



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**ESTUDIO DEL EFECTO DE DIVERSOS ADITIVOS EN EL PROCESO DE  
ELECTRORREFINADO DE COBRE**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO**

**PRESENTA**

**Daniel Alejandro Rodríguez Herrera**



**Ciudad Universitaria, Cd. México, 2017**



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**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.

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:** Garfias Vásquez Francisco Javier  
**VOCAL:** Rodríguez Gómez Francisco Javier  
**SECRETARIO:** Carlos Rodríguez Rivera  
**1er. SUPLENTE:** Flores Álvarez José Fernando  
**2° SUPLENTE:** López León Sergio

## **SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

**LABORATORIO 101 DE INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA, EDIFICIO F2, FACULTAD DE QUÍMICA,  
CIUDAD UNIVERSITARIA, UNAM.**

## **ASESOR DEL TEMA:**

---

Dr. Francisco Javier Garfias Vásquez

## **SUPERVISOR TÉCNICO:**

---

Dr. Sergio López León

## **SUSTENTANTE:**

---

Daniel Alejandro Rodríguez Herrera

# Índice

1. Introducción.....	10
2. Objetivos.....	12
2.1. Objetivo general.....	12
2.2. Objetivos particulares.....	12
3. Hipótesis .....	13
4. Marco teórico.....	14
4.1. Cobre.....	14
4.2. Extracción de cobre.....	16
4.2.1. Pirometalurgia de cobre.....	16
4.2.2. Hidrometalurgia de cobre .....	19
4.2.3. Electrometalurgia de cobre.....	20
4.3. Electrorrefinación de cobre.....	24
4.3.1. Reacciones del proceso de electrorrefinación de cobre.....	24
4.3.2. Impurezas dentro del proceso de electrorrefinación de cobre.....	26
4.3.3. Aditivos en el proceso de electrorrefinación de cobre .....	28
4.3.4. Parámetros de importancia en el proceso de electrorrefinación de cobre.....	30
4.3.5. Contribución de la Ley de Faraday en electrorrefinación de cobre .....	31
4.3.6. Electrorrefinación de cobre en México.....	33
5. Desarrollo experimental.....	34
5.1. Primera etapa.....	34
5.1.1. Preparación de soluciones .....	36
5.1.2. Preparación de puntas de acero inoxidable y alambre de cobre para el equipo de electrodo de disco rotatorio.....	36
5.1.3. Obtención de datos con EDR.....	36
5.1.4. Obtención de imágenes de los depósitos.....	38
5.2. Segunda etapa.....	38
5.2.1. Preparación de cátodos y ánodos .....	38
5.2.2. Realización de cronopotenciometría.....	39
5.2.3. Obtención de imágenes .....	39
5.2.4. Recolección de cobre y análisis químico.....	39
6. Resultados y discusión .....	41

6.1. Primera etapa.....	41
6.1.1. Curvas de polarización.....	41
6.1.2. Imágenes de los depósitos.....	69
6.2. Segunda etapa.....	83
6.2.1. Cronopotenciometrías.....	83
6.2.2. Imágenes de los depósitos obtenidos en cronopotenciometrías .....	90
6.2.3. Análisis químico de los depósitos.....	96
7. Conclusiones.....	104
Glosario.....	106
Referencias .....	107

## Lista de tablas

Tabla 1. Reacciones parásitas dentro del proceso de electrobeneficio de cobre .....	21
Tabla 2. Parámetros utilizados industrialmente en el proceso de electrobeneficio de cobre .....	22
Tabla 3. Protocolo de experiencias de primera etapa .....	37
Tabla 4. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba a la solución blanco .....	44
Tabla 5. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba a la solución blanco en un intervalo de temperatura de 60-65°C en presencia de aditivos base y goma guar .....	48
Tabla 6. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en presencia de los aditivos propuestos .....	52
Tabla 7. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de HCE y goma guar .....	56
Tabla 8. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de PEG y goma guar .....	61
Tabla 9. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de PAM y goma guar .....	66
Tabla 10. Imágenes del depósito a temperatura ambiente, 40-45°C y 60-65°C .....	69
Tabla 11. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en la industria (aditivos base y goma guar) a una temperatura de 60-65°C .....	71
Tabla 12. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y HCE en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C .....	74
Tabla 13. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y PEG en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C .....	77
Tabla 14. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y PAM en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C .....	80
Tabla 15. Valores obtenidos de la primera etapa .....	83

Tabla 16. Comparación de pesos del cobre depositado obtenido mediante la cronopotenciometría realizada con la densidad de corriente límite experimental y el valor obtenido mediante la ley de Faraday .....	85
Tabla 17. Comparación de pesos del cobre depositado obtenido mediante la cronopotenciometría realizada con la densidad de corriente límite teórica (0.01155 A) y el valor obtenido mediante la ley de Faraday .....	87
Tabla 18. Imágenes de las cronopotenciometrías utilizando los distintos aditivos con la densidad de corriente experimental .....	91
Tabla 19. Imágenes de las cronopotenciometrías utilizando los distintos aditivos con la densidad de corriente teórica .....	93
Tabla 20. Valores de absorbancia a 550, 600 y 650 nm de las disoluciones de los depósitos obtenidos con la corriente límite experimental .....	97
Tabla 21. Valores de absorbancia a 550, 600 y 650 nm de las disoluciones de los depósitos obtenidos con la corriente límite teórica .....	98
Tabla 22. Cantidad de cobre obtenida mediante las ecuaciones de las curvas de calibración a las distintas longitudes de onda tomadas con las muestras obtenidas con la corriente límite experimental .....	99
Tabla 23. Cantidad de cobre obtenida mediante las ecuaciones de las curvas de calibración a las distintas longitudes de onda tomadas con las muestras obtenidas con la corriente límite teórica .....	100
Tabla 24. Porcentaje de cobre obtenido al realizar los análisis químicos de las muestras obtenidas mediante la corriente límite experimental .....	101
Tabla 25. Porcentaje de cobre obtenido al realizar los análisis químicos de las muestras obtenidas mediante la corriente límite teórica .....	102
Tabla 26. Comparación de las características de los depósitos obtenidos. ....	105

## Lista de figuras

Figura 1. Ejemplo de algunos minerales de cobre.....	15
Figura 2. Esquema del proceso de obtención de cobre vía pirometalúrgica .....	18
Figura 3. Esquema del proceso de extracción por disolventes.....	20
Figura 4. Diagrama del proceso de obtención de cobre vía hidrometalúrgica.....	23

Figura 5. Esquema del proceso de electrorrefinación de cobre.....	25
Figura 6. Estructura molecular del complejo de thiourea y cobre (I) .....	28
Figura 7. Molécula de la goma guar .....	30
Figura 8. Fotografías tomadas al sistema utilizado para la obtención de las curvas de polarización en la primera etapa .....	35
Figura 9. Curva de potencial vs tiempo del sistema con la solución blanco .....	41
Figura 10. Curva de polarización de la solución blanco a temperatura ambiente .....	42
Figura 11. Curva de polarización de la solución blanco en el intervalo de 40-45°C .....	42
Figura 12. Curva de polarización de la solución blanco con una temperatura de 60-65°C .....	43
Figura 13. Curva de polarización mostrando la comparación de temperaturas 23.3°C, 45°C y 64.2°C .....	43
Figura 14. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl como aditivo .....	45
Figura 15. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1.2 mg/L de thiourea como aditivo.....	46
Figura 16. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1.1 mg/L de goma guar como aditivo .....	46
Figura 17. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.8 mg/L de avitone como aditivo .....	47
Figura 18. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 1.1 mg/L de goma guar como aditivos.....	47
Figura 19. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 50 mg/L de HCE como aditivo.....	50
Figura 20. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 24 mg/L de PEG como aditivo.....	50
Figura 21. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1 mg/L de PAM como aditivo.....	51
Figura 22. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 50 mg/L de HCE como aditivos .....	53
Figura 23. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 50 mg/L de HCE como aditivos .....	53



Figura 24. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 37.5 mg/L de HCE como aditivos.....	54
Figura 25. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 25 mg/L de HCE como aditivos.....	54
Figura 26. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.825 mg/L de goma guar y 12.5 mg/L de HCE como aditivos.....	55
Figura 27. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 24 mg/L de PEG como aditivos .....	58
Figura 28. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 24 mg/L de PEG como aditivos .....	58
Figura 29. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 18 mg/L de PEG como aditivos.....	59
Figura 30. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 12mg/L de PEG como aditivos .....	59
Figura 31. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.825 mg/L de goma guar y 6 mg/L de PEG como aditivos.....	60
Figura 32. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 1 mg/L de PAM como aditivos .....	63
Figura 33. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 1 mg/L de PAM como aditivos .....	63
Figura 34. Curvas de polarización de la solución blanco a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 0.75 mg/L de PAM como aditivos .....	64

Figura 35. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 0.5 mg/L de PAM como aditivos.....	64
Figura 36. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.825 mg/L de goma guar y 0.25 mg/L de PAM como aditivos.....	65
Figura 37. Curvas de polarización a 64°C de las pruebas con mejores resultados entre las pruebas realizadas con los aditivos propuestos y los aditivos utilizados industrialmente...	68
Figura 38. Cronopotenciometrías realizadas con cada uno de los aditivos seleccionados utilizando un promedio de los valores de corriente límite experimental .....	89
Figura 39. Cronopotenciometrías realizadas con cada uno de los aditivos seleccionados utilizando un promedio de los valores de corriente límite teórico obtenidos mediante la ecuación de Levich.....	89
Figura 40. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 550 nm .....	96
Figura 41. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 600 nm .....	96
Figura 42. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 650 nm .....	97

## 1. Introducción

La refinación electrolítica o electrorrefinación de cobre es un proceso por el cual se obtiene cobre puro, a partir de disolver mediante la aplicación de corriente eléctrica a través de ánodos impuros en forma de placas. Dentro del proceso de electrorrefinación existen numerosos factores que afectan la calidad del cobre obtenido. Uno de los factores que principalmente afectan el proceso son las impurezas.

Existen agentes denominados aditivos que se incorporan al proceso de electrorrefinación para mejorar el proceso. Los aditivos juegan un papel importante tanto en el proceso de electrobeneficio como en el proceso de electrorrefinación. Dentro del proceso de electrorrefinación se utilizan ciertos aditivos con la finalidad de mejorar la calidad del depósito, es decir, impiden que elementos no deseados se adhieran al depósito y presente una menor rugosidad.

A lo largo de los años, el proceso de electrobeneficio ha sido muy estudiado y sometido a diversas pruebas, en las cuales se adicionan diversos agentes para observar el efecto que tiene cada uno en el proceso, por ejemplo, compuestos orgánicos como el extracto de castaña de indias (HCE, por sus siglas en inglés), la poli acrilamida (PAM) y el poli etilenglicol (PEG) son algunos de los agentes que se han probado en electrobeneficio y con los que se obtuvieron efectos notables en el proceso. Sin embargo, ninguno de estos compuestos orgánicos han sido probados en proceso de electrorrefinación en presencia de los aditivos que se utilizan en la industria y aprobados por las patentes correspondientes.

El HCE es un compuesto orgánico que ha sido probado en el proceso de electrobeneficio de cobre. El efecto del HCE en una concentración de 50 mg/L fue similar al ejercido por la goma guar, lo que condujo a depósitos más lisos y sin dendritas. El HCE ejerce un efecto significativo en las interacciones existentes en el

proceso, con lo que a partir de los cambios ejercidos en las curvas de polarización catódica se puede observar que la evolución del hidrógeno se inhibe.<sup>1</sup>

Por otra parte, el efecto ejercido por la PAM (en una concentración de 1 mg/L) dentro del proceso de electrobeneficio es significativo en la reducción de la rugosidad en el intervalo de temperatura de 60 a 65 °C, pero insignificante en el intervalo de 40 a 45 °C. Esta diferencia se atribuye a una mayor adsorción y mayor polarización de la PAM en el intervalo de temperatura entre 60 a 65 °C. En el intervalo de temperatura entre 60 y 65°C, los aditivos como la goma guar, se descomponen más rápidamente, lo que provoca que la relación que existe entre la goma guar y la densidad de corriente sea nula. Además, el depósito de cobre con PAM es más brillante y presente cristales con un tamaño menor que los obtenidos con goma guar. Por lo tanto, utilizar PAM en procesos de electrobeneficio de cobre en presencia de otros agentes ayuda a obtener depósitos de mayor calidad superficial.<sup>2</sup>

El PEG es un aditivo que ha sido tema de estudio en el proceso de electrobeneficio de cobre, dando resultados similares a la PAM pero con un efecto menor. El PEG, en una concentración de 24 mg/L, se considera un reductor en la producción de hidrógeno, y a su vez aumenta la tasa de nucleación en el proceso y la formación de complejos de elementos considerados impurezas en la superficie del cátodo.<sup>3</sup>

Los aditivos empleados para este trabajo de tesis son HCE, PAM y PEG, seleccionados por los beneficios encontrados en estudios previos dentro del proceso de electrobeneficio utilizando las concentraciones empleadas en los estudios (50 mg/L, 1 mg/L y 24 mg/L respectivamente) tomando estas como un 100% y considerando que estos actúan de manera individual en el proceso.

---

<sup>1</sup> "The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes", L. Muresan et al. *rHydrometallurgy* 54 (2000) 161–169

<sup>2</sup> "Assessment of activated poly acrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition", C.P. Fabian et al. / *Hydrometallurgy* 86 (2007) 44–55

<sup>3</sup> "Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning", YU Run-lan, et al/*Trans. NonferrousMet. Soc. China* 18(2008)

## **2. Objetivos**

### **2.1. Objetivo general**

Evaluar alternativas de aditivos en el proceso de electrorrefinación de cobre que permitan recuperar de manera más eficiente y uniforme el cobre. Además que sean una posible opción de sustitución a los aditivos ya utilizados industrialmente (principalmente con la goma guar), para evitar que los iones de cobre sean influenciados en solución por otros iones presentes (impurezas). Se espera que los aditivos propuestos también permitan disminuir el consumo de energía, aumentando la cantidad de cobre obtenida.

### **2.2. Objetivos particulares**

- Analizar el efecto de diversos aditivos en el proceso de electrorrefinación de cobre en una celda con parámetros de operación constantes (flujo, temperatura, concentración de cobre, densidad de corriente y aditivos thiourea, avitone y iones cloruros) para conocer la contribución de la goma guar combinada con los aditivos propuestos.
- Seleccionar el aditivo más eficiente (de los propuestos) que combinado con la goma guar permita obtener un depósito más homogéneo sin la generación de “nódulos o dendritas”.
- Seleccionar el aditivo más viable que permita una disminución en el consumo energético del proceso de electrorrefinado de cobre.

### **3. Hipótesis**

La adición de compuestos orgánicos como el HCE, PEG o PAM (en concentraciones de 50 mg/L, 24 mg/L y 1 mg/L, respectivamente), en presencia de goma guar con diferentes valores de concentración (de 0, 25, 50, 75 y 100%), provocará una mejora en la calidad superficial del depósito. Así mismo, aumentará la eficiencia del proceso reduciendo el consumo energético, dando como resultado la posible sustitución de la goma guar por alguno de los aditivos propuestos.

## 4. Marco teórico

### 4.1. Cobre

El cobre es un metal de color rojizo y brillante, que pertenece al grupo 11 de la tabla periódica. Se caracteriza por ser el mejor conductor de electricidad y conductor de calor. Gracias a su alta conductividad eléctrica y térmica, ductilidad y maleabilidad, se ha convertido en el material más utilizado para fabricar componentes eléctricos, como cables, y otros componentes que permiten aprovechar sus propiedades conductoras.

El cobre es el tercer metal más utilizado en el mundo, detrás del hierro y el aluminio. La producción mundial de cobre refinado se estimó en 18.7 millones de toneladas métricas en 2014<sup>4</sup>. Ya sea por la cantidad o el valor del metal empleado, el uso industrial del cobre es muy elevado, es un material importante en gran cantidad de actividades económicas y es considerado un recurso estratégico en situaciones de conflicto. El cobre es utilizado con un alto grado de pureza cercano al 100 % o aleado con otros elementos (estaño y zinc) para producir bronce y latones. Este metal se utiliza principalmente en la industria eléctrica y de telecomunicaciones para la fabricación de cables, en la industria automotriz para la fabricación de radiadores, freno y cojinetes, en la construcción y ornamentación para la fabricación de tuberías, en gran cantidad de componentes de todo tipo de maquinaria, forma parte de los elementos de bisutería, bombillas y tubos fluorescentes, calderería, electroimanes, monedas, instrumentos musicales de viento, microondas, sistemas de calefacción y aire acondicionado, cascos de barcos y ferrocarriles, catenaria de ferrocarriles, etc.

El 80% del cobre se obtiene a partir de minerales sulfurados y el 20% restante de minerales oxidados. Los yacimientos porfídicos o yacimientos minerales constituyen

---

<sup>4</sup> Obtenido de <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/mcs-2015-coppe.pdf>

la principal fuente de extracción de cobre en el mundo. En estos yacimientos porfíricos se encuentra el cobre principalmente en los siguientes minerales:

- Sulfuros
  - Calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ )
  - Covelina ( $\text{CuS}$ )
  - Bornita ( $2\text{Cu}_2\text{S}\cdot\text{CuS}\cdot\text{FeS}$ )
  - Calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ )
  - Tetraedrita ( $\text{Cu}_3\text{SbS}_3 + x(\text{Fe,Zn})_6\text{Sb}_2\text{S}_9$ )
  
- Óxidos
  - Malaquita ( $\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ )
  - Azurita ( $2\text{CuCO}_3\cdot\text{Cu}(\text{OH})_2$ )
  - Cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ )
  - Crisocola ( $\text{CuO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )

Estos son los principales minerales explotados para la obtención de cobre y dependiendo del tipo de mineral, ya sea sulfuro u óxido, se utiliza la vía hidrometalúrgica o pirometalúrgica para la obtención de cobre. En la figura 1 se muestran algunos de los minerales de cobre.



Figura 1. Ejemplo de algunos minerales de cobre<sup>5</sup>

<sup>5</sup> Imagen obtenida de <http://10materialesnoferrosos.blogspot.mx/2009/04/cobre.html>



## 4.2. Extracción de cobre

El cobre es uno de los pocos metales que se pueden encontrar en forma metálica en la naturaleza (cobre nativo). El cobre nativo suele acompañar a sus minerales en bolsas que afloran a la superficie explotándose en minas a cielo abierto.

El cobre se obtiene a partir de minerales sulfurados y oxidados, los primeros se tratan por un proceso denominado pirometalurgia y los segundos por otro proceso denominado hidrometalurgia. Generalmente en la capa superior se encuentran los minerales oxidados junto a cobre nativo en pequeñas cantidades. A continuación, por debajo del nivel freático, se encuentran las menas (sulfuros) primarias de calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) y covelina ( $\text{CuS}$ ) y las menas secundarias calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) cuya explotación es más rentable que la de las anteriores. La tecnología de obtención del cobre está muy bien desarrollada, aunque es complicada debido a que la concentración del material deseado en los minerales explotados, mejor conocido como la ley de los minerales, es baja. Los yacimientos de cobre contienen generalmente concentraciones muy bajas del metal. Ésta es la causa de que muchas de las distintas fases de producción tengan por objeto la eliminación de impurezas.

### 4.2.1. Pirometalurgia de cobre

El proceso de obtención y refinación del cobre depende de que:

- El mineral se encuentre como sulfuro (cuando el cobre se combina con el azufre pasa a llamarse sulfuro de cobre), en cuyo caso se utiliza la vía pirometalúrgica en la que se producen placas de cobre blister.
- El mineral se encuentre como óxido, en cuyo caso se utiliza la vía hidrometalúrgica en la que se producen placas de cobre. Por ahora nos concentraremos en el proceso pirometalúrgico.

El mineral de sulfuro de cobre tiene un contenido entre el 0.2 y 2% de cobre, por lo que hay que concentrarlo mediante el proceso de beneficio de minerales, que

consiste en: la extracción del subsuelo, disminución de tamaño mediante la ayuda de trituradoras, disminución y liberación del cobre con el uso de molinos (generalmente de bolas) y por último una recolección selectiva del metal mediante la utilización de agentes hidrofóbicos para favorecer la flotación del metal y obtener concentrados de cobre para su transporte y uso final en la fundición. Como resultado se tendrá un concentrado de cobre que contenga entre 20 y 45% de cobre. Los otros dos componentes principales en el concentrado son el azufre y el hierro, además de otros metales entre los cuales se encuentran el oro y la plata, que no llegan a ser considerados impurezas, y el plomo, arsénico y mercurio como impurezas.

El concentrado de cobre se recibe en la fundición, cuya primera etapa industrial es el horno de fusión, dónde se recupera el cobre, eliminando el azufre y el hierro mediante oxidación en estado fundido a una temperatura entre 1200 y 1300 ° C. En el horno, el azufre se convierte en gas  $\text{SO}_2$ , mientras que el cobre y el hierro, (conjuntamente con sílice procedente de la arena que se introduce en el horno), permanecen en estado líquido. En esta fase líquida, el cobre (por su mayor densidad), se deposita en la parte inferior y se extrae del horno formando parte de un producto que se denomina mata de cobre, con un contenido del 62% de cobre, mientras que la mezcla de hierro y sílice (en forma de silicato) permanece en la parte superior del horno y se extrae en forma de escoria con un contenido del 0.8% de cobre, 45% de hierro y 30% de sílice.

La mata de cobre pasa a la sección de convertidores para incrementar la riqueza en cobre del producto, en donde se somete a una oxidación adicional en un proceso discontinuo "batch", consiguiendo un producto intermedio denominado blíster con un contenido en cobre del 98.5%, además se obtienen gases ricos en  $\text{SO}_2$ , que se unen a los gases anteriores del horno, y escorias (que tienen cerca de 6% de cobre). El blíster pasa al horno de afinado donde incrementa su contenido en cobre hasta el 99.5% y posteriormente al proceso de moldeo, donde se da a los ánodos la forma geométrica, semejante a una camiseta de mangas cortas extendidas, necesarias para su utilización en la Refinería. Los gases de  $\text{SO}_2$  producidos en el horno y convertidores se recogen, se oxidan y se convierten en ácido sulfúrico en una planta

de doble absorción, mientras que las escorias, después de tratarlas en un horno eléctrico para recuperar todo el cobre que contienen, se enfrían y granulan para su posterior utilización como material estéril. En la figura 2 se muestra un diagrama del proceso para la obtención de cobre vía pirometalúrgica.

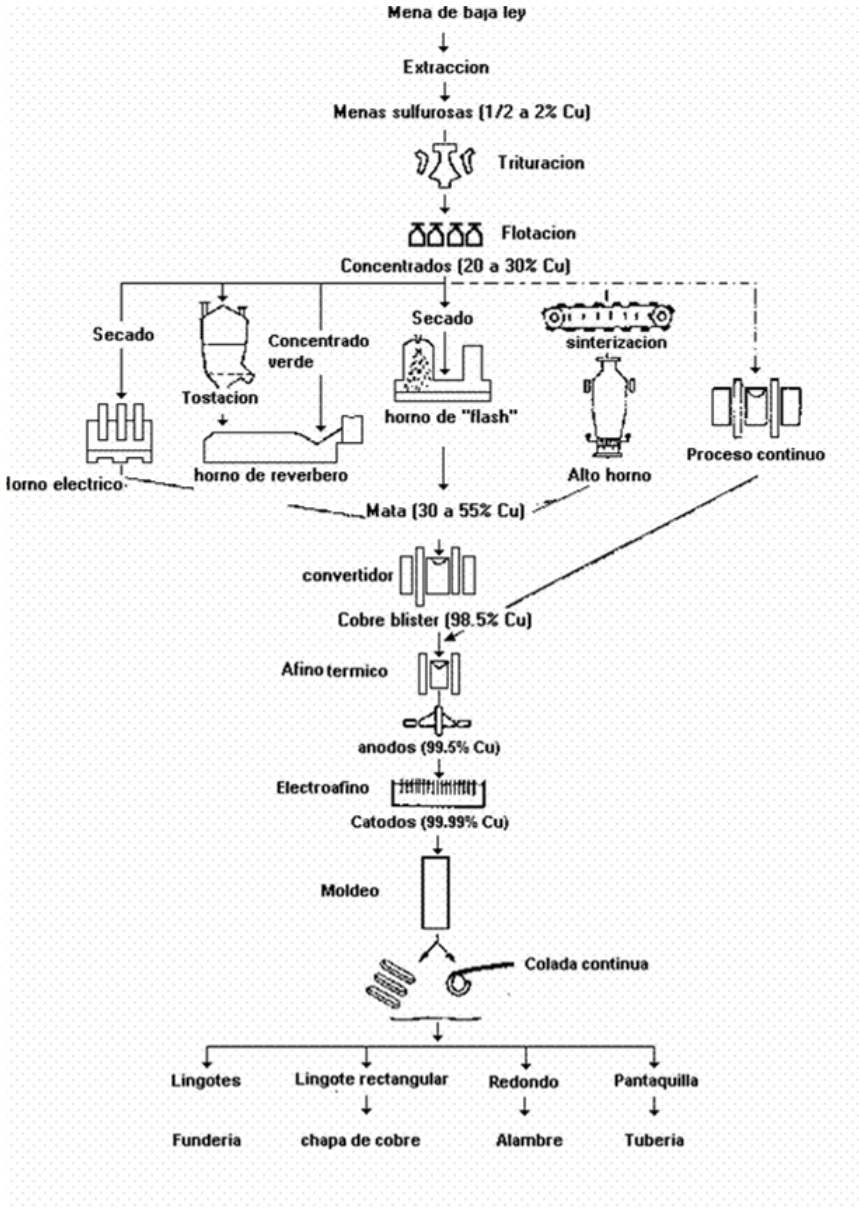
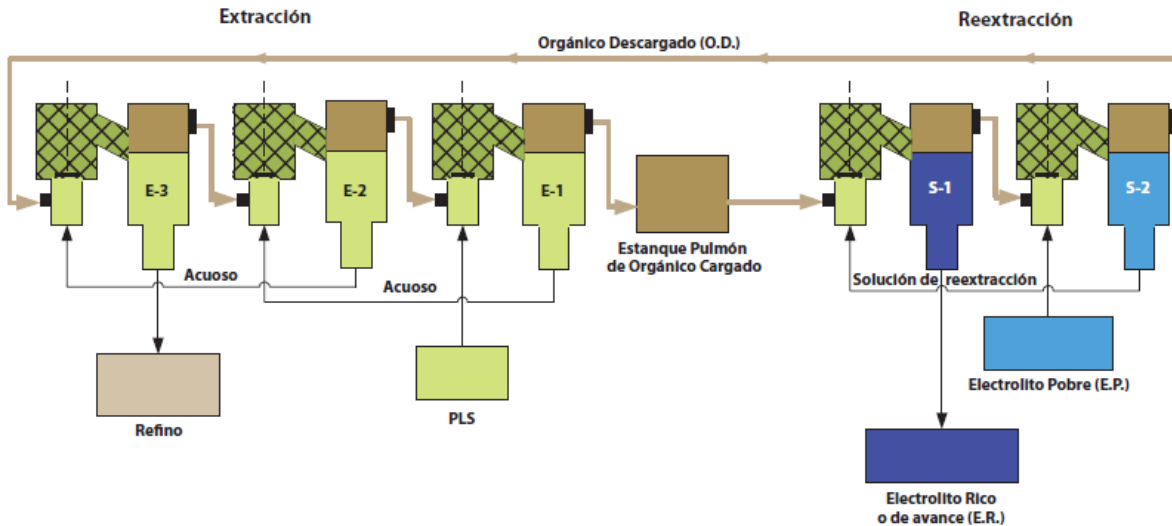


Figura 2. Esquema del proceso de obtención de cobre vía pirometalúrgica<sup>6</sup>

<sup>6</sup> Imagen obtenida en <http://pirometarevista.blogspot.mx/2007/11/la-pirometalurgia-en-el-cobre.html>

#### 4.2.2. Hidrometalurgia de cobre

Los minerales de cobre, en particular los óxidos, se procesan por vía hidrometalúrgica. En este proceso se requiere de la lixiviación de la mena mediante la disolución de esta con ácido sulfúrico obteniendo soluciones que llevan cobre en forma de sulfato cúprico. Posteriormente esta solución pasa a la planta de extracción por disolventes, en este proceso la solución acuosa se mezcla con una fase orgánica inmiscible que contiene el extractante activo, con lo cual el extractante transfiere el elemento deseado (cobre) desde la fase acuosa a la fase orgánica, la dispersión acuoso/orgánico pasa del mezclador al decantador, donde las fases se separan. La fase “orgánico cargado”, que ahora contiene el cobre, se traspasa entonces del decantador de extracción al mezclador de re extracción. Aquí la fase orgánica cargada se mezcla con una solución acuosa de re extracción que contiene ácido sulfúrico que proporciona la fuerza conductora requerida para re extraer el metal cargado desde la fase orgánica a la fase acuosa de re extracción. La dispersión acuoso/orgánico pasa del mezclador al decantador desde el cual el orgánico descargado se recicla de vuelta a extracción mientras la fase acuosa (que ahora contiene el metal deseado) va a la recuperación final del metal. El proceso de extracción por disolventes consiste en la purificación de la solución de sulfato de cobre II mediante una operación de transferencia de masa en un sistema de dos fases líquidas con la utilización de disolventes orgánicos que son capaces de formar compuestos órgano-metálicos. Esta es una extracción selectiva que se puede llevar a cabo por la alta afinidad que tiene el agente orgánico por ciertos iones metálicos y por la incapacidad de formar compuestos con otros iones que lleva la solución proveniente del proceso de lixiviación como son hierro, calcio, aluminio, magnesio, etc. Las etapas de este proceso se muestran en la figura 3.



**Figura 3. Esquema del proceso de extracción por disolventes<sup>7</sup>**

El proceso de extracción por disolventes tiene como finalidad separar y purificar la solución de sulfato de cobre, aumentar la concentración de sulfato de cobre II que será transportada a la planta de electrobeneficio. El proceso de extracción por disolventes es el paso previo a la recuperación electrolítica de cobre.

#### **4.2.3. Electrometalurgia de cobre**

Se le conoce como electrometalurgia a la rama de la metalurgia que se encarga de los procesos de extracción y purificación de metales por métodos electroquímicos. En esta rama se distinguen dos procesos: electrobeneficio y electrorrefinado.

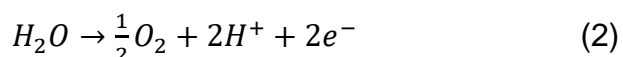
El proceso de electrobeneficio de cobre consiste en aplicar una intensidad de corriente eléctrica que circula de ánodo a cátodo a través de la solución electrolítica de sulfato cúprico. En el proceso, el cobre se deposita sobre el cátodo y el agua se descompone sobre el ánodo, dando lugar al desprendimiento de oxígeno y la formación de protones. Los ánodos utilizados generalmente son de plomo aleado con calcio y estaño mientras que los cátodos donde se deposita el cobre son de un acero 316L (acero de cromo níquel austenítico que contiene molibdeno con un

<sup>7</sup> Imagen obtenida en "MTC Redbook, Reactivos de extracción por disolventes y sus aplicaciones"

contenido de carbón menor a 0.03%). La reacción que ocurre en el cátodo está dada por:



La reacción de oxidación principal que ocurre en el ánodo es la descomposición del agua presente en la solución y está dada por:



Existen otras reacciones que se les conoce como reacciones parásitas, las cuales producen un efecto negativo en el proceso, esto debido a que dichas reacciones aumentan el consumo de energía y la cantidad de impurezas presentes en el cátodo. Las reacciones parásitas dentro del proceso se muestran en la tabla 1:

**Tabla 1. Reacciones parásitas dentro del proceso de electrobeneficio de cobre**

	<b>Reacción</b>	<b>Potencial</b>
<b>En el cátodo</b>	$2H^{+} + 2e^{-} \rightarrow H_2$	E=0 V vs ENH
	$Fe^{3+} + e^{-} \rightarrow Fe^{2+}$	E=-0.77V vs ENH
<b>En el ánodo</b>	$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^{-}$	E=-0.77V vs ENH
	$Mn^{2+} + 4H_2O \rightarrow MnO_4^{-} + 8H^{+} + 5e^{-}$	E=-1.49V vs ENH
	$2Cl^{-} \rightarrow Cl_2 + 2e^{-}$	E=-1.36V vs ENH

El electrobeneficio de cobre es un proceso mediante el cual se obtiene una placa de cobre utilizando los beneficios que ofrece el proceso de electrólisis. Las placas de cobre obtenidas tienen entre 99.2 y 99.5% de cobre que posteriormente se trasladarán al proceso de electrorrefinado.

El rendimiento del proceso puede afectarse por muchas causas, pero principalmente se ve afectado por:

1. Las impurezas de los ánodos
2. Las impurezas del electrolito
3. Las reacciones parásitas

Estos factores disminuyen la eficiencia de la intensidad de corriente eléctrica.

En la industria se utilizan ciertos parámetros que son la clave para un buen proceso. Estos parámetros son los causantes de una disminución de impurezas en el cátodo, menor consumo energético y mejor calidad del depósito. En la tabla 2 se muestran los parámetros más destacados que se utilizan en la industria:

**Tabla 2. Parámetros utilizados industrialmente en el proceso de electrobeneficio de cobre**

<b>Parámetros</b>	<b>Datos industriales</b>
Densidad de corriente	160 – 300 (A/m <sup>2</sup> )
Flujo de electrolito a celda	100 – 150 (L/min)
Distribución de electrolito	Convencional o fondo de celda / manifold
Distancia cátodo – cátodo	90 – 110 mm
Ciclo de depósito	6 – 7 días
Temperatura	40 – 48 °C
Ánodos Pb – Ca – Sn laminados	6 mm de espesor
Cátodos permanentes de acero inoxidable 316L	3 – 3,3 mm de espesor

Bajo estas condiciones de la tabla 2 no es posible obtener cátodos con un nivel de pureza superior a 99.7% ya que el intervalo de la densidad de corriente utilizado permite que algunas de las impurezas presentes en el electrolito se depositen en el

cátodo. En la figura 4 se muestra un diagrama del proceso de obtención de cobre por la vía hidrometalúrgica.

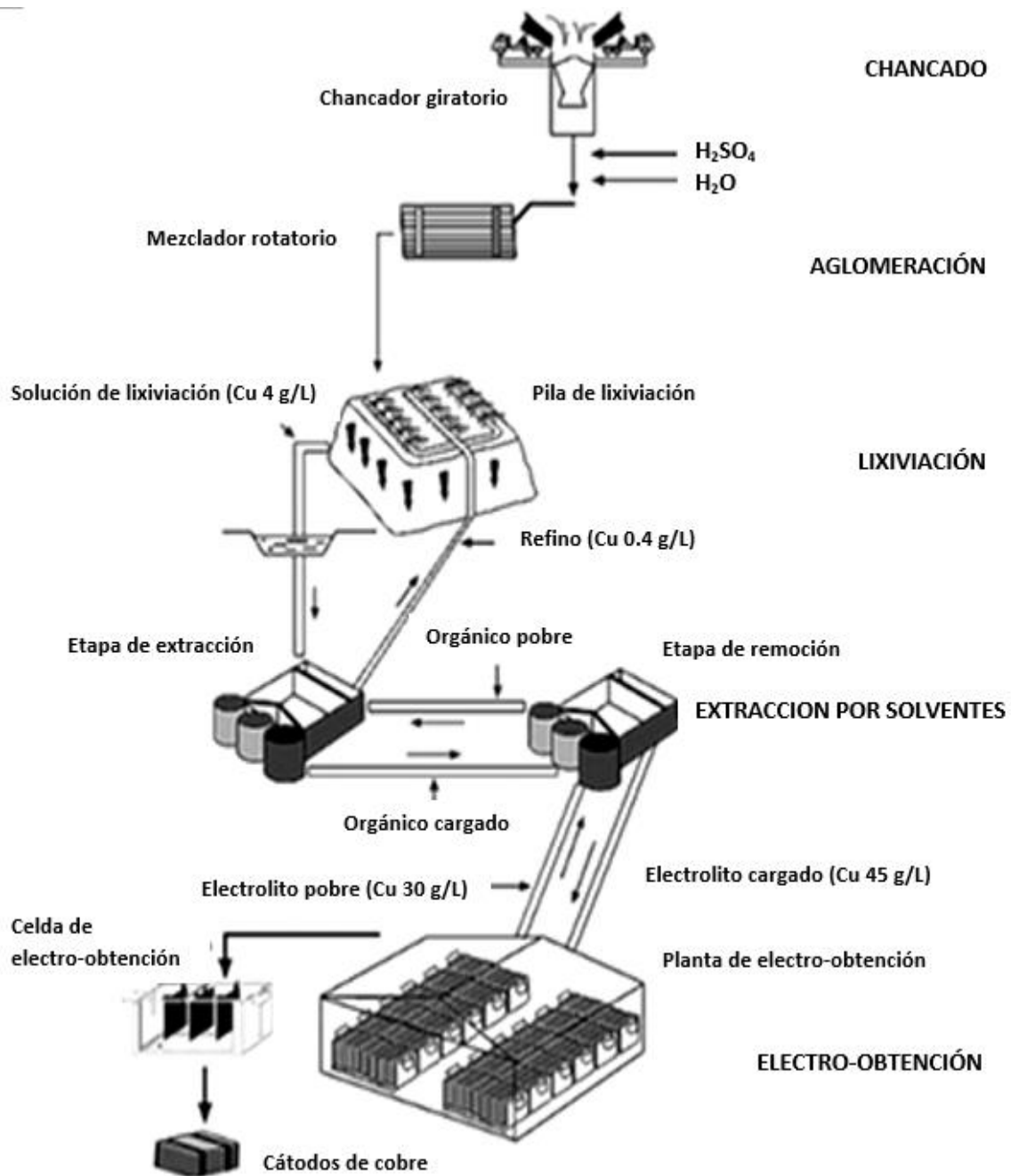


Figura 4. Diagrama del proceso de obtención de cobre vía hidrometalúrgica<sup>8</sup>

<sup>8</sup> Imagen obtenida en <http://www.uantof.cl/cobre/pdfs/capitulo%20dos.pdf>



### 4.3. Electrorrefinación de cobre

El proceso de electrorrefinación es considerado como la etapa final del proceso de obtención de cobre, el cual consiste en disolver el cobre metálico, obtenido de la fundición y/o del proceso de electrobeneficio, para depositarlo sobre una placa de cobre de alta pureza. Este proceso consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de una solución de ácido sulfúrico, agua y sulfato de cobre, para depositar cobre metálico de entre 99.9% y 99.999% de pureza sobre una placa de cobre de alta pureza en base a los beneficios y características del fenómeno químico de electrólisis.

#### 4.3.1. Reacciones del proceso de electrorrefinación de cobre

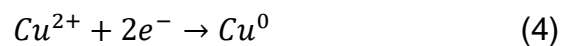
Las reacciones en el proceso electroquímico son de dos tipos:

- Reacción anódica:

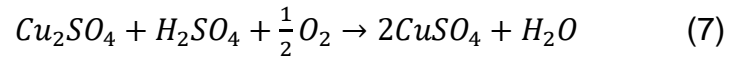
Mediante la aplicación de una corriente directa y la presencia de ácido sulfúrico y sulfato de cobre, el ánodo pasa a la solución de acuerdo a la siguiente reacción química:



Durante la electrorrefinación (posterior a la reacción anódica), ocurren otras reacciones en la solución durante el proceso, dichas reacciones son las siguientes:



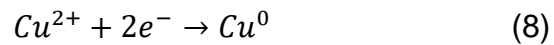
Sin embargo los iones  $\text{Cu}^+$  se oxidan por la presencia de una solución ácida de acuerdo a la siguiente reacción química:



Lo anterior provoca que siempre estén presentes dentro de la solución los iones  $\text{Cu}^{2+}$  haciendo que el proceso se lleve a cabo.

- Reacción catódica

Bajo la misma acción de la corriente eléctrica este catión de  $\text{Cu}^{2+}$  migra por convección hacia el cátodo, donde pierde su carga cuando los iones y electrones se vuelven a combinar en la superficie del cátodo produciendo cobre metálico que se deposita en el cátodo. Esto ocurre de acuerdo a la reacción:



En la figura 5 se muestra en proceso de electrorrefinación.

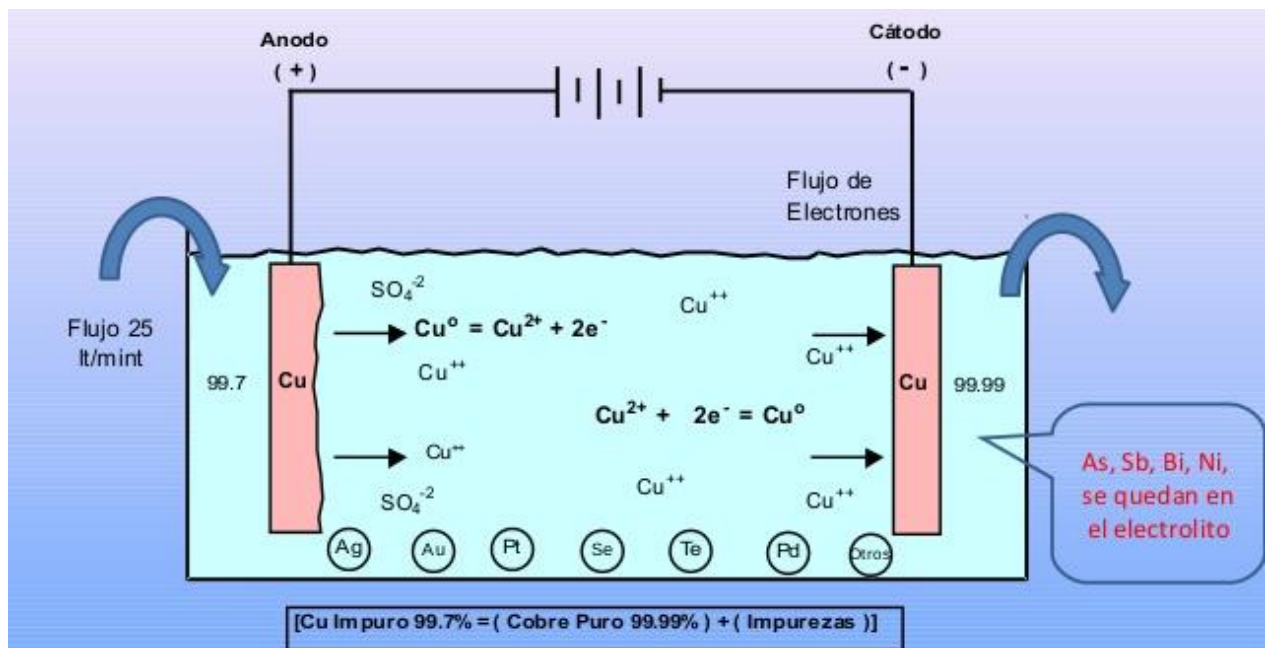


Figura 5. Esquema del proceso de electrorrefinación de cobre<sup>9</sup>

<sup>9</sup>Imagen obtenida en [http://es.slideshare.net/richard\\_270593/electrorefinacion-de-cobre-r-beltran-il](http://es.slideshare.net/richard_270593/electrorefinacion-de-cobre-r-beltran-il)

El proceso de electrorrefinación tiene tres objetivos:

- 1) Obtener cobre con un alto grado de pureza.
- 2) Eliminar las impurezas que dañan las propiedades eléctricas y mecánicas del cobre.
- 3) Separar las impurezas valiosas del cobre.

#### **4.3.2. Impurezas dentro del proceso de electrorrefinación de cobre**

Los ánodos utilizados en el proceso de electrorrefinación, así como la solución de sulfato de cobre acidificada, contienen una pequeña cantidad de impurezas. Estas impurezas causar serias complicaciones en el proceso de la electrolisis y son clasificadas en tres grupos:

- Primer grupo: Son metales más electronegativos que el Cu, estos pasan casi directamente a la solución y no afectan significativamente al depósito de cobre. Estos son metales como el níquel, zinc, cobalto y hierro.
- Segundo grupo: Son los más electropositivos que el cobre e incluye el Ag, Au, Se y Te. Estos metales no se disuelven en solución, se depositan en el fondo de las celdas electrolíticas, formando lo que se conoce como barro anódico.
- Tercer grupo: Las impurezas que tienen potencial similar al cobre e incluye el Sb, Bi y As. Estas impurezas son las más dañinas. La presencia de aún pequeñas cantidades de Sb, Bi y As en el cátodo de cobre reduce sus más importantes cualidades (conductibilidad eléctrica, ductilidad y maleabilidad, etc.).

Las impurezas pertenecientes al tercer grupo son las que se desean eliminar del depósito de cobre, ya que son las más perjudiciales. Sin embargo, otros elementos como el selenio, son impurezas que, a pesar de no adherirse al cátodo están en la solución cubriendo la superficie del cátodo causando problemas con la

conductividad eléctrica, causante de una morfología (dendrítica) no deseada en el depósito. Por lo cual, se utilizan aditivos para propiciar la formación de compuestos de cobre y selenio que no sean adherentes al cátodo y vayan al fondo en forma de lodos anódicos.

Impurezas tales como el bismuto, antimonio y el arsénico ejercen efectos negativos en el cátodo. Estas impurezas se añaden a la solución al disolver el ánodo de cobre. Estos elementos pueden provocar la pasivación de los ánodos y la contaminación de los cátodos. Sin embargo, estos elementos pueden ser añadidos intencionalmente en el electrolito. Al añadir intencionalmente antimonio, bismuto y arsénico al electrolito las impurezas precipitan homogéneamente, esto se debe que al aumentar la cantidad de arsénico y antimonio que contiene el electrolito favorece la formación de arseniatos de antimonio y bismuto, lo que provoca que las impurezas contenidas en el electrolito precipiten, y disminuya así la contaminación de los cátodos por acción de estos elementos. Además se sabe que si se oxida el antimonio se puede prevenir la formación de lodos flotantes y así mejorar la calidad del cátodo.

Existen maneras de purificación del electrolito tales como la adición de ácido estaníico y carbón activado, electrodiálisis, precipitación de antimonio y bismuto usando carbonato de bario, eliminación de antimonio y bismuto usando resinas de intercambio iónico.

El añadir diversos aditivos al electrolito ayuda a mejorar la calidad del cobre obtenido, ya que estos aditivos ayudan a la precipitación de las impurezas, a evitar la pasivación de los ánodos, la formación de lodos flotantes, etc., por lo que estos aditivos son un factor determinante en el proceso de electrorrefinación.

### 4.3.3. Aditivos en el proceso de electrorrefinación de cobre

Existen ciertos compuestos que ayudan a mejorar la efectividad del proceso de electrorrefinación de cobre, estos agentes actúan como aditivos los cuales ejercen diferentes fenómenos en el proceso. En la industria se utilizan aditivos como el ácido clorhídrico, cloruro de sodio, thiourea, pegamento (glue) y la goma guar. Aunque es posible la utilización de otros aditivos para optimizar el proceso.

#### 4.3.3.1. Thiourea

La thiourea es un compuesto que ayuda a evitar la pasivación de los ánodos, ya que este compuesto en un medio ácido se oxida y forma complejos con los iones  $\text{Cu}^+$ . Estos iones  $\text{Cu}^+$  al aumentar su concentración cerca de los ánodos produce polvo de cobre que es el causante de la pasivación de los ánodos, ya que este polvo es capaz de reducir la plata contenida en los ánodos y producir plata metálica, con lo que se cubre la superficie de los ánodos y se evita la difusión de los iones de cobre. El complejo formado entre la thiourea y los iones  $\text{Cu}^+$  (ver figura 6) es un complejo muy estable lo que provoca que la concentración de  $\text{Cu}^+$  cerca de los ánodos disminuya y evite la pasivación de los ánodos. Además la thiourea ayuda a la obtención de un depósito compacto y liso ya que favorece la formación de nuevos núcleos donde pueden crecer granos de cobre nuevos.

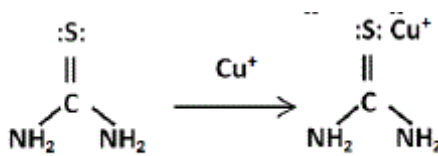


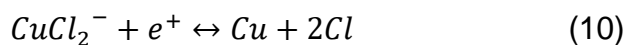
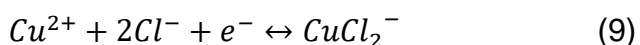
Figura 6. Estructura molecular del complejo de thiourea y cobre (I)

10

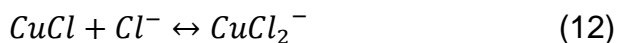
<sup>10</sup>Imagen obtenida de [http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0250-54602015000400001](http://www.scielo.org.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0250-54602015000400001)

#### 4.3.3.2. *Ácido clorhídrico o cloruro de sodio*

Los iones cloruro que se adicionan en forma de ácido clorhídrico o cloruro de sodio, ayudan a prevenir la pasivación del ánodo mediante la estabilización de los iones cuprosos por la formación de  $\text{CuCl}_2^-$  que es un ion complejo soluble. Sin embargo, estos iones cloruro deben permanecer en una concentración menor a 3.1 M, ya que a concentraciones altas la mayor parte de la superficie de cobre se cubre por las especies formadas e impide la deposición de cobre. Dependiendo de la concentración de iones cloruro en la solución el complejo de cobre formado precipita sobre la superficie de los cátodos e impide la deposición de cobre sobre estos. Los iones cloruro ayudan a prevenir la formación de un depósito rugoso y en forma dendrítica, ya que ayudan a la formación de un depósito liso y compacto. No obstante, la anisotropía existente en los depósitos de cobre se atribuye a este ion complejo formado entre el cobre y los iones cloruro, esto debido a que la interacción de estos iones sobre la superficie de cobre se da en sitios diferentes, por lo que la adición de iones cloruro es un factor importante en el proceso de electrorrefinación de cobre. La electrodeposición de cobre en presencia de iones cloruro consta de dos pasos elementales:



Y estas reacciones a su vez están acopladas a otras dos reacciones:



La presencia de iones cloruro en la solución estabiliza los iones de Cu (I) a través de las reacciones 9 y 12, y posteriormente una película, formada en la superficie del cátodo de  $\text{CuCl}_2^-$ , provoca dificultades para la deposición de cobre, por lo que la adición de iones cloruro a la solución debe ir acompañada de otros aditivos, por lo general orgánicos, para tener un buen desempeño dentro del proceso.

#### 4.3.3.3. Goma guar

La goma guar es un aditivo comúnmente usado en la industria de electrorrefinación de cobre. Es un compuesto de origen vegetal, que es obtenido de las semillas de algarrobo, el cual es un polisacárido capaz de aglutinar el electrolito y formar geles cercanos a la superficie de los ánodos y los cátodos, evitando así la difusión de iones perjudiciales para los cátodos. En la figura 7 se muestra la estructura molecular de la goma guar.

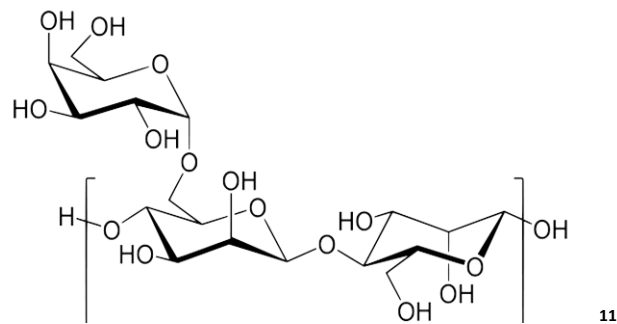


Figura 7. Molécula de la goma guar

#### 4.3.3.4. Avitone

El avitone es un aditivo orgánico utilizado en el proceso de electrorrefinación de cobre, el cual tiene un efecto de floculante, manteniendo a las moléculas a distancia de la superficie metálica y evitando que las partículas sólidas presentes en el electrolito se adhieran a la superficie de los ánodos, evitando así la contaminación de estos.

#### 4.3.4. Parámetros de importancia en el proceso de electrorrefinación de cobre

Los factores técnicos más importantes en la electrorrefinación son:

- a) Pureza del cátodo
- b) Tiempos de producción
- c) Consumo de energía por toneladas de cátodo

<sup>11</sup> Imagen obtenida de <http://www.hablemosclaro.org/ingrepedia/goma-guar.aspx#.WPu4tEU1-1s>

Las variables más importantes que determinan estos parámetros son:

- a)** Calidad del ánodo. Debe tener una uniformidad superficial, es decir, libre de poros y con un espesor igual en todo el ánodo para asegurar que la cantidad de cobre que se disolverá sea la misma en todo el electrolito.
- b)** Condiciones del electrolito
  - i. Pureza. De esto depende la cantidad de reacciones parásitas que se tendrán en el proceso
  - ii. Temperatura. La difusión de los iones cúpricos hacia el cátodo depende directamente de la temperatura
  - iii. Velocidad de flujo. Ayuda a la difusión de los iones cúpricos hacia el cátodo, así como a evitar el aumento de la concentración de los iones cuprosos en la superficie del ánodo.
- c)** Intensidad de corriente eléctrica aplicada al sistema. Al aumentar la densidad de corriente se aumenta la velocidad de reacción lo que significa que se disuelve más cobre del ánodo, lo que provocaría que las impurezas permanecieran más tiempo en la solución y con mayor probabilidad de que estas se depositen sobre el cátodo.

El control del espaciamiento entre los electrodos y la prevención de cortos circuitos también son importantes.

#### **4.3.5. Contribución de la Ley de Faraday en electrorrefinación de cobre**

Como ya se mencionó antes el proceso de electrorrefinación de cobre es un proceso que responde al fenómeno conocido como electrólisis, por lo cual este proceso se basa en las leyes de Faraday.

Son dos las leyes de Faraday de la electrólisis:

- 1ª ley de Faraday de la electrólisis. La masa de una sustancia depositada en un electrodo durante la electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de



electricidad transferida a este electrodo. La cantidad de electricidad se refiere a la cantidad de carga eléctrica, que en general se mide en coulombs.

- 2ª ley de Faraday de la electrólisis. Para una determinada cantidad de electricidad (carga eléctrica), la masa depositada de una especie química en un electrodo es directamente proporcional al peso equivalente del elemento. El peso equivalente de una sustancia es su masa molar dividida por un entero que depende de la reacción que tiene lugar en el material.

Estas leyes en conjunto responden a la ecuación:

$$m = \frac{M \cdot Q}{n \cdot F} = \frac{M}{n \cdot F} I \cdot t \quad (13)$$

Donde:

- m= masa de la sustancia producida en el electrodo (en gramos)
- M= peso molecular de la sustancia (en gramos/mol)
- Q= carga eléctrica que pasa a través de la solución (en coulombs)
- n= número de equivalentes intercambiados durante el proceso (en equivalentes/mol)
- F= constante de Faraday (96500 C/equivalentes)
- I= intensidad de corriente que circula por la solución en amperios
- t= tiempo transcurrido en segundos

Mediante esta ecuación se obtiene el rendimiento en base a los pesos obtenidos. Según indican las leyes de Faraday se puede decir que la cantidad de masa depositada durante el proceso es directamente proporcional a la carga eléctrica que se aplica al proceso, sin embargo, existen parámetros que deben tomarse en cuenta para que esta ecuación sea lo más aproximada posible al proceso real.

#### 4.3.6. Electrorrefinación de cobre en México

México es un país con una actividad minera de gran importancia en el mundo y se encuentra dentro de los 10 países productores de cobre a nivel mundial, encontrando cifras de 38,732 toneladas anuales del mineral.<sup>12</sup>

La producción de cobre se llevó a cabo básicamente en Sonora con una participación de 79.8%, continuando Zacatecas con 8.6%, San Luis Potosí 4.9% y Chihuahua con 3.2 por ciento. El 3.5% restante se registró en Durango, Guerrero, Estado de México, Michoacán de Ocampo, Querétaro, Sinaloa y otras entidades. La empresa encargada de la mayor producción de cobre es la minera Grupo México. Las operaciones mineras de esta empresa, en particular la extracción de cobre, se da en dos minas a tajo abierto: La Caridad y Cananea.<sup>13</sup>

En estas plantas se utiliza la vía pirometalúrgica para la obtención de cobre y la producción de ánodos de cobre por procesos de fundición. Estos ánodos son trasladados a la planta de refinación, en donde son colocados en celdas y mediante los procesos electroquímicos mencionados con anterioridad se le retira la mayor cantidad de impurezas. Estas celdas tienen una solución electrolítica de 45 g/L de sulfato de cobre, 55 g/L de thiourea, 60 g/L de goma guar, 0.045 g/L de iones cloruro y 180 g/L de ácido sulfúrico. A través de la celda se hace pasar una corriente eléctrica durante un periodo de 10 días. Los cátodos utilizados son placas de cobre de alta pureza.

Posteriormente estos cátodos, que tienen una pureza de 99.998 a 99.999%, son trasladados y procesados por colada continua para obtener barras que después serán procesadas para tener como producto final cobre puro en diversas presentaciones.

---

<sup>12</sup> Citado en <http://www.elfinanciero.com.mx/rankings/minerales-en-los-que-mexico-brilla-en-el-mundo.html>

<sup>13</sup> Citado en [http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/notasinformativas/ind\\_miner/NI-IM.pdf](http://www.inegi.org.mx/inegi/contenidos/notasinformativas/ind_miner/NI-IM.pdf)

## **5. Desarrollo experimental**

El desarrollo experimental de este trabajo se realizó en dos etapas. En cada etapa se pretendió obtener los datos adecuados para comenzar la deposición de cobre con los materiales que se nos proporcionó por la empresa Metalúrgica de Cobre S.A. de C.V.

En la primera etapa se pretendió caracterizar el sistema modificando los parámetros más importantes: la temperatura y los aditivos propuestos junto con la goma guar. Al mismo tiempo, se obtuvo los valores de densidad de corriente límite del proceso, utilizando valores de concentración de ácido sulfúrico y cantidad de aditivos, que utilizan en la industria de electrorrefinación de cobre. Estos datos fueron la base para la realización de la segunda etapa del trabajo.

En la segunda etapa se utilizaron los datos obtenidos en la primera etapa y mediante la técnica electroquímica de cronopotenciometría se realizó un depósito con la cantidad de aditivos que se utilizan industrialmente. Posteriormente se realizaron distintos depósitos de cobre en el que se mezcló la cantidad de goma guar y una cantidad de los aditivos propuestos. Lo anterior se llevó a cabo con ayuda de un electrodo de disco rotatorio y un potencióstato galvánico ambos de la marca Princeton Applied Research 263A.

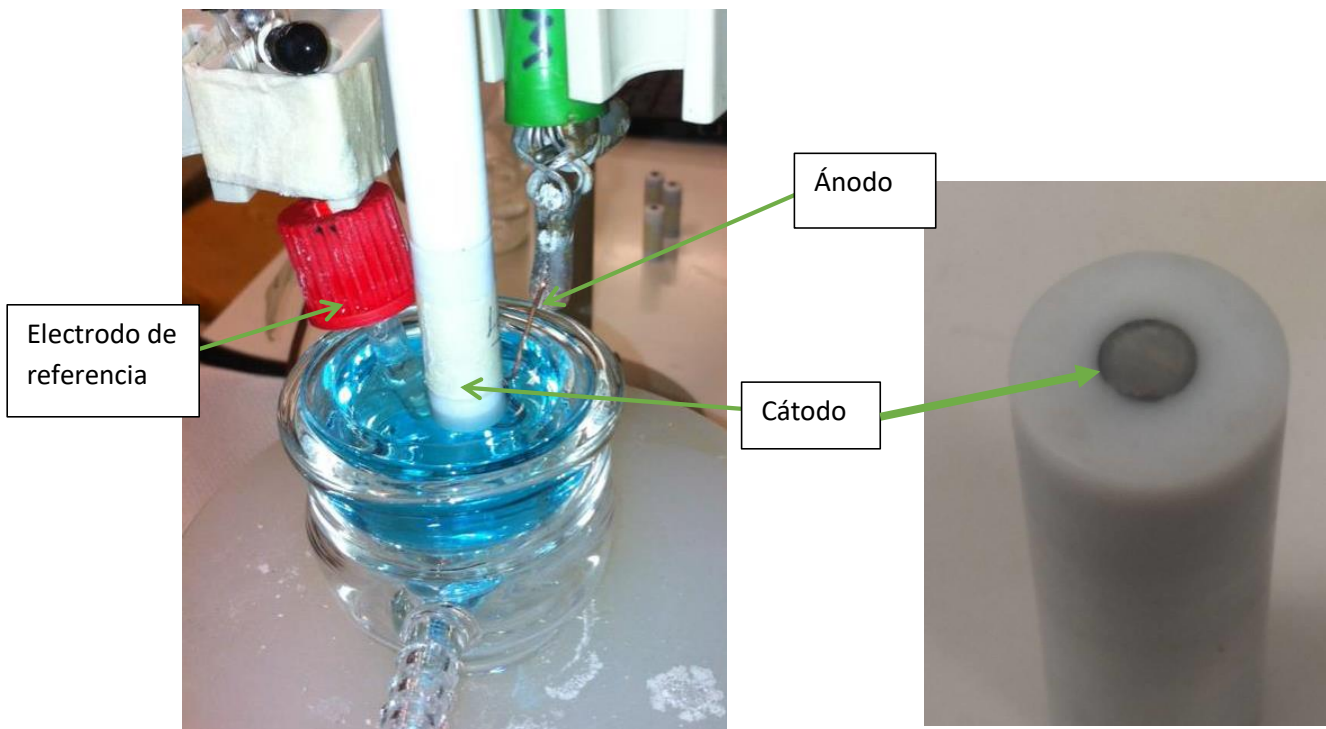
### **5.1. Primera etapa**

Para la primera etapa se realizaron curvas de polarización utilizando tres diferentes temperaturas de trabajo para la caracterización del sistema utilizando las concentraciones de aditivos que utilizan en la industria. Las temperaturas de trabajo fueron para la primera 23.3°C, para la segunda en el intervalo entre 40 y 45°C y para la tercera fueron en el intervalo de 60 a 65°C.

En esta primera etapa se obtuvieron datos mediante las curvas de polarización realizadas, poniendo atención en la zona catódica, sobre la densidad de corriente límite y la densidad de corriente que se debe aplicar al sistema para obtener un

depósito liso y compacto (sin rugosidad ni dendritas), con la cantidad de aditivos que se utilizan industrialmente, esto con ayuda de un electrodo de disco rotatorio (EDR).

En esta etapa se realizaron barridos de potencial de  $-1.0\text{ V}$  a  $1.0\text{ V}$  en un sistema como el mostrado en la figura 8 para así obtener la respuesta de la corriente, a una velocidad de barrido de  $100\text{ mV/seg}$  y utilizando una frecuencia de  $60\text{ rpm}$  para simular la agitación que se tiene en el proceso industrial. Para la obtención de datos en la primera etapa se utilizó una la solución “blanco”, preparada en el laboratorio, el electrodo de referencia utilizado fue uno de calomel saturado (KCl), el ánodo fue un alambre de cobre comercial y el cátodo fue de acero inoxidable.



**Figura 8. Fotografías tomadas al sistema utilizado para la obtención de las curvas de polarización en la primera etapa<sup>14</sup>**

<sup>14</sup> Fotografías del sistema tomada en el laboratorio

### **5.1.1. Preparación de soluciones**

Se prepararon soluciones de  $\text{CuSO}_4$  (sulfato de cobre II) en un medio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (ácido sulfúrico) con concentración de 45 g/L y 180 g/L, respectivamente. Esta solución corresponde al “blanco”.

Se preparó nuevamente solución con la misma concentración de  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  en donde se añadieron uno a uno los aditivos utilizados en la industria y los propuestos en combinación con la goma guar en diferente concentración para observar el efecto que tienen en el proceso.

### **5.1.2. Preparación de puntas de acero inoxidable y alambre de cobre para el equipo de electrodo de disco rotatorio**

Las puntas que se utilizaron en el EDR son de acero inoxidable, las cuales llevaron una preparación previa que consiste en un ligero desbaste mecánico con lija de un tamaño de grano que van de 600 a 1000 granos/cm<sup>2</sup>.

Para la primera etapa se utilizó alambre de cobre para la obtención de los datos de densidad de corriente y potencial de celda. Al igual que con las puntas, el alambre fue sometido a un ligero desbaste mecánico con la finalidad de retirar los óxidos, grasas y barnices que este pueda tener.

### **5.1.3. Obtención de datos con EDR**

Inicialmente se obtuvo una curva de  $E$  vs  $t$  para obtener el potencial de reposo experimental del sistema, así mismo el tiempo que tarda en llegar al equilibrio electroquímico cuando entran en contacto la solución con los electrodos utilizados.

Con ayuda del EDR y el software Electrochemical Power Suite se obtuvieron las curvas de polarización para la obtención de la densidad de corriente límite del sistema. Esto se llevó a cabo de acuerdo al protocolo mostrado en la tabla 3:

**Tabla 3. Protocolo de experiencias de primera etapa**

<b>Temperatura de trabajo</b>	<b>Cantidad de aditivos usados</b>	<b>Objetivo</b>
Temperatura ambiente	Ninguno	Observar el efecto de la temperatura en la densidad de corriente límite del proceso de ER de cobre para obtener la temperatura adecuada para la realización de la experimentación
Temperatura 40-45°C	Ninguno	
Temperatura 60-65°C	Ninguno	
	Thiourea 1.2 mg/L	Observar el efecto del aditivo sobre la densidad de corriente límite del proceso de ER de cobre
	iones cloruro 0.045 g/L	
	Avitone 0.8 mg/L	
	Goma guar 1.1 mg/L	
	Combinación de thiourea, iones cloruro, avitone (aditivos base) y goma guar en concentraciones usadas industrialmente.	Obtener información sobre el efecto de los aditivos en el proceso de ER de cobre con los parámetros que ocupan en la industria
	Aditivo propuesto en concentración similar a la usada en artículos	Observar el efecto del aditivo sobre la densidad de corriente límite del proceso de ER de cobre
	Aditivo propuesto en concentración similar a la usada en artículos	
	Aditivo propuesto en concentración similar a la usada en artículos	
	Aditivos propuestos y combinación de aditivos base y goma guar en concentraciones usadas anteriormente, en donde se varía la goma guar y el aditivo propuesto (100-100%)	Observar el efecto sobre la corriente límite cuando se varía la concentración de la goma guar y los aditivos propuestos
	Aditivos propuestos y combinación aditivos base y goma guar en concentraciones usadas anteriormente, en donde se varía el aditivo propuesto y la goma guar (100-0%)	
	Aditivos propuestos y combinación de aditivos base y goma guar en concentraciones usadas anteriormente, en donde se varía la goma guar y el aditivo propuesto (25-75%)	

Temperatura 60-65°C	Aditivos propuestos con mayor eficiencia y combinación aditivos base y goma guar en concentraciones usadas anteriormente, en donde se varia la goma guar y el aditivo propuesto (50-50%)	Observar el efecto sobre la corriente límite cuando se varia la concentración de la goma guar y los aditivos propuestos
	Aditivos propuestos con mayor eficiencia y combinación de aditivos base y goma guar en concentraciones usadas anteriormente, en donde se varia la goma guar y el aditivo propuesto (75-25%)	

#### 5.1.4. Obtención de imágenes de los depósitos

Con ayuda del microscopio óptico, se obtuvieron imágenes de los depósitos realizados en la primera etapa en donde se pretende mostrar la morfología del depósito obtenido con la variación de los parámetros mencionados en la tabla 3.

### 5.2. Segunda etapa

Se realizaron pruebas electroquímicas de cronopotenciometría, en donde se mantiene una corriente constante por un tiempo determinado, tomando como referencia las densidades de corriente límite obtenidas en la primera etapa. Para estas pruebas las concentraciones de los aditivos utilizados fueron iguales a las concentraciones utilizadas la en la primera etapa, seleccionando únicamente las concentraciones en donde al variar la concentración de goma guar y los aditivos propuestos se obtuvo un aumento en la densidad de corriente límite y una disminución del potencial catódico (ver tabla 15).

#### 5.2.1. Preparación de cátodos y ánodos

Se preparó superficialmente el cátodo (punta de acero inoxidable) realizando un desbaste mecánico con papel lija con un tamaño de grano de 600 a 1000 granos/cm<sup>2</sup> hasta dejar lo más liso posible el cátodo, término espejo. De igual

manera se realizó un desbaste a una placa de cobre (proporcionada por la industria) con la finalidad de retirar los óxidos que pudiera tener.

Posteriormente del desbaste mecánico realizado al ánodo y cátodo se midió la masa de los mismos.

### **5.2.2. Realización de cronopotenciometría**

Con ayuda del EDR se realizaron pruebas de cronopotenciometría utilizando una punta de acero inoxidable y una pequeña lámina de cobre del material proporcionado por la industria. Se utilizó una corriente constante, seleccionada en base a la densidad de corriente límite obtenida con los resultados de la primera etapa. De igual manera, se realizaron cronopotenciometrías utilizando la corriente límite teórica que arroja la ecuación de Levich. El tiempo de realización de cada cronopotenciometría fue de 10 minutos.

Cabe mencionar que el tiempo de estas pruebas puede variar, debido a que en la experimentación se desprende un gas en la superficie del cátodo, lo que provoca que al acumularse, el cátodo pierda contacto con la solución y se detiene el proceso.

### **5.2.3. Obtención de imágenes**

Con ayuda del microscopio óptico se obtuvieron imágenes de los depósitos generados con las cronopotenciometrías, esto con la finalidad de obtener información acerca del efecto del aditivo empleado en la morfología del depósito.

### **5.2.4. Recolección de cobre y análisis químico**

El cobre obtenido en los cátodos se recolectó para su posterior análisis químico, con ayuda de un espectrofotómetro.



Para realizar el análisis químico correspondiente, se realizaron curvas de calibración preparando soluciones de nitrato de cobre II a diferente valor de concentración (0, 0.01, 0.05, 0.1, 0.15 y 0.2 M) y a diferentes longitudes de onda (550, 600 y 650 nm). La curva de calibración se obtiene al graficar la cantidad de cobre contenida en las soluciones de sulfato de cobre contra la absorbancia registrada en el espectrofotómetro.

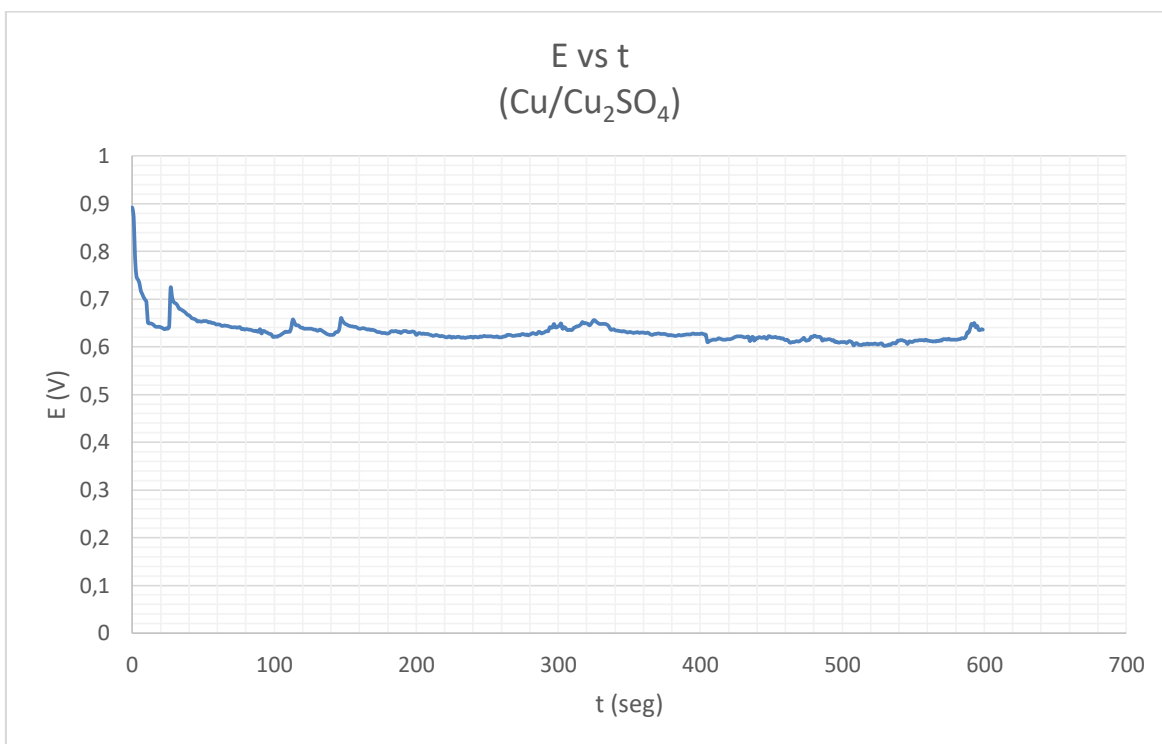
El cobre de los depósitos se digirió en 5 mL de ácido nítrico. Una vez disuelto el cobre, se aforó a 25 mL con agua desionizada para posteriormente introducirlo al espectrofotómetro y así obtener la cantidad de cobre que se tiene presente y poder obtener un porcentaje del cobre para observar el efecto de los aditivos en la pureza del cobre obtenido.

## 6. Resultados y discusión

### 6.1. Primera etapa

#### 6.1.1. Curvas de polarización

Para esta primera etapa se realizó una curva de E vs t para obtener el potencial de reposo del sistema y el tiempo que tarda en alcanzarse, los cuales se muestran la siguiente curva:



**Figura 9. Curva de potencial vs tiempo del sistema con la solución blanco**

A partir de la figura 9, se observa que el potencial de reposo del sistema es de aproximadamente  $0,628$  V vs calomel saturado (cabe mencionar que todos los valores de potencial leídos en este trabajo se hacen contra el electrodo de referencia que es el de calomel saturado) y el tiempo que tarda en alcanzar el equilibrio electroquímico es cercano a  $20$  segundos. Por lo que las pruebas que se realizarán para la obtención de corriente límite se realizarán con mayor exactitud al dejar pasar  $20$  segundos, contando desde el momento de poner en contacto los electrodos utilizados con la solución.

En esta primera etapa se obtuvieron las siguientes curvas de polarización de acuerdo al protocolo mostrado en la tabla 3. Para la solución blanco se obtuvieron las siguientes curvas de E vs log i. Para ejemplificar, en la figura 10 se muestra cómo se realizó la lectura del valor del potencial catódico ( $\eta_c$ ), el valor de la densidad de corriente límite ( $i_L$ ) y el potencial mixto ( $E_{mixto}$ ).

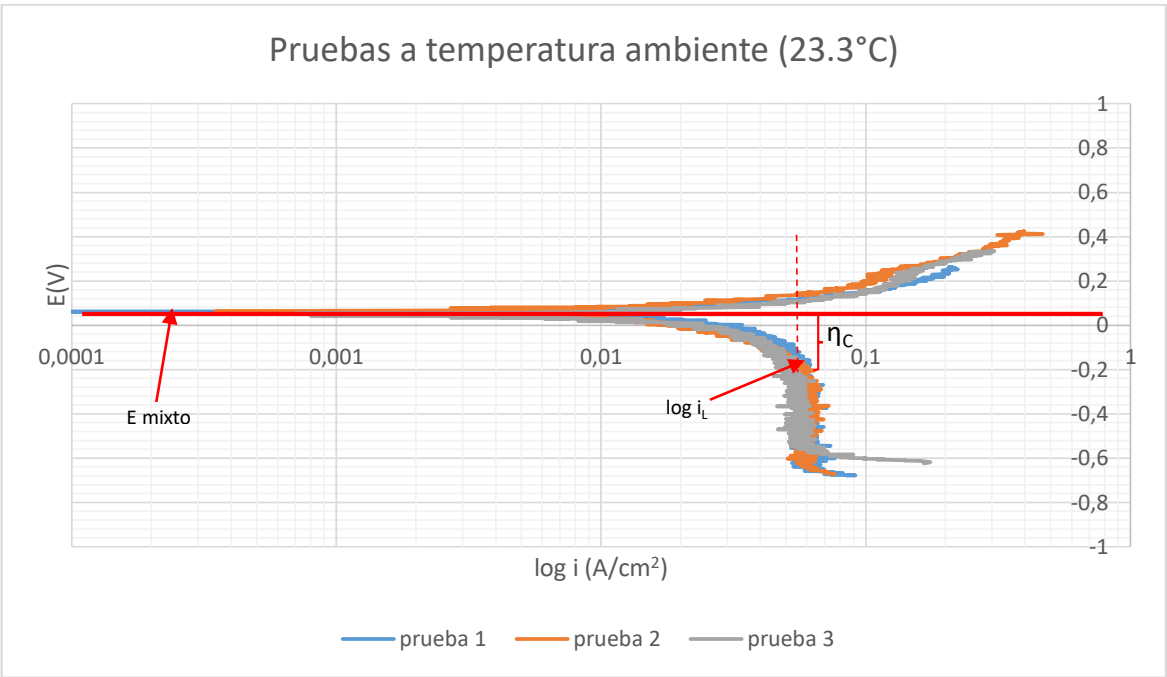


Figura 10. Curva de polarización de la solución blanco a temperatura ambiente

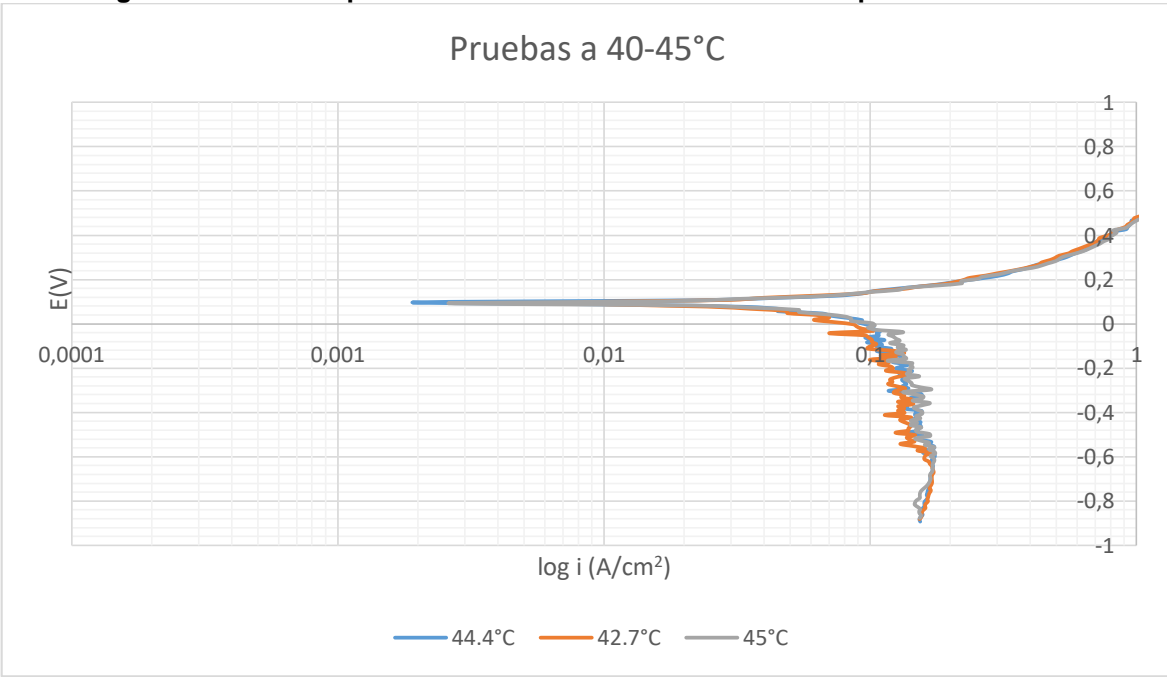
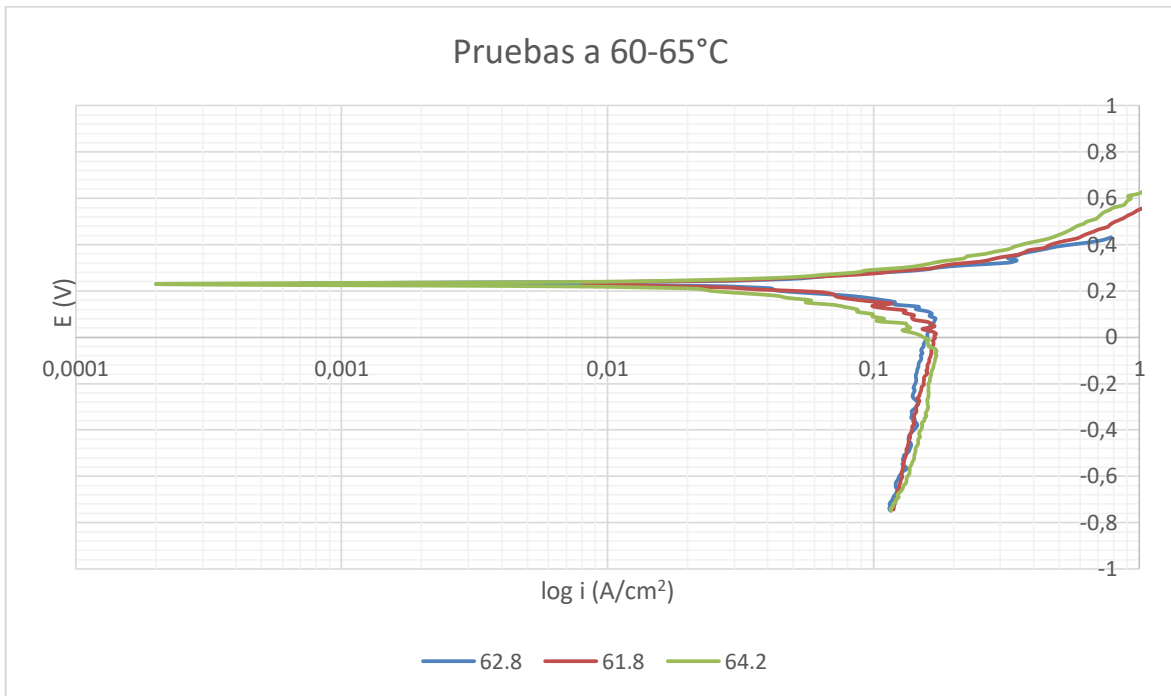
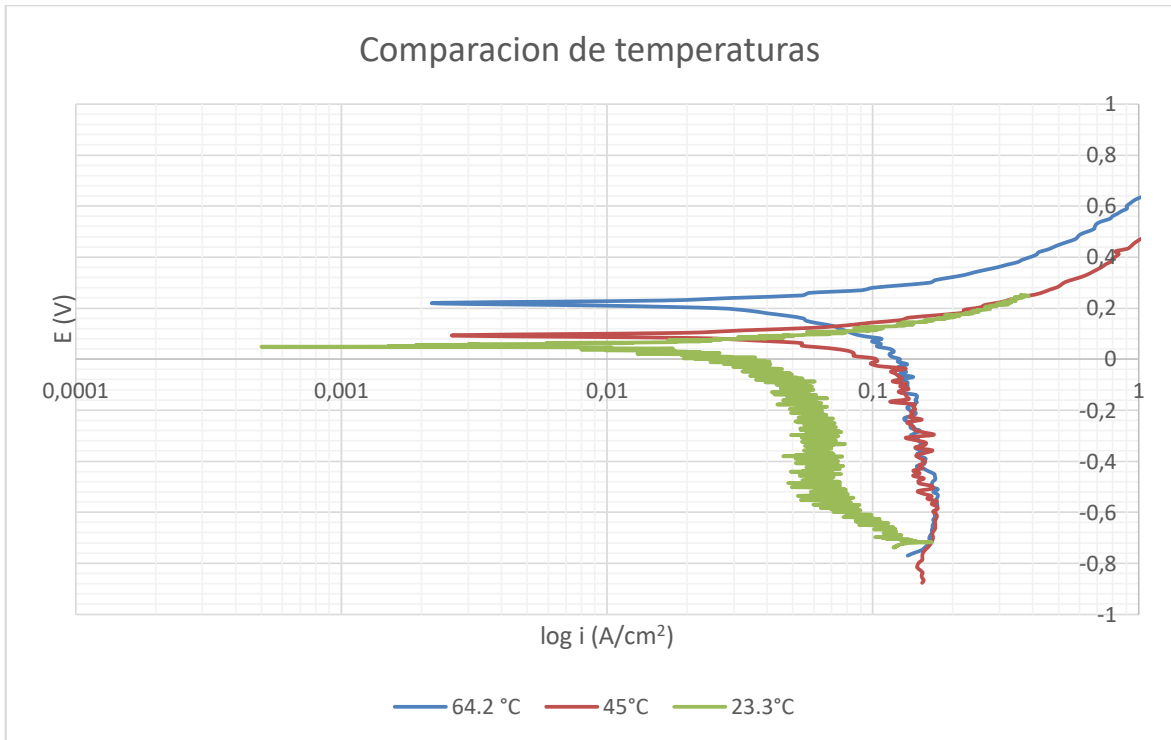


Figura 11. Curva de polarización de la solución blanco en el intervalo de 40-45°C



**Figura 12. Curva de polarización de la solución blanco con una temperatura de 60-65°C**



**Figura 13. Curva de polarización mostrando la comparación de temperaturas 23.3°C, 45°C y 64.2°C**

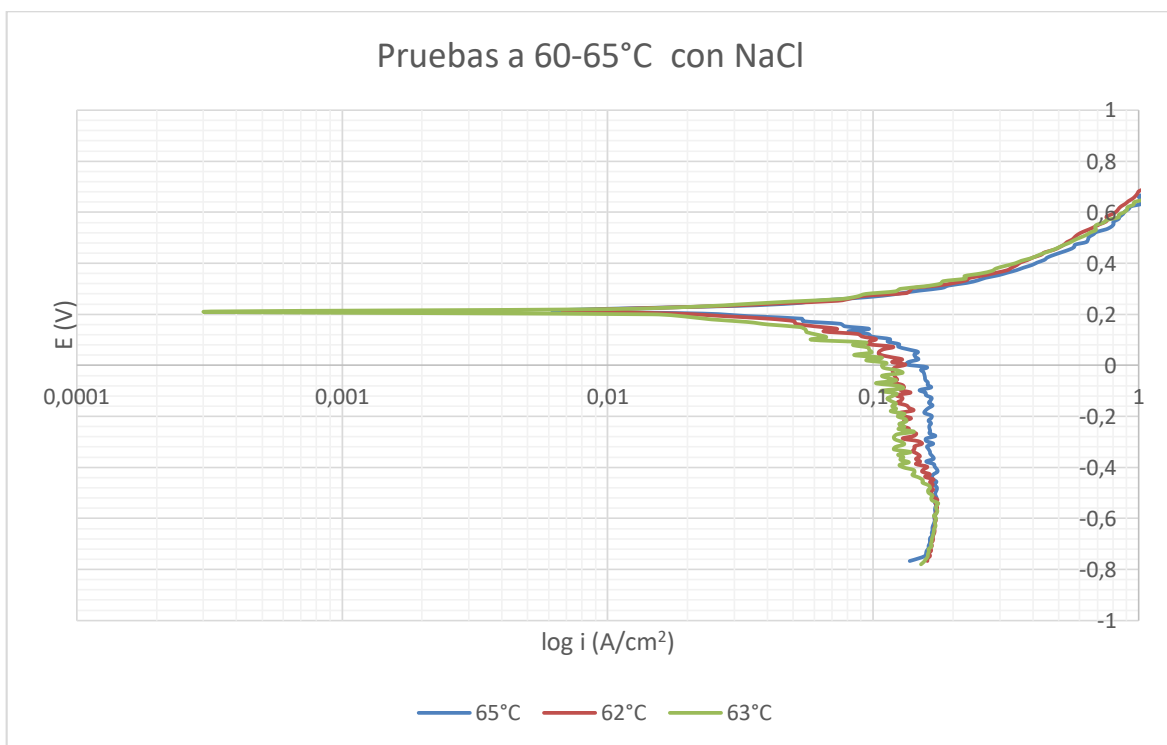
Mediante las figuras 10 a la 13 se puede observar en el eje del logaritmo de la densidad de corriente que el punto en donde el cambio de pendiente es más notorio y comienza a aumentar el potencial de la celda en la zona catódica, es el punto de densidad de corriente límite. Es decir, es la máxima corriente que se puede aplicar al sistema con la cual se obtiene un depósito compacto y liso. En las pruebas realizadas se observa que la temperatura juega un papel importante en el proceso, ya que a mayor temperatura, la zona de activación en la parte catódica de la curva decrece, y el valor de la corriente límite se incrementa. Se sabe que el proceso de electrorrefinación es un proceso netamente faradaico por lo que al hacer pasar más corriente en el sistema la eficiencia del proceso aumenta. En la tabla 4 se puede observar los valores de corriente límite a los distintos intervalos de temperatura probados.

**Tabla 4. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba a la solución blanco**

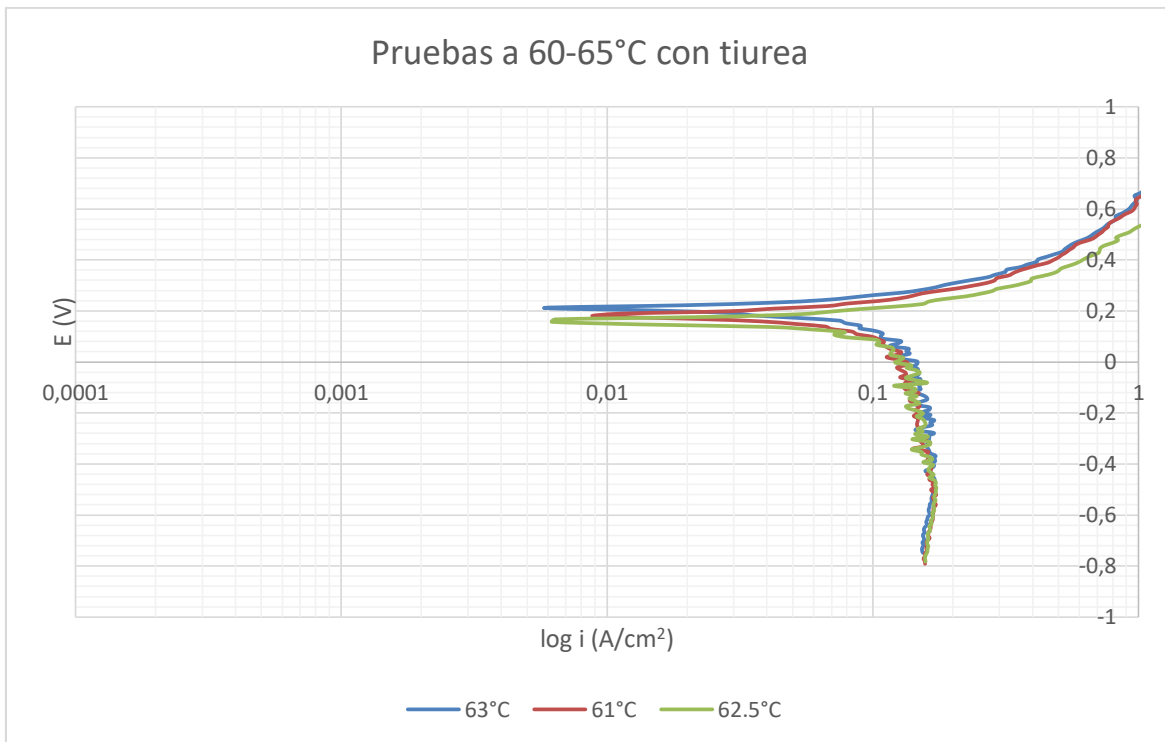
Pruebas	Temp (°C)	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	% de aumento de $i_L$	$\eta_c$ (V)
Temperatura ambiente ( $\approx 23.3^\circ\text{C}$ )	Prueba 1	0.0489	1.1191		0.208
	Prueba 2	0.0464	1.1127		0.206
	Prueba 3	0.0478	1.1163		0.203
	<b>Promedio</b>	<b>0.0477</b>	<b>1.1160</b>	---	<b>0.205</b>
40-45 °C	42.7°C	0.1015	1.2632		0.179
	44.4°C	0.1058	1.2758		0.184
	45°C	0.1267	1.3387		0.204
	<b>Promedio</b>	<b>0.1113</b>	<b>1.2925</b>	<b>15.82</b>	<b>0.189</b>
60-65°C	61.8 °C	0.1602	1.4461		0.164
	62.8°C	0.1627	1.4544		0.138
	64.2°C	0.1617	1.4511		0.190
	<b>Promedio</b>	<b>0.1615</b>	<b>1.4505</b>	<b>29.97</b>	<b>0.164</b>

Con esta tabla, se justifica la realización de las experiencias en el intervalo de 60-65°C, ya que como es de observarse, en este intervalo la densidad de corriente límite que se presenta es de casi un 30% mayor que a temperatura ambiente. Al calcular el promedio de la densidad de corriente límite obtenemos el valor aproximado para trabajar de 1.4505 A/cm<sup>2</sup>, con lo que se predice que al trabajar con corriente menor a este valor el depósito que se obtendrá será de una forma compacta y lisa. Para obtener un depósito adecuado se debe trabajar en un intervalo de densidad de corriente de 1.4-1.5 A/cm<sup>2</sup> y de esta forma evitar la formación de depósito no deseado, ya que la zona en la que se está trabajando claramente se observa que nos situamos en la zona de activación sin sobrepasar el valor del sobre potencial crítico de formación de dendritas (corriente límite).

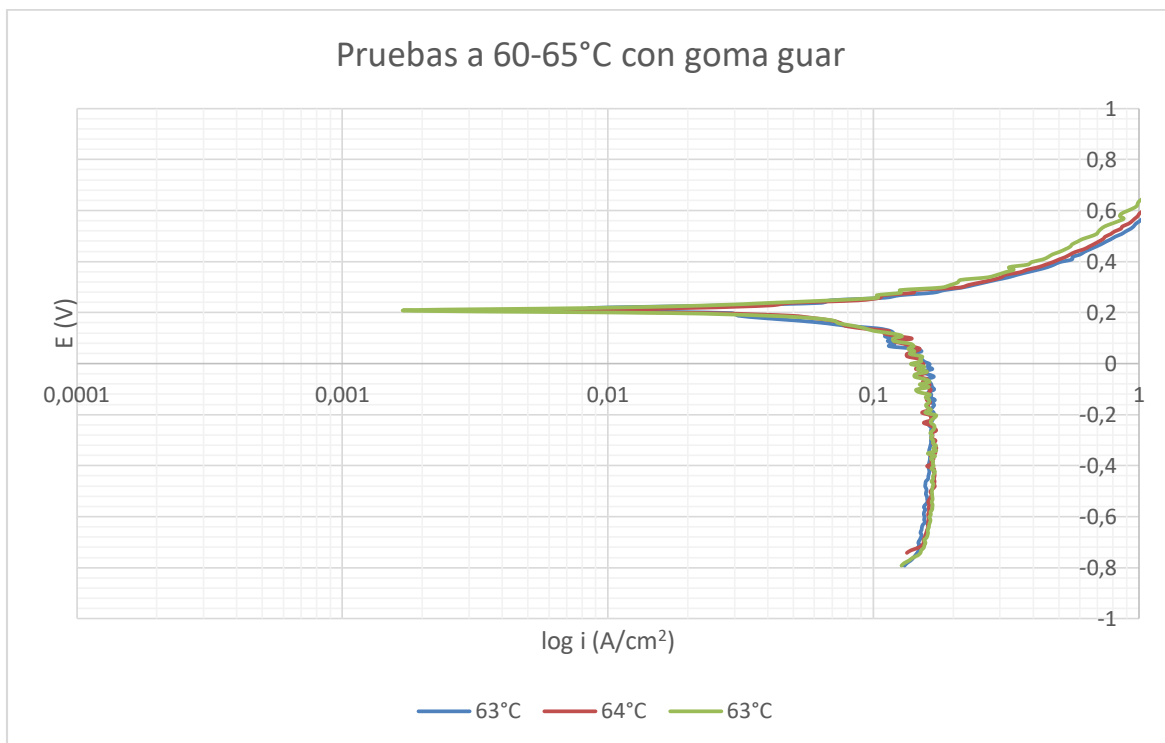
En esta primera etapa se realizaron curvas de polarización con la solución utilizando aditivos en concentraciones similares a la industria, con lo que se obtuvieron los siguientes resultados:



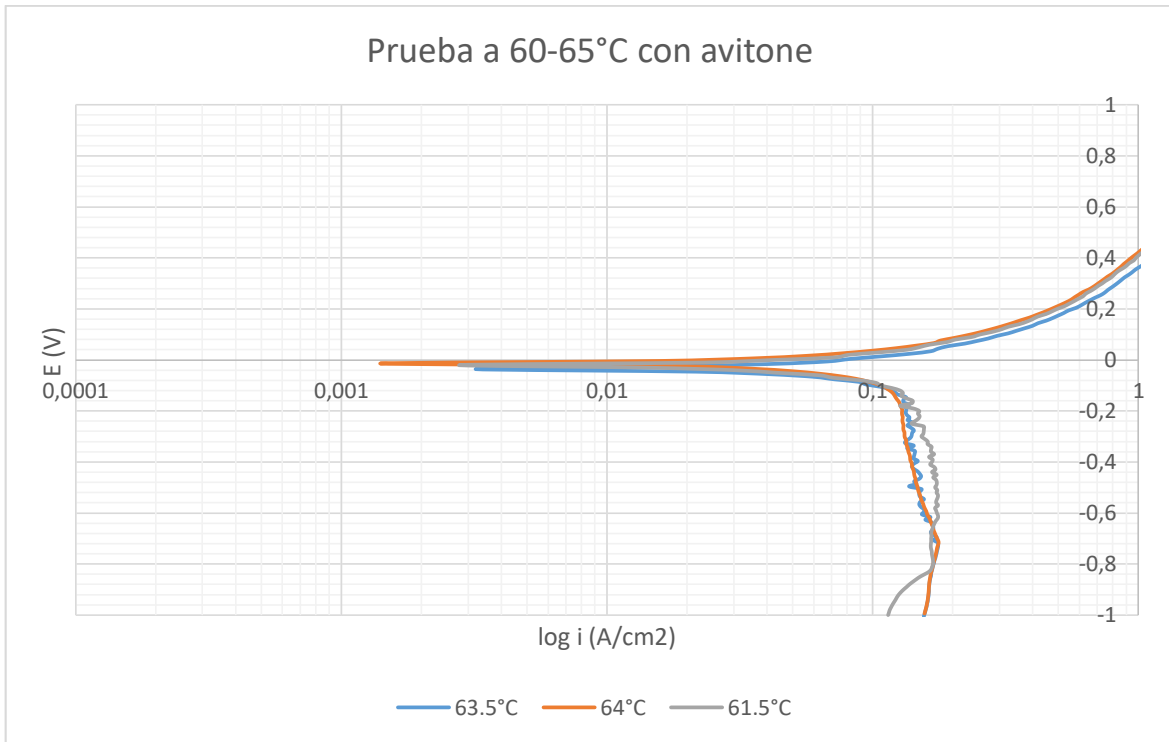
**Figura 14. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl como aditivo**



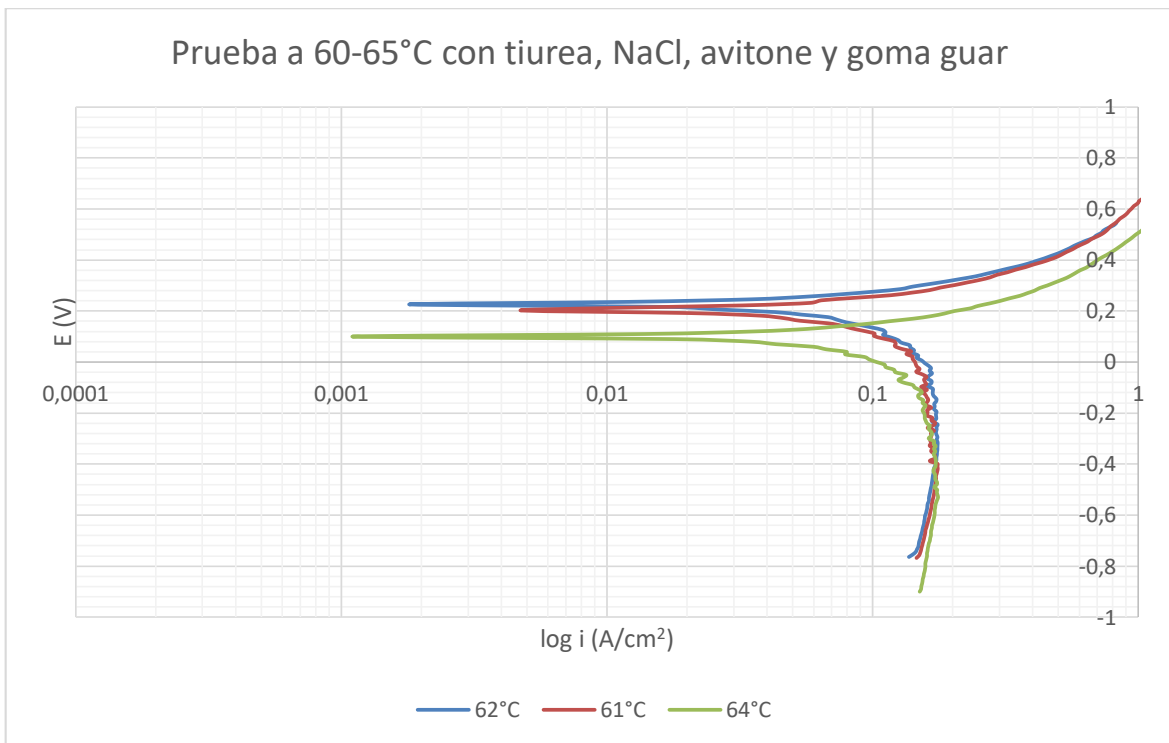
**Figura 15. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1.2 mg/L de thiourea como aditivo**



**Figura 16. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1.1 mg/L de goma guar como aditivo**



**Figura 17. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.8 mg/L de avitone como aditivo**



**Figura 18. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 1.1 mg/L de goma guar como aditivos**



A partir de las curvas de las figuras 14 a 18 se obtiene la tabla 5 con todos los resultados.

**Tabla 5. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba a la solución blanco en un intervalo de temperatura de 60-65°C en presencia de aditivos base y goma guar**

Pruebas	Temp (°C)	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	% Variación en la corriente límite
Con 0.0074 g/L de NaCl o 0.045g/L de iones cloruro	62	0.1298	1.3483	0.187	
	63	0.1238	1.3298	0.212	
	65	0.1350	1.3645	0.147	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1295</b>	<b>1.3475</b>	<b>0.182</b>	<b>-7.1</b>
Con 1.2 mg/L de thiourea	61	0.1281	1.3427	0.118	
	62.5	0.1301	1.3489	0.150	
	63	0.1365	1.3693	0.160	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1315</b>	<b>1.3536</b>	<b>0.142</b>	<b>-6.68</b>
Con 1.1 mg/L de goma guar	63	0.1379	1.3737	0.130	
	63	0.1428	1.3893	0.140	
	64	0.1496	1.4112	0.150	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1434</b>	<b>1.3914</b>	<b>0.140</b>	<b>-4.07</b>
Con 0.8 mg/L de avitone	61.5	0.1414	1.3848	0.170	
	63.5	0.1306	1.3508	0.094	
	64	0.1277	1.3418	0.106	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1332</b>	<b>1.3591</b>	<b>0.123</b>	<b>-6.3</b>
Combinando los aditivos: 0.045g/L de iones cloruro, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone (aditivos base) y 1.1 mg/L de goma guar	61	0.1536	1.4242	0.250	
	62	0.1674	1.4702	0.270	
	64	0.1507	1.4148	0.210	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1572</b>	<b>1.4364</b>	<b>0.243</b>	<b>-0.97</b>

Ahí, se observa la variación de densidad de corriente límite y el potencial catódico ( $\eta_c$ ) al entrar en contacto con los aditivos individualmente y en conjunto en las concentraciones que se utilizan en la industria. Con ayuda de la ecuación 14 se

calculó el porcentaje en que aumenta la densidad de corriente límite, tomando como referencia el valor promedio de la solución blanco en el intervalo de temperatura de 60-65 °C.

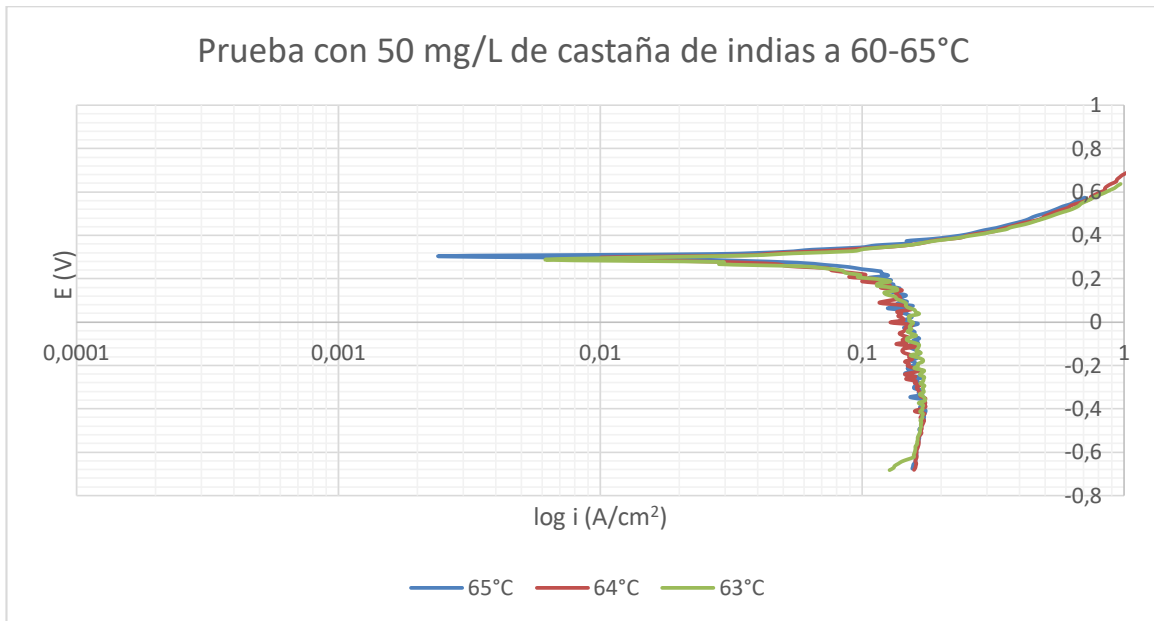
$$\% \text{ Aumento en la corriente límite} = \frac{i_{L \text{ exp}} - i_{L \text{ blanco}}}{i_{L \text{ blanco}}} * 100 \quad (14)$$

En esta tabla se observa que la adición de los aditivos a una temperatura de entre 60 y 65°C, en particular la adición de los iones cloruro (NaCl), provoca que la corriente límite disminuya en comparación con la que se obtuvo utilizando la solución blanco sin aditivos a la misma temperatura. Al adicionar el avitone, la thiourea y la goma guar el efecto que tienen es prácticamente el mismo en cuestión de densidad de corriente límite pero disminuyen en gran medida el valor del potencial catódico, siendo este valor el que nos dice si el consumo energético aumenta o disminuye. El porcentaje de variación en la corriente límite nos dice si la adición de los aditivos aumenta o disminuye el valor de la corriente límite, un valor positivo de esto indica un aumento en el valor de la corriente límite, mientras que un valor negativo indica que el valor de la corriente límite disminuyó en comparación con los valores obtenidos con la solución blanco. Como se muestra en la tabla 5 la adición de los aditivos en conjunto no ejerce un efecto significativo en la densidad de corriente límite, con lo que se puede decir que al no observarse cambios significativos, las concentraciones de los aditivos y las temperaturas que se trabajan son las idóneas para llevar a cabo un proceso adecuado ya que en estas condiciones el proceso tiene los resultados más satisfactorios y la corriente límite más alta. Sin embargo, no se puede decir con esta información que los aditivos efectivamente son benéficos para el proceso hasta observar la morfología del depósito y la pureza del mismo.

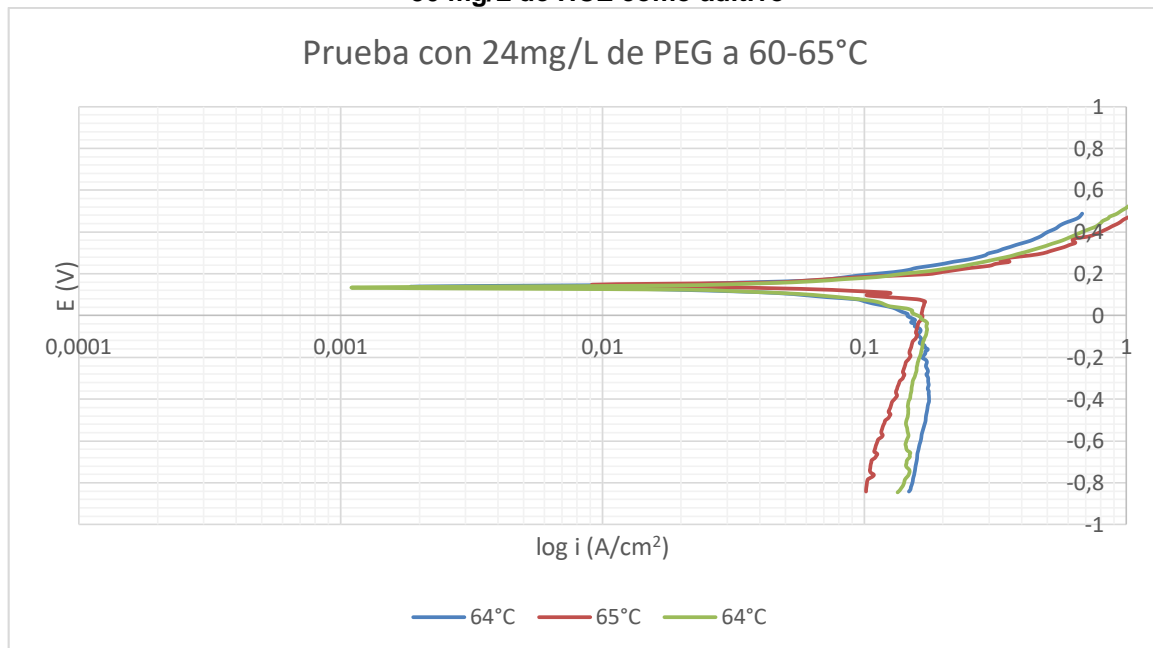
Para esta primera etapa, se construyeron curvas de polarización con 3 aditivos distintos a los utilizados en la industria (HCE, PEG y PAM), a una temperatura de entre 60 y 65°C, ya que en las condiciones utilizadas se demostró que en este intervalo de temperatura se obtienen los mejores resultados en cuanto a corriente

límite. Las curvas de polarización tienen la finalidad de obtener la densidad de corriente límite con cada uno de los aditivos propuestos.

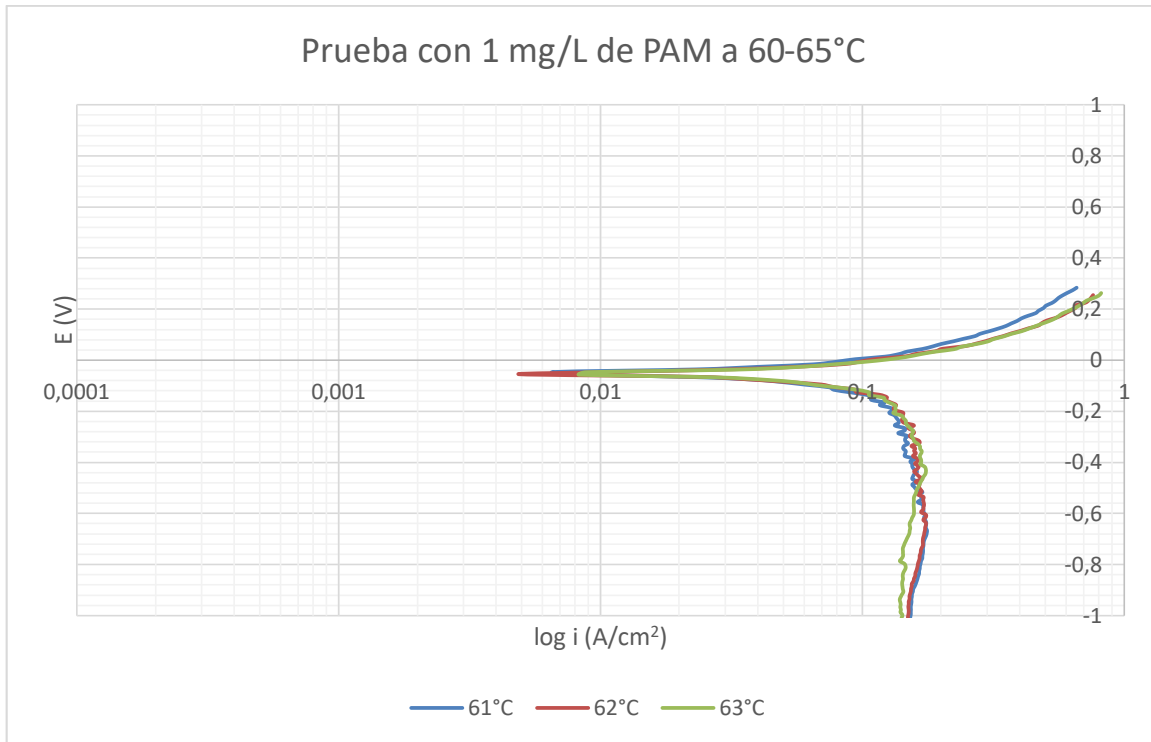
Por otra parte se construyeron las siguientes gráficas de E vs log  $i_L$  las cuales se muestran en las figuras 19, 20 y 21.



**Figura 19. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 50 mg/L de HCE como aditivo**



**Figura 20. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 24 mg/L de PEG como aditivo**



**Figura 21. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 1 mg/L de PAM como aditivo**

Con ayuda de las figuras 19 a 21 se obtuvo la tabla 6. En donde se muestran los valores de densidad de corriente límite del proceso con la adición de los aditivos propuestos, y la contribución que estos ejercen en el potencial catódico del proceso de electrorrefinado de cobre. Con la finalidad de saber si el aditivo es benéfico para el proceso.

Como ya se mencionó anteriormente el valor de densidad de corriente límite se obtuvo con ayuda de las figuras. Se tomó el valor en el punto de las figuras en el cual se observa un cambio significativo en la pendiente de la zona de activación de la parte catódica de la gráfica, este valor indica que aplicar una corriente mayor en el proceso el depósito de cobre que se obtendrá tendrá una porosidad mayor y la posibilidad de oxidarlo es mayor.

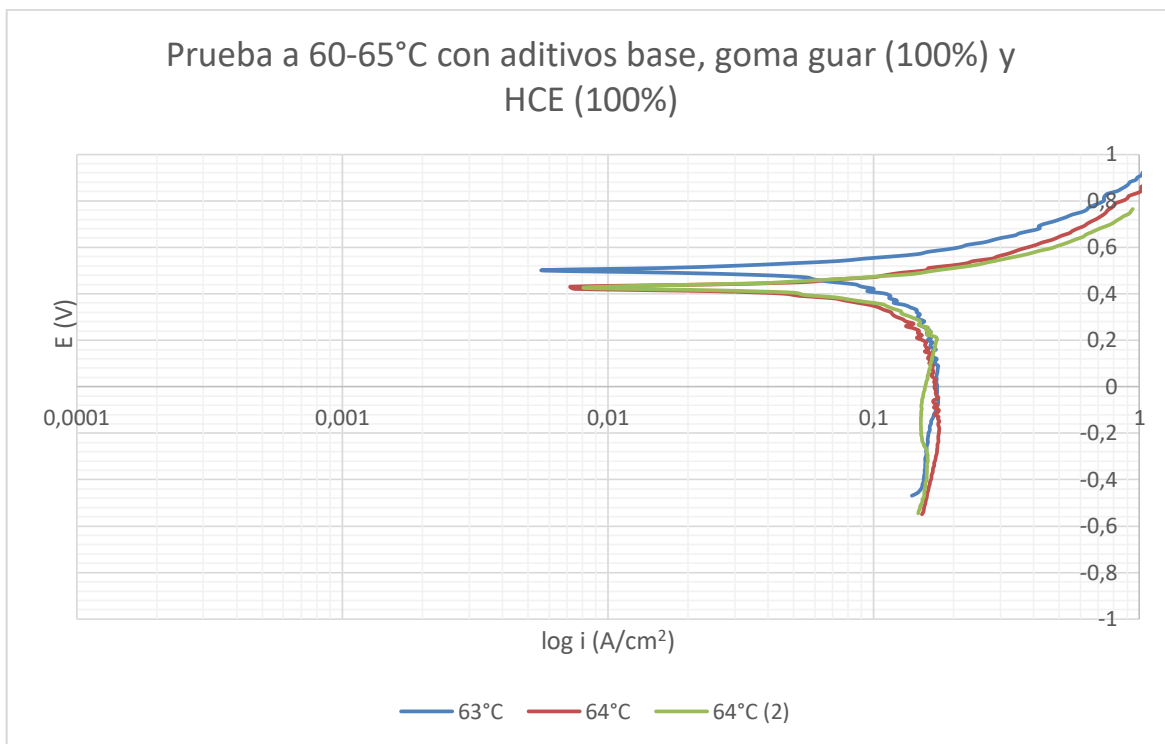
**Tabla 6. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en presencia de los aditivos propuestos**

Pruebas	Temp (°C)	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	% Variación en la corriente límite
Con 50 mg/L de HCE	65	0.1416	1.3854	0.156	
	64	0.1397	1.3794	0.157	
	63	0.1356	1.3664	0.187	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1389</b>	<b>1.3770</b>	<b>0.166</b>	<b>-5.06</b>
Con 1mg/L de PAM	61	0.1268	1.3390	0.151	
	62	0.1432	1.3905	0.150	
	63	0.1416	1.3854	0.172	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1372</b>	<b>1.3716</b>	<b>0.157</b>	<b>-5.42</b>
Con 24mg/L de PEG	64	0.1705	1.4808	0.200	
	65	0.1705	1.4808	0.202	
	64	0.1710	1.4825	0.160	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1706</b>	<b>1.4813</b>	<b>0.187</b>	<b>2.12</b>

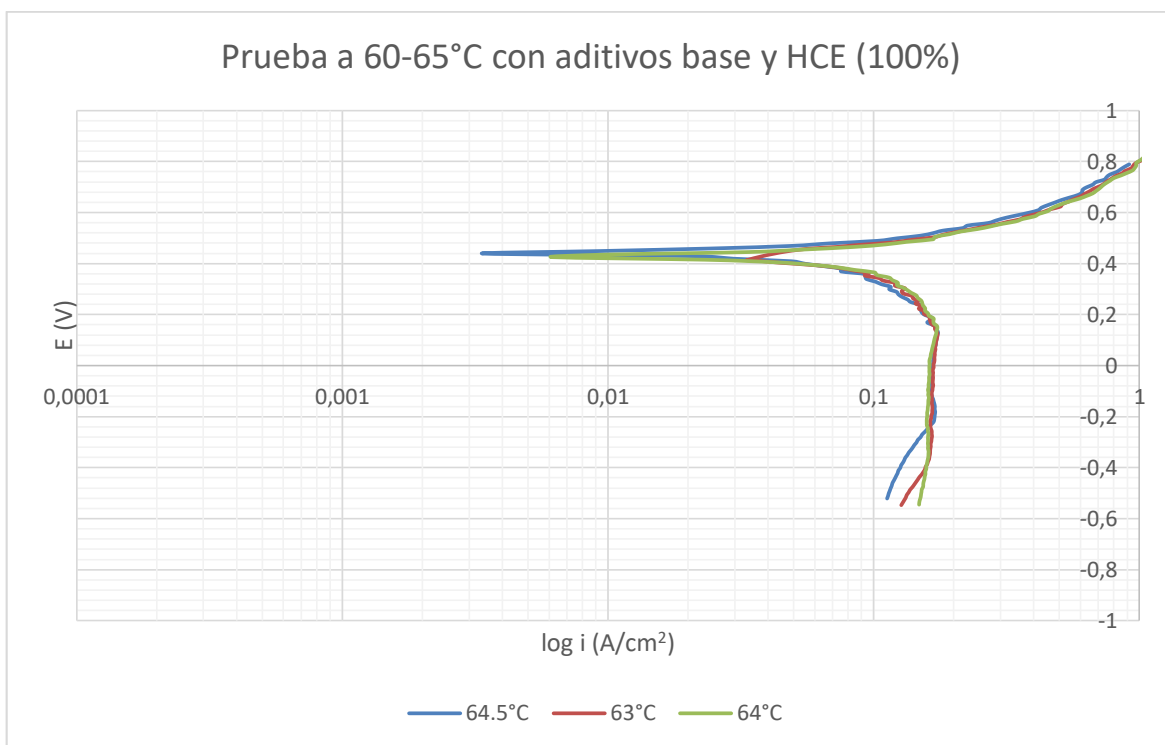
Con los datos obtenidos en la tabla 6, se puede decir que al adicionar el PEG se obtiene una mejora notoria en el proceso, ya que este disminuye el potencial de la celda en gran medida y aumenta la densidad de corriente límite cerca de un 2.12%. La PAM es un aditivo que disminuye el potencial catódico, pero el valor de corriente es menor en comparación a los resultados obtenidos con la adición de los aditivos industriales.

En esta etapa de trabajo se obtuvieron las siguientes gráficas de log  $i$  (A) vs E (V) siguiendo el protocolo mostrado en la tabla 4. En donde se varía la concentración de los aditivos propuestos (HCE, PEG y PAM) y la goma guar, mostrando los resultados obtenidos en las tablas 7, 8 y 9.

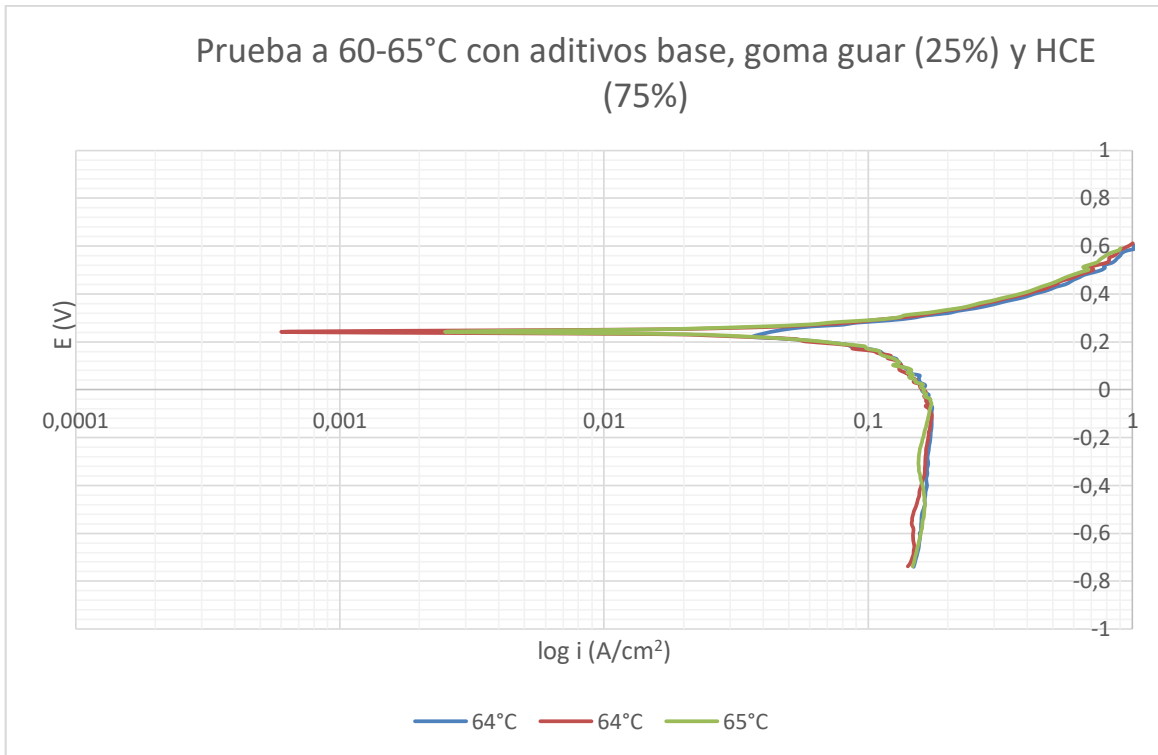
Las figuras 22 a 26 muestran los resultados obtenidos al realizar las curvas de polarización con HCE como aditivo en un intervalo de temperatura de 60 a 65°C.



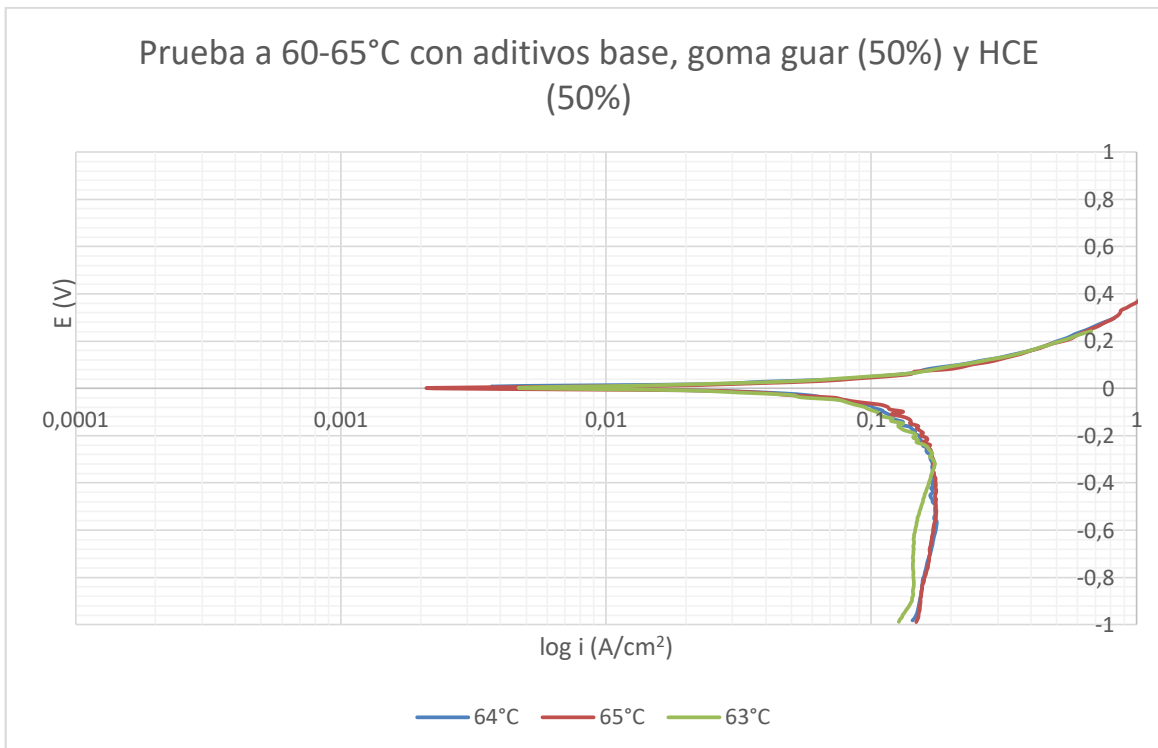
**Figura 22. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 50 mg/L de HCE como aditivos**



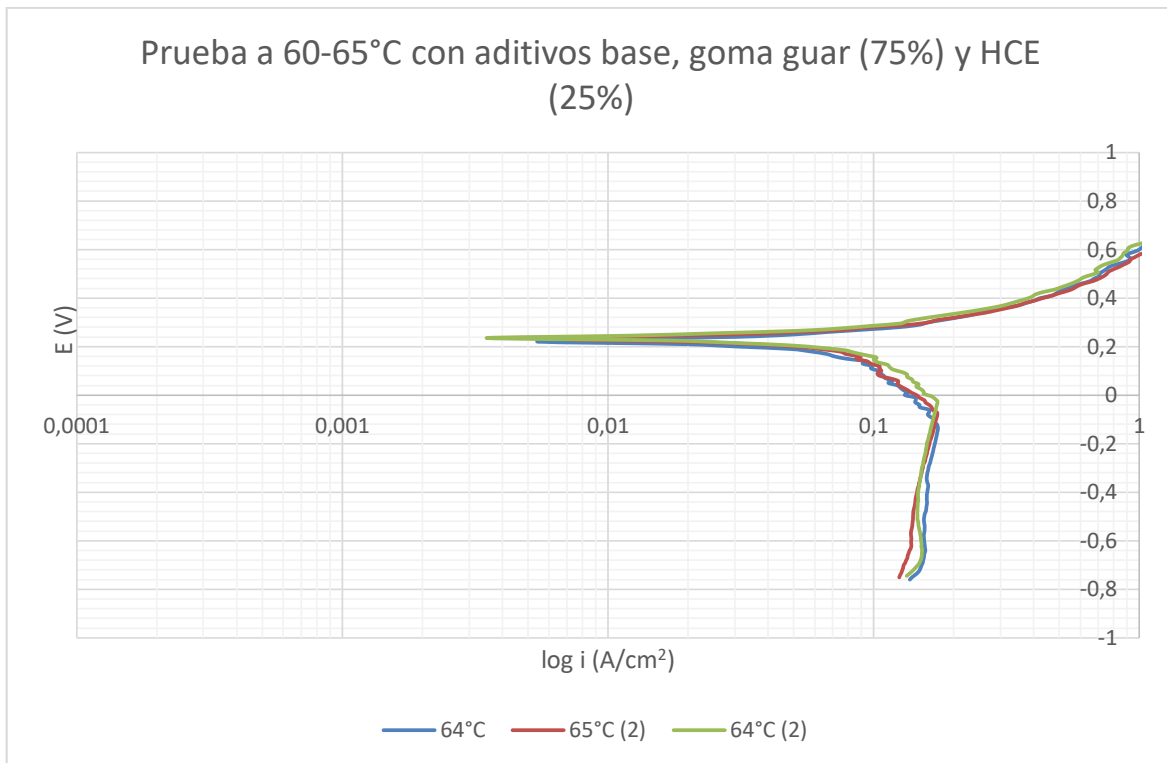
**Figura 23. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 50 mg/L de HCE como aditivos**



**Figura 24. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 37.5 mg/L de HCE como aditivos**



**Figura 25. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 25 mg/L de HCE como aditivos**



**Figura 26. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.825 mg/L de goma guar y 12.5 mg/L de HCE como aditivos**

En la tabla 7 se muestran los valores de voltaje, así como la densidad de corriente límite del sistema cuando se añade el HCE en diferentes concentraciones junto con los aditivos utilizados en la industria.



**Tabla 7. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización de la prueba en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de HCE y goma guar**

Prueba	Temp °C	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	% Variación en la corriente límite
Combinando HCE con aditivos usados en industria (100% HCE-100%goma guar)	63	0.1602	1.4461	0.246	
	64	0.1523	1.4200	0.274	
	64	0.1706	1.4811	0.260	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1610</b>	<b>1.4490</b>	<b>0.260</b>	<b>-0.103</b>
Combinando HCE con aditivos usados en industria (100% HCE-0%goma guar)	64	0.1685	1.4740	0.274	
	64.5	0.1674	1.4702	0.254	
	63	0.1727	1.4883	0.284	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1695</b>	<b>1.4775</b>	<b>0.270</b>	<b>1.861</b>
Combinando HCE con aditivos usados en industria (75% HCE-25%goma guar)	64	0.1649	1.4618	0.260	
	64	0.1736	1.4914	0.300	
	65	0.1712	1.4832	0.280	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1699</b>	<b>1.4788</b>	<b>0.280</b>	<b>1.951</b>
Combinando HCE con aditivos usados en industria (50% HCE-50%goma guar)	63	0.1721	1.4862	0.239	
	65	0.1673	1.4693	0.240	
	64	0.1629	1.4551	0.259	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1674</b>	<b>1.4702</b>	<b>0.246</b>	<b>1.358</b>
Combinando HCE con aditivos usados en industria (25% HCE-75%goma guar)	64	0.1744	1.4941	0.270	
	64	0.1701	1.4794	0.250	
	65	0.1731	1.4897	0.262	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1725</b>	<b>1.4877</b>	<b>0.260</b>	<b>2.564</b>

En la tabla 7 se puede observar que la adición del HCE, en conjunto con los aditivos utilizados industrialmente, provoca que la densidad de corriente límite aumente, es decir, la cantidad de corriente que se puede aplicar al proceso para obtener un depósito con las características adecuadas, más liso y compacto, es mayor

(observar apartado 6.1.2.). De igual manera el potencial catódico lo disminuye en gran medida, lo que significa que la cantidad de corriente necesaria, para obtener el depósito liso y compacto como lo esperamos, es menor.

Al obtener los promedios de la densidad de corriente límite se observa que la combinación de aditivos que tiene una eficacia mayor en cuestión de la densidad de corriente límite es en la que se utilizó 75% de goma guar con 25% de HCE, ya que aumenta un 2.564% el valor de la densidad de corriente límite, obteniendo un valor de  $1.4877 \text{ A/cm}^2$  y en las pruebas realizadas con los aditivos utilizados industrialmente se obtiene un valor promedio de  $1.4364 \text{ A/cm}^2$ . Sin embargo, para cuestiones de potencial, la combinación de 50% de HCE y 50% de goma guar, observando la figura 25, mantiene casi el mismo valor comparado con las pruebas realizadas con los aditivos industriales, lo que significa que el consumo energético al adicionar el HCE en estas concentraciones se mantiene igual. Con el HCE se obtuvo un valor promedio de potencial de  $0.246 \text{ V}$  y en las pruebas en donde se utilizan los aditivos industriales se obtuvo un valor de  $0.243 \text{ V}$ . El valor del voltaje de celda es el que nos indica el consumo energético del proceso. Este valor se obtiene mediante la suma de los potenciales anódico y catódico. No obstante, para este estudio únicamente se obtuvo el valor del potencial catódico, ya que el potencial anódico en todas las pruebas realizadas presenta un valor casi constante. Con lo anterior, se confirma que el aumento o disminución en el consumo energético del proceso está dado por la variación que existe en el potencial catódico. Con esto se puede decir que el HCE es un aditivo que aporta beneficios al sistema del proceso de electrorrefinado de cobre.

Las figuras 27 a 31 presentan los resultados obtenidos en los depósitos utilizando PEG como aditivo en el intervalo de temperatura de  $60$  a  $65^\circ\text{C}$ .

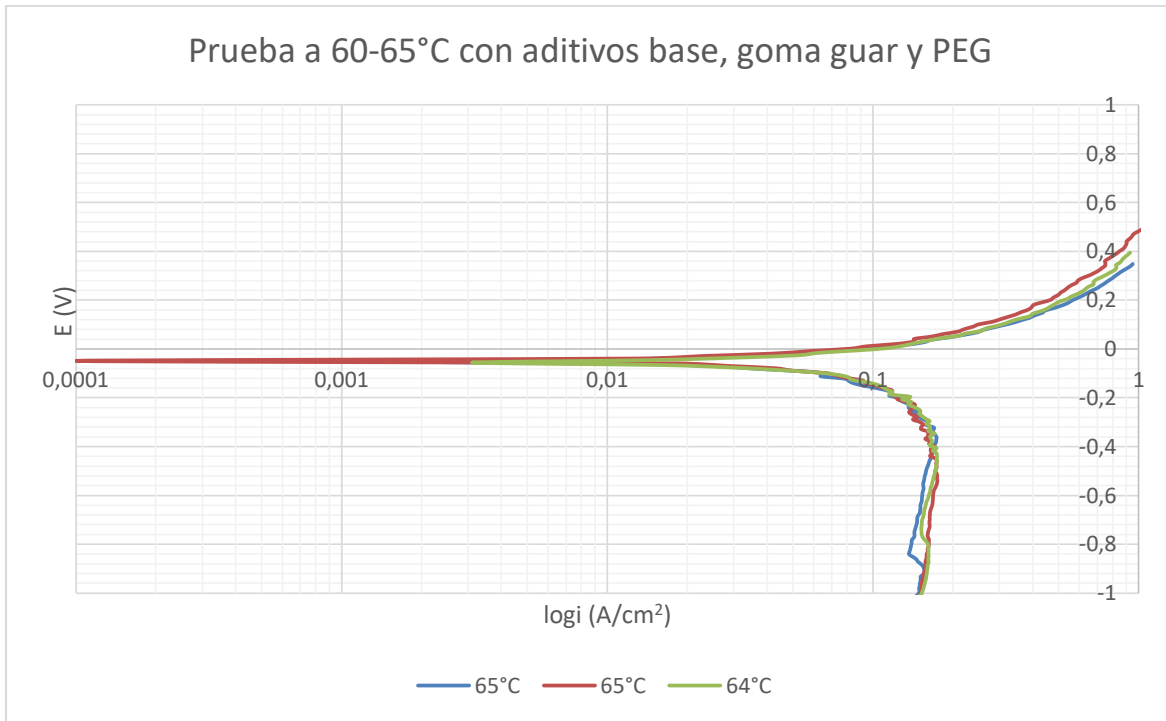


Figura 27. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 24 mg/L de PEG como aditivos

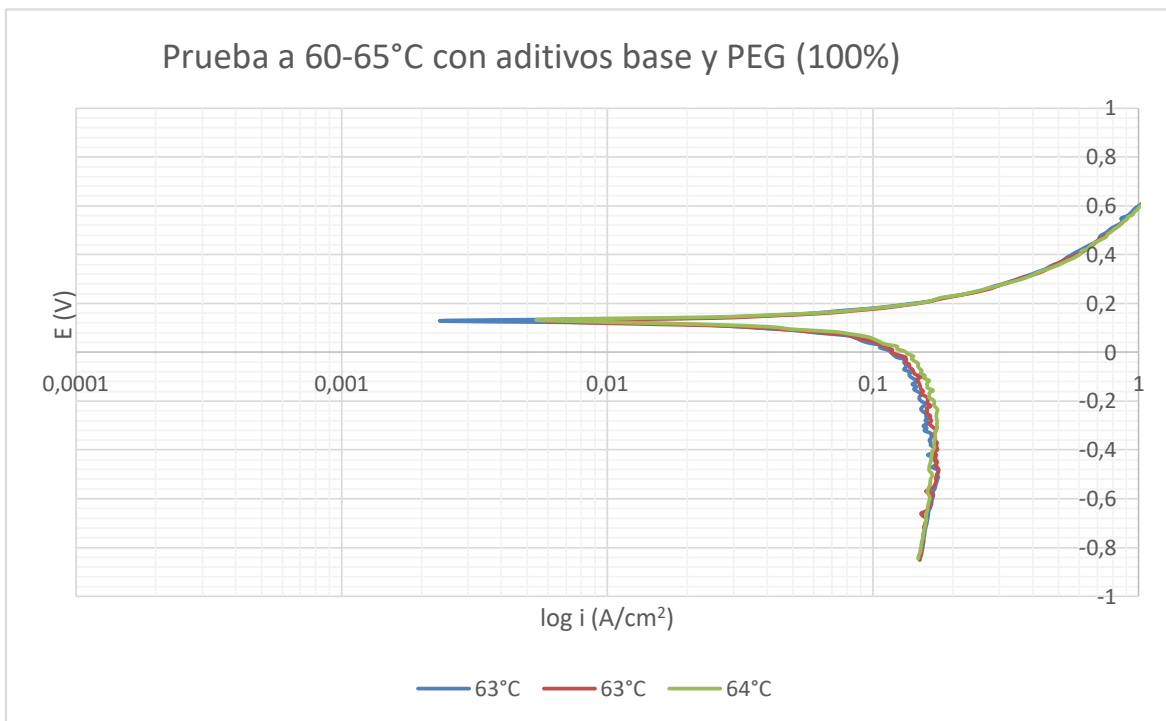
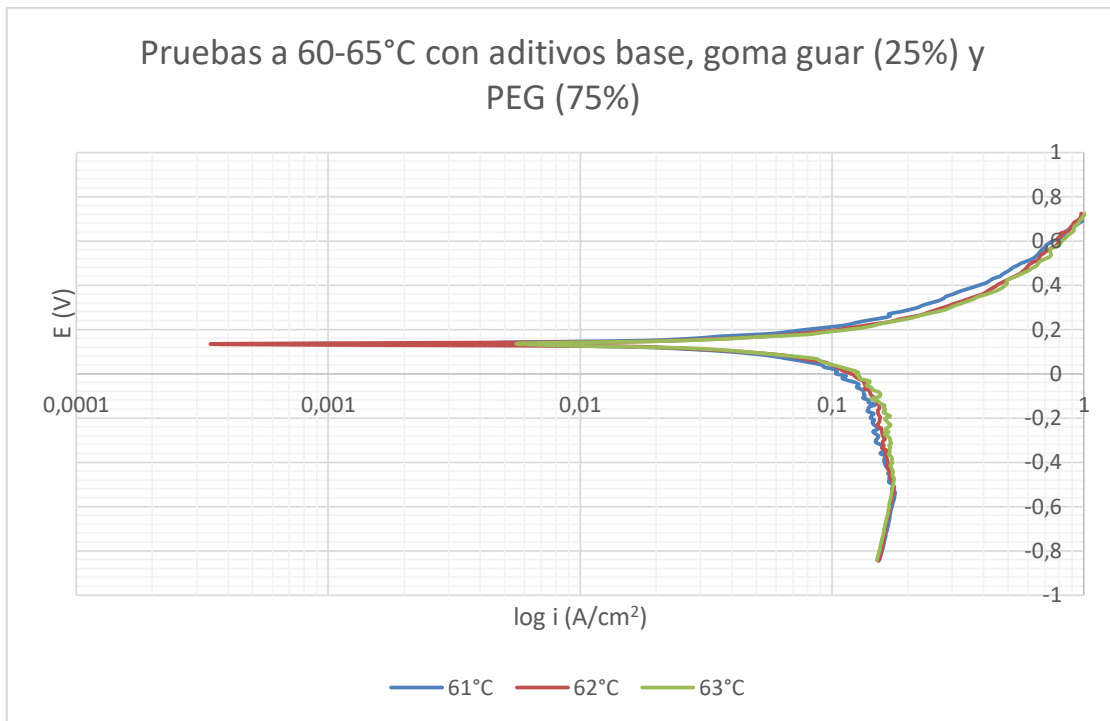
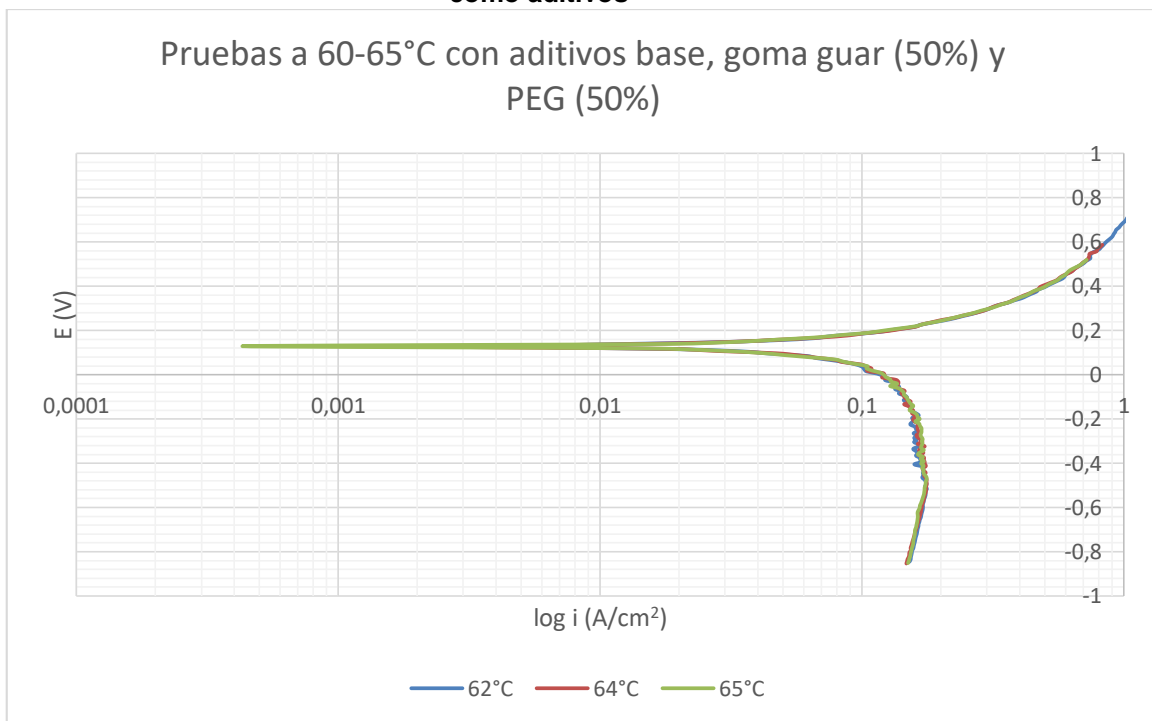


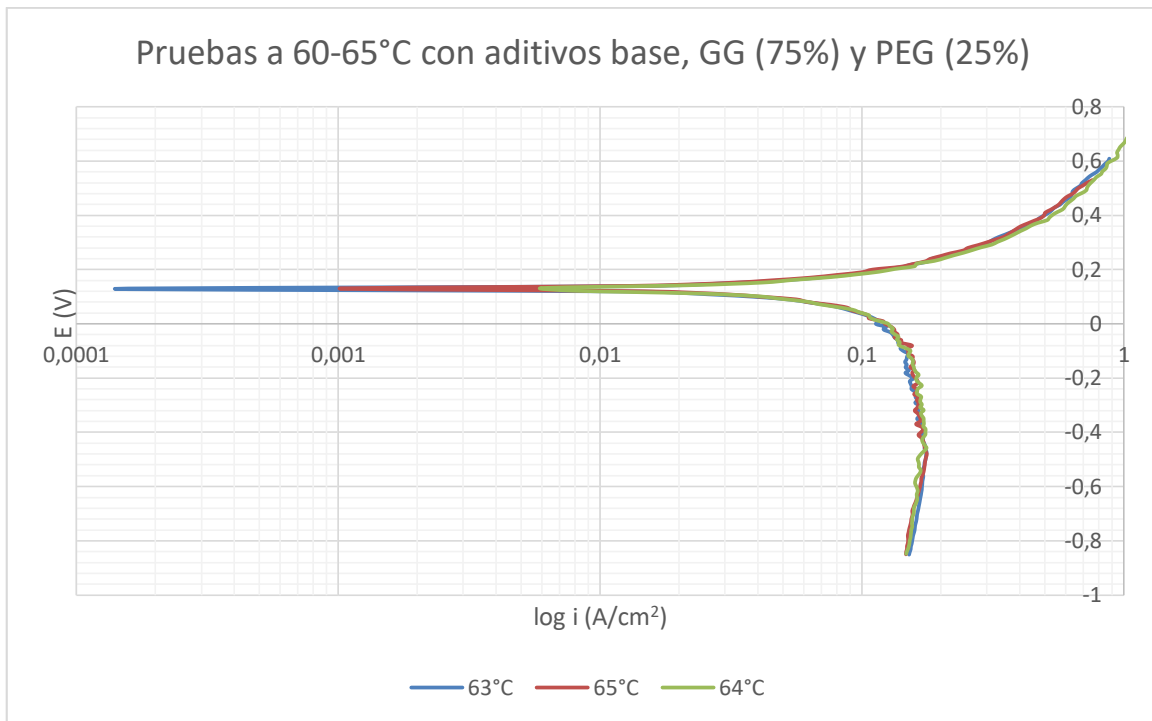
Figura 28. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 24 mg/L de PEG como aditivos



**Figura 29. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 18 mg/L de PEG como aditivos**



**Figura 30. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 12mg/L de PEG como aditivos**



**Figura 31. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.825 mg/L de goma guar y 6 mg/L de PEG como aditivos**

En la tabla 8 se muestran los valores de la densidad de corriente límite y el potencial catódico del sistema cuando se añade el PEG junto con los aditivos base utilizados en la industria variando la concentración de la goma guar y del PEG.

**Tabla 8. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de PEG y goma guar**

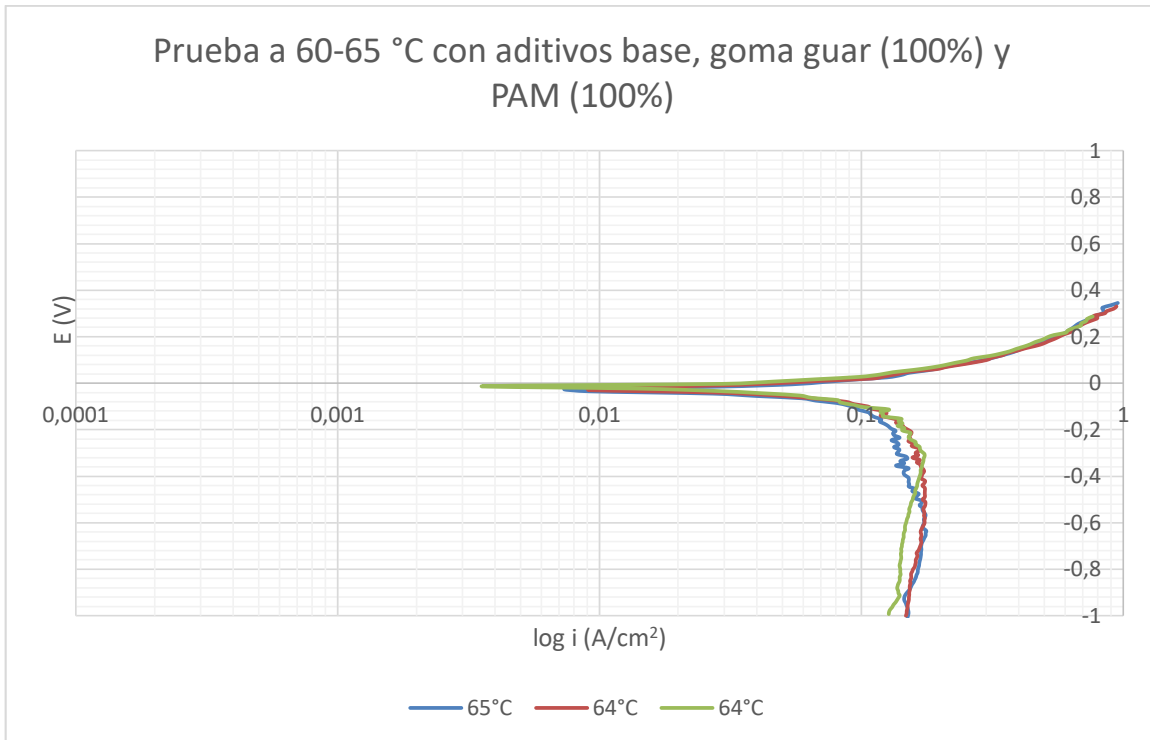
Prueba	Temp °C	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	% Variación en la corriente límite
Combinando PEG con aditivos usados en industria (100%PEG-100%goma guar)	65	0.1714	1.4838	0.257	
	65	0.1722	1.4866	0.259	
	64	0.1738	1.4921	0.254	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1724</b>	<b>1.4875</b>	<b>0.256</b>	<b>2.550</b>
Combinando PEG con aditivos usados en industria (100%PEG-0%goma guar)	63	0.1436	1.3918	0.225	
	63	0.1517	1.4181	0.359	
	64	0.1630	1.4554	0.355	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1527</b>	<b>1.4217</b>	<b>0.313</b>	<b>-1.985</b>
Combinando PEG con aditivos usados en industria (75%PEG-25%goma guar)	61	0.1396	1.3791	0.304	
	62	0.1486	1.4079	0.307	
	63	0.1549	1.4285	0.317	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1477</b>	<b>1.4051</b>	<b>0.309</b>	<b>-3.129</b>
Combinando PEG con aditivos usados en industria (50%PEG-50%goma guar)	62	0.1612	1.4494	0.340	
	64	0.1550	1.4288	0.290	
	65	0.1584	1.4401	0.300	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1582</b>	<b>1.4394</b>	<b>0.310</b>	<b>-0.765</b>
Combinando PEG con aditivos usados en industria (25%PEG-75%goma guar)	63	0.1443	1.3941	0.264	
	65	0.1552	1.4295	0.257	
	64	0.1529	1.4220	0.287	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1508</b>	<b>1.4152</b>	<b>0.269</b>	<b>-2.433</b>

En la tabla 8 se puede observar los valores de la densidad de corriente límite y el potencial catódico del sistema cuando se varía la concentración de PEG y la goma guar. Se puede apreciar que la adición del PEG no ejerce un efecto significativo en la densidad de corriente límite, ya que los valores obtenidos son muy similares a los que se obtuvieron utilizando únicamente los aditivos que se emplean en la industria. Pero al observar los valores del potencial obtenido, este disminuye cuando se añade

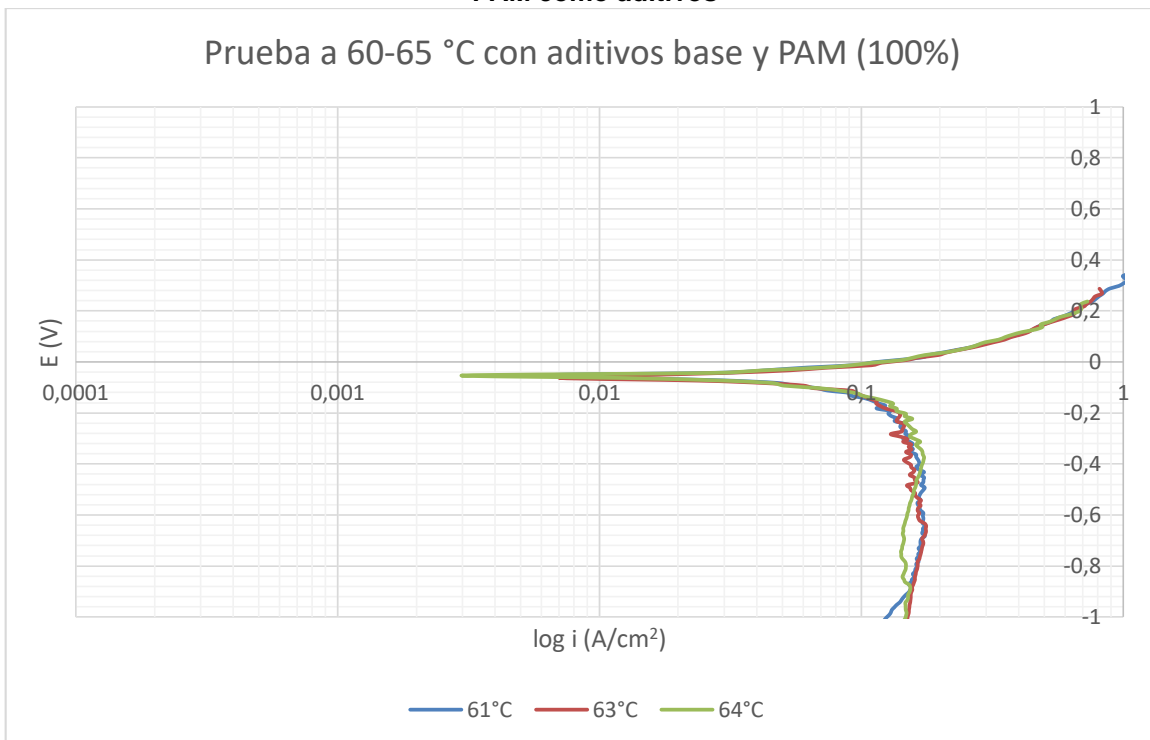
el PEG, lo que nos indica que al utilizar el PEG como aditivo la cantidad de corriente que se necesita para obtener un depósito de cobre más homogéneo es menor indicando un ahorro energético.

Al comparar los valores obtenidos en la tabla 7 y la tabla 8 se observa que el HCE tiene un mayor efecto en la densidad de corriente límite del proceso, ya que en todas las pruebas efectuadas con el HCE la densidad de corriente límite es mayor, con excepción de la prueba en la que se añadió PEG en una concentración de 24 mg/L y junto con los aditivos (aditivos base y goma guar) en las concentraciones iguales a las industriales, en estas pruebas la densidad de corriente límite se mantienen los mismos valores. Sin embargo, el potencial catódico disminuye en gran medida en las pruebas con PEG. Por lo tanto, la prueba que tiene mayor eficacia con PEG es en la que se añadió 24 mg/L junto con los aditivos (aditivos base y goma guar) en las concentraciones que se ocupan industrialmente, el valor promedio de la densidad de corriente límite es de 1.4875 A/cm<sup>2</sup>. De igual manera en esta prueba se obtuvieron los valores menores de potencial, obteniendo un valor promedio de 0.254 V.

Las figuras 32 a 36 presentan los resultados obtenidos en los depósitos utilizando PAM como aditivo en el intervalo de temperatura de 60 a 65°C.

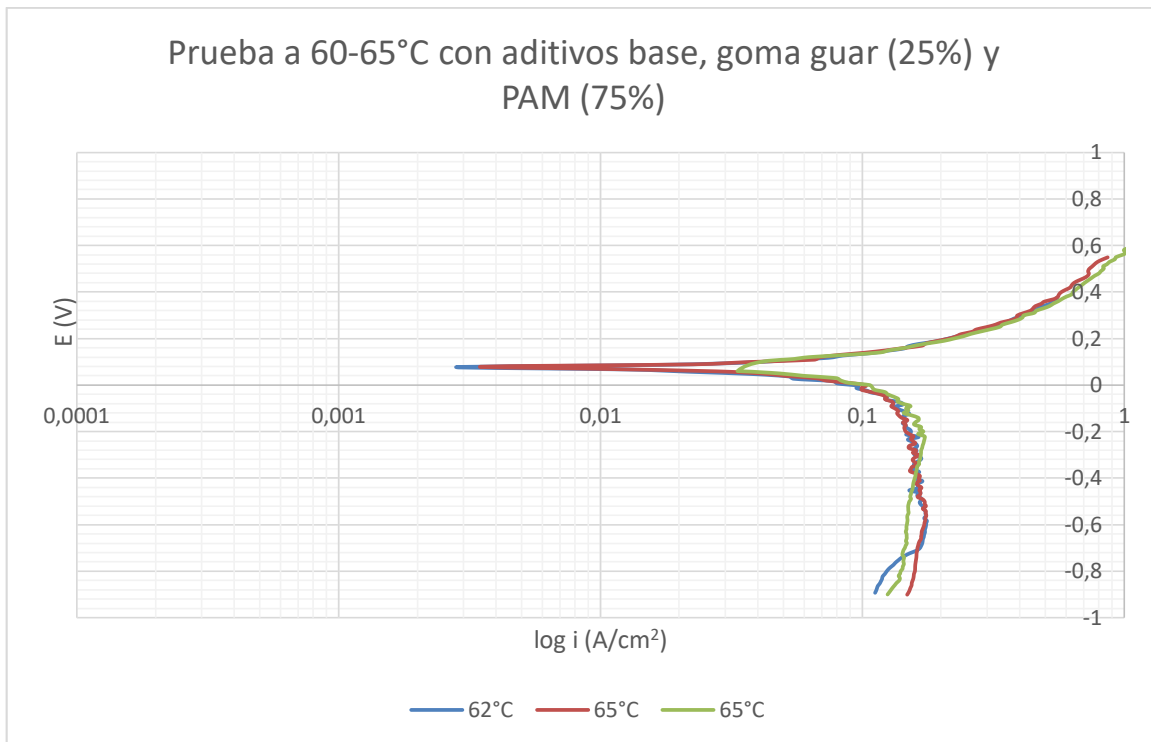


**Figura 32. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 1.1 mg/L de goma guar y 1 mg/L de PAM como aditivos**

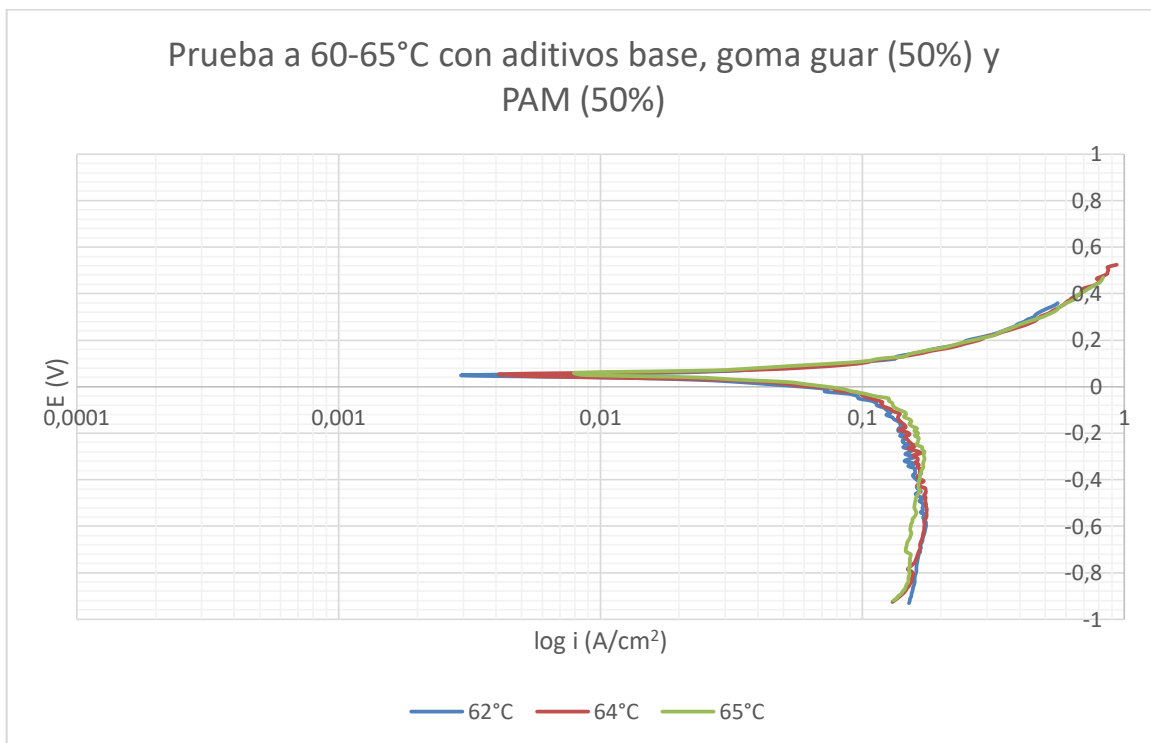


**Figura 33. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone y 1 mg/L de PAM como aditivos**

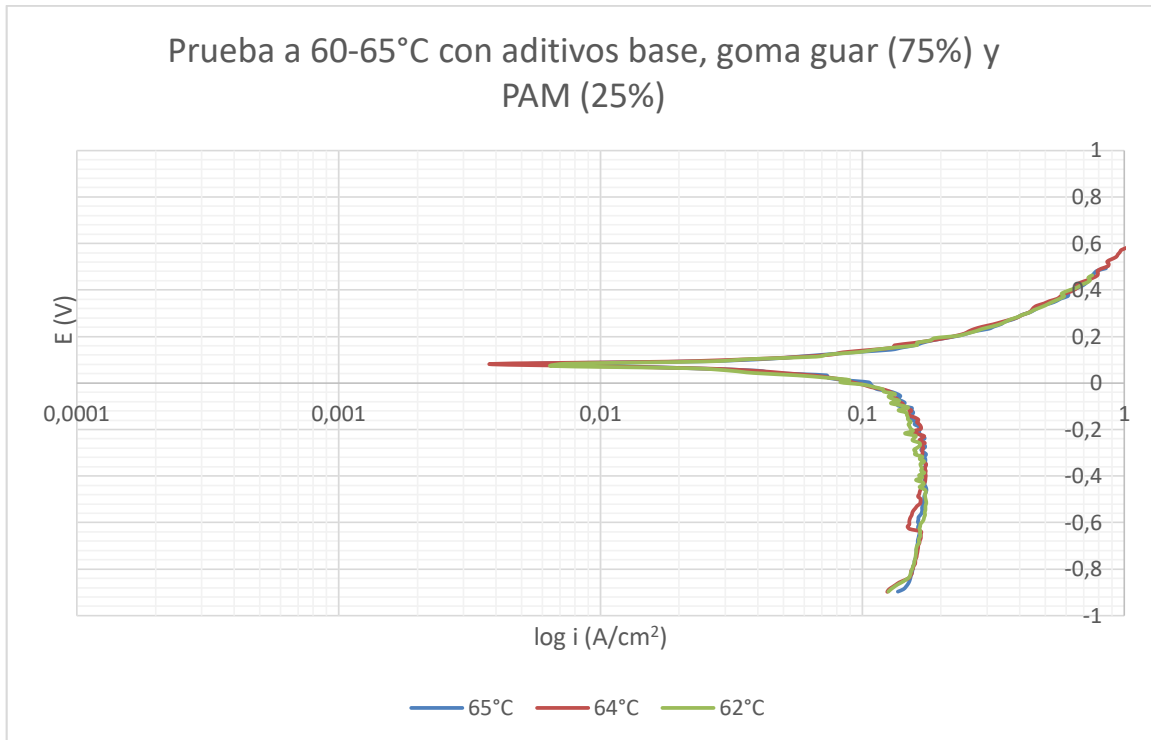




**Figura 34. Curvas de polarización de la solución blanco a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.275 mg/L de goma guar y 0.75 mg/L de PAM como aditivos**



**Figura 35. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitone, 0.55 mg/L de goma guar y 0.5 mg/L de PAM como aditivos**



**Figura 36. Curvas de polarización a 60-65°C utilizando una concentración de 0.0074 g/L de NaCl, 1.2 mg/L de thiourea, 0.8 mg/L de avitona, 0.825 mg/L de goma guar y 0.25 mg/L de PAM como aditivos**

En la tabla 9 se muestran los valores de corriente límite y potencial catódico cuando se añade al sistema PAM como aditivo junto con los aditivos utilizados en la industria, y variando la concentración del aditivo propuesto (PAM) y la goma guar.

**Tabla 9. Valores de densidad de corriente límite y potencial obtenidos a partir de las curvas de polarización en un intervalo de temperatura de 60-65°C variando la concentración de PAM y goma guar**

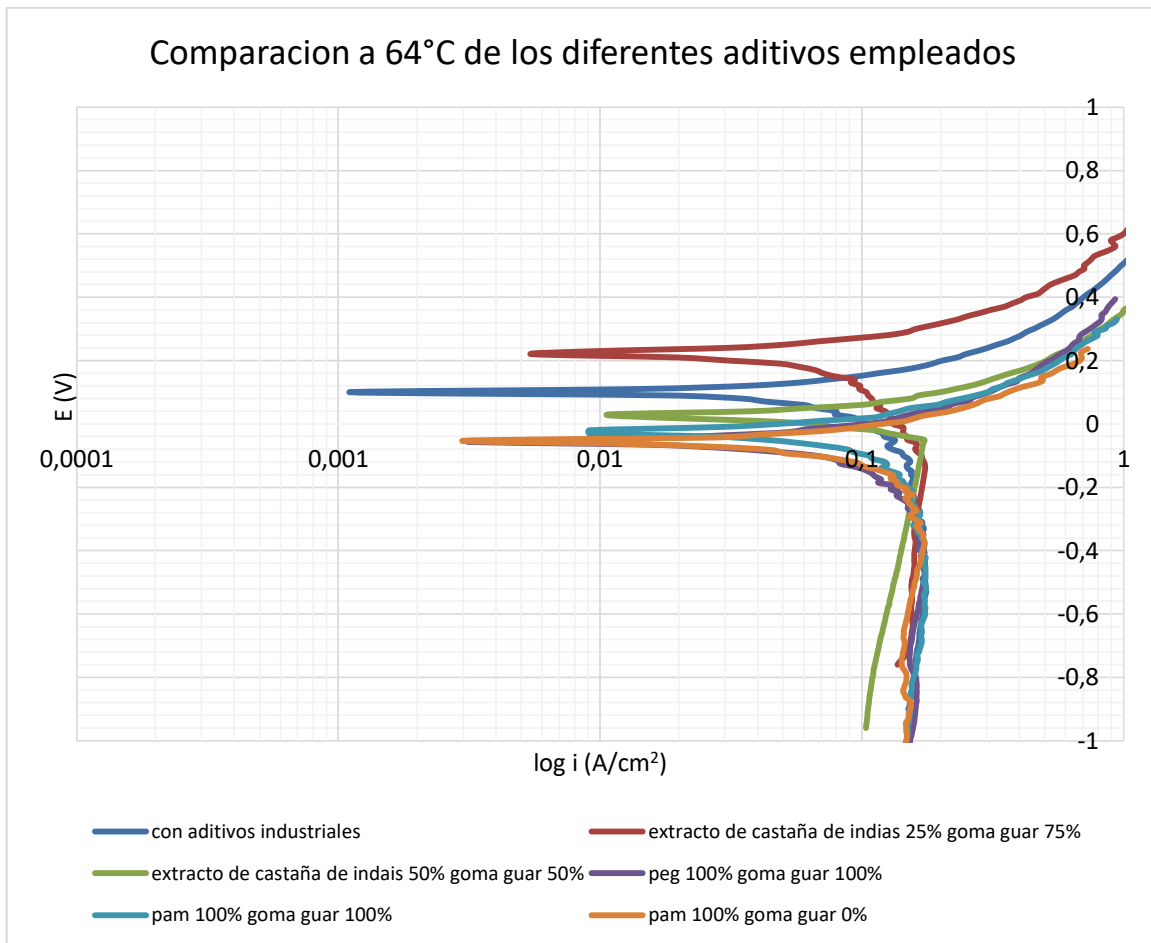
Prueba	Temp (°C)	log $i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$i_L$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	% Variación en la corriente límite
Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-100%goma guar)	65	0.1340	1.3614	0.202	
	64	0.1507	1.4138	0.200	
	64	0.1693	1.4767	0.204	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1513</b>	<b>1.4173</b>	<b>0.202</b>	<b>-2.288</b>
Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-0%goma guar)	61	0.1373	1.3718	0.180	
	63	0.1459	1.3992	0.180	
	64	0.1565	1.4338	0.201	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1465</b>	<b>1.4016</b>	<b>0.187</b>	<b>-3.371</b>
Combinando PAM con aditivos usados en industria (75%PAM-25%goma guar)	62	0.1384	1.3753	0.220	
	65	0.1299	1.3486	0.209	
	65	0.1530	1.4223	0.217	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1404</b>	<b>1.3820</b>	<b>0.215</b>	<b>-4.722</b>
Combinando PAM con aditivos usados en industria (50%PAM-50%goma guar)	62	0.1395	1.3787	0.235	
	64	0.1455	1.3979	0.265	
	65	0.1542	1.4262	0.199	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1464</b>	<b>1.4009</b>	<b>0.233</b>	<b>-3.419</b>
Combinando PAM con aditivos usados en industria (25%PAM-75%goma guar)	65	0.1447	1.3954	0.249	
	64	0.1440	1.3931	0.235	
	62	0.1497	1.4115	0.229	
	<b>Promedio</b>	<b>0.1461</b>	<b>1.4000</b>	<b>0.237</b>	<b>-3.481</b>

En la tabla 9, se puede observar que la PAM tiene un efecto casi nulo en la densidad de corriente límite del proceso, ya que los valores obtenidos son muy similares a los que se obtienen cuando solo se añaden los aditivos que se utilizan industrialmente. Sin embargo, el efecto que la poliacrilamida ejerce al sistema, y es muy notorio, es el de reducir en gran medida el potencial catódico. En todas las variaciones de concentración que se realizaron el potencial catódico disminuye. Pero en las

pruebas en las que este efecto es más notorio es en las que se añadió 1 mg/L de poliacrilamida junto con todos los aditivos que se ocupan en industria (avitone, NaCl, thiourea y goma guar) en las concentraciones reportadas y en la que se añadió la PAM 1 mg/L y no se adicionó goma guar. En estas pruebas el valor del potencial catódico aumentó cerca de cinco veces, lo que nos indica que el depósito se llevara a cabo más rápidamente y con menor gasto energético, el valor promedio de la densidad de corriente límite de las pruebas que se mencionaron anteriormente es de 1.4173 A/cm<sup>2</sup> y 1.4016 A/cm<sup>2</sup> respectivamente. Mientras que el valor promedio de potenciales es de 0.202 V y 0.187 V (en las que se añadió 1 mg/L de PAM junto con todos los aditivos industriales y en la que se añadió 1 mg/L de PAM con avitone, NaCl y thiourea en las concentraciones reportadas industrialmente, respectivamente).

Con la información obtenida mediante las gráficas anteriores se puede observar que la utilización de los aditivos propuestos en concentraciones distintas presenta un cambio en la densidad de corriente límite del sistema con lo cual se puede realizar la siguiente curva (figura 37) con los datos obtenidos. Esta curva se realizó utilizando los datos de la combinación de aditivos que serán analizados en la segunda etapa con el fin de observar y comparar el efecto que tiene el aditivo en el sistema.

La figura 37 muestra una comparación, a 64°C, de las pruebas realizadas con los aditivos propuestos. En ésta se muestran las curvas de polarización de las pruebas que fueron seleccionadas para la realización de la segunda etapa, con variación entre los aditivos propuestos y la goma guar.



**Figura 37.** Curvas de polarización a 64°C de las pruebas con mejores resultados entre las pruebas realizadas con los aditivos propuestos y los aditivos utilizados industrialmente

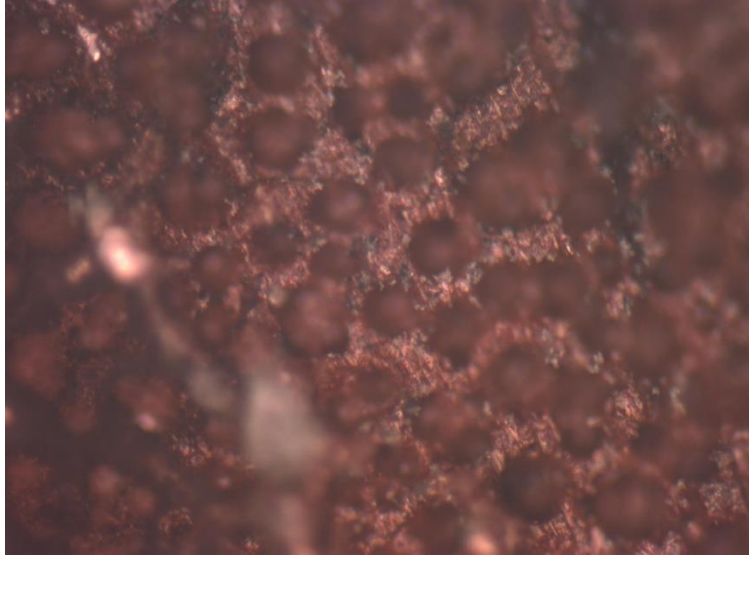
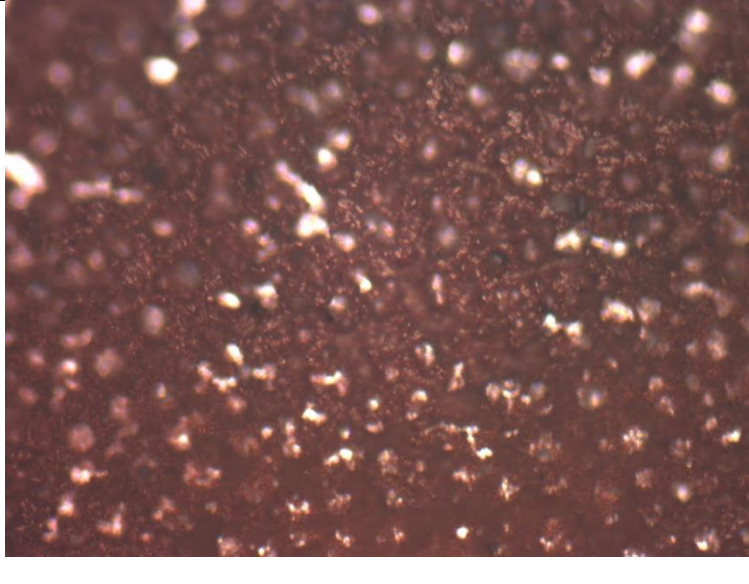
En esta gráfica se puede observar claramente como la adición de los aditivos aumentan el valor de densidad de corriente límite y en algunos casos el potencial catódico disminuye, esto debido a la interacción que tienen los aditivos con el electrolito, produciendo así una mejora en las variables del proceso. Como se puede observar la PAM y el PEG son los aditivos que, en cuyo caso, disminuyen más el potencial de celda, por lo que el consumo energético del proceso al utilizar estos aditivos disminuirá. Sin embargo, el HCE promueve un aumento en la densidad de corriente límite del proceso, lo que nos indica que el rango de corriente para obtener un depósito más liso y compacto es mayor. Además, de que al ser un proceso faradáico esto aumentaría la cantidad en masa del depósito.

### 6.1.2. Imágenes de los depósitos

Se obtuvieron imágenes de los depósitos obtenidos en la primera etapa. En dichas imágenes se observa el efecto de cada aditivo en la morfología del depósito del proceso de electrorrefinación de cobre con ayuda de un microscopio óptico. Para esta tesis no se empleó un microscopio de mayor precisión y fuerza como el MEB, ya que por el tamaño y la forma en que se producía la muestra, era imposible realizar la preparación adecuada para emplear el MEB y la realización de una réplica del depósito con acetato. Las imágenes son mostradas en las tablas de la 10 a la 14.

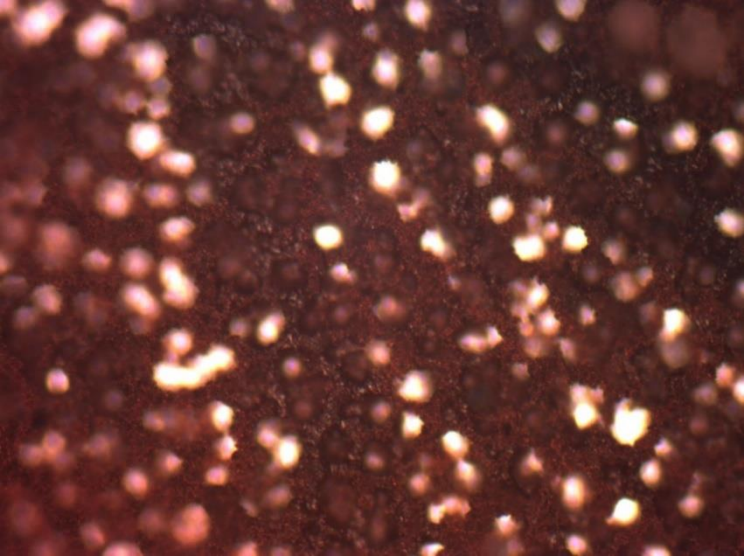
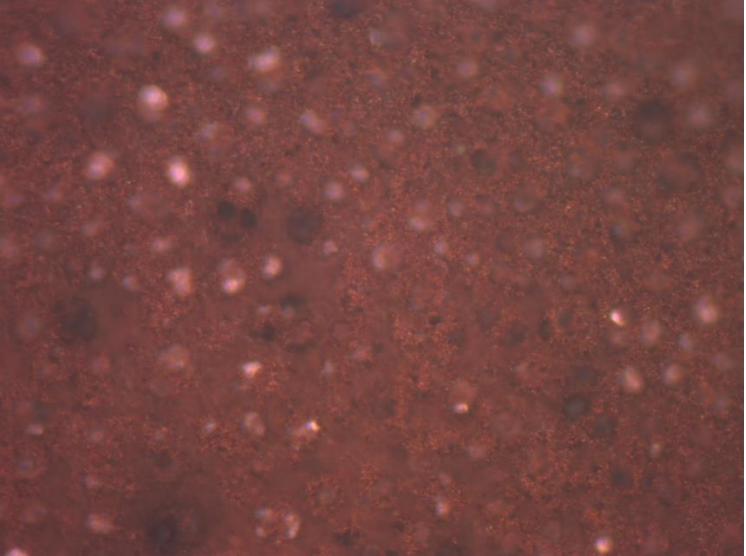
**Tabla 10. Imágenes del depósito a temperatura ambiente, 40-45°C y 60-65°C**

<b>Temperatura</b>	<b>Imagen a 200x</b>
Temperatura ambiente	

40-45°C	
60-65°C	

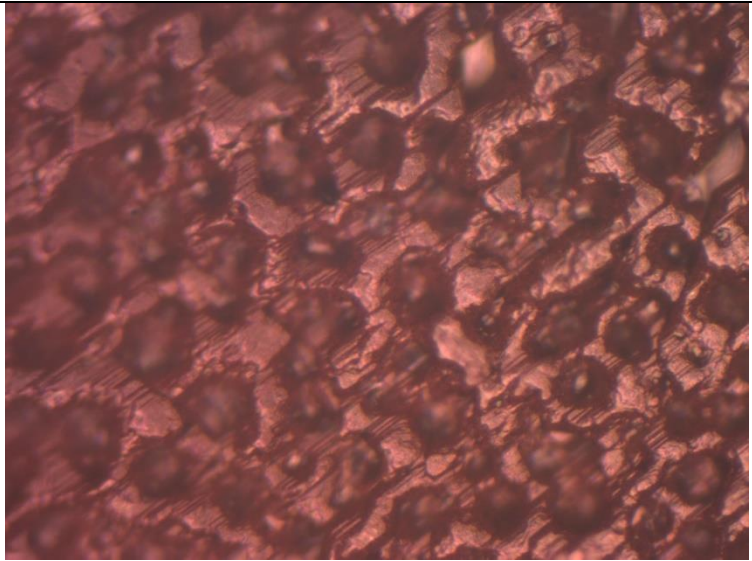
En la tabla 10 se observan las imágenes del depósito obtenido a diferentes intervalos de temperatura, en donde se puede observar que el tamaño del poro que se obtiene en los intervalos de temperatura 40-45°C y temperatura ambiente son de un tamaño muy similar, mientras que a una temperatura de 60-65°C el tamaño de poro del depósito es más pequeño. Por lo que a una temperatura mayor la calidad del depósito aumenta, ya que la temperatura provoca que los iones de cobre tengan mayor movilidad en la solución y provoca que aumente la cantidad de iones en la superficie del cátodo logrando de esta manera que el cobre depositado tenga una mayor densidad evitando que exista porosidad en el depósito.

Tabla 11. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en la industria (aditivos base y goma guar) a una temperatura de 60-65°C

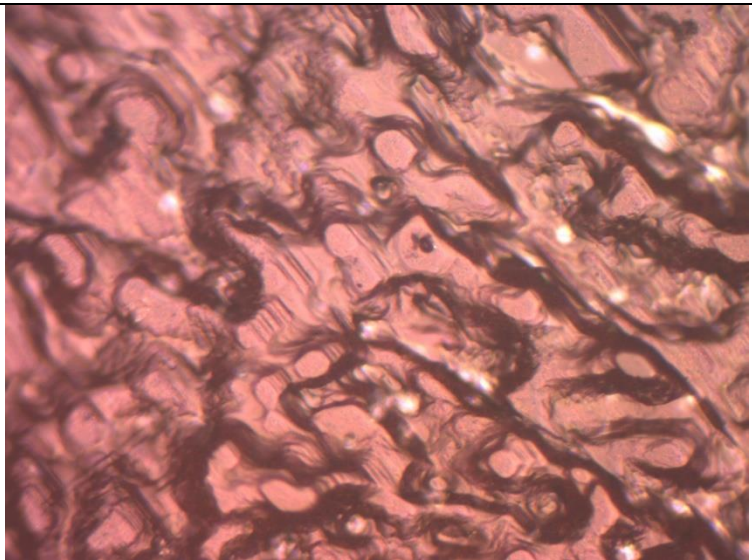
Aditivo	Imagen a 200x
Avitone	
NaCl	



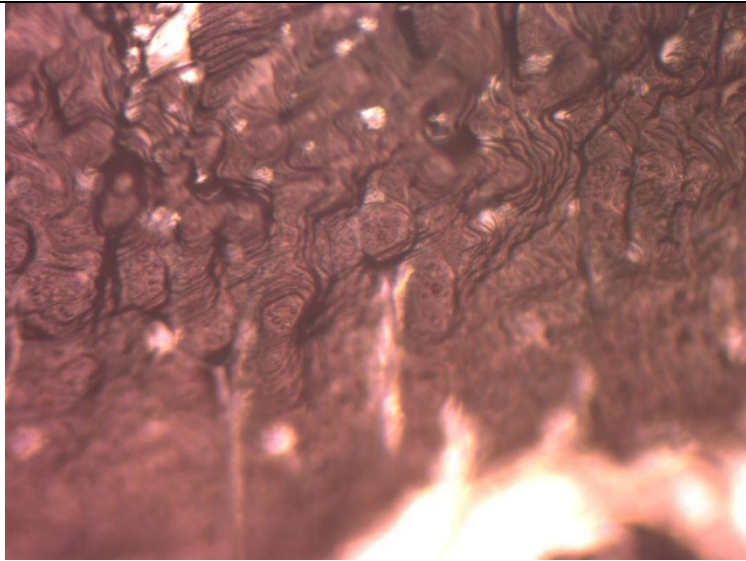
Goma guar



Thiourea

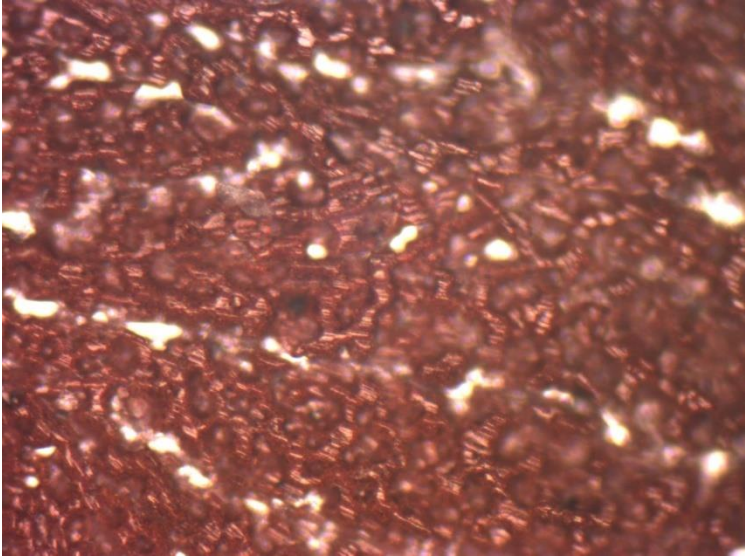
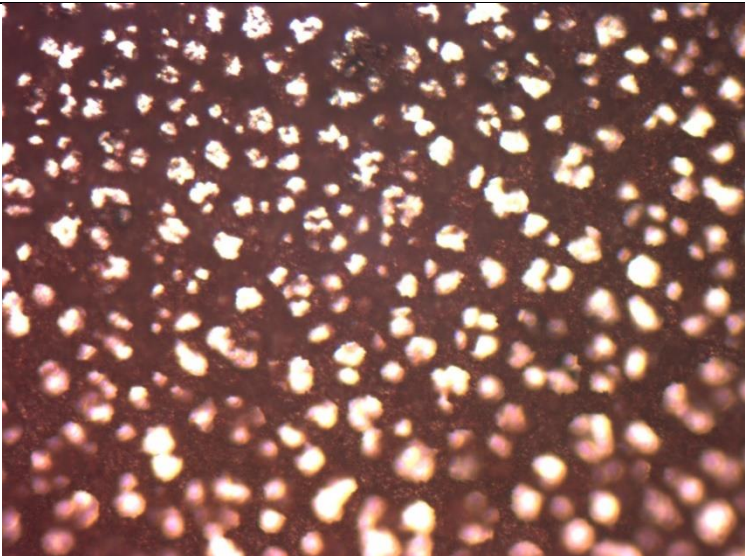


Combinados

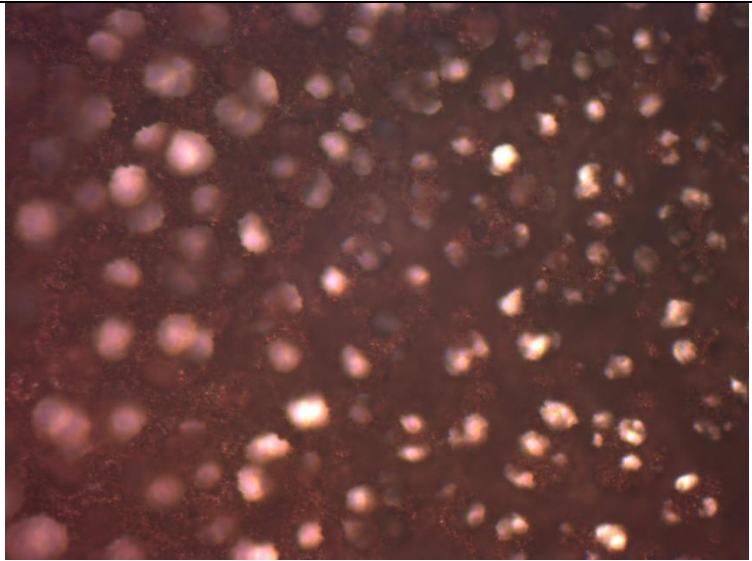


En la tabla 11 se observa el efecto que tiene cada aditivo en el proceso de electrorrefinado de cobre añadiendo las concentraciones utilizadas en la industria (0.8 mg/L de avitone, 74 mg/L de NaCl, 1.1 mg/L de thiourea y 1.2 mg/L de goma guar), así como la adición de los aditivos en conjunto. Se observa que en el caso del NaCl y la thiourea el depósito es más liso y compacto. Lo anterior es debido a que estos compuestos forman un complejo con los iones cuprosos ( $\text{Cu}^+$ ), evitan que se forme polvo de cobre y que este se pueda depositar en la superficie del cátodo pasivando el ánodo(revisar apartado 4.3.3.). La goma guar y el avitone forman un depósito menos liso y compacto, ya que la función de estos aditivos es el de evitar la deposición de impurezas en el cátodo formando geles cercanos a la superficie del mismo. Sin embargo, la combinación de estos aditivos produce un depósito con un aspecto óptimo para el proceso, es decir, un depósito bastante liso y compacto, ya que los aditivos ejercen el efecto para el que son añadidos.

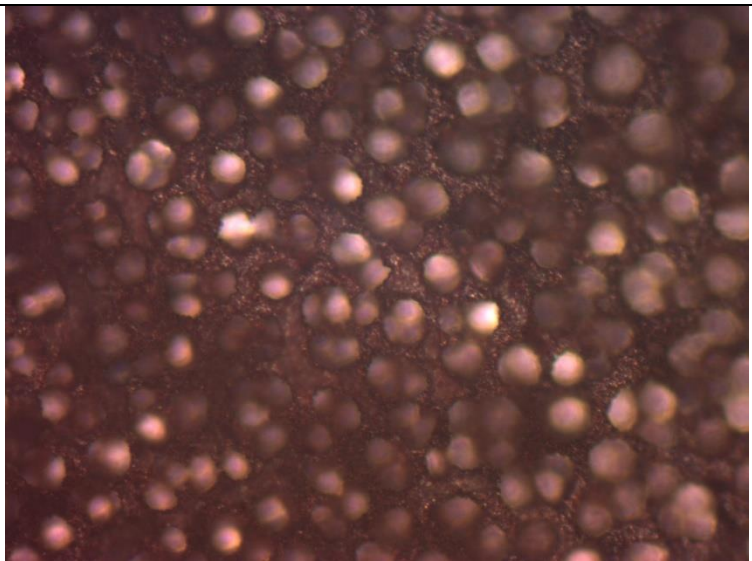
Tabla 12. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y HCE en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C

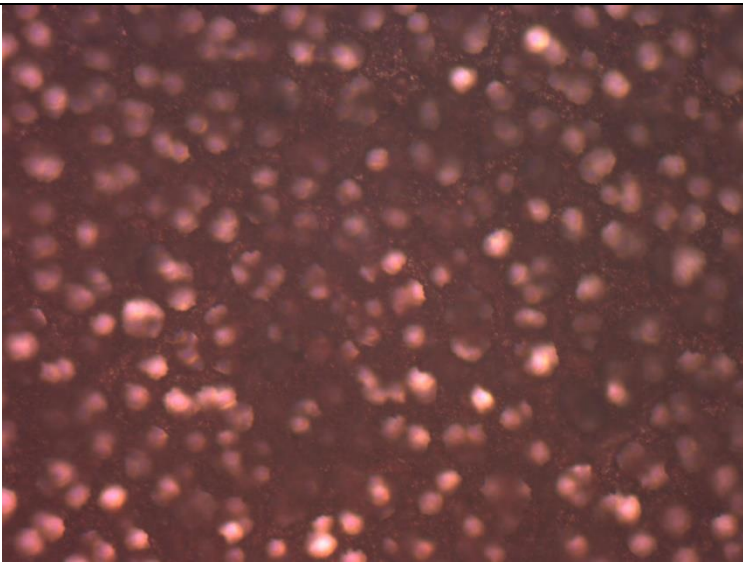
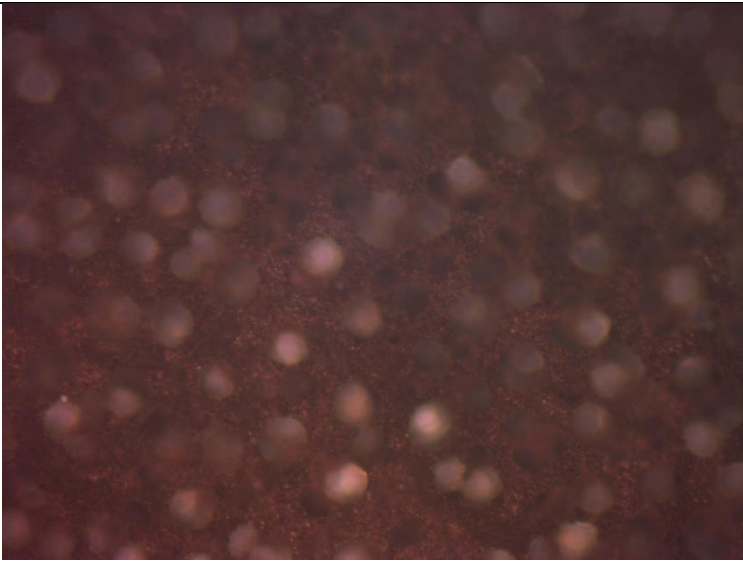
Concentración de HCE	Imagen a 200x
HCE sin aditivos industriales	
HCE y goma guar (100%-0%)	

HCE y goma guar (100%-  
100%)



HCE y goma guar (25%-  
75%)

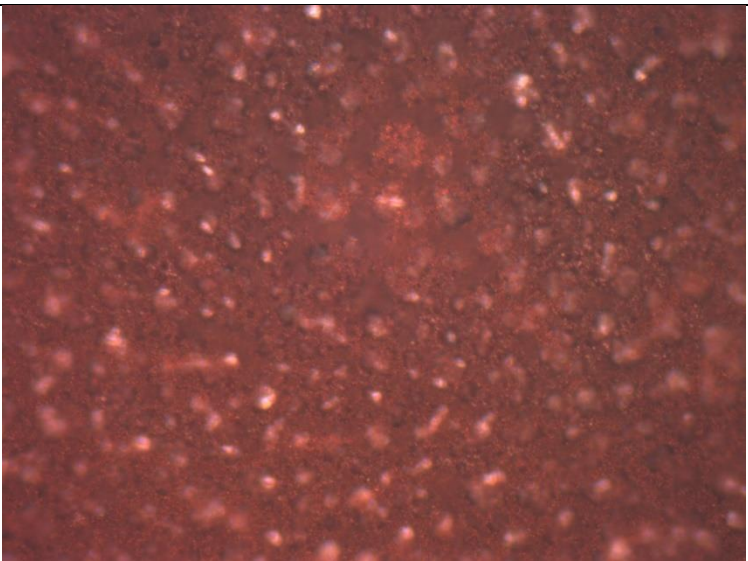
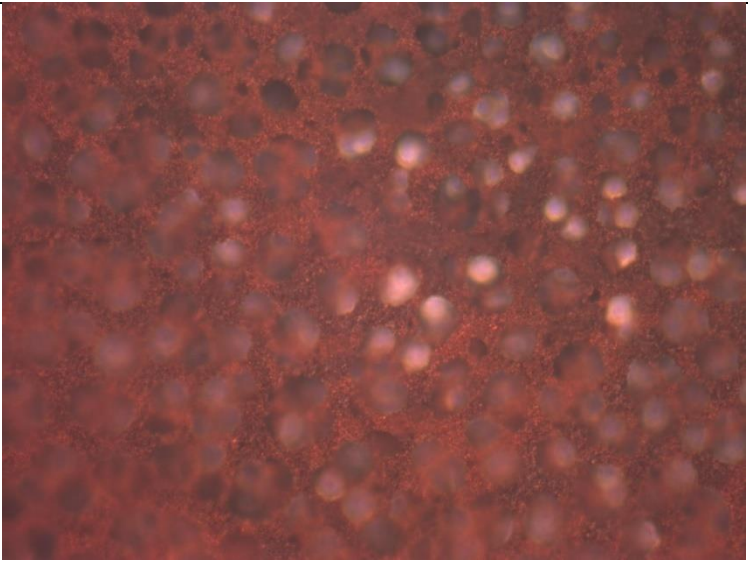


<p>HCE y goma guar (50%-50%)</p>	
<p>HCE y goma guar (75%-25%)</p>	

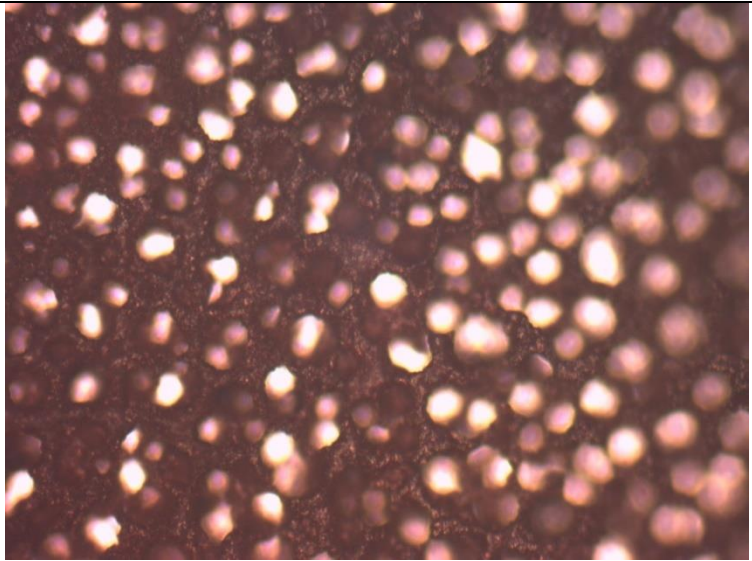
En la tabla 12 se muestra el efecto que tiene la adición de 50 mg/L de HCE a la solución, en donde se observa que al añadir únicamente el HCE, el depósito es liso y compacto. Sin embargo, el depósito no es del todo satisfactorio, ya que se observa que existen varias zonas del cátodo en donde no se obtuvo depósito. En las pruebas que se realizaron con la combinación de los aditivos utilizados en la industria y el HCE se observa que en la combinación de 50% de HCE y 50% de goma guar (25 mg/l de HCE, 0.6 mg/L de goma guar, 1.1 mg/L de thiourea, 74 mg/L de NaCl y 0.8 mg/L de avitone) y 75% de goma guar con 25% de HCE (12.5 mg/l de HCE, 0.9 mg/L de goma guar, 1.1 mg/L de thiourea, 74 mg/L de NaCl y 0.8

mg/L de avitone), el depósito tiene un tamaño de poro más pequeño, debido a que la molécula orgánica del HCE produce un complejo con los iones cuprosos de la misma manera que el NaCl y la thiourea, evitando así que se produzca polvo de cobre y este se deposite sobre la superficie del cátodo pasivando el ánodo y ayudando así a que el ánodo se disuelva de manera más homogénea y exista siempre una concentración de iones cuprosos y cúpricos adecuada en la solución.

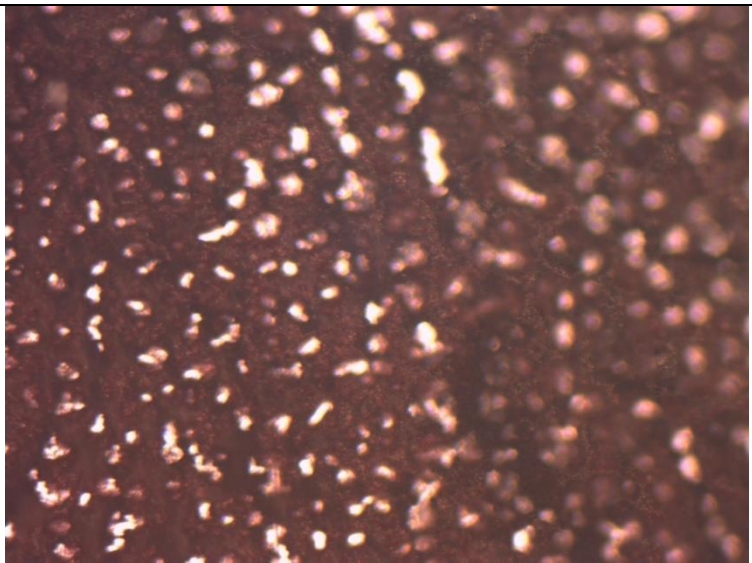
**Tabla 13. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y PEG en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C**

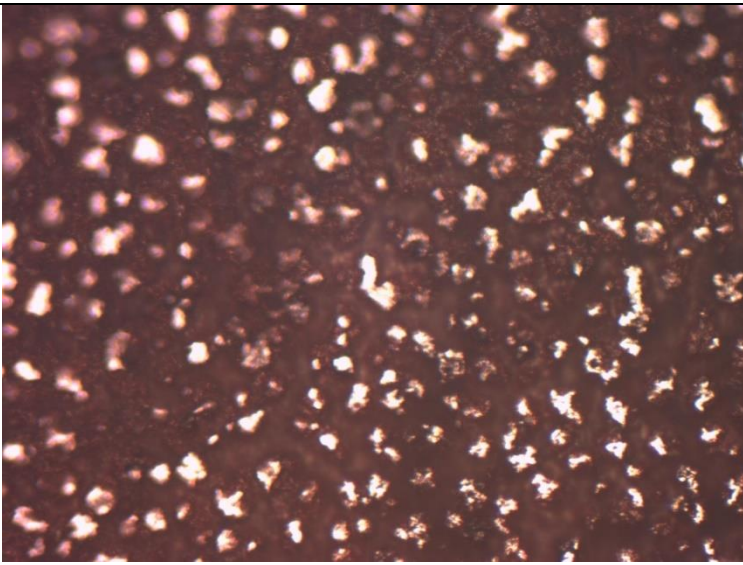
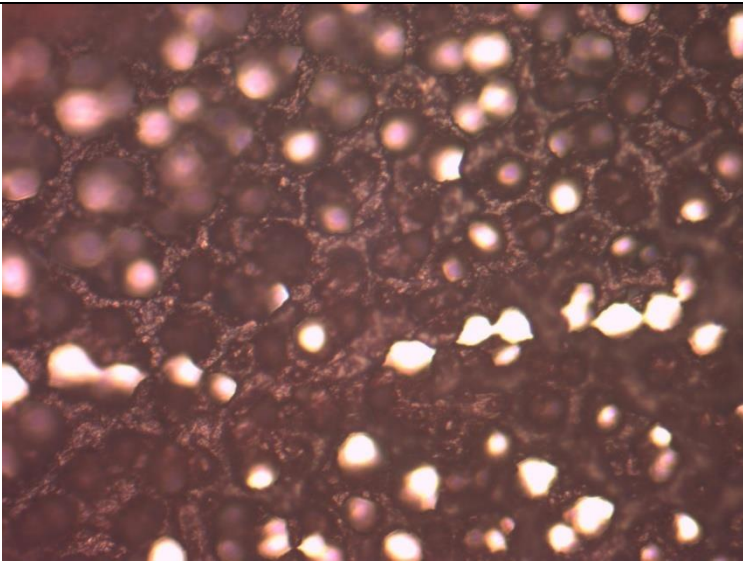
<b>Concentración de PEG</b>	<b>Imagen a 200x</b>
PEG sin aditivos industriales	
PEG y goma guar (100%-0%)	

PEG y goma guar (100%-  
100%)



PEG y goma guar (25%-  
75%)

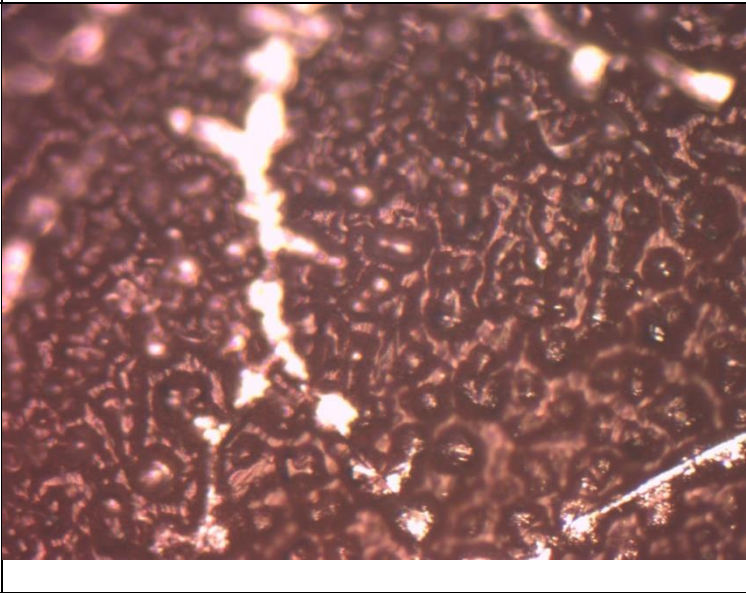
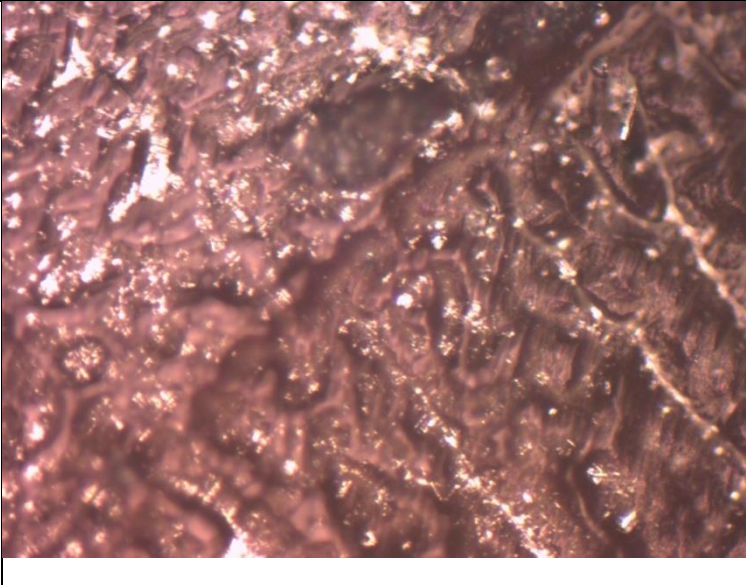


<p>PEG y goma guar (50%-50%)</p>	
<p>PEG y goma guar (75%-25%)</p>	

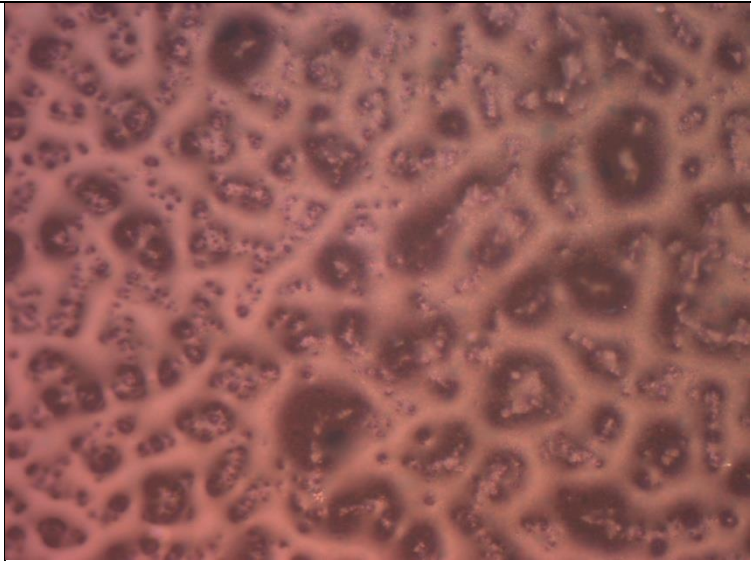
En la tabla 13 se observa el efecto del PEG en el proceso de electrorrefinado de cobre, en donde la adición de 24mg/L de PEG (el 100%), en conjunto con los aditivos empleados en la industria, es en donde se observa un depósito más compacto y liso. Claramente, se observa en el depósito que el PEG reduce de manera significativa el tamaño de los poros. Sin embargo, en la prueba que se realizó con una concentración de 75% de PEG y 25% de goma guar, el depósito cubre de manera más homogénea la superficie del cátodo que en el depósito anterior.



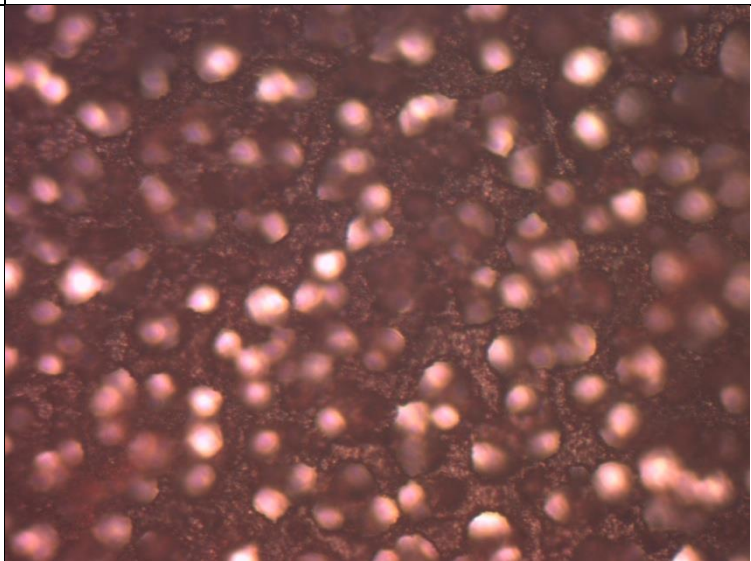
Tabla 14. Imágenes del depósito con los aditivos utilizados en industria y PAM en diferentes concentraciones a una temperatura de 60-65°C

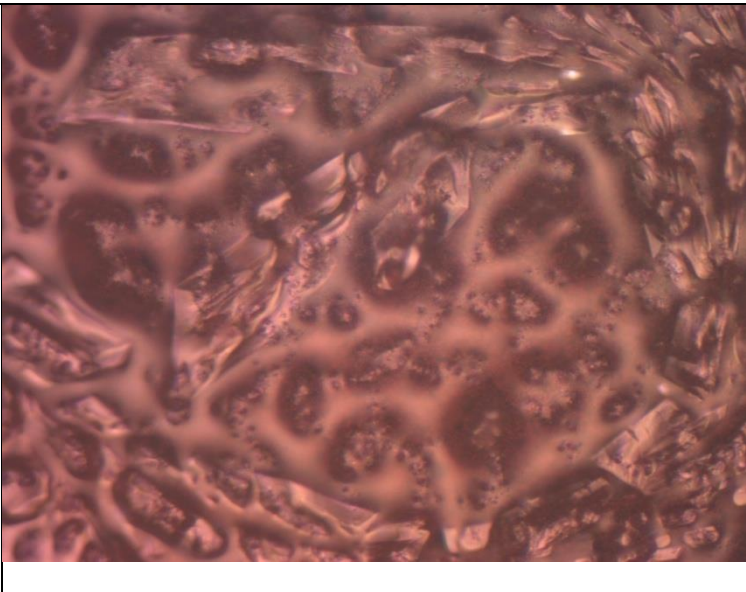
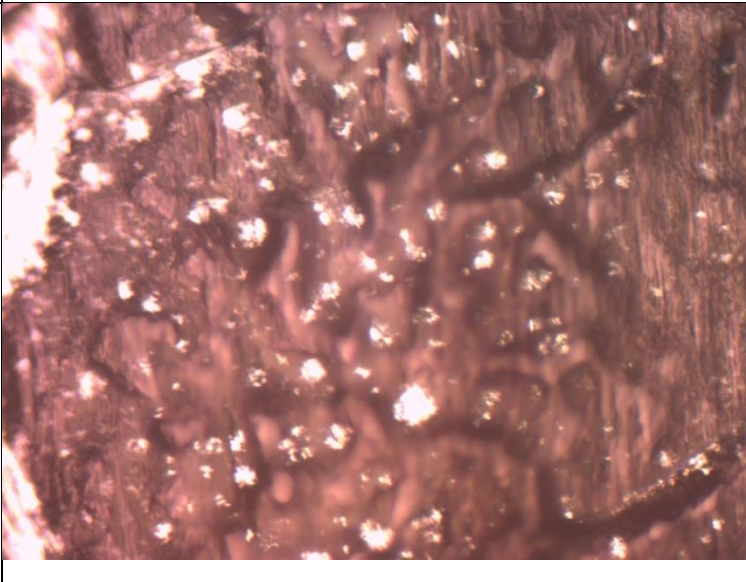
Concentración de PAM	Imagen a 200x
PAM sin aditivos industriales	
PAM y goma guar (100%-0%)	

PAM y goma guar  
(100%-100%)



PAM y goma guar (25%-  
75%)



<p>PAM y goma guar (50%-50%)</p>	
<p>PAM y goma guar (75%-25%)</p>	

En la tabla 14 se observan las imágenes tomadas con un microscopio óptico del depósito obtenido cuando se utilizó PAM en las diferentes concentraciones de trabajo. Aquí se muestra que en las pruebas en las que se utilizó PAM en una concentración de 1 mg/L, junto con los aditivos industriales, el depósito presenta menor rugosidad y una porosidad casi nula. Además, el depósito presenta menor oxidación ya que presenta mayor brillo. De igual manera en la prueba en la que se utilizó 1 mg/L de PAM, junto con los aditivos industriales exceptuando la goma guar, se tiene un efecto similar: un depósito menos rugoso, poroso y menor grado de

oxidación. Es notorio que mientras se iba aumentando la cantidad de goma guar y disminuyendo la de PAM el depósito presentaba mayor porosidad, lo que nos hace pensar que la PAM tiene un efecto reductor de porosidad y oxidación en el proceso.

## 6.2. Segunda etapa

### 6.2.1. Cronopotenciometrías

Para la segunda etapa las pruebas a realizar fueron las que en la primera etapa presentaron menor consumo de potencial catódico (energía por carga eléctrica) o aumento en el valor de la densidad de corriente límite, obtenida mediante las curvas de polarización. El dato experimental derivado de la curva de polarización fue comparado con el valor teórico, obtenido a partir de la ecuación de Levich (ecuación 15). Las pruebas que se llevaron a cabo se muestran en la tabla 15.

$$I_L = (0.62)nFAD^{2/3}\omega^{1/2}\nu^{-1/6}C(15)$$

Donde:

$I_L$ = corriente límite (A)  
 $n$ = número de equivalentes electroquímicos (2 eq/mol)  
 $F$ = constante de Faraday (96,500 C/mol)  
 $A$ = área del cátodo (0.1963 cm<sup>2</sup>)  
 $D$ = coeficiente de difusión (10.3X10<sup>-6</sup>cm<sup>2</sup>/seg)  
 $\omega$ = velocidad angular (6.2831 rad/seg)  
 $\nu$ = viscosidad cinemática (6.7X10<sup>-3</sup>cm<sup>2</sup>/seg)  
 $C$ = concentración de cobre (0.00018 mol/cm<sup>3</sup>)<sup>15</sup>

Al calcular la densidad de corriente límite del sistema mediante la ecuación 15 con los datos reportados anteriormente, obtenemos un valor de 0.01155 A/cm<sup>2</sup>.

**Tabla 15. Valores obtenidos de la primera etapa**

---

<sup>15</sup>Datos obtenidos de "BunjaminDonmez, FatihSevim, HanifiSarac«A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc », Hydrometallurgy 53 (1999) 145–154".

# Prueba	$i_L$ experimental (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_c$ (V)	$i_L$ experimental (A)
1. Combinando HCE con aditivos usados en industria (25 %HCE-75% goma guar)	1.4877	0.260	0.2920
2. Combinando HCE con aditivos usados en industria (50% HCE-50% goma guar)	1.4702	0.246	0.2886
3. Combinando PEG con aditivos usados en industria (100% PEG -100% goma guar)	1.4875	0.256	0.2919
4. Combinando PAM con aditivos usados en industria (100% PAM-100% goma guar)	1.4173	0.202	0.2782
5. Combinando PEG con aditivos usados en industria (100% PAM-0% goma guar)	1.4016	0.187	0.2751

En esta segunda etapa se realizaron cronopotenciometrías utilizando el valor de la corriente límite obtenida mediante las curvas de polarización realizadas en la etapa previa, en estas pruebas se mantendrá la corriente constante durante un periodo de tiempo determinado para obtener el depósito deseado y donde el área del cátodo es de 0.1963 cm<sup>2</sup>, el peso de cobre teórico se obtuvo mediante la ley de Faraday (ecuación 13), el % de eficiencia se calculó mediante la ecuación 16, utilizando las concentraciones que se manejan en la primera etapa, los resultados se muestran en la tabla 16. De igual manera se realizará una cronopotenciometría a cada una de las pruebas a realizar utilizando la corriente límite obtenida mediante la ecuación de Levich.

$$\% \text{ Eficiencia} = \left( \frac{\text{peso de cobre depositado}}{\text{peso de cobre teorico}} \right) * 100 \quad (16)$$

**Tabla 16. Comparación de pesos del cobre depositado obtenido mediante la cronopotenciometría realizada con la densidad de corriente límite experimental y el valor obtenido mediante la ley de Faraday**

# Prueba	Peso de cobre depositado (g)	Tiempo de depósito (s)	Peso de cobre teórico (g)	%Eficiencia
1a. Combinando HCE con aditivos usados en industria (25%HCE-75%goma guar) utilizando 0.2920 A	0.0207	336	0.0322	64.28
	0.0249	359	0.0344	72.38
	0.0474	512	0.0491	96.53
2a. Combinando HCE con aditivos usados en industria (50%HCE-50%goma guar) utilizando 0.2886 A	0.0349	379	0.0360	96.94
	0.0355	395	0.0375	94.66
	0.0478	507	0.0481	99.37
3a. Combinando PEG con aditivos usados en industria (100%PEG -100%goma guar) utilizando 0.2919 A	0.0373	415	0.0398	93.71
	0.0340	375	0.0360	94.44
	0.0453	481	0.0461	98.26
4a. Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-100%goma guar) utilizando 0.2782 A	0.0036	43	0.0039	92.30
	0.0381	435	0.0398	95.72
	0.0456	503	0.0460	99.13
5a. Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-0%goma guar) utilizando 0.2751 A	0.0110	150	0.0135	81.48
	0.0081	115	0.0104	77.88
	0.0461	576	0.0521	88.48

Como se observa en la tabla 16, al utilizar los aditivos propuestos la eficiencia del proceso se considera buena en las pruebas 2a, 3a y 4a. Se observa que la adición de los aditivos que promueven un aumento en la densidad de corriente límite (prueba 1a y prueba 5a) la eficiencia es menor, comparada con los aditivos que provocan una disminución en el valor del potencial catódico. Aditivos como el HCE

proporciona mayor eficiencia en cuanto a cantidad de cobre depositado (prueba 2a), de la misma manera al adicionar PEG (prueba 3a). Esto debido a que estos aditivos en esas concentraciones, provocan que la densidad de corriente límite se mantenga en un valor cercano a los valores que se obtienen cuando se utilizan los aditivos empleados en industria. Sin embargo, en la prueba 3a y la prueba 2a, el valor del potencial catódico disminuye en gran medida, lo que provoca que se necesite menor cantidad de corriente eléctrica para realizar el depósito de cobre, generando un ahorro energético. Por lo tanto las concentraciones de los aditivos propuestos para una mayor eficiencia son las utilizadas en las pruebas 1a, 2a y 3a.

En la tabla 17 se muestran los valores de los pesos obtenidos mediante la aplicación de una corriente teórica calculada mediante la ecuación 15 por un tiempo determinado de 10 minutos.

**Tabla 17. Comparación de pesos del cobre depositado obtenido mediante la cronopotenciometría realizada con la densidad de corriente límite teórica (0.01155 A) y el valor obtenido mediante la ley de Faraday**

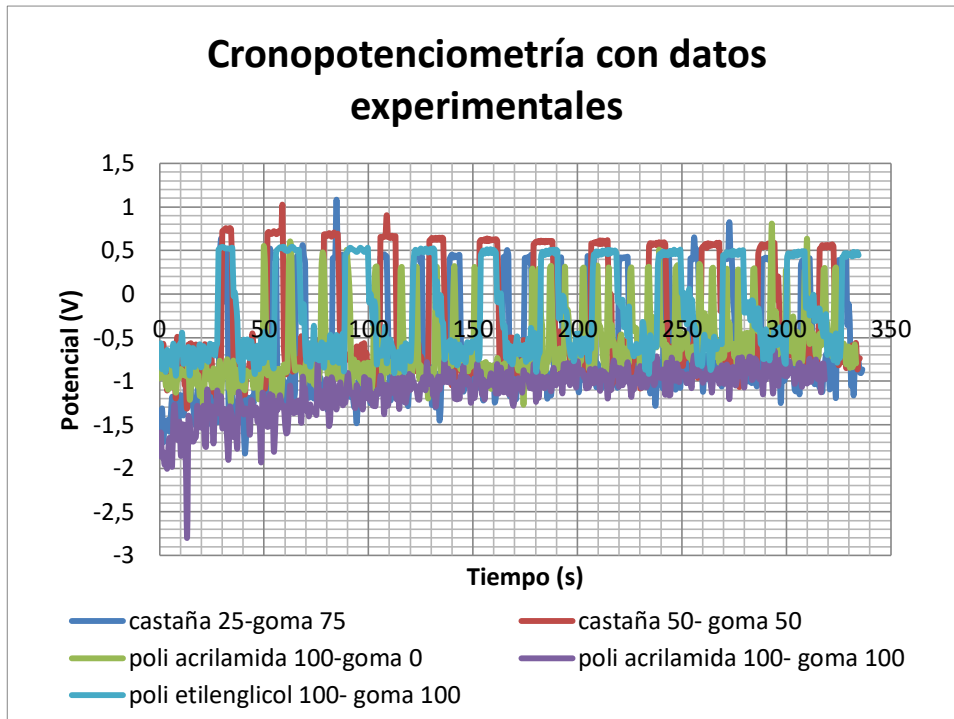
# Prueba	Peso de cobre depositado (g)	Peso de cobre teórico (g)	%Eficiencia
1b. Combinando extracto de HCE indias con aditivos usados en industria (25%HCE-75%goma guar)	0.0017	0.0022	77.27
	0.0020		90.90
	0.0021		95.45
2b. Combinando HCE con aditivos usados en industria (50%HCE-50%goma guar)	0.0014		63.63
	0.0018		81.81
	0.0019		86.36
3b. Combinando PEG con aditivos usados en industria (100%PEG -100%goma guar)	0.0016		72.72
	0.0016		72.72
	0.0020		90.90
4b. Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-100%goma guar)	0.0015		68.18
	0.0021		95.45
	0.0020		90.90
5b. Combinando PAM con aditivos usados en industria (100%PAM-0%goma guar)	0.0021		95.45
	0.0018		81.81
	0.0021		95.45

En esta tabla 17 se observa que la eficiencia del proceso mantiene un valor por debajo de lo esperado en todos los casos. Pero a diferencia de los valores obtenidos cuando se aplica la corriente límite experimental, la eficiencia cuando se aplica la corriente límite obtenida con la ecuación de Levich, aumenta cuando se utiliza la concentración de aditivos de la prueba 1b y la prueba 5b. Estas concentraciones equivalen a las que promueven un aumento en la densidad de corriente límite.

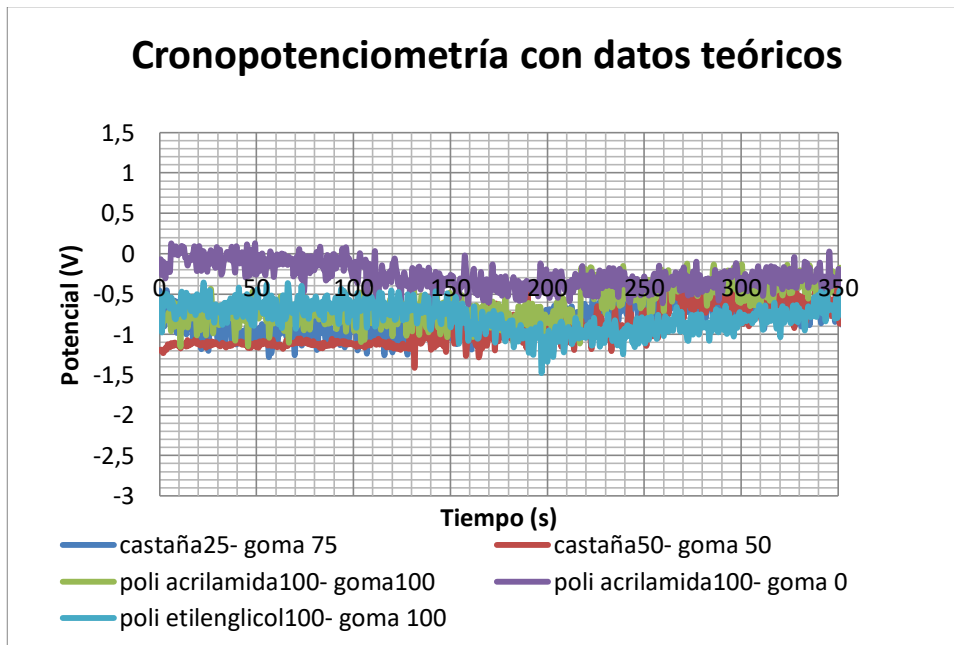


La diferencia de valores de eficiencias entre los casos cuando se utiliza la corriente límite experimental y la teórica, es debido al tiempo de deposición en el que se realizaron la pruebas, ya que al ser un proceso faradáico, un aumento en el tiempo de deposición aumenta directamente la cantidad de depósito que se obtiene. En este caso el tiempo de exposición no fue el mismo, ya que como se explica anteriormente (apartado 4.2.2) la burbuja generada por el gas hidrógeno se genera más rápido porque al ser la corriente experimental mayor que la teórica, las reacciones en el proceso se llevan a cabo más rápido, provocando que el gas producido interfiera en el paso de la corriente eléctrica a través del sistema (ánodo-solución-cátodo).

Las siguientes gráficas muestran las cronopotenciometrías realizadas, en donde se da seguimiento a lo que ocurre en el sistema. En la figura 38, se muestran las cronopotenciometrías realizadas con las concentraciones de aditivos seleccionados con los valores de corriente límite experimental. Mientras que en la figura 39, se muestran las cronopotenciometrías realizadas con las concentraciones de los aditivos seleccionados con la corriente límite teórica obtenida mediante la ecuación de Levich.



**Figura 38. Cronopotenciometrías realizadas con cada uno de los aditivos seleccionados utilizando un promedio de los valores de corriente límite experimental**



**Figura 39. Cronopotenciometrías realizadas con cada uno de los aditivos seleccionados utilizando un promedio de los valores de corriente límite teórico obtenidos mediante la ecuación de Levich**

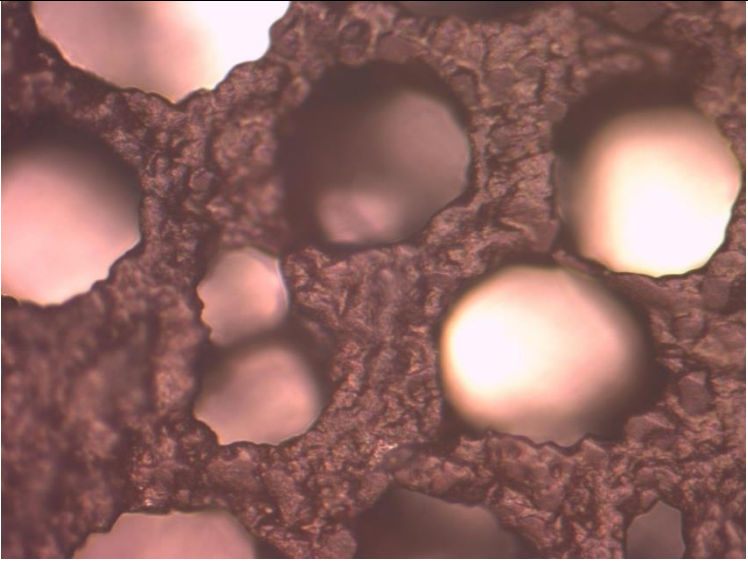
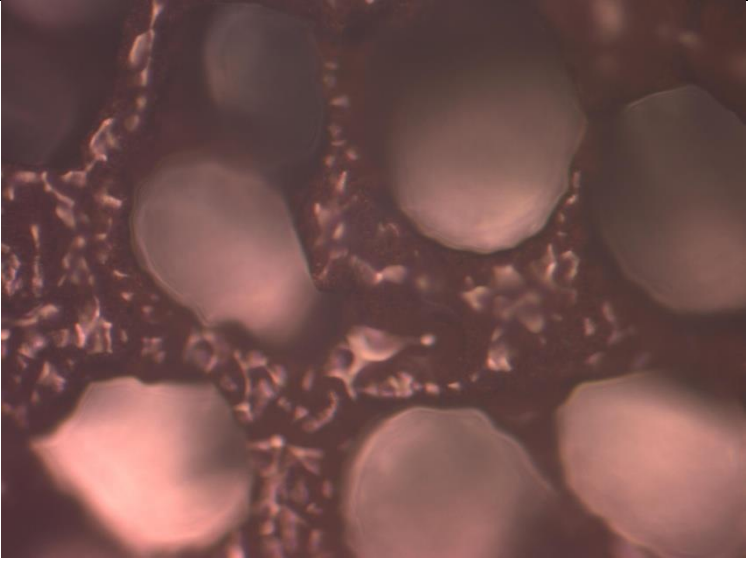
En estas gráficas, se puede observar que pareciera no haberse realizado una cronopotenciometría o en su defecto que las curvas presentan únicamente el ruido de la celda, pero no es así. Si recordamos una cronopotenciometría es una gráfica en forma escalonada, en la que cada escalón de la gráfica se refiere a una reacción química ocurrida dentro del sistema estudiado. Sin embargo, en estas gráficas, al tener una solución libre de impurezas, la única reacción ocurrida en el sistema es la de reducción de cobre, es por esta razón que se observa que siempre existe un solo escalón en la gráfica, que corresponde a la reacción de interés, la reducción del cobre. De igual manera, las figuras parecen que se repiten periódicamente esto es por la misma razón, al no tener ningún tipo de impureza dentro de la solución no existen reacciones parásitas en el sistema, por lo que la reacción de reducción de cobre es la única existente y está siempre tiene lugar en los mismos intervalos de potencial.

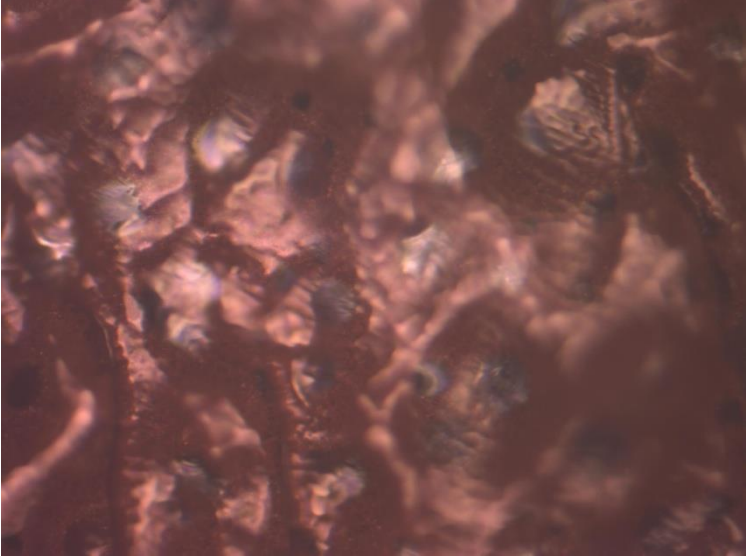
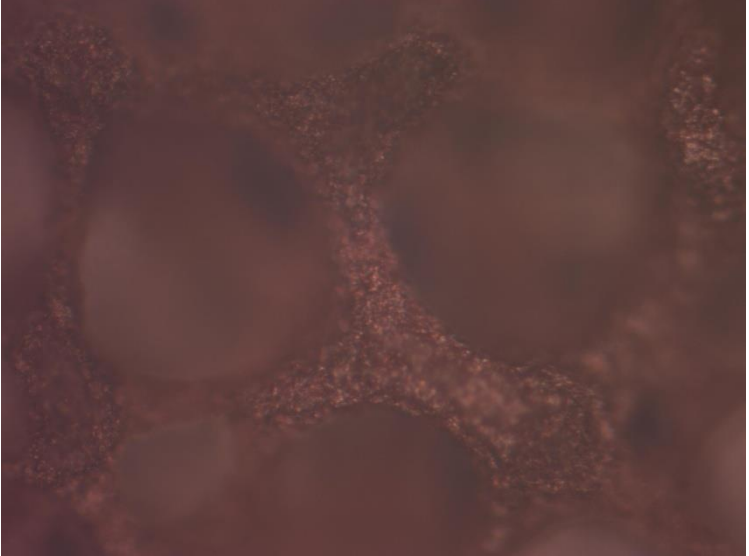
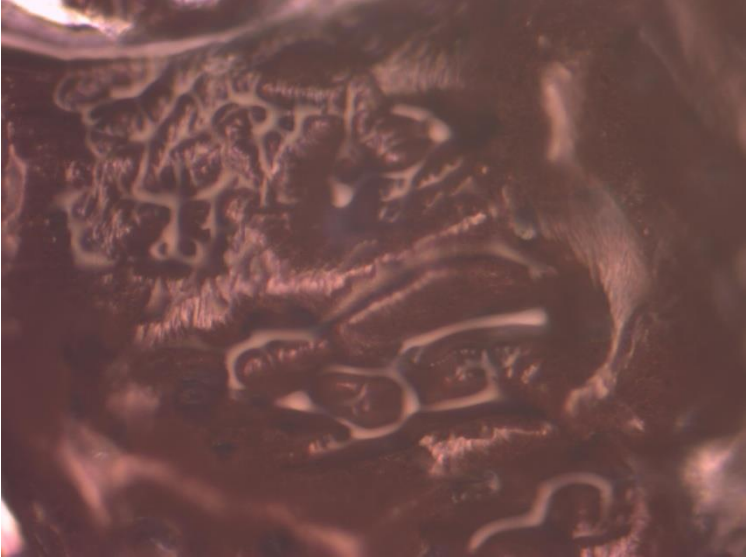
#### **6.2.2. Imágenes de los depósitos obtenidos en cronopotenciometrías**

Los depósitos obtenidos se caracterizarán con ayuda de un microscopio óptico y mediante la obtención de la composición química del mismo.

En la tabla 18 y 19 se muestran las imágenes obtenidas con ayuda del microscopio óptico.

**Tabla 18. Imágenes de las cronopotenciometrías utilizando los distintos aditivos con la densidad de corriente experimental**

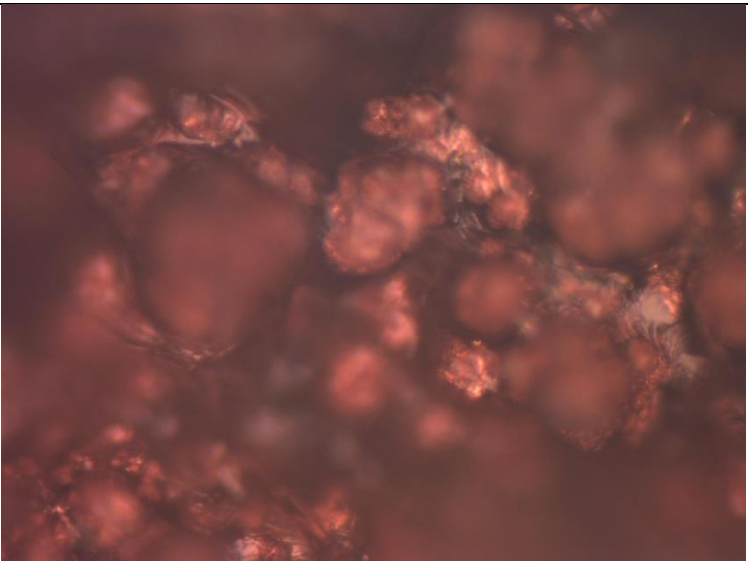
# Prueba	Imagen a 200x
<p>1a. HCE y goma guar (25%-75%)</p>	
<p>2a. HCE y goma guar (50%-50%)</p>	

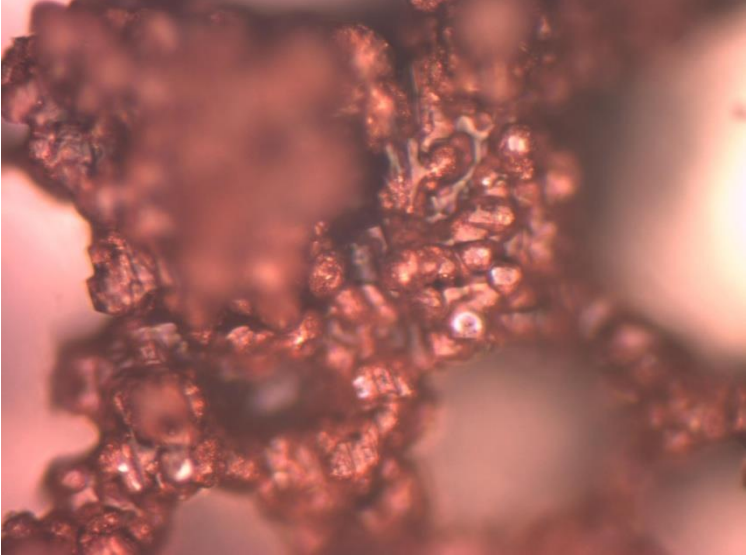
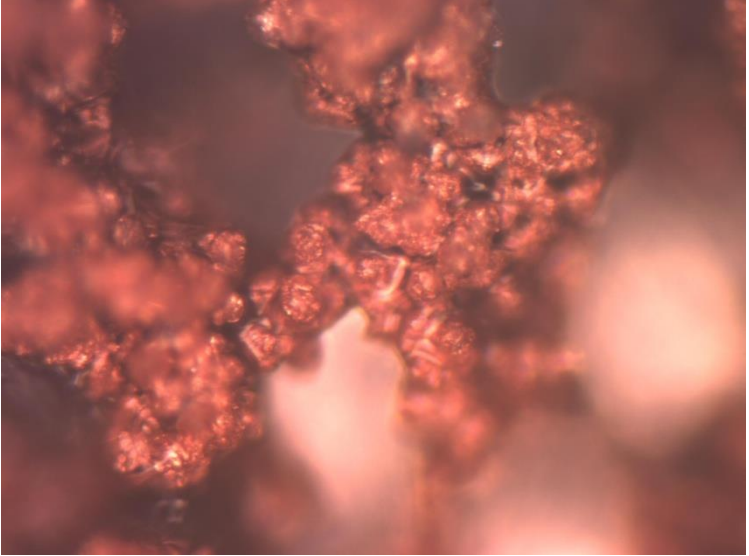
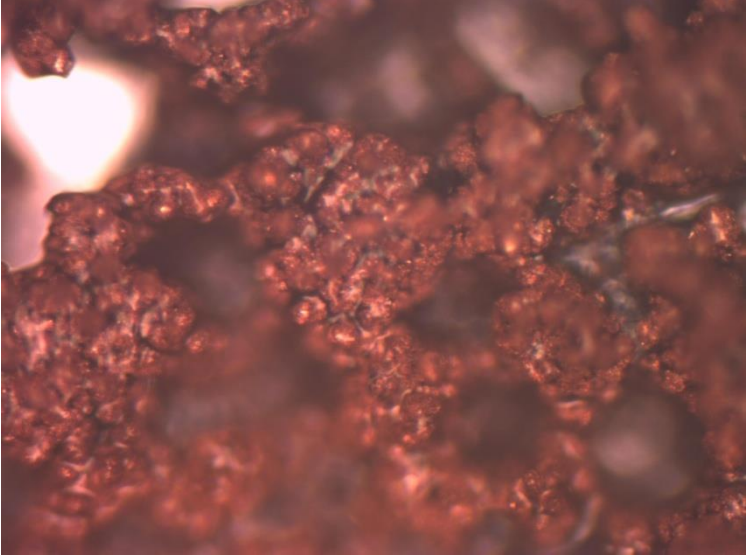
<p>3a. PEG y goma guar (100%-100%)</p>	
<p>4a. PAM y goma guar (100%-100%)</p>	
<p>5a. PAM y goma guar (100%-0%)</p>	

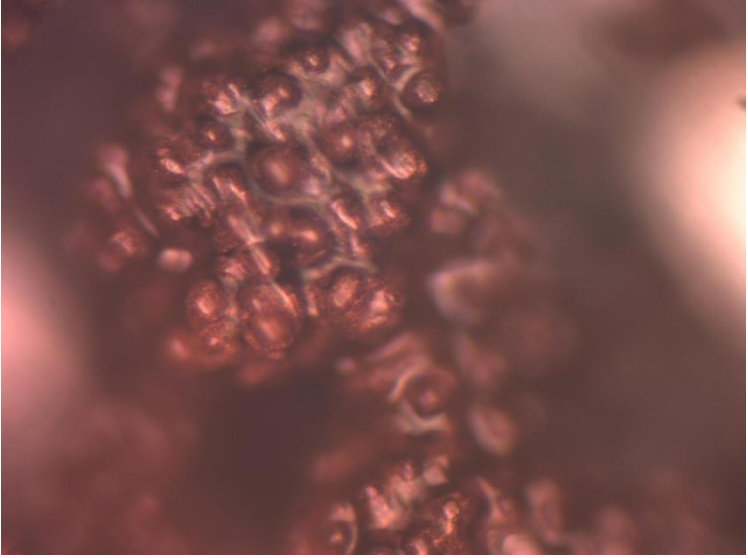
En esta tabla se observa que las imágenes obtenidas en la prueba 1a, el depósito presenta una mejor coloración, lo que indica que esta menos oxidado, en ambos casos con la adición de HCE presenta una porosidad similar, pero menor que cuando no se añade este aditivo. Con el PEG claramente se ve que en la concentración utilizada (prueba 3a) el depósito presenta una porosidad casi nula, y la tonalidad del depósito parece que la oxidación presente es mínima. Con la PAM, en la prueba 4a, el depósito presenta una mejor coloración, pero cuando se añade únicamente PAM, prueba 5a, el depósito obtenido es más liso.

En la tabla 19 se muestran las imágenes de los depósitos obtenidos mediante las cronopotenciometrías utilizando la corriente límite teórica.

**Tabla 19. Imágenes de las cronopotenciometrías utilizando los distintos aditivos con la densidad de corriente teórica**

# Prueba	Imagen a 200x
1b. HCE y goma guar (25%-75%)	

<p>2b. HCE y goma guar (50%-50%)</p>	
<p>3b. PEG y goma guar (100%-100%)</p>	
<p>4b. PAM y goma guar (100%-100%)</p>	

<p>5b. PAM y goma guar (100%-0%)</p>	
--------------------------------------	--

Como se puede observar al utilizar la corriente límite teórica, el depósito obtenido tiene un mejor aspecto, es decir, la coloración del cobre es mejor lo que nos indica que esta menos oxidado. En los depósitos obtenidos con el HCE (pruebas 1b y 2b) presenta una porosidad similar. En el caso donde se utilizó la concentración para un potencial catódico menor (prueba 2b), el depósito presenta una mejor coloración, además de presentar una morfología más compacta, ya que se observa que los granos de cobre producidos son más pequeños. Al añadir PEG (prueba 3b), el depósito presenta una porosidad menor y el tamaño de grano del cobre es mucho menor en comparación con los producidos con el HCE (prueba 1b y 2b). Además, el depósito presenta un mejor aspecto, lo que indica que el PEG es un aditivo que evita la oxidación del cobre y genera un depósito más compacto y liso. Con la PAM (pruebas 4b y 5b), el tamaño del poro disminuye significativamente. Además, la granulometría del depósito es menor, en el caso en la que la concentración es de la prueba 4b. Esta concentración de la prueba 4b ejerce un efecto benéfico para el proceso de electrorrefinación de cobre, ya que en esta el depósito presento una rugosidad y porosidad menores.



### 6.2.3. Análisis químico de los depósitos

Se realizaron las curvas de calibración mencionadas anteriormente y se obtuvieron los siguientes resultados (figuras 40, 41 y 42), con ayuda de una regresión lineal se obtuvo la ecuación de la curva para obtener la cantidad de cobre que se disolvió.

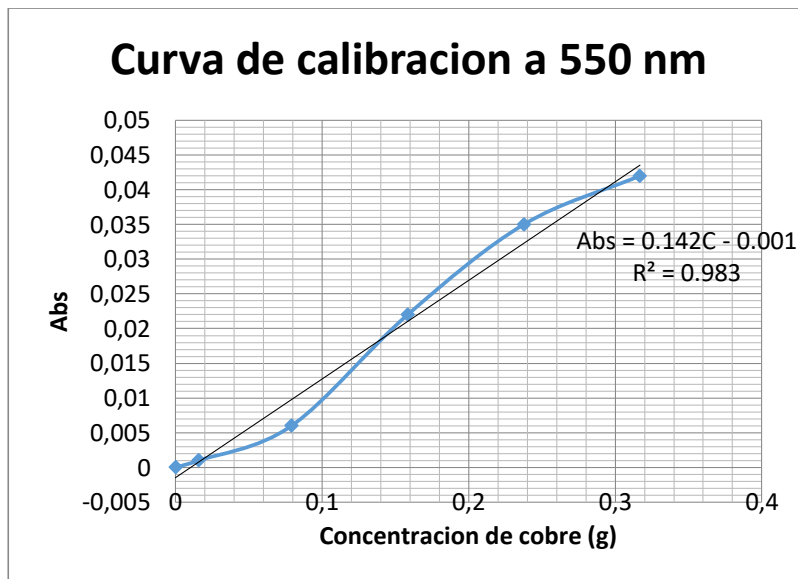


Figura 40. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 550 nm

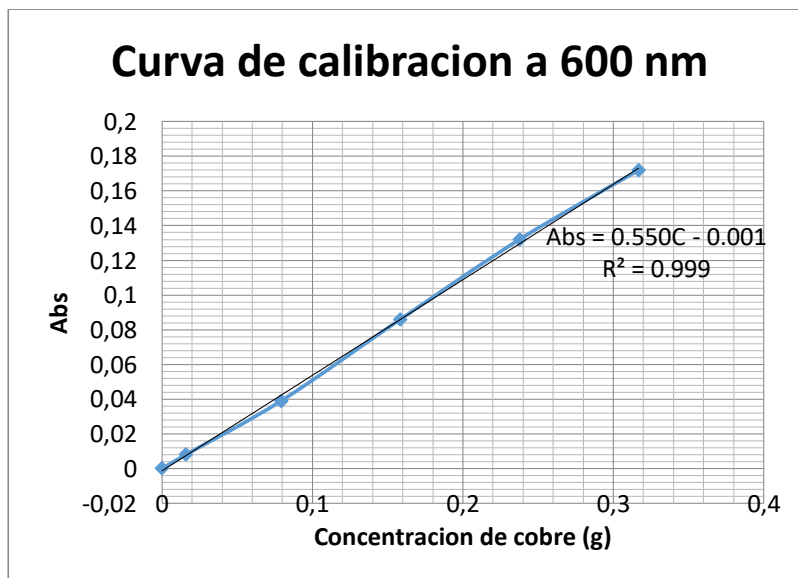
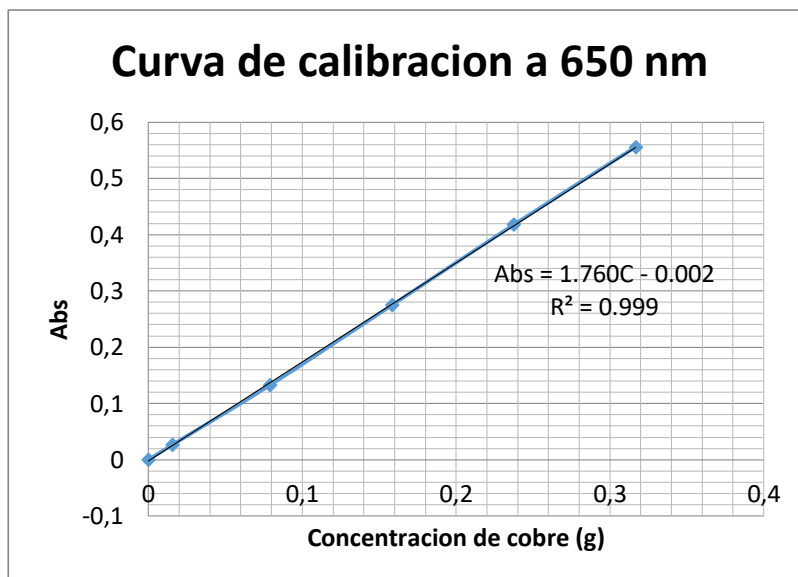


Figura 41. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 600 nm



**Figura 42. Curva de calibración de concentración de cobre vs absorbancia con una longitud de onda de 650 nm**

En las tablas 20 y 21, se muestran los valores de absorbancia que se obtuvieron al colocar en el espectrofotómetro los depósitos obtenidos utilizando la corriente límite experimental y teórica, disueltos en 5 mL de HNO<sub>3</sub> y aforados a 25 mL, con la finalidad de obtener la absorbancia del cobre y así obtener la pureza del depósito obtenido.

**Tabla 20. Valores de absorbancia a 550, 600 y 650 nm de las disoluciones de los depósitos obtenidos con la corriente límite experimental**

# Prueba disuelta	Absorbancia a 550 nm	Absorbancia a 600 nm	Absorbancia a 650 nm
1a. HCE y goma guar (25%-75%)	0.011	0.047	0.157
2a. HCE y goma guar (50%-50%)	0.013	0.061	0.202
3a. PEG y goma guar (100%-100%)	0.013	0.060	0.199
4a. PAM y goma guar (100%-100%)	0.009	0.045	0.147
5a. PAM y goma guar (100%-0%)	0.007	0.032	0.108

**Tabla 21. Valores de absorbancia a 550, 600 y 650 nm de las disoluciones de los depósitos obtenidos con la corriente límite teórica**

<b># Prueba disuelta</b>	<b>Absorbancia a 550 nm</b>	<b>Absorbancia a 600 nm</b>	<b>Absorbancia a 650 nm</b>
1b. HCE y goma guar (25%-75%)	-0.001	0.002	0.008
2b. HCE y goma guar (50%-50%)	-0.001	0.001	0.006
3b. PEG y goma guar (100%-100%)	0.000	0.001	0.007
4b. PAM y goma guar (100%-100%)	-0.002	0.001	0.007
5b. PAM y goma guar (100%-0%)	-0.001	0.002	0.008

Con los datos mostrados en las tablas 20 y 21, y las ecuaciones 17, 18 y 19 mostradas a continuación (obtenidas de la regresión lineal realizada en las curvas de calibración), se obtienen los datos de las tablas 22 y 23. En donde se muestra la cantidad del cobre disuelto y la cantidad de cobre obtenida según las ecuaciones 17 a 19, obtenidas de las curvas de calibración, utilizando los valores de absorbancia registrados.

$$Abs = 0.142C - 0.001 \quad (17)$$

$$Abs = 0.550C - 0.001 \quad (18)$$

$$Abs = 1.760C - 0.002 \quad (19)$$

Donde:

Abs= absorbancia de la muestra disuelta

C= cantidad de cobre de la muestra (g)

**Tabla 22. Cantidad de cobre obtenida mediante las ecuaciones de las curvas de calibración a las distintas longitudes de onda tomadas con las muestras obtenidas con la corriente límite experimental**

# Prueba	Cantidad de Cu disuelto (g)	Cantidad de Cu obtenida (g)		
		550nm	600nm	650nm
1a. HCE y goma guar (25%-75%)	0.093	0.0845	0.0873	0.0903
2a. HCE y goma guar (50%-50%)	0.1182	0.0986	0.1127	0.1159
3a. PEG y goma guar (100%-100%)	0.1166	0.0986	0.1109	0.1142
4a. PAM y goma guar (100%-100%)	0.0873	0.0704	0.0836	0.0847
5a. PAM y goma guar (100%-0%)	0.0652	0.0563	0.0600	0.0625

**Tabla 23. Cantidad de cobre obtenida mediante las ecuaciones de las curvas de calibración a las distintas longitudes de onda tomadas con las muestras obtenidas con la corriente límite teórica**

# Prueba	Cantidad de Cu disuelto (g)	Cantidad de Cu obtenida (g)		
		550nm	600nm	650nm
1b. HCE y goma guar (25%-75%)	0.0058	-----	0.0058	0.0056
2b. HCE y goma guar (50%-50%)	0.0051	-----	0.0044	0.0048
3b. PEG y goma guar (100%-100%)	0.0052	0.0000	0.0049	0.0051
4b. PAM y goma guar (100%-100%)	0.0056	-----	0.0051	0.0055
5b. PAM y goma guar (100%-0%)	0.0060	-----	0.0053	0.0057

Los datos obtenidos en la tabla 21 y 23, con una longitud de onda de 550 nm no son válidos, ya que como se observa los valores son negativos. Esto indica que se tiene un valor negativo en la masa, lo que es un error. Esto sucedió porque a esta longitud de onda, la absorbancia de la muestra no puede ser leída, ya que se necesita una longitud de onda mayor, para que la muestra presente una absorbancia correcta y se puedan obtener datos correctos.

En la tabla 24, se muestran los porcentajes de pureza del cobre depositado. Este valor se obtiene mediante la ecuación 20 mostrada a continuación.

$$\% \text{ Pureza} = \left( \frac{\text{Cantidad de Cu obtenida}}{\text{Cantidad de Cu disuelto}} \right) * 100 \quad (20)$$

**Tabla 24. Porcentaje de cobre obtenido al realizar los análisis químicos de las muestras obtenidas mediante la corriente límite experimental**

# Prueba	% Pureza obtenida		
	550nm	600nm	650nm
1a. HCE y goma guar (25%-75%)	90.8602	93.8710	97.0968
2a. HCE y goma guar (50%-50%)	83.4179	95.3469	98.0541
3a. PEG y goma guar (100%-100%)	84.5626	95.1115	97.9417
4a. PAM y goma guar (100%-100%)	80.6415	95.7617	97.0218
5a. PAM y goma guar (100%-0%)	86.3497	92.0245	95.8589

Como se puede observar en la tabla 24, la cantidad de cobre registrada en el espectrofotómetro es variable. Esto depende de la precisión de la curva de calibración, es decir, cuando el valor de la  $R^2$  obtenida se aproxima más al valor de 1, la curva de calibración es más precisa. Se puede notar, que en las curvas de calibración realizadas a 600nm y 650 nm el valor obtenido de  $R^2$  es de 0.999 pudiendo pensar que los valores que se obtendrán son los mismos. Sin embargo, al observar los valores de pureza y cantidad de cobre obtenido, se observa que son diferentes, ya que si se aumentara la cantidad de decimales en el valor notaríamos que la curva realizada con 650nm es más precisa.

Al observar la pureza del cobre obtenido, se tiene que el análisis realizado a las muestras obtenidas es mayor a 95%, lo que nos indica que el proceso de

electrorrefinación se realizó de manera adecuada, y los aditivos empleados evitan que se depositen impurezas en el cátodo. Al observar los valores, se constata que la adición de HCE (en la prueba 2a) aumenta la pureza del depósito obteniendo un valor de más de 98%, esto es debido a que este agente tiene un efecto similar al de la goma guar, que es aglutinar levemente la solución para evitar el paso de las impurezas hacia la superficie del cátodo. Los aditivos empleados tienen un buen resultado en cuanto a pureza de cobre obtenida. Sin embargo, la adición de PEG y HCE aumenta la pureza en comparación con la PAM, esto es debido a que la aglutinación ejercida con la PAM a la solución es menor.

En la tabla 25 se muestra la pureza de los depósitos obtenidos mediante cronopotenciometría utilizando la corriente límite teórica.

**Tabla 25. Porcentaje de cobre obtenido al realizar los análisis químicos de las muestras obtenidas mediante la corriente límite teórica**

# Prueba	% Pureza obtenida		
	550nm	600nm	650nm
1b. HCE y goma guar (25%-75%)	-----	100.0000	96.5517
2b. HCE y goma guar (50%-50%)	-----	86.2745	94.1176
3b. PEG y goma guar (100%-100%)	0.0000	94.7917	97.9167
4b. PAM y goma guar (100%-100%)	-----	91.0714	98.2142
5b. PAM y goma guar (100%-0%)	-----	88.33	95.0000

Como se puede observar, la pureza más alta es cuando se utiliza PAM (en la prueba 4b). A diferencia de los resultados obtenidos en la tabla 24, utilizar PAM (pruebas 4b y 5b) aumenta la pureza. Esto se atribuye a que, al utilizar una mayor corriente eléctrica en el sistema, la PAM se descompone provocando que la pureza del depósito disminuya. La PAM, al igual que el PEG y el HCE, en combinación con los aditivos industriales, no afectan la pureza del cobre obtenido.

Cabe mencionar, que la pureza del depósito en las pruebas realizadas no puede ser menor, ya que al tener una solución preparada en el laboratorio y sin impurezas como en un proceso industrial no habría una disminución en la pureza del cobre. La adición de impurezas se le atribuye a la descomposición electrolítica de los aditivos empleados y a la cantidad de impurezas que contiene el cobre que se está utilizando como ánodo.



## 7. Conclusiones

- El PEG en una concentración de 24 mg/L en combinación con 1.1 mg/L de goma guar es un aditivo que aumenta en gran medida la densidad de corriente límite del sistema y disminuye el potencial catódico en comparación con los otros aditivos empleados.
- El HCE es un aditivo, que al utilizarse con un valor de corriente límite mayor a la teórica, promueve un aumento en la pureza del depósito. Además, este aditivo promueve la deposición de un cobre liso y compacto.
- Los resultados obtenidos con la PAM, en una concentración de 1 mg/L y 1.1 mg/L de goma guar, ejerce un resultado mejor en la eficiencia del proceso cuando se utiliza la corriente límite experimental. Mientras que la PAM en combinación con la goma guar en concentraciones 1 mg/L y 0 mg/L, respectivamente, tienen una mayor eficiencia cuando se utiliza la corriente límite teórica.
- La PAM en una concentración de 1 mg/L y en ausencia de goma guar presenta un menor consumo energético en comparación con los otros aditivos empleados.
- La PAM utilizando una concentración de 1mg/L en combinación con 1.1 mg/L de goma guar y los aditivos base, presenta un depósito con menor rugosidad. El PEG tiene un efecto similar, pero el brillo presentado en el depósito es mejor con la PAM.
- La PAM, en comparación con los otros aditivos empleados promueve la deposición de cobre más liso, compacto y con una mayor pureza. Además, aumenta la eficiencia en el proceso cuando se combina con los aditivos industriales en las concentraciones reportadas.
- La hipótesis de este trabajo se cumplió para la PAM, cuando se utiliza en una concentración de 1 mg/L, combinando con 1.1 mg/L de goma guar y los aditivos base. Este compuesto promovió la deposición de un cobre con menor rugosidad, más liso y compacto cuando se utiliza un valor de corriente límite teórica. Además, el valor de la pureza del depósito es mayor.

La tabla 26 muestra simbólicamente las características de los depósitos obtenidos utilizando los aditivos propuestos, tomando  $\surd$ = bueno,  $\surd\surd$ = muy bueno y  $\surd\surd\surd$ =excelente.

**Tabla 26. Comparación de las características de los depósitos obtenidos.**

<b>Aditivo y concentración</b>	<b>Disminución rugosidad</b>	<b>Brillo</b>	<b>Aumento en <math>i_L</math></b>	<b>Disminución <math>\eta_c</math></b>	<b>Pureza</b>
HCE y goma guar (25%-75%)	$\surd$	$\surd$	$\surd\surd\surd$	$\surd$	$\surd\surd$
HCE y goma guar (50%-50%)	$\surd$	$\surd\surd$	$\surd\surd$	$\surd\surd$	$\surd$
PEG y goma guar (100%-100%)	$\surd$	$\surd\surd$	$\surd\surd\surd$	$\surd\surd$	$\surd\surd\surd$
PAM y goma guar (100%-100%)	$\surd\surd\surd$	$\surd\surd\surd$	$\surd$	$\surd\surd\surd$	$\surd\surd\surd$
PAM y goma guar (100%-0%)	$\surd\surd\surd$	$\surd\surd$	$\surd$	$\surd\surd\surd$	$\surd\surd$

Como se observa en la tabla 26, la Poliacrilamida (PAM) junto con la goma guar, en una concentración de 1 mg/L y 1.1 mg/L respectivamente, es la combinación de aditivos que tiene el mejor desempeño dentro del proceso.

## Glosario

- Electrorrefinación o refinación electrolítica. Método de purificación de un metal mediante disolución de ánodos impuros del metal deseado con los beneficios que ofrece la electrolisis.
- Electrobeneficio u obtención electrolítica. Método de obtención de un metal mediante electrolisis.
- Dendrita. Es una estructura con ramificaciones repetitivas características de procesos de crecimiento de cristales.
- Curva de polarización. Es la representación del potencial ( $E$ ) frente al logaritmo de la densidad de corriente ( $\log(i)$ ).
- Potencial ( $\eta$ ). Diferencia entre el potencial real necesario para iniciar una reacción de oxidación o reducción y el potencial de reposo de un sistema electroquímico.
- Rugosidad. Conjunto de irregularidades que posee la superficie.
- Polarización. Es la reducción de la fuerza electromotriz de un elemento voltaico como consecuencia de las alteraciones que su propio funcionamiento provoca en sus partes constituyentes, los electrodos y el electrolito.
- Densidad de corriente. Es la intensidad de corriente por unidad de área.
- Depósito. Término que se le da al metal obtenido.
- Manifold. Parte del sistema de tuberías de cargue, descargue o manejo de productos, en el cual confluyen varios tubos y válvulas, por lo que también se le conoce como "múltiple de cargue".
- Anisotropía. Es la propiedad general de la materia según la cual cualidades como: elasticidad, temperatura, conductividad, velocidad de propagación de la luz, etc. varían según la dirección en que son examinadas.
- MEB. Siglas con las que se reconoce al Microscopio Electrónico de Barrido

## Referencias

- Xuewen Wang , Qiyuan Chen , Zhoulan Yin , Mingyu Wang , Bingrui Xiao , Fan Zhang, «*Homogeneous precipitation of As, Sb and Bi impurities in copper electrolyte during electrorefining*», Hydrometallurgy 105 (2011) 355–358.
- FaribaSafizadeh , Anne-Marie Lafront , Edward Ghali , Georges Houlachi , «*An investigation of the influence of selenium on copper deposition during electrorefining using electrochemical noise analysis*», Hydrometallurgy 111 (2012) 29–34.
- GergoRimaszeki, Tibor Kulcsar, TamasKekesi, «*Application of HCl solutions for recovering the high purity metal from tin scrap by electrorefining*», Hydrometallurgy 125–126 (2012) 55–63.
- Z.H. Gu, J. Chen', T.Z. Fahidy, «*A study of anodic slime behaviour in the electrorefining of copper*», Hydrometallurgy 37 (1995) 149-167.
- M.A. Pasquale, L.M. Gassa, A.J. Arvia, «*Copper electrodeposition from an acidic plating bath containing accelerating and inhibiting organic additives*», ElectrochimicaActa 53 (2008) 5891–5904.
- BunyaminDonmez, FatihSevim, HanifiSarac«*A kinetic study of the cementation of copper from sulphate solutions onto a rotating aluminum disc*»,Hydrometallurgy 53 (1999) 145–154.
- Liana Muresan, Simona Varvara, Georges Maurin, Sorin Dorneanu,«*The effect of some organic additives upon copper electrowinning from sulphate electrolytes*», Hydrometallurgy 54 (2000). 161–169.
- C.P. Fabian, M.J. Ridd, M.E. Sheehan, «*Assessment of activated polyacrylamide and guar as organic additives in copper electrodeposition*», Hydrometallurgy 86 (2007) 44–55.
- YU Run-lan, LIU Qing-ming, QIU Guan-zhou,FANG Zheng, TAN Jian-xi, YANG Peng, «*Inhibition behavior of some new mixed additives upon copper electrowinning*», Trans, Nonferrous Met. Soc. China 18 (2008) 1280-1284.

- H.H. Abdel-Rahman, A.M. Ahmed, A.A. Harfoush, A.H.E. Moustafa, «*The effect of aromatic and aliphatic amines on copper electrowinning from acidic sulphate electrolyte*», Hydrometallurgy 104 (2010) 169–177.
- M. Ojaghi Ilkhchi, H. Yoozbashizadeh, M. Sadegh Safarzadeh, «*The effect of additives on anode passivation in electrorefining of copper*», Chemical Engineering and Processing 46 (2007) 757–763.
- C.P. Fabian, M.J. Ridd, M.E. Sheehan, «*Rotating cylinder electrode study of the effect of activated polyacrylamide on surface roughness of electrodeposited copper*», Hydrometallurgy 84 (2006) 256–263.
- Weizhi Zeng, Joshua Werner, Michael L. Free, «*Experimental studies on impurity particle behavior in electrolyte and the associated distribution on the cathode in the process of copper electrorefining*», Hydrometallurgy (2015).
- Ying-Lin Peng, Ya-Jie Zheng, Wen-Mi Chen, «*The oxidation of arsenic from As(III) to As(V) during copper electrorefining*», Hydrometallurgy 129–130 (2012) 156–160.
- M.A. Fernandez, M. Segarra, F. Espiell, «*Selective leaching of arsenic and antimony contained in the anode slimes from copper refining*», Hydrometallurgy 41 (1996) 255-267.
- James Cook University, Townsville. «*PROCESS FOR COPPER ELECTROWINNING AND ELECTROREFINING*». Cesimiro Paulino Fabian, Annandale(AU), Thomas William Lancaster, Doonan (AU), Natalie Lancaster, legal representative, Noosa Heads (AU). US 8,293,093 B2.23 Octubre 2012.
- Canadian Copper Refiners Limited, Toronto, Ontario, Canada, a corporation of Canada. «*ELECTROLYTIC REFINING OF COPPER AND TANK HOUSE ELECTROLYTE USEFUL THEREIN*». John Henry Schloen, Mount Royal, Quebec, and Eugene Mitchell Eliin. US 3,389,064. 13 Junio 1968.