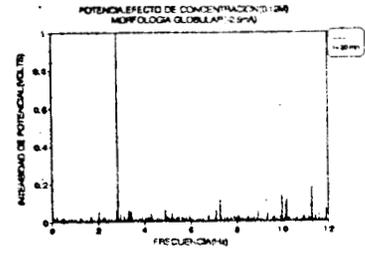
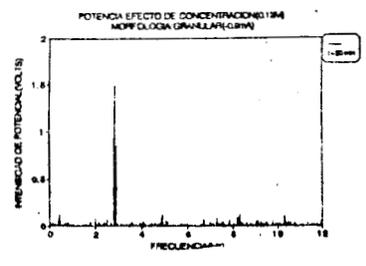
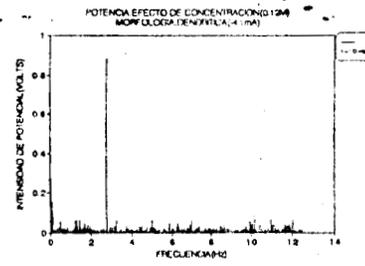
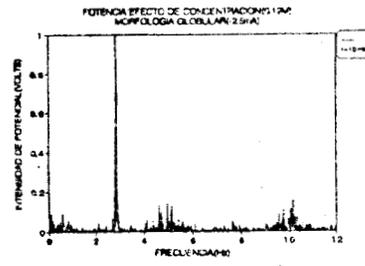
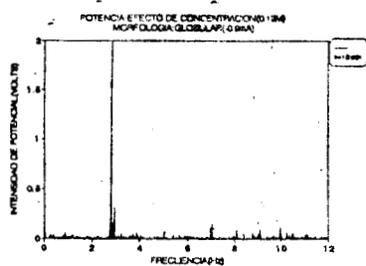
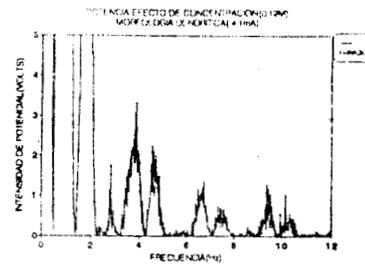
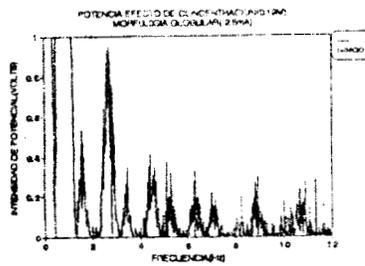
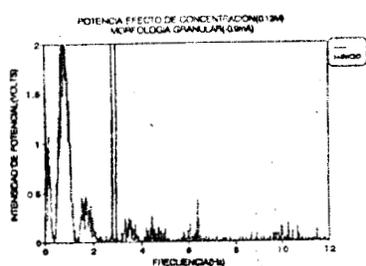


Fig 19

Fig 20

Fig 21

Figuras 19, 20, y 21: Espectros de ruido electroquímico (intensidad de potencial vs frecuencia) para efecto de concentración de 0.12M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ \text{C}$  en función del tiempo de depósito, para diferentes morfologías. Obtenidos Galvanostáticamente.

#### 4.1.4 INFLUENCIA DE LA CONCENTRACIÓN EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO PARA UNA MISMA MORFOLOGÍA

Con el fin de evaluar la influencia de la concentración en los espectros de intensidad de corriente y potencial contra frecuencia, de los resultados de las secciones 4.1.1 a 4.1.3 se seleccionan los correspondientes a una misma morfología.

En las figuras (22, 23, y 24) se presentan los espectros de ruido electroquímico para cada morfología en función de la concentración y del tiempo de depósito en condiciones Potenciostáticas.

En la figura 22 se muestran los espectros correspondientes a la morfología Granular, obtenidos a 0.08, 0.1 y 0.12 M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ$ . Se observa que la intensidad de las señales es mucho menor para el caso de mayor concentración y las más altas corresponden a 0.1M. Al aumentar la concentración del electrolito, el espectro de ruido de se vuelve independiente del tiempo; estas características permiten definir la influencia de la concentración del electrolito en el ruido electroquímico. Así, se concluye que debido a la existencia de un espectro típico para cada concentración, a una morfología Granular, es posible controlar la concentración del baño electrolítico a partir del ruido electroquímico.

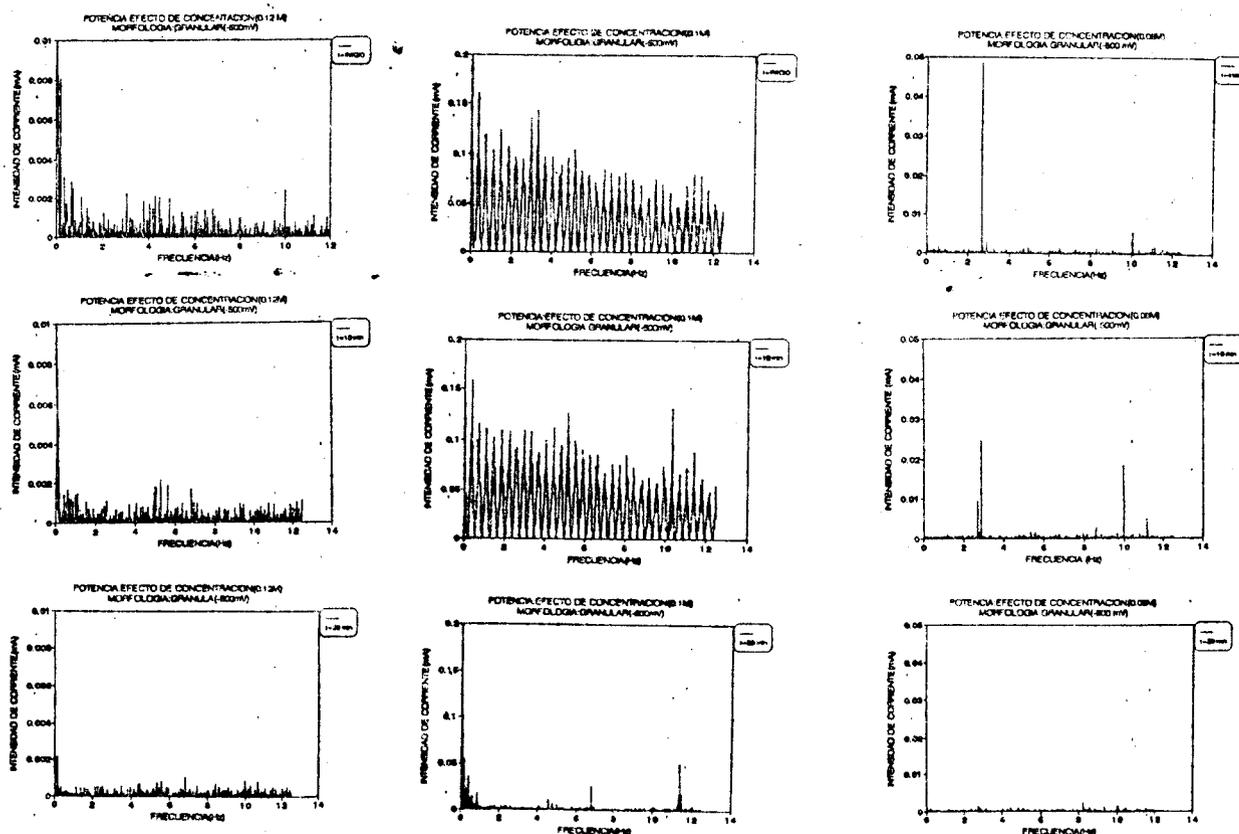


Figura 22: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para la morfología Granular en función de la concentración de  $\text{Cu}(\text{II})$  y el tiempo de depósito, en condiciones Potenciostáticas del sistema

La figura 23 muestra los espectros correspondientes a la morfología Globular para las concentraciones de 0.08, 0.1 y 0.12 M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ . Se aprecia claramente que para cada concentración se presenta un espectro de ruido característico, tanto en el valor de las intensidades de corriente como en la forma del espectro, respecto a la intensidad de las fluctuaciones; se observa, que a la concentración más alta se presentan señales de más baja intensidad, siendo la de mayor valor las correspondientes a 0.1M. Se concluye que es posible, para este caso, controlar la concentración del electrolito mediante el monitoreo del ruido electroquímico, para cuando esta presente la morfología Globular en condiciones Potenciostáticas.

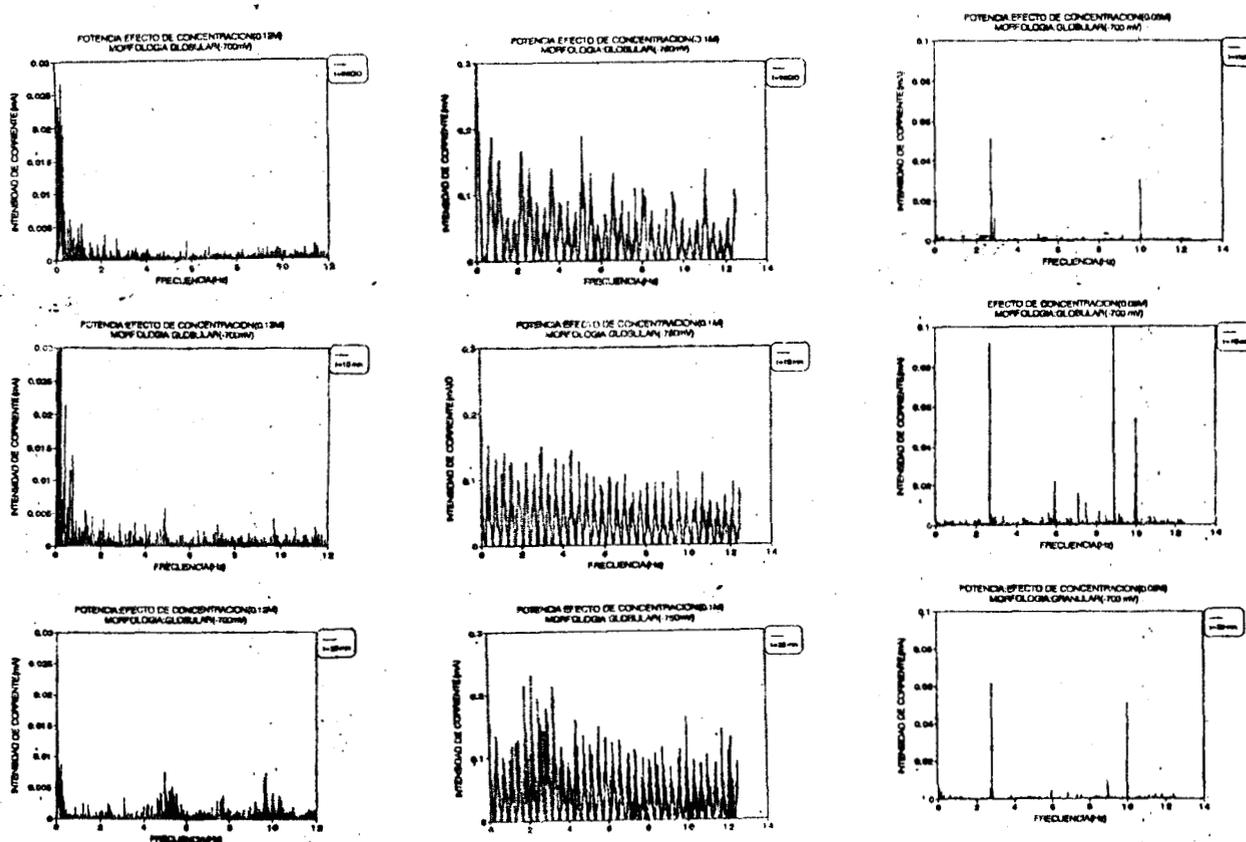


Figura 23: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para la morfología Globular en función de la concentración de  $\text{Cu(II)}$  y el tiempo de depósito, en condiciones Potenciostáticas del sistema

La figura 24, muestra los espectros correspondientes a la morfología Dendrítica para las concentraciones de 0.08, 0.1 y 0.12M de  $\text{CuSO}_4$  a  $25^\circ\text{C}$ . Se observa que, para las concentraciones mayor y menor se presentan las intensidades de fluctuación más bajas; es evidente también que a cada concentración le corresponde un espectro característico.

Comparando las figuras 22, 23 y 24. y tomando como base la discusión anterior se concluye que los espectros de ruido (intensidad de corriente contra frecuencia) dependen de la concentración del  $\text{CuSO}_4$  y no de la morfología del depósito. Por lo que se puede controlar mediante ruido electroquímico la concentración del baño independientemente de la morfología que presente el depósito.

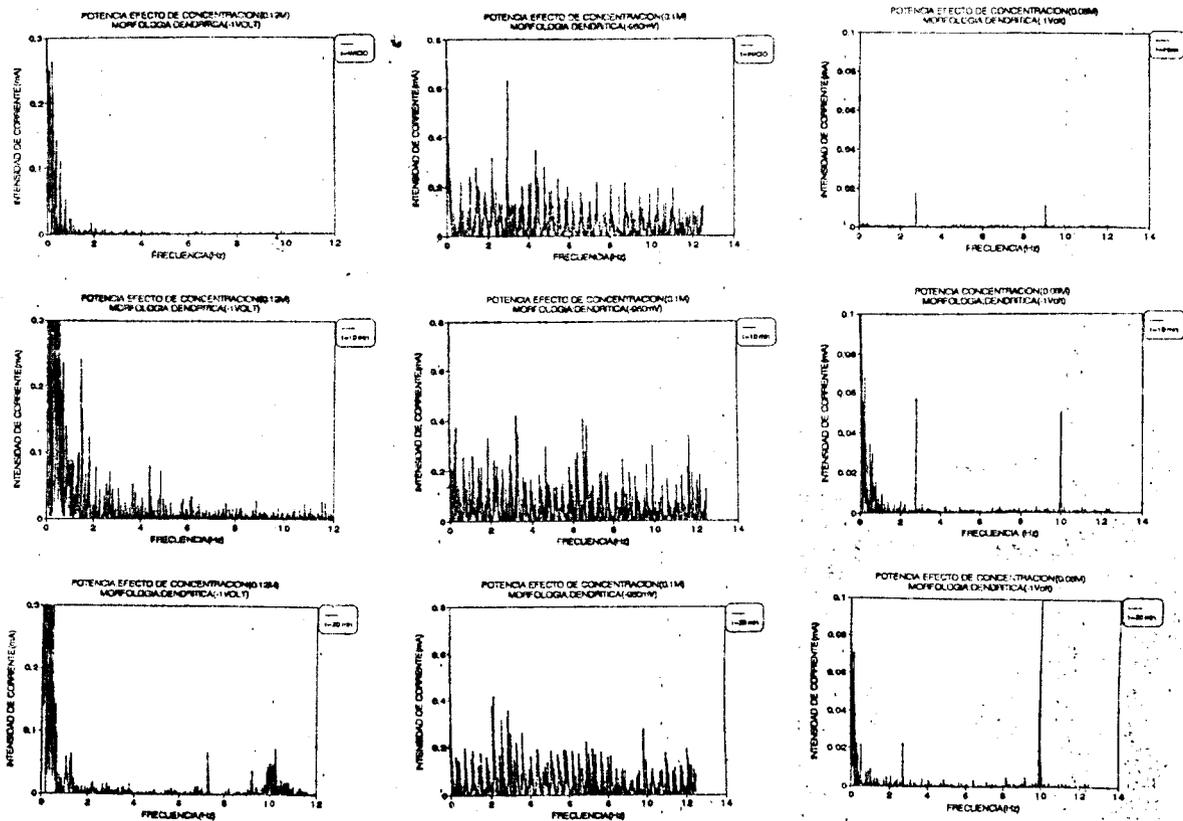


Figura 24: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para la morfología Dendrítica en función de la concentración de  $\text{Cu(II)}$  y el tiempo de depósito, en condiciones Potenciostáticas del sistema

En la figuras (25, 26 y 27) se presentan los espectros de ruido electroquímico de cada morfología, en función de la concentración y el tiempo de depósito en condiciones Galvanostáticas.

La figura 25 corresponde a la morfología Granular, se muestran los espectros en función de la concentración. Se observa desde el tiempo de inicio, en todos los casos, la presencia de una señal de alta intensidad en 3 Hz para 0.08 y 0.12 M, y en 5 Hz para 0.1M, además se observa la presencia de algunas señales de baja intensidad Comparando los espectros se concluye que en condiciones Galvanostáticas no existe una relación entre la concentración y los espectros de ruido.

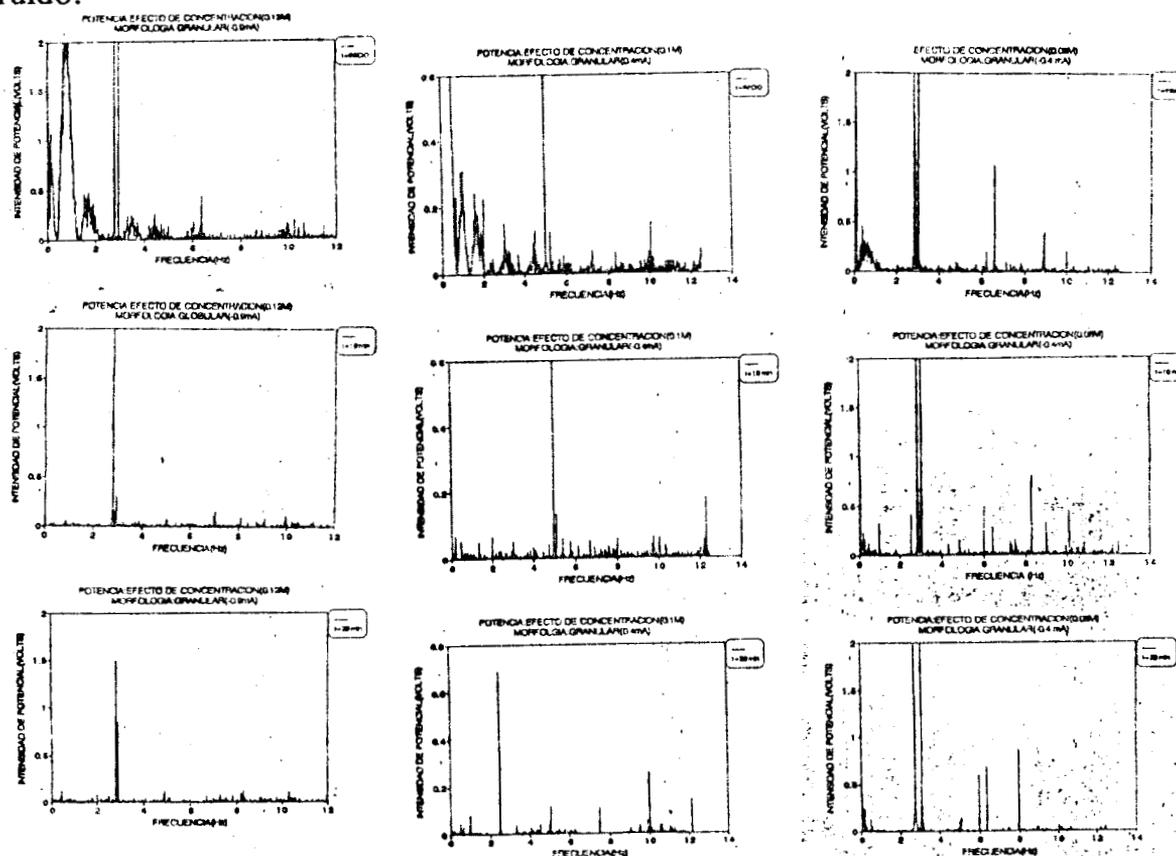


Figura 25: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para la morfología Granular en función de la concentración de Cu (II) y el tiempo de depósito, en condiciones Galvanostáticas del sistema

La figura 26, muestra los espectros correspondientes a la morfología Globular en función de la concentración y el tiempo de depósito. Se observa que cuando el tiempo de depósito es constante los espectros son característicos para cada concentración, en sus valores de intensidad como en la distancia de las señales. Se puede decir, por lo tanto que los cambios de concentración pueden ser evidenciados con ruido electroquímico.

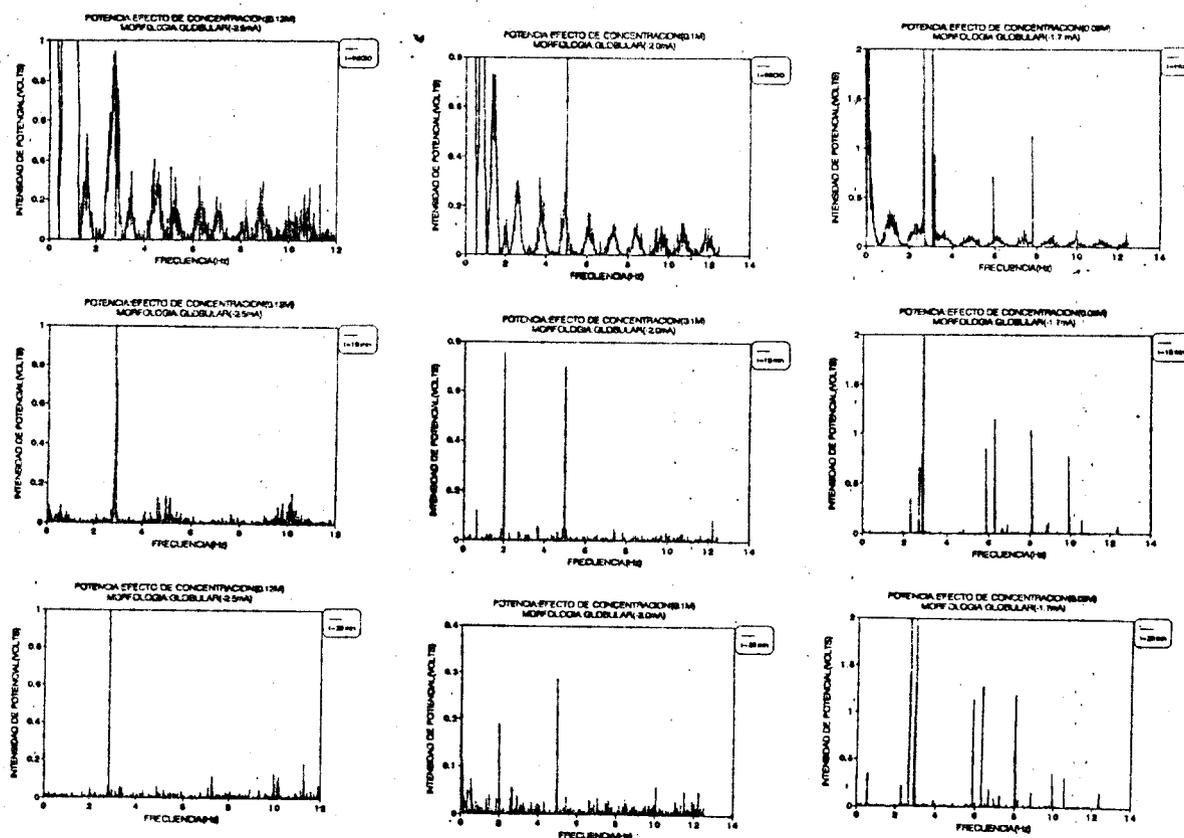


Figura 26: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para la morfología Globular en función de la concentración de Cu (II) y el tiempo de depósito, en condiciones Galvanostáticas del sistema

En la figura 27, se presentan los espectros para la morfología Dendrítica en función de la concentración y el tiempo de depósito. Se observa que, cuando se inicia el proceso, todos los espectros presentan señales de alta intensidad a bajas frecuencias y posteriormente disminuyen con el aumento de frecuencia. Se destaca también que los espectros de 0.08M presenta señales definidas. Al aumentar el tiempo de depósito; se observa en los tres casos la presencia de señales definidas y características. Así, para 0.08M se presentan entre 2-3 y 6-8 Hz; para 0.1M se presentan en 5 y 10 Hz y para 0.12 M sólo una en 3 Hz.

Tomando como base el análisis anterior, se concluye que existe una marcada dependencia del ruido electroquímico con la concentración del  $\text{CuSO}_4$ . Al parecer este comportamiento es similar en las figuras 25, 26 y 27 para cada concentración lo cual significa que el ruido electroquímico sólo permite diferenciar cambios en la concentración sin importar la morfología.

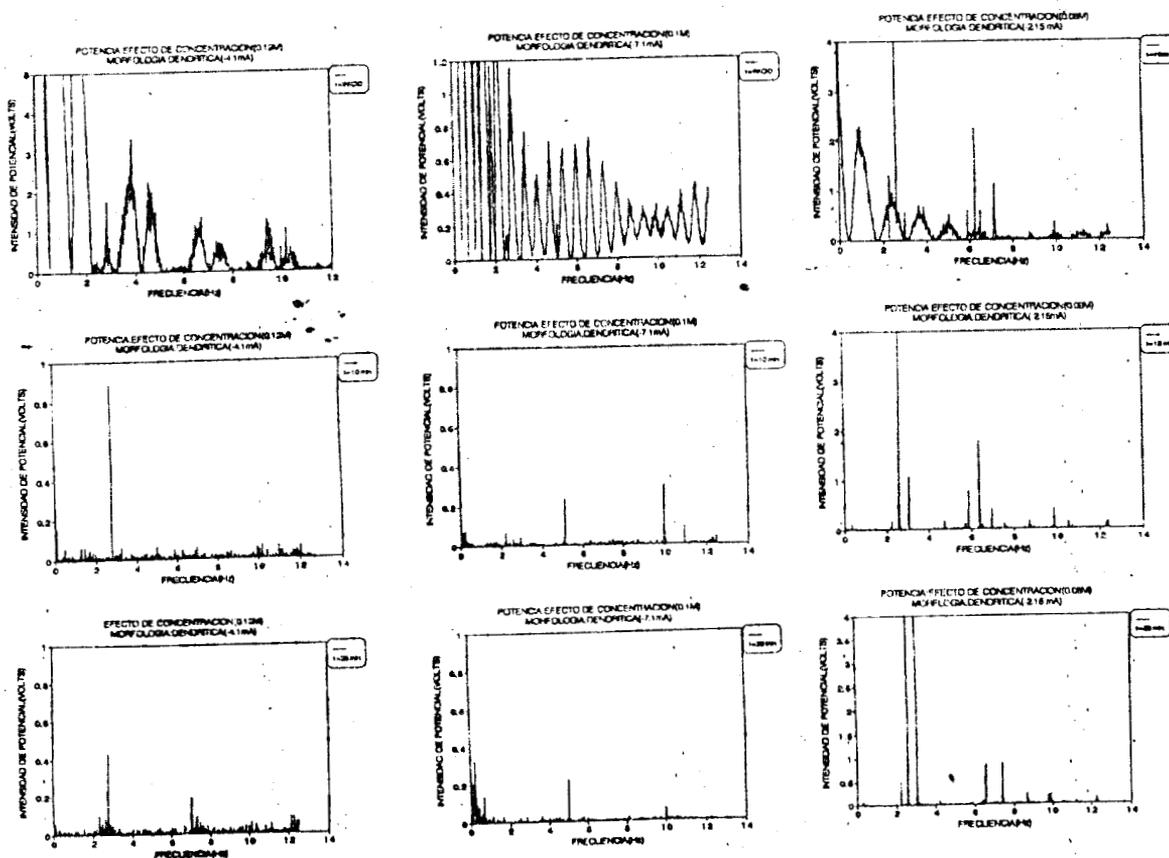


Figura 27: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para la morfología Dendrítica en función de la concentración de  $\text{Cu (II)}$  y el tiempo de depósito, en condiciones Galvanostáticas del sistema

## 4.2 EFECTO DE TEMPERATURA

### 4.2.1. TEMPERATURA: 25 C.

Los resultados correspondientes a este apartado son los mismos que se analizaron en el punto 4.1.1 (efecto de concentración 0.1M de  $\text{CuSO}_4$ ) y con la finalidad de hacer más cómodo el análisis de comparación con los resultados obtenidos para las otras temperaturas ensayadas, solamente se presentan las figuras de los espectros obtenidos tanto en condiciones potencioestáticas como galvanostáticas,

En las figuras(4, 5 y 6 ) se muestran los espectros de ruido obtenidos en condiciones Potencioestáticas, se analiza la variación de la intensidad de corriente con respecto a la frecuencia. Se discute la influencia: del tiempo de depósito y la morfología en los espectros de ruido

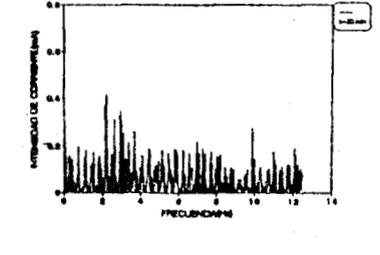
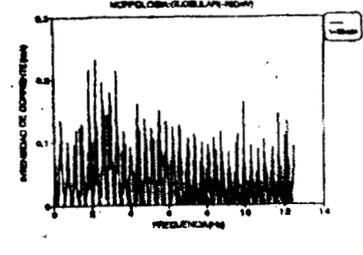
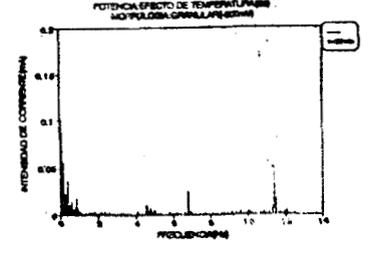
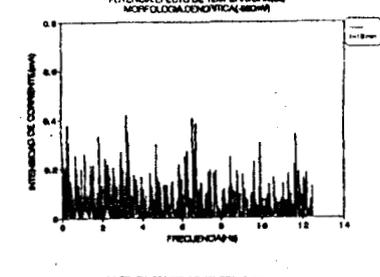
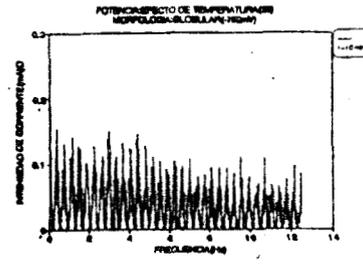
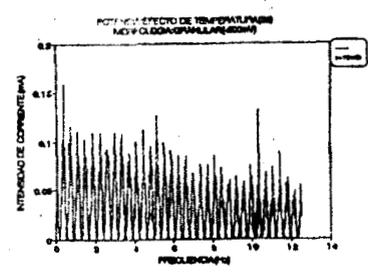
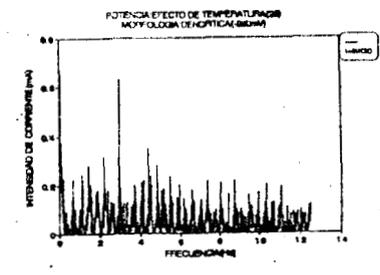
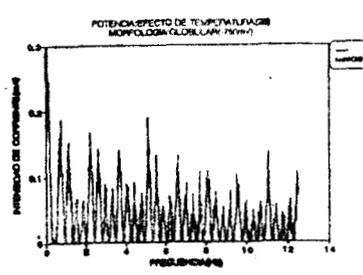
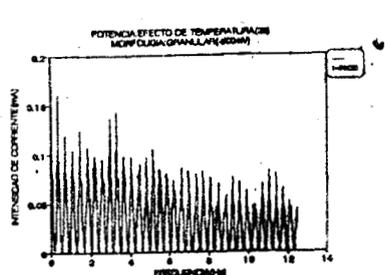


Fig. 4

Fig. 5

Fig. 6

Figuras 4, 5 y 6: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) de diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de  $\text{Cu (II)}$ , obtenidas potencioestáticamente para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $25^\circ\text{C}$

En las figuras (7, 8, y 9 ) se muestran los espectros de ruido electroquímico obtenidos en condiciones Galvanostáticas, se muestra la variación de la intensidad de potencial en función de la frecuencia.

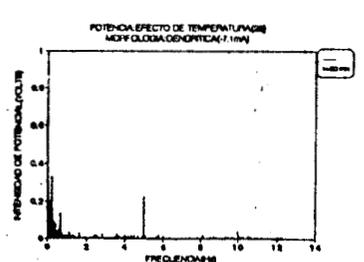
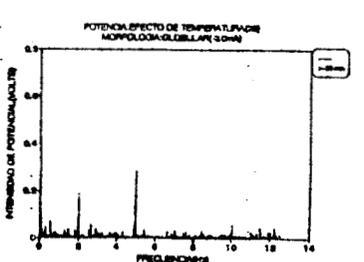
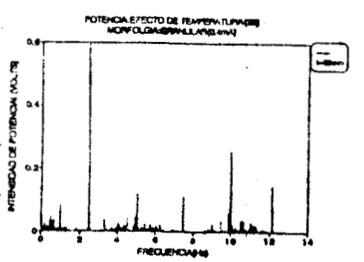
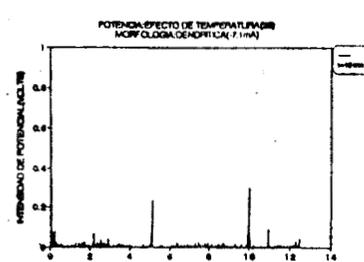
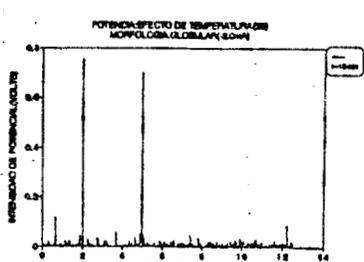
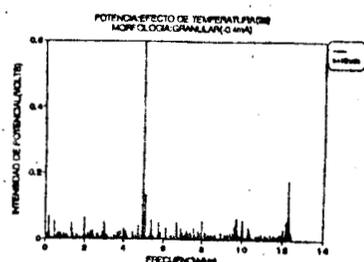
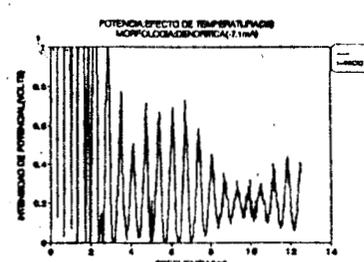
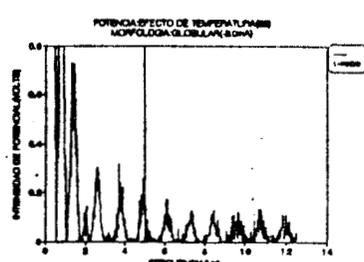
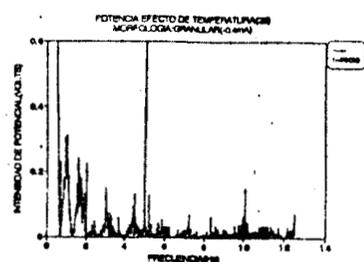


Fig. 7

Fig. 8

Fig. 9

Figuras 7, 8 y 9: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) de diferentes morfologías, en función del tiempo de depósito de Cu (II) ,obtenidas galvanostáticamente para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $25^\circ\text{C}$

#### 4.2.2 TEMPERATURA: 30 °C

En la figura 28A, se muestra una curva I-E, para un baño electrolítico de  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 30°C. Se indican las zonas de potencial y corriente donde se presentan morfologías diferentes ( tabla 28-I). Se hace notar que bajo estas condiciones experimentales sólo se obtienen dos morfologías, la Granular y Globular, a sobre potenciales catódicos mayores de -850 mV los depósitos son de una morfología mezclada: Globular y Dendrítica, siendo la Globular la que más predomina . Los depósitos son muy compactos y el tamaño de grano se controla mejor, lo que origina un crecimiento casi uniforme del depósito, y además la velocidad de crecimiento no es muy grande. Por otra parte es importante resaltar la aparición en la curva I-E de una onda adicional no observada a 25° C, la cual aparece a  $E_{1/2} \sim -1.05$  V. Por el momento, no ha sido posible asignar el proceso electroquímico relacionado con ella.

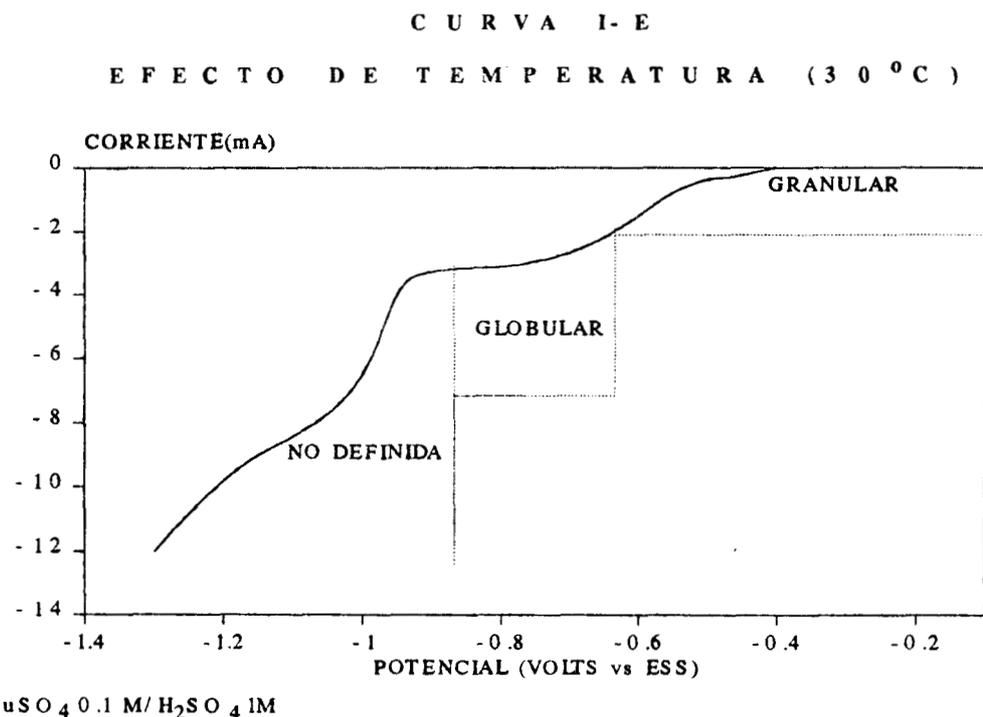


Figura 28A: Curva I-E obtenida al realizar un barrido de potencial aplicado a un electrodo, de disco rotatorio con disco de cobre, en un baño electrolítico de  $\text{CuSO}_4$  0.1M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 25° C. Se muestran las zonas donde se presentan las diferentes morfologías de un depósito de cobre.

**Tabla 28-I**

| Morfología  | Potencial (volts) | Intensidad de corriente (mA) |
|-------------|-------------------|------------------------------|
| Granular    | -0.550            | -0.75                        |
| Globular    | -0.700            | -2.75                        |
| No definida | -1.000            | -3.5                         |

En las figuras (28, 29 y 30) se muestran los espectros de potencia obtenidos, en condiciones Potenciostáticas; en ellas se gráfica la intensidad de corriente con respecto a la frecuencia. Se presenta el efecto del tiempo de depósito en la morfología, así mismo a un tiempo constante se comparan los espectros de diferentes morfologías.

Observando las tres figuras, prácticamente no se encuentra en ellas alguna diferencia, se puede decir que son casi las mismas. Todas presentan el mismo comportamiento. A bajas frecuencias se encuentran los valores de más alta intensidad y decaen al aumentar la frecuencia. La única diferencia clara se ve en los espectros obtenidos a -1 volt, donde las intensidades de corriente son de mayor magnitud donde empieza la aparición de dendritas, las intensidades de corriente son de mayor magnitud a frecuencias menores de 2 Hz a tiempo de depósito  $\geq 10$  minutos.

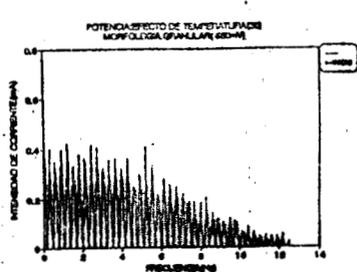


Fig. 28

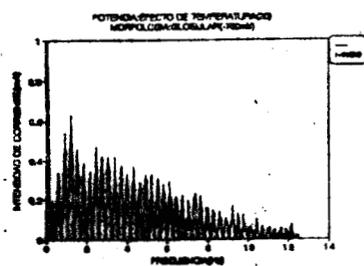


Fig. 29

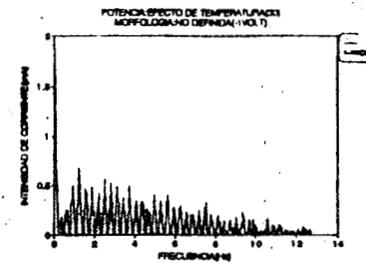
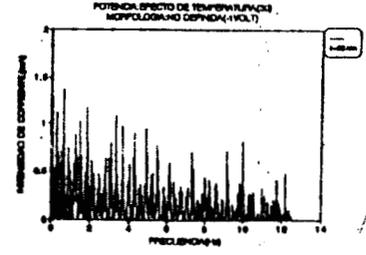
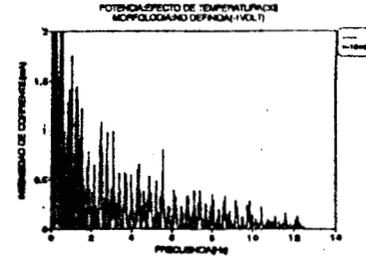
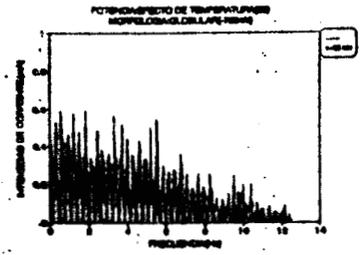
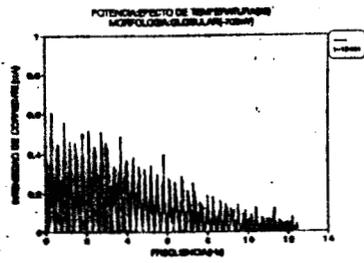
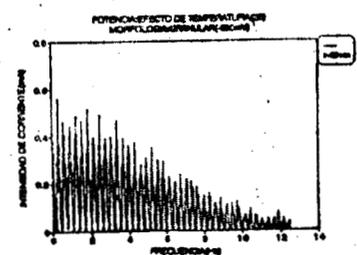
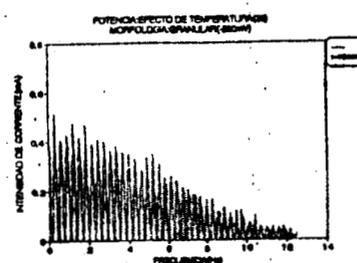


Fig. 30



Figuras 28, 29 y 30: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para diferentes morfologías en función del tiempo de depósito, para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $30^\circ\text{C}$  en condiciones Potenciostáticas.

Las figuras (31, 32 y 33 )corresponden a los espectros en condiciones Galvanostáticas. Se presenta la variación de la intensidad de potencial con respecto a la frecuencia. Los electrodepositos se llevaron a cabo como se muestra en la tabla 28I.

Comparando las tres figuras se observa que sólo para el tiempo de inicio existe una marcada diferencia entre los espectros correspondientes a cada morfología, puesto que si bien se presentan señales comunes en todas las morfologías (2, 5 y10 Hz), también es claro que, las señales menos intensas están presentes en la Granular. Comparando los espectros Globular y No definida se observa, que al tiempo de inicio, cuando las Dendritas aparecen, la intensidad de las señales son mayores, después los espectros son similares. Se concluye que no se puede detectar la morfología del depósito. Es importante hacer notar que tanto en condiciones Potenciostáticas como Galvanostáticas, los espectros son muy similares e independientes de la morfología y del tiempo de depósito. Este hecho, probablemente pueda estar relacionado con el nivel de compactación y uniformidad de los depósitos obtenidos a 30° C. En los otros casos experimentales, donde los depósitos no presentan éstas características los espectros se modifican total o parcialmente ya sea en función de la morfología o del tiempo de depósito.

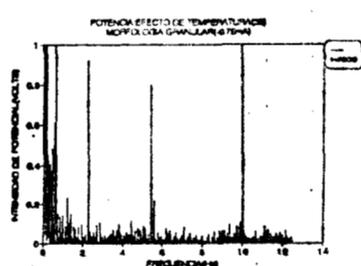


Fig. 31

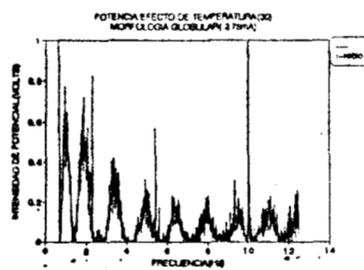


Fig. 32

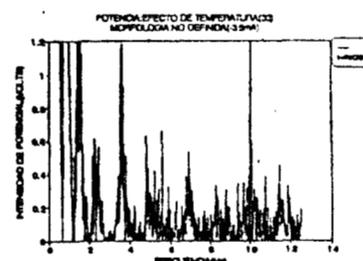


Fig. 33

Figuras 31, 32 y 33: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para diferentes morfologías en función del tiempo de depósito, para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 30 °C en condiciones Galvanostáticas.

### 4.2.3 TEMPERATURA: 60°C.

La curva I-E (figura 34A) corresponde a un electrolito de  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60°C , en ella se muestran los intervalos de potencial y corriente para las morfologías Granular, Dendrítica y una morfología mezclada, de Globular y Dendrítica, donde predomina está última. En base a ella se seleccionaron las condiciones potencioestáticas y galvanostáticas para la obtención de los depósitos (tabla 34-I). Es importante resaltar que la curva I-E muestra una segunda onda de reducción, parecida a la obtenida a 30° C, no ha sido posible determinar hasta ahora el proceso relacionado con ella.

**CURVA I-E**  
**EFFECTO DE TEMPERATURA (60° C)**

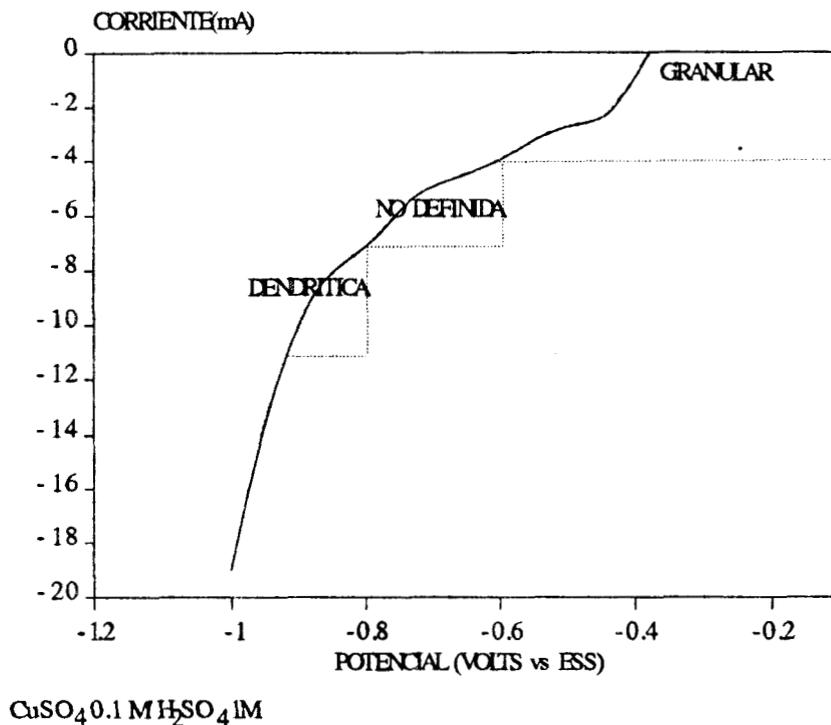


Figura 34A: Curva I-E correspondiente a un barrido de potencial impuesto a un electrodo de disco rotatorio, con disco de cobre, en un sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a 60° C.

**Tabla 34-I**

| Morfología  | Potencial (volts) | Intensidad de corriente (mA) |
|-------------|-------------------|------------------------------|
| Granular    | -0.500            | -2.0                         |
| No definida | -0.722            | -4.9                         |
| Dendrítica  | -0.920            | -9.0                         |

El las figuras (34, 35 y 36) se muestran los espectros para condiciones de potencial constante, con morfologías Granular, no definida, donde inicia la aparición de dendritas, y dendrítica, respectivamente. En la figura 34 se presentan los espectros a diferentes tiempos de depósito. En ellos se observa, a bajas frecuencias , un conjunto de señales de muy alta intensidad y una señal a 10 Hz, también se hace notar que al aumentar la frecuencia la intensidad de la fluctuación tiende a cero ó a valores muy pequeños.

Comparando los espectro de las figuras 35 y 36 se observa que no existe una diferencia entre cada caso, en la forma ni en la tendencia de las señales, los espectros son casi los mismos. Estos resultados de alguna manera son lógicos, como ya se mencionó, se tiene la presencia de crecimiento dendrítico lo cual es reflejado en las fluctuaciones de corriente, es por esa razón que los espectro son iguales. Comparando las figuras 35 y 36 con la 34, se puede observar que tal parece que la aparición de dendritas conlleva en la respuesta del ruido, intensidades de corriente mayores a bajas frecuencias.

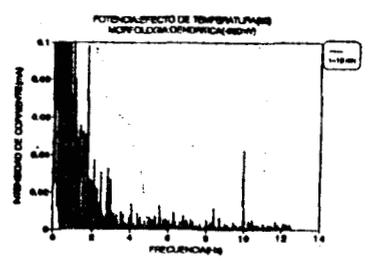
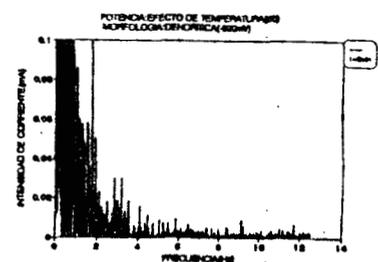
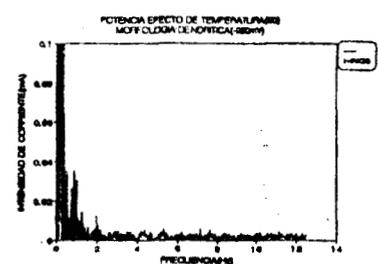
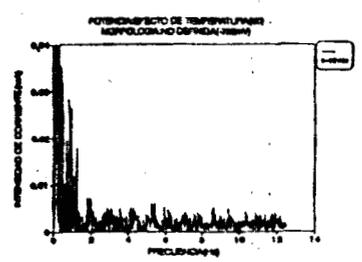
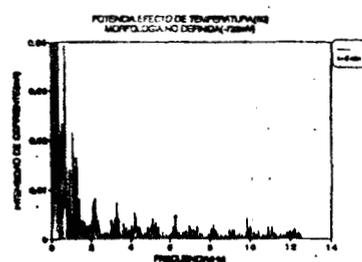
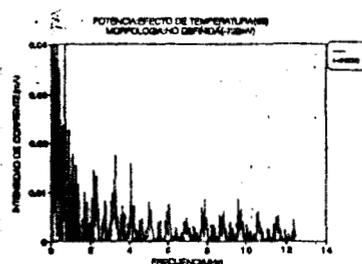
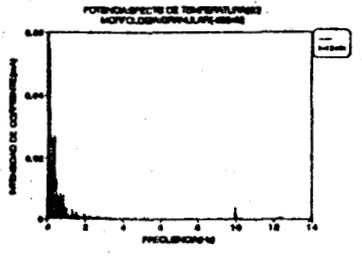
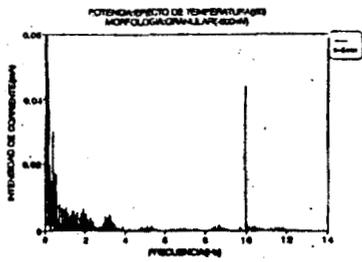
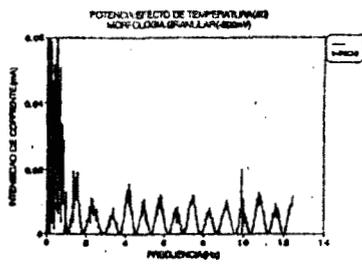


Fig. 34

Fig. 35

Fig. 36

Figuras 34, 35 y 36: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) para diferentes morfologías en función del tiempo de depósito, para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60 °C en condiciones Potenciostáticas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en condiciones Galvanostáticas, representados por las figuras (37, 38 y 39), cabe destacar que la velocidad de crecimiento del depósito es grande y la compactación es menor.

De la figura 37 se obtiene que tres señales de intensidad definen a la morfología Granular en 2.5, 5.5 y 10 Hz. Al aumentar el tiempo de depósito la intensidad de las frecuencias son menores.

En la figura 38, se muestran los espectros, donde inicia la aparición de dendritas y glóbulos. Para el tiempo de inicio las fluctuaciones de potencial son de muy alta intensidad y tienden a disminuir al aumentar la frecuencia, dicho comportamiento parece ser ocasional y no puede considerarse como característico del sistema. No se revela alguna señal característica. Comparando los espectros se 5 y 10 minutos, se observa una señal en 10 Hz con intensidad de 0.6 volts, en general estos espectros muestran una disminución en la intensidad de corriente.

Analizando la figura 39, se observa, para el tiempo de inicio, una serie de señales de alta intensidad a bajas frecuencias. Los espectros a 5 y 10 minutos son similares a los de la figura 38, de la morfología no definida donde aparece ya la formación de dendritas.

Al comparar los espectros de las tres figuras, se observa que: sólo para el tiempo de inicio el ruido electroquímico es dependiente de la morfología, pero como ya se mencionó este comportamiento es al azar, dado que al aumentar el tiempo de depósito se pierde esta dependencia. Así se concluye que no existe una relación del ruido electroquímico con la morfología de los depósitos.

#### **4.2.4 INFLUENCIA DE TEMPERATURA EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO**

A continuación, en la figura 40, se presentan los espectros para la morfología Granular a distintas temperaturas en condiciones potenciostáticas de -500 a -550 mV. Se aprecia claramente el efecto de temperatura en la magnitud de la intensidad de la fluctuación de corriente. Se observa que es a 30°C que la intensidad de corriente son mayores, también es a esta temperatura en que los depósitos son más compactos. A 25°C y 60°C, los depósitos no son compactos. Por lo anterior se puede pensar y anticipar que a depósitos compactos le corresponden espectros que no cambian con el tiempo y que las señales a diferentes frecuencias tienen intensidades similares hasta 6 Hz y que empiezan a disminuir a frecuencias mayores.

Por lo que se concluye que para la morfología Granular se obtienen dos espectros de ruido electroquímico que la caracterizan y que dependen de las condiciones de temperatura del proceso de electrodeposición.

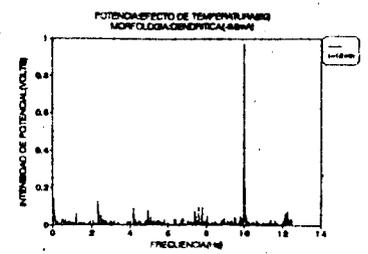
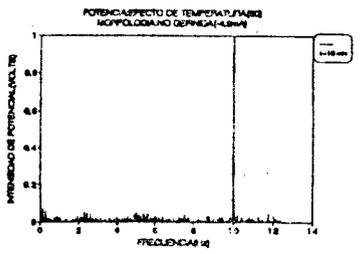
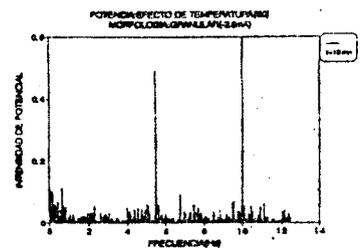
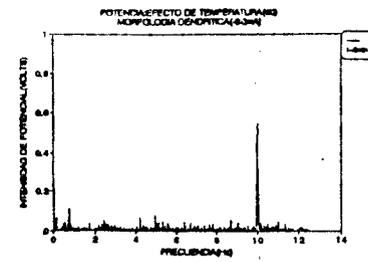
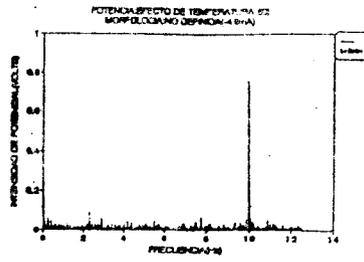
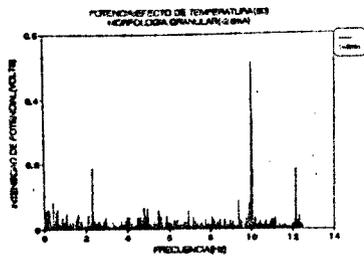
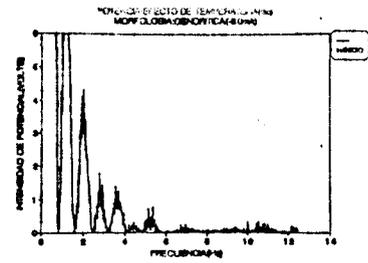
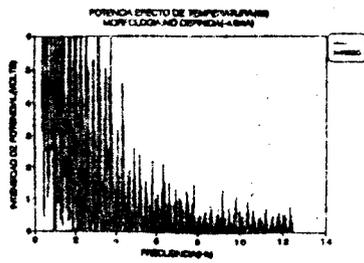
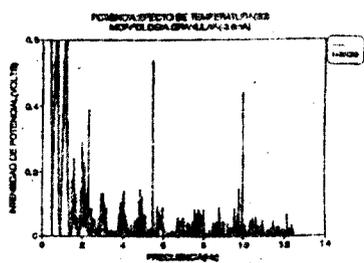


Fig. 37

Fig. 38

Fig. 39

Figuras 37, 38 y 39: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) para diferentes morfologías en función del tiempo de depósito, para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$  en condiciones Galvanostáticas.

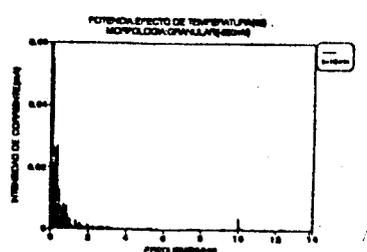
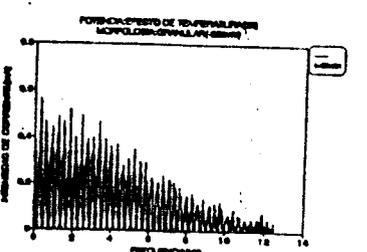
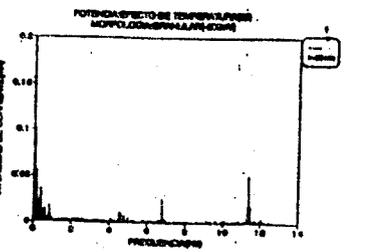
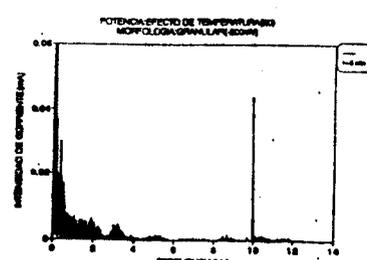
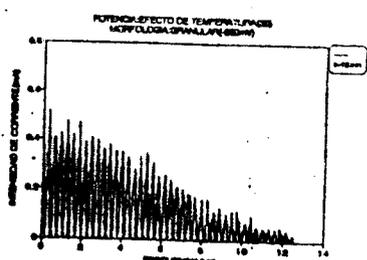
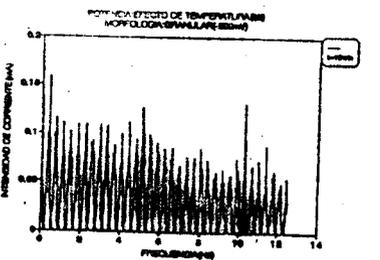
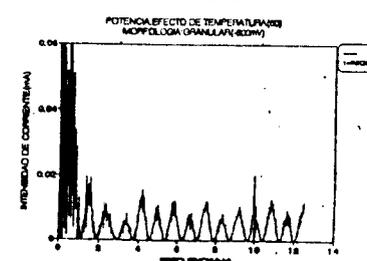
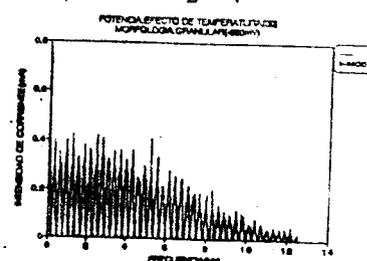
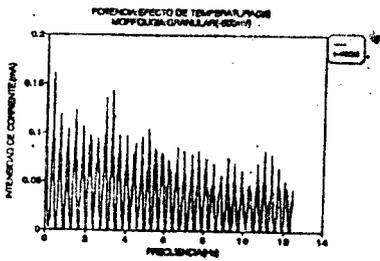


Figura 40: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la temperatura ( $25^\circ\text{C}$ ,  $30^\circ\text{C}$  y  $60^\circ\text{C}$ ) y el tiempo de depósito a morfología constante, Granular; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Potenciostáticas

Para la morfología Granular, en condiciones Galvanostáticas a diferentes temperaturas (figura 41), se observa que sus espectros presentan señales comunes entre ellos (en 2, 5, 10 Hz.), es decir, son dependientes de la temperatura y que presentan ligeras variaciones de intensidad al aumentar el tiempo de depósito. Es importante señalar que a 30° los espectros son casi constantes a cualquier tiempo. Podría decirse que posiblemente un cambio temperatura sería detectable mediante los espectros de ruido, dado que en apariencia cada temperatura presenta un espectro de ruido característico pero, hay que considerar que algunas señales son comunes y por lo tanto no es concluyente.

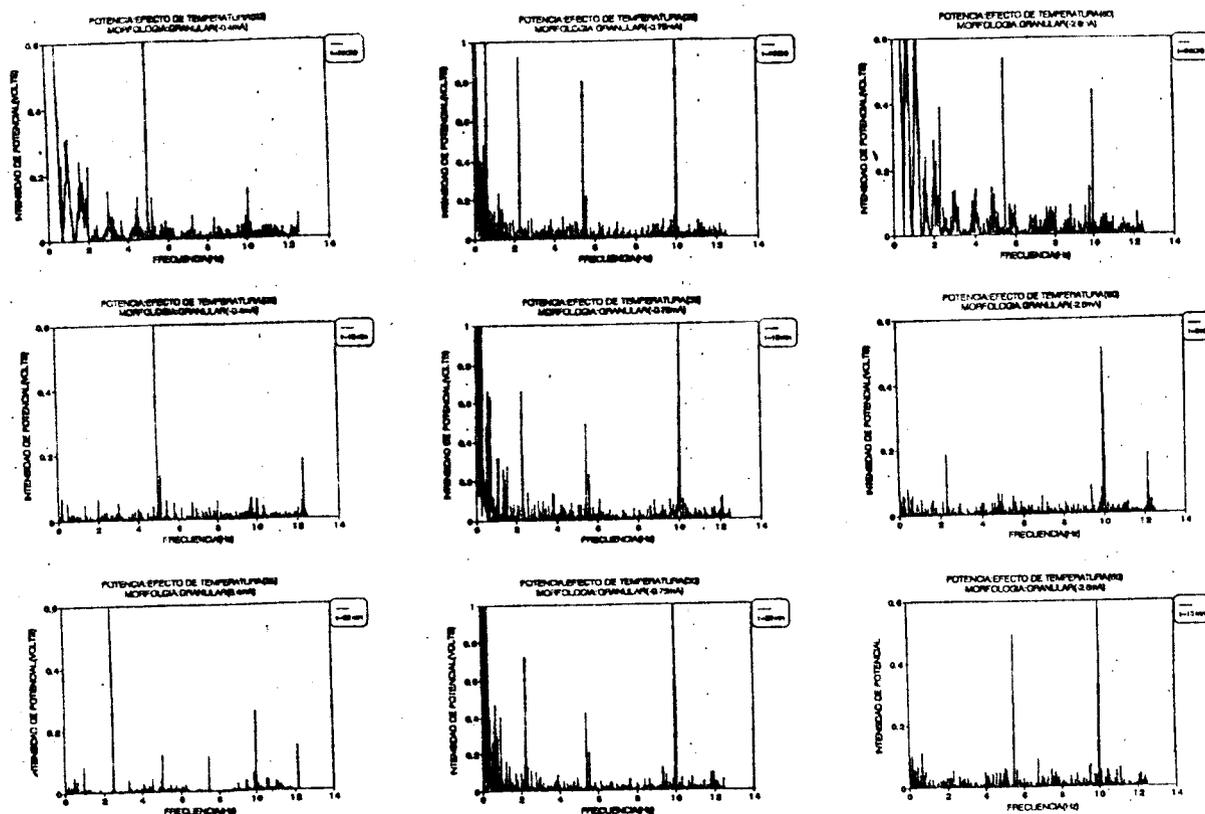


Figura 41: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la temperatura (25, 30 y 60°C) y el tiempo de depósito a morfología constante, Granular; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Galvanostáticas

La figura 42 muestra los espectros a diferentes temperaturas, para la morfología Globular. Se observa que para este caso la forma de los espectros es semejante entre una temperatura y otra. A 25°C, las intensidades de corriente son presentan poca variación con el tiempo de depósito y la frecuencia, mientras que para 30° las intensidades de las señales disminuyen al aumentar la frecuencia. El valor de la intensidad de las señales son mayores para los espectros de 30°. Tomando como referencia esta ultima observación, podría pensarse que mediante los espectros de ruido se pueda determinar un cambio de temperatura, pero hay que considerar que los espectros no son independientes o característicos de la temperatura, desde el punto de vista de la forma que presentan.

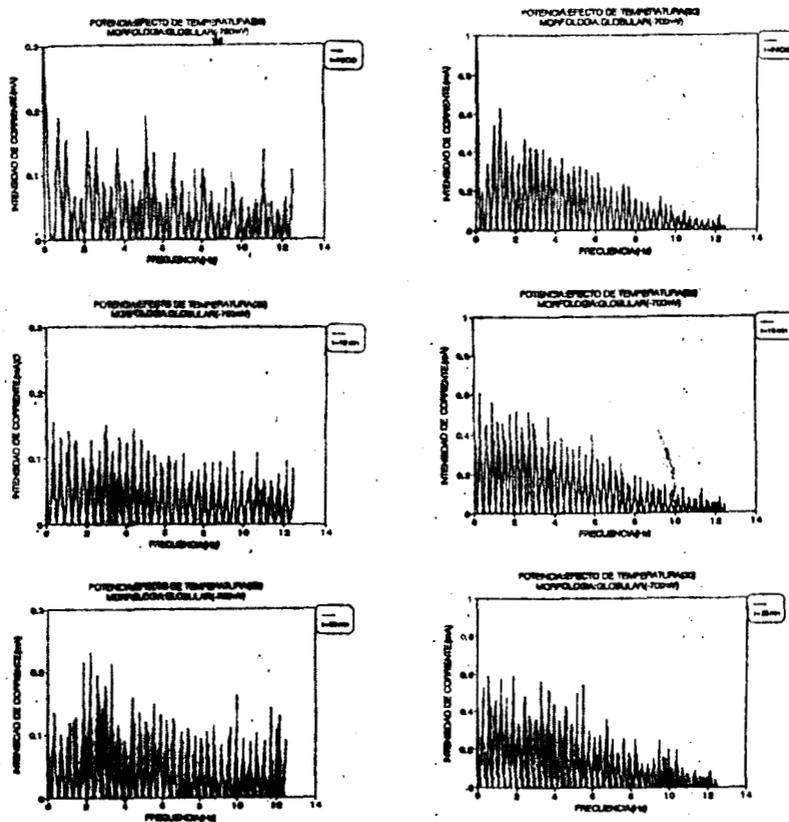


Figura 42: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la temperatura (25 y 30°C) y el tiempo de depósito a morfología constante, Globular; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Potenciostáticas

Ahora, en la figura 43 se muestran los espectros para la morfología Globular en condiciones Galvanostáticas, se observa desde el inicio del depósito señales características comunes para ambas temperaturas y que a 30°C aparece una frecuencia adicional a 10 Hz y algunas señales a bajas frecuencias (0-0.5 Hz), también se presenta una variación con el tiempo de depósito en todos los espectros. Se concluye que el ruido electroquímico no depende de las condiciones experimentales del proceso y que no es posible detectar un cambio de temperatura mediante ruido electroquímico.

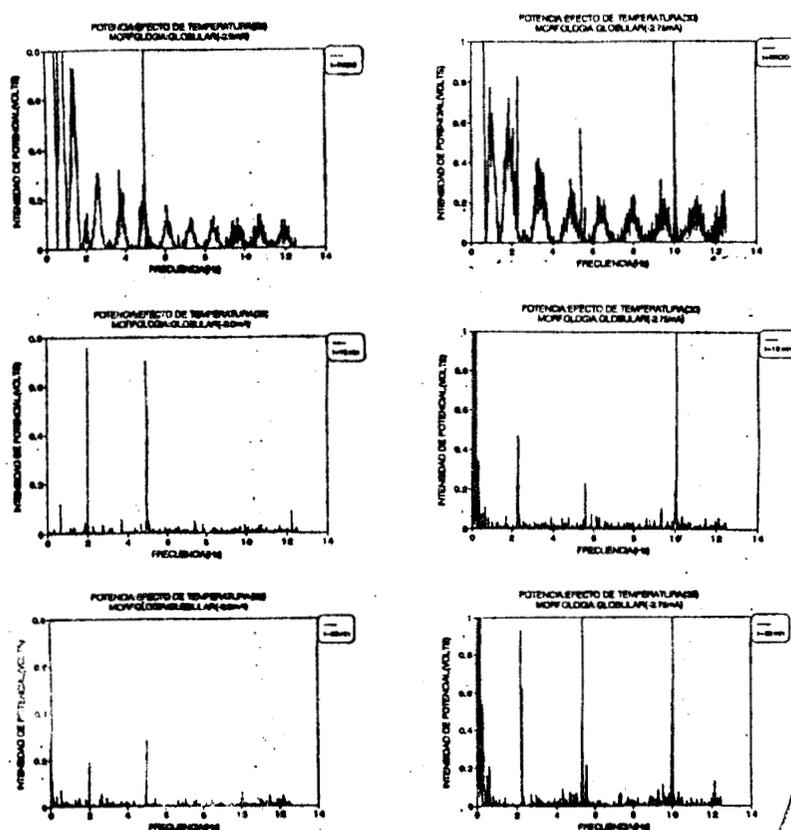


Figura 43: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la temperatura (25, 30 y 60°C) y el tiempo de depósito a morfología constante, Globular; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Galvanostáticas

En la figura 44 se muestran los espectros para la morfología Dendrítica, en condiciones de potencial impuesto, analizando se hace evidente que, los espectros de ruido electroquímico son característicos y dependientes de la temperatura. Se observa que las intensidades de corriente son mayores a 60° C que a 25 °C. Cabe hacer notar que los depósitos no son adherentes al electrodo y por lo tanto se caen al baño electrolítico cuando se trabaja a 60° C cuando el tiempo de depósito es mayor de 10 min.

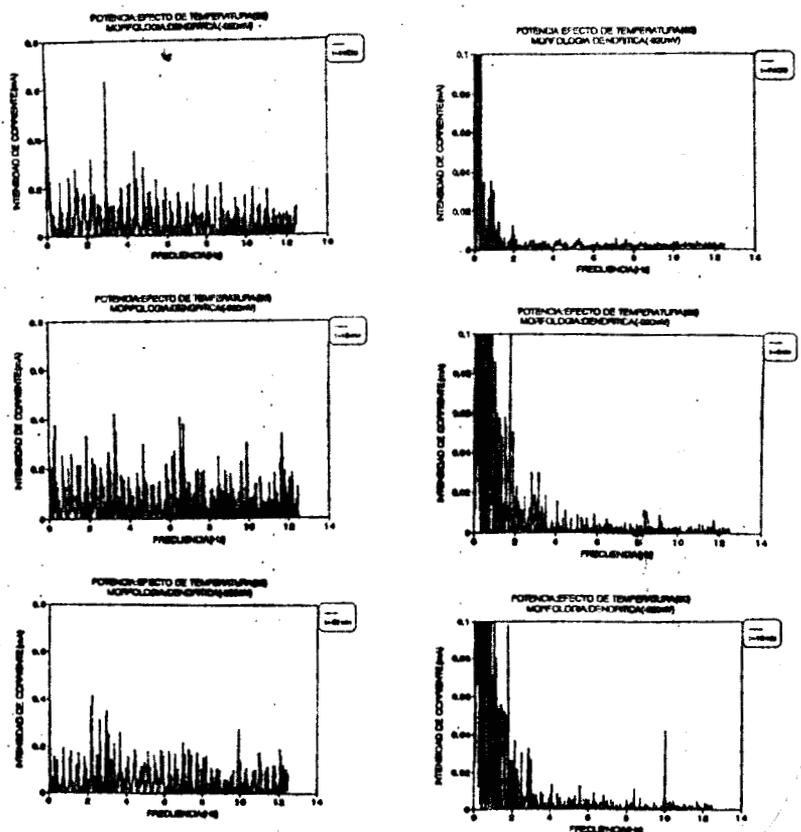


Figura 44: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la temperatura (25, 30 y 60°C) y el tiempo de depósito a morfología constante, Dendrítica; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Potenciostáticas

Para el caso de la morfología Dendrítica (figura 45) obtenida bajo condiciones Galvanostáticas, Se observa un espectro característico en función de la temperatura, además la intensidad evoluciona con el tiempo. Por que se concluye que existe una fuerte dependencia del ruido electroquímico con la temperatura.

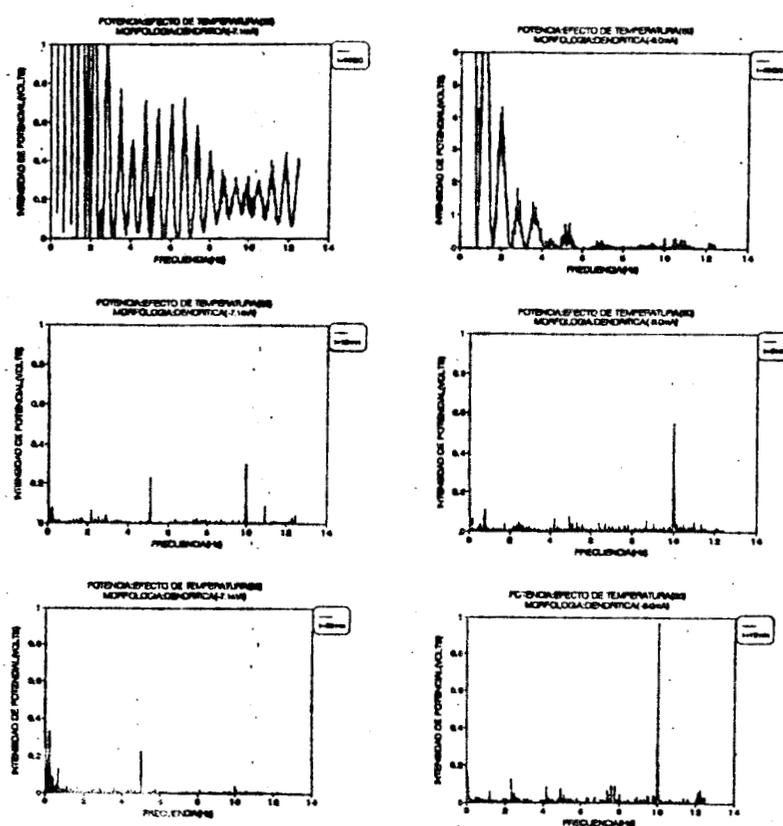


Figura 45: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la temperatura (25, 30 y 60°C) y el tiempo de depósito a morfología constante, Dendrítica; para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, en condiciones Galvanostáticas.

### 4.3. EFECTO DE ADITIVOS

A continuación se presentan los resultados de efecto de aditivos: Cola, Cloruros y Tiourea. La concentración del baño electrolítico es constante de 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ .

#### 4.3.1 EFECTO DE UN ADITIVO

En este apartado se analizan los espectros de ruido electroquímico, cuando se simula que, en el baño electrolítico uno de los tres aditivos está presente en mayor concentración ó los dos restantes se han agotado durante el proceso.

##### 4.3.1.1 ADITIVO: CLORUROS (50ppm)

Se muestra la curva I-E (figura 46A) obtenida para el sistema cloruros/baño electrolítico. A diferencia de la curva I-E obtenida a  $60^\circ\text{C}$ , sin cloruros, (fig. 34A), en este caso se obtiene una onda bien definida. se observan las zonas en las que aparecen las morfologías: Granular y Globular. A partir de esta curva se seleccionaron las condiciones de potencial y corriente controlada (tabla 46-I). Es importante destacar que los depósitos presentan características de brillantes, uniformidad, compactación y poca adherencia.

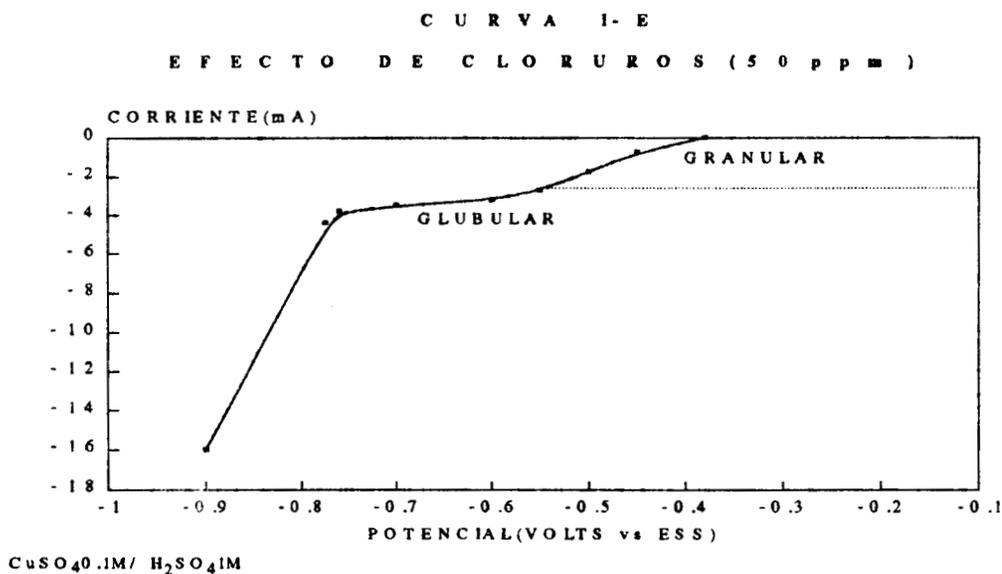


Figura 46A: Curva I-E para el sistema 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . con  $\text{Cl}^-$  (50ppm). Se presentan las zonas donde se define el tipo de morfología del depósito bajos condiciones de potencial y corriente

**Tabla 46-I**

| Morfología | Potencial (volts) | Intensidad de corriente (mA) |
|------------|-------------------|------------------------------|
| Granular   | -0.500            | -4.64                        |
| Dendrítica | -0.800            | -1.7                         |

En las figuras (46 y 47) se presentan los espectros, en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular. Obtenidos en condiciones Potenciostáticas.

Los espectros para la morfología Granular son prácticamente los mismos, independiente de tiempo de depósito, en ellos se observan señales de alta intensidad a baja frecuencia, y conforme aumenta la frecuencia la intensidad de la fluctuación de corriente disminuye considerablemente.

Para el caso de la morfología Globular, sólo al tiempo de inicio del depósito, el espectro muestra una marcada diferencia con respecto a los obtenidos a 5 y 10 min; por otra parte, es claro que todos los espectros muestran a bajas frecuencias señales de alta intensidad, y conforme aumenta la frecuencia disminuyen gradualmente de intensidad. También se observa que el intervalo de frecuencias donde se inicia la caída es mucho menor en el tiempo de inicio ( $\approx 0.0-0.5$  Hz); además el valor de la intensidad de las señales, en esta zona, es  $\leq 6$  mA para el tiempo inicial comparado con los tiempos de 5 y 10 minutos ( $\geq 6$ ) mA.

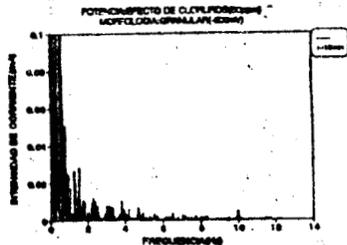
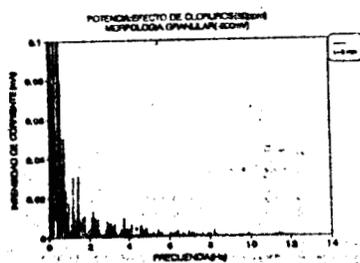
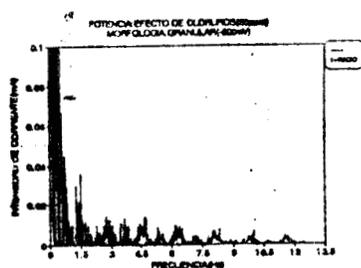


Fig. 46

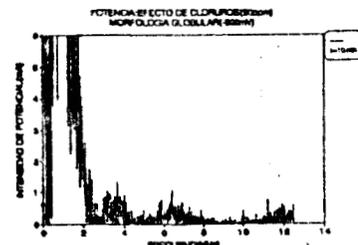
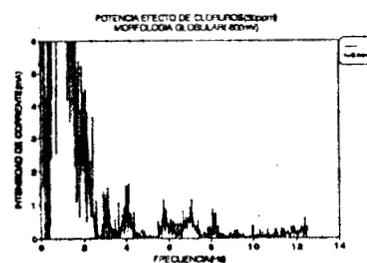
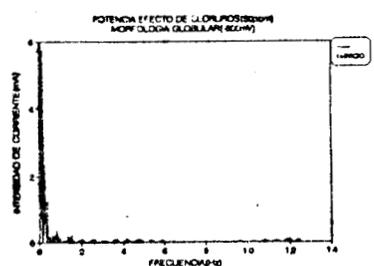


Fig. 47

Figuras 46 y 47: Espectros de ruido(intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de cloruros 50ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Potenciostáticas.

Comparando las dos figuras, se observa: que a los espectros de morfología Granular les corresponde los valores más bajos de intensidad de las señales y se presentan espectros característicos de la morfología. Tomando como base lo anterior se concluye que para situaciones de alta concentración de cloruros en el sistema de electrólisis es posible mediante ruido electroquímico detectar la morfología del depósito, es importante señalar la independencia de los espectro con el tiempo de depósito; lo cual indica la posibilidad de detectar un cambio de morfología en cualquier instante. Además, se recuerda que los depósitos son muy compactos y uniformes; y como se señaló en el caso de efecto de temperatura a 30 °C, que a depósitos con esas características le corresponden espectros de ruido que no varían con el tiempo de depósito.

A continuación se presentan en la figuras (48 y 49 ) los espectros en condiciones Galvanostáticas para las morfologías Granular y Globular.

En la figura 48, se destaca la presencia de tres señales de alta intensidad (2, 5 y 10 Hz). además otras de intensidad menor; todas presentan variación con el tiempo de depósito.

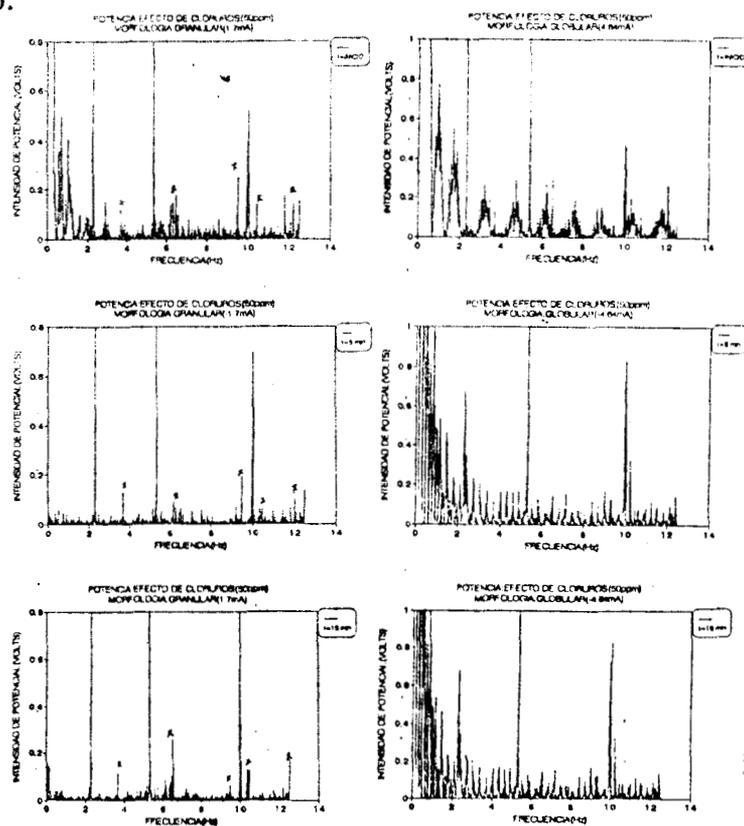


Fig. 48

Fig. 49

Figuras 48 y 49: Espectros de ruido(intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de cloruros 50ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60°C; en condiciones Galvanostáticas.

En la figura 49 se observa que la intensidad de la fluctuación disminuye gradualmente con el aumento de frecuencia, a excepción de las tres señales en 2, 5 y 10 Hz, que siempre aparecen independientemente del tiempo de depósito. La distancia entre las líneas son menores a los tiempos de 5 y 10 min. que al inicio. Otra diferencia que se observa, es que a bajas frecuencias, se aprecia un conjunto de señales de alta intensidad, los espectro son muy semejantes partir de 5 minutos.

Comparando las dos figuras, es fácil concluir que para cada morfología se presenta en espectro típico, independiente del tiempo de depósito, por lo que, en estas condiciones se puede controlar la morfología del depósito mediante ruido electroquímico.

#### 4.3.1.2 ADITIVO: COLA(40ppm)

Los resultados que a continuación se presentan, corresponden a un sistema de cola (40ppm) baño electrolito. Las condiciones a las que se obtuvieron los electrodepósitos, Granular y Globular, tanto Potenciostáticamente como Galvanostáticamente; se muestran en la curva I-E (figura 50A) y en la tabla(50-I).

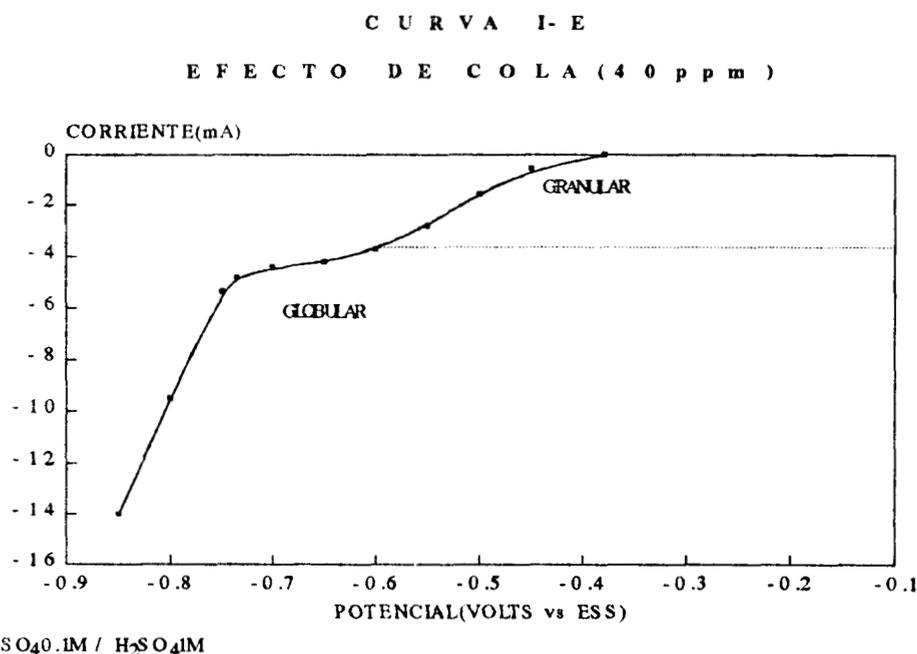


Figura 50A: Curva I-E para el sistema 0.1M de CuSO<sub>4</sub> en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M a temperatura de 60°C. con Cola (40ppm). Se presentan las zonas donde se define el tipo de morfología del depósito bajos condiciones de potencial y corriente

**Tabla 50-I**

| Morfología | Potencial (volts) | Intensidad de corriente (mA) |
|------------|-------------------|------------------------------|
| Granular   | -0.420            | -0.5                         |
| Globular   | -0.750            | -4.75                        |

En la figura anterior se aprecia, en presencia de cola, una onda bien definida y se define una zona nueva, que en los otros caso no se presenta, donde se obtiene la morfología Globular.

En las figura (50 y 51) se muestran los espectros de las morfologías Granular y Globular en condiciones potenciostáticas. En los espectros se muestra la fluctuación de intensidad de corriente respecto a la frecuencia, en función del tiempo de depósito. En la figura 50, se observa que los tres espectros tienen la misma tendencia a bajas frecuencias (0-2 Hz) donde aparecen señales de mayor intensidad y al aumentar la frecuencia disminuye gradualmente la intensidad, hasta permanecer casi constante.

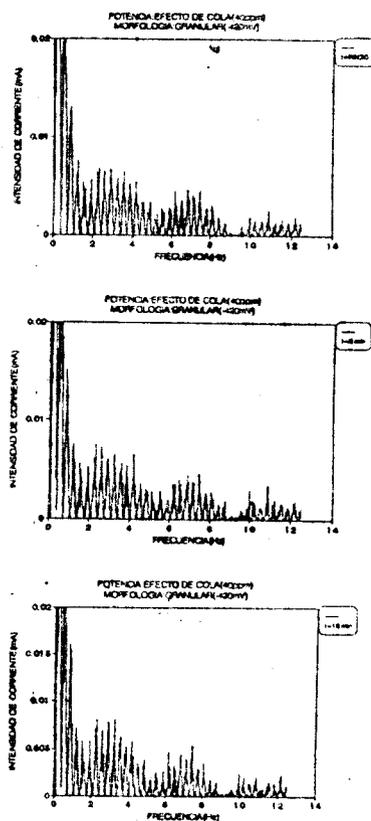


Fig. 50

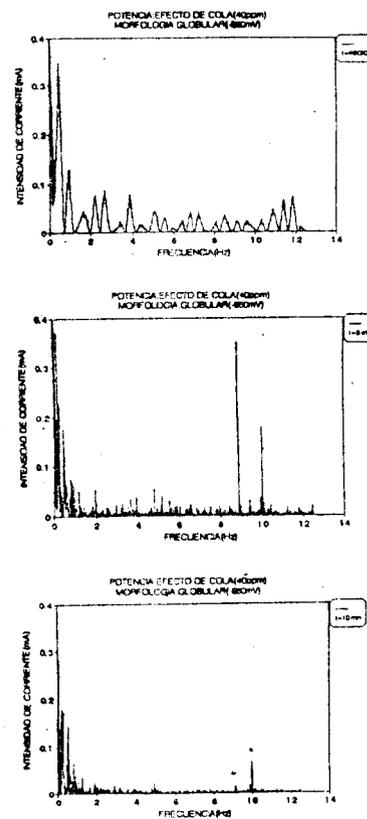


Fig. 51

Figuras 50 y 51: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de cola 40ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60°C; en condiciones Potenciostáticas.

En la figura 51, se muestran los espectros para la morfología Globular. Se observa que para el tiempo de inicio la distancia de las líneas es mayor, no se definen señales características. Cuando aumenta el tiempo, se aprecia un cambio evidente en tipo de señal, se definen dos señales de intensidad que cambian con el tiempo, aparecen a bajas frecuencias un conjunto de señales entre 0-0.5 Hz

Comparando los espectros se observa que cada morfología está representada por un espectro característico de ruido. Los espectros en el caso de la morfología Granular es independiente del tiempo de depósito. Por lo tanto se puede concluir que a partir de las mediciones de ruido es posible detectar el tipo de morfología que se presenta en el depósito independientemente del tiempo del proceso.

En las figuras (52 y 53) se muestran los espectros correspondientes a las morfologías Granular y Globular, respectivamente; en condiciones Galvanostáticas; se representa la intensidad de fluctuación del potencial vs la frecuencia, en función del tiempo de depósito.

Se observa en la figura 52, que los espectros son dependientes del tiempo de depósito, presentan señales de mayor intensidad en 2 y 10 Hz, En un intervalo pequeño de bajas frecuencias, se observa un conjunto de fluctuaciones de alta intensidad.

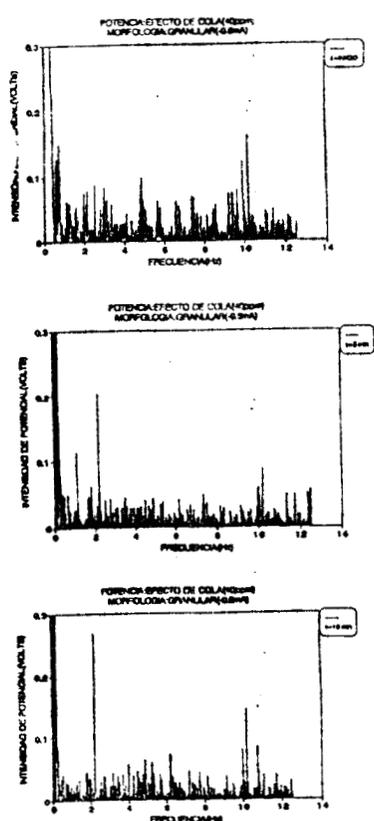


Fig. 52

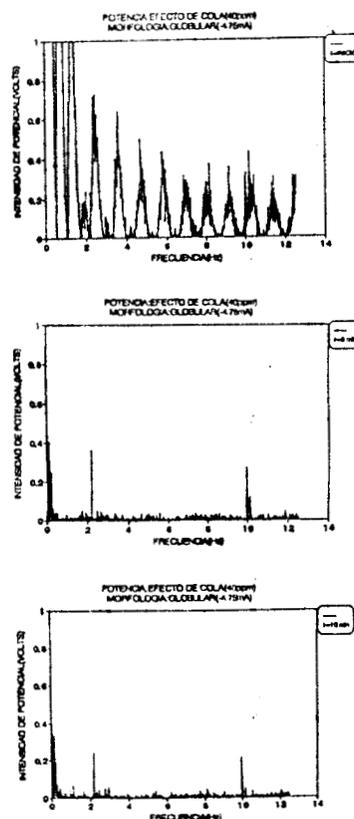


Fig. 53

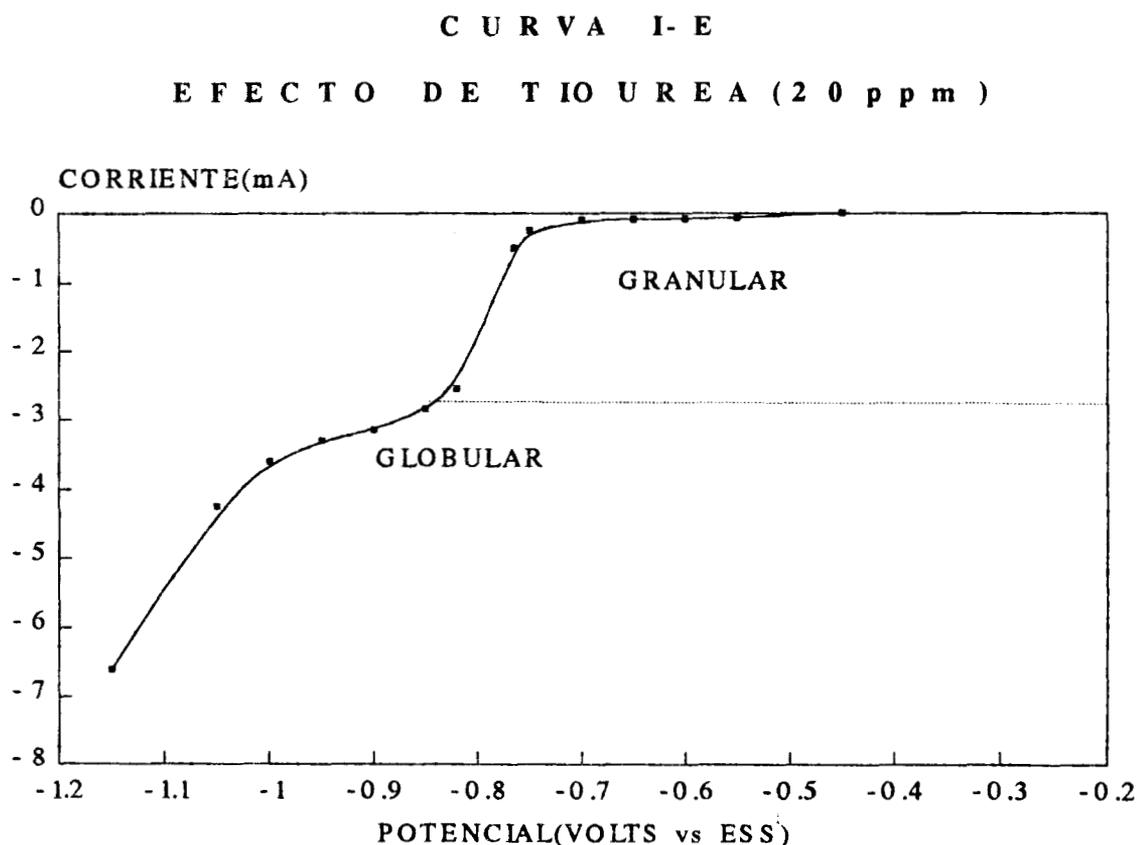
Figuras 52 y 53: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de cola 40ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Galvanostáticas.

En la figura 53, se muestra que al inicio del proceso se obtiene un comportamiento característico del ruido cuando la morfología es globular. A 5 y 10 min. se presentan los espectros con las mismas señales importantes (2 y 10 Hz) y muy distintos al primero.

Comparando las figuras, se observan que las señales en 2 y 10 Hz son comunes para las dos morfologías, además se tiene que tomar en cuenta el espectro al inicio, el cual no se puede considerar característico dado que difiere mucho de los otros, este comportamiento se considera casual. Por lo que se concluye que, en condiciones Galvanostáticas, no es muy probable que se pueda detectar un cambio de morfología por medio de ruido electroquímico.

#### 4.3.1.3 ADITIVO: TIOUREA ( 20 ppm)

Se presenta en la (figura 54A), la curva I-E para el sistema Tiourea/ baño electrolítico, se muestran las zonas correspondientes donde se presentan las morfologías Granular y Globular. En la tabla (54-I) se muestran las condiciones experimentales de potencial y corriente.



$\text{CuSO}_4$  0.1M/  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M

Figura 54A: Curva I-E para el sistema 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a temperatura de  $60^\circ\text{C}$ . con Tiourea (20ppm). Se presentan las zonas donde se define el tipo de morfología del depósito bajos condiciones de potencial y corriente

Es importante hacer notar el desplazamiento de caída de la curva I-E, provocada por la Tiourea, en comparación de las curvar I-E obtenidas, sin y con aditivos (Cl- y cola)

**Tabla 54-I**

| Morfología | potencial (Volts) | Corriente (mA) |
|------------|-------------------|----------------|
| Granular   | -0.500            | -0.25          |
| Globular   | -0.850            | -3.3           |

Las figuras 54 y 55 muestran los espectros para las morfologías Granular y Globular, respectivamente, en condiciones Potenciostáticas, en función del tiempo de depósito.

En la figura 54 se observa que los espectros son semejantes entre sí e independientes del tiempo de depósito, el valor de la intensidad de la corriente disminuye del inicio al 5 min. y se mantiene constante a los 10 min. En los tres espectros se observa la misma tendencia, al aumentar la frecuencia disminuye la intensidad de las señales.

En la figura 55 se observa que para el tiempo de inicio el espectro es marcadamente diferente a los correspondientes a 5 y 10 min., los valores de intensidad de corriente son mayores que para 5 y 10 min. El comportamiento para los espectros a los tres tiempos es el mismo, al aumentar la frecuencia la intensidad de la señal baja.

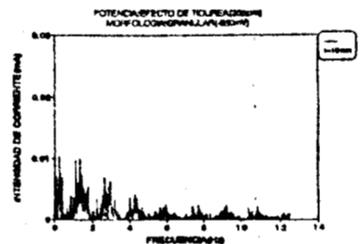
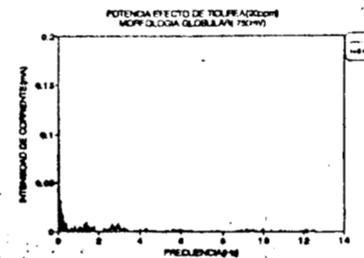
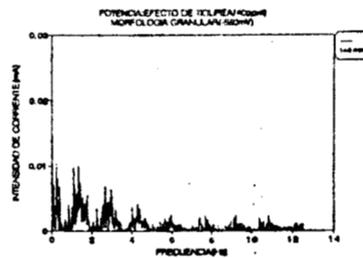
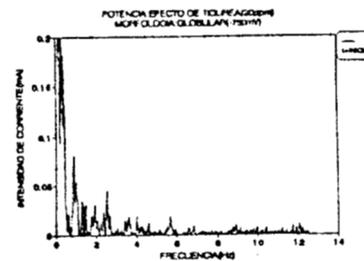
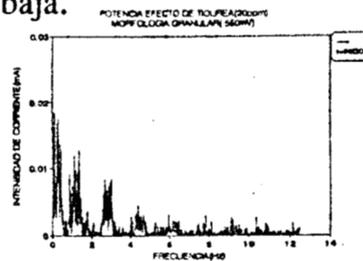


Fig. 54

Fig. 55

Figuras 54 y 55: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de Tiourea 20ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60°C; en condiciones Potenciostáticas.

Comparando las dos figuras se concluye que posiblemente se pueda detectar la morfología del depósito, puesto que las intensidades de corriente para la morfología Granular son mucho menores que las correspondientes a la morfología, Globular. Pero, debe de tomarse en cuenta que en todos los casos la morfología globular presenta mayores intensidades, de manera que esto complica la decisión de poder aplicar el ruido electroquímico para detectar la morfología.

En las figuras (56 y 57) se muestran los espectros correspondientes a las morfologías Granular y Globular en condiciones Galvanostáticas. En la figura 62, se observa claramente que al inicio del proceso, se presentan entre 0-2 Hz un conjunto de señales de intensidad > 1 volt. Por otra parte, es común para los espectros, correspondientes a los tres tiempos de depósito, la presencia de dos señales en 5 y 10 Hz, mostrando un comportamiento constante a partir de 5 min.

Comparando las figuras se concluye, que no existe un espectro característico que permita predecir el tipo de morfología durante el proceso de electrodeposición mediante ruido electroquímico.

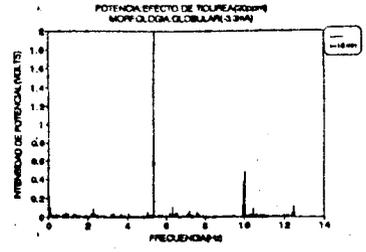
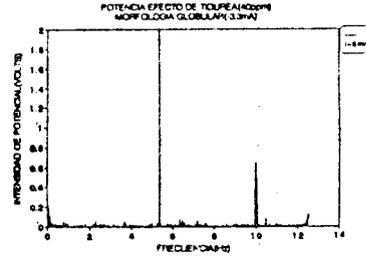
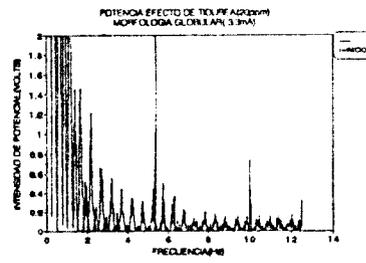
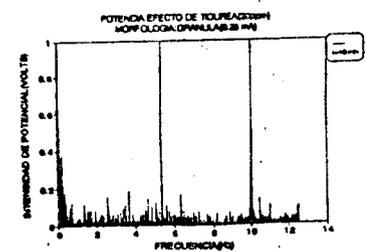
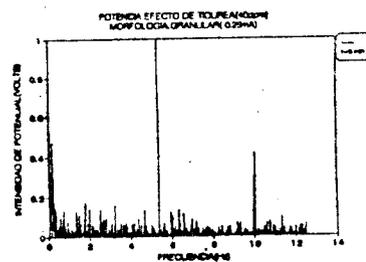
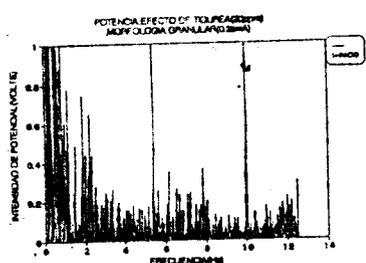


Fig. 56

Fig. 57

Figuras 56 y 57: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito, para las morfologías Granular y Globular, efecto de Tiourea 20ppm en  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a 60°C; en condiciones Galvanostáticas.

### 4.3.2 INFLUENCIA DEL ADITIVO EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO A MORFOLOGÍA CONSTANTE

En las figuras (58 y 59) se presentan los espectros de ruido, en función del aditivo y del tiempo de depósito a morfología constante, Granular o Globular obtenidas en condiciones Potenciostáticas, cuando sólo uno de los aditivos se agrega en concentración óptima al baño electrolítico.

La figura 58, muestra los espectros para la morfología Granular, se observa claramente que para cada aditivo se define un espectro de ruido característico, sin embargo se observa un comportamiento común entre ellos con el tiempo de depósito, casi no varían. Para cloruros y cola a bajas frecuencias la intensidad de la corriente es muy grande, pero disminuye con el aumento de frecuencia., también se observa que los espectros correspondientes a cloruros muestran las señales de más alta intensidad de fluctuación. Tomando como base el análisis anterior se concluye que es posible, mediante el monitoreo de ruido electroquímico, detectar la presencia de un sólo aditivo en el baño electrolítico.

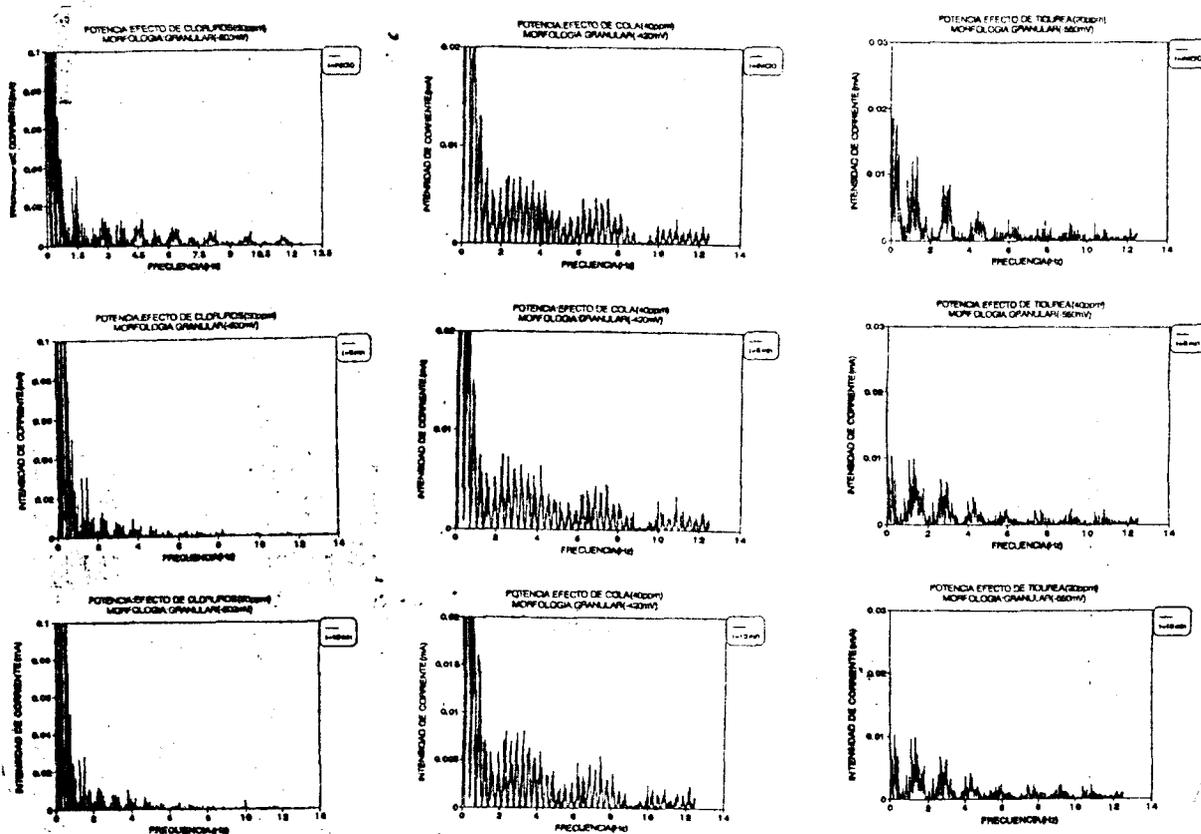


Figura 58: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito y de los aditivos, para la morfología Granular, efecto de un aditivo presente, en concentración óptima; en el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Potenciostáticas.

La figura 59; muestra los espectros para la morfología Globular en función de los aditivos: cloruros, cola y tiourea. en concentraciones óptimas . Se observa que, los espectros correspondientes a la presencia de cloruros muestran los valores de mayor intensidad a bajas frecuencias, también es claro que, para el caso de tiourea las señales son de muy baja intensidad. En el caso de cola se presentan a los 5 min, dos señales típicas a 2 y 10 Hz.. Por lo tanto, se define en espectro de ruido que depende del tipo de aditivo, por lo que se concluye que , mediante las mediciones de ruido electroquímico es posible detectar el aditivo presente en el baño de electrólisis.

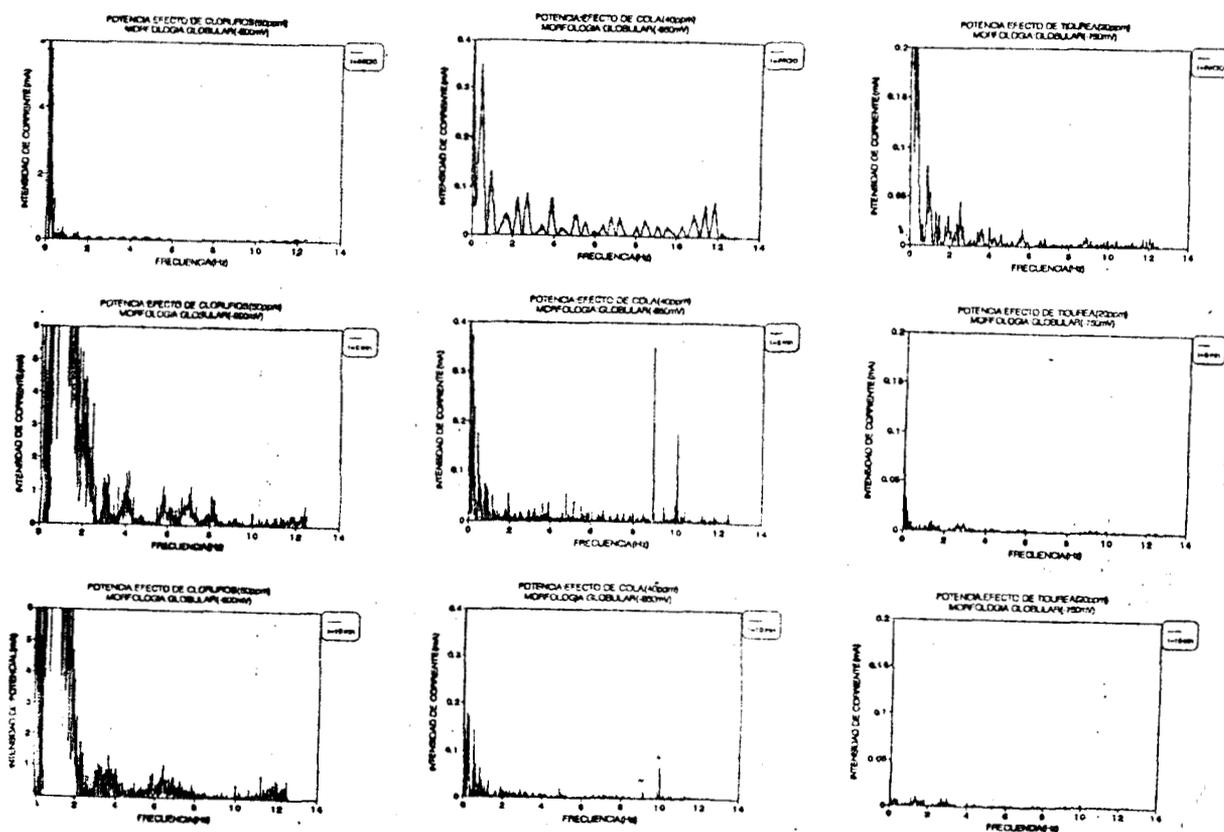


Figura 59: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito y de los aditivos, para la morfología Globular, efecto de un aditivo presente en concentración óptima; en el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Potenciostáticas.

Las figuras(60 y 61) corresponde a los espectros de morfología Granular y Globular en función del aditivo y del tiempo de depósito en condiciones Galvanostáticas.

La figura 60 (Granular), muestra la evidente dependencia de los espectros de ruido con el tipo de aditivo a cualquier tiempo de depósito, lo que permite concluir que es posible en condiciones Galvanostáticas, detectar el tipo de aditivo presente.

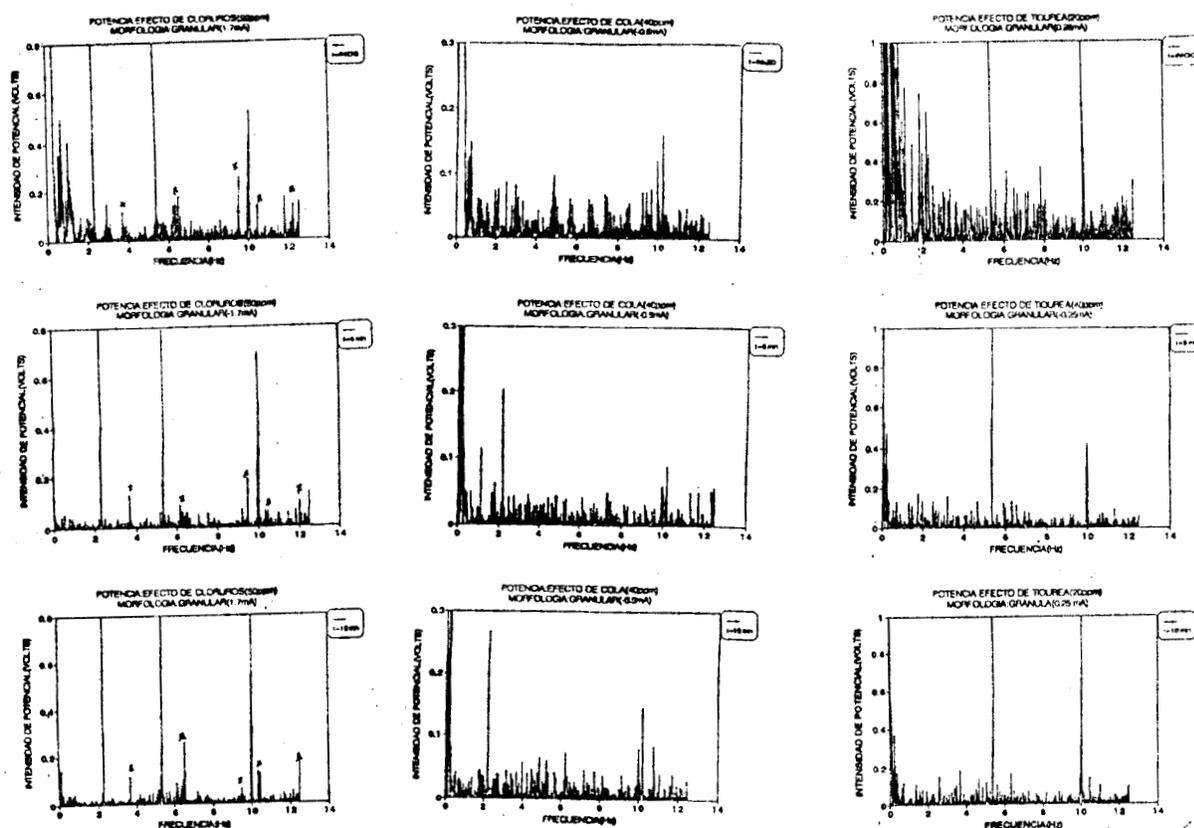


Figura 60: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito y de los aditivos, para la morfología Granular, efecto de un aditivo presente, en concentración óptima; en el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Galvanostáticas.

La figura 61, muestra los espectros de morfología Globular; se observa que, para cada aditivo se define un espectro característico, cuando tiempo de depósito es  $\geq$  a 5 min, se presenta intensidades de fluctuación a bajas frecuencias. Por lo que se concluye que, puede detectarse de forma cualitativa el tipo de aditivo presente en sistema de trabajo.

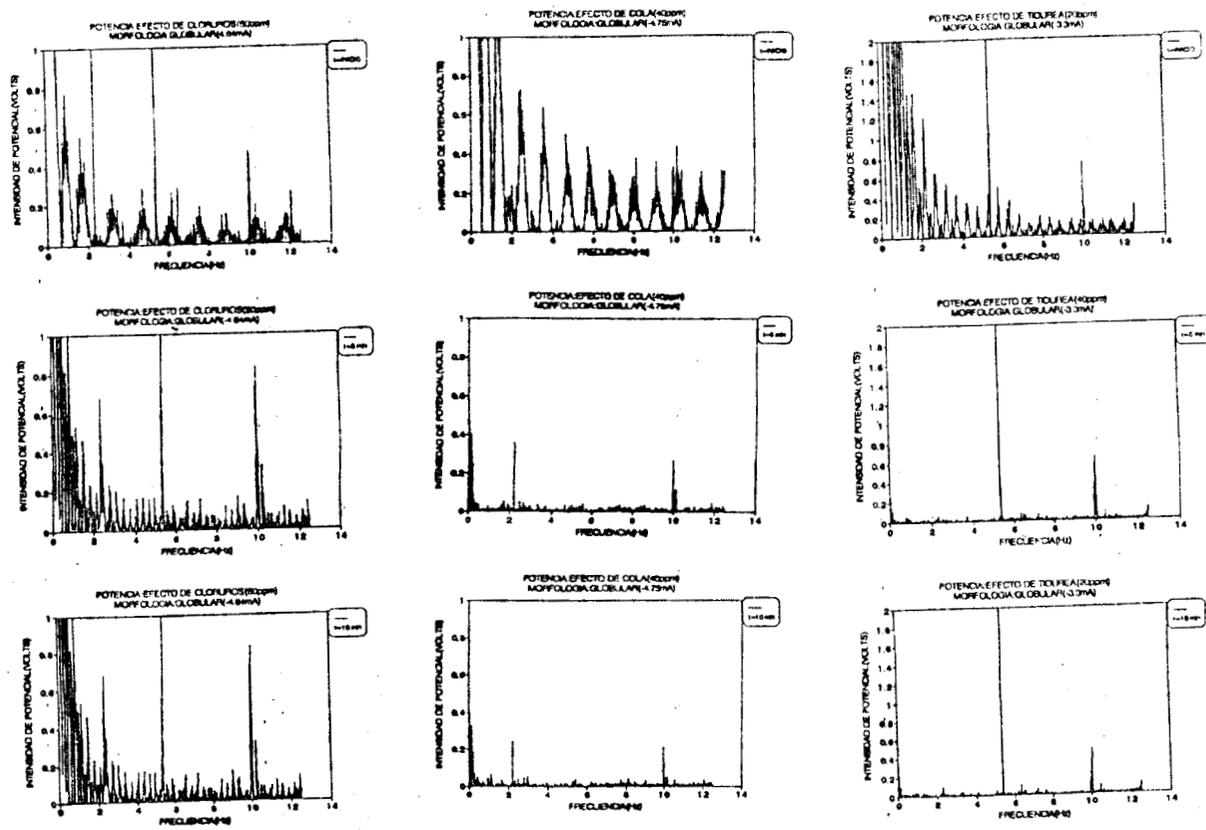


Figura 61: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito y de los aditivos, para la morfología Globular, efecto de un aditivo presente, en concentración óptima; en el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M /  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ ; en condiciones Galvanostáticas.

### 4.3.3 PRESENCIA DE ADITIVOS EN CONCENTRACIÓN ÓPTIMA

En la figura 62A muestra la curva I-E, para un electrolito de 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M a  $60^\circ\text{C}$  con  $\text{Cl}^-$  (50ppm), cola (40ppm) y tiourea (20ppm), que son la concentraciones óptimas. Se muestran los intervalos de potencial y corriente en donde se presentan las morfologías Granular y Globular. En la tabla 62-I se presentan las condiciones de trabajo. Comparando las curvas I-E, obtenidas sin aditivos y en la presencia de uno de ellos (34A, 46A, 50A y 55A ) se observan grandes diferencias, como las evidencia de una onda de absorción que no aparece en las otras curvas, no se pone de manifiesto el efecto predominante de alguno de los aditivos. Se observa una clara disminución de la meseta de corriente limite.

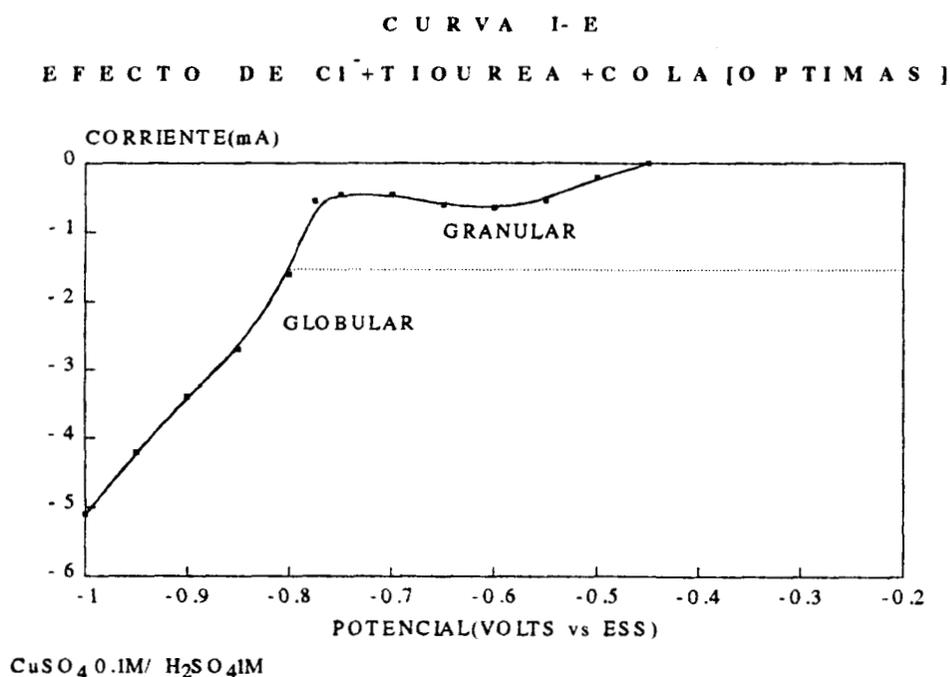


Figura 62A: Curva I-E para el sistema 0.1M de  $\text{CuSO}_4$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ . con aditivos en concentración óptima,  $\text{Cl}^-$  (50ppm), Cola (40ppm) y Tiourea (20ppm). Se presentan las zonas donde se define el tipo de morfología bajo condiciones de potencial y corriente.

**Tabla 62-I**

| Morfología | Potencial (volts) | Corriente (mA) |
|------------|-------------------|----------------|
| Granular   | -0.600            | -0.66          |
| Globular   | -0.850            | -1.50          |

En la figura (62 y 63) se muestran los espectros de ruido obtenidos potencioestáticamente para la morfología Granular y Globular.

En la figura 62 se observa que a tiempos de depósito de inicio y 5 min. los espectros de ruido son similares, a 10 min la intensidad de las señales aumenta significativamente.

En la figura 63 se muestra que al inicio y 5 min una señal característica a baja frecuencia, así mismo, al aumentar el tiempo; la intensidad de las señales disminuye.

Al comparar las dos figuras, se observan dos claras diferencias, una es la presencia a bajas frecuencias de una señal en la morfología Globular y la otra es que solamente a los 10 min. de depósito existe un espectro diferente para cada caso. Pero también es claro que los espectros presenta casi el mismo valor de intensidad de corriente a diferentes tiempos de depósito, por que se concluye que no existe una relación entre el ruido electroquímico y la morfología.

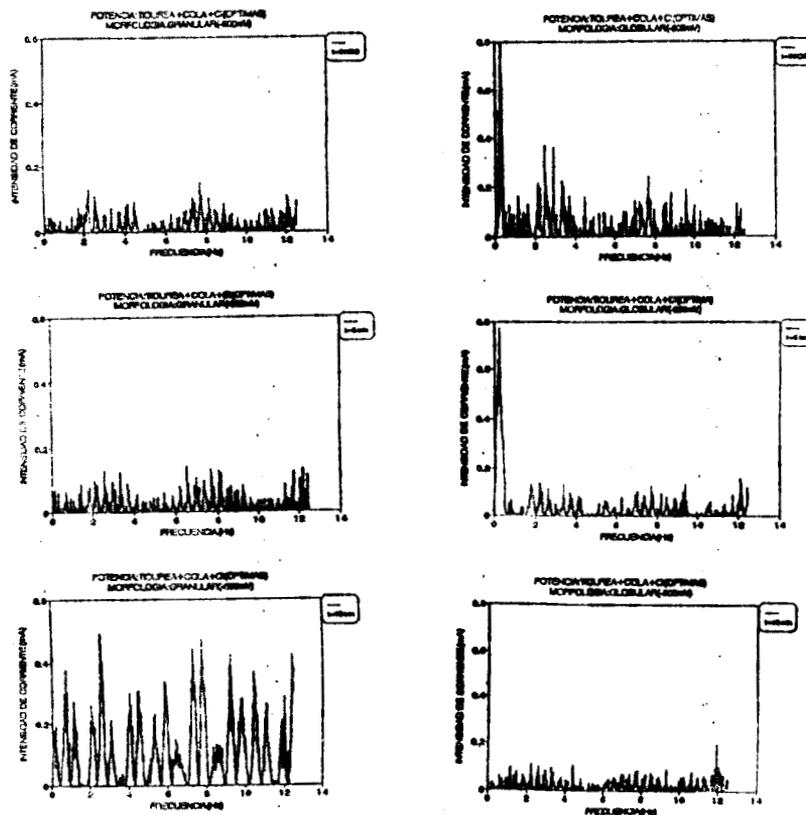


Fig 62

Fig63

Figuras 62 y 63: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función del tiempo de depósito para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ , en condiciones Potencioestáticas.

En las figuras(64 y 65), se muestran los espectros obtenidos en condiciones Galvanostáticas, se analiza la influencia del tiempo de depósito sobre el ruido electroquímico.

En la figura 64 se muestran los espectros en función del tiempo para la morfología Granular. Se observa que al tiempo de inicio y 5 min., los espectros de ruido son semejantes, excepto por una señal adicional al inicio en 5 Hz; diferenciándose el de 10 min., en el valor de la intensidad de las fluctuaciones son muy pequeñas.

La figura 65 se presentan los espectros en función del tiempo para la morfología Globular, se observa al inicio y 5 minutos que a bajas frecuencias la presencia de señales de alta intensidad, y decaen gradualmente con el aumento de la frecuencia, se definen entre 0-1 Hz 2, 5, y 10 Hz.

Comparando las figuras se concluye que en condiciones Galvanostáticas, al inicio y 5 minutos de depósito tal vez se pueda controlar la morfología por medio del ruido electroquímico. Pero, se recuerda que existen señales comunes entre los espectros, que pueden ser determinantes en la decisión de monitorear por ruido la morfología del depósito. Por otra parte, cabe mencionar que al comparar las figuras 62, 63,64 y 65 con las correspondientes a un solo aditivo, los espectros son totalmente diferentes, no presenta alguna suma o combinación en las señales que represente los efectos de cada aditivo sobre los espectros de ruido.

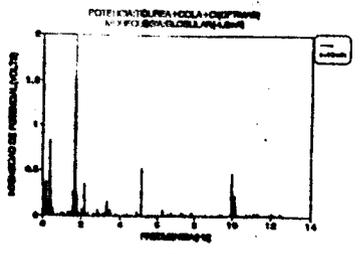
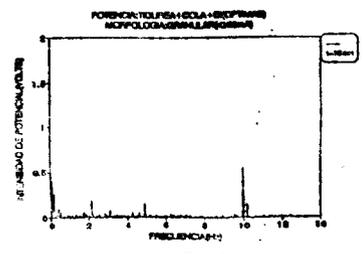
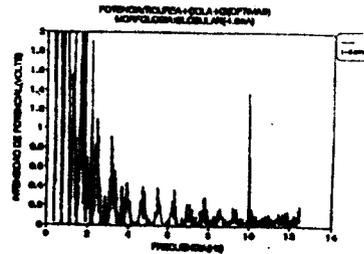
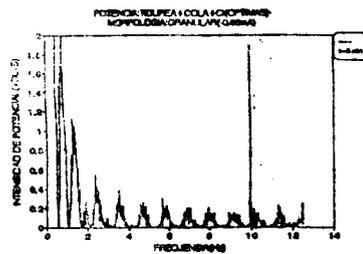
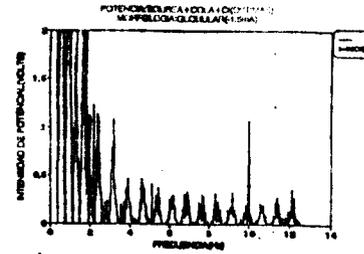
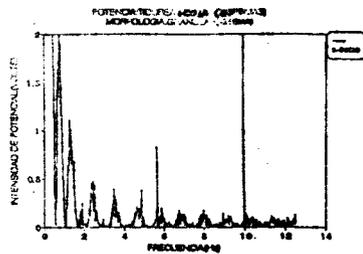


Fig 64

Fig 65

Figuras 64 y 65: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función del tiempo de depósito para el sistema  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M a  $60^\circ\text{C}$ , en condiciones Galvanostáticas.

#### 4.3.4 INFLUENCIA DEL CAMBIO DE CONCENTRACIÓN DE UN ADITIVO EN EL RUIDO ELECTROQUÍMICO

A continuación se analiza la evolución de los espectros de ruido obtenidos en condiciones donde se supone que un de los aditivos se consume gradualmente hasta agotarse.

##### 4.3.4.1 CLORUROS.

En la figura 66 se muestran los espectros de ruido en función de la concentración cloruros y el tiempo de depósito, para la morfología Granular en condiciones Potenciostáticas, la concentración de los otros aditivos es la óptima y se mantiene constante. Se observa que los espectros cambian ligeramente al variar la concentración de cloruros, la intensidad de la fluctuación aumenta a medida de que disminuyen los cloruros. Los espectros son casi similares en todos los casos de concentración. Por lo tanto se puede concluir que no existe una relación del cambio de concentración de cloruros con el ruido electroquímico en condiciones potenciostáticas.

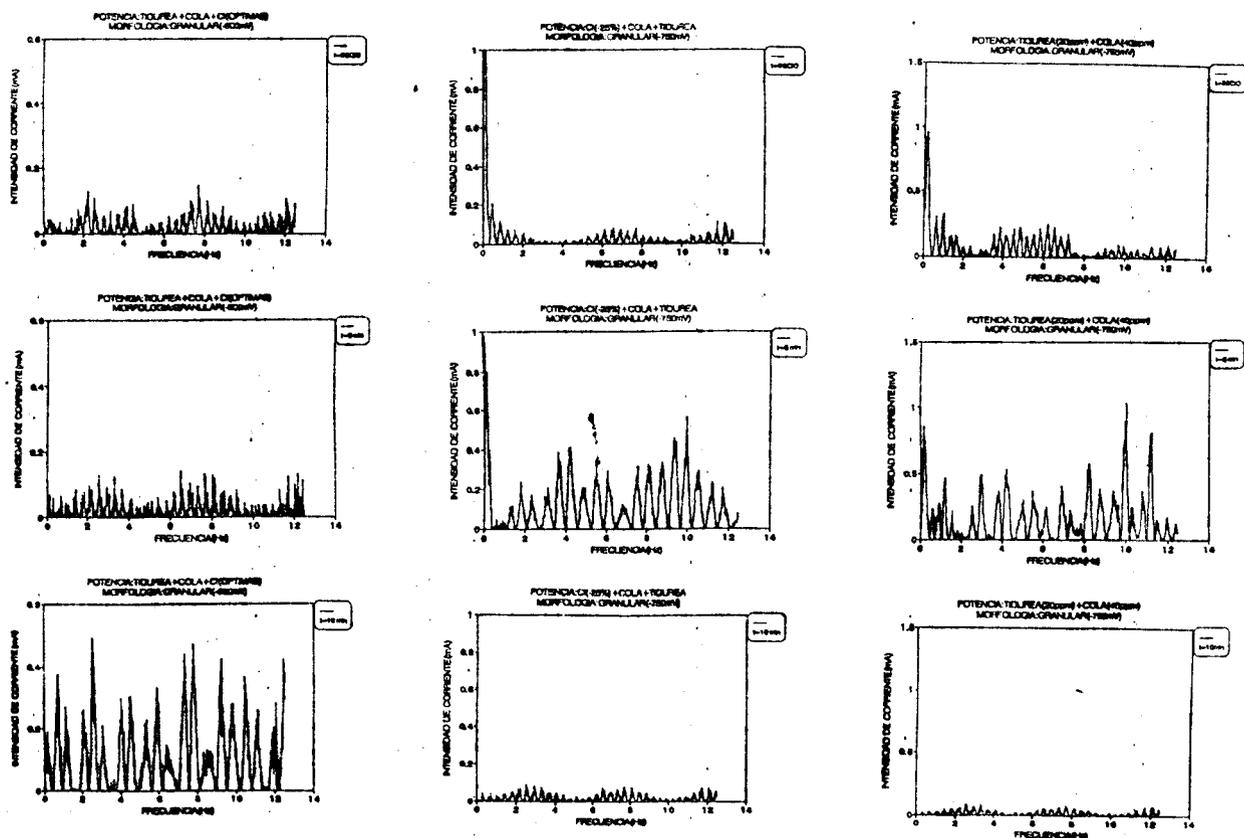


Figura 66: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de cloruros y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cola (40ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Potenciostáticas

La figura 67 muestra los espectros en función de la concentración de  $\text{Cl}^-$  y el tiempo de depósito, para la morfología Granular en condiciones Galvanostáticas. Se observa que, todos los espectros presentan similitud en su comportamiento, las señales varían con el tiempo de depósito, a 10 min. los espectros son muy diferentes a los anteriores. Por lo que se concluye que no es posible relacionar el ruido electroquímico con los cambios de concentración de cloruros

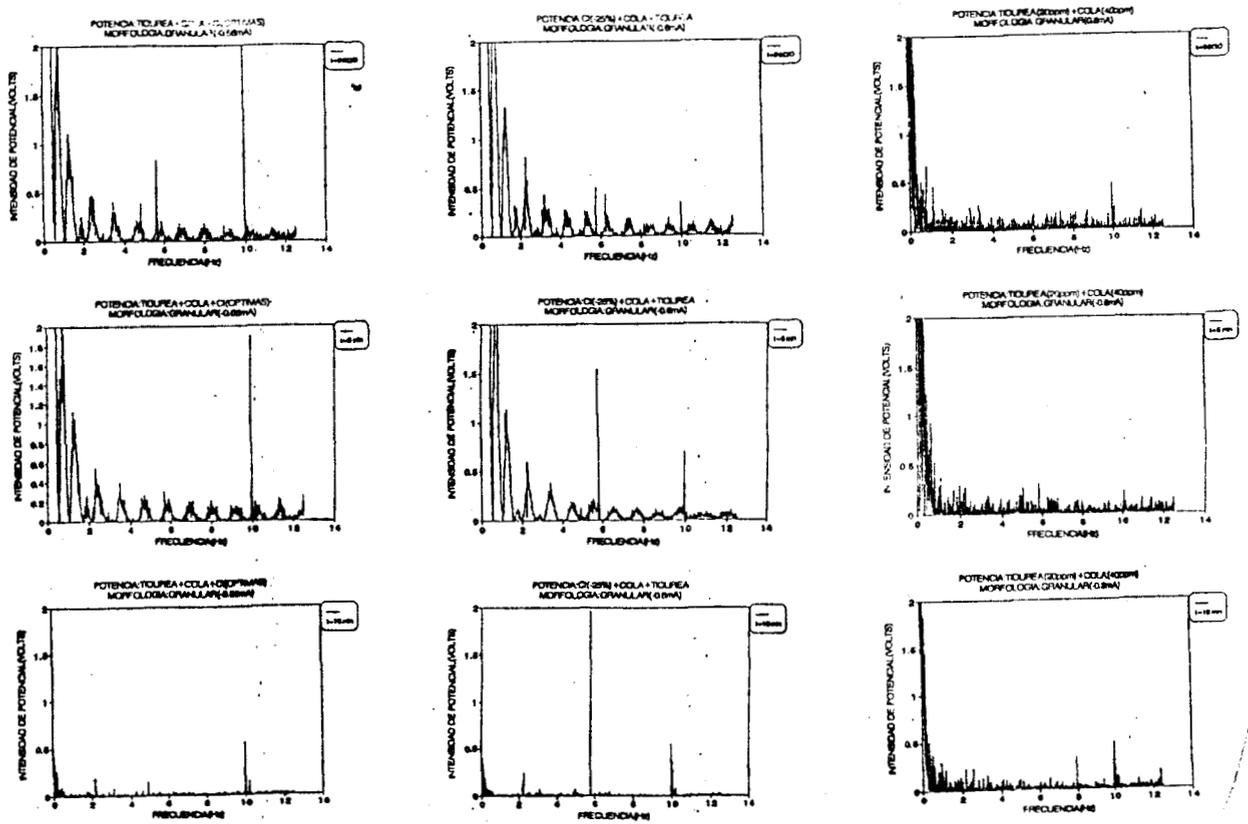


Figura 67: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de cloruros y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cola (40ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Galvanostáticas

En la figura 68 se muestran los espectros en función de la concentración de  $\text{Cl}^-$  y el tiempo de depósito, para la morfología Globular en condiciones Potenciostáticas. Se observa que todos los espectros del inicio hasta 5 minutos de depósito son similares en la forma de la fluctuación aunque la intensidad de las señales cambia de manera irregular con la concentración. A los 10 minutos de depósito los espectros muestran una marcada diferencia dado que las intensidades disminuyen considerablemente, por lo tanto, se puede decir que no es posible mediante el ruido electroquímico determinar un cambio de concentración del aditivo cuando se presenta una morfología Globular en condiciones Potenciostáticas.

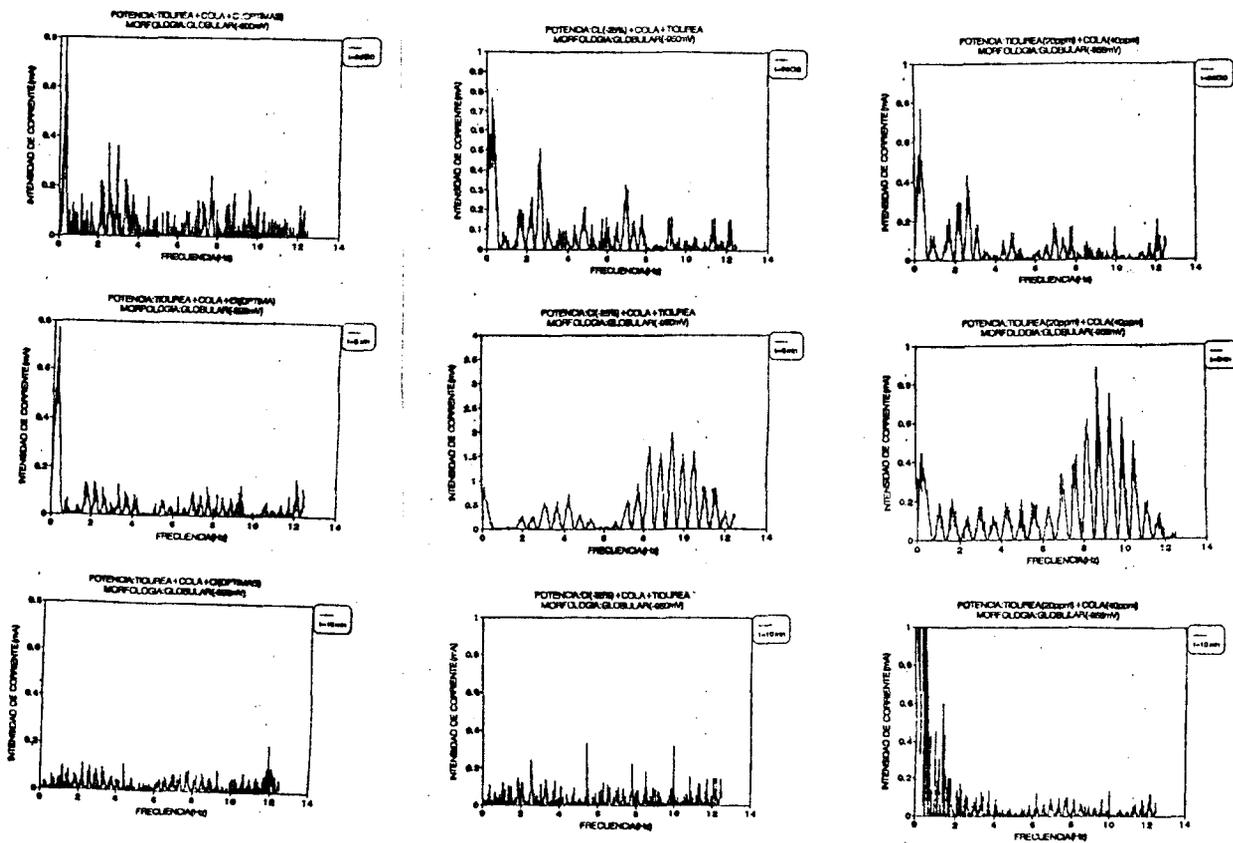


Figura 68: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de cloruros y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cola (40ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Potenciostáticas

La figura 69 corresponde a la morfología Globular en condiciones Galvanostáticas, se presenta la influencia de la concentración de  $\text{Cl}^-$  y el tiempo de depósito. Muestra un comportamiento similar al descrito en la morfología Globular en condiciones Potenciostáticas, por lo cual se llega a las mismas conclusiones.

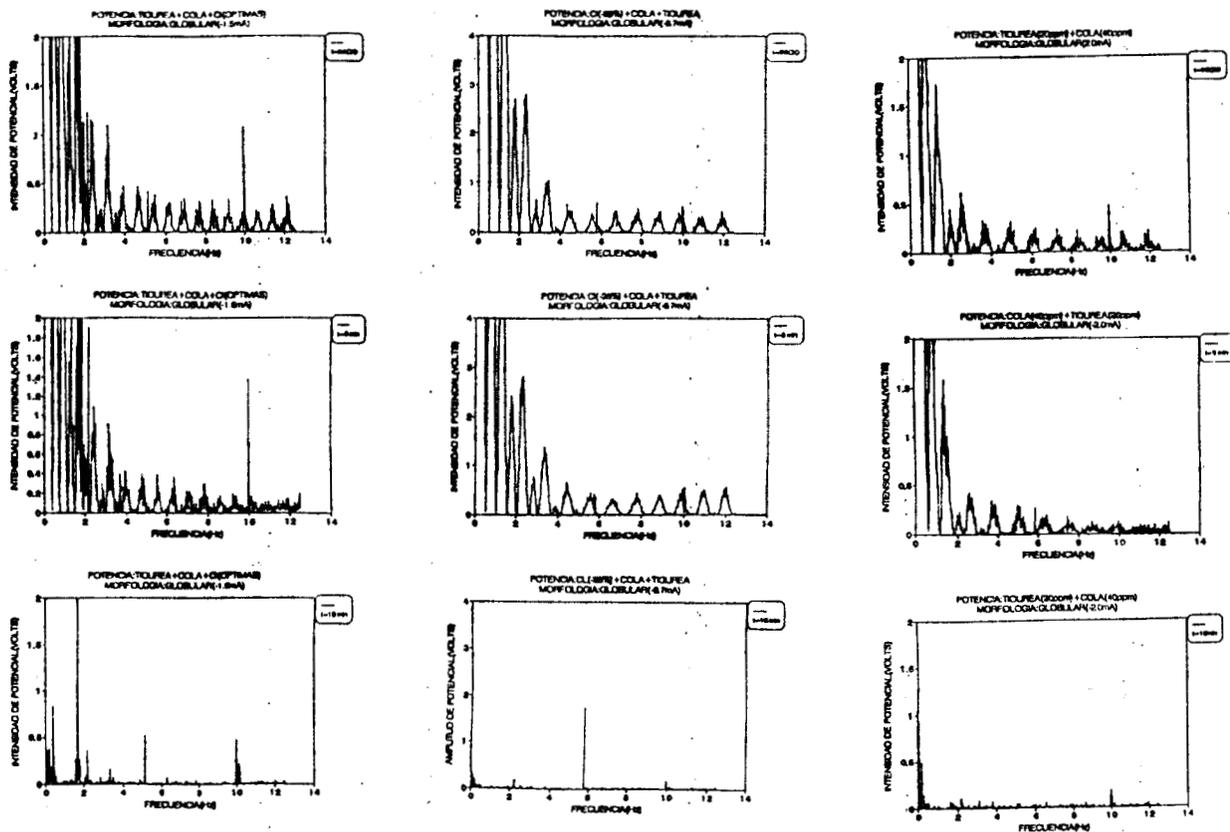


Figura 69: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de cloruros y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cola (40ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Galvanostáticas

### 4.3.4.2 COLA

La figura 70 muestra los espectros para la morfología Granular en función de la concentración de cola y el tiempo de depósito en condiciones potenciostáticas. Se observa que un cambio en la concentración de cola provoca serias alteraciones características en la intensidad de las señales de los espectros correspondientes, así se tiene que para el inicio del proceso, al disminuir la concentración de cola aumenta la intensidad de la fluctuación de corriente. Los espectros varían marcadamente con el tiempo de depósito manteniendo la forma del espectro. El aumento observado en la intensidad de corriente para los espectros puede ser indicativo de la desaparición de la cola en el baño. Por lo tanto, se concluye que podría conocerse la variación de cola durante el proceso a partir de ruido electroquímico.

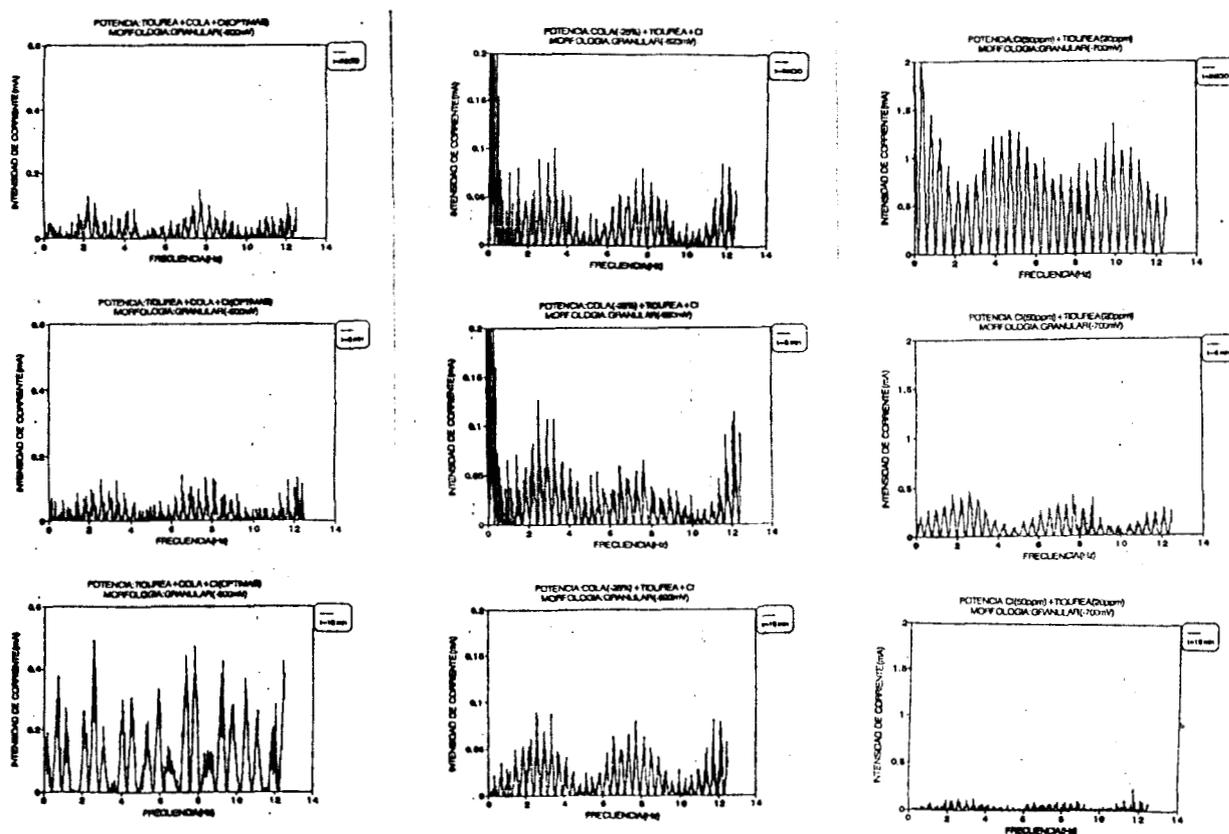


Figura 70: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de cola y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Potenciostáticas

La figura 71, muestra los espectros para la morfología Granular en función de la concentración de cola bajo condiciones Galvanostáticas. Se muestran cambios en la intensidad del potencial al disminuir la concentración de cola y cambia también la forma del espectro. Sin embargo, los cambios observados no siguen una tendencia regular. Tomando como base lo anterior, se concluye que quizás se podría conocer la variación de cola usando ruido electroquímico, pero deben considerarse los factores antes mencionados.

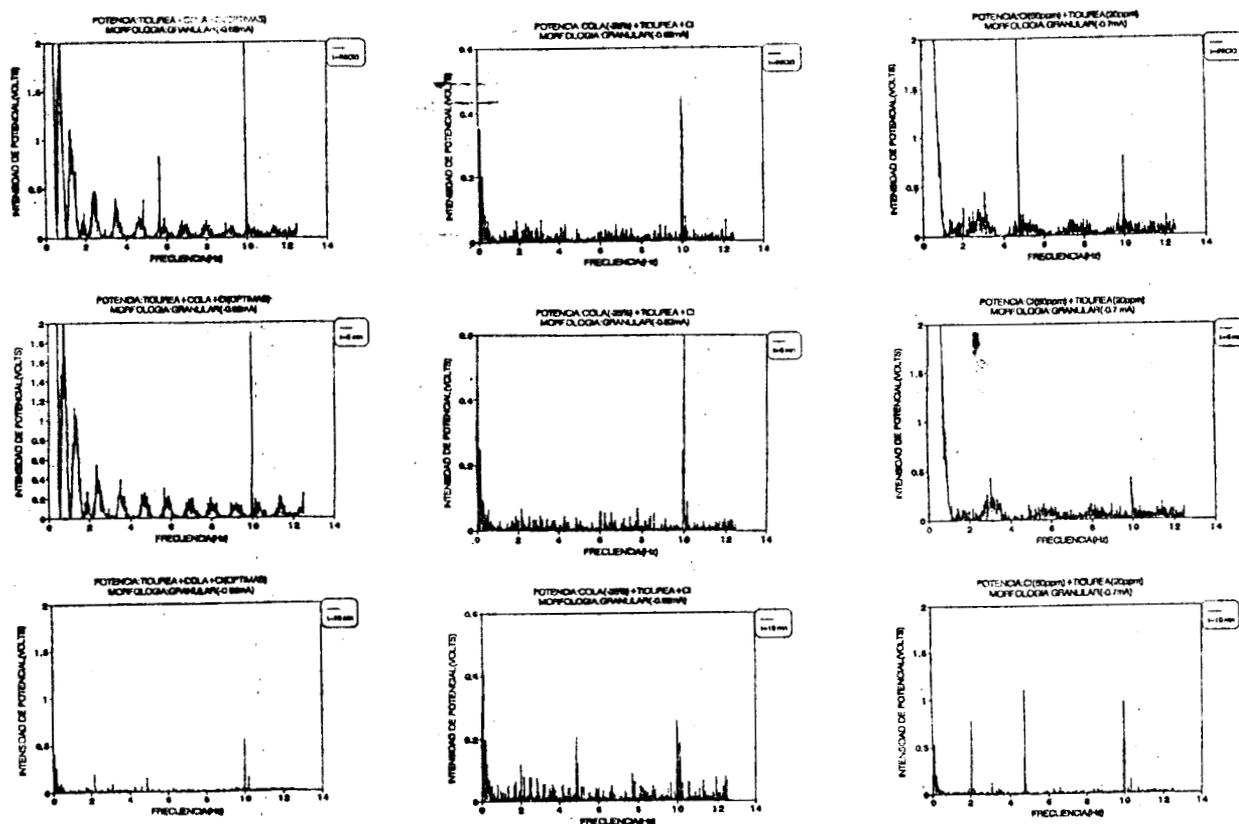


Figura 71: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de cola y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Galvanostáticas

En la figura 72, se muestra los espectros para la morfología Globular en condiciones Potenciostáticas, en función de la concentración de cola. Se observa cambios apreciables en los espectros solamente en el caso donde no hay cola. Por lo que se concluye que mediante el ruido electroquímico sólo se puede determinar el instante en que el aditivo se ha agotado.

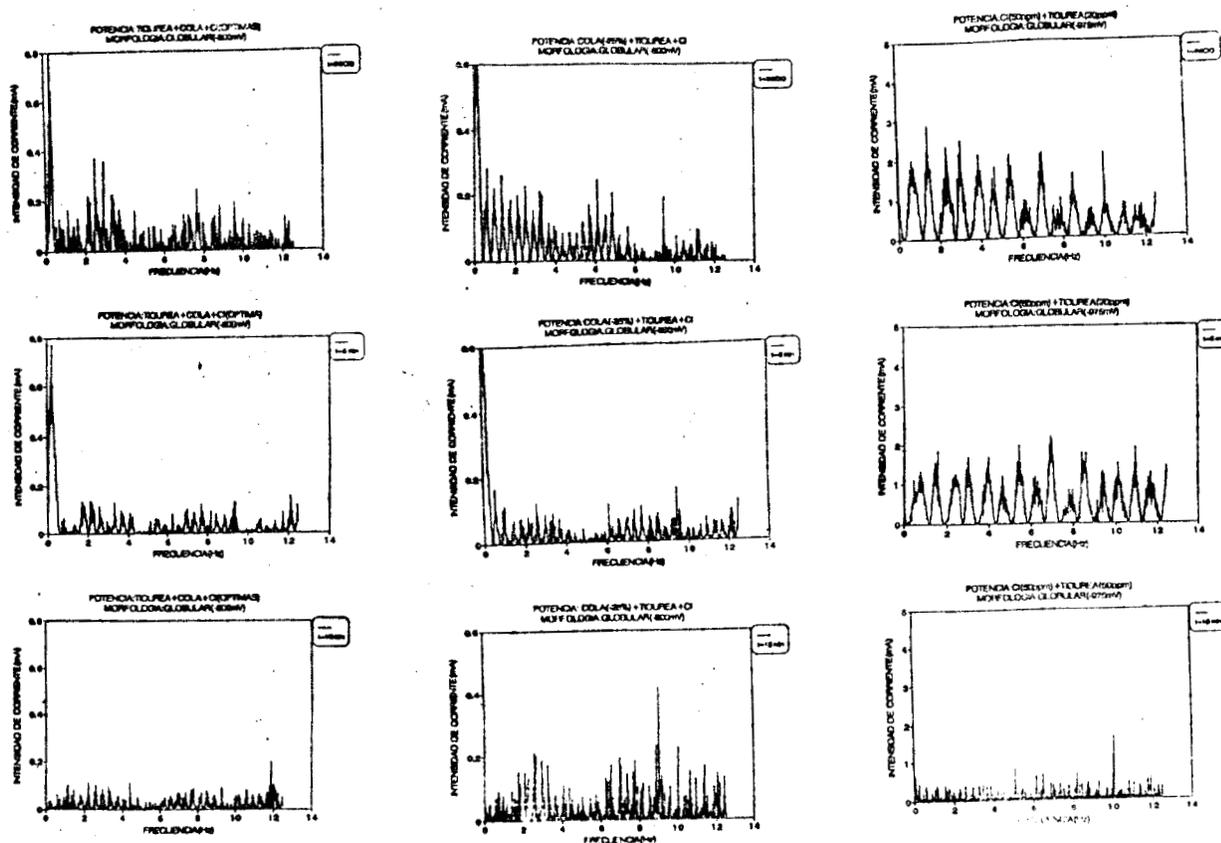


Figura 72: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de cola y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Potenciostáticas

La figura 73 muestra los espectros de ruido para la morfología Globular obtenidos Galvanostáticamente. En ellos se evidencia un conjunto de señales a bajas frecuencias, de alta intensidad; el intervalo donde se presentan estas señales cambia de forma irregular en cada caso (0-4, 0-1 y de 0-2 Hz) conforme la concentración de cola disminuye. Los espectros correspondientes a la concentración óptima de aditivos, sin cola, son muy similares en todos los tiempos de depósito y presentan una señal característica a 10 Hz. El comportamiento de estos espectros en función del tiempo es irregular, por lo que es imposible detectar cambios de concentración de cola mediante el ruido electroquímico.

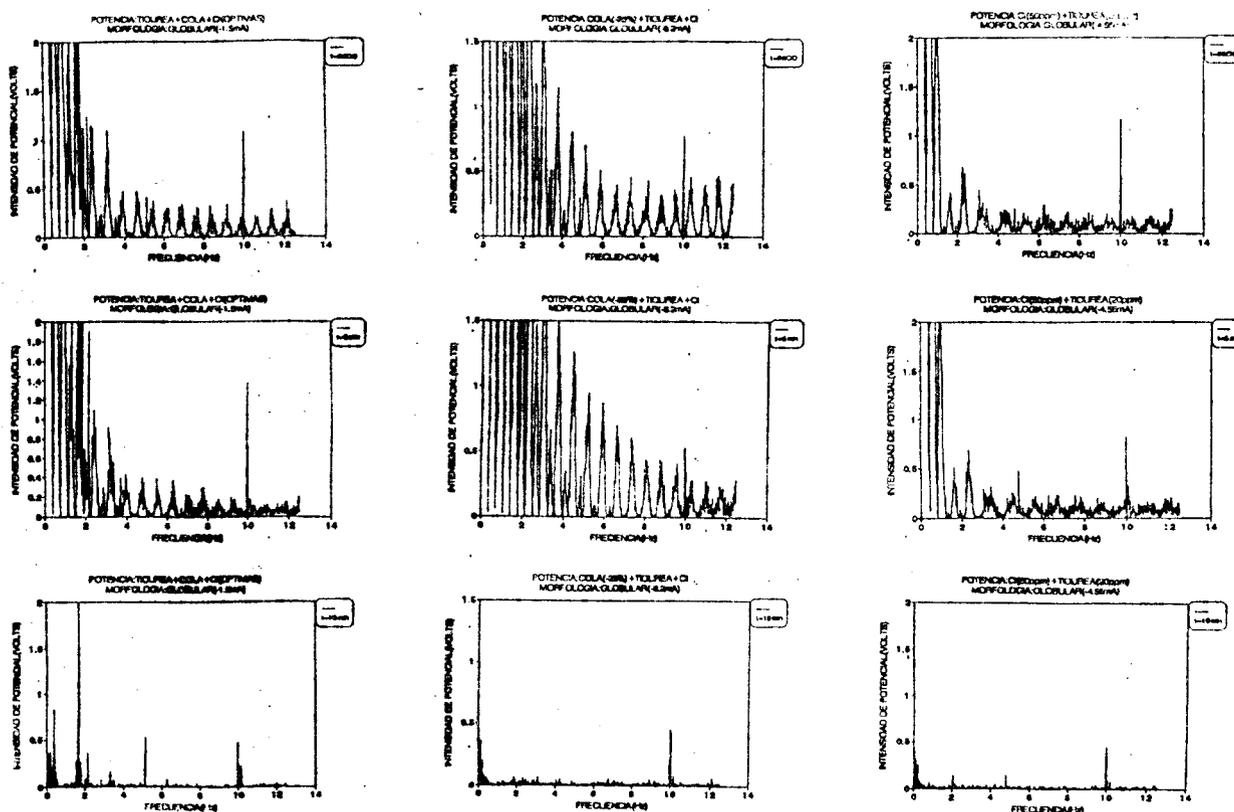


Figura 73: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de cola y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Tiourea (20ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Galvanostáticas

#### 4.3.4.3 TIOUREA

En la figura 74 se presentan los espectros de ruido para la morfología Granular en condiciones Potenciostáticas, en función de la concentración de tiourea. Se observan evidentes cambios en la forma de los espectros, así como en la intensidad de la señales al cambiar la concentración de tiourea. Este comportamiento indica la posibilidad detectar, en cualquier instante, cambios de concentración del aditivo, haciendo uso de mediciones de ruido electroquímico. Sin embargo, no existe una variación sistemática del espectro con la concentración, por lo que será muy difícil detectar el cambio de concentración de tiourea.

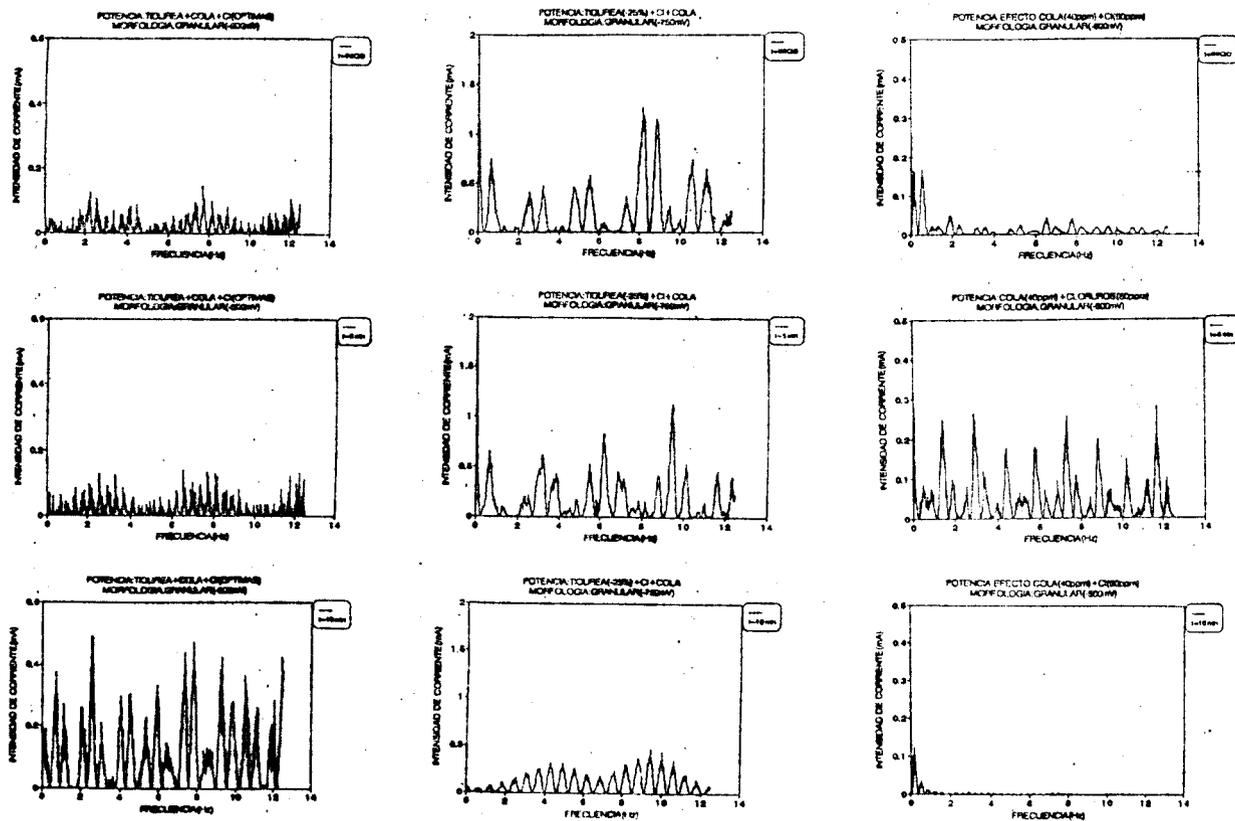


Figura 74: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de tiourea y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Cola (40ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Potenciostáticas

En la figura 75, se presentan los espectros correspondientes a la morfología Granular en condiciones Galvanostáticas, en función de la concentración de tiourea. Se observa que no existe dependencia de la concentración, ni del tiempo de depósito en los espectros, ya que estos son prácticamente constantes. Se concluye que a corriente controlada no es posible aplicar el ruido electroquímico para el posible seguimiento de la concentración de tiourea.

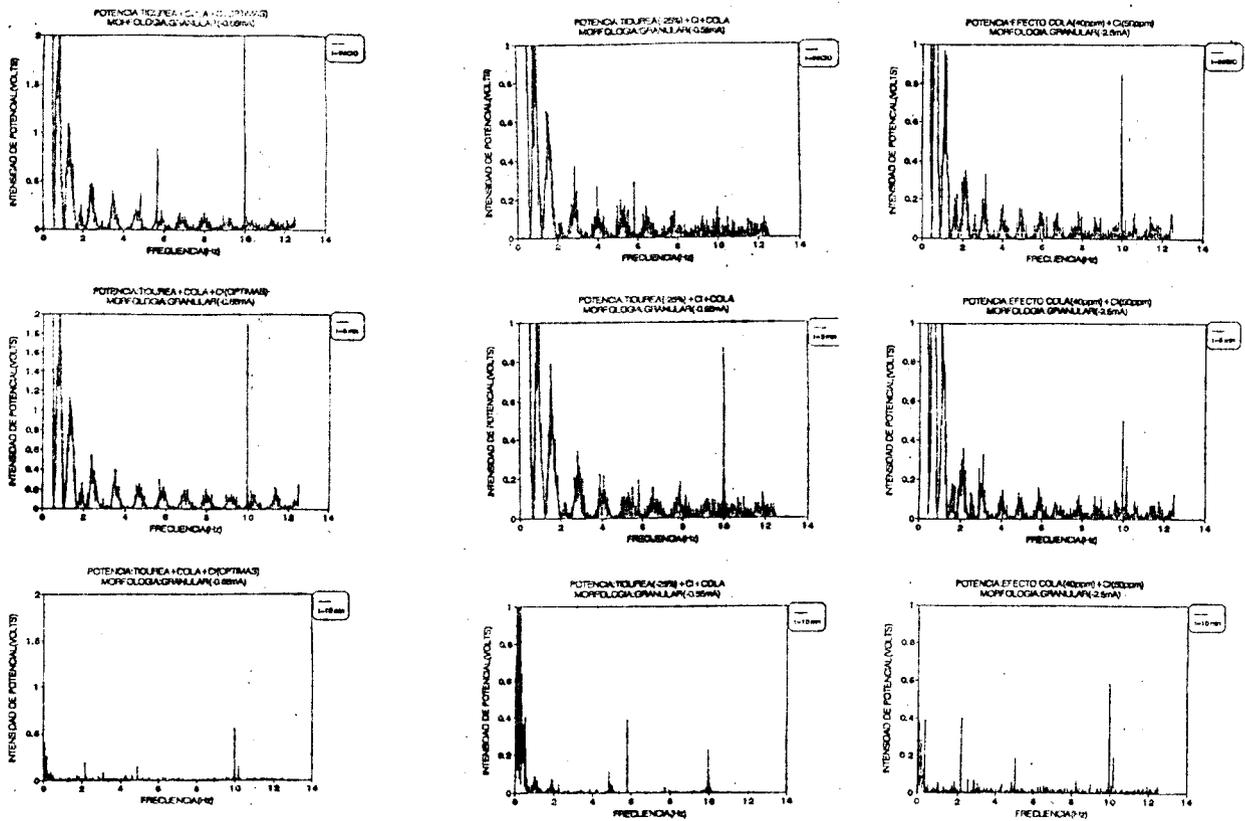


Figura 75: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de tiourea y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Cola (40ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Granular, en condiciones Galvanostáticas

En la figura 76 se presentan los espectros de ruido para la morfología Globular en condiciones Potenciostáticas, en función de la concentración de tiourea. Se observa que para cada tiempo de depósito se presenta un espectro característico correspondiente a cada cambio de concentración de tiourea, destacándose la intensidad de las señales. Sin embargo, no existe una variación sistemática. Se puede concluir que es posible aplicar el ruido electroquímico para el seguimiento de la concentración de tiourea.

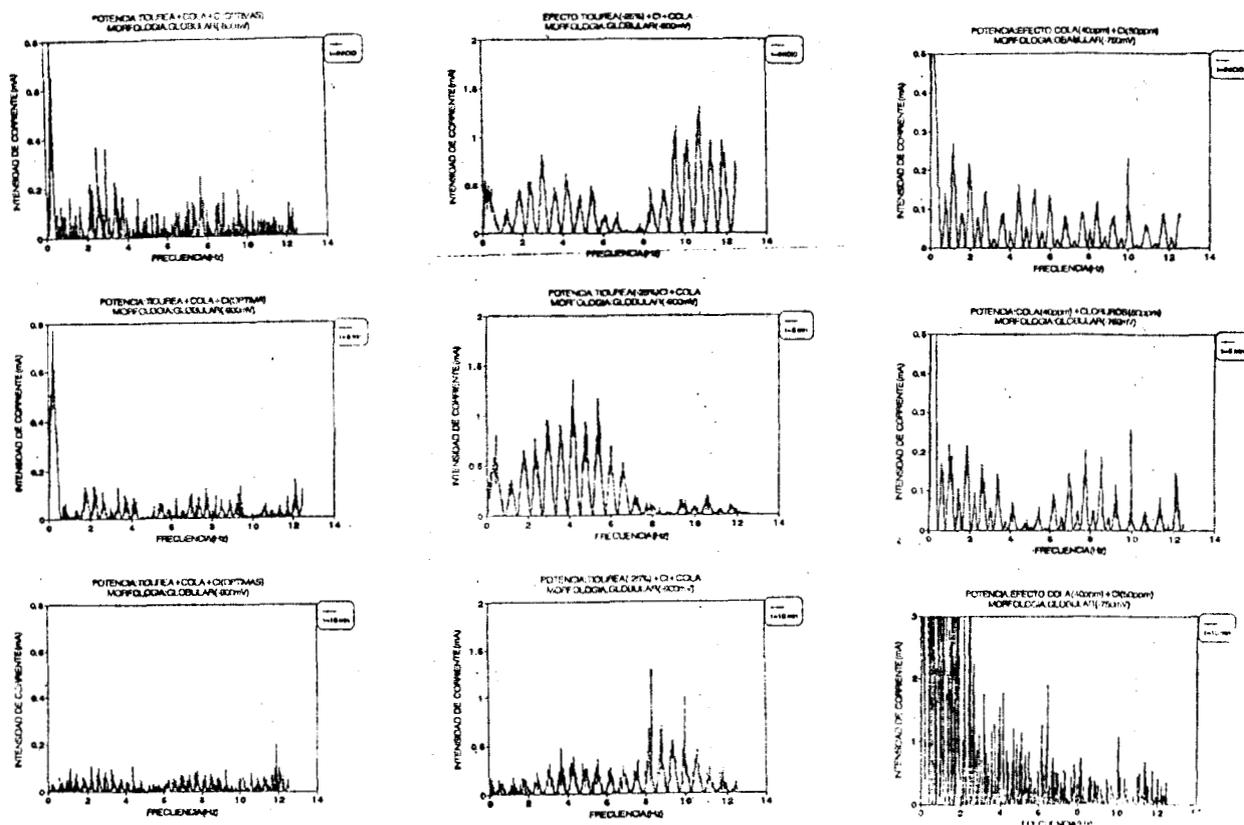


Figura 76: Espectros de ruido (intensidad de corriente vs frecuencia) en función de la concentración de tiourea y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Cola (40ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Potenciostáticas

En la figura 77, se presentan los espectros correspondientes a la morfología Globular en condiciones Galvanostáticas, en función de la concentración de tiourea y del tiempo de depósito. Se observan cambios evidentes en los espectros; por ejemplo; a bajas frecuencias se presentan señales de alta intensidad, que caracterizan al espectro para las concentraciones óptimas de los aditivos. Estas señales disminuyen al cambiar la concentración de tiourea y se mantienen casi constantes cuando ya no hay Tiourea en el baño. Sin embargo, la forma del espectro es muy similar en todos los casos, por lo que se puede concluir que mediante el ruido electroquímico no es tan fácil medir cambios ligeros de Tiourea.

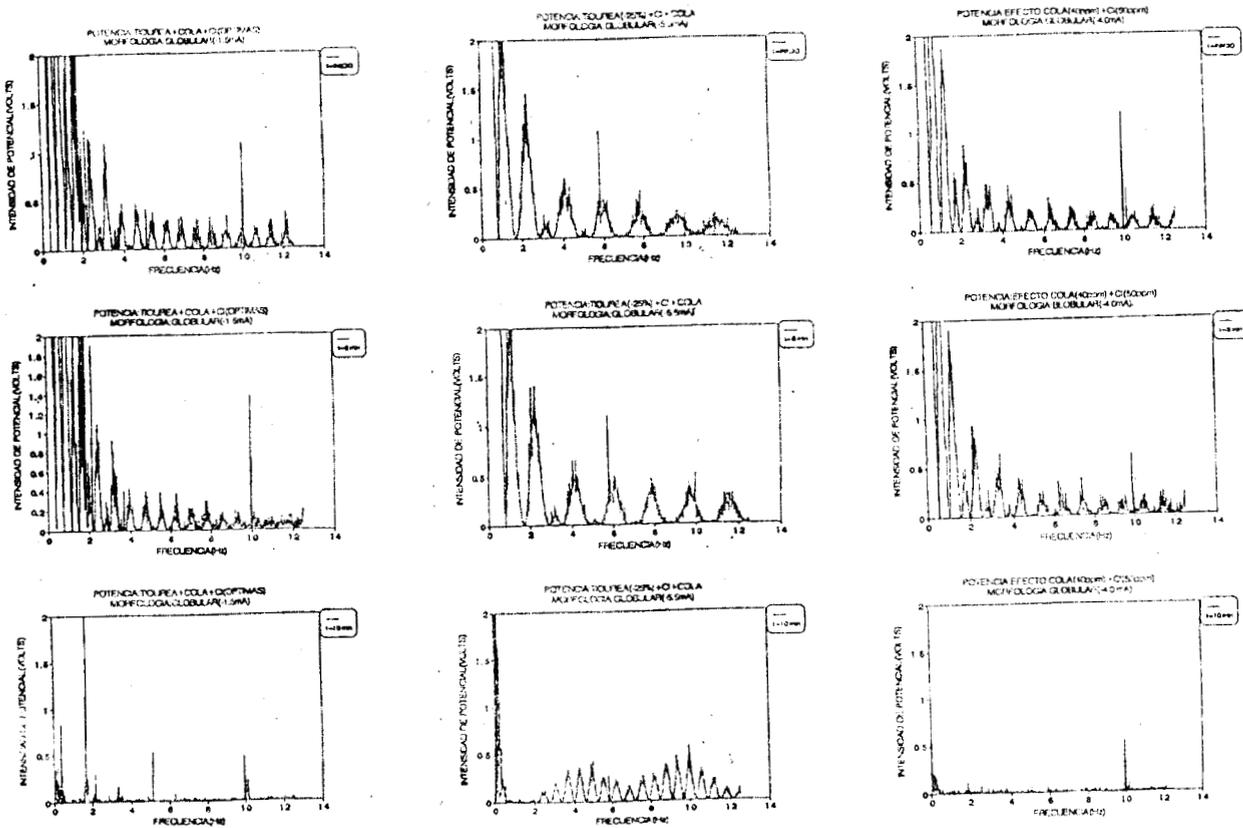


Figura 77: Espectros de ruido (intensidad de potencial vs frecuencia) en función de la concentración de tiourea y del tiempo de depósito, para el sistema de  $\text{CuSO}_4$  0.1M en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1M, Cloruros (50ppm) y Cola (40ppm), a  $60^\circ\text{C}$  de un depósito de morfología Globular, en condiciones Galvanostáticas

## **V CONCLUSIONES GENERALES**

### **5.1. EFECTO DE CONCENTRACIÓN.**

#### **5.1.1 Concentración constante.**

Cuando se mantiene la concentración del baño electrolítico constante, no se presenta un espectro de ruido electroquímico característico del tipo de morfología, en condiciones de potencial y corriente constantes; sólo para la morfología Dendrítica, se obtienen espectros que se caracterizan ya sea por presentar señales de alta intensidad a baja frecuencia (0.08 y 0.12 M), o bien las intensidades más altas sí se comparan con los espectros de las otras morfologías independientemente del tiempo de depósito, además las distancias entre las señales son muy cortas. de tal manera que es la única morfología que posiblemente se pueda detectar con la técnica de ruido electroquímico, en condiciones Potenciostáticas.

Este resultado es muy importante ya que en la industria del electrorefinado, es primordial dentro del proceso saber el momento en que se presenta la aparición de morfologías no deseadas como es el caso de la dendrítica, y este método lo hace evidente en el instante en que empieza su formación permitiendo su control sin tener que detener el proceso.

#### **5.1.2 Influencia de la concentración en los espectros de ruido de morfología constante.**

Para cada concentración se obtiene un espectro de ruido representativo independientemente de la morfología y del tiempo de depósito, en condiciones Potenciostáticas y Galvanostáticas, aunque en este caso no es muy evidente dado que se presentan algunas señales que son comunes entre los espectros y dependen del tiempo de depósito.

Este comportamiento es importante puesto que el método permite ver el cambio de concentración del electrolito durante el proceso y de esta manera pueden hacerse los ajustes necesarios para mantener la calidad del producto.(fig. 22 y 25)

### **5.2. EFECTO DE TEMPERATURA**

#### **5.2.1 Temperatura constante.**

En condiciones Galvanostáticas los espectros de ruido para las tres morfologías son semejantes, por lo tanto no existe una relación con el ruido electroquímico. Por otra parte a potenciales constantes de depósito, sólo la morfología Dendrítica presenta espectros de ruido característicos e independientes del tiempo de depósito, cuando se consideran los valores de

intensidad y distancia entre las señales. Lo cual permite que se pueda detectar la presencia de dendritas en el depósito en el instante mismo que se presentan, lo cual es muy importante, ya que en la industria uno de los mayores problemas es el poder controlar la aparición de morfologías no deseadas.

### **5.2.2 Influencia de la temperatura en los espectros de ruido de morfología constante.**

Los espectros correspondientes a 25 y 30°C para las morfologías Granular y Globular son muy similares y no pueden detectarse con ruido electroquímico, solamente se observa para las morfologías Granular y Dendrítica un espectro representativo del cambio de temperatura (25 y 60°C) de tal manera que mediante espectros de ruido se puede evidenciar cambios de morfología cuando se presenta una variación de temperatura del baño electrolítico.

Por lo que se concluye que en estas condiciones experimentales es posible detectar un cambio de morfología en el instante mismo que se presenta, lo cual es muy importante, ya que en la industria uno de los mayores problemas es el poder controlar la aparición de morfologías no deseadas.

También es importante resaltar que a 30°C (fig. 34,35 y 36) los espectros son los mismos; para las tres morfologías y no presentan variación con el tiempo de depósito. También en estas condiciones experimentales se obtuvieron depósitos muy compactos y uniformes, lo que puede pensarse que existe una relación con el ruido electroquímico, es decir, que depósitos que tengan estas características les corresponden espectros que no evolucionan con el tiempo.

## **5.3. EFECTO DE ADITIVOS.**

### **5.3.1 Influencia de un aditivo en el ruido electroquímico.**

Cuando está presente el Cloruro y la Cola, de manera individual en el electrolito, cada morfología presenta un espectro de ruido representativo, en condiciones Potenciostáticas, para ambos, y Galvanostáticas nada más para el caso de cloruros. Para la Tiourea los espectros de ruido de cada morfología son muy semejantes entre. Así la técnica permite detectar la morfología que presenta el depósito cuando se encuentra presente Cloruros o Cola.

### **5.3.2 Influencia de los aditivos en el ruido electroquímico en morfología constante.**

Lo mismo que en caso anterior. Sólo se presentan espectros característicos para Cloruro y Cola.

### **5.3.3 Influencia de los tres aditivos en concentración óptima en los espectros de ruido.**

En estas condiciones ningún espectro es característico de la morfología, por lo que no es posible aplicar la técnica de ruido electroquímico.

#### **5.3.4 Influencia de la concentración de un aditivo en los espectros de ruido**

En general se puede decir que no se puede emplear la técnica de ruido electroquímico para detectar cambios de concentración en los aditivos, ni tampoco la morfología que presenta el depósito.

Es importante señalar que en presencia de Cloruros, Cola y Tiourea, de manera independiente y en condiciones óptimas, y cuando la temperatura es de 30°C para un electrolito de 0.1 M de CuSO<sub>4</sub> 0.1 M sin aditivos, los depósitos son muy compactos y uniformes. Estas características se ven reflejadas en los espectros de ruido, los cuales presentan siempre la misma forma y comportamiento en todo el intervalo de tiempo de depósito, principalmente cuando la morfología es Granular para el caso de los aditivos y globular para 30°

1. Finalmente, el control de las variables experimentales que gobiernan el buen funcionamiento del proceso de electrodeposición es muy complejo, pero una de las premisas es evitar la presencia de morfologías no deseadas ( Globular y Dendrítica especialmente).o por lo menos detectarla a tiempo.

Considerando lo anterior se concluye de manera general que:

Si bien los resultados son puramente cualitativos y no se comprobó totalmente la hipótesis planteada. Sin duda alguna es de gran utilidad la técnica de ruido electroquímico para el control tanto de la morfología como la de algunos parámetros experimentales. Por que, el hecho de poder evidenciar la formación de dendritas en el depósito, a temperatura constante, en el momento que se originan, o detectar un cambio de concentración en el baño electrolítico, así como la presencia de un aditivo por medio de sus espectros de ruido electroquímico, de alguna manera sirve de referencia para poder dar una idea que permita indagar sobre que variables experimentales es necesario realizar ajustes con el fin de mantener el proceso en condiciones óptimas.

Es importante señalar que se han cumplido los objetivos del trabajo, ya que el propósito de obtener espectros de reconocimiento y su relación con algunos parámetros experimentales del proceso de depósito se han realizado obteniendo resultados alentadores.

## VI. REFERENCIAS

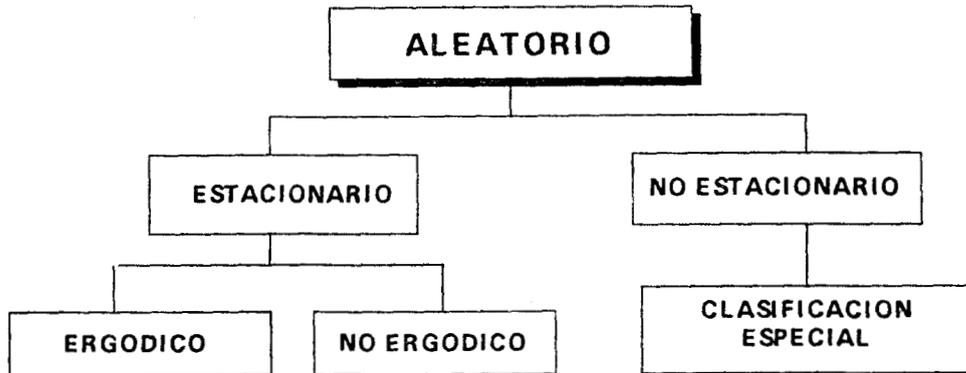
- [ 1] Ettl, V. A. "Application of Polarization Measurements in the control of metal deposition", Edited by I. H. Warren., Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 1-14, (1984).
- [ 2] O'Keefe, T. J. "Application of Polarization Measurements in the control of metal deposition", I. H. Warren, Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 15-22 (1984).
- [ 3] Ettl, V. A. and Tilak, B. "Comprehensive Treatise of Electrochemistry", Bockris, J. O'M. *et al.* Plenum Publ. Vol. 2, p 327 (1981).
- [ 4] Winard, R., Degrez, M. and Harlet, P. "Application of Polarization Measurements in the control of metal deposition". I. H. Warren., Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 133-146 (1984).
- [ 5] Wong, R. V. "Application of Polarization Measurements in the control of metal deposition", I. H. Warren, Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 216-229 (1984).
- [ 6] Kirk-Othmer. "Encyclopedia of Chemical Technology", Vol. 6.(1968).
- [ 7] Ogden, C. and Tench, D. "Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition", I. H. Warren, Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 229-240 (1984).
- [ 8] Suarez, D. F., and Olson, F. A. *J. Appl. Electrochem.* **22**, 1002-1010 (1992)
- [ 9] Pavlovic, M. C., Kindlová, S. and Rousâr, I. *Electrochim. Acta.* **37**, 23-27 (1992).
- [10] Ogata, Y., Yamakawa, K. and Yoshizawa, S. *J. Appl. Electrochem.* **13**, 611-617 (1983).
- [11] Rashkov, St., Stoichev, D. S. and Tomov, I. *Electrochim. Acta* **17**, 1955-1964 (1972).
- [12] Turner, D. R. and Johnson, G. R. *J. Electrochem. Soc.* **109**, 798-922 (1962).
- [13] Andersen, T. N. and Livingston, C. H. *J. Appl. Electrochem.* **13**, 429-438 (1983).
- [14] Carneval, G. and Bebczuk de Cusminsky, J. *J. Electrochem. Soc.* **128**, 1215-1221 (1981).
- [15] Exelby, H. and O'Kane, J. "Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition", I. H. Warren, Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 270-285 (1984).
- [16] O'Brien, R. N. "Application of Polarization Measurements in the Control of Metal Deposition", I. H. Warren, Ed. Elsevier Science Pub. Amsterdam. pp 253-270 (1984).
- [17] Wolf, D. "Noise in Physical Systems". International Conference on Noise in Physical Systems. Bad Nauheim. Fed. Rep. of Germany. Springer Series in Electrophysics. pp 122-133 (1978).
- [18] Isawa, Y. "Noise in Physical Systems and 1/f noise". International Conference on Noise in Physical Systems. Montpellier. Michel Savelli and Jean-Pierre Nougier, Eds. Elsevier Science Pub. (1983).
- [19] Hooze, F. N. *Physica.* **42**, 331-339 (1969).
- [20] Hooze, F. N. *Physica.* **60**, 130-144 (1972).
- [21] Hooze, F. N. and Hoppenbrouwers, A. M. H. *Physica.* **45**, 386-392 (1969).
- [22] Tyagai, V. A. *Electrochim. Acta.* **16**, 1647-1654 (1971).
- [23] Fleischmann, M. and Oldfield, J. W. *J. Electroanal. Chem.* **27**, 207-218 (1970).
- [24] Epelboin, I., Gabrielli, C., Keddani, M. and Raillon, L. *J. Electroanal. Chem.* **105**, 389-395 (1979).
- [25] Hagyard, T. and Williams, J. R. *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 2283-2298 (1961).
- [26] Blanc, G. and Gabrielli, C. *J. Electroanal. Chem.* **75**, 97-124 (1977).
- [27] Nachstrdt, K. and Hevler, K. E. *J. Electrochim. Acta.* **33**, 311-321 (1988).
- [28] Budevski, E. *et al. Electrochim. Acta.* **24** [8] 1023-1029 (1989).
- [29] Barker, G. C. *J. Electroanal. Chem.* **21**, 127-136 (1969).
- [30] Gabrielli, C. *Electrochim. Acta.* **23** 1025-1039 (1986).
- [31] Bindra, P. and Fleischman, M., *Discus. Faraday Soc.* **56**, 180-209 (1973).
- [32] Blanc, G. and Gabrielli, C., *Electrochim. Acta* **23**, 337-340 (1978).
- [33] Bendat, J. S. and Piersol, A. G. "Random Data: Analysis and Measurement Procedures", Wiley-Interscience & Sons, Inc. New York. (1971).

## ANEXO

### TRATAMIENTO DE DATOS (FFT).

Algunos datos observados que representan un fenómeno físico pueden, en general, clasificarse como determinísticos o no determinísticos. Los datos determinísticos son aquellos que pueden ser descritos por una relación matemática explícita. Hay muchos fenómenos físicos en la práctica, los cuales producen datos que pueden ser representados con razonable precisión por relaciones matemáticas definidas. Por ejemplo, el movimiento de un satélite en órbita alrededor de la tierra, el potencial de un condensador cuando se descarga a través de una resistencia; la respuesta de vibración de una máquina en desequilibrio de rotación, o la temperatura del agua cuando se aplica calor. Sin embargo, hay muchos otros fenómenos físicos, que producen datos que no son determinísticos. Por ejemplo, la alta altura de las olas en un mar confuso, la presión acústica generada por apresuramiento del aire a través de un tubo, o la producción de ruido de un generador eléctrico, representan datos que no pueden ser descritos por relaciones matemáticas explícitas. No hay modo de predecir un valor exacto en un instante de tiempo futuro. Esos datos son de carácter aleatorio y pueden ser descritos en términos de balances de probabilidad y promedios estadísticos.

La clasificación de algunos datos físicos puede debatirse en muchos casos. En términos prácticos la decisión en cuanto a si son o no determinísticos o aleatorios, se basa usualmente sobre la habilidad a reproducir los datos por experimentos controlados. Si un experimento produce datos específicos de interés, que pueden repetirse muchas veces con resultados idénticos (dentro de los límites de error experimental), entonces los datos pueden considerarse determinísticos. Si un experimento no puede diseñarse tal que sus resultados sean reproducibles, cuando el experimento se repite, entonces los datos se consideran aleatorios, por que cada observación del fenómeno es única. En otras palabras, una observación dada representa solamente uno de los muchos resultados posibles que hubieran podido ocurrir. Supongamos que se registra el ruido de un generador o cualquier tipo de ruido, como ruido electroquímico, como una función del tiempo, pero una segunda medición se realiza en las mismas condiciones y mostrará historias de tiempo diferentes. Una simple historia de tiempo que representa un fenómeno aleatorio se llama *función de muestreo* o registro de muestras, observadas a un intervalo de finito de tiempo. Existen varias clasificaciones de procesos aleatorios como se ilustra en la siguiente figura.



Los procesos aleatorios pueden subdividirse en estacionarios y no estacionarios. Un proceso es estacionario si sus primeros momentos o valores medios son invariables con el tiempo, aunque, en la práctica los simples registros del tiempo son frecuentemente llamados estacionarios si los primeros momentos computados sobre intervalos cortos de tiempo no varían de lo que puede esperarse de la estadística normal de las variaciones de muestreo.

Los procesos aleatorios no estacionarios no exhiben primeros momentos invariables y son funciones que varían con el tiempo, los cuales pueden ser determinados solamente en función de promedios instantáneos de un conjunto de tiempos registrados que forman el proceso. En la práctica no es frecuentemente factible obtener un número suficiente de muestras que permita una cuidadosa determinación. Aunque los datos al azar no estacionarios producidos por un fenómeno físico puede clasificarse en categorías especiales no estacionarios en las cuales simplemente se miden y se analizan. Cabe mencionar que para el caso de Ruido Electroquímico las fluctuaciones en el potencial o en la corriente son al azar y por lo tanto se clasifican como no determinísticos y se describen en términos de probabilidad estadística.

Se usan cuatro tipos principales de funciones estadísticas para describir las propiedades básicas de datos aleatorios: (a) cuadrado de los valores medios, (b) funciones de densidad de probabilidad, (c) funciones de autocorrelación y (d) funciones de potencia de densidad espectral.

El cuadrado de los valores medios proporciona información básica sobre la intensidad de datos al azar. El cuadrado de los valores medios  $u_x^2$ , de un tiempo registrado,  $x(t)$  es:

$$u_x^2 = \lim_{t \rightarrow 0} 1/t \int x^2(t) dt$$

El valor medio,  $x$ , de  $x(t)$  es un término estático o invariable del tiempo, el cual es simplemente el promedio de todos los valores a un tiempo registrado

$$x = \lim_{t \rightarrow 0} 1/t \int_0^t x(t) dt$$

Las funciones de densidad de probabilidad proporcionan información acerca de datos en el dominio de amplitud y describen la probabilidad de que los datos tomen un valor dentro de algún instante de tiempo. la probabilidad de que  $x(t)$  caiga entre los límites arbitrarios  $x$  y  $x+dx$  se determina por la relación  $t_x/t$ , donde  $t_x$  es el tiempo total que el valor  $x(t)$  cae dentro de estos límites durante el tiempo observado  $t$ . Conforme  $t$  tiende a infinito la relación  $t_x/t$  se acerca a la probabilidad exacta. La principal aplicación de la función de densidad de probabilidad es para establecer la probabilidad de un valor instantáneo de que  $x(t)$  ocurra.

Por otra parte, la idea general del análisis espectral es que cualquier onda que exista en el mundo real pueda dividirse en un número finito de componentes de ondas seno. Así cualquier dato registrado en el dominio del tiempo puede representarse alternativamente en el dominio de frecuencias, como la suma de un número de ondas seno de diferente amplitud. Esta idea fue originalmente dada por Jean Baptiste Fourier.

La representación de un proceso que varía con el tiempo en el dominio de las frecuencias es llamado un espectro y su utilidad puede verse en muchas ramas de la ciencia e ingeniería. Por ejemplo, un espectro sismográfico-geológico puede usarse para determinar una falla profunda en cualquier momento, tal como un terremoto [33].

Se han propuesto una variedad de técnicas para el análisis espectral basadas en la transformada de Fourier, una de ellas es la llamada Transformada Rápida de Fourier (FFT).

La transformada de Fourier,  $x(f)$ , de un valor real de un proceso aleatorio,  $x(t)$ , registrado sobre un intervalo de tiempo finito,  $(0, t)$  se define por:

$$x(f, t') = \int_0^{t'} x(t) \exp(-j^2 \pi f(t)) dt$$

donde  $f$  es la frecuencia,  $t$  es el tiempo,  $t'$  es el tiempo total de medición lo que es igual al número de puntos ( $x$ ) en un intervalo de muestreo =  $Nh$ .  $N$  es el número de puntos muestreados en un cierto incremento  $h$ .

Para un registro de tiempo simple,  $x(t)$ , una estimación cruda de la potencia de la función de densidad espectral,  $s(f)$ , en alguna frecuencia  $f$ ,

$$s(f) = 2/t' |x(f,t')|^2$$

numéricamente la transformada de Fourier es:

$$x/(f, t') = h \sum x_n \exp(-j^2 \pi f n h)$$

donde  $h$  es el intervalo de muestreo.

los componentes de frecuencia discreta de la FFT está dada por:

$$f_k = k/t' = k/Nh \quad \text{para } k = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$$

y los mismos componente de Fourier se calculan de la siguiente forma:

$$x_k = x(f_k, t') = \sum x_n \exp(-j^2 \pi k_n / N)$$

así la potencia espectral estimada se convierte en:

$$S(f_k) = 2/Nh |x(f_k, t')|^2 = 2h/N |x_k|^2$$

El tiempo de operación consumido en calcular el espectro en el procesamiento de los coeficientes de Fourier ( $x_k$ ), para la ordenación de  $k = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$  y  $n = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$  requieren de  $N$  operaciones de multiplicación y suma por lo tanto con la FFT la cantidad de operaciones disminuye considerablemente.

La expresión general para el cálculo de coeficientes en FFT es:

$$(k_0, k_1, \dots, k_{p-1}) = \sum_{n_0=0}^1 \sum_{n_1=0}^1 \dots \sum_{n_{p-2}=0}^1 \sum_{n_{p-1}=0}^1 x(n_0, n_1, \dots, n_{p-2}, n_{p-1}) W(k_n)$$

Las etapas involucradas en el cálculo de la estimación del poder espectral usadas en FFT se resumen en:

- a) selección de registros de tiempo,  $x(t)$ , consistente en  $N$  puntos de datos tales que  $N = 2^p$ .
- b) Aplicar una ventana a los datos en el dominio del tiempo o en el dominio de frecuencia.
- c) Calcular las componentes de Fourier,  $x_k$ , como se describió previamente
- d) Calcular la potencia del espectro para un intervalo discreto de frecuencias,  $k = 0, 1, 2, 3, \dots, N-1$ . Debe notarse que la densidad de amplitud es la raíz cuadrada de la potencia de densidad.
- e) Mejores estimaciones espectrales pueden obtenerse por la igualación de frecuencia y el promedio de los datos.

Esta etapas representan los lineamientos para el uso general de la FFT para calcular estimaciones de densidad espectral.