



PRODUCCIÓN ELECTROQUÍMICA DE POLVOS METÁLICOS

J. M. Bisang

Programa de Electroquímica Aplicada e Ingeniería Electroquímica (PRELINE), Facultad de Ingeniería Química (UNL), Santiago del Estero 2829, S3000AOM Santa Fe, Argentina.

Resumen

El trabajo revisa la producción de polvos metálicos por vía electroquímica. Se discuten los parámetros que condicionan sus características y propiedades. Se comentan los procesos convencionales de producción y se enfatiza sobre la posibilidad de generarlos a partir del tratamiento electroquímico de productos contaminados o de efluentes.

Abstract

This work summarizes the electrochemical production of metallic powders. The parameters acting upon the properties and characteristics of the powders are discussed. The conventional production processes are commented and the possibility to produce metallic powders by electrochemical treatment of contaminated products or effluents is emphasized.

1. Introducción

Los polvos metálicos ocupan un rol importante en la práctica industrial lo cual ha motivado numerosos trabajos de investigación tendientes a mejorar u optimizar los procesos de producción [1]. Ellos son usados en la fabricación de piezas dando origen a la pulvimetalurgia, como reactivos en la industria química y en procesos catalíticos o de adsorción donde son apreciados por su alta área específica. Los mayores argumentos para la producción de piezas estructurales por pulvimetalurgia son: tamaños y formas exactas, peso definido, mecanizado despreciable, alta eficiencia en el uso de materiales y bajo consumo de energía. En el caso de materiales de alta performance la pulvimetalurgia se vuelve atractiva cuando se debe operar con altos puntos de fusión, dificultad para el maquinado o el logro de microestructuras especiales. Asimismo, la pulvimetalurgia constituye un método de producción único para el caso de objetos con una porosidad definida tales como en filtros de ruidos o cojinetes autolubricantes.

La industria química hace uso de polvos metálicos, por ejemplo en las plantas de producción de cinc por vía electroquímica la eliminación de los iones cobre [2], cadmio [3] y cobalto [4] se realiza por desplazamiento electroquímico, también denominado cementación, mediante la adición de polvo de cinc en etapas consecutivas lográndose el reemplazo de los contaminantes por iones cinc. Finalmente los contaminantes quedan depositados sobre el polvo adicionado y son retirados por filtración.

Para la producción de polvos metálicos pueden distinguirse cuatro tecnologías:



- trituración de metales sólidos
- desintegración mecánica de metales fundidos
- procedimientos químicos
- electrodeposición bajo condiciones controladas para obtener directamente un polvo metálico.

El primer método es reservado a materiales frágiles. La acción desintegradora en metales fundidos puede conducirse mediante chorros de gases o líquidos que impactan sobre el fundido dando origen al proceso denominado atomización o produciendo su fragmentación mediante el uso de fuerza centrífuga. Entre los procedimientos químicos es predominante la descomposición de carbonilos de ciertos metales (Fe, Ni) formados por reacción con monóxido de carbono a alta presión y temperatura, éstos son descompuestos a baja presión para dar el polvo del metal con forma esférica. También puede mencionarse la transformación de cationes metálicos desde óxidos o sales mediante un agente reductor apropiado tal como hidrógeno o carbón. Mientras que por electrodeposición es posible reducir el ión metálico en el cátodo, bajo condiciones operativas controladas, para generar un depósito pulverulento con propiedades opuestas a las que se persiguen en los procesos de electrodeposición convencionales. Dentro de este procedimiento también puede incluirse la desintegración mecánica de electrodepósitos o la electrodeposición con formación de amalgamas y posterior destilación para liberar el polvo del metal.

La materia prima y el método de producción definen el tamaño, su distribución, forma, contenido de impurezas y costo de los polvos. La trituración produce polvos de formas irregulares, mientras que la atomización de metales líquidos da formas esféricas. Reacciones químicas usualmente dan polvos porosos que pueden comprimirse fácilmente. Los polvos producidos en forma electroquímica directa muestran amplia variedad de formas y tamaños y es posible producirlos para todos los metales y muchas aleaciones, normalmente se trabaja en fase acuosa o bien se opera con sales fundidas cuando el potencial para la deposición es muy negativo.

2. Caracterización de los polvos

Es imprescindible definir las características que se les exigen a los polvos metálicos y los procedimientos establecidos para su evaluación. En primer lugar la toma de muestra para analizar un polvo se encuentra detallada en [5]. Entre las propiedades requeridas para caracterizar un polvo metálico pueden citarse:

- composición química volumétrica y superficial. La composición volumétrica es determinada mediante las técnicas analíticas usuales, siendo de especial importancia conocer la composición superficial. Debido al alto valor del área específica es frecuente la adsorción de contaminantes o la formación de compuestos oxidados.
- morfología de los polvos. Habitualmente es documentada mediante microscopía electrónica de barrido pudiéndose apreciar las formas de los materiales obtenidos.
- tamaño promedio de partícula. Puede ser calculada a partir del área específica del polvo determinada por el método BET o por el procedimiento FSSS (Fisher sub-sieve



- sizer) [6] que mide la pérdida de carga de un gas que fluye a través de un lecho del polvo.
- distribución de tamaños de partícula. Existen varios procedimientos recomendados: (i) análisis por tamizado [7]. (ii) sedimentación desde una dispersión uniforme del polvo en un medio líquido y midiendo por turbidimetría, en función del tiempo a una dada distancia desde el nivel del líquido, la cantidad de partículas que aún no ha sedimentado [8]; alternativamente la sedimentación puede ser monitoreada por rayos X [9]. (iii) o técnicas de análisis basadas en la difracción de la luz [10].
 - velocidad de flujo del polvo metálico. Es útil para calcular la velocidad de llenado de los moldes lo que afecta a la productividad del proceso de fabricación de piezas. Se mide determinando el tiempo que tarda en fluir una masa dada de polvo por un orificio calibrado [11].
 - densidad aparente. Medida como la masa de polvo que llena un contenedor de un volumen definido [12-15].
 - compresibilidad o compactibilidad. Consiste en determinar la densidad verde, antes del sinterizado, de la probeta eyectada que fue producida a partir del polvo confinado en un molde y sometido a presión [16].

Para algunos polvos metálicos es necesario realizar adicionalmente test específicos. Por ejemplo para polvos de cobre o de hierro es conveniente determinar la cantidad de material inerte que pueden contener [17], dado que ello afectará al compactado. Similarmente, en el caso de polvos de cobre, tungsteno y hierro es necesario conocer el contenido de oxígeno que es obtenido a partir de la pérdida de peso de una muestra cuando se hace reaccionar con hidrógeno a una temperatura controlada [18].

3. Aspectos relevantes para la producción electroquímica de polvos

El tamaño de grano y la micromorfología de las polvos metálicos obtenidos por electrodeposición dependen fuertemente de los siguientes parámetros: densidad de corriente o sobrepotencial aplicado, temperatura, material catódico, tiempo de deposición así como de la composición del electrolito y del régimen hidrodinámico. Para realizar el análisis es conveniente introducir las curvas de polarización, donde se grafica la densidad de corriente en función del sobrepotencial aplicado manteniendo constante todas las restantes variables. La Figura 1 muestra una curva de polarización para la deposición de un metal cuando se asume que la reacción electroquímica tiene un control cinético mixto, es decir basado simultáneamente en la transferencia de carga y de masa.

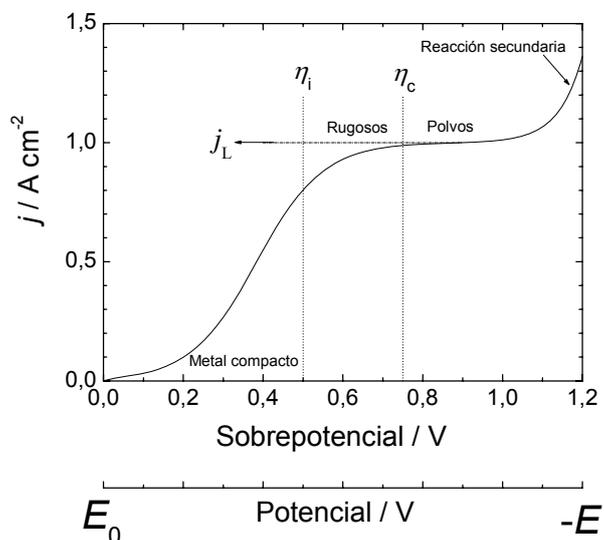


Figura 1. Variación de la densidad de corriente con el potencial aplicado indicando las características de los depósitos obtenidos.

Puede observarse que cuando el potencial es apartado del valor de equilibrio, caracterizado por un sobrepotencial nulo, comienza a circular corriente por el sistema siendo la reacción controlada por la transferencia de carga entre el electrodo y la especie reaccionante. Al volver cada vez más negativo el potencial se exige que la reacción electroquímica ocurra a mayor velocidad con lo cual la transferencia de masa comienza a tener influencia en la velocidad de la reacción electroquímica. Al continuar con potenciales más negativos la concentración superficial se agota y se alcanza la región de corriente límite, que representa la mayor velocidad que puede tener la reacción. Si se decrece aún más el potencial tendrá lugar una nueva reacción electroquímica que ocurre simultáneamente con la reacción principal, en el caso de deposición de metales se generará hidrógeno.

En las curvas de polarización para la deposición de un metal Calusaru [19] mostró que según la morfología se pueden distinguir tres rangos de sobrepotencial que originan depósitos de: (i) metal compacto, (ii) apariencia rugosa o (iii) polvos. Popov y col. [20] definen dos sobrepotenciales que separan estas regiones, mostrados en la Figura 1. Uno de ellos denominado sobrepotencial crítico para la iniciación del crecimiento de dendritas, η_i , y el sobrepotencial crítico para la formación de polvos, η_c . Por otra parte, dado que después de un período de inducción se obtienen depósitos dendríticos en todo el rango de sobrepotenciales comprendidos entre η_i y η_c , se considera η_i como el límite apropiado para distinguir entre depósitos dendríticos y compactos. Un aspecto importante es que la formación electroquímica de polvos metálicos ocurre dentro del rango de corriente límite, siendo esta determinada por la transferencia de masa. Otros autores [21, 22] son más rigurosos en la descripción de las morfologías de los electrodepósitos principalmente en la región de potencial donde se produce el metal compacto, lo cual excede el marco de este estudio. Con el fin de sintetizar los resultados experimentales para la formación de polvos de cobre Pavlović y col. [23] proponen la siguiente ecuación, estando η_i expresado en valor absoluto:



$$\eta_i = b \ln k \frac{j_L}{j_0} \quad (1)$$

Donde b es la pendiente de Tafel, k una constante ≥ 1 , j_L la densidad de corriente límite y j_0 la densidad de corriente de intercambio. En la literatura se informa una gran discrepancia entre los valores de η_i obtenidos por diferentes autores para un mismo metal, de modo que la ecuación 1 no permite determinar precisamente η_i , no obstante esta ecuación es útil como un intento para resumir la influencia de los diversos parámetros. Por ejemplo para la concentración del catión que se está depositando podemos ver que j_L es proporcional a la concentración mientras que si j_0 dependiera de la concentración con una potencia menor que la unidad, tal como se verifica para la deposición de cobre, el sobrepotencial para la iniciación de dendritas aumenta al hacerlo la concentración. Asimismo, un incremento de la agitación produce un corrimiento hacia mayores valores de η_i dado que aumenta j_L mientras que j_0 permanece constante.

En general puede decirse que toda variable que haga prevalecer el control difusional en la electrodeposición favorece la formación de polvos metálicos. Así el descenso de la concentración de la especie activa, incremento de la concentración del electrolito indiferente, decrecimiento de la agitación, aumento de la densidad de corriente de trabajo, decrecimiento de la temperatura e incremento de la viscosidad de la solución son factores que favorecen la formación de polvos metálicos.

Otra alternativa es trabajar en forma galvanostática, es decir se controla externamente la corriente, aplicando corrientes que superen el valor límite; en este caso se obtienen partículas más grandes y menos dendríticas que las obtenidas potenciostáticamente. La razón de este comportamiento es que al transcurrir el tiempo decrece el sobrepotencial aplicado como consecuencia del aumento del área del electrodo debido a la deposición, pudiéndose alcanzar valores de sobrepotencial menores a η_i .

Asimismo, es posible obtener depósitos metálicos pulverulentos de morfologías y tamaño de partícula controlados por la aplicación de sobrepotenciales pulsantes [24] y por inversión o pulsación de corriente [25]. Esta última estrategia es más simple de implementar en la práctica industrial desde el punto de vista de la instrumentación requerida, adquiriendo por consiguiente mayor relevancia. Así, las partículas formadas a bajas frecuencias son más pequeñas, mientras que a altas frecuencias se observan formas y tamaños similares a las obtenidas en deposición galvanostática. Este efecto se atribuye a la influencia de la doble capa electroquímica sobre la corriente faradaica. Al aplicar corriente inversa las partículas obtenidas pierden su apariencia de agujas debido a que al invertir la corriente los puntos de las dendritas con menor radio se disuelven más rápidamente que las puntas romas, esto hace que las partículas sean más compactas. Asimismo, al aplicar grandes amplitudes anódicas las partículas obtenidas son de menor tamaño lo cual se atribuye a un efecto de quemado de la base de la dendrita debido a la alta corriente y su desprendimiento del electrodo.



4. Producción electroquímica a partir de soluciones concentradas

La formación de depósitos metálicos en forma pulverulenta por deposición catódica es de vieja data y era operada en forma artesanal. El trabajo pionero de Ibl [26] vinculó la producción electroquímica de polvos con los principios básicos de transferencia de masa, cinética electroquímica y descripción de los parámetros que la condicionan permitiendo abandonar el empirismo que la caracterizaba para darle un sustento científico. Posteriormente Calusaru [19] revisó todos los estudios teóricos y experimentales hasta 1979 y ha descrito los aspectos básicos de la deposición de metales tanto en forma compacta como pulverulenta, prestando especial atención a la producción de los polvos de los distintos metales, electrolizando soluciones acuosas o electrolitos fundidos. Walker and Andrew [27] y más recientemente Pavlović y Popov [28, 29] han resumido los últimos avances en polvos metálicos. Si bien se ha informado que por electrólisis los polvos de más de 60 metales y aleaciones han sido producidos principalmente en sal fundida o en electrolito acuoso, por su implicancia práctica los casos más comunes son los polvos de hierro, cobre y níquel que son obtenidos en fase acuosa. Los reactores electroquímicos usados convencionalmente para la manufactura de polvos metálicos son muy similares a los empleados en la producción electroquímica de metales compactos; suelen presentar menor área catódica que anódica, posibilidad de incorporar paletas rascadoras para desprender el depósito y fondos inclinados con el fin de facilitar la extracción del polvo formado. El proceso de producción se completa con lavado y estabilizado del polvo, secado, clasificación por tamaño y empaçado.

5. Producción electroquímica de polvos asociada al tratamiento de efluentes o a la purificación de sustancias

Los compuestos químicos producidos industrialmente muchas veces necesitan ser tratados para eliminar sustancias que los contaminan, asimismo durante el proceso de producción se generan efluentes que deben ser purificados antes de su volcamiento. En ambos casos los contaminantes, por ejemplo iones metálicos, se encuentran en muy baja concentración y es factible retirarlos mediante la electroquímica. Además de valorizar al producto o tratar los efluentes la estrategia de trabajo consiste en, al mismo tiempo, transformar los contaminantes en sustancias de valor comercial. Dado que la concentración del contaminante es pequeña la reacción electroquímica frecuentemente está controlada por transferencia de masa y al ocurrir en condiciones de corriente límite origina electrodepositos rugosos y poco adherentes. Ello ha ameritado a que se investigue la factibilidad de producir polvos metálicos a partir de los iones metálicos contaminantes correspondientes. En [30] se analiza la posibilidad de generar polvos metálicos a partir de soluciones normalmente presentes en la práctica industrial y con muy baja concentración del ión activo. De ese modo se informan dos casos tipo, el primero de ellos es la remoción de arsénico desde ácido fosfórico técnico con el fin de lograr el grado alimenticio. Al respecto pueden practicarse dos estrategias. La primera [31] consiste en electrolizar el ácido fosfórico grado técnico para depositar el arsénico en el cátodo. En este caso, como la velocidad de deposición es pequeña, debido a la baja concentración del arsénico, es necesario el uso de reactores electroquímicos especiales con electrodos de alta área

específica para conseguir producciones aceptables por unidad de volumen del equipo. Después de un tiempo de operación el cátodo es retirado y la estructura tridimensional es tratada con ultrasonido para recuperar el arsénico elemental en forma de una suspensión del polvo en agua. La morfología superficial del arsénico electrodepositado fue examinada por microscopía electrónica de barrido (SEM) y los resultados son informados en la Figura 2. La parte (a) muestra al cátodo después de ser extraído del reactor electroquímico, la parte (b) representa al mismo electrodo una vez sonicado y la microfografía (c) muestra con mayor detalle al producto catódico.

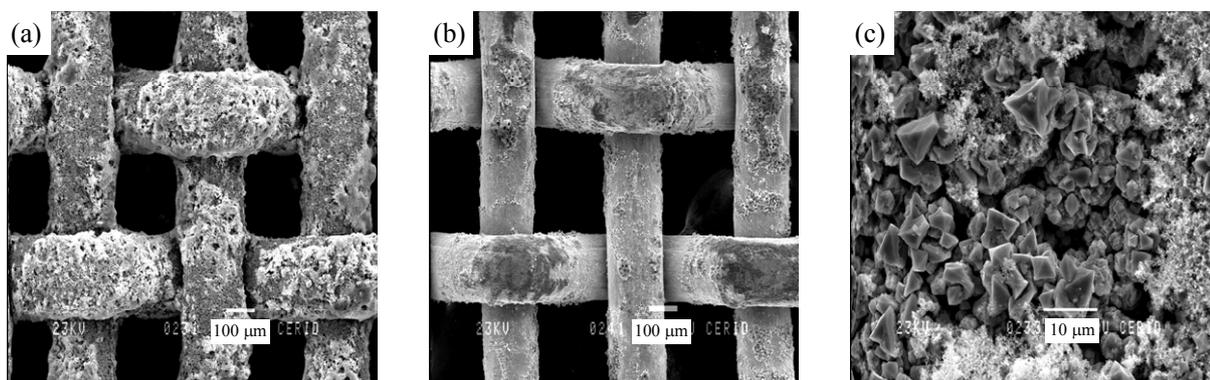


Figura 2. Micrografías del cátodo tridimensional formado por un paquete de mallas de cobre sobre el cual se depositó el arsénico. Parte (a): aspecto del cátodo después de 120 horas de electrólisis, magnificación $\times 100$. Parte (b): aspecto del cátodo después del sonicado, magnificación $\times 100$. Parte (c): idem a la parte (a), magnificación $\times 2000$.

El polvo de arsénico separado de la suspensión por centrifugación fue profusamente lavado, secado al vacío a $40\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la composición fue determinada por EDAX. La composición del polvo fue As = 50 %, Cu = 46 %, Sb 4 % y Si < 1 %. La presencia de Cu en el polvo puede ser atribuida a la corrosión del cátodo durante la parada y desarme del equipo. El antimonio está presente en algunas partidas del fósforo usado para la producción del ácido fosfórico.

Una segunda estrategia es precipitar el arsénico como trisulfuro de arsénico, separar la fase sólida y lixiviarla para dar una solución concentrada conteniendo al contaminante [32, 33]. De ese modo se puede usar un reactor electroquímico cerrado con electrodos planos paralelos para depositar al arsénico pero dividido por una membrana de intercambio iónico con el evitar la oxidación del As(III). El proceso opera en forma cíclica, una de las etapas del ciclo es la lixiviación que incrementa la concentración de arsénico en la solución decayendo la alcalinidad como consecuencia de la disolución del trisulfuro de arsénico y la otra etapa es la electrólisis en donde ocurre lo inverso. Al final de la electrólisis se consigue el polvo de arsénico y una solución alcalina que puede volver a usarse en la lixiviación. La Figura 3 muestra un polvo de arsénico así obtenido. La composición determinada por EDAX, mostrada en la Figura 4, fue 98% de As y 2 % de S. En algunas muestras se detectó una escasa cantidad de antimonio. Este producto tiene aplicación industrial.

En la Figura 3 puede observarse que el polvo obtenido tiene forma de placas, una morfología similar es informada en la Figura 2 para depósitos obtenidos mediante electrólisis del ácido fosfórico grado técnico. El tamaño del polvo puede reducirse si durante la operación de lavado se aplica ultrasonido.

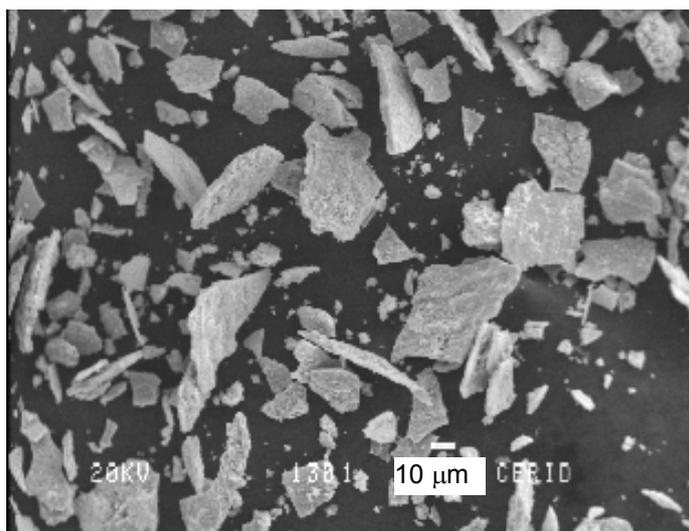


Figura 3. Micrografía de un polvo de arsénico obtenido en un tercer ciclo lixiviado-electrólisis. Magnificación $\times 480$.

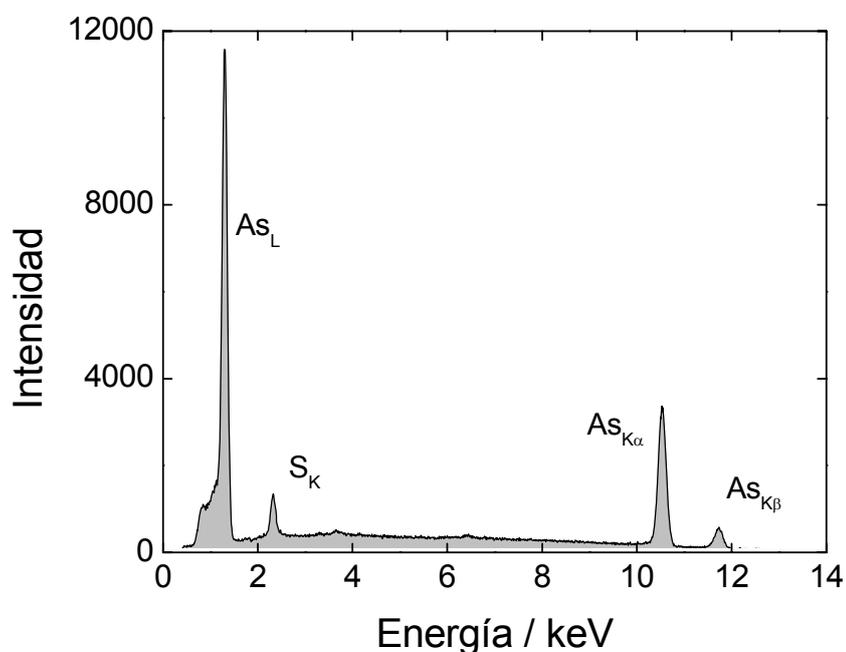


Figura 4. Espectro EDAX de un polvo de arsénico.

El segundo caso estudiado fue la deposición de cadmio [34, 35] a partir de soluciones diluidas, rango de concentración: 50-500 mg l⁻¹, que simulan efluentes

industriales. La Figura 5 muestra curvas de polarización obtenidas con un electrodo de disco rotatorio, previamente recubierto con cadmio, para diferentes valores de velocidad angular. Puede observarse que la deposición de cadmio comienza a un potencial de aproximadamente $-0,74$ V con respecto al electrodo de calomel saturado. Cuando el potencial se vuelve más negativo se incrementa la velocidad de deposición hasta alcanzar una corriente límite. Para valores de potencial aún más negativos se observa un incremento adicional de la corriente como consecuencia de la generación de hidrógeno. Asimismo, al aumentar la velocidad angular se incrementa la densidad de corriente límite.

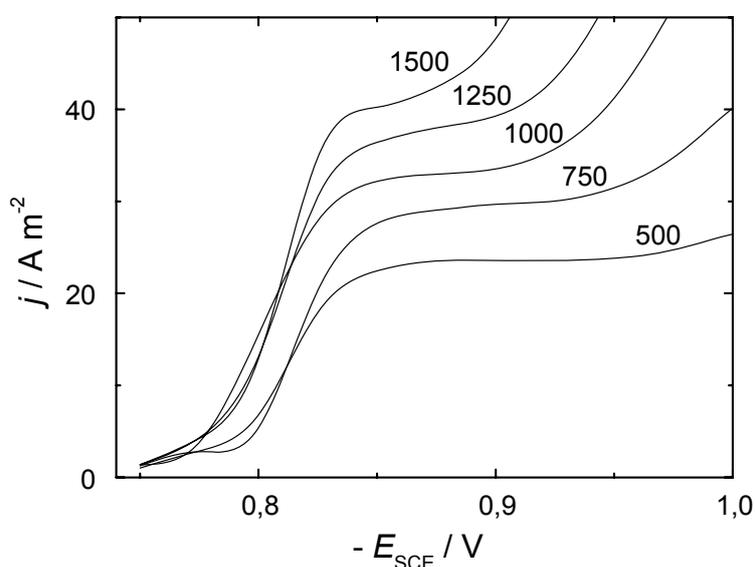


Figura 5. Densidad de corriente en función del potencial aplicado al cátodo referido al electrodo de calomel saturado. Deposición de cadmio sobre un electrodo de disco rotatorio para diferentes velocidades angulares en rpm. Velocidad de barrido: 1 mV s^{-1} . Electrolito: Na_2SO_4 1M, $C_{\text{Cd}^{+2}} = 500 \text{ mg l}^{-1}$, $\text{pH} \cong 7$. $T = 30 \text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 6 muestra la morfología de los depósitos de cadmio en función del potencial catódico al cual fueron obtenidos. En estos experimentos se empleó un reactor electroquímico continuo, no dividido, usando como cátodo un cilindro rotatorio de acero inoxidable 316 con un electrolito idéntico al informado en la Figura 5. El equipo fue operado a una velocidad angular de 1000 rpm y con el electrolito fluyendo a través del reactor con un caudal de $3,075 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$. Puede observarse que para un potencial de $-0,85$ V se obtiene un depósito con características nodulares, cuando el potencial se vuelve más negativo el depósito adquiere una apariencia dendrítica.

La Figura 7 muestra la influencia de la concentración del ión activo sobre la morfología del depósito. Puede observarse que depósitos rugosos, sin naturaleza dendrítica, fueron obtenidos para la solución diluida. No obstante, para la solución mas concentrada dendritas incipientes son observadas. Este comportamiento es concordante con trabajos previos [19].

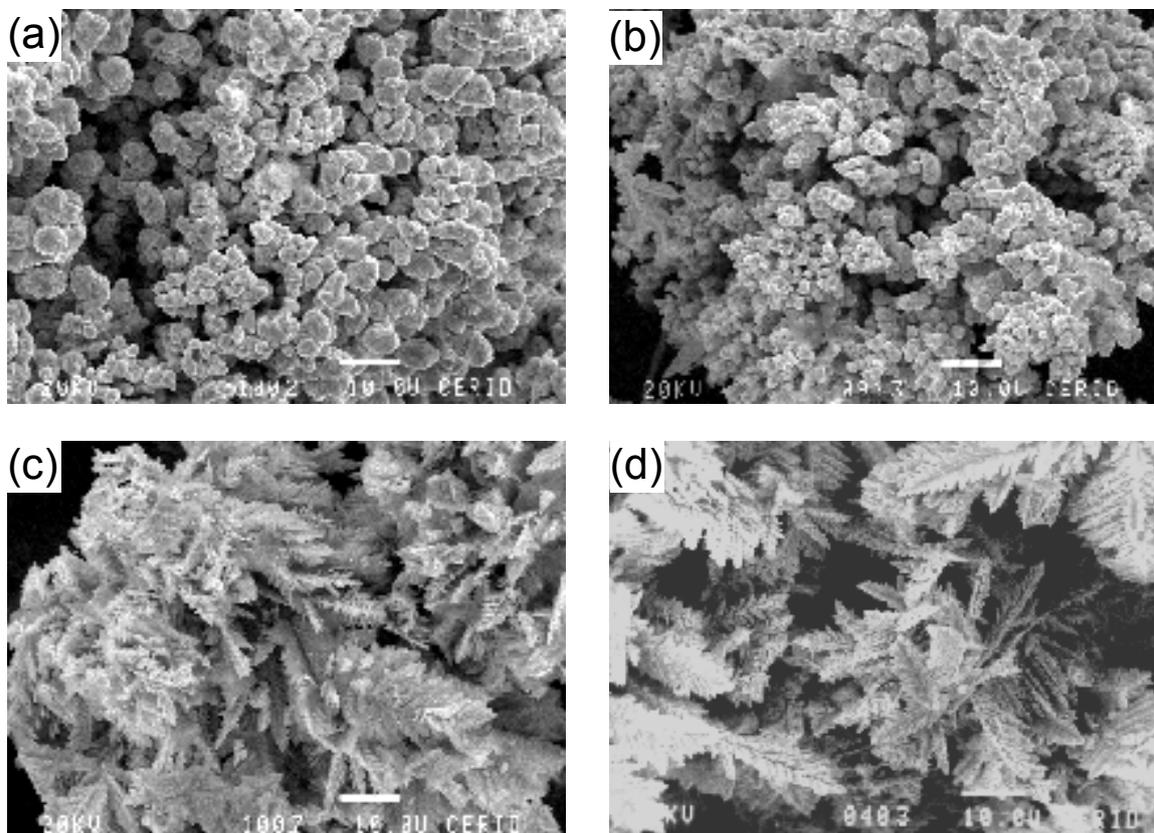


Figura 6. Micrografías SEM de depósitos de cadmio obtenidos a diferentes potenciales catódicos. Electrodo de cilindro rotatorio. (a) $E_{SCE} = -0,85$ V y $C_{in} = 479,3$ mg l^{-3} , (b) $E_{SCE} = -0,9$ V y $C_{in} = 495,22$ mg l^{-3} , (c) $E_{SCE} = -1,1$ V, $C_{in} = 493,67$ mg l^{-3} y (d) $E_{SCE} = -1,3$ V y $C_{in} = 493,67$ mg dm^{-3} . Electrolito soporte: 1M Na_2SO_4 . pH de entrada $\cong 7$. $T = 30^\circ C$. $\omega = 1000$ rpm. $Q = 3,075 \times 10^{-6}$ m³ s⁻¹. Magnificación: $\times 1200$. La barra en cada figura corresponde a 10 μm .

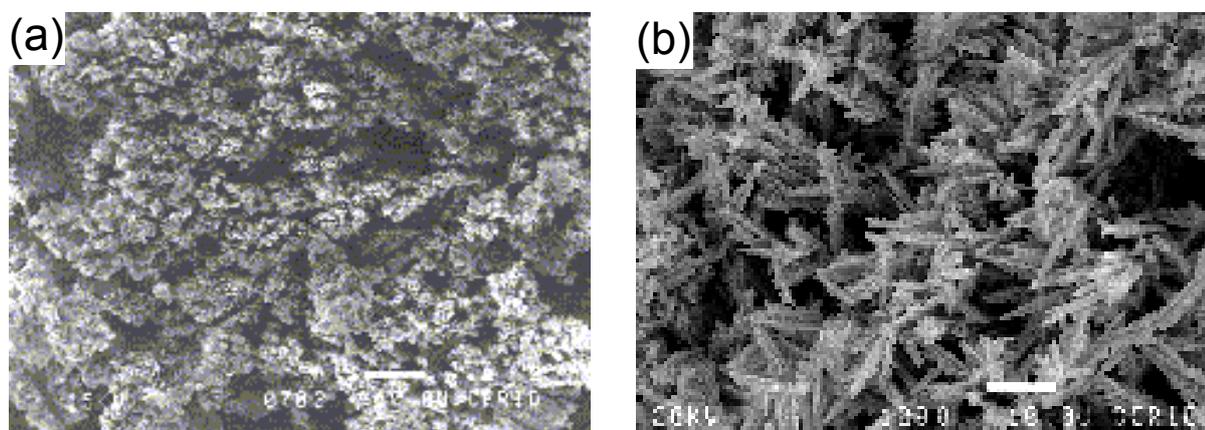


Figura 7. Micrografías SEM de depósitos de cadmio en función de la concentración del ión activo para un mismo potencial catódico aplicado. (a) $C_{in} = 91,4$ mg l^{-3} . (b) $C_{in} = 406,3$ mg l^{-3} . $E_{SCE} = -0,9$ V. Electrolito soporte: 1M Na_2SO_4 . pH de entrada $\cong 7$. $T = 30^\circ C$. $\omega = 1000$ rpm. $Q = 4,373 \times 10^{-6}$ m³ s⁻¹. Magnificación: $\times 1200$. La barra en cada figura corresponde a 10 μm .



6. Conclusión

El procedimiento electroquímico debe considerarse como una alternativa atractiva para la producción de polvos metálicos. Debe ser especialmente valorizado cuando existe la necesidad de eliminar un catión metálico contaminante ya sea en un producto o en un efluente, dado que posibilita la purificación de la sustancia y al mismo tiempo transforma al contaminante en un polvo con valor comercial.

Referencias

1. R.M. German, "Powder Metallurgy Science" 2nd ed., Princeton, New Jersey, Metal Powder Industries Federation, (1994).
2. K.G. Mishra y R.K. Paramguru, Some electrochemical studies on cementation of copper onto zinc from sulfate bath. *J. Electrochem. Soc.* **147**(9): 3302-3310 (2000).
3. Y. Ku, M.-H. Wu y Y.-S. Shen, A study on the cadmium removal from aqueous solutions by zinc cementation. *Sep. Sci. Tech.* **37**(3): 571-590 (2002).
4. T.M. Dreher, A. Nelson, G.P. Demopoulos y D. Filippou, The kinetics of cobalt removal by cementation from and industrial zinc electrolyte in the presence of Cu, Cd, Pb, Sb and Sn additives. *Hydrometallurgy* **60**(2): 105-116 (2001).
5. Standard practices for sampling finished lots of metal powders, ASTM B215.
6. Standard test method for average particle size of powders of refractory and their compounds by the Fisher Sub-Sieve Sizer, ASTM B330.
7. Standard test method for sieve analysis of granular metal powders, ASTM B214.
8. Standard test method for particle size distribution of refractory-type powders by turbidimetry, ASTM B430.
9. Standard test method for distribution of refractory metals and their compounds by X-ray monitoring of gravity sedimentation, ASTM B761.
10. Standard test method for particle size distribution of metal powders and related compounds by light scattering, ASTM B822.
11. Standard test method for flow rate of metal powders, ASTM B213.
12. Standard test method for apparent density of free-flowing metal powders, ASTM B212.
13. Standard test method for apparent density of powders of refractory metals and compounds by the Scott volumeter, ASTM B329.
14. Standard test method for apparent density of non-free-flowing metal powders, ASTM B417.
15. Standard test method for apparent density of metal powders using the Arnold meter, ASTM B703.
16. Standard test method for compressibility of metal powders in uniaxial compaction, ASTM B703.
17. Standard test method for acid-insoluble content of copper and iron powders, ASTM E194.
18. Standard test method for hydrogen loss of copper, tungsten, and iron powders, ASTM E159.
19. A. Calusaru, *Electrodeposition of Metal Powders*, Elsevier Science Publishers, Amsterdam, capítulo VII, (1979).
20. K.I. Popov, M.D. Maksimović, J.D. Trnjančev y M.G. Pavlovič, Dendritic electrocrystallization and the mechanism of powder formation in the potentiostatic electrodeposition of metals, *J. Appl. Electrochem.* **11**(2): 239-246 (1981).
21. D. Pletcher y F.C. Walsh, "Industrial Electrochemistry" (Chapman and Hall, London, 1993), capítulo 8, página 399.
22. R. Winand, Electrodeposition of metals and alloys – new results and perspectives. *Electrochim. Acta* **39** (8/9): 1091-1105 (1994).



23. M.G. Pavlović, S. Kindlová y I. Roušar, The initiation of dendritic growth of electrodeposited copper on a rotating disc electrode with changing copper concentration and diffusion layer thickness. *Electrochim. Acta* **37**(1): 23-27 (1992).
24. K.I. Popov, D.N. Keča y M.D. Maksimović, Formation of powdered copper deposits by constant and pulsating overpotential electrolysis. *J. Appl. Electrochem.* **7**(1): 77-80 (1977).
25. K.I. Popov, B.A. Mitrović, M.G. Pavlović y B.V. Toperić, Electrodeposition of silver powder by pulsating and reversing currents. *J. Appl. Electrochem.* **21**(1): 50-54 (1991).
26. N. Ibl, Applications of Mass Transfer Theory: The Formation of Powdered Metal Deposits, en: *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*, Editado por C.W. Tobias, John Wiley & Sons, New York, volumen 2, capítulo 3, (1962).
27. R. Walker y A.R.B. Sandford, Production of metal powders by electrodeposition. *Chem. and Ind. (London)* **October**: 642-647 (1979).
28. K.I. Popov y M.G. Pavlović, Electrodeposition of Metal Powders with Controlled Particle Grain Size and Morphology, en "Modern Aspects of Electrochemistry" Vol. 24, pp 299-391, editado por R.E. White, B.E. Conway and J.O'M. Bockris, Plenum Press, New York, (1993).
29. M.G. Pavlović y K.I. Popov, Meta powder production by electrolysis, en: <http://electrochem.cwru.edu/ed/encycl/>
30. J.M. Bisang, Producción electroquímica de polvos metálicos a partir de soluciones diluidas, CONAMET/SAM 2004. La Serena, Chile, 3 al 5 de noviembre de 2004. Trabajo número: T26. Libro de actas páginas 417-422.
31. J.M. Bisang, F. Bogado, M.O. Rivera y O.L. Dorbessan, Electrochemical removal of arsenic from technical grade phosphoric acid. *J. Appl. Electrochem.* **34**(4): 375-381 (2004).
32. J.M. Bisang, J.C. Bazan y F. Bogado, Producción electroquímica de polvo de arsénico. SAM/CONAMET 2005. Mar del Plata, Argentina, 18 al 21 de octubre de 2005.
33. J.M. Bisang y F. Bogado, Eliminación y recuperación de arsénico por vía electroquímica. Purificación de ácido fosfórico. XVII Congreso de la Sociedad Iberoamericana de Electroquímica, La Plata, Argentina, 3 al 7 de abril de 2006. Número de Referencia del Resumen: D4, página 233.
34. J.M. Grau y J.M. Bisang, Electrochemical removal of cadmium using a batch undivided reactor with a rotating cylinder electrode. *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, **76**(2): 161-168 (2001).
35. J.M. Grau y J.M. Bisang, Removal of cadmium and production of cadmium powder using a continuous undivided electrochemical reactor with a rotating cylinder electrode. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **77**(4): 465-472 (2002).