

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO DE LOS FENÓMENOS RELACIONADOS
CON EL DEPÓSITO DE IMPUREZAS EN EL PROCESO
DE ELECTRO-REFINACIÓN DE COBRE

TESIS MANCOMUNADA
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

PRESENTAN
ELIO GÓMEZ MARTÍNEZ
CRISTINA ADRIANA GRANDE FERNÁNDEZ

MÉXICO, D.F.

2008



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

A nuestros padres.

ÍNDICE

1.	RESUMEN.....	3
2.	INTRODUCCIÓN.....	5
	2.1 Proceso de Producción del Cobre.....	5
	2.2 Principios de la Refinación Electrolítica del Cobre.....	6
	2.3 Procedimientos para la Electro-refinación.....	10
	2.4 Control de los Procedimientos de Refinación.....	11
	2.5 Depósito de Impurezas en el Proceso de Electro-refinación.....	13
	2.6 Potenciales estándar.....	15
3.	JUSTIFICACIÓN.....	18
4.	OBJETIVOS.....	19
5.	METODOLOGÍA.....	20
6.	TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	23
	6.1 Voltamperometría Cíclica.....	23
	6.2 Electrólisis en un Reactor.....	28
	6.3 Microscopía Electrónica.....	29
	6.4 Difracción de Rayos X (DRX).....	32
7.	RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	34
	7.1 Estudio Cinético de la Disolución de Cobre.....	34
	7.2 Estudios de Voltamperometría Cíclica.....	42
	a) Electrolito ácido.....	42
	b) Electrolito de cobre.....	45
	c) Electrolito de selenio.....	46
	d) Electrolito de Bismuto.....	49
	e) Electrolito de Sulfuro de Antimonio.....	50

f)	Electrolito de Arsénico	51
g)	Electrolito de Óxido de Antimonio	53
h)	Electrolito de Manganeseo	55
i)	Electrolito de Hierro	56
	7.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis elemental (SEM-EDX)	59
	7.4 Difracción de Rayos X de Lodos Anódicos	75
	7.5 Difracción de Rayos X del Depósito y Lodos de Selenio	87
8.	CONCLUSIONES	92
9.	BIBLIOGRAFÍA	94
10.	INDICE DE FIGURAS	96

1. RESUMEN

El proyecto presentado en esta tesis consiste en la investigación del tipo de mecanismo de la contaminación de cátodos de cobre por diferentes elementos como bismuto, antimonio, manganeso, selenio y arsénico, en procesos industriales de electro-refinación de cobre.

Existen dos posibles mecanismos por los que un cátodo se contamina en el proceso de electro-refinación: uno es la contaminación física, por partículas sólidas suspendidas en el electrolito, que quedan ocluidas en el depósito que se obtiene finalmente en el cátodo. El otro es la contaminación química, resultado de una reducción electroquímica de un ion contaminante disuelto en el electrolito.

Las actividades realizadas fueron la síntesis electroquímica de depósitos de los diferentes contaminantes a partir de soluciones electrolíticas sintéticas, que fueron formuladas con el objetivo de aislar y conocer las características de los depósitos con cada posible contaminante.

Se realizaron pruebas para determinar la cinética de disolución de cobre, así como estudios de voltamperometría cíclica, con electrodo de cobre, en electrolitos conteniendo ácido sulfúrico, sulfato de cobre y en medios con selenio, bismuto, manganeso, arsénico y antimonio. Cada depósito fue analizado por microscopía electrónica de barrido y espectroscopía de electrones X característicos (EDX).

Se encontraron depósitos importantes de selenio, formando una fase de seleniuro de cobre. Se determinó una contaminación física en el caso

del antimonio. El resultado más relevante en esta serie de experimentos es haber detectado la presencia de fases de cobre contaminadas por azufre, aparentemente formando sulfuros de cobre.

En el caso del antimonio se encontró que, a partir de sulfuros de este metal no hay un depósito electroquímico y sí uno físico. Cuando las especies fuente de antimonio son óxidos, se observa claramente una reducción electroquímica que contamina los depósitos catódicos.

2. INTRODUCCIÓN

El cobre está presente en la corteza terrestre principalmente en forma de minerales sulfurados como la calcopirita (CuFeS_2), bornita (Cu_5FeS_4) y calcocita (Cu_2S). La concentración de estos minerales en un mineral es baja, las menas más comunes contienen de 0.5% (minas a cielo abierto) hasta 1 a 2% de cobre (en minas subterráneas) ¹.

El cobre también se presenta en forma de minerales del tipo de carbonatos, óxidos, silicatos y sulfatos pero en menor concentración ¹.

Casi el 90% de cobre que se produce en el mundo proviene de los minerales de sulfuro. Éstos no se tratan fácilmente con los métodos hidrometalúrgicos (no se lixivian con facilidad) de manera que la mayor parte de la extracción es mediante técnicas pirometalúrgicas.

2.1 Proceso de Producción del Cobre

El mineral extraído pasa en primer lugar por un proceso de molienda. En el caso de los minerales oxidados el proceso productivo implica exponer el material a una solución de lixiviación, que producirá soluciones de sulfato de cobre, las cuales son sometidas posteriormente a un proceso de extracción con solventes y posteriormente a un sistema de electro-obtención cuyo resultado final son los cátodos de cobre con 99.99% de pureza.

Los minerales sulfurados pasan primero por trituración y molienda, luego por procesos de clasificación hasta obtener el concentrado de cobre, que tiene 30% del metal. Su purificación posterior se realiza en

hornos que permiten obtener cobre blister (94% a 98% de pureza) o cobre anódico (99.4% de pureza).

Todo el cobre anódico y parte del blister producido mediante los procesos mencionados antes se refina electroquímicamente para obtener cobre catódico de alta pureza (>99.99% de cobre) el cual es apropiado para diversos usos, entre ellos el eléctrico. La secuencia del proceso completo se muestra en la figura 1.

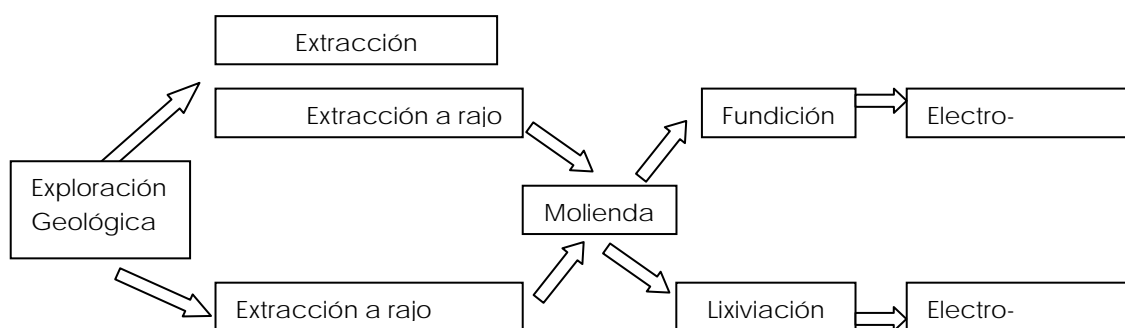


Figura 01. Secuencia de proceso.

2.2 Principios de la Refinación Electrolítica del Cobre.

La electro-refinación consiste en la disolución electroquímica del cobre de los ánodos impuros y el depósito selectivo de este cobre disuelto en forma pura sobre cátodos de cobre. La electro-refinación tiene dos objetivos:

- a) Eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre. La pureza del cobre electro-refinado es mayor del 99.9% de Cu, con menos de 0.004% de impurezas metálicas y azufre, lo cual es

apropiado para todos los usos industriales, incluyendo las aplicaciones en ingeniería eléctrica.

- b) Esta pureza no se obtiene sólo mediante las técnicas de refinación térmica. La electro-refinación separa las impurezas valiosas del cobre. Éstas pueden ser recuperadas después como subproductos metálicos.

Muchas de las impurezas (como plata, oro, bismuto, plomo, platino y estaño) de los ánodos son insolubles en el electrolito y pasan a formar lo que se denominan lodos anódicos.

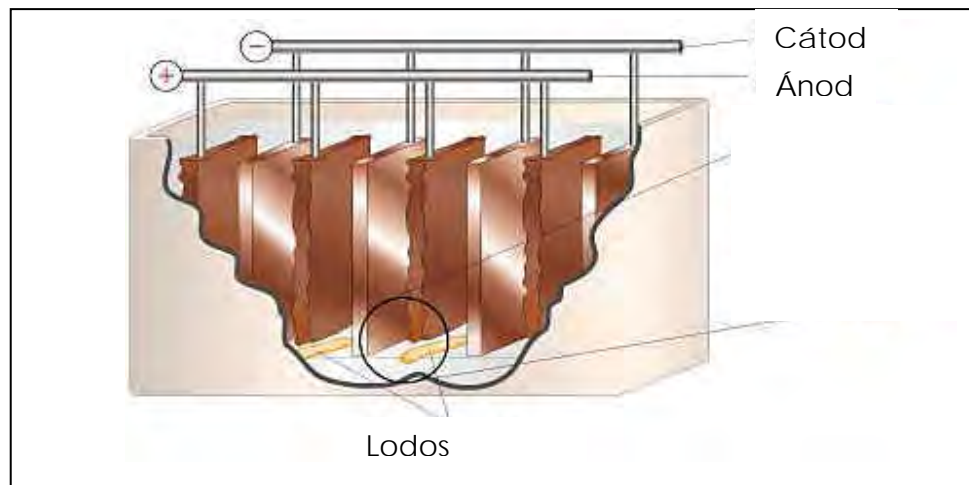


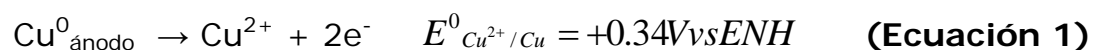
Figura 02. *Proceso de electro-refinación a escala* ¹⁴.

Como se puede observar en la figura 2, la electro-refinación se lleva a cabo exclusivamente con el sistema múltiple (paralelo) en el cual los ánodos y cátodos en cada una de las celdas electrolíticas están intercalados en un acomodo eléctricamente en paralelo. Con este sistema, todos los ánodos dentro de una celda deben estar a un solo

potencial eléctrico y todos los cátodos están en otro potencial más negativo. Cada cátodo está colocado generalmente entre dos ánodos.

La aplicación de una diferencia de potencial eléctrico entre un ánodo de cobre (electrodo positivo) y un cátodo de cobre (electrodo negativo), ambos sumergidos en una celda que contenga una solución de sulfato de cobre acidificada, origina que tengan lugar las reacciones y procesos siguientes:

- a) El cobre del ánodo se disuelve electro-químicamente dentro de la solución con lo que se producen cationes de cobre más electrones.



- b) Los electrones liberados por la reacción son conducidos hacia el cátodo a través del circuito externo a la celda, mediante un suministro de energía eléctrica externa.

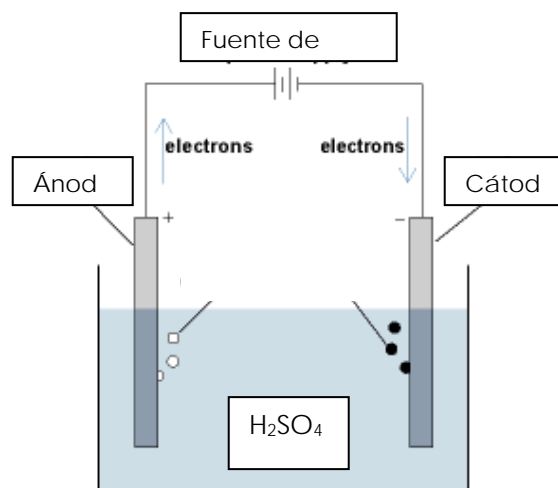
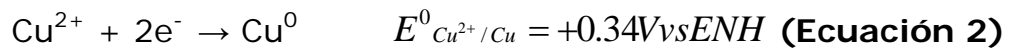


Figura 03. Celda electroquímica

- c) Los iones Cu^{2+} en la solución son transportados por difusión, convección y migración, hacia el electrodo negativo (cátodo).
- d) Los electrones y los iones Cu^{2+} se recombinan en la superficie del cátodo para producir cobre metálico que se deposita sobre el cátodo.



Los efectos finales son la disolución electroquímica del cobre del ánodo, el transporte de iones de cobre hacia el cátodo y el depósito de cobre sobre la superficie del cátodo. La reacción electroquímica total es la suma de las reacciones anódica y catódica, es decir:



Para la cual el potencial teórico reversible, o sea, la diferencia entre los potenciales de cada electrodo es cero.

En la práctica real, la resistencia al flujo de corriente en el electrolito (por transporte de iones) y la resistencia al flujo de electrones en las barras de distribución y conexiones eléctricas deben ser vencidas aplicando una tensión entre los ánodos y cátodos. También existe una sobretensión ($\approx 0.06 \text{ V}$) necesaria para el depósito de cobre sobre el cátodo y uno más pequeño en el ánodo. La tensión en las celdas industriales, es decir, entre los ánodos y cátodos es de 0.25 a 0.3 V^1 .

2.3 Procedimientos para la Electro-refinación

La electro-refinación comienza al iniciarse el flujo de electrolito a través de la hilera o sección de celdas de la refinería recientemente limpiadas, seguida por la colocación en grupo de un conjunto completo de ánodos y hojas de inicio en cada celda. En las refinерías modernas, los ánodos y las hojas de inicio (cátodos de acero) están cuidadosamente espaciadas por medio de grúas de posición fija de manera que existen pocas probabilidades de un corto circuito accidental.

Una vez que los ánodos y las hojas se colocan, se hacen las conexiones eléctricas necesarias y el cobre se disuelve gradualmente en los ánodos y se deposita sobre los cátodos a medida que la corriente pasa entre ellos. El procedimiento usual es producir un cátodo por cada dos ánodos, para lo que se necesitan 12 a 14 días. Los cátodos pesan entre 100 y 165 Kg después de la refinación, con este peso pueden manejarse fácilmente durante los procesos posteriores, operaciones de corte o colada continua para producir alambrón.

Las celdas se inspeccionan regularmente durante la electro-refinación para localizar pares ánodo/cátodo en corto circuito. Los cortos circuitos dan por resultado bajas eficiencias de corriente y consumo extra de combustible, de manera que deben ser eliminados tanto como sea posible. La inspección se hace con gausímetros manuales que detectan la magnitud de la corriente eléctrica a través de cada cátodo, también milivoltímetros colocados permanentemente en cada celda, o mediante examen de imágenes de infrarrojo, con lo que se localizan los

cátodos calientes de alta corriente. Los últimos dos métodos han mejorado considerablemente los procedimientos de refinación.

Los cortocircuitos se eliminan dando un nuevo espaciado a los ánodos y cátodos con fallas o eliminando los "nódulos" de cobre depositado electrolíticamente que pudieran haber crecido entre los pares ánodo-cátodo por el cortocircuito.

Al final de un ciclo de ánodo, cada uno de ellos ha sido disuelto electro-químicamente en casi 85%. Los restos de los ánodos sin disolver (desperdicio o chatarra) se retiran de las celdas y después de lavados, se funden y se vuelven a vaciar como ánodos nuevos. Se retira el electrolito de las celdas y los residuos del ánodo se canalizan hacia un sistema de donde se recolectan y desde donde son transportados a la planta de recuperación de metales preciosos. Entonces comienza de nuevo el ciclo de refinación.

2.4 Control de los Procedimientos de Refinación

Los factores técnicos más importantes en la electro-refinación son:

- a) Pureza del cátodo.
- b) Producción.
- c) Consumo de energía.

Las variables más importantes que determinan estos parámetros son:

- a) Calidad del ánodo (uniformidad en la forma y peso).
- b) Condiciones del electrolito (pureza, concentración, temperatura,

velocidad de circulación).

c) Densidad de corriente del cátodo.

En la figura 4 se muestra la secuencia de procesos desde la fundición del cobre para la formación de cobre anódico (99.4% de pureza) hasta el proceso de electro-refinación en el cual se obtiene cobre catódico con 99.99% de pureza.

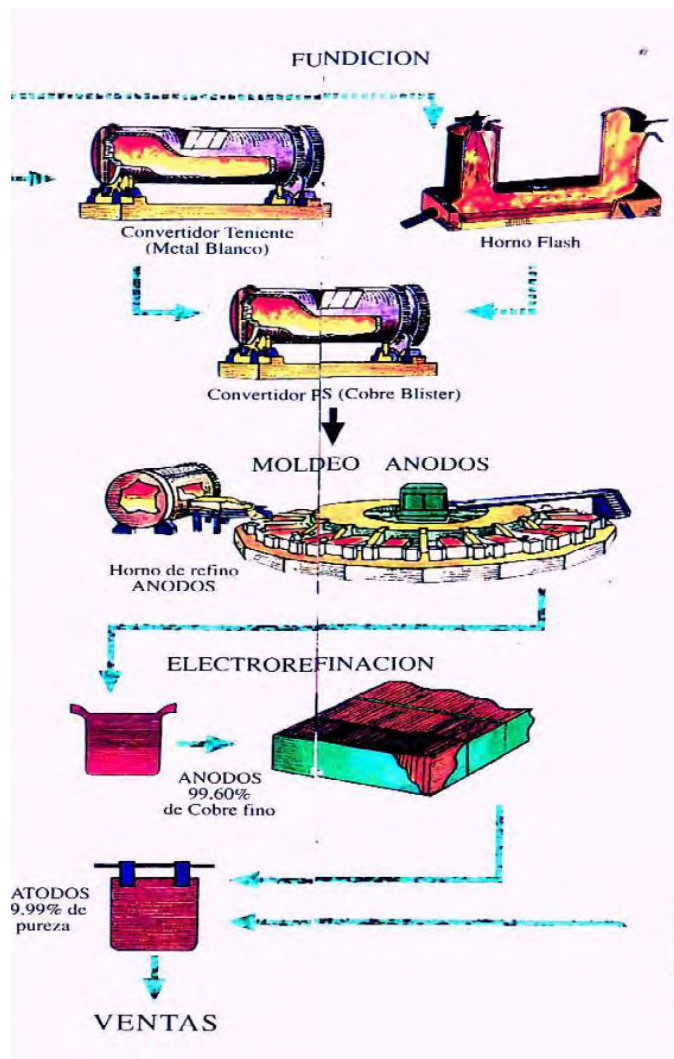


Figura 04. Producción de ánodos y electro-refinación de cobre ¹⁴.

2.5 Depósito de Impurezas en el Proceso de Electro-refinación.

Los cátodos de cobre obtenidos del proceso de electro-refinación en diferentes complejos metalúrgicos contienen impurezas provenientes de especies presentes en el ánodo, principalmente Bi, As y Sb ². Con la disolución del ánodo pasan al electrolito diferentes especies químicas que pueden tener influencia en la calidad del depósito catódico de cobre. Los elementos que constituyen estas impurezas provenientes de los ánodos pueden formar un precipitado que se concentra en el fondo de las celdas de electrólisis sin causar contaminación importante de los cátodos, pero cuando estos elementos se encuentran disueltos en forma de iones pueden ser reducidos en los cátodos, disminuyendo su pureza. Algunas especies pueden formar lodos flotantes que, al tocar los cátodos, los contaminan mecánicamente y quedan ocluidos en el depósito ³.

El caso del antimonio es interesante, pues en función del estado de oxidación en que se encuentre, este elemento puede formar especies que constituyan uno de estos lodos flotantes o, por el contrario, incorporarse a los lodos anódicos que son recuperados en el fondo de la celda ⁴. Durante la electrólisis, el antimonio es disuelto bajo la forma de ácido antimonioso (HSbO_2) que es rápidamente oxidado por el oxígeno disuelto en la solución, para generar ácido antimónico (HSb(OH)_6). Ambos ácidos constituyen un lodo flotante que contamina al cátodo. En algunos casos se ha empleado ácido sulfuroso en la formulación del electrolito para disminuir la cantidad de lodo flotante formado: el dióxido de azufre participa en la reducción del ácido antimónico en ácido antimonioso, el cual se disocia fácilmente en H_2O y óxido de antimonio

(Sb₂O₃, valentinita) que se incorpora al lodo anódico y sedimenta en el fondo de la celda ^{4,5}.



Fenómenos similares al arriba descrito pueden ocurrir con otros elementos, pero la presencia de diferentes especies en el electrolito y sus interacciones pueden también provocar resultados diferentes.

La morfología y dureza de los depósitos de cobre depende de las condiciones en que se realiza la electrólisis. La aplicación de corriente directa o de pulsos rectangulares de potencial conduce a depósitos uniformes, mientras que con una señal triangular o de pulso cuadrado se obtienen pobres resultados. La aplicación galvanostática de densidades de corriente bajas hace que el depósito esté formado de cristales grandes con una superficie no uniforme porque el depósito ocurre por crecimiento de algunos núcleos de cobre. Con densidades de corriente mayores el tamaño de grano es menor pues ocurre una nucleación masiva. Sin embargo, densidades de corriente muy elevadas producen agregados o depósitos dendríticos debido a que la reacción es controlada por la rapidez del transporte de cationes del electrolito a la superficie del electrodo ⁶.

La formación de depósitos en electrolitos de diferentes composiciones y mediante la aplicación de diferentes condiciones de electrólisis y su análisis químico y por microscopía permitirá establecer el tipo y la cantidad de contaminantes, así como los efectos que tengan en el depósito y será la base de soluciones adecuadas.

2.6 Potenciales estándar

Al ser la medición de potencial una medición comparativa, se tiene por convenio de la IUPAC que la reacción de equilibrio electroquímico entre protones e hidrogeno molecular:



Tiene el potencial estándar igual a cero con respecto al electrodo normal de hidrógeno (ENH), esto es debido a que: para medir este potencial se utiliza el electrodo normal de hidrógeno, el cual tiene un alambre y una placa de platino platinizado, y se le burbujea hidrógeno a una presión de 1 atm en ácido clorhídrico 1.18 M. Por lo tanto:

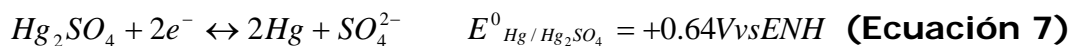
$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}} \quad \text{(Ecuación 6)}$$

$$a_{ox} = 1$$

$$a_{red} = P^0 = 1atm$$

$$E_{eq} = E^0 = 0V_{vsENH}$$

En este proyecto el electrodo de referencia que se utilizará es el electrodo de sulfato mercurioso (Hg/Hg₂SO₄).



En la siguiente tabla (Tabla 1) se reportan los potenciales estándar de reducción de media celda en solución acuosa a 25°C, los cuales, servirán de referencia para pruebas posteriores.

Tabla 1. Potenciales Estandar de distintos pares redox.

Equilibrio electroquímico	V vs ENH	V vs Hg/Hg ₂ SO ₄
$Mn^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Mn^0$	-1.18	-1.82
$Fe^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Fe^0$	-0.44	-1.08
$2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2$	0	-0.64
$Sb^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Sb^0$	0.20	-0.44
$As^{3+} + 3e^- \leftrightarrow As^0$	0.24	-0.40
$Bi^{3+} + 3e^- \leftrightarrow Bi^0$	0.32	-0.32
$Cu^{2+} + 2e^- \leftrightarrow Cu^0$	0.34	-0.30
$Se^{4+} + 4e^- \leftrightarrow Se^0$	0.74	0.10
$Fe^{3+} + 1e^- \leftrightarrow Fe^{2+}$	0.77	0.13
$1/2O_2 + 2e^- + 2H^+ \leftrightarrow H_2O$	1.23	0.59

En la figura 5 se muestra la serie electromotriz de las especies a tratar en este trabajo.

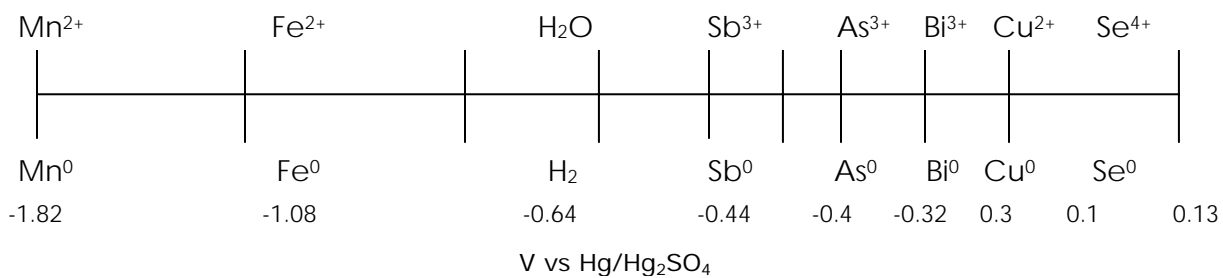


Figura 05. Serie Electromotriz

De la figura 5 se puede ver que el selenio y el cobre son metales más nobles que el manganeso, hierro, antimonio y bismuto, por lo que debería ser posible obtener electro-depósitos de cobre con alta pureza, mediante el control del potencial eléctrico del cátodo. El arsénico es un metaloide cuya contaminación debe también ser posible evitar.

3. JUSTIFICACIÓN

En Agosto de 2007 se firmó un convenio específico con Mexicana de Cobre, para dar inicio a este proyecto, el cual tuvo como fin resolver una problemática específica de esta unidad minera. El problema principal es la contaminación de cátodos en el proceso de electro-refinación de cobre, ya que afecta a la eficiencia del proceso y contamina los depósitos de cobre; lo cual significa una pérdida económica muy grande para esta unidad.

Este proyecto beneficiara también a la UNAM, ya que con esto se logra una mejor interacción entre la investigación de la Universidad Nacional con el sector industrial del país.

En este proyecto se desarrolló una investigación sobre los diferentes tipos de contaminación que puede tener el electrolito utilizado en la electrólisis industrial para el depósito de cobre (electro-refinación). Esto es de gran ayuda para la industria ya que con él se puede tener un mejor entendimiento del proceso; del por qué y cómo actúan los diferentes contaminantes del proceso, se espera que con esto en un futuro se pueda controlar de manera mucho más fácil este tipo de contaminación y con ello se logrará un proceso no sólo más limpio sino más eficiente.

Además, esta investigación justificara el conocimiento sobre los diferentes efectos que tienen cada uno de los contaminantes del electrolito en el depósito de cobre, y sobre qué tanto influyen los contaminantes en la eficiencia de la electrólisis.

4. OBJETIVOS

- Conocer los mecanismos químicos y físicos en que impurezas de diferentes contaminantes del electrolito son incorporadas en los cátodos de cobre, en el proceso de electro-refinación del cobre.
- Conocer cómo es que afectan al depósito de cobre y a la eficiencia del proceso los diferentes contaminantes como el selenio, arsénico, bismuto y antimonio en la electrólisis, ya sea por oclusión del contaminante sólido al entrar en contacto físico con el cátodo, o por reducción vía electroquímica.
- Determinar la cinética de la disolución electroquímica del cobre al variar la concentración de ácido sulfúrico y posteriormente variando las diferentes intensidades de corriente.

5. METODOLOGÍA

1. Búsqueda en diferentes fuentes de información (Hemeroteca, Biblioteca, Internet, etc...).
2. Estudio de los procesos de interés, así como de los conceptos electroquímicos necesarios para el conocimiento integral del tema.
3. Estudio de la cinética de electro-disolución de cobre. Para esta etapa se intenta modelar la primera Ley de Faraday mediante las siguientes actividades:
 - 3.1 Montaje de una celda electroquímica con dos electrodos: uno de grafito de 99.999% de pureza y 0.6cm de diámetro de baja densidad y otro de cobre de 99.99% de pureza de 0.2cm de diámetro. Se prepara una disolución de ácido sulfúrico (0.5M) como electrolito, y se hace pasar una cierta intensidad de corriente (1A) a través de la celda de tal forma que el electrodo de cobre funcione como ánodo (se disuelve) y se forme el depósito de cobre sobre el electrodo de grafito (cátodo).
 - 3.2 Repetición del experimento anterior con electrolitos de ácido sulfúrico a diferentes concentraciones (0.5M y 1M) y realizar la electrólisis a una intensidad de corriente constante (1A). Pesar el electrodo de cobre antes y después de la electrólisis para saber la cantidad de cobre que se disolvió. Se analizará

el cambio de la cantidad de cobre oxidado con respecto de la concentración de ácido en el electrolito.

- 3.3 Repetición del proceso de electrólisis descrito anteriormente, pero esta vez, manteniendo constante la concentración de electrolito (0.5M), mientras se varía la intensidad de corriente (0.25A, 0.5 y 1A). Nuevamente se pesa el electrodo de cobre antes y después de la electrólisis. Con esto se obtiene la cantidad de cobre disuelto. Se hará la correlación de la cantidad de cobre disuelto con respecto de la intensidad de corriente aplicada.
 - 3.4 Repetición del proceso de electrólisis anterior, pero esta vez utilizando como ánodo una placa de cobre de 99.99% de pureza de 1.5 cm² y como cátodo una placa de acero 316-L pulido con papel abrasivo de SiC número 2000. De la misma forma se varía tanto la concentración de electrolito (0.5M y 1M) como la intensidad de corriente (0.5A y 1A).
4. Pruebas de voltamperometría cíclica con un potencióstato Voltalab PST050, en soluciones de ácido sulfúrico 0.5M, con un alambre de cobre de 99.99% de pureza con un diámetro de 0.2 cm como electrodo de trabajo, un contraelectrodo de grafito de 99.999% de pureza de 0.6 cm de diámetro y un electrodo de referencia de sulfato mercurioso (Hg/Hg₂SO₄). Se determinará el potencial de circuito abierto y los ciclos de potencial se realizarán con diferentes valores de rapidez de barrido (5, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000 mV/s) en una ventana electroquímica entre -400 y 400 mV vs. Hg/Hg₂SO₄.

5. Experimentos de depósito en electrolitos sintéticos con diferentes especies contaminantes (Bi, Se, Sb, As) primero una por una, en diferentes concentraciones. Barridos de voltamperometría cíclica para cada uno de los electrolitos sintéticos estudiados con diferentes rapidezces de barrido (5, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mV/s). Haciendo barridos hacia potenciales negativos y hacia potenciales positivos. Aún cuando se realicen barridos de voltamperometría cíclica en todas las rapidezces mencionadas, se reportara una sola, la que mejor exprese la información necesaria.
6. Análisis por Microscopías Electrónicas de Barrido (SEM) en depósitos, buscando detectar la presencia de impurezas, determinando su morfología, composición, características cristalográficas y estado de oxidación.
7. Estudio de Difracción de Rayos X de los lodos anódicos de planta y de productos de electrólisis en los casos en que sea posible obtener una cantidad de muestra suficiente para estos análisis.
8. Estudio del depósito de selenio sobre un sustrato de cobre en un medio de ácido sulfúrico (180g/L) y dióxido de selenio 0.01M.
9. Estudio de Difracción de Rayos X del depósito de selenio y de los lodos que precipiten en la prueba mencionada en el punto anterior.

6. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

6.1 Voltamperometría Cíclica

Se basa en la medida de la intensidad de corriente en función del potencial aplicado a un electrodo, en determinadas condiciones. Se utiliza, en la implementación de esta técnica, un potencióstato conectado a una celda de tres electrodos: un electrodo de trabajo, uno de referencia y un contra-electrodo. El electrodo de referencia tiene un potencial constante y con respecto de él se controla el potencial del electrodo de trabajo, en cuya superficie se desean estudiar fenómenos electroquímicos; el contra-electrodo permite cerrar el circuito eléctrico. Si al electrodo de trabajo se aplica un potencial en que ocurre una reacción de oxidación, automáticamente en el contra-electrodo ocurrirá una reducción. Los electrodos de trabajo que se utilizan en estas técnicas se caracterizan por tener una superficie muy pequeña, puesto que al aplicar altas rapidezces de barrido se obtienen corrientes eléctricas elevadas. Por esto, el uso de electrodos de alta área superficial no es adecuado para estas determinaciones pues las elevadas corrientes eléctricas obtenidas pueden estar fuera del rango de operación de la mayor parte de los potencióstatos.

Las técnicas voltamperométricas permiten el análisis cualitativo y cuantitativo de una gran cantidad de especies orgánicas e inorgánicas. La voltamperometría reúne a una serie de técnicas analíticas en las cuales se realizan medidas de la intensidad de corriente obtenidas al aplicar un potencial sobre un electrodo de trabajo.

El potencial aplicado suele ser variable, siguiendo diversos programas en función de tiempo, es decir, con diferentes rapidezces de barrido. Al aplicar un potencial eléctrico sobre el electrodo de trabajo se suministra una energía de activación al sistema y con esta se mide la intensidad de corriente para cada potencial, que es una medida de la rapidez de reacción.

Existen diferentes tipos de voltamperometría según la forma en que se aplique el potencial (de barrido lineal, diferencial de impulsos, de onda cuadrada, cíclica, etc.). Uno de los más utilizados es la voltamperometría cíclica en la que se va aumentando el potencial linealmente hasta un máximo y luego se le hace disminuir hasta alcanzar el valor inicial. Se trata de una técnica que tiene una gran utilidad en el estudio de los mecanismos de reacción y de las rapidezces de los procesos redox.

La voltamperometría cíclica se caracteriza por la aplicación de una señal de potencial triangular (un ciclo) sobre un electrodo estacionario y sin agitación. En la Figura 6 se presenta la función potencial – tiempo que se aplica de forma más común en un ciclo de voltamperometría.

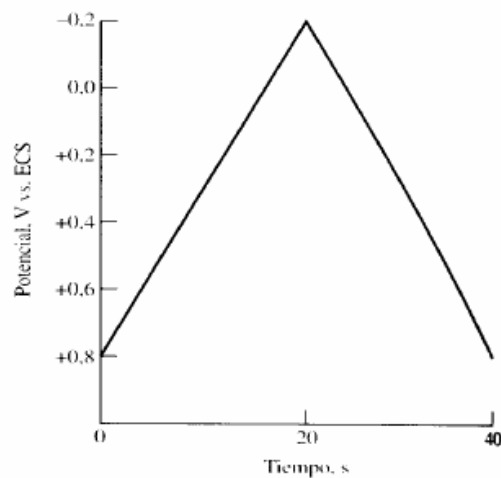


Figura 06. Variación del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica ⁹.

Un ciclo puede repetirse varias veces y los potenciales en los que se aplica el cambio en la dirección del barrido reciben el nombre de potenciales de inversión. Se trata de una técnica muy versátil en que se pueden variar potenciales de inversión entre un ciclo y otro para determinar, por ejemplo, la formación de intermediarios, o se puede variar la rapidez de barrido para detectar la existencia de intermediarios de reacción con tiempos de vida cortos. Los intervalos de potencial se escogen teniendo en cuenta los valores en los que se produce la oxidación o la reducción controladas por difusión o por activación de uno o varios analitos.

Por lo general esta es la primera técnica que emplea un investigador en electroquímica cuando se enfrenta con un sistema reaccionante desconocido, pues en un corto tiempo se puede obtener

información valiosa sobre potenciales de oxidación, mecanismos de reacción, o adsorción y desorción de especies.

La respuesta del potencióstato a una función de entrada de voltamperometría cíclica es una curva corriente – potencial, denominada voltamperograma. En la Figura 7 se presenta un voltamperograma típico de un par redox reversible.

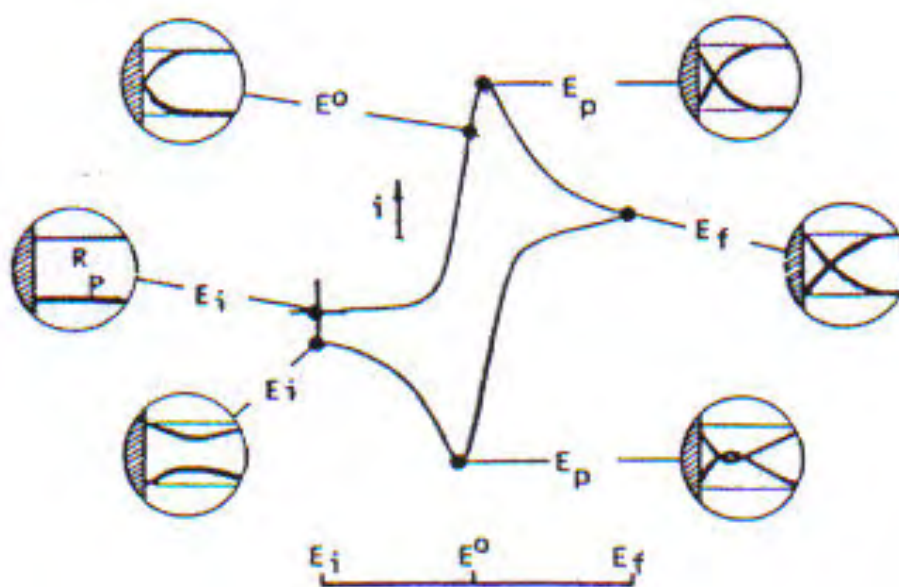


Figura 07. Voltamperograma: gráfica corriente- potencial, resultado de un experimento de voltamperometría cíclica ⁹.

Se presentan perfiles de concentración que corresponden a distintas características del voltamperograma ⁹.

Por convención, una corriente eléctrica positiva corresponde a un proceso anódico, mientras que una negativa está asociada con un proceso catódico.

La imagen muestra el camino que se sigue en una voltamperometría cíclica, en donde se llevan a cabo las siguientes reacciones de un sistema rápido, con estequiometría uno a uno:



Al inicio del experimento hay un exceso importante de la especie R con respecto de P. El potencial del electrodo de trabajo corresponde a una situación de corriente nula (E_i). Se inicia el barrido incrementando gradualmente el potencial hacia valores positivos. En el punto en que se observa una corriente eléctrica, las concentraciones de R y P cambian: la del reactivo (R) disminuye en la superficie del electrodo, al ser consumido por la reacción anódica (Ecuación 8); la del producto (P) aumenta en la superficie al ser generado por la misma reacción anódica.

Se establecen gradientes de concentración y flujos difusionales, de R hacia el electrodo y de P hacia el seno del electrolito. Cuando las concentraciones de superficie de R y P son iguales, el potencial alcanzado es el de equilibrio (E^0), de acuerdo con lo que establece la ley de Nernst (Ecuación 6), considerando que las concentraciones puedan ser una buena aproximación de las actividades de cada especie. Posteriormente la intensidad de corriente aumenta y llega a un máximo que corresponde a la situación en que la concentración de superficie de R llega a cero. A partir de este punto (E_p) la reacción está controlada por la difusión. La corriente eléctrica disminuye a partir del potencial de pico, pues la diferencial de concentración entre seno y superficie ha alcanzado su valor máximo y la diferencia en distancia que abarca dicha diferencia de concentración comienza a aumentar. Puesto que la corriente eléctrica es directamente proporcional al gradiente de

concentración, esta disminuye. El punto (E_f) es donde el potencial aplicado se invierte para dar lugar al barrido de regreso. Se activa la reacción de reducción (Ecuación 9) y luego se alcanza un potencial de pico catódico cuando las concentraciones de superficie vuelven a sus valores originales.

6.2 Electrólisis en un Reactor

Consiste en el conjunto de reacciones electroquímicas, de sustancias presentes en la solución, que suceden debido al paso de una corriente eléctrica. En una celda electroquímica de dos electrodos se aplica una corriente eléctrica continua mediante un par de electrodos conectados a una fuente de alimentación eléctrica de corriente, a un par de electrodos sumergidos en la disolución. El electrodo conectado al polo negativo sufre un proceso de reducción por eso se le llama cátodo, y el conectado al positivo sufre una oxidación y se le llama ánodo. Cada electrodo atrae a los iones de carga opuesta. Así, los iones positivos, o cationes, son atraídos al cátodo, mientras que los iones negativos, o aniones, se desplazan hacia el ánodo. Sustancias sin carga eléctrica neta pueden ser especies electroactivas, es el caso de numerosas moléculas orgánicas, que pueden presentar dipolos o no, así como micelas o partículas en suspensión. En el caso de este trabajo, los electrodos son de cobre y de grafito (carbono). La energía necesaria para movilizar iones, incrementar su concentración en la cercanía de los electrodos y hacerlos reaccionar, es aportada por la fuente de alimentación eléctrica. En la figura 8 se ejemplifica una electrólisis sencilla dentro de un reactor.

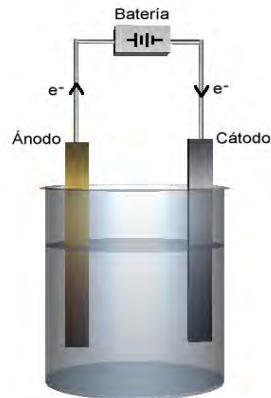


Figura 08. Ejemplo de celda de electrólisis.

En la interfase entre electrodo y electrolito se produce una transferencia de electrones, produciéndose nuevas sustancias.

En definitiva lo que ha ocurrido es una reacción de oxidación-reducción, donde la fuente de alimentación eléctrica ha sido la encargada de aportar la energía necesaria.

1.3 Microscopía Electrónica

Esta técnica se utilizó para observar los depósitos de cobre en los electrodos. El Microscopio Electrónico de Barrido es un equipo JEOL JSM-6060 LV. El equipo puede obtener imágenes de electrones secundarios y de electrones retrodispersados (imágenes de composición, topográfica y sombreada).

Un microscopio electrónico funciona con un haz de electrones generados por un cañón electrónico, acelerados por un alto voltaje y focalizados por medio de lentes magnéticas (todo ello al vacío ya que los

electrones pueden ser absorbidos por el aire). Los electrones atraviesan la muestra (debidamente deshidratada) y la amplificación se produce por un conjunto de lentes magnéticas que forman una imagen sobre una placa fotográfica o sobre una pantalla sensible al impacto de los electrones que transfiere la imagen formada al monitor de una computadora. Los microscopios electrónicos sólo se pueden ver en blanco y negro, puesto que no utilizan la luz, pero se le pueden dar colores en la computadora. Como se puede apreciar, su funcionamiento es semejante a un monitor monocromático.

El microscopio electrónico de barrido, también conocido como SEM (*Scanning Electron Microscopy*), es un microscopio que usa electrones y no luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación. La preparación de las muestras es relativamente fácil pues la mayor parte de este tipo de microscopios sólo requieren que estas sean conductoras de la electricidad. Para este fin algunas muestras pueden ser recubiertas con una capa de metal delgado.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con él se pueden

realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Algunos equipos cuentan con sistemas de análisis elemental basados en la medición de la emisión de rayos X característicos de los elementos presentes en la muestra.

Un diagrama básico del SEM es mostrado en la figura 9.

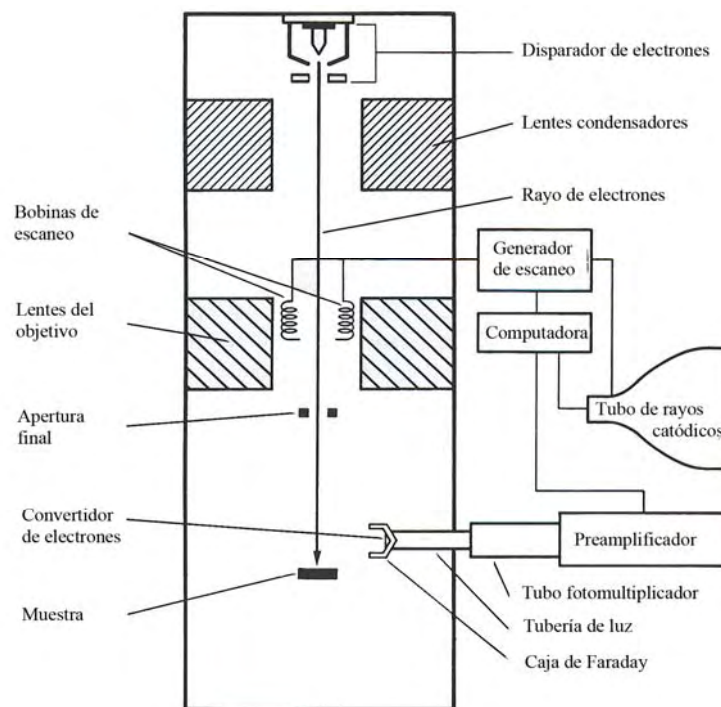


Figura 09. Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).

6.4 Difracción de Rayos X (DRX)

La Difracción de Rayos X es una técnica consistente en hacer pasar un haz de rayos X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se escinde en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y, por difracción, da lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal, aplicando la ley de Bragg.

Cuando los rayos X alcanzan un átomo interactúan con sus electrones exteriores. Éstos reemiten la radiación electromagnética incidente en diferentes direcciones y con la misma frecuencia (en realidad debido a varios efectos hay pequeños cambios en su frecuencia). Este fenómeno se conoce como dispersión de Rayleigh (o dispersión elástica). Los rayos X reemitidos desde átomos cercanos interfieren entre sí constructiva o destructivamente. Este es el fenómeno de la difracción ¹⁰.

En la figura 10 se esquematizan rayos X que inciden sobre un cristal. Los átomos superiores reemiten la radiación tras ser alcanzados por ella. Los puntos en los que la radiación se superpone constructivamente se muestran como la zona de intersección de los anillos. Se puede apreciar que existen ángulos privilegiados en los cuales la interferencia es constructiva, en este caso hacia la derecha con un ángulo en torno a 45°.

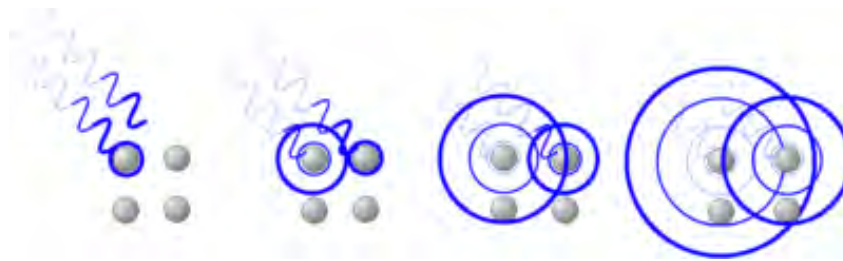


Figura 10. Rayos X sobre un cristal.

Como se puede observar en la figura 10, la radiación incidente llega a átomos consecutivos con un ligero desfase (izquierda). La radiación dispersada por los átomos (círculos azules) interfiere con radiación dispersada por átomos adyacentes. Las direcciones en las que los círculos se superponen son direcciones de interferencia constructiva.

Existen tres métodos para producir difracción de rayos x: el método de Laue, el método de rotación de cristal y el método de polvos. En este proyecto se utilizó el método de polvos, el cual consiste en que el cristal a analizar es reducido a polvo de tal manera que forme un conjunto de pequeños cristales. Si se tiene un cristal y en él se incide un haz monocromático, el haz se difracta a un ángulo en particular. Al hacer girar este cristal de 0° a 360° , el haz forma un cono cuyo eje coincide con el del haz incidente. El interés de este método en tomar varios cristales, es formar este cono con las distintas orientaciones posibles de los diversos cristales.

7. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

7.1 Estudio Cinético de la Disolución de Cobre

La reacción estudiada en esta etapa es la disolución de cobre (Ecuación 1).

Se hicieron estudios de la disolución electrolítica de cobre. Para esto se utilizó como ánodo un cilindro de cobre con pureza de 99.99%, 5.5 cm de longitud y 0.2 cm de diámetro. En una celda electroquímica se conectaron a una fuente de corriente modelo GPS-1830D, el ánodo a disolver y una barra de grafito comercial o de acero 316-L como cátodo. Se utilizaron diferentes disoluciones de ácido sulfúrico como electrolito. La fuente de corriente operó en modo galvanostático (corriente eléctrica constante). Se midió el tiempo desde la aplicación de la corriente. Periódicamente se detuvo la aplicación de corriente, se sacó el electrodo, se secó mediante la aplicación de vacío y se pesó. De esta manera se establece fácilmente la cinética como el cambio de peso del electrodo en función del tiempo.

- a) En una primera serie de pruebas se varió la concentración de ácido mientras se mantenía constante la corriente aplicada (se hicieron dos conjuntos de pruebas diferentes, con 1 A y con 0.5 A). Se emplearon concentraciones de 0.5 M y 1 M H_2SO_4 . Se utilizó como cátodo una barra de grafito de 99.999% de pureza de baja densidad y de 0.6cm de diámetro.

En la figura 11 se muestra la imagen de la celda electroquímica montada para esta serie de experiencias.

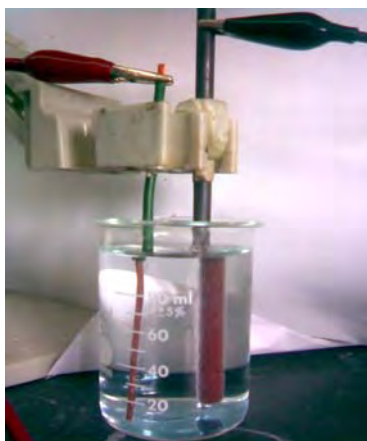


Figura 11. Prueba de disolución de cobre.

La rapidez de reacción y el rendimiento faradaico fueron determinados, a partir de los principios planteados por la ley de Faraday de la electrólisis, de la siguiente manera:

$$\text{Ley de Faraday: } Q = mnF \quad \text{(Ecuación 10)}$$

Donde Q es la carga eléctrica (Coulomb), m es el número de moles transformadas, n es el número de electrones intercambiados por cada átomo o molécula de especie activa y F es la constante de Faraday (96485 Coulomb/mol).

En el caso de este estudio, llevado a cabo con corriente eléctrica constante la carga eléctrica es $Q=It$, con t representando el tiempo de electrólisis. En estas condiciones la corriente límite difusional de la reacción i , asociada con la transformación de m moles de una especie electroactiva, puede escribirse:

$$I_{Li}t = mnF \quad \text{(Ecuación 11)}$$

Donde I_{Li} es la corriente límite debida a la reacción principal en estudio. En este caso la disolución del electrodo de cobre ($n=2$). Diferenciando la ecuación anterior con respecto del tiempo se obtiene una expresión para la rapidez de reacción:

$$I_{Li} = nF \frac{dm}{dt} \quad \text{(Ecuación 12)}$$

En los experimentos realizados, al suspender la electrólisis, secar y pesar el electrodo, se determina la rapidez de reacción (dm/dt) a partir de la pendiente experimental peso/tiempo. Se calcula I_{Li} . El rendimiento faradaico (Φ) se define como el cociente entre corriente límite difusional y corriente total aplicada:

$$\phi = \frac{I_{Li}}{I_T} \quad \text{(Ecuación 13)}$$

Los resultados se presentan en las tablas 2 a 5. Como se puede observar, la variación de la concentración del electrolito no afecta la cinética de disolución de cobre. En experimentos con la misma corriente eléctrica el cambio de peso tiene la misma pendiente, sin importar que el ácido esté en concentración de 0.5 M o de 1 M. El rendimiento faradaico en todos los casos fue superior a 95%.

Tabla 2

H ₂ SO ₄ 1 M, 1 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	3.030
30	0.636	2.394
60	1.140	1.89
80	1.554	1.476
Pendiente (g/min)	0.0191	
Pendiente (g/s)	0.000318	
Pendiente (mol/s)	5.009x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.96668	
Rendimiento Faradaico	0.96668	
Tensión de celda (V)	2.3	

Tabla 3

H ₂ SO ₄ 0.5M, 1 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	4.157
30	0.636	3.521
60	1.151	3.006
80	1.547	2.610
Pendiente (g/min)	0.0191	
Pendiente (g/s)	0.000318	
Pendiente (mol/s)	5.009x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.96668	
Rendimiento Faradaico	0.96668	
Tensión de celda (V)	2.3	

Tabla 4

H ₂ SO ₄ 1 M, 0.5 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	4.156
30	0.289	3.867
Pendiente (g/min)	0.00963	
Pendiente (g/s)	0.00016	
Pendiente (mol/s)	2.52x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.4877	
Rendimiento Faradaico	0.9754	
Tensión de celda (V)	1.51	

Tabla 5

H ₂ SO ₄ 0.5 M, 0.5 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	3.108
30	0.298	2.809
60	0.582	2.525
90	0.894	2.313
108	0.994	2.113
Pendiente (g/min)	0.0094	
Pendiente (g/s)	0.00015	
Pendiente (mol/s)	2.46x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.4757	
Rendimiento Faradaico	0.9514	
Tensión de celda (V)	1.51	

Posteriormente, tomando en cuenta el resultado anterior, se hicieron pruebas manteniendo una concentración de electrolito constante de 0.5M, variando la intensidad de corriente. Los resultados se muestran en la figura 12 y en las tablas 6, 7 y 8.

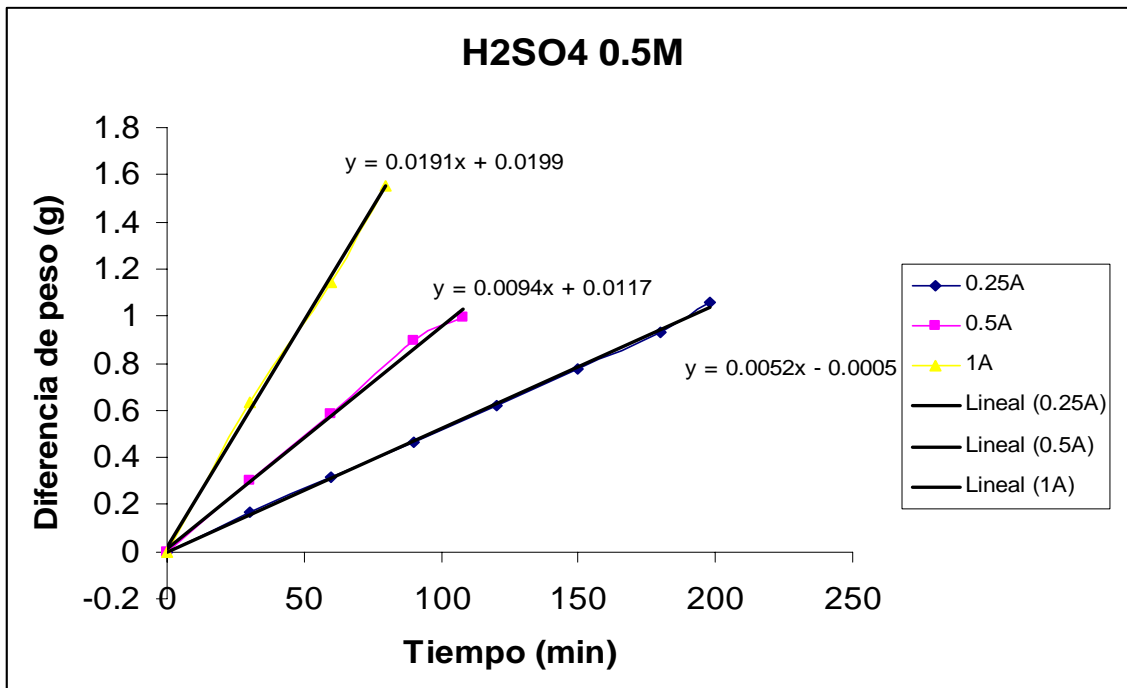


Figura 12. Cinética de disolución de cobre variando la intensidad de corriente, en un electrolito H₂SO₄ 0.5 M.

Tabla 6

H ₂ SO ₄ 0.5 M, 0.25 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	3.102
30	0.165	2.936
60	0.312	2.789
90	0.466	2.635
120	0.621	2.481
150	0.774	2.327
180	0.927	2.174
198	1.058	2.044
Pendiente (g/min)	0.0052	
Pendiente (g/s)	8.66x10 ⁻⁵	
Pendiente (mol/s)	1.36x10 ⁻⁶	
IL (A)	0.2631	
Rendimiento Faradaico	1.0527	
Tensión de celda (V)	1.18	

Tabla 7

H ₂ SO ₄ 0.5 M, 0.5 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	3.108
30	0.298	2.809
60	0.582	2.525
90	0.894	2.313
108	0.994	2.113
Pendiente (g/min)	0.0094	
Pendiente (g/s)	0.00015	
Pendiente (mol/s)	2.46x10 ⁻⁶	
IL (A)	0.4757	
Rendimiento Faradaico	0.9514	
Tensión de celda (V)	1.4	

Tabla 8

H ₂ SO ₄ 0.5 M, 1 A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	3.030
30	0.636	2.394
60	1.140	1.89
80	1.554	1.476
Pendiente (g/min)	0.0191	
Pendiente (g/s)	0.000318	
Pendiente (mol/s)	5.009x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.9666	
Rendimiento Faradaico	0.9666	
Tensión de celda (V)	2.3	

Como se puede observar en la figura 12, al variar la intensidad de corriente en la electrólisis sí se obtiene un cambio considerable en la rapidez de electro-disolución de cobre.

Se observa que, para un tiempo dado, el cambio en el peso del ánodo de cobre aumenta conforme se aumenta la intensidad de corriente, lo cual confirma la primera Ley de Faraday.

Un rendimiento faradaico menor a uno no tiene sentido físico. En los casos en que esto se observó sólo puede atribuirse a la incertidumbre asociada con las mediciones experimentales.

- b) Se llevaron a cabo una serie de pruebas similares a las anteriormente mencionadas en las cuales se mantuvo la concentración de electrolito constante, en 180 g/L de H₂SO₄, (concentración usualmente empleada en la operación industrial) y se varió la intensidad de corriente (0.5A y 1A); pero esta vez se utilizó como cátodo una placa de acero 316-L previamente pulida por una hoja abrasiva de SiC número 2000

y como ánodo una de cobre con 99.99% de pureza. En la figura 13 se muestran imágenes de la celda electroquímica y el arreglo de electrodos para esta serie de experiencias. Los resultados se presentan en la figura 14 y en las tablas 9 y 10.

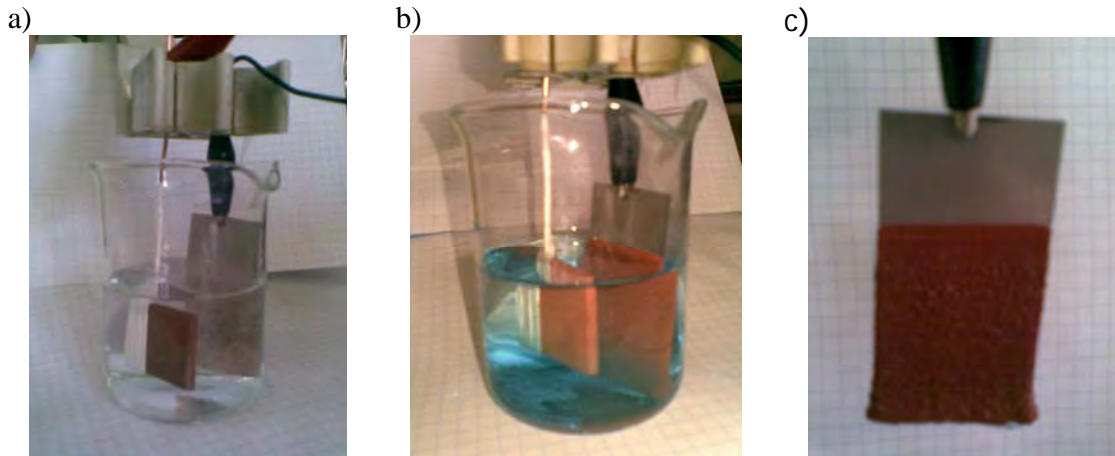


Figura 13. Celda electroquímica para el estudio de la cinética de la disolución de cobre. a) Celda antes del inicio de la prueba. b) Durante la electrólisis. c) Aspecto del cátodo al terminar la electrólisis.

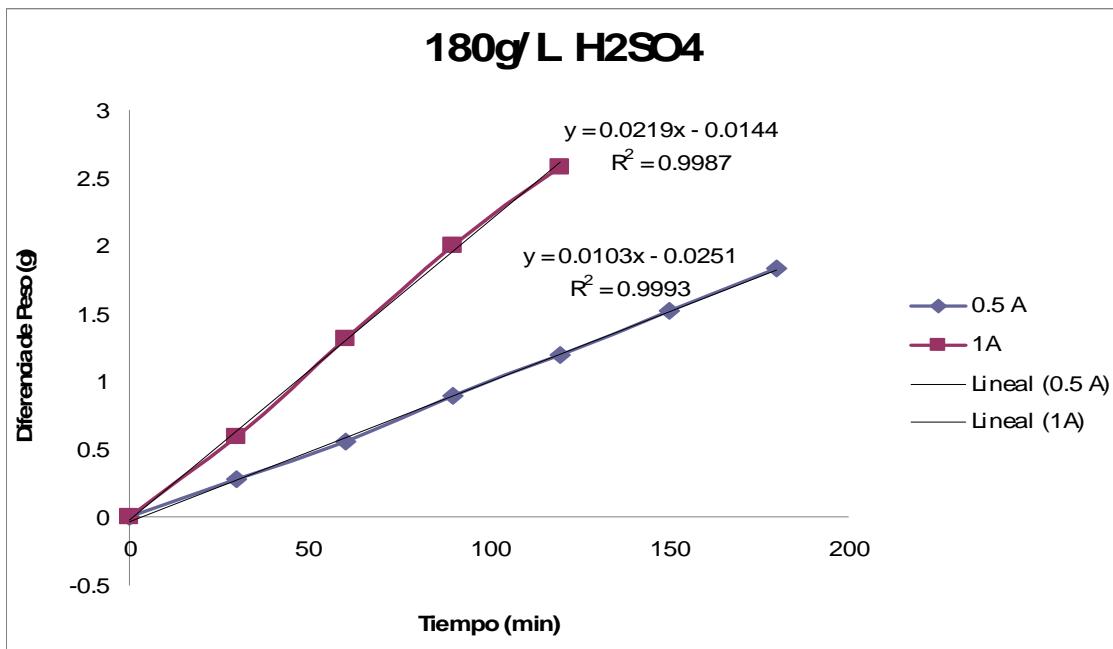


Figura 14. Cinética de disolución de cobre para 0.5M y 1A.

Tabla 9

H ₂ SO ₄ 180 g/L , 0.5A		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	20.423
30	0.278	20.144
60	0.561	19.861
90	0.898	19.524
120	1.200	19.222
150	1.514	18.908
180	1.838	18.585
Pendiente (g/min)	0.0103	
Pendiente (g/s)	0.000171	
Pendiente (mol/s)	2.70x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	0.5212	
Rendimiento Faradaico	1.0425	
Tensión de celda (V)	1.5	

Tabla 10

H ₂ SO ₄ 180g/L H2SO4, 1 ^a		
t (min)	ΔPeso (g)	Peso (g)
0	0	19.321
30	0.595	18.725
60	1.320	18.001
90	1.998	17.323
120	2.583	16.738
Pendiente (g/min)	0.0219	
Pendiente (g/s)	0.00036	
Pendiente (mol/s)	5.74x10 ⁻⁰⁶	
IL (A)	1.1083	
Rendimiento Faradaico	1.1083	
Tensión de celda (V)	2.3	

De la figura 14, se puede ver que el comportamiento del cambio de peso en función del tiempo, en todos los casos, es prácticamente lineal. Esto servirá de referencia para el estudio futuro de ánodos de menor pureza: si se mantiene un comportamiento lineal esto indicará que las reacciones de disolución del material son electroquímicas, es decir, que se invierte energía eléctrica para hacer que el electrodo pierda peso, sin importar que lo que se disuelva sea cobre u otro elemento. Por el contrario, si se observara un comportamiento no lineal, esto sería indicativo de que hay especies en el ánodo que solamente se desagregan del cuerpo del electrodo conforme son liberadas por la disolución de cobre o de componentes electroactivos. En este caso hipotético la pérdida de peso tendría que ser más rápida que lo que sucedería únicamente debido a reacciones electroquímicas.

7.2 Estudios de Voltamperometría Cíclica

En una celda de tres electrodos se realizaron los estudios electroquímicos con un potenciostato Voltalab PST050. Se empleó grafito de baja densidad con 99.999% de pureza y un diámetro de 0.6cm como electrodo auxiliar, un electrodo de sulfato mercurioso ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) como referencia y un disco de cobre de 0.2 cm de diámetro con una pureza de 99.99% como electrodo de trabajo. Las curvas presentadas corresponden a la respuesta electroquímica de los fenómenos que ocurren en este último.

Se realizaron varias pruebas para cada electrolito, para cada uno de ellos se hizo el barrido a 5, 25, 50, 100, 250, 500 y 1000mV/s. Esto se hizo con el fin de encontrar una correlación entre la rapidez de barrido y la corriente de pico, para así poder evaluar la reversibilidad de los fenómenos estudiados. Como no se encontró dicha correlación, únicamente se reporta un voltamperograma característico de cada uno de los electrolitos.

a) Electrolito ácido

En un electrolito de H_2SO_4 (180 g/L en agua des-ionizada) se hicieron barridos de potencial para determinar la ventana electroquímica de actividad y conocer, de manera general, los fenómenos electroquímicos posibles en el sistema.

En la figura 15 se presenta el resultado de esta prueba. La formación de hidrógeno molecular ocurre en potenciales mas negativos a -1.1 V

vs. Hg/Hg₂SO₄ (A). Entre -1 V y -0.4 V vs. Hg/Hg₂SO₄ no ocurren reacciones electroquímicas (la corriente eléctrica es cero). Al aplicar potenciales por encima de este último valor se observa una corriente de oxidación que corresponde a la disolución de cobre, y alcanza un máximo en 0.14 V vs. Hg/Hg₂SO₄. Al continuar el barrido hacia potenciales positivos decae la corriente y alcanza un estado estacionario. En este caso se presenta un barrido hasta 1 V, pero en otros experimentos se hicieron barridos hasta 2.5 V sin observar ningún cambio en la corriente. La única reacción en este intervalo es la disolución de cobre. Finalmente, se invierte de nuevo la dirección del barrido hasta regresar a -0.22 V vs. Hg/Hg₂SO₄ con una disminución gradual de la corriente anódica.

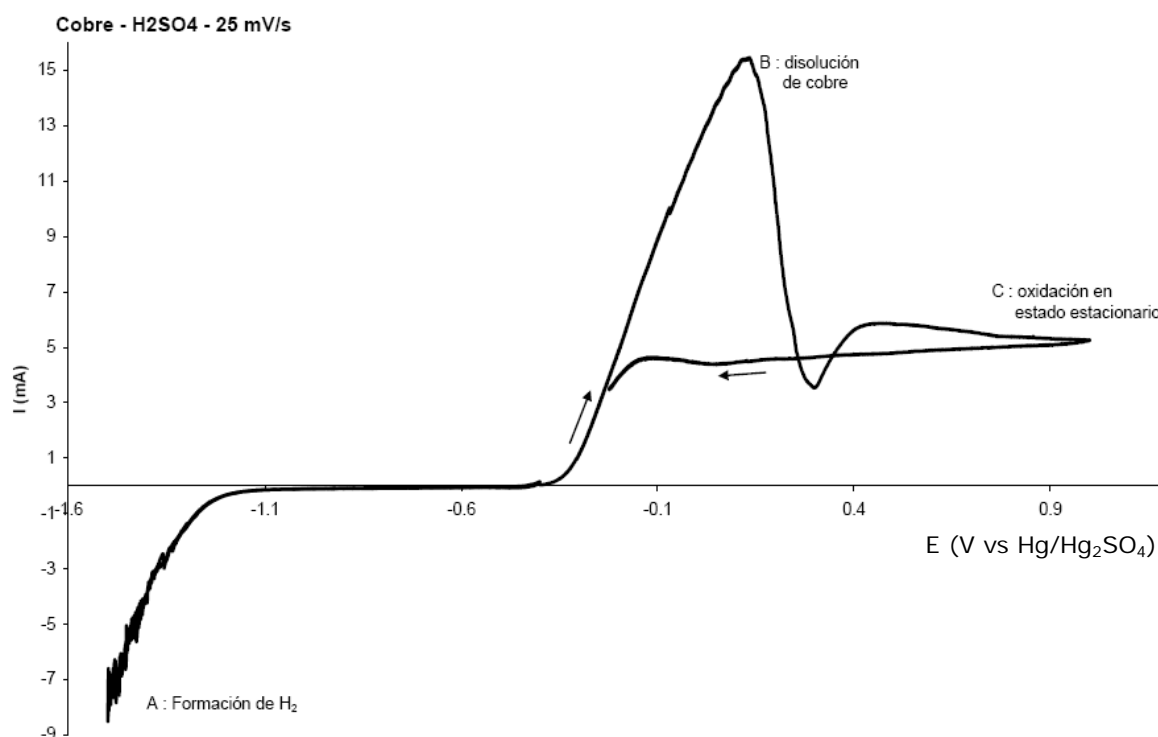


Figura 15. Voltamperograma del electrodo de cobre en ácido sulfúrico.

Esta curva servirá como referencia general para analizar el comportamiento de electrolitos en que se encontrarán presentes, además de agua y ácido, posibles especies fuente de impurezas, como bismuto, antimonio, arsénico, manganeso y selenio.

En ninguna de las pruebas realizadas con diferente rapidez de barrido se observa la reducción del Cu^{2+} formado ya que el barrido se inicio de -0.4 V hasta -1.5 V y posteriormente se regresa hacia potenciales positivos, lo cual quiere decir que al pasar por la zona catódico no había ningún cobre previamente oxidado.

b) Electrolito de cobre

Se realizó una prueba de voltamperometría cíclica sobre un electrodo de acero con un electrolito de H_2SO_4 con 39 g/L de sulfato de cobre. Los resultados se presentan en la figura 16.

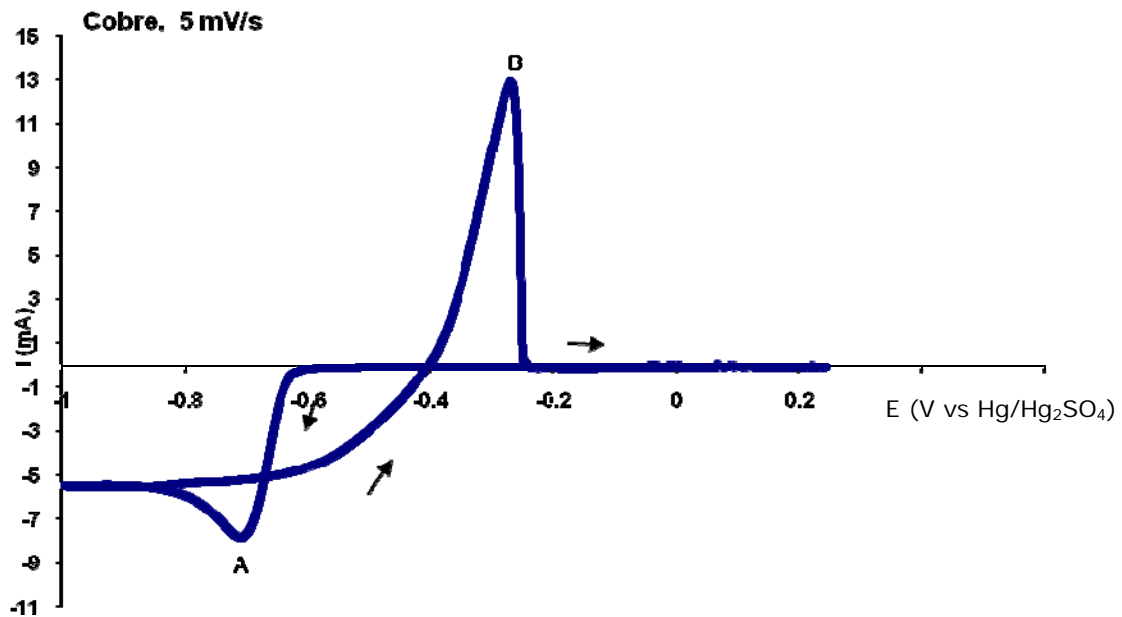


Figura 16. Voltamperograma de electrodo de acero en electrolito de cobre.

En la figura 16 se muestra la curva resultante de un experimento de voltamperometría cíclica. Cada barrido inicia en el potencial de circuito abierto (corriente nula) y se realiza primero hacia potenciales negativos. Alrededor de $-0.6 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ se observa una corriente catódica que corresponde a la reducción de cationes de cobre presentes en el electrolito, y se alcanza una corriente máxima (pico A). Al invertir la dirección del barrido continúa la reducción hasta $-0.4 \text{ V vs. Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, valor en que se observa la aparición de una corriente anódica que alcanza un máximo muy pronunciado (B), en que ocurre la

redisolución de una parte del cobre depositado. El valor de cruce (-0.4 V) corresponde al potencial de equilibrio del par $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^0$ en las condiciones investigadas.

La diferencia de potencial entre el potencial de equilibrio (-0.4 V) y el potencial en que se observa el aumento de corriente catódica (~ -0.6 V) está asociado con la energía necesaria para generar núcleos microscópicos de cobre metálico a partir de los que se formará el depósito macroscópico ¹⁵.

c) Electrolito de selenio

En un electrolito de ácido sulfúrico y con un electrodo de trabajo de cobre, se empleó dióxido de selenio (SeO_2 0.01 M) como fuente de especies Se(IV). En este caso se hicieron barridos desde un valor cercano al potencial de equilibrio del cobre (-0.4 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$) hacia potenciales negativos, hasta -1 V vs. Hg/HgSO_4 , con el propósito de observar posibles reacciones de reducción de selenio. Los resultados, presentados en las figuras 17 y 18, muestran un comportamiento peculiar de este sistema.

En la figura 17 se presenta el comportamiento general del sistema mediante dos ciclos completos. Ambos ciclos comienzan en -0.4 V, se hacen primero hacia potenciales negativos hasta -1 V y posteriormente se invierte la dirección del barrido hacia valores positivos hasta alcanzar 1 V y luego nuevamente hacia valores negativos hasta regresar al punto inicial. En el primer ciclo (azul) se observan dos picos catódicos (de -0.4 V al punto A); el primero se le atribuye a la reducción de cobre y el segundo a la reducción de selenio. Al avanzar hacia potenciales positivos aparece un pico anódico, ésta es la etapa de disolución de cobre (B). En

la etapa de reducción (C) del segundo ciclo, se pueden observar picos atribuidos a un depósito de cobre, así como la corriente catódica observada en el primer ciclo.

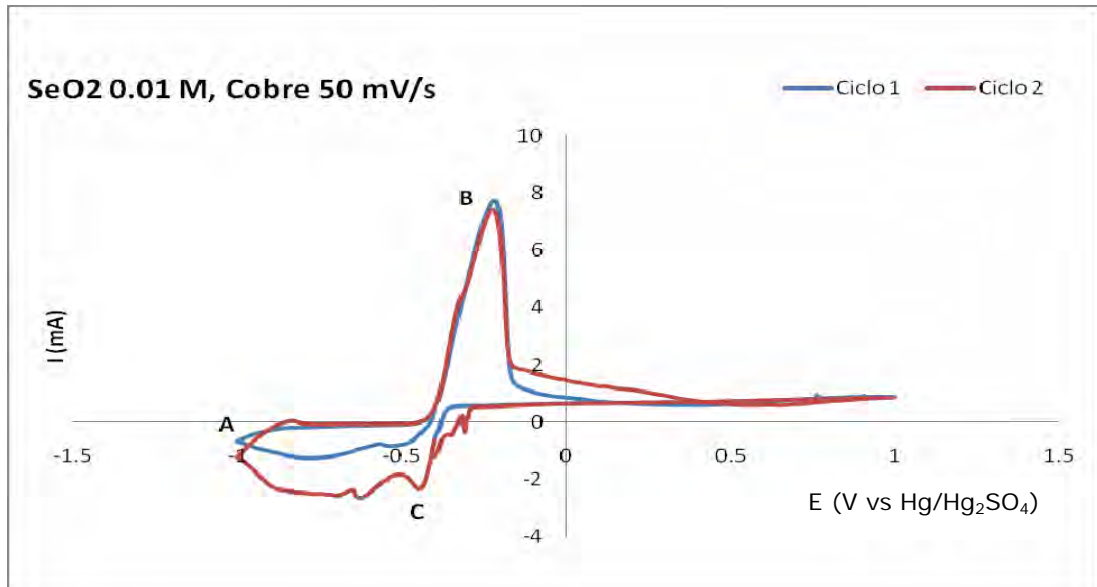


Figura 17. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con dióxido de selenio.

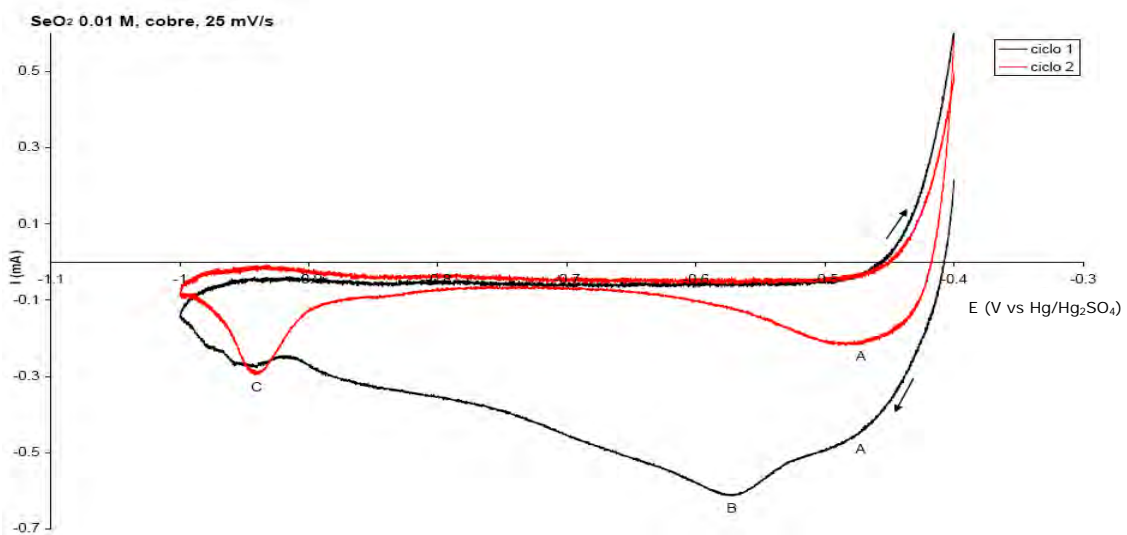


Figura 18. Parte catódica del voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con dióxido de selenio.

Cuando los barridos de potencial se limitan a la rama catódica del voltamperograma (figura 18), en el primer ciclo de potencial se observa una alta corriente catódica, una etapa de reducción (A), seguida de un segundo pico de reducción (B) en -0.575 V. La corriente decae y luego se observa un nuevo pico de reducción (C) en -0.95 V. Durante el barrido de regreso no se observan procesos electroquímicos relevantes.

A partir de -0.4 V se hace un segundo ciclo en el que se observan los picos A y C, este último de manera muy notable. El pico B del primer ciclo no se detecta en este segundo. Se realizaron experimentos con más ciclos consecutivos, encontrando que los barridos posteriores son iguales al segundo ciclo.

De estos experimentos se pueden hacer las siguientes observaciones: En la figura 15 (electrodo de cobre en medio ácido) no hay ninguna corriente en este intervalo de potencial, por lo que puede asegurarse que las corrientes aquí observadas están relacionadas con la presencia de selenio. El pico A puede ser debido a un depósito simultáneo de cobre y selenio, y el pico B puede deberse a la formación de núcleos de una nueva fase de selenio, eso explicaría por qué sólo aparece en el primer ciclo. En el pico C ocurre un segundo proceso de reducción del selenio depositado. Como se verá más adelante, dos seleniuros de cobre se forman de manera espontánea en este sistema.

d) Electrolito de Bismuto

Se formuló el electrolito con sulfuro de bismuto (Bi_2S_3 0.01 M) en una solución con 180 g/L de H_2SO_4 . El experimento planteado para el estudio del electrolito de bismuto consistió en un barrido de potencial desde -0.4 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$ hacia potenciales negativos hasta -1 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, y luego hacia potenciales positivos hasta 1 V vs. $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4$, para finalmente invertir la dirección del barrido y llegar al potencial de inicio (-0.4 V). Los resultados son presentados en la figura 19.

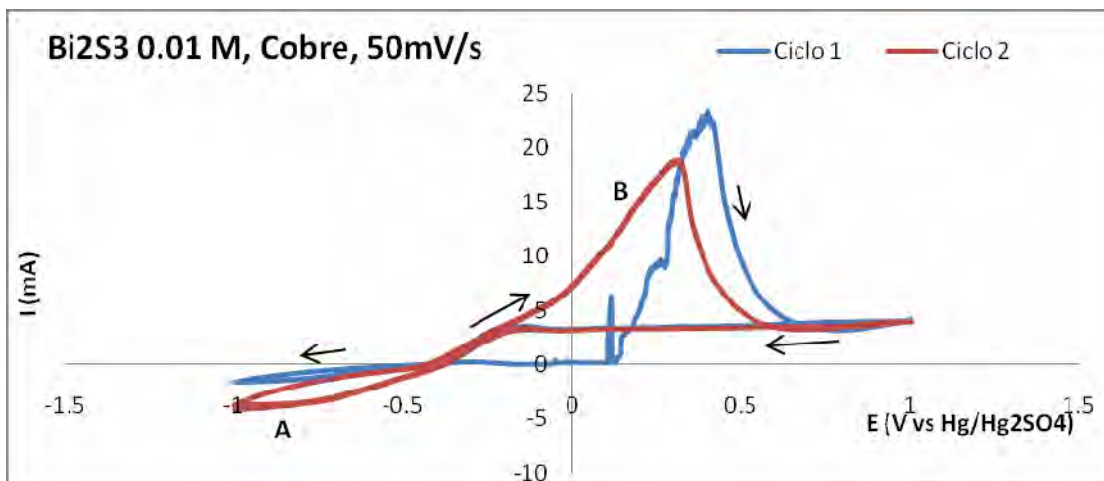


Figura 19. Voltamperograma del electrodo de cobre en un electrolito con bismuto.

En el barrido inicial hacia potenciales negativos se observa una corriente de reducción (A). En el barrido hacia valores positivos se observa el pico de oxidación de cobre, tal como se puso en evidencia en la figura 15, para un electrolito que contiene solamente ácido. Sin embargo, en este proceso anódico es también posible distinguir un punto de inflexión (B) que no es atribuible únicamente al cobre.

e) Electrolito de Sulfuro de Antimonio

Se utilizó sulfuro de antimonio (Sb_2S_3) como fuente de cationes de esta impureza. La secuencia de voltamperometría fue la misma que la empleada en el caso del electrolito con bismuto. Los resultados de los primeros dos ciclos son presentados en la figura 20.

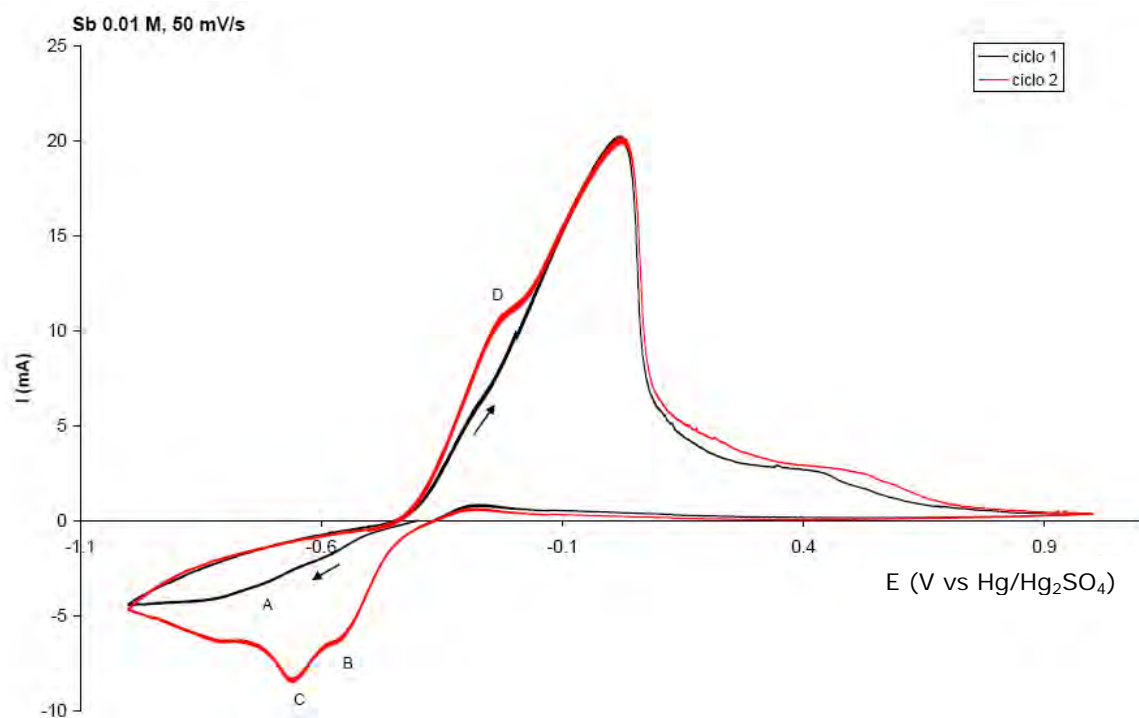


Figura 20. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con sulfuro de antimonio.

Varios aspectos del comportamiento electroquímico de este sistema pueden ser resaltados. En el primer barrido se observa una corriente anódica (A), seguramente asociada con una primera reducción del antimonio. En el barrido hacia potenciales positivos se observa el pico de disolución de cobre. Al continuar este barrido no se alcanza la

corriente de estado estacionario que se observa en el electrolito ácido (figura 15), sino que la corriente decae casi hasta cero, revelando una posible pasivación del electrodo.

En el segundo ciclo, al hacer el barrido hacia potenciales negativos, se observa un pico de reducción (B) debido al depósito de parte del cobre que fue disuelto durante el periodo en que el electrodo tuvo características de ánodo. Hay un pico consecutivo (C) atribuido a la reducción de antimonio. Al invertir nuevamente la dirección del barrido se puede observar un hombro (D) en el pico anódico de disolución del cobre, posiblemente asociado con la oxidación de antimonio.

f) Electrolito de Arsénico

Se utilizó un electrolito de H_2SO_4 180g/L con As_2O_3 0.01 M para realizar una serie de pruebas voltamperométricas. Los resultados se presentan en la Figura 21.

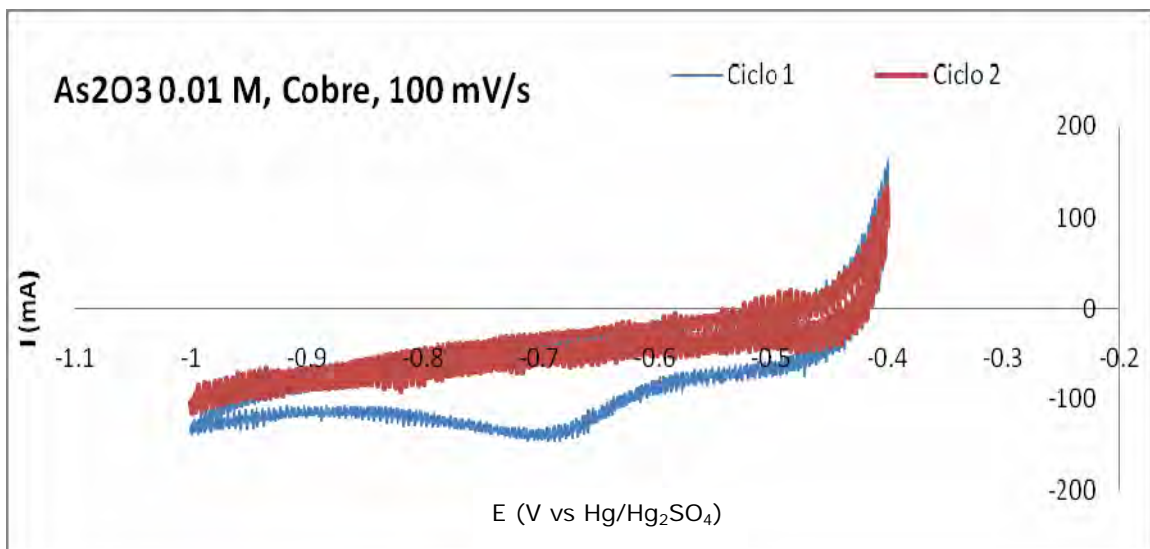


Figura 21. Voltamperograma del electrodo de cobre en un electrolito con arsénico.

El voltamperograma de la figura 21 presenta la parte catódica del sistema. Se inició el barrido de potencial en $-0.4\text{ V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$ y se llevó hasta potenciales negativos hasta $-1.0\text{ V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$, luego se invierte el potencial hasta llegar de nuevo a $-0.4\text{ V vs Hg/Hg}_2\text{SO}_4$.

Se observa que el primer ciclo registra una intensidad de corriente mayor que el primer ciclo lo cual puede ser atribuido a la historia del electrodo, es decir, que previamente a esta prueba se realizó un barrido hacia potenciales positivos con el mismo electrodo en donde se disolvió cobre. Por lo tanto, al realizar esta experiencia de barrido hacia la parte catódica, se encuentra un primer ciclo en donde se reduce el cobre disuelto en la prueba anterior. En el segundo ciclo ya no se distingue una intensidad de corriente tan alta debido a que ya no existe tanto cobre disuelto. En cuanto al arsénico, no se observa ningún pico de reducción, es decir, que esta especie no se deposita sobre el electrodo estudiado.

g) Electrolito de Óxido de Antimonio

Esta vez utilizando óxido de antimonio (Sb_2O_3) como fuente de cationes de esta impureza, se realizó el mismo barrido de potencial que en los casos anteriores. Los resultados se presentan en la figura 22.

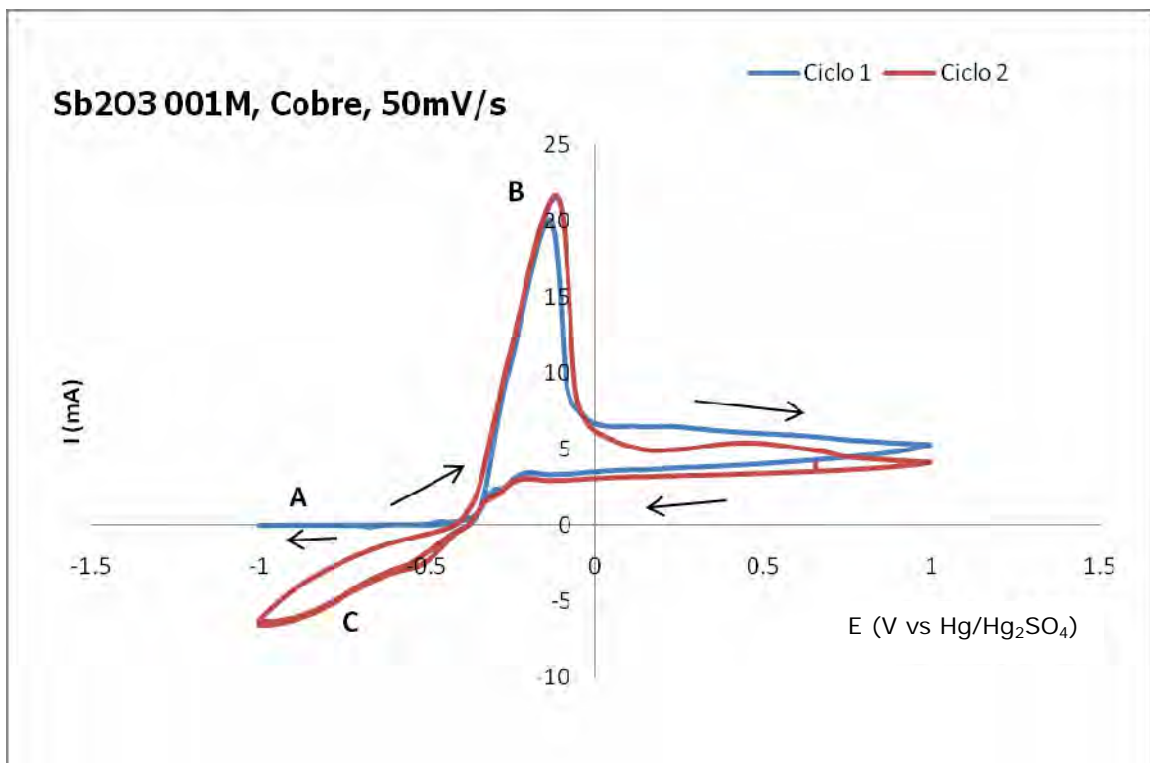


Figura 22. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con óxido de antimonio.

En la figura 22 no se aprecian corrientes catódicas en el primer ciclo (A). Se lleva a cabo la disolución de cobre (B) y en el segundo ciclo se observa que el cobre oxidado se vuelve a depositar. Sin embargo, debido a la escala utilizada en el voltamperograma no se alcanza a distinguir que en el primer ciclo (A) hay un pico catódico que no se aprecia en la figura 22.

En la figura 23 se presentan resultados de un experimento que sólo abarca la rama catódica del sistema, donde se puede distinguir claramente un pico atribuido a la reducción de óxido de antimonio. En el primer ciclo hay una menor intensidad de corriente que en el segundo, es decir, aumenta la intensidad de corriente en el pico al aumentar la cantidad de ciclos. En el barrido hacia valores positivos de potencial se observa también un pico anódico, probablemente debido a la oxidación de antimonio.

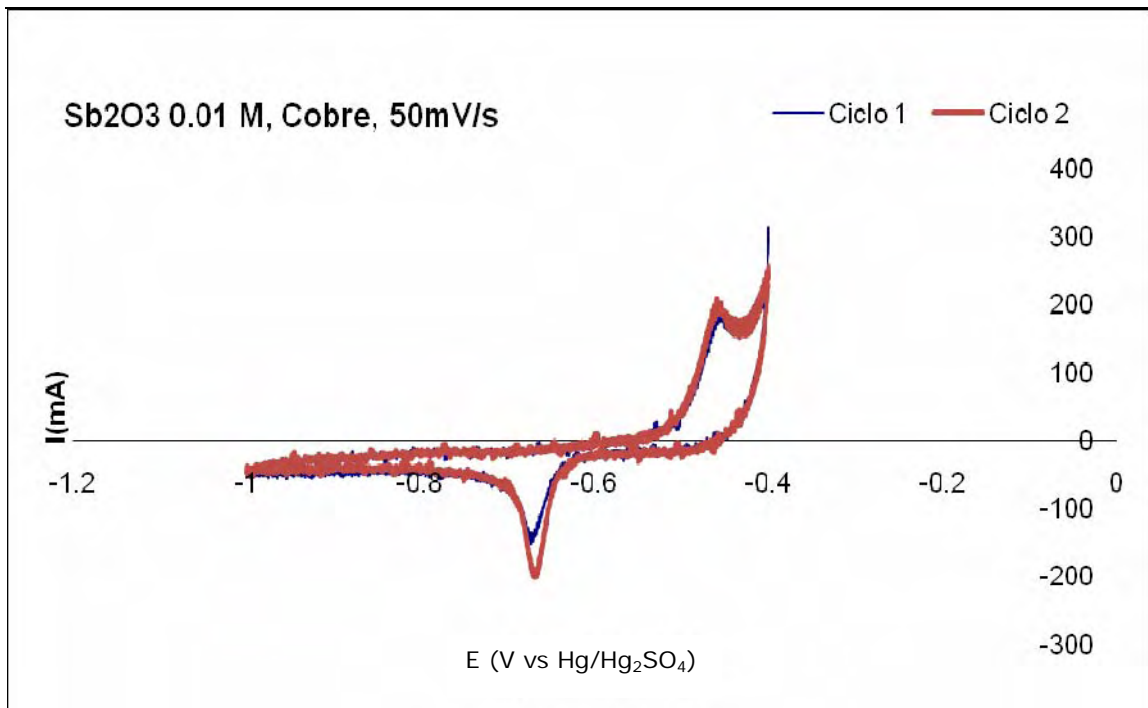


Figura 23. Etapa catódica del voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con óxido de antimonio.

h) Electrolito de Manganeso

Se realizó una voltamperometría cíclica igual a las presentadas anteriormente pero se cambió el electrolito por una solución de H_2SO_4 180 g/L con sulfato de manganeso (MnSO_4) 0.01 M. Los resultados se presentan en la figura 24.

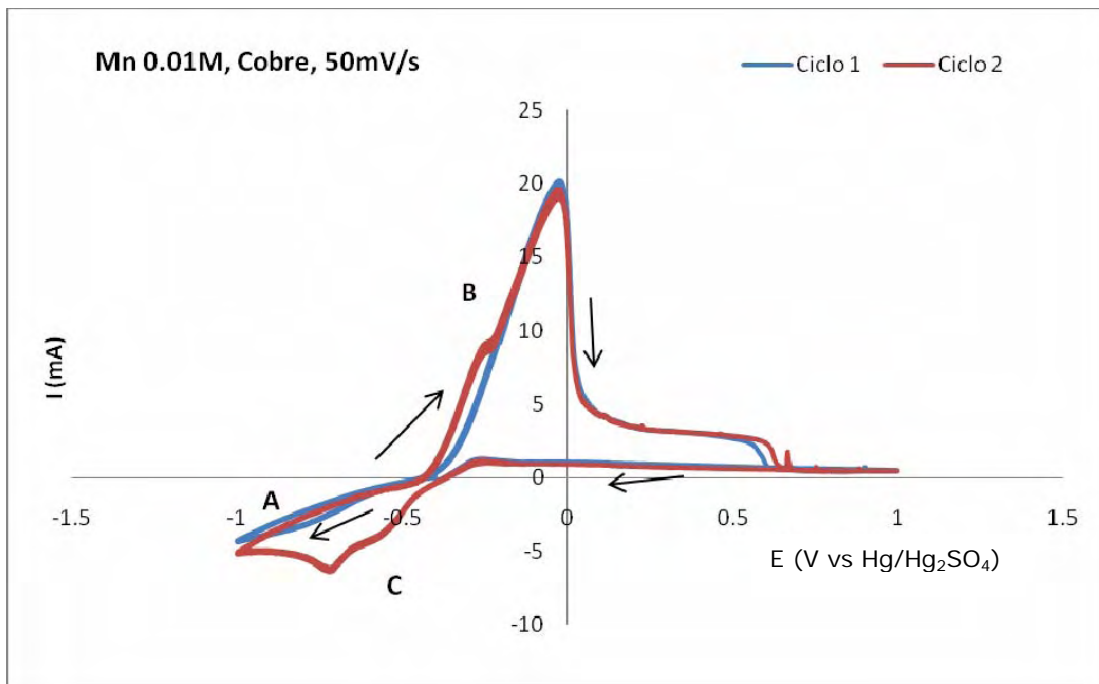


Figura 24. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con manganeso.

En la zona catódica del primer ciclo (A) no se observa ningún pico sobresaliente, por lo que no se puede afirmar que haya una reducción de manganeso. Mientras que en el segundo ciclo sólo se observa un pico (C) en el cual se reduce el cobre previamente disuelto en la zona anódica.

i) Electrolito de Hierro

El último electrolito utilizado para pruebas de voltamperometría fue el de H_2SO_4 180 g/L con $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ 0.01 M. Para este caso se realizaron voltamperometrías cíclicas, de las cuales, la más representativa se muestra en la figura 25.

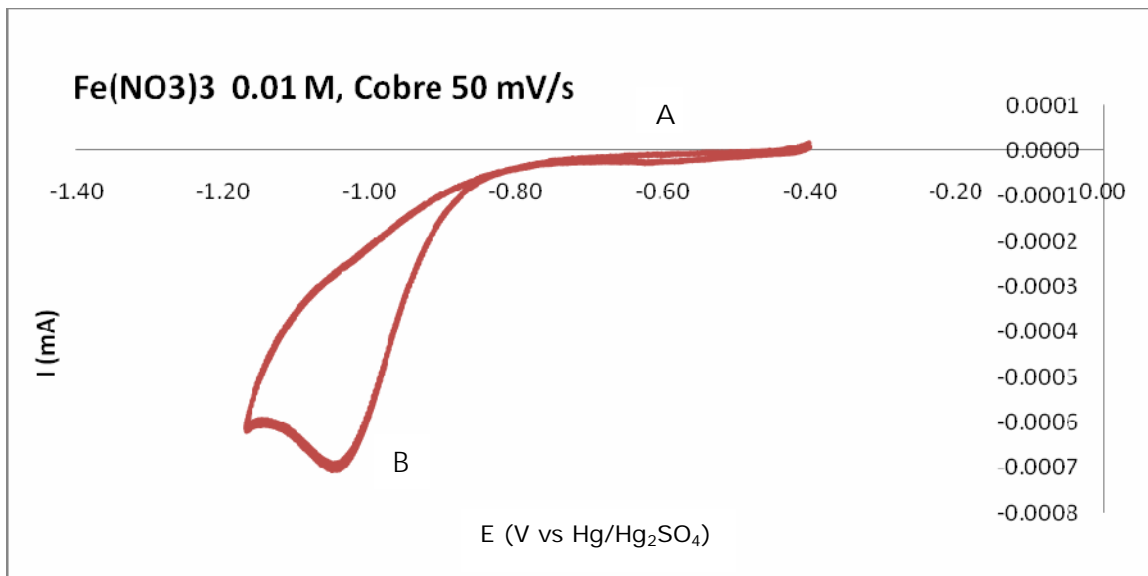
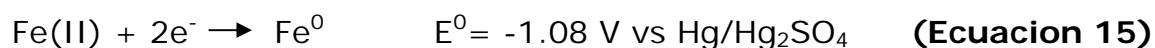
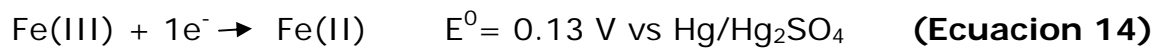


Figura 25. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con hierro.

En la figura 25 se observan dos picos catódicos, el primer pico (A) es muy pequeño y podría ser atribuido a una reducción del cobre. El segundo pico (B) muestra la reducción de hierro, este pico es más grande que el primero, debido a que existía una gran cantidad de hierro disuelto en electrolito. En este pico (B) se propone que ocurren dos reducciones de hierro simultáneas, que son:



Esto quiere decir que en este pico el hierro se reduce desde Fe (III) hasta Fe⁰. El potencial del pico (B) es cercano del potencial normal termodinámico del par redox Fe(II)/Fe(0) (Ecuación 15).

También se realizaron pruebas de voltamperometría lineal para este electrolito. Los resultados se muestran en las figuras 26 y 27, en donde se presentan por separado la zona catódica y la zona anódica respectivamente.

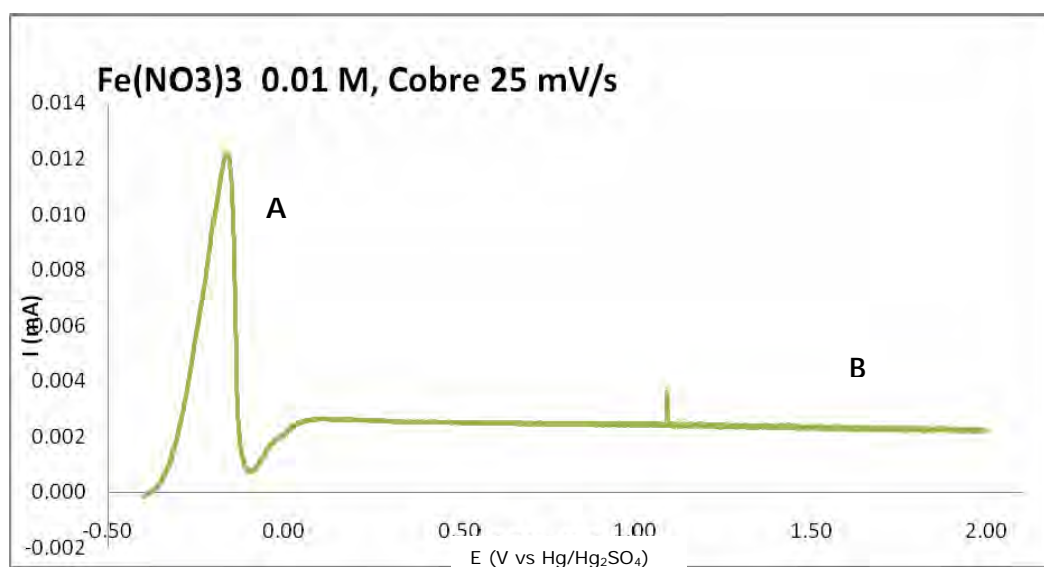


Figura 26. Zona anódica del voltamperograma lineal del electrodo de cobre en electrolito con hierro.

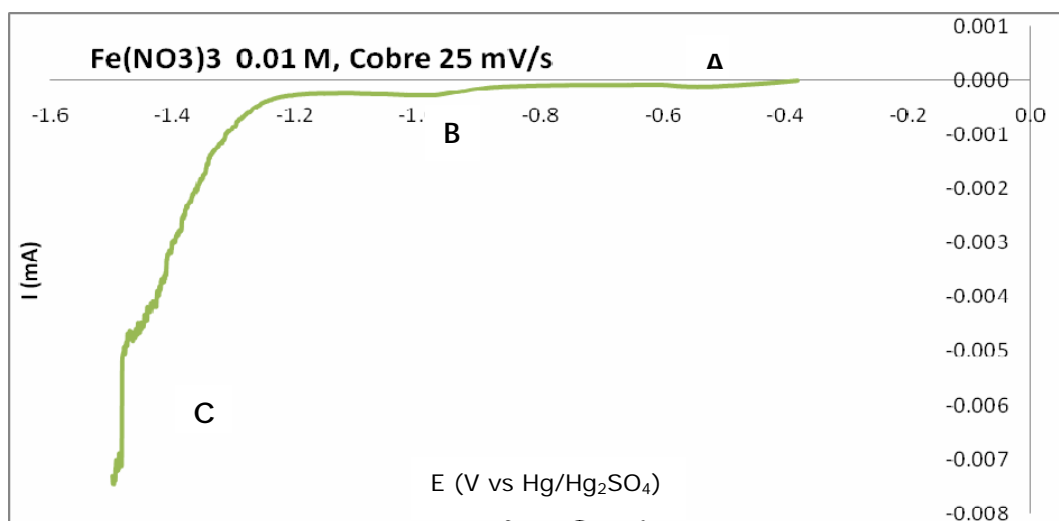


Figura 27. Zona catódica del voltamperograma lineal del electrodo de cobre en electrolito con hierro.

En la figura 26 se observa la curva de disolución del cobre (A). En este caso se hizo un barrido hasta un potencial de 2 V y no aparece ninguna señal de oxidación de hierro ni de formación de oxígeno molecular.

En la rama catódica (figura 27) se observan dos pequeños picos (A y B). El primero se atribuye a la reducción del cobre y el segundo a la reducción del hierro, igual que en el caso de los resultados presentados en la figura 25. El barrido de potencial en este caso se hizo hasta un valor de -1.5 V, lo que permite observar la corriente debida a la reacción de evolución de hidrógeno molecular (C).

7.3 Microscopía Electrónica de Barrido y Análisis elemental (SEM-EDX).

Los electrodos empleados en cada uno de los experimentos de voltamperometría cíclica descritos antes, fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido en un equipo de bajo vacío JEOL JSM—5900LV.

En la figura 28 se presenta el resultado de esta prueba en el electrodo empleado para el estudio del electrolito con selenio.

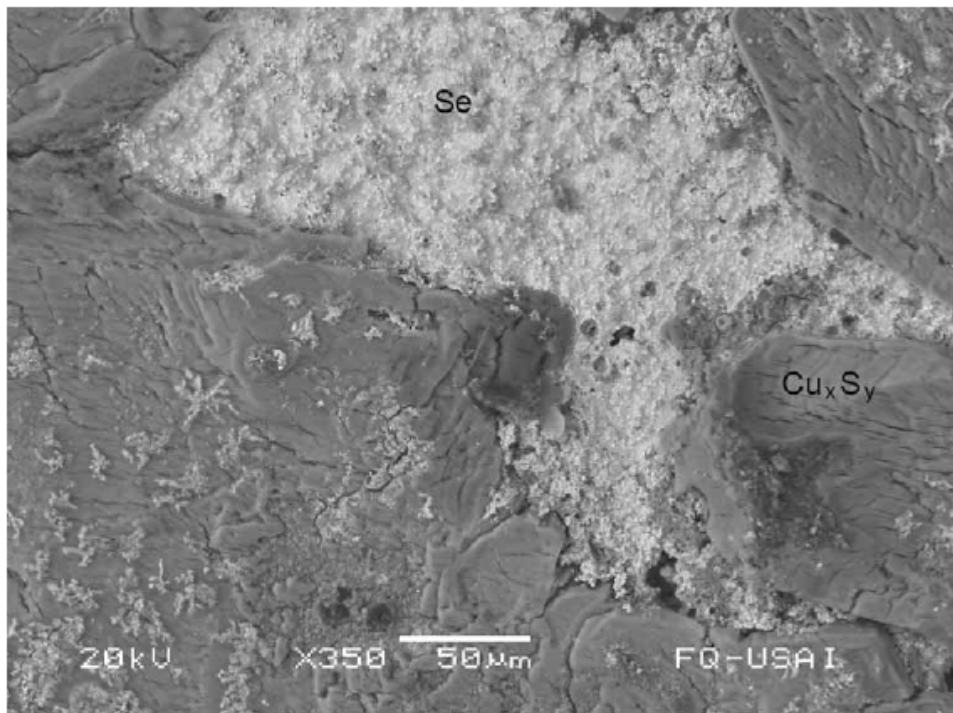


Figura 28. Microscopía de un depósito de selenio sobre el electrodo de cobre.

En esta imagen se puede apreciar una zona de tono claro, la cual es un depósito de selenio.

También se aprecia la presencia de una fase de cobre contaminada con azufre, que tiene una estructura de placas formadas sobre el electrodo. Esta imagen da la impresión de que la fase de selenio se encuentra por debajo de esta contaminación por azufre. Aún no es posible determinar la secuencia temporal en que aparecen estas estructuras. Una posibilidad es que la fase con azufre se forme por encima del depósito de selenio. La otra posibilidad es que este último se deposite preferencialmente en una zona no contaminada por azufre.

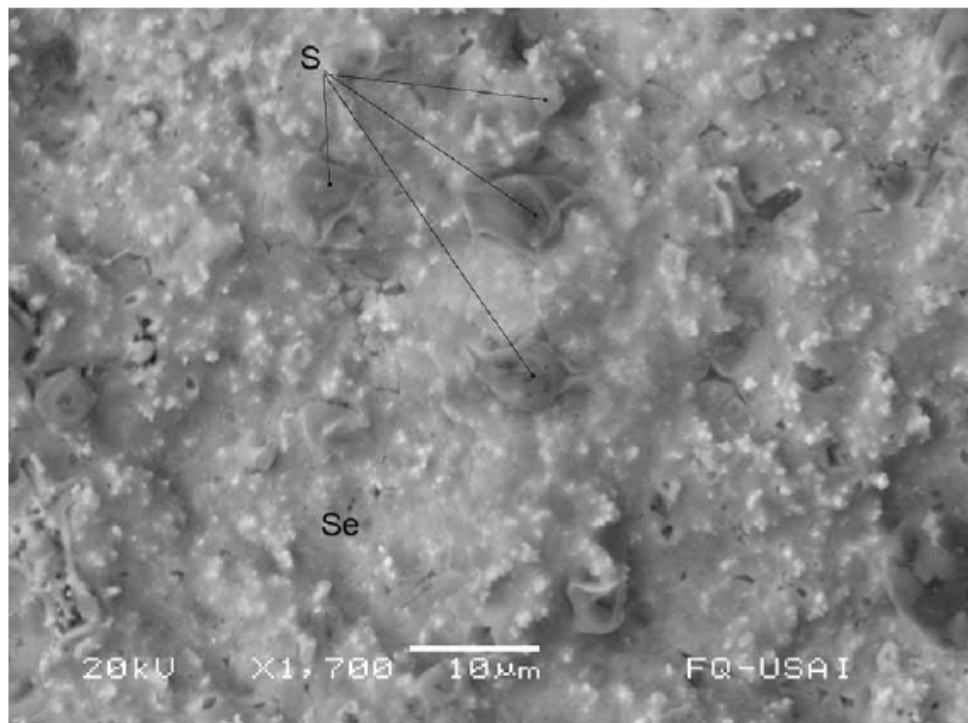


Figura 29. *Microscopía de un depósito de selenio sobre el electrodo de cobre (ampliación).*

La figura 29 es un acercamiento del depósito de selenio presentado en la figura 28. Se puede apreciar la fase de selenio como una estructura granular, y puede detectarse que también sobre esta zona hay una contaminación por azufre, aunque de naturaleza diferente

que la de la antes mencionada. Aquí el azufre forma estructuras similares a pétalos, que muy probablemente corresponden a sulfatos o sulfóxidos.

El análisis por rayos X característicos (figura 28) en la zona donde se halló el selenio, permitió detectar la presencia de este último elemento, además de azufre y cobre.

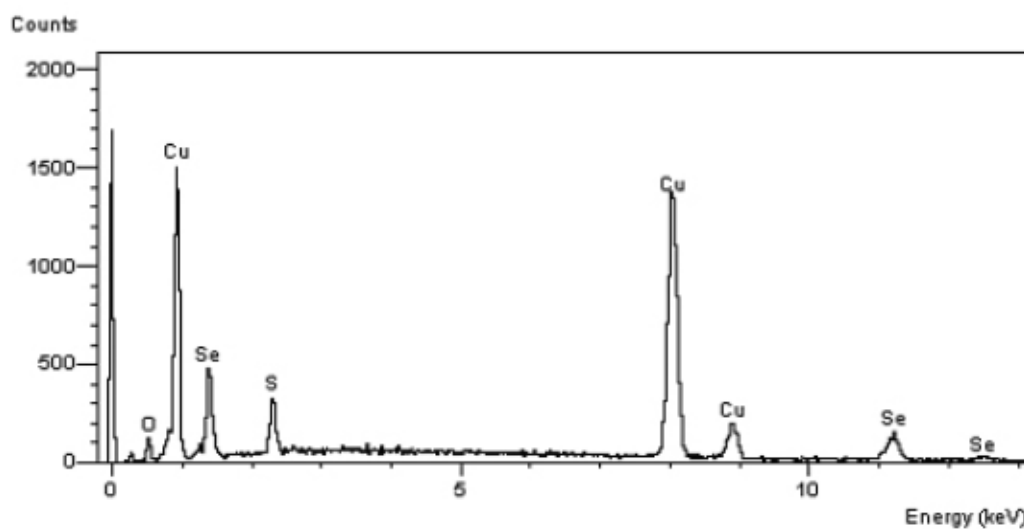


Figura 30. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 28.

Tabla 11. Relación cuantitativa de elementos de la figura 28.

Elemento	Tipo de Espectro	% Elemento	% Atómico
Oxígeno	ED	24.9	47.06
Azufre	ED	22.14	20.88
Calcio	ED	26.13	19.71
Cobre	ED	22.32	10.62
Selenio	ED	4.51	1.73
Total		100	100

Se realizó un mapeo elemental realizado sobre la imagen de la figura 28, el cual se presenta en la figura 31.

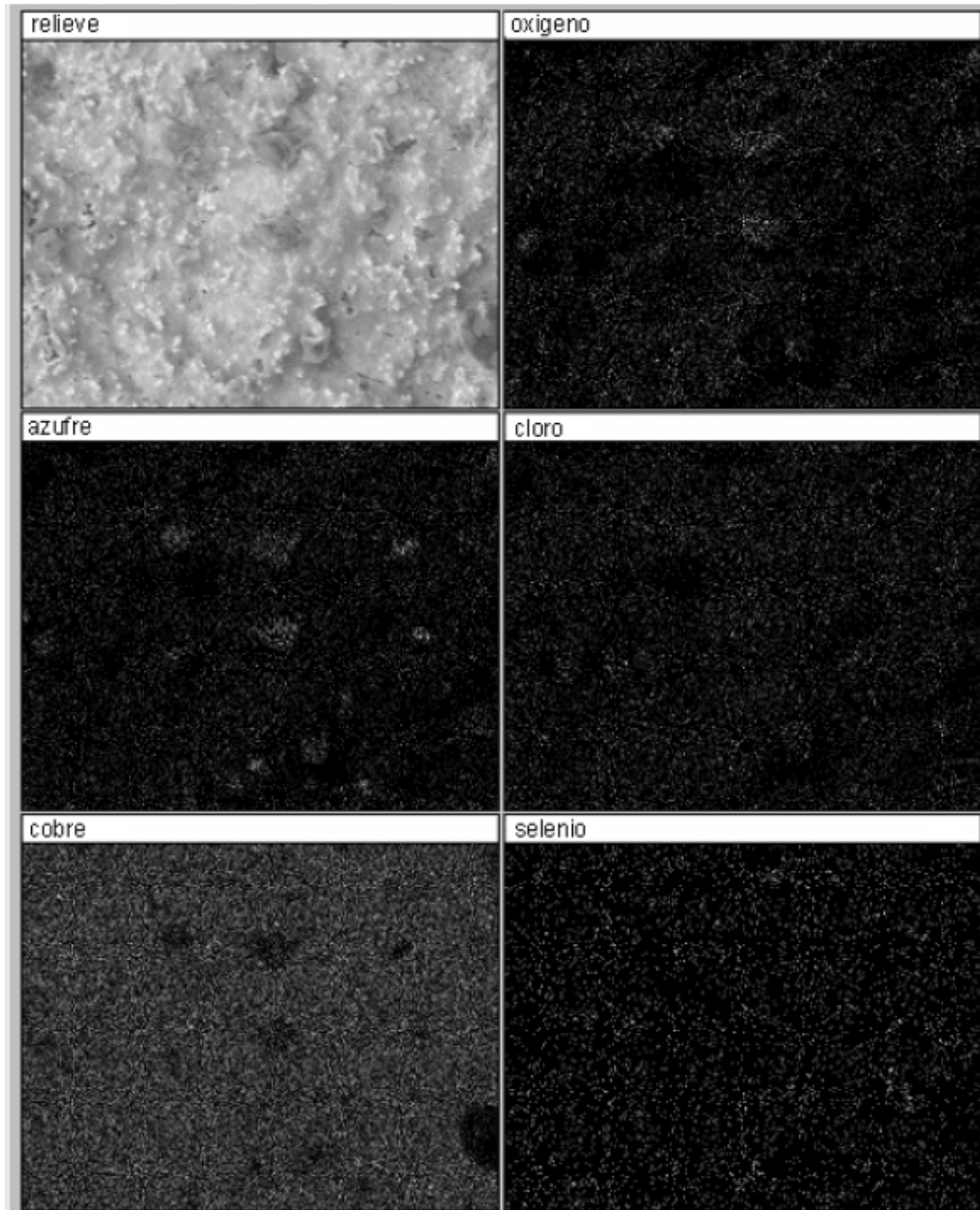


Figura 31. Mapeo de análisis elemental del depósito de selenio.

Del mapeo elemental en la figura 31 se puede observar que prácticamente en las mismas regiones donde se detecta una alta concentración superficial de azufre, hay también una presencia importante de oxígeno, de donde se concluye que estas partículas pueden estar constituidas de sulfatos o sulfóxidos.

También se constata que cobre y selenio están uniformemente distribuidos, lo que refuerza la posibilidad de que se trate de una fase de seleniuro de cobre.

En las figuras 32 y 33 se presentan los resultados de la microscopía electrónica de barrido que se hizo para el electrodo de cobre en electrolito de sulfuro de antimonio (Sb_2S_3).

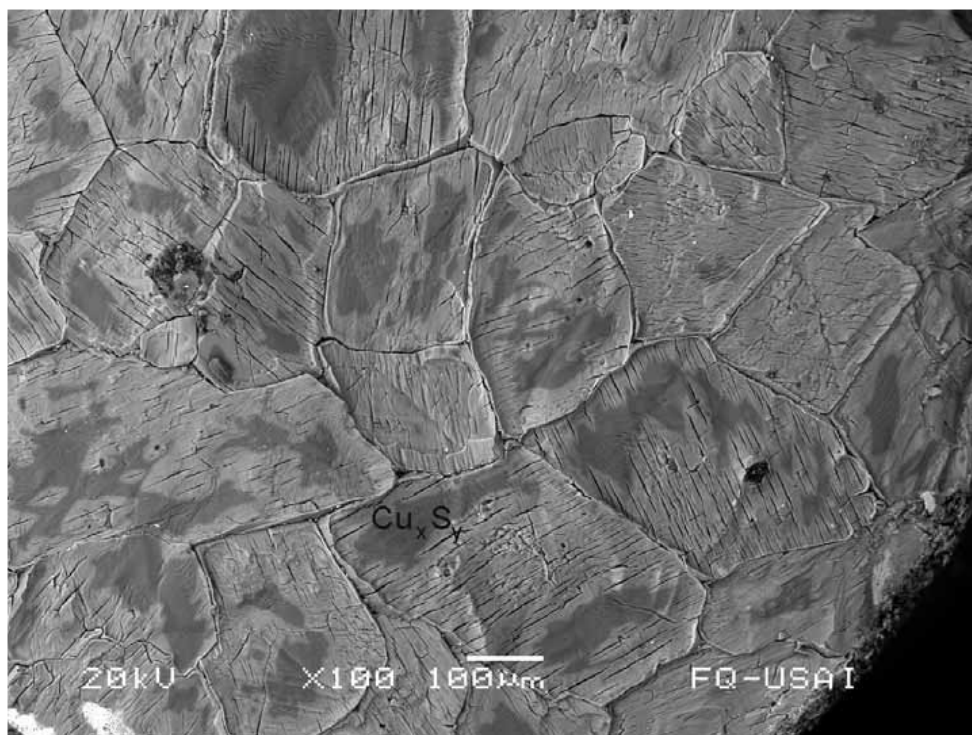


Figura 32. Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de antimonio (Sb_2S_3).

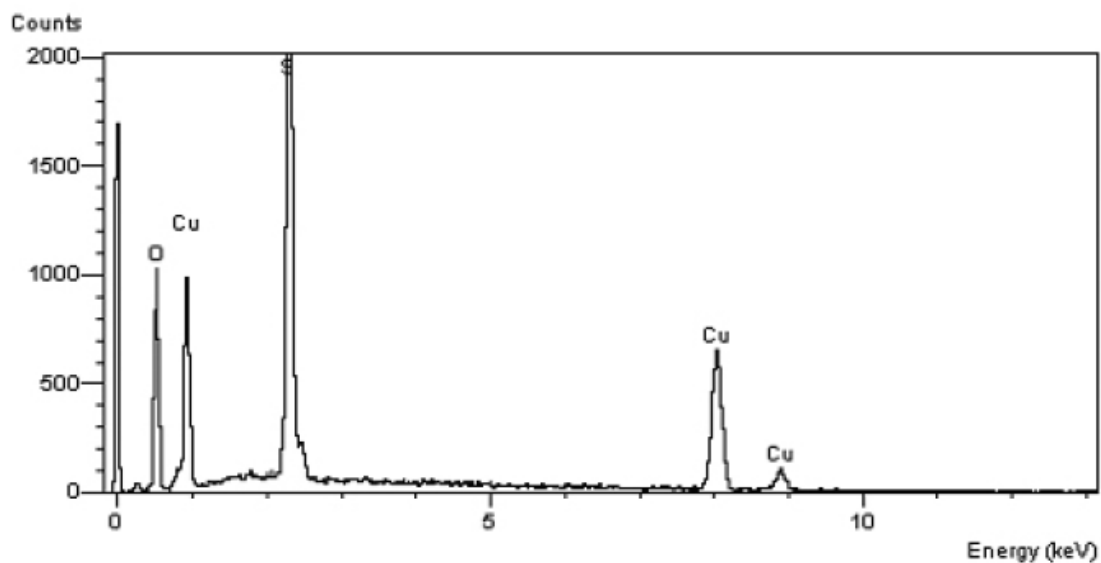


Figura 33. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 32.

Tabla 12. Relación de cuantitativa de elementos de la figura 32.

Elemento	Tipo de Espectro	% Elemento	% Atómico
Oxígeno	ED	29.89	55.71
Azufre	ED	24.7	22.97
Cobre	ED	45.42	21.32
Total		100	100

La imagen presentada en la figura 32 es una microfotografía que muestra un mayor detalle de las placas que constituyen la contaminación por azufre sobre el electrodo de cobre. Las zonas más oscuras corresponden a una mayor concentración de azufre.

La figura 33 es el espectro elemental correspondiente. Se puede notar que, además de azufre y cobre, hay presencia de oxígeno en las placas.

Se puede observar en la figura 32 que hay una partícula blanca pegada a la superficie del electrodo. Se hizo un acercamiento a esta partícula (figura 34) y mediante la técnica de rayos X (figura 35) del microscopio se determinó que es una partícula de antimonio (Sb_2S_3), la cual contamina al electrodo por oclusión.

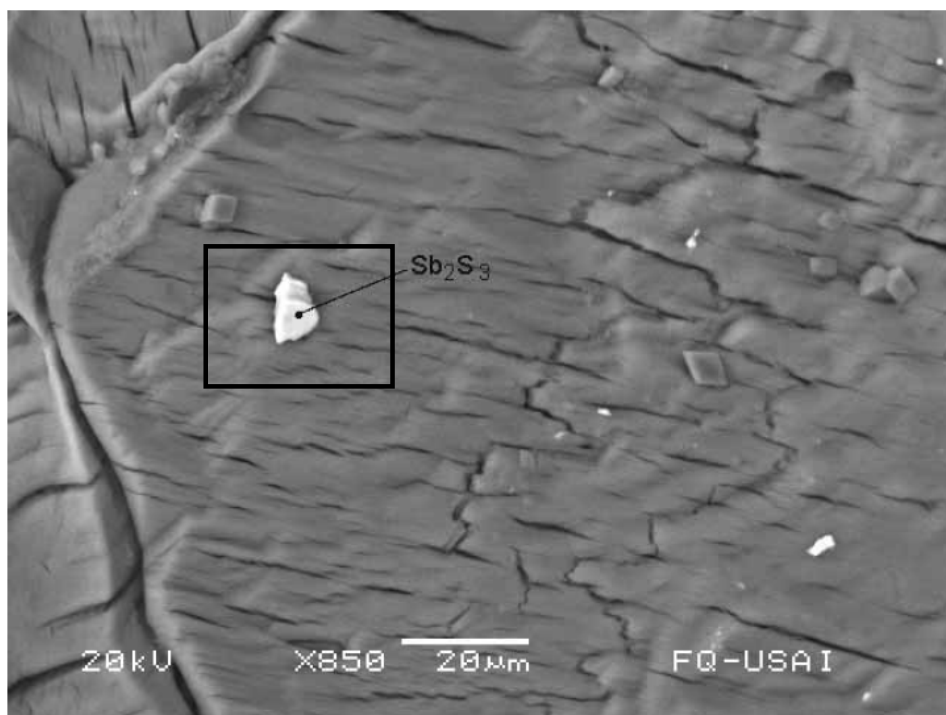


Figura 34. Microscopía de una partícula contaminante de Sb_2S_3 sobre una fase de cobre.

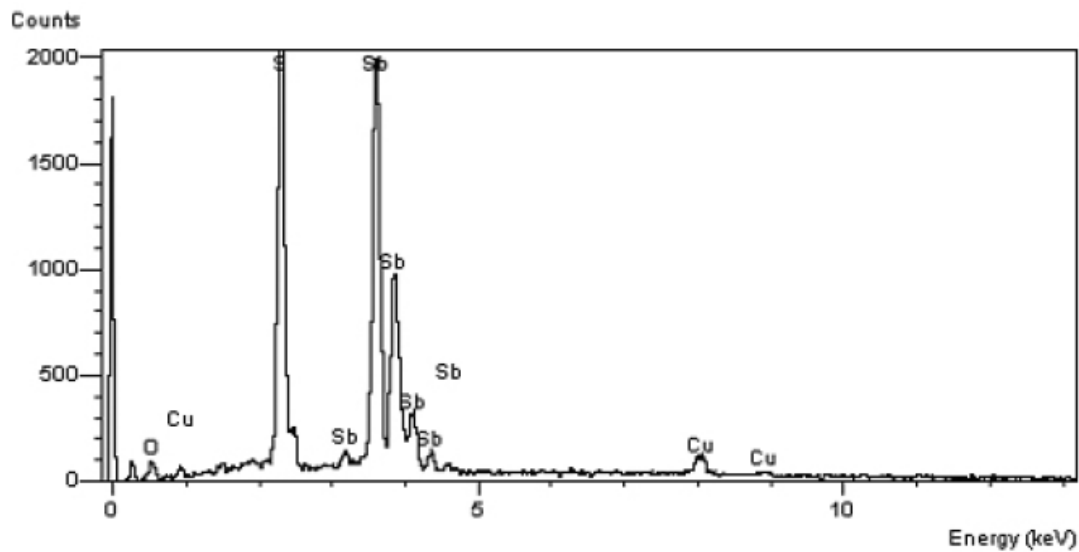


Figura 35. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 34.

Tabla 13. Relación cuantitativa de elementos de la figura 34.

Elemento	Tipo de Espectro	% Elemento	% Atómico
Oxígeno	ED	1.21	5.26
Azufre	ED	22.3	48.34
Cobre	ED	5.22	5.71
Antimonio	ED	71.27	40.69
Total		100	100

En la figura 34 no se detectó la presencia de alguna fase de antimonio obtenida mediante electrodeposición. Sin embargo, en esta inspección se encontraron partículas incorporadas al electrodo por una contaminación física. En este caso de sulfuro de antimonio, como revela el análisis elemental (figura 35).

Posteriormente, también se hicieron pruebas de microscopía electrónica de barrido para el electrodo de cobre en un electrolito de

óxido de antimonio (Sb_2O_3). En la figura 36 se presenta la imagen obtenida del microscopio, mientras que en la figura 37 se presenta el análisis de Rayos X característico de esta misma imagen.

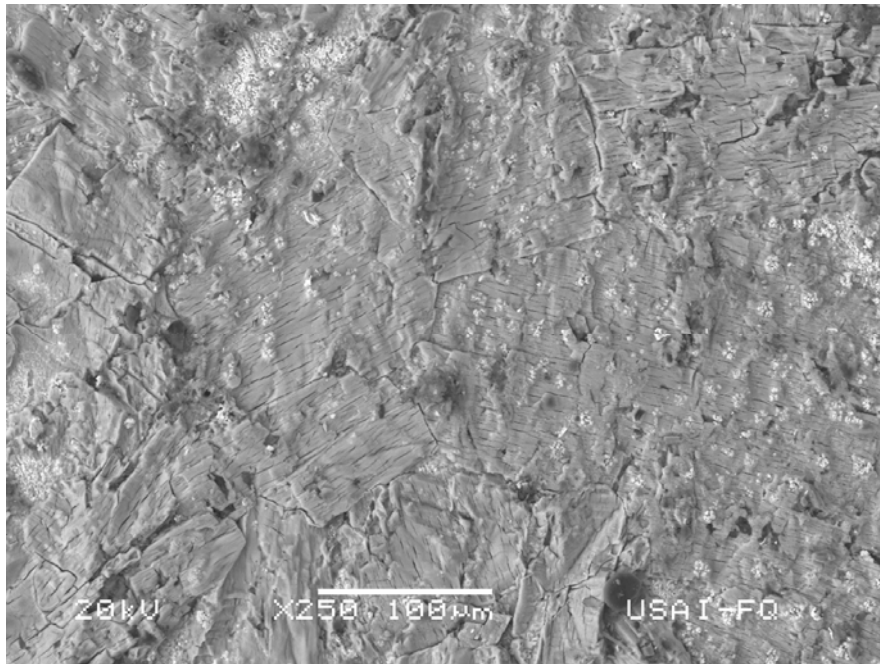


Figura 36. Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de óxido de antimonio.

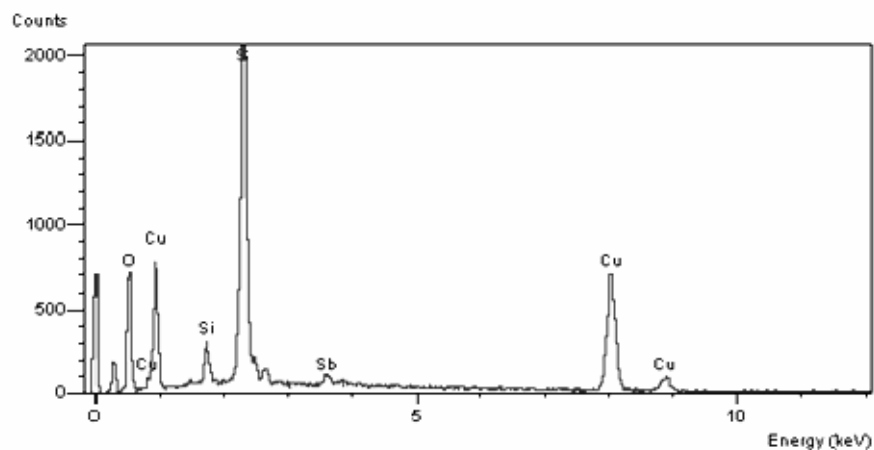


Figura 37. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 36.

También se realizó un mapeo elemental realizado sobre la figura de la figura 36, el cual se presenta en la figura 38.

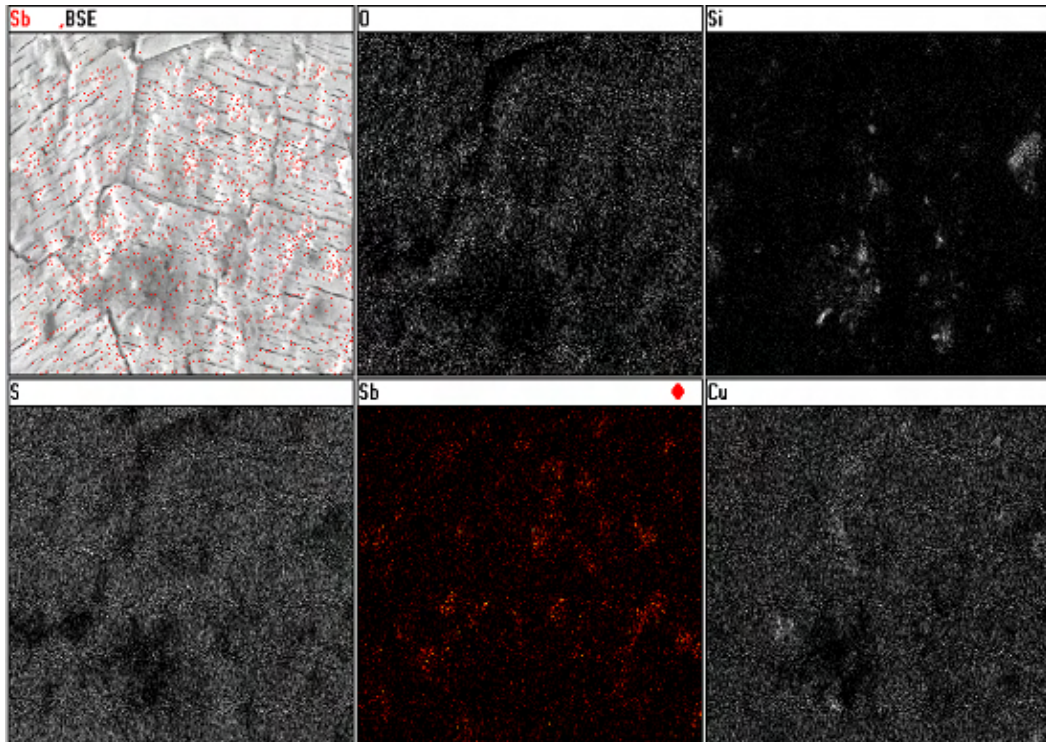


Figura 38. Mapeo del cobre en electrolito de óxido de antimonio.

En el mapeo presentado en la figura 38 sobresale la presencia de antimonio depositado en gran parte de la superficie estudiada. También se observa la presencia de azufre a lo largo de toda la superficie y pequeñas agrupaciones de silicio en puntos específicos de ésta.

Previamente se había determinado la existencia de un pico catódico de reducción en este óxido de antimonio (figura 23). De esto podemos concluir que el antimonio no puede ser electrodepositado cuando la especie de origen de este elemento es el sulfuro, pero al

tratarse del óxido de antimonio trivalente si hay un claro depósito electroquímico.

Se pueden observar los resultados de la microscopía electrónica de barrido del electrodo de cobre en un electrolito de arsénico (As_2O_3) en las figura 39.

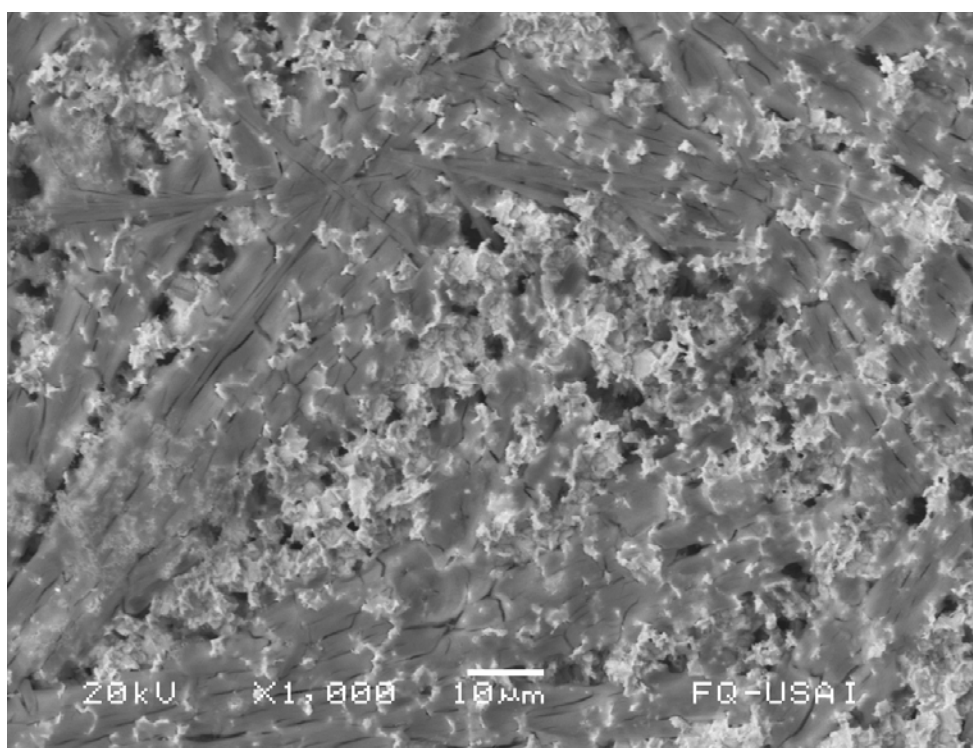


Figura 39. Microscopía del electrodo de cobre en un electrolito de arsénico.

En esta imagen no se alcanza a ver ningún depósito de arsénico y si se puede observar una fase obtenida del redepósito del cobre. Como se mencionó anteriormente, durante los experimentos de voltamperometría se aplicaron varios ciclos de barrido de potencial, que hacen que el electrodo trabaje como cátodo y luego como ánodo, lo que implica disoluciones y depósitos sucesivos de cobre. En la figura 39 se

presenta una imagen en la que se puede apreciar la estructura de placas de la contaminación por azufre (fase Cu_xS_y), sobre la cual se encuentra una fase de cobre metálico con estructura de hojuelas (de tono claro en la imagen). Que este cobre metálico se encuentra por encima de la placa Cu_xS_y implica que la formación de esta fase contaminada por azufre es rápida, pues tendría necesariamente que ocurrir entre dos barridos catódicos.

De igual forma que para el arsénico, en la microscopía del electrodo con electrolito de bismuto, tampoco se observa ningún tipo de depósito de impurezas. Este resultado se puede ver en la figura 40.

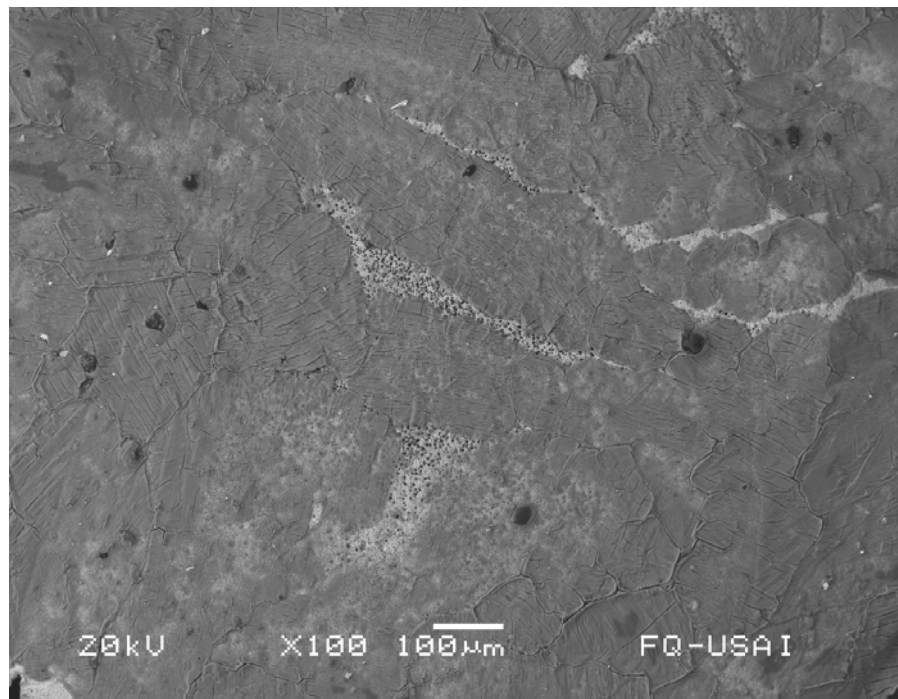


Figura 40. Microscopía del electrodo de cobre en un electrolito de bismuto.

En esta figura no se observa depósito de bismuto en la superficie, sólo se distinguen placas del mismo electrodo de cobre.

Se realizó una microscopía electrónica de barrido para el electrodo de cobre del electrolito de manganeso, la cual se presenta en la figura 41.

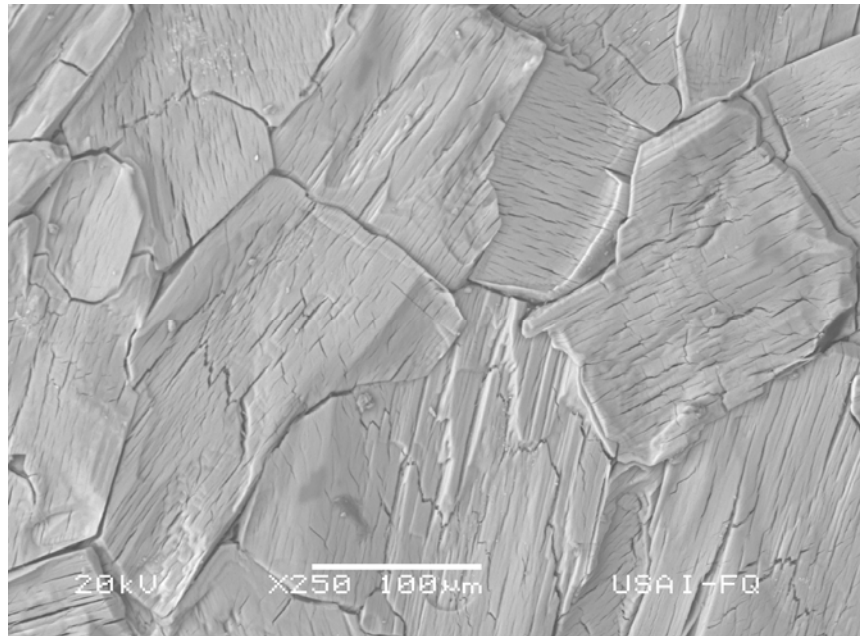


Figura 41. Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de manganeso.

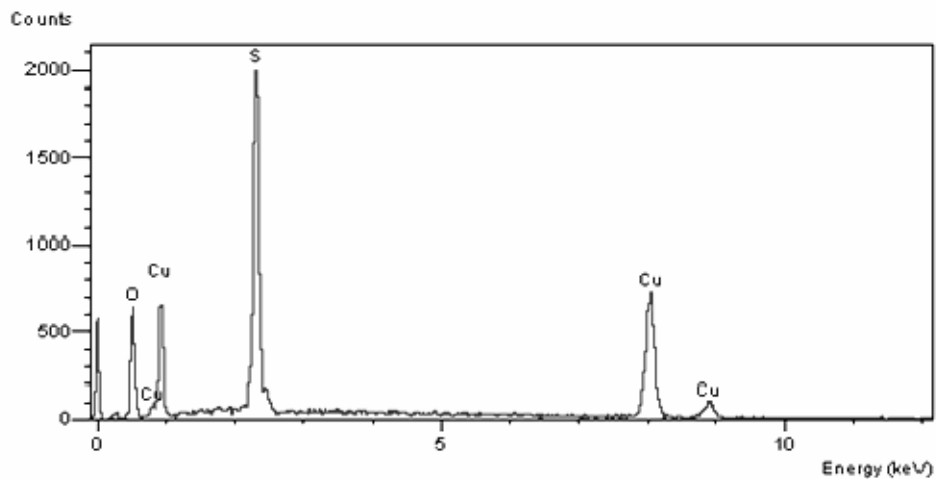


Figura 42. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 41.

Tabla 14. Relación cuantitativa de elementos de la figura 41.

Elemento	Tipo de Espectro	% Elemento	% Atómico
Oxígeno	ED	21.99	46.53
Azufre	ED	22.76	24.03
Cobre	ED	55.25	29.44
Total		100	100

En la tabla 14 se muestran los elementos contenidos en la superficie estudiada (figura 41) para el manganeso. Es claro tanto en el análisis de rayos X (figura 42) como en la tabla 14 que el manganeso no se encuentra, por lo tanto, no se depositó sobre el electrodo de cobre.

Por último, se realizó una prueba de microscopía a los lodos anódicos reales, los cuales, fueron enviados directamente del complejo metalúrgico. Los resultados de esta prueba son los siguientes.

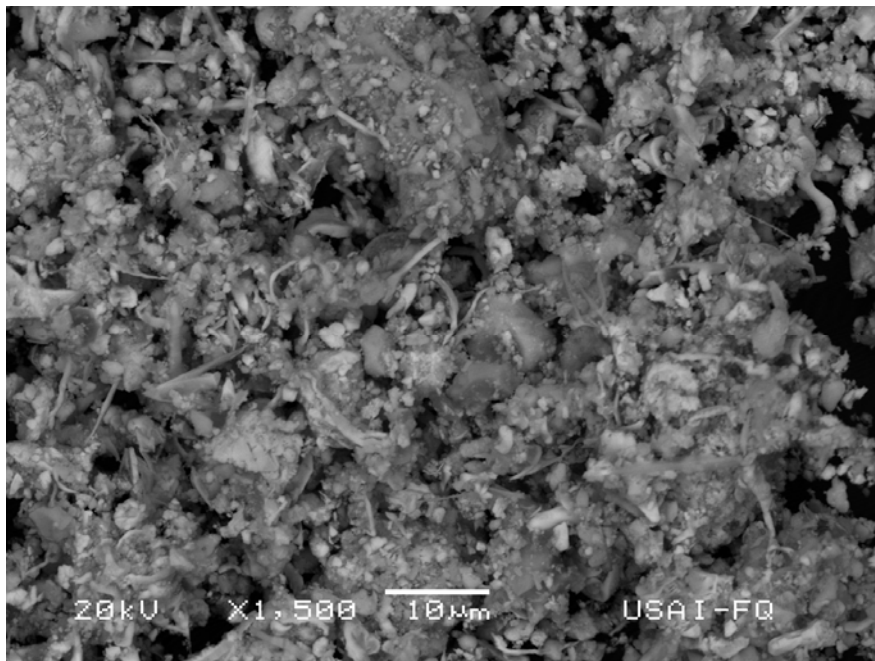


Figura 43. Microscopía de los lodos anódicos.

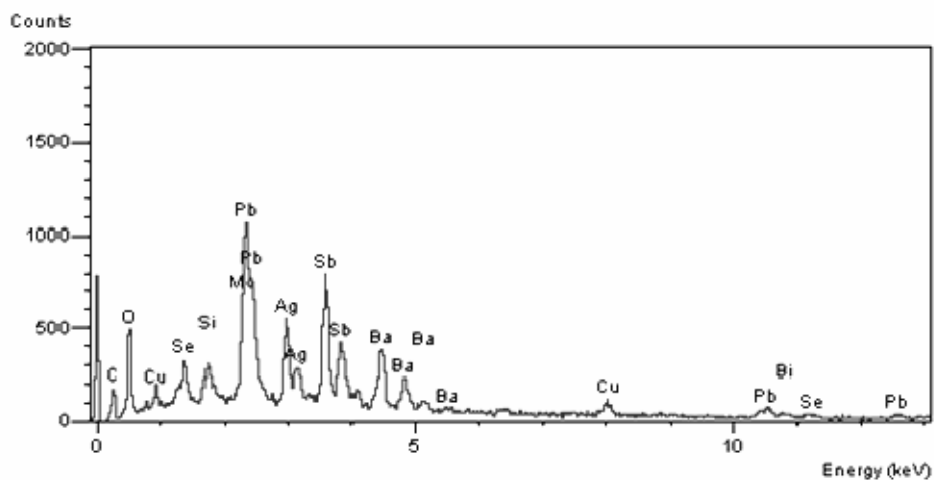


Figura 44. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 43.

Tabla 15. Relación cuantitativa de elementos de los Lodos Anódicos.

Elemento	Tipo de Espectro	% Elemento	% Atómico
Oxígeno	ED	13.85	53.15
Silicio	ED	1.50	3.28
Hierro	ED	0.84	0.92
Cobre	ED	3.43	3.32
Arsénico	ED	1.54	1.26
Selenio	ED	3.60	2.8
Molibdeno	ED	8.54	5.47
Plata	ED	11.31	6.44
Antimonio	ED	22.60	11.4
Bario	ED	14.91	6.67
Plomo	ED	13.83	4.1
Bismuto	ED	4.05	1.19
Total		100	100

Se realizó un mapeo elemental realizado sobre la imagen de la figura 43, el cual se presenta en la figura 45.

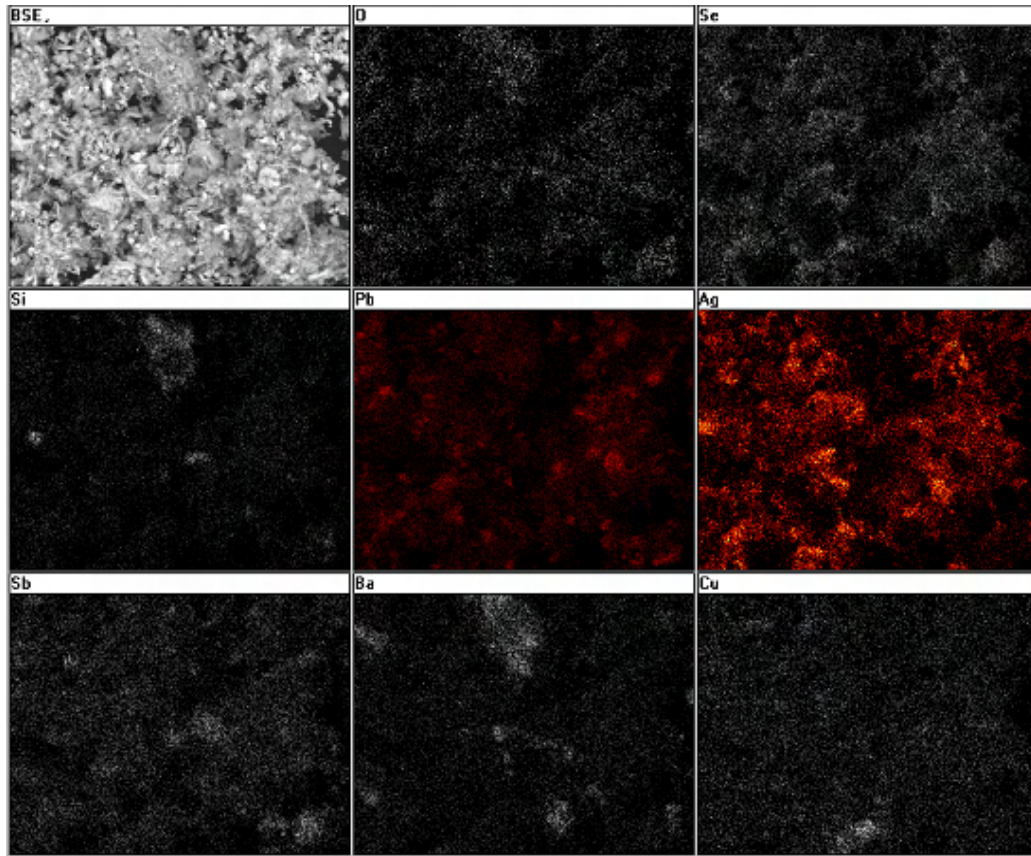


Figura 45. Mapeo de la microscopía de lodos anódicos.

Tanto en el mapeo de la figura 45 como en tabla 15 se observan los principales componentes de los lodos anódicos. Se sabe que dentro de los lodos anódicos se encuentran elementos como selenio, plata, bario, silicio, plomo, antimonio y arsénico entre otros, aunque no se sabe en qué forma química están presentes.

Para saber en qué forma se encuentran éstos elementos se hará un análisis de Rayos X en el capítulo 7.4.

7.4 Difracción de Rayos X de Lodos Anódicos.

Los lodos anódicos de la planta del Complejo Metalúrgico "Esqueda" en Sonora, fueron enviados a la Unidad de Servicios de Apoyo a la Investigación (USAI) de la UNAM para realizar un estudio de difracción de rayos X. Los resultados de este estudio se muestran en la Figura 46.

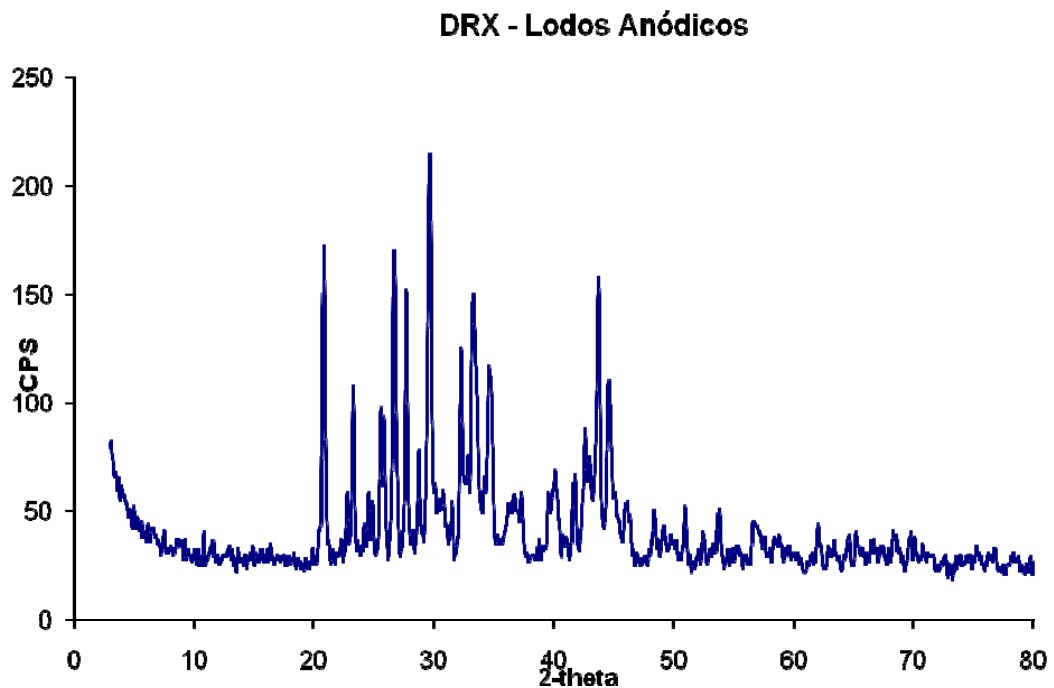


Figura 46. Diagrama de difracción de rayos X de lodos anódicos de planta.

Una vez obtenidos los resultados, se hizo un análisis de estos, en el cual se buscó con el software "Match" la similitud de estos resultados con la base de datos del sistema. Se sabe que hay una variedad de compuestos dentro de los lodos anódicos, las similitudes encontradas se pueden observar en las siguientes figuras, tanto el espectro de rayos X de cada uno como las formas cristalográficas respectivas.

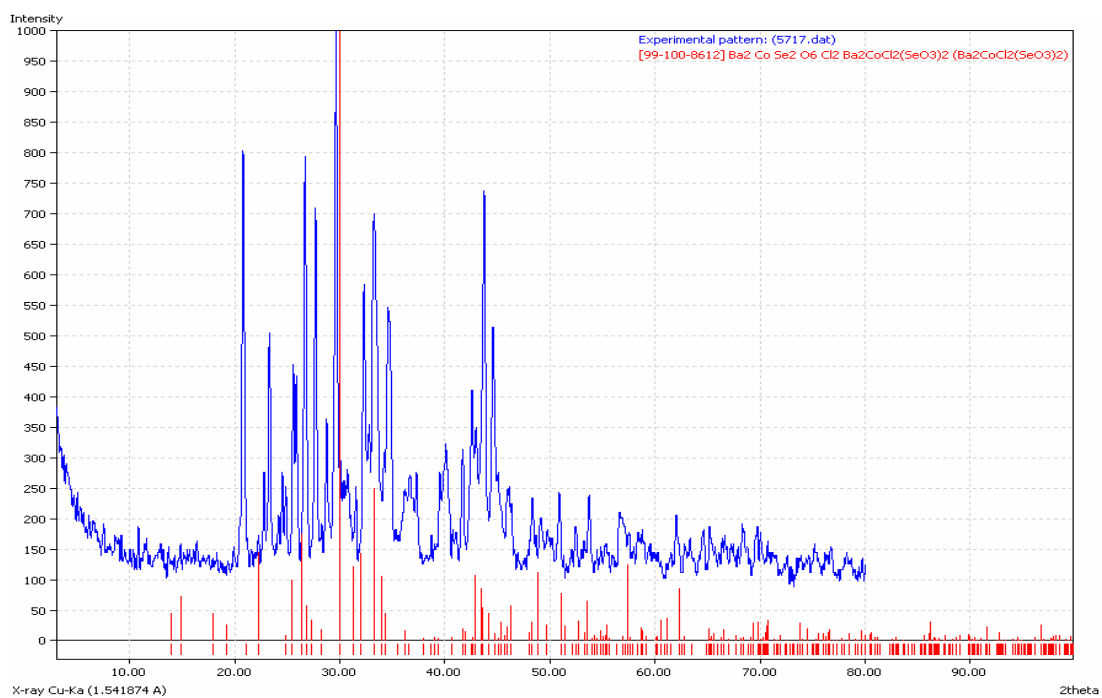


Figura 47. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con un compuesto de Bario y Selenio.

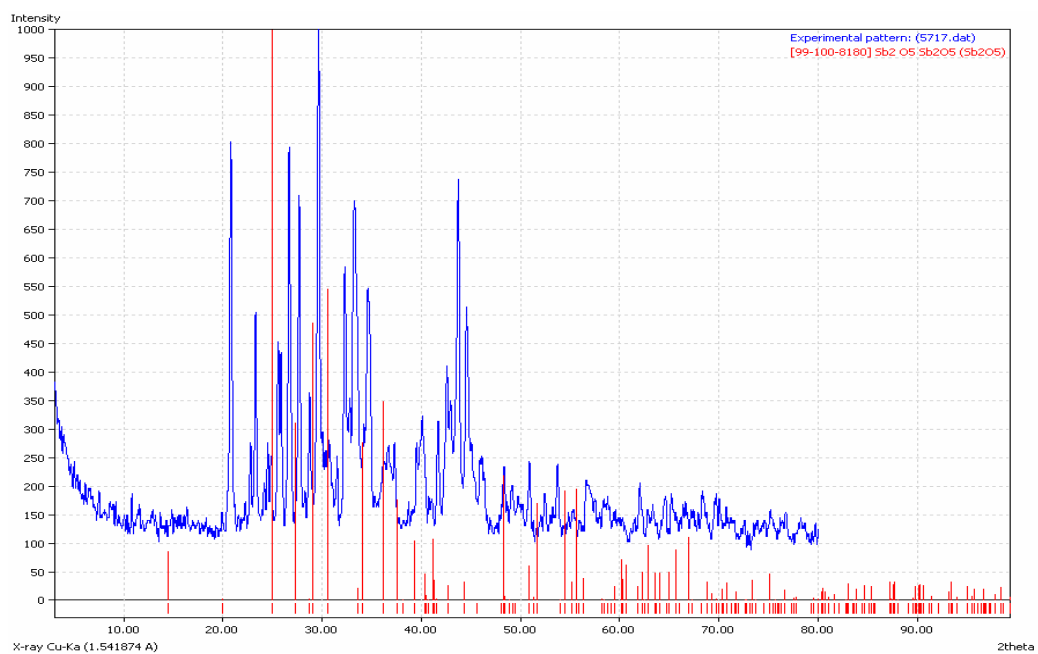


Figura 48. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con el Óxido de Antimonio.

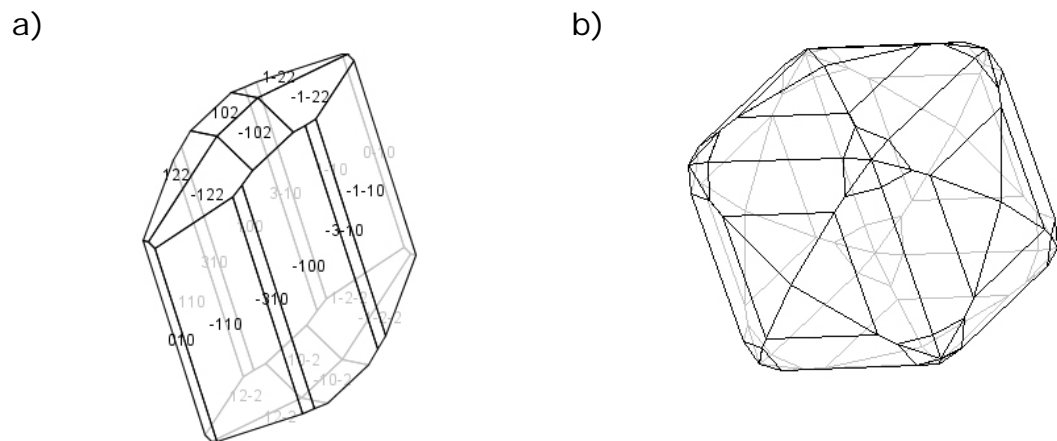


Figura 49. Formas cristalográficas del óxido de antimonio. a) Valentinita. b) Senarmontita

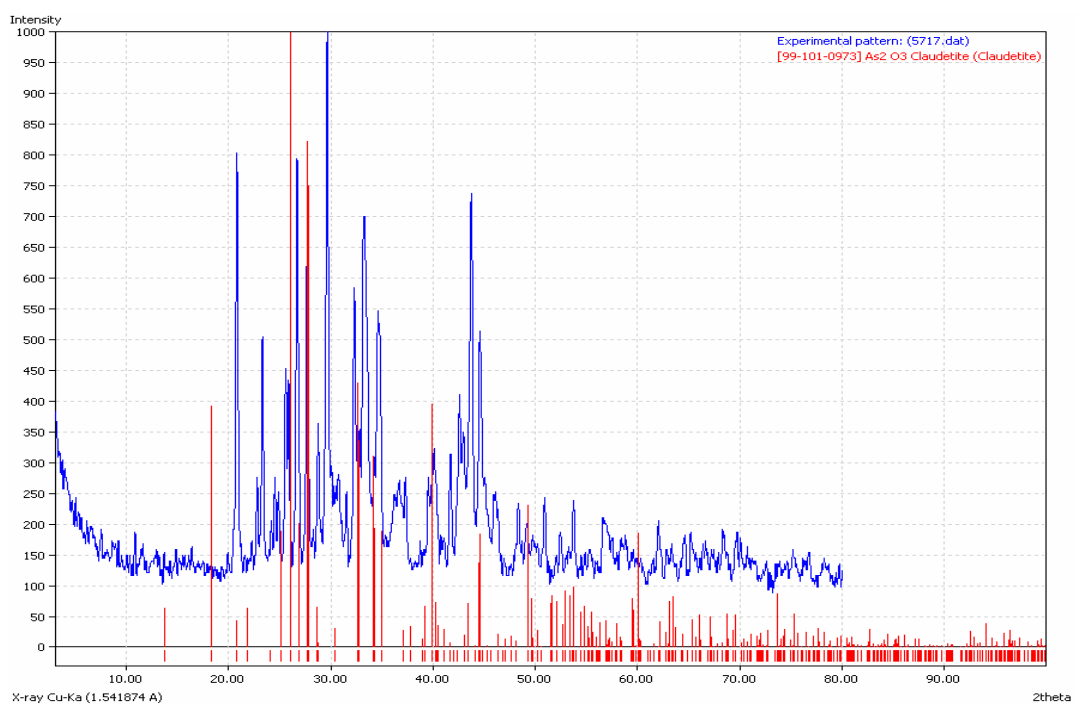


Figura 50. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Claudetita.

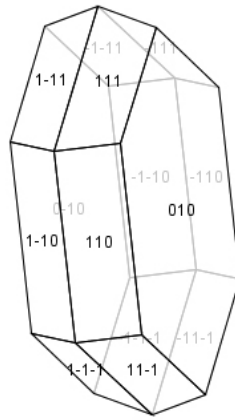


Figura 51. Forma cristalográfica de la Claudetita.

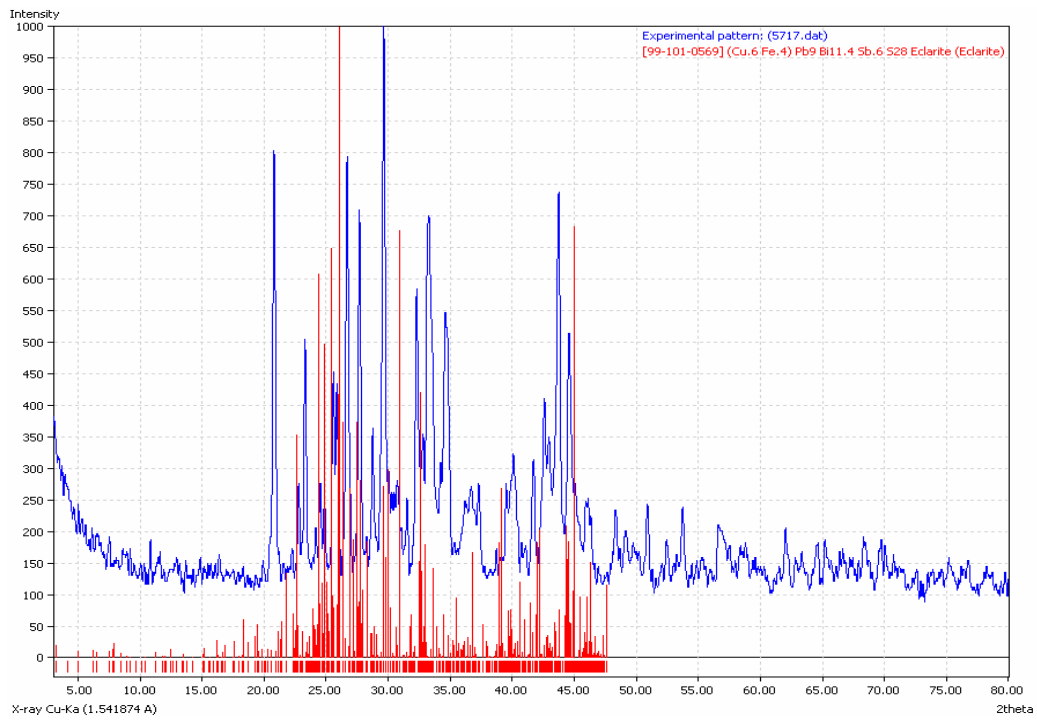


Figura 52. Comparación del patrón de difracción de rayos X de Iodos anódicos con la Eclarita.



Figura 53. Forma cristalográfica de la Eclarita.

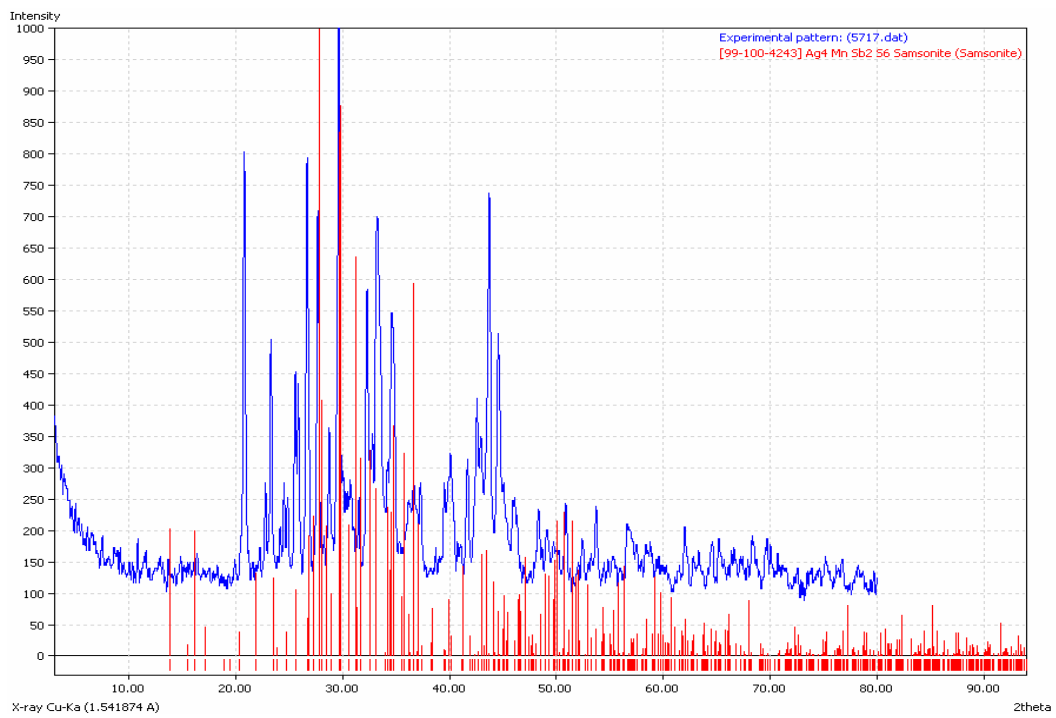


Figura 54. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Samsonita.

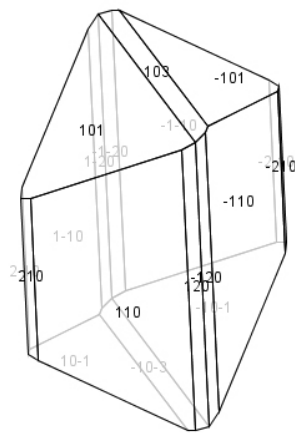


Figura 55. Forma cristalográfica de la Samsonita.

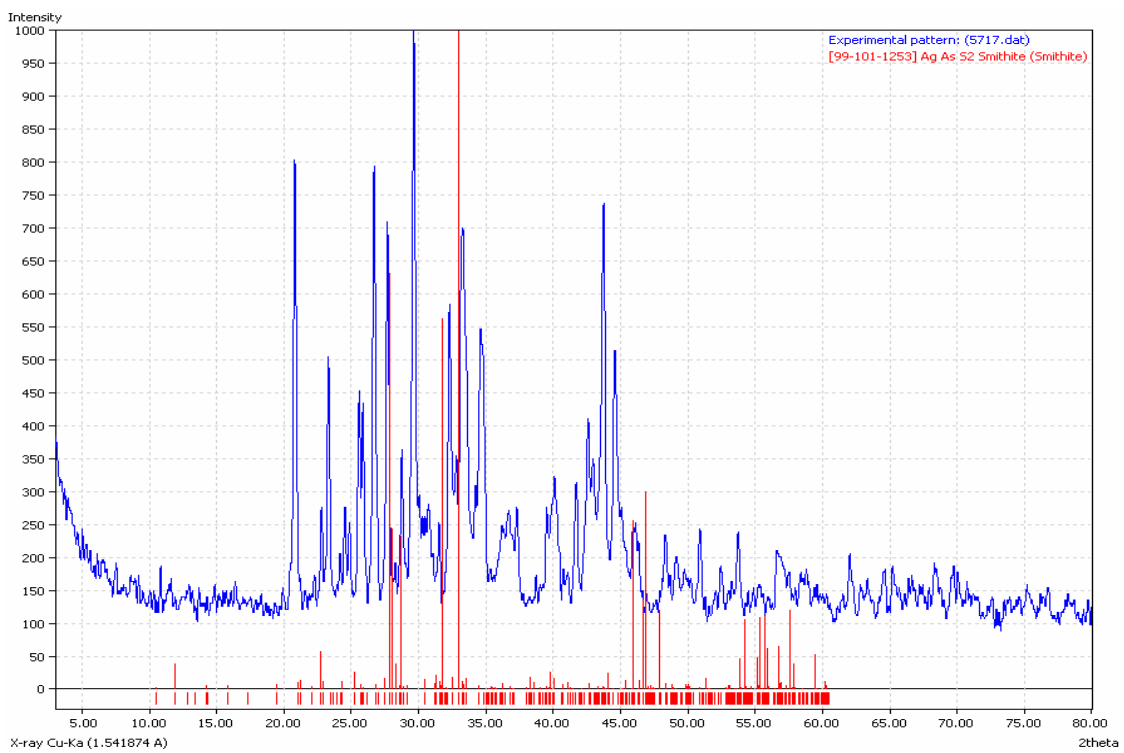


Figura 56. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Smithita.

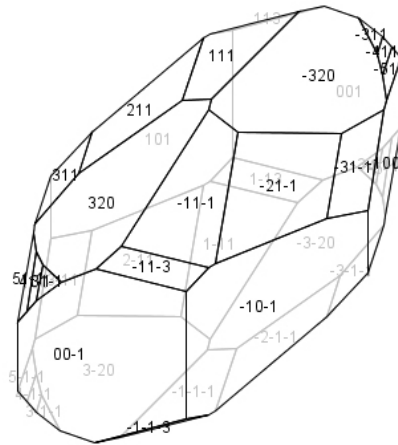


Figura 57. Forma cristalográfica de la Smithita.

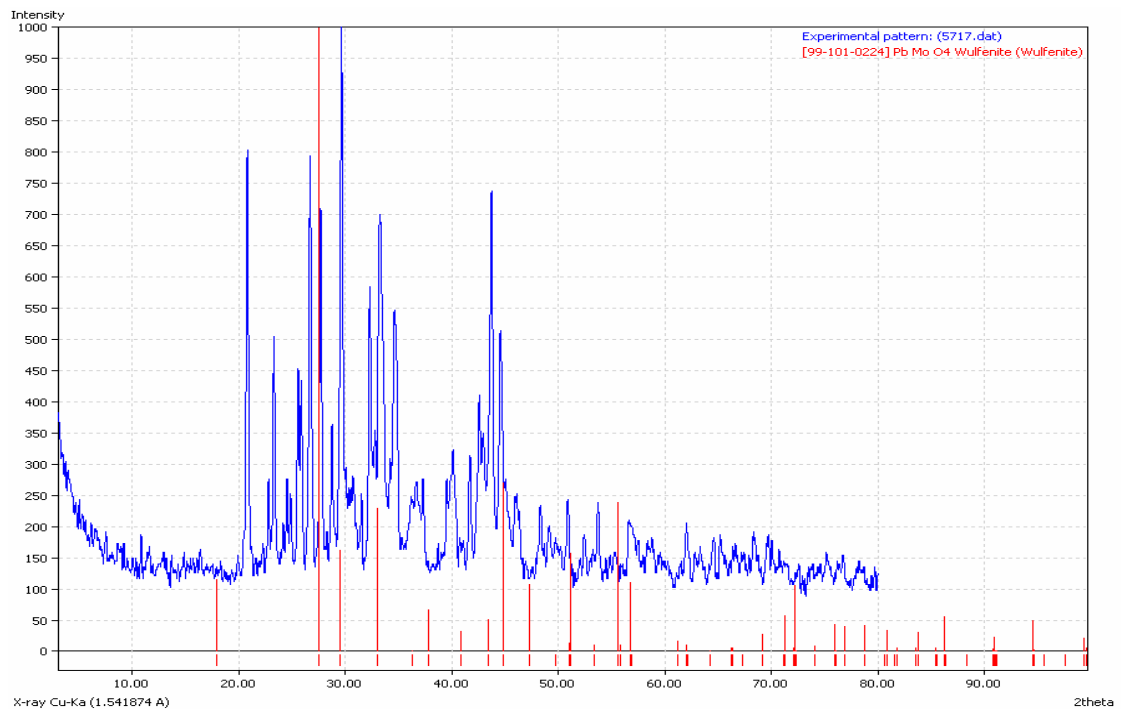


Figura 58. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Wulfenita.

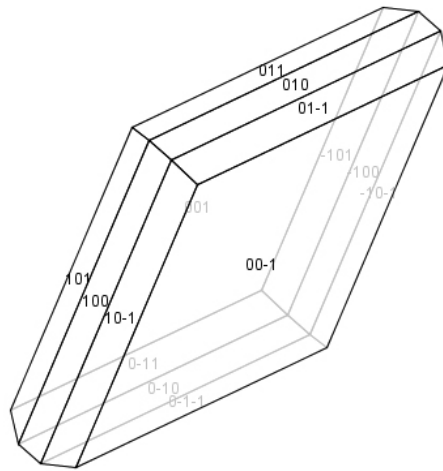


Figura 59. Forma cristalográfica de la Wulfenita

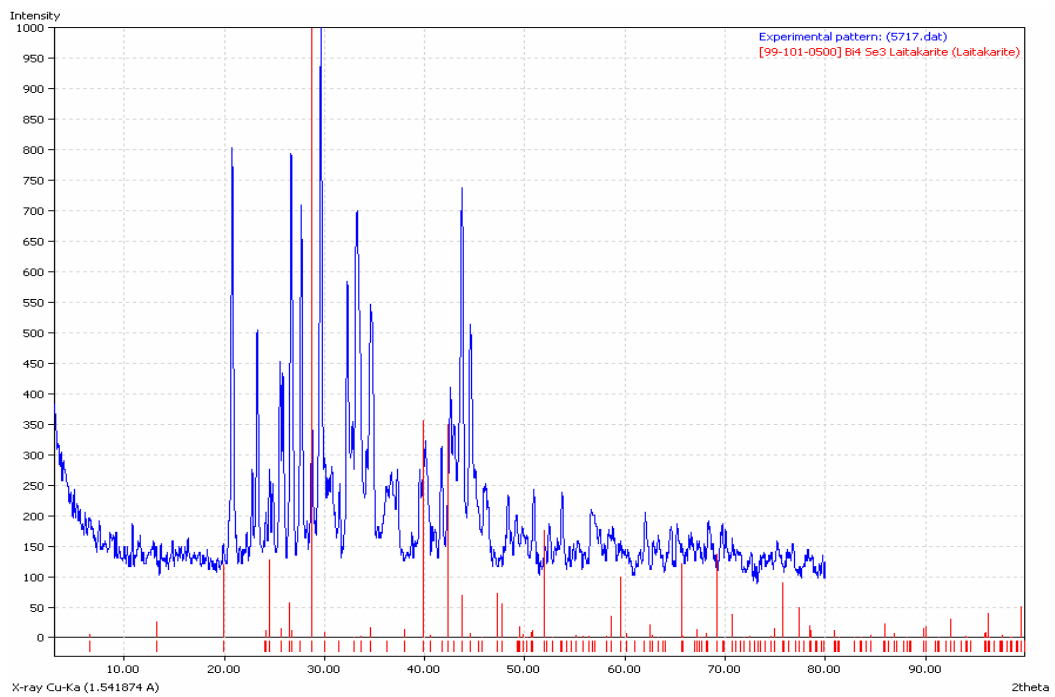


Figura 60. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Laitakarita.



Figura 61. Forma cristalográfica de la Laitakarita.

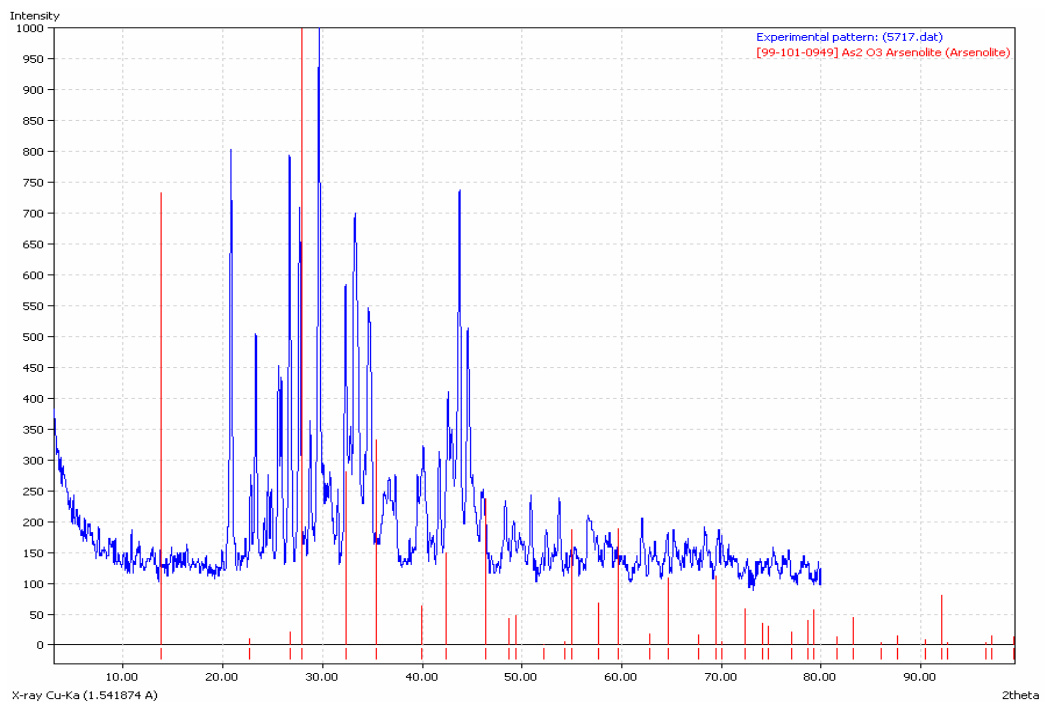


Figura 62. Comparación del patrón de difracción de rayos X de Iodos anódicos con la Arsenolita.

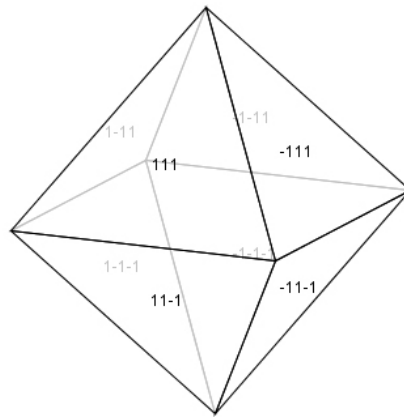


Figura 63. Forma cristalográfica de la Arsenolita.

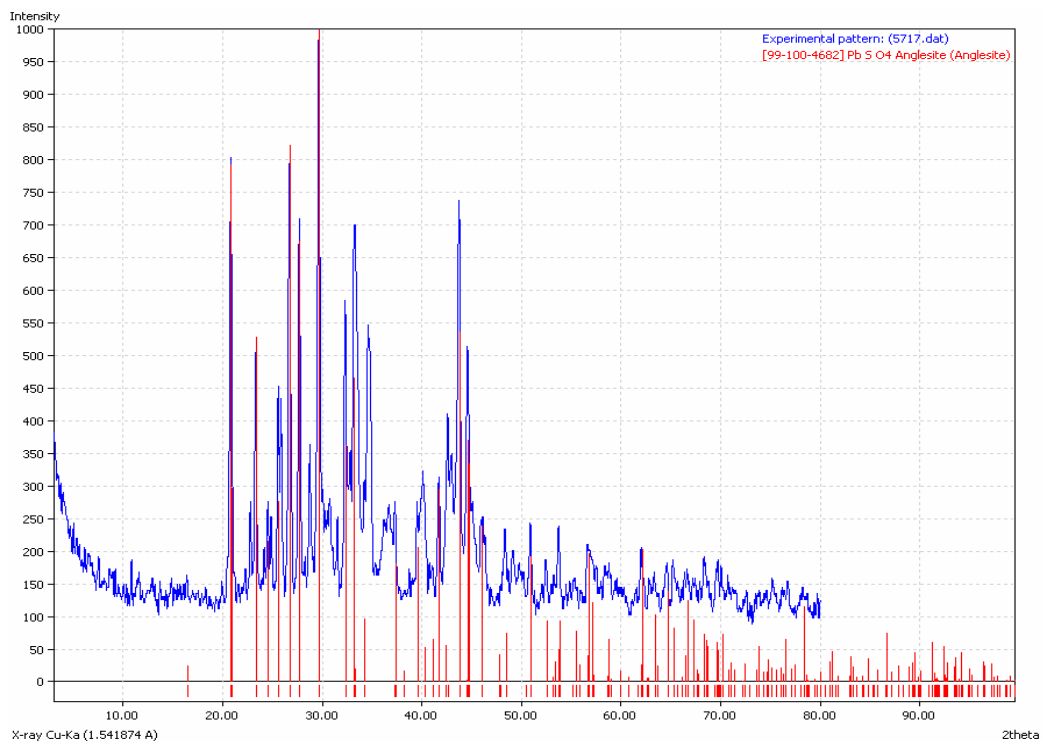


Figura 64. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Anglesita.

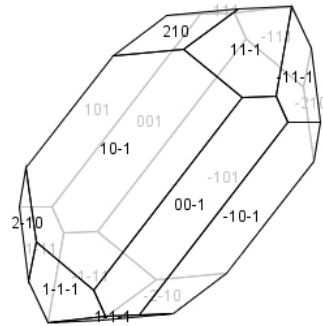


Figura 65. Forma cristalográfica de la Anglesita.

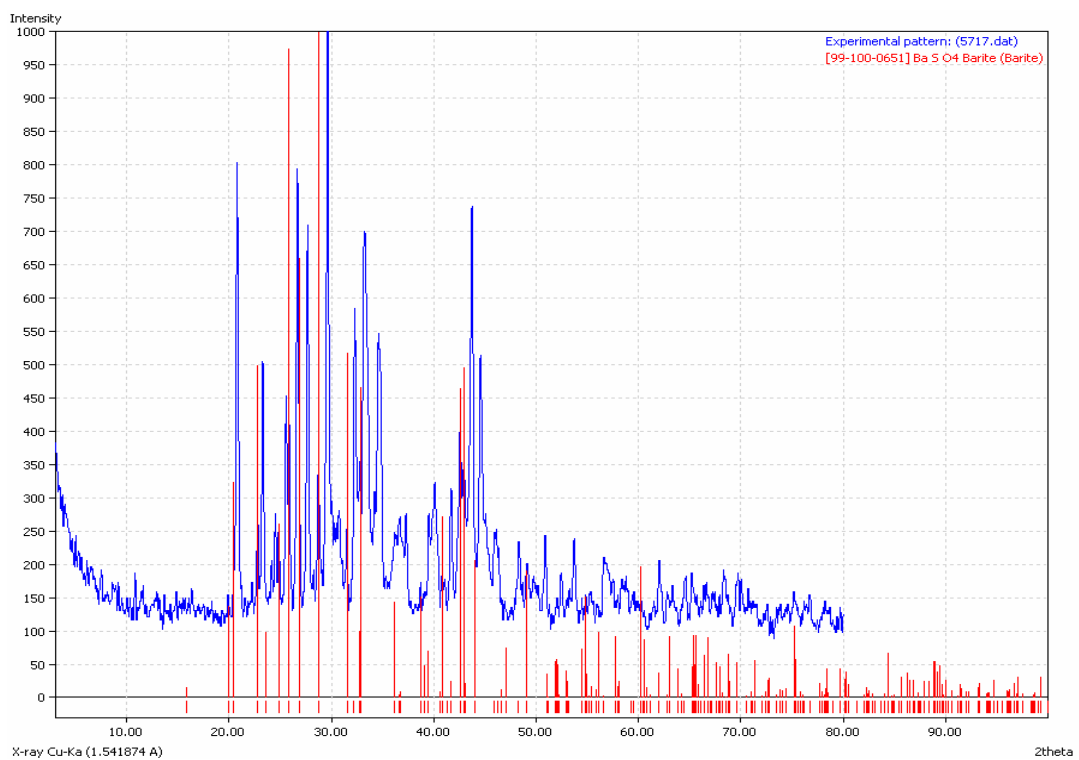


Figura 66. Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Barita.

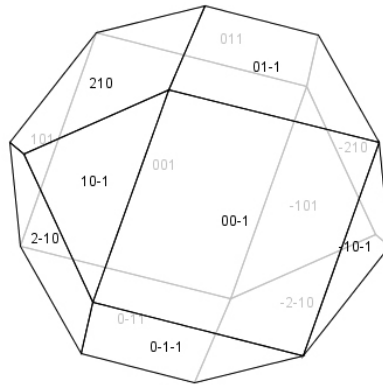


Figura 67. Forma cristalográfica de la Barita.

Estos resultados muestran que los lodos anódicos contienen una gran cantidad de compuestos. Como se puede apreciar, las especies que parecen identificables son Barita, Arsenolita, Claudetita, Óxido de antimonio, Laitakarita y Anglesita. Además de estas especies, la Smithita, Samsonita, Wulfenita y Eclarita son especies cuyos patrones de difracción podrían empatar con los de la muestra experimental y aunque podría ser que no se encuentren en la muestra, es muy probable que constituyan en pequeñas proporciones la mezcla de lodos anódicos. En una mezcla compleja como la que constituyen los lodos anódicos, no es sencillo separar contribuciones individuales al patrón de difracción, por lo que la identificación se realizó por comparación con las bases de datos conocida, teniendo presente que puede haber desplazamientos de bandas que no son identificadas o no han sido reportados, los cuales, se originan debido a interacciones constructivas o destructivas de los patrones individuales.

7.5 Difracción de Rayos X del Depósito y Lodos de Selenio.

Se observó que al introducir un electrodo de cobre en un electrolito de ácido sulfúrico con selenio 0.01 M, se deposita una capa de color negro sobre el electrodo de cobre espontáneamente. Al dejar que la reacción continúe se forman precipitados en el electrolito, los cuales fueron denominados lodos de selenio.



Figura 68. Electrodo de cobre limpio



Figura 69. Electrodo de cobre con depósito de selenio

Tanto el depósito del electrodo de cobre como los lodos formados, fueron enviados a un estudio de difracción de Rayos X. Los resultados de la difracción de Rayos X tanto de los lodos formados como del depósito del electrodo se muestran en la figura 70.

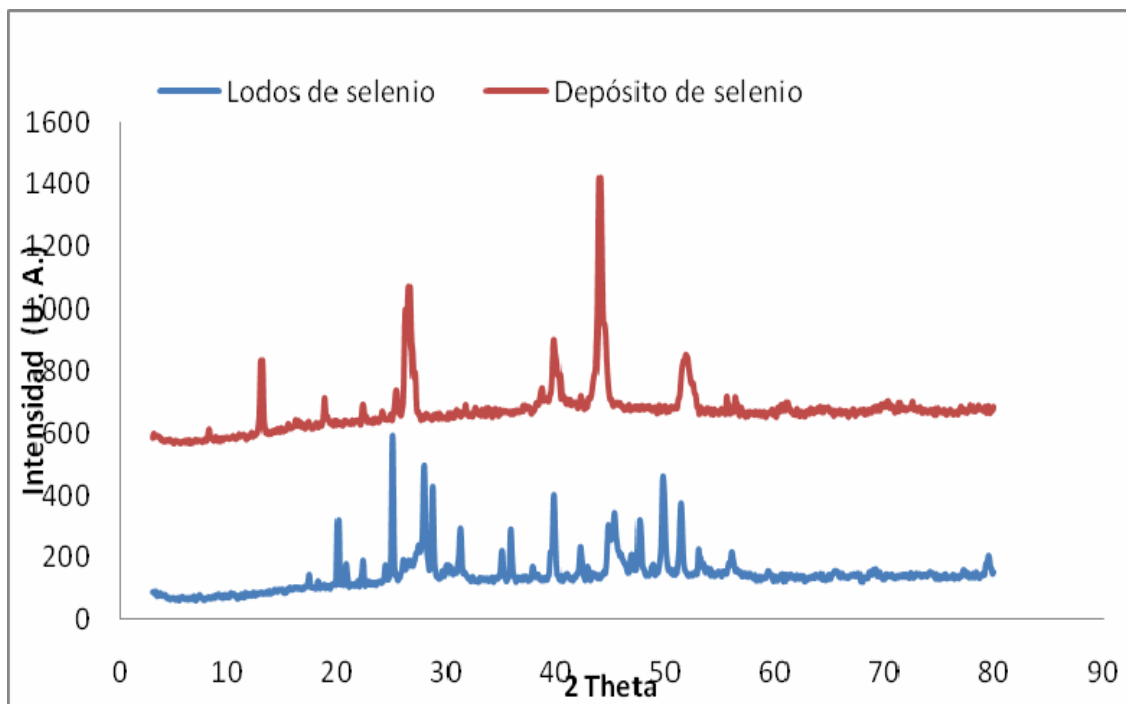


Figura 70. *Patrones de difracción de rayos X del depósito de selenio y de los lodos de selenio.*

Como se puede observar en la figura 70, el patrón de difracción del depósito es muy diferente del de los lodos, por lo tanto se sabe que son compuestos diferentes. Se hizo un estudio de cada uno de los patrones por separado. Con ayuda del software "Match" se compararon los espectros con la base de datos, y los componentes que concuerdan con los espectros son los siguientes.

En la figura 71 se observa que el depósito de selenio en su mayoría es Berzelanita (Cu_2Se).

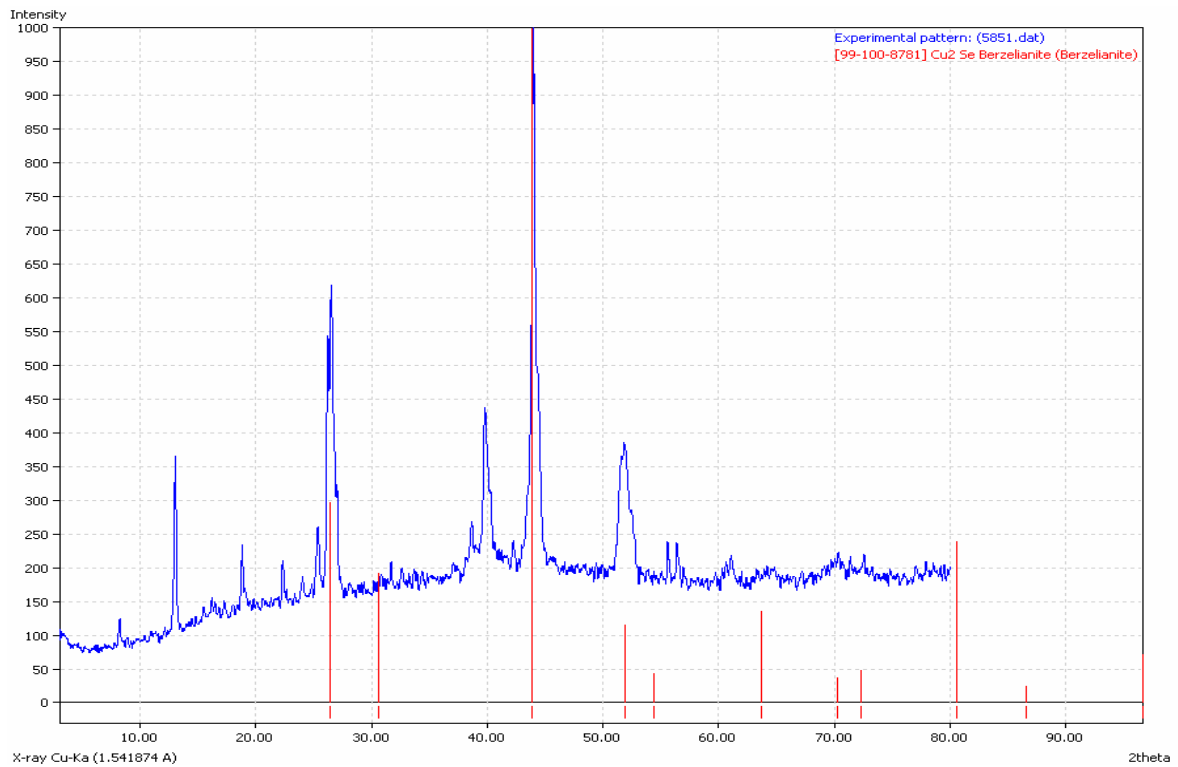


Figura 71. Comparación de patrón de difracción *de rayos X* del depósito de selenio con la Berzelianita.

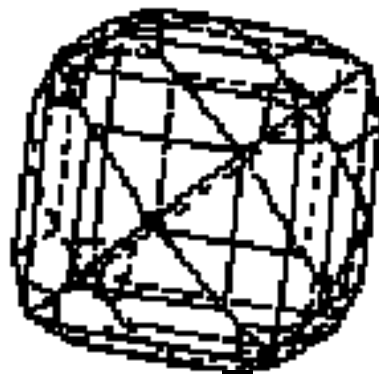


Figura 72. Forma cristalográfica de la Berzelianita.

En la Figura 73 se puede observar que los lodos formados en su mayoría son un mineral llamado Umanguita el cual es Cu_3Se_2 .

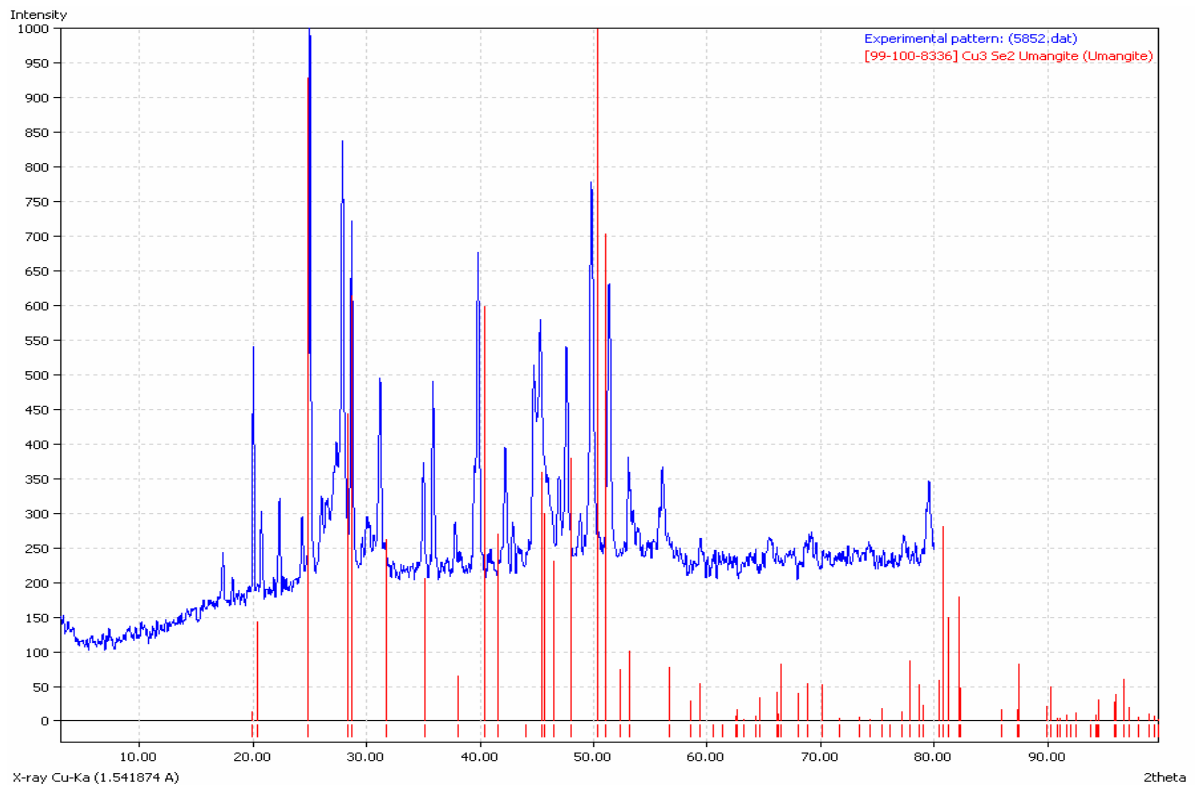


Figura 73. Comparación de patrón de difracción de rayos X de los lodos de Selenio con la Umangita.



Figura 74. Forma cristalográfica de la Umangita.

Después de comparar los patrones de difracción de rayos X del depósito de selenio y de los lodos con la base de datos, podemos saber que el denominado depósito es un seleniuro de cobre llamado Berzelanita (Cu_2Se), mientras que los lodos son otro tipo de seleniuro llamado Umanguita (Cu_3Se_2).

En un trabajo publicado se encontraron resultados similares relacionados con la síntesis de seleniuros de cobre por el método de depósito a partir de un baño químico ¹¹. En dicho trabajo se reporta la formación de ambos seleniuros (Cu_2Se y Cu_3Se_2) con las mismas características de los hallados en este trabajo. De aquí se concluye que cuando existen cationes Se(IV) libres en el electrolito es imposible evitar la contaminación de cátodos de cobre, pues las nuevas fases sólidas se obtienen de manera espontánea.

Del diagrama de potencial que representa las series de fuerza electromotriz en que participan las especies estudiadas (figura 05) se puede ver que el par redox Se(IV)/Se(0) tiene un potencial normal mayor que el del par Cu(II)/Cu(0) , por lo que si se ponen en contacto la forma oxidada del primer par con la reducida del segundo, una reacción espontánea ocurrirá. Con los experimentos realizados se puede ver que dicha reacción es rápida, y se liberan cationes de cobre al electrolito, aun sin aplicar corriente eléctrica (la solución adquiere un color azul). Deben existir otras reacciones, aún no determinadas, que conduzcan a la formación de ambos seleniuros.

8. CONCLUSIONES

Se buscó conocer el tipo de mecanismo por el cual diferentes impurezas afectan a la eficiencia del proceso de electro-refinación de cobre. Se trabajó con una variedad de impurezas como selenio, bismuto, arsénico, antimonio, manganeso y hierro, con diferentes técnicas experimentales: electrólisis, voltamperometría cíclica, microscopía electrónica y difracción de rayos X. Estos estudios permiten concluir:

- La rapidez de disolución de cobre presenta un comportamiento lineal, sin importar la concentración de ácido del electrolito. La intensidad de corriente aplicada es la variable de mayor influencia sobre la rapidez de reacción. El valor de la rapidez cambia en función de la corriente, pero se mantiene en todos los casos la tendencia lineal de la curva peso-tiempo.
- El selenio afecta la calidad de los cátodos de cobre, ya que se observa una curva de reducción en la voltamperometría y un depósito importante al hacer la microscopía del cátodo.
- El selenio se deposita espontáneamente sobre el electrodo, formando un depósito de Cu_2Se y un precipitado de Cu_3Se_2 .
- Bismuto y manganeso no afectan al proceso de electro-refinación, ya que no presentan una reducción electroquímica, ni tampoco se observa una contaminación por oclusión en la microscopía.
- El sulfuro de antimonio es un contaminante físico, ya que se pega al cátodo y contamina por oclusión, pero no afecta al comportamiento electroquímico. Gran cantidad del sulfuro de antimonio precipita y forma parte de los lodos anódicos.

- El óxido de antimonio es un fuerte contaminante electroquímico, ya que presenta una reducción y por lo tanto se deposita sobre el cátodo, esto se confirma en los resultados de la microscopía.
- El arsénico presenta el mismo comportamiento que el sulfuro de antimonio ya que ninguno de los dos contamina por la vía electroquímica. El arsénico también forma parte de los lodos anódicos.
- El hierro se deposita en cobre, con un potencial de pico de -1.08 V vs Hg_2SO_4 , reduciéndose de Fe(III) hasta Fe^0 . En principio esta reacción no debería afectar al proceso de electro-refinación, ya que en planta se maneja un diferencial de potencial de 300 mV entre cátodo y ánodo. Los cátodos en el proceso industrial no alcanzan el potencial necesario para la reacción encontrada en este estudio. La contaminación por hierro que se ha encontrado en el proceso industrial debe seguir otro tipo de mecanismo, posiblemente asociado con otras especies químicas presentes en ese medio reaccionante.
- Por medio de la microscopía electrónica se vio que los lodos anódicos contienen: selenio, plata, bismuto, antimonio, bario, silicio, hierro, cobre, arsénico, molibdeno, plomo. Los resultados de los rayos X muestran las formas en que están contenidos: Claudetita, Eclarita, Samsonita, Smithita, Wulfenita, Arsenolita, Anglesita y Barita.

9. BIBLIOGRAFÍA

1. A. K. Biswas, W.G. Davenport. El Cobre Metalurgia Extractiva. Editorial Limusa. México. 1993, pag. 321-348.
2. R.R. Moskalyk, A.M. Alfantazi, A.S. Tombalan, D. Valic. Anode effects in electrowinning. *Minerals Engineering* **12-1** (1999) 65 – 73.
3. A. Savaş Kopalal, R. Özgür, Ü. Bakir Öğütveren, H. Bergmann. Antimony removal from model acid solutions by electrodeposition. *Separation and Purification Technology* **37** (2004) 107–116.
4. E.N. Petkova. Mechanisms of floating slime formation and its removal with the help of sulphur dioxide during the electrorefining of anode copper. *Hydrometallurgy* **46** (1997) 277 – 286.
5. B. Panda, S.C. Das. Electrowinning of copper from sulfate electrolyte in presence of sulfurous acid. *Hydrometallurgy* **59** (2001) 55 – 67.
6. A. Ibañez, E. Fatás. Mechanical and structural properties of electrodeposited copper and their relation with the electrodeposition parameters. *Surface And Coatings Technology* **191** (2005) 7 – 16.
7. X. Wang, Q. Chen, Z. Yin, P. Zhang, Z. Long, Z. Su. Removal of impurities from copper electrolyte with adsorbent containing antimony. *Hydrometallurgy* **69** (2003) 39 – 44.

8. P. Navarro, F.J. Alguacil. Adsorption of antimony and arsenic from a copper electrorefining solution onto activated carbon. *Hydrometallurgy* **66** (2002) 101 – 1056/7.
9. C. Amatore, A. Jutand, L. Thouin, J. Verpeaux. Electrochimie moléculaire et réactive organique et organometallique. *L'Actualité Chimique* (agosto 1998) 43-62.
10. www.wikipedia.org
11. V.M. GarcmHa, P.K. Nair, M.T.S. Nair. Copper selenide thin films by chemical bath deposition. *Journal of Crystal Growth* **203** (1999) 113-124.
12. www.webmineral.com
13. www.webelements.com
14. www.members.fortunecity.com/el20%cobre.jpg
15. R. Greef, R. Peat, L.M. Meter, D. Pletcher, Instrumental Methods in Electrochemistry, Edit. Ellis Horwood, Reino Unido, 1990, pg 211.
16. F.C. Walsh, A First Course in Electrochemical Engineering, Edit. Alresford, EUA, 1993, pg 30.

10. INDICE DE FIGURAS

Figura 01. Secuencia de proceso.....	6
Figura 02. <i>Proceso de electro-refinación a escala.....</i>	7
Figura 03. <i>Celda electroquímica.....</i>	8
Figura 04. <i>Producción de ánodos y electro-refinación de cobre.</i>	12
Figura 05. <i>Serie Electromotriz.....</i>	16
Figura 06. <i>Variación del potencial en función del tiempo en un experimento de voltamperometría cíclica.</i>	25
Figura 07. <i>Voltamperograma: gráfica corriente- potencial, resultado de un experimento de voltamperometría cíclica.....</i>	26
Figura 08. <i>Ejemplo de celda de electrólisis.....</i>	29
Figura 09. <i>Esquema de un microscopio electrónico de barrido (SEM).....</i>	31
Figura 10. <i>Rayos X sobre un cristal.</i>	33
Figura 11. <i>Prueba de disolución de cobre.</i>	35
Figura 12. <i>Cinética de disolución de cobre variando la intensidad de corriente, en un electrolito H_2SO_4 0.5 M.</i>	38
Figura 13. <i>Celda electroquímica para el estudio de la cinética de la disolución de cobre. a) Celda antes del inicio de la prueba. b)Durante la electrólisis. c) Aspecto del cátodo al terminar la electrólisis.</i>	40
Figura 14. <i>Cinética de disolución de cobre para 0.5M y 1A.....</i>	40
Figura 15. <i>Voltamperograma del electrodo de cobre en ácido sulfúrico.</i>	43
Figura 16. <i>Voltamperograma de electrodo de acero en electrolito de cobre. .</i>	45
Figura 17. <i>Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con dióxido de selenio.....</i>	47
Figura 18. <i>Parte catódica del voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con dióxido de selenio.....</i>	47

Figura 19. Voltamperograma del electrodo de cobre en un electrolito con bismuto.	49
Figura 20. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con sulfuro de antimonio.	50
Figura 21. Voltamperograma del electrodo de cobre en un electrolito con arsénico.	51
Figura 22. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con óxido de antimonio.	53
Figura 23. Etapa catódica del voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con óxido de antimonio.	54
Figura 24. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con manganeso.	55
Figura 25. Voltamperograma del electrodo de cobre en electrolito con hierro.	56
Figura 26. Zona anódica del voltamperograma lineal del electrodo de cobre en electrolito con hierro.	57
Figura 27. Zona catódica del voltamperograma lineal del electrodo de cobre en electrolito con hierro.	58
Figura 28. Microscopía de un depósito de selenio sobre el electrodo de cobre.	59
Figura 29. Microscopía de un depósito de selenio sobre el electrodo de cobre (ampliación).	60
Figura 30. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 26.	61
Figura 31. Mapeo de análisis elemental del depósito de selenio.	62
Figura 32. Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de antimonio (Sb_2S_3).	63
Figura 33. Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 30.	64
Figura 34. Microscopía de una partícula contaminante de Sb_2S_3 sobre una fase de cobre.	65

Figura 35. <i>Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 32.</i>	66
Figura 36. <i>Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de óxido de antimonio.</i>	67
Figura 37. <i>Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 32.</i>	67
Figura 38. <i>Mapeo del cobre en electrolito de óxido de antimonio.</i>	68
Figura 39. <i>Microscopía del electrodo de cobre en un electrolito de arsénico.</i> ..	69
Figura 40. <i>Microscopía del electrodo de cobre en un electrolito de bismuto.</i> ..	70
Figura 41. <i>Microscopía del electrodo de cobre en electrolito de manganeso.</i> ..	71
Figura 42. <i>Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 39.</i>	71
Figura 43. <i>Microscopía de los lodos anódicos.</i>	72
Figura 44. <i>Espectrometría dispersiva de rayos X característica de la superficie estudiada en la figura 41.</i>	73
Figura 45. <i>Mapeo de la microscopía de lodos anódicos.</i>	74
Figura 46. <i>Patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos de planta.</i>	75
Figura 47. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con un compuesto de Bario y Selenio.</i>	76
Figura 48. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con el Óxido de Antimonio.</i>	76
Figura 49. <i>Formas cristalográficas del óxido de antimonio. a) Valentinita. b) Senarmontita</i>	77
Figura 50. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Claudetita.</i>	77
Figura 51. <i>Forma cristalográfica de la Claudetita.</i>	78
Figura 52. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Eclarita.</i>	78
Figura 53. <i>Forma cristalográfica de la Eclarita.</i>	79

Figura 54. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Samsonita.</i>	79
Figura 55. Forma cristalográfica de la Samsonita.....	80
Figura 56. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Smithita.</i>	80
Figura 57. Forma cristalográfica de la Smithita.....	81
Figura 58. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Wulfenita.</i>	81
Figura 59. Forma cristalográfica de la Wulfenita.....	82
Figura 60. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Laitakarita.</i>	82
Figura 61. Forma cristalográfica de la Laitakarita.	83
Figura 62. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Arsenolita.</i>	83
Figura 63. Forma cristalográfica de la Arsenolita.....	84
Figura 64. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Anglesita.</i>	84
Figura 65. Forma cristalográfica de la Anglesita.	85
Figura 66. <i>Comparación del patrón de difracción de rayos X de lodos anódicos con la Barita.</i>	85
Figura 67. Forma cristalográfica de la Barita.	86
Figura 68. Electodo de cobre limpio	87
Figura 69. Electrodo de cobre con depósito de elenio	87
Figura 70. <i>Patrones de difracción de rayos X del depósito de selenio y de los lodos de selenio.</i>	88
Figura 71. Comparación de patrón de difracción <i>de rayos X</i> del depósito de selenio con la Berzelanita.....	89
Figura 72. Forma cristalográfica de la Berzelanita.	89

Figura 73. <i>Comparación de patrón de difracción de rayos X de los lodos de Selenio con la Umangita.</i>	90
Figura 74. Forma cristalográfica de la Umangita.	90