



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

**“ESTUDIO DE CAPTACIÓN DE IONES  $\text{Cu}^{2+}$  EN EL TRATAMIENTO  
DE AGUA DE UN PROCESO DE FLOTACIÓN DE MENAS  
SULFURADAS Pb-Zn”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERA QUÍMICA METALÚRGICA**

**PRESENTA**

**SUSANA RAMÍREZ SÁNCHEZ**



**MÉXICO, CDMX**

**2016**



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: Profesor: Antonio Huerta Cerdán**

**VOCAL: Profesor: Carlos Rodríguez Rivera**

**SECRETARIO: Profesor: Juan Manuel de la Rosa Canales**

**1er. SUPLENTE: Profesor: Vianey Torres Mendoza**

**2° SUPLENTE: Profesor: Armando Garnica Rodríguez**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:**

Circuito Exterior S/N, Coyoacán, Cd. Universitaria, 04510 Ciudad de México, D.F.

**ASESOR DEL TEMA:**

---

**M. en C. Antonio Huerta Cerdán**

**SUSTENTANTE:**

---

**Susana Ramírez Sánchez**



## ÍNDICE:

RESUMEN	6
INTRODUCCIÓN	7
CAPITULO 1. OBJETIVOS E HIPÓTESIS	8
1.1 Objetivos	9
1.2 Hipótesis	9
CAPITULO 2. MARCO TEÓRICO	10
2.1 Flotación en espuma	11
2.2 Flotación selectiva de minerales sulfurados	16
2.3 Flotación celda Hallimond	17
2.4 Calidad del agua	18
2.5 Cinética química	19
2.5.1 Fundamentos electroquímicos	19
2.5.2 Control por transferencia de carga, masa y mixto	22
2.5.3 Difusión	23
2.6 La doble capa electroquímica	25
2.7 Celdas galvánicas y electrolíticas	28
2.8 Electrobeneficio de cobre	31
2.8.1 Consideraciones energéticas	33
CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN	34
3.1 Diseño experimental	35
3.2 Reactivos, materiales y equipos	36
3.3 Desarrollo experimental	37
3.3.1 Técnicas electroquímicas	37

3.3.1.1 Pruebas de Inmersión en ausencia de corriente	37
3.3.1.2 Pruebas potenciodinámicas	39
3.3.1.3 Electrodo de disco rotatorio	41
3.3.2 Empleo de procesos electroquímicos	43
3.3.2.1 Electrobeneficio (EO)	43
3.3.3 Aplicación al proceso de flotación	44
3.3.3.1 Flotación en Celda Hallimond (Tratamiento por inmersión)	44
3.3.3.2 Flotación en Celda Hallimond (Tratamiento por EO)	49
CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	51
4.1 Técnicas electroquímicas	52
4.1.1 Pruebas de inmersión en ausencia de corriente	52
4.1.2 Pruebas potenciodinámicas	58
4.1.3 Electrodo de disco rotatorio	62
4.2 Empleo de procesos electroquímicos	66
4.2.1 Electrobeneficio (EO)	66
4.3 Aplicación al proceso de flotación	69
4.3.1 Celda Hallimond (Pruebas de Inmersión)	69
4.3.2 Celda Hallimond (EO)	71
CAPITULO 5. CONCLUSIONES	75
CAPITULO 6. RECOMENDACIONES	76
CAPITULO 7. BIBLIOGRAFÍA	78
CAPITULO 8. ANEXOS	81

## RESUMEN

En la etapa de flotación el agua recirculada perjudica y limita la eficiencia de los concentrados obtenidos debido a los iones de ciertos elementos. Particularmente los iones  $\text{Cu}^{2+}$  que actúan negativamente en los concentrados de la flotación selectiva de Pb y Cu al activar a la esfalerita en sus respectivas etapas, además de disminuir la ley y la recuperación en el circuito de flotación de Zn.

Por lo que desde un punto de vista de control de proceso con mejores eficiencias en el mismo y como base una investigación previa realizada en una planta de beneficio de minerales mexicana, se presenta el siguiente estudio, donde en términos generales se realizaron distintas pruebas de cinética de reacción, flotación y de recuperación de cobre por electrobeneficio en condiciones semejantes a las de planta con el objetivo de recuperar cobre a concentraciones mayores a 10 ppm de dichos iones.

Se obtuvo como resultados relevantes en pruebas de inmersión y en ausencia de corriente alguna a valores de pH de 7-8 con un tiempo de exposición de 1 hora, recuperaciones del orden del 68.8% con respecto a la concentración inicial de cobre en solución y que en condiciones de electrobeneficio se tiene un aumento en la corriente límite al usar  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como modificador de pH, con recuperaciones del 93% aplicando 2 V durante 2 minutos. Al emplear el agua tratada por electrobeneficio en pruebas de flotación Hallimond se obtuvo una eficiencia del 81.4% en los concentrados de sulfuro de Zn.

## INTRODUCCIÓN

El adecuado control de un proceso de flotación, involucra entre otros aspectos, la etapa del tratamiento y recuperación de agua de proceso. Durante muchas décadas la flotación ha sido operada con agua fresca y de recirculación de las etapas posteriores a la concentración, esto es, agua recuperada del espesamiento tanto de colas como de concentrados, además de presa de jales. Ahora bien, este tipo de aguas puede contener una gran gama de iones los cuales pueden ser perjudiciales en el proceso de flotación.<sup>[14]</sup>

Tal es el caso de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  en la separación selectiva de menas sulfuradas complejas de Cu-Pb-Zn, Cu-Zn, Pb-Zn, etc., donde dichos iones son excelentes activadores de minerales de esfalerita los cuales pueden interferir al operar el circuito al momento de recircular el agua e iniciar el proceso de flotación de menas complejas, por lo que al deprimir al Zinc, es un trabajo que involucra mucho dinero, tiempo y esfuerzo. Debido a esto es fundamental generar un procedimiento que permita la separación de iones nocivos en la flotación. Por lo anterior es importante estudiar y desarrollar una técnica que permita separar dichos iones y recuperarlos a partir del tratamiento del agua por un proceso electroquímico.

Dentro de éste análisis es vital conocer los procesos electroquímicos que intervienen, así como las variables que pueden afectar directa e indirectamente la recuperación y reducción del cobre, ya que en forma integral a partir de éstos es posible estudiar y predecir la rapidez con la cual ocurren dichas reacciones, así como los probables mecanismos de reacción.

# **CAPITULO 1. OBJETIVOS E HIPÓTESIS**

## **1.1 Objetivos**

- a) Conocer las condiciones de reducción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  provenientes de un agua de proceso de concentración por flotación, a través del electrobeneficio de cobre, bajo condiciones de flotación selectiva de menas complejas de Pb y a su vez la depresión para Zn.
- b) Determinar el efecto de la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  sobre los productos de concentración del circuito de flotación Pb-Zn a partir de pruebas de flotación en el laboratorio en ausencia y presencia de corriente.

## **1.2 Hipótesis**

La captación de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en el agua empleada para flotar selectivamente menas sulfuradas de Cu y Pb, permitirá evitar la activación de esfalerita en circuitos de flotación primaria de menas sulfuradas de Cu-Pb.

# **CAPITULO 2.**

# **MARCO TEÓRICO**

## 2.1 Flotación en espuma

Los procesos de flotación son usados para separar o concentrar minerales y otras especies químicas. La separación por flotación es el resultado de muchos procesos fisicoquímicos complejos que ocurren en las interfaces sólido/líquido, líquido/gas y sólido/gas. [14]

La flotación por tanto es un proceso selectivo que se usa para llevar a cabo separaciones específicas de minerales complejos tales como plomo-zinc, cobre-zinc, etc. Dicho proceso se desarrolló para tratar a los sulfuros de cobre, plomo y zinc; en la actualidad se ha extendido para incluir los minerales oxidados y los no metálicos, incluyendo el carbón fino.

En la concentración por flotación, el mineral normalmente es transferido a la espuma o fracción flotante, dejando la ganga en la pulpa. Esta es llamada flotación directa que es opuesta a la flotación inversa, en la cual la ganga se separa en la fracción flotada. Las burbujas de aire transportan a las partículas minerales si estas desplazan al agua de su superficie, lo cual sucede si el mineral repele en cierta medida al agua conocido como hidrofóbico. Una vez que las burbujas de aire alcanzan la superficie, únicamente pueden continuar sosteniendo la partícula mineral si forman una espuma estable; de otro modo revientan y cae la partícula mineral. Por tanto para poder llevar a cabo el proceso de flotación, es necesario usar una serie de reactivos químicos que promueva que se lleven a cabo los procesos descritos con anterioridad. [1]



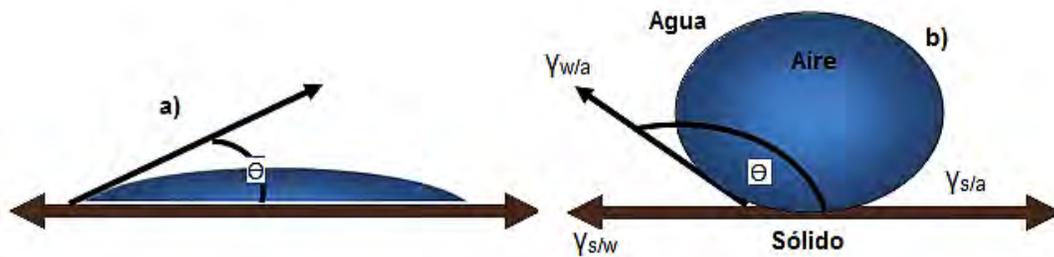
Figura 2.1 Celda de Flotación Mecánica. [19]

En la Figura 2.1 se muestra el proceso de flotación donde las burbujas de aire transportan los valores a la superficie donde son recolectados y recuperados como concentrado. La fracción que no se adhiere a las burbujas permanece en la pulpa y constituye la cola o relave. De este modo, la condición de flotabilidad es una fuerte adhesión entre las partículas útiles y las burbujas, las cuales deben ser capaces de soportar la agitación y turbulencia en la celda.

La flotación por tanto es un proceso que involucra el estudio de las propiedades de las interfaces. Existe un parámetro importante que define la mojabilidad: el ángulo de contacto, que es el ángulo entre la gota y la superficie plana. <sup>[14]</sup>

- $\theta > 90^\circ$ , líquido no moja al sólido (hidrofóbico-flota).
- $\theta < 90^\circ$ , líquido moja al sólido (hidrofilico-no flota).

En la Figura 2.2 se hace referencia a éste parámetro, donde  $\gamma_{s/a}$ ,  $\gamma_{s/w}$  y  $\gamma_{w/a}$  son las energías superficiales entre el sólido y el aire, el sólido y el agua y el agua y el aire respectivamente. La fuerza requerida para romper estas fuerzas se le llama trabajo de adhesión.



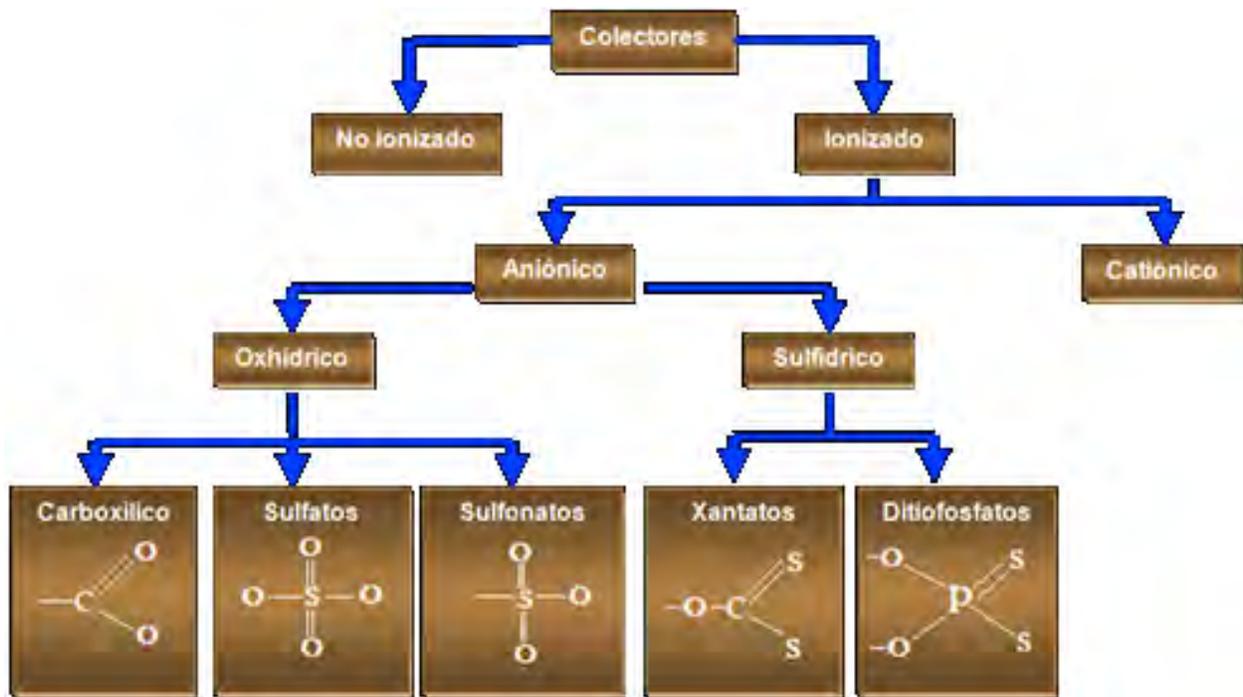
**Figura 2.2** Ángulo de contacto entre una burbuja y una partícula en un medio acuoso, a) Líquido moja al sólido  $\theta < 90^\circ$  b) Líquido no moja al sólido  $\theta > 90^\circ$ . <sup>[1]</sup>

Una de las formas de caracterizar una interfase es mediante la medición de la adsorción. La adsorción puede definirse como la concentración de una entidad química (iones y moléculas) en una interfase. Generalmente se expresa en moles o moléculas de adsorbido por área de interfase. Es común la clasificación de la adsorción, con base en la naturaleza de la interacción adsorbido/adsorbente, en adsorción física (fisisorción) y adsorción química (quimisorción). La adsorción física es resultante de interacciones químicas secundarias o residuales (tipo Van der Waals), caracterizándose por un bajo calor de interacción, ninguna o casi ninguna acción de selección entre el adsorbente y el adsorbido, siendo posible la formación de multicapas. La adsorción química se debe a interacciones químicas primarias (por ejemplo, covalentes) entre el adsorbente y el adsorbido, formándose compuestos de superficie. Para que en la práctica ocurra la adhesión entre una burbuja y una partícula mineral, debe cumplirse en primer lugar un encuentro físico entre la partícula y la burbuja (colisión). Para que dicha colisión sea exitosa se

requiere que durante el corto tiempo que dura la colisión, tenga lugar el adelgazamiento y ruptura de la película de líquido que los separa y se forme una nueva interfase mineral/aire. Tanto la espontaneidad con que ocurra esta etapa, así como, la estabilidad en el tiempo de esta adhesión, dependen de la hidrofobicidad del mineral. [14]

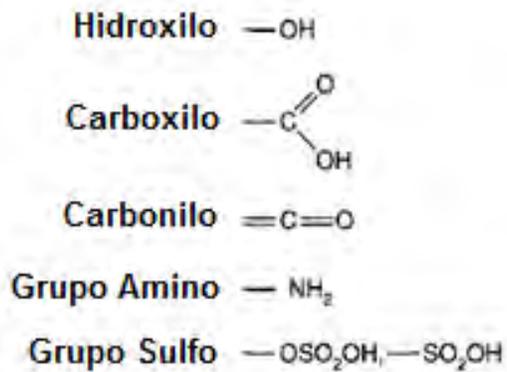
Al contrario de otros métodos de concentración, en la flotación es posible variar la diferencia entre las propiedades útiles y la ganga, modificando el ambiente químico y electroquímico del sistema mediante la adecuada selección de los reactivos químicos adicionados: *colectores*, *espumantes* y *reguladores*.

*Colector*: es un surfactante, que tiene la propiedad de adsorberse selectivamente en la superficie de un mineral y lo transforma en hidrofóbico. Las burbujas de aire se adhieren así, preferentemente sobre estas superficies, transportando a las partículas. En la Figura 2.3 se muestra la clasificación de los colectores.



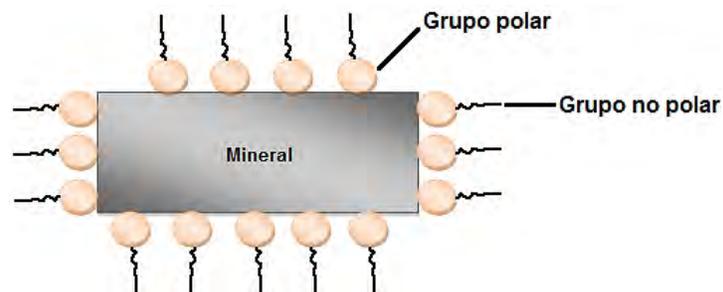
**Figura 2.3 Clasificación general de los colectores.** [14]

*Espumante*: es un surfactante que se adiciona a la pulpa con el objetivo de estabilizar la zona líquido-gas, en la cual se encuentra el mineral de interés. En la Figura 2.4 se muestran los principales grupos de reactivos espumantes utilizados en el proceso de flotación.

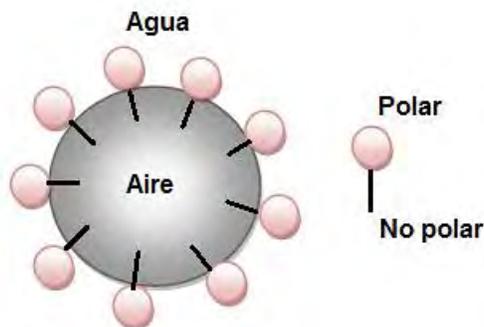


**Figura 2.4 Composición principal de los espumantes más efectivos.** [14]

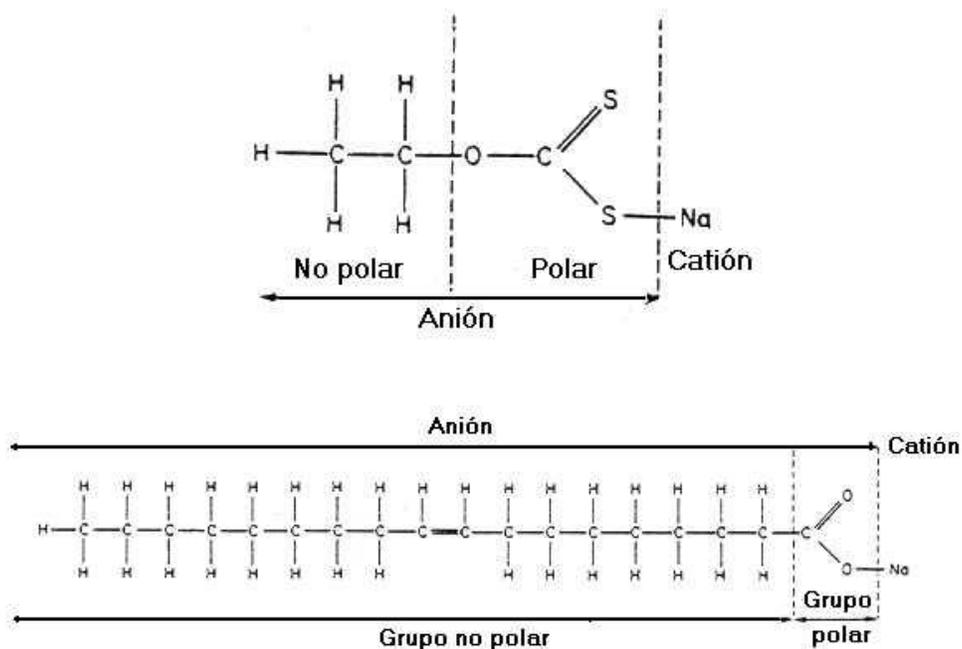
En la Figura 2.5 se muestra la adsorción del colector sobre la superficie de un mineral, mientras que, la acción de un espumante se presenta en la Figura 2.6. Por otra parte, en la Figura 2.7 se muestra la estructura química de dos colectores (etil xantato de sodio y oleato de sodio).



**Figura 2.5 Adsorción de un colector en la superficie de un mineral.** [14]



**Figura 2.6 Acción de un espumante.** [14]



**Figura 2.7 Estructura química de dos colectores (etil xantato de sodio y oleato de sodio).<sup>[14]</sup>**

*Los Reguladores* se usan en flotación para modificar la acción del colector, ya sea intensificando o reduciendo el efecto repelente al agua sobre la superficie mineral y de esa manera hacen más selectiva la acción del colector hacia ciertos minerales. Los reguladores se pueden clasificar como activantes, depresores o modificadores de pH.

*Activadores:* estos son reactivos de naturaleza inorgánica, los cuales promueven la fácil adsorción de un colector sobre la superficie de un mineral. Los activadores generalmente son sales solubles que se ionizan en solución y los iones reaccionan entonces con la superficie mineral. Un ejemplo clásico es la activación de la esfalerita por el cobre en solución. La esfalerita no flota satisfactoriamente por el uso de un colector del tipo Xantato, ya que los productos que se forman del colector, tales como el Xantato de Zinc, son relativamente solubles en agua y por tal motivo no proporciona una película hidrofóbica alrededor de la partícula del mineral.

*Depresores:* estos reactivos se usan para incrementar la selectividad de la flotación volviendo hidrofílicos (ávidos de agua) a ciertos minerales y evitando así su flotación.

*Modificadores de pH:* el control del pH es extremadamente importante, especialmente en la flotación selectiva y la alcalinidad es controlada por la adición de cal, hidróxido de sodio, carbonato de sodio y/o ácido sulfúrico. [1, 14]

## **2.2 Flotación selectiva de minerales sulfurados**

Las menas complejas que contienen cobre, plomo, zinc y fierro finamente diseminados son sistemas difíciles de beneficiar por procesos de flotación, especialmente cuando la oxidación superficial lleva a la disolución de iones cúpricos que activan la esfalerita, disminuyendo la selectividad del proceso.

La separación y recuperación por flotación de concentrados de Plomo y Zinc de minerales que contienen galena (PbS) y esfalerita (ZnS) por lo general se logran con eficacia. Las menas tratadas presentan en general una ley combinada de plomo y zinc de 3% a 20%.

Dicha separación es posible por la hidrofobicidad inherente natural y debido al hecho de que la esfalerita como un mineral no es fácilmente recogido por los reactivos de flotación, por tal motivo se emplea un proceso de flotación secuencial de dos etapas bien establecido: Un primer paso implica asegurar que la superficie de la esfalerita no está activada con iones de metal disueltos, que a su vez hace a la esfalerita no flotable.

El sistema establecido de procesamiento por flotación de menas de plomo-zinc consiste en agregar sulfato de zinc ( $ZnSO_4$ ) al molino para controlar la activación de los iones metálicos (depresión de esfalerita). A menudo se agregan metalbisulfito u otros químicos de sulfuración con el sulfato de zinc para depresión de mineral de sulfuros de hierro. El colector y espumante en el proceso de flotación primaria de plomo es acondicionado antes de dicho proceso, que se lleva a cabo normalmente a un pH casi neutro a ligeramente elevado el cual puede incrementarse en el circuito de limpieza para asegurar el rechazo del sulfuro de hierro. También se utiliza el cianuro de sodio para realizar flotaciones selectivas de Pb-Zn, el cual promueve la depresión de la esfalerita.

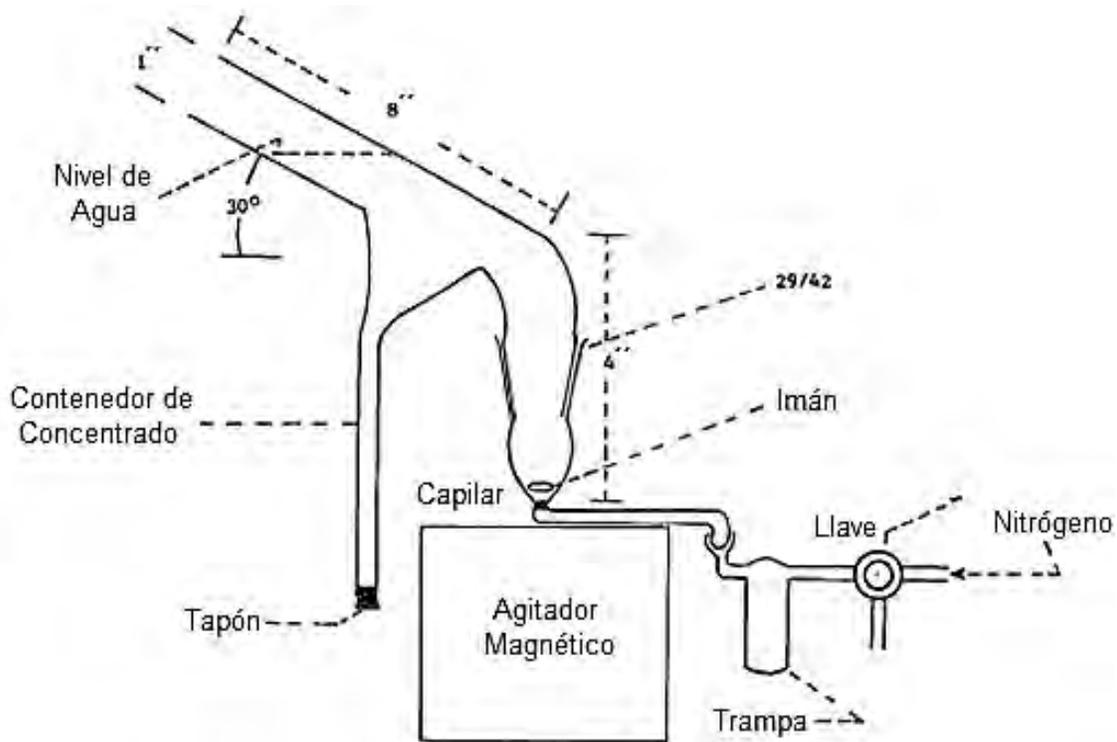
La esfalerita que es rechazada dentro de la ganga de la flotación primaria del plomo es luego flotada en una segunda etapa de flotación después de la activación con sulfato de cobre. Los iones de cobre remplazan a los átomos de zinc en la superficie de la esfalerita creando una cubierta superficial de mineral de cobre falso el cual entonces se recoge usando colectores para la flotación de cobre. Dado que la mayoría de los sulfuros de hierro también se incorporan con los residuos de flotación del plomo y por lo tanto alimentan el circuito de flotación del zinc, normalmente se usa cal para elevar el pH para depresión de sulfuro de hierro.

Los colectores de flotación usados en la flotación de la esfalerita tienden a ser menos poderosos porque en esta etapa la esfalerita por lo general flota fácilmente y usar colectores más agresivos puede llevar a que más minerales floten. Una ley y recuperaciones óptimas de plomo se logran generalmente utilizando una combinación de xantato y ditiofosfato. Si la superficie de la galena está ligeramente oxidada (manchada), la inclusión de mercaptobenzotiazol (MBT) a menudo se hace parte del juego colector para maximizar las recuperaciones de galena. Los espumantes usados en la flotación de galena tienden a ser del tipo más débil, tal como el metil isobutil carbinol (MIBC), porque la galena es fácilmente flotable y tiene una cinética de alta flotación.

La práctica normal de flotación de esfalerita es elevar el pH entre 10 y 12 para mejorar el rechazo de minerales de sulfuro de hierro hacia los residuos de flotación de esfalerita. Muchos operadores prefieren usar espumantes del tipo alcohol en flotación de esfalerita para maximizar su selectividad de flotación. Un xantato de menor peso molecular como el xantato de sodio isopropílico (SIPX) se usa en combinación con un colector de flotación de ditiofosfato menos poderoso, y en casos raros, un reactivo de flotación de tiocarbamato.<sup>[15]</sup>

### **2.3 Flotación Celda Hallimond**

En la técnica del Tubo Hallimond (Figura 2.8), prevalecen las condiciones dinámicas, similares a las de una celda de flotación comercial. Las partículas de mineral se mantienen sobre un soporte de vidrio sinterizado dentro de un tubo que contiene agua destilada y el colector bajo prueba. Las burbujas de aire se introducen a través del tubo de vidrio, éstas elevan a cualquier partícula hidrofóbica de mineral; las burbujas revientan en la superficie del agua, permitiendo que las partículas caigan dentro del tubo selector. Cuando se trata una pequeña muestra de mineral, el peso colectado en el tubo se relaciona con la flotabilidad.



**Figura 2.8 Tubo Hallimond.** <sup>[18]</sup>

Además el uso de la celda Hallimond tiene varias ventajas; entre las cuales están: se usa una pequeña cantidad de muestra (2-3g.), un gran número de condiciones y de reactivo pueden ser empleados en un corto tiempo, y no varía durante la prueba la concentración de reactivo ni la cantidad de líquido. El volumen de flotación de la celda es aproximadamente de 100ml y nitrógeno es usado para la formación de burbujas. <sup>[18]</sup>

## 2.4 Calidad del Agua

Dada la gran cantidad de interacciones que se producen entre las variables del proceso, las cuales acondicionan el ambiente fisico-químico de la flotación, un aspecto interesante de analizar es la calidad del agua que se utiliza en el proceso. Es común en las plantas concentradoras, que parte importante del agua utilizada sea agua de proceso, recuperada desde las etapas de separación sólido/líquido (espesadores, filtros, etc.), la cual contiene reactivos químicos residuales. Esta utilización de agua de proceso produce un ahorro en el consumo de agua y en el consumo de espumante, pero se puede producir un aumento de algunos iones en solución cuyo efecto en la flotación de los minerales debe ser evaluado, a fin de evitar que éstos superen los niveles críticos para la flotación. <sup>[14]</sup>

## 2.5 Cinética Química

La Cinética Química estudia dos aspectos de una reacción química: la velocidad de la reacción que mide la variación de la concentración de reactivos y productos con el tiempo, y el mecanismo de la reacción para pasar de reactivos a productos.

La velocidad de una reacción se define como la disminución de la concentración de un reactivo o el aumento de la concentración de un producto con el tiempo. La velocidad de una reacción química depende, principalmente de la naturaleza de las sustancias que reaccionan, la concentración de reactivos, la temperatura, la agitación, entre otros.

Es condición necesaria que las partículas que reaccionan choquen unas contra otras, para que haya una transformación química, aunque no todos los choques entre las partículas que constituyen los reactivos producen un cambio químico, pues existen algunas que al chocar rebotan sin sufrir transformación alguna, porque no tienen la suficiente energía o la orientación adecuada. La velocidad con que reaccionan las sustancias dependerá de que los choques entre partículas (átomos, iones o moléculas) sean efectivos; esto es, deben tener la energía necesaria para reaccionar.

La Teoría de las colisiones nos dice que para que se garantice la reacción debe cumplirse que la energía cinética sea suficiente para que tenga lugar el reordenamiento de los enlaces y se forme la nueva sustancia y que colisionen con la debida orientación. Si se cumple esto se denomina **choque eficaz**.

La agitación es una variante del punto anterior, lo que se logra al agitar las sustancias reaccionantes, es mezclar íntimamente los reactivos aumentando la superficie de contacto entre ellos.

Por lo general, a medida que la concentración de un reactivo aumenta, también aumenta la rapidez de una reacción química. La relación entre la velocidad de reacción y la concentración puede describirse matemáticamente a través de las denominadas leyes de velocidad. <sup>[3]</sup>

### 2.5.1 Fundamentos Electroquímicos

El conjunto formado por electrodos y uno o más electrolitos corresponde a un sistema electroquímico. Se define el potencial estándar ( $E^{\circ}$ , V) como el potencial de una reacción electroquímica cuando la corriente neta que pasa a través de los electrodos es nula y bajo condiciones estándar. El potencial de equilibrio ( $E_e$ , V) corresponde a la suma de  $E^{\circ}$  y un término que depende de las actividades de las especies involucradas en la reacción y la temperatura del electrolito.

Para una reacción de la forma



en que O denota una especie oxidada y R una reducida,  $E_e$  se define, según la ecuación de Nernst, de la siguiente forma:

$$E_e = E + \frac{RT}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{aO}{aR} \right) \quad (2.2)$$

donde ( $R$ ,  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) corresponde a la constante universal de los gases ideales; ( $T$ ,  $K$ ), a la temperatura; ( $z$ ), al número de electrones involucrados en la reacción; ( $F$ ,  $C/mol$ ), a la constante de Faraday; mientras que ( $aO$ ,  $M$ ) y ( $aR$ ,  $M$ ) corresponden a la actividad de la especie oxidada y reducida, respectivamente. La ecuación (2.2) representa el potencial de electrodo para el cual O y R están en equilibrio. Al aplicar un sobrepotencial  $\eta$  diferente del potencial de equilibrio de una reacción  $E_e$  al electrodo, se producirá una transformación de R en O ó viceversa (reacción 2.1) de modo de retornar a un estado de equilibrio, y se observará un paso de corriente eléctrica neta y un sentido para ésta. Si  $E$  es mayor que  $E_e$ , se favorecerá la oxidación de la fase reducida, según la ecuación (2.2), y el electrodo se denominará ánodo. Si, por el contrario,  $E$  es menor que  $E_e$ , se favorecerá la reducción de la fase oxidada y el electrodo se denominará cátodo. Se debe hacer notar que en un sistema electroquímico que posea múltiples especies en diversos estados de oxidación se puede dar el caso de que sobre un mismo electrodo se produzcan espontáneamente tanto reacciones anódicas como catódicas. La diferencia entre el potencial aplicado  $\Delta E$  y el potencial de equilibrio de una reacción  $E_e$  se denomina sobrepotencial ( $\eta$ ,  $V$ ):

$$\eta = E - E_e \quad (2.3)$$

Por convención, el sobrepotencial es positivo para una reacción anódica y negativo para una reacción catódica.

Sin restar importancia a la información que proporciona, la termodinámica electroquímica no dice nada acerca de la rapidez con que ocurrirán las reacciones, elemento fundamental en aplicaciones industriales. Para poseer una visión completa del sistema electroquímico, es necesario considerar los aspectos cinéticos de la transferencia electrónica, es decir, se debe analizar la cinética electroquímica del sistema.

Michael Faraday estableció las reglas básicas relacionadas con la transferencia de carga. Éstas se resumen en los siguientes puntos:

1.- La masa de la especie que reacciona (productos que se generan o reactantes que se consumen) en un electrodo es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica que pasó a través del mismo, así como también al peso de dicha especie.

2.- La masa de la especie que reacciona en un electrodo es inversamente proporcional al número de moles de electrones requeridos para que reaccione 1 mol de la especie en cuestión.

Considerando los puntos anteriores, Faraday propuso la siguiente ecuación:

$$\frac{m}{PM} = \frac{Q}{z.F} \quad (2.4)$$

donde (m, g) corresponde a la masa que se deposita sobre el electrodo; (PM, g/mol), al peso molecular de la especie reaccionante; y (Q, C), a la cantidad de carga eléctrica que pasó a través del electrodo mientras se produce la reacción. Si, por un lado, se define Q en términos de la corriente aplicada (I, A) y del tiempo (t, s) durante el cual se aplica dicha corriente; y, por otro, se define el equivalente (eq, g) como la razón entre PM y z, la ecuación (2.3) se puede reescribir de la forma siguiente:

$$\frac{m}{eq} = \frac{I.t}{F} \quad (2.5)$$

que corresponde a la forma habitualmente usada de la ecuación de Faraday. Con esta ecuación, se puede estimar la cantidad de masa de una especie que debiera reaccionar en un electrodo, dada la corriente aplicada al sistema y el tiempo transcurrido.

La velocidad de una reacción electroquímica se puede definir como la relación entre la masa reaccionante, el área superficial (A, m<sup>2</sup>) del electrodo en que se produce la reacción y el tiempo t, con lo que se tiene:

$$vel = \frac{m}{A.t} \quad (2.6)$$

Al introducir la ecuación (2.6) en (2.5), y definiendo la densidad de corriente (i, A/m<sup>2</sup>) como la razón entre I y A se obtiene:

$$vel = \frac{eq}{F} \cdot \left(\frac{I}{A}\right) = K.i \quad (2.7)$$

en que K corresponde a una constante. De la ecuación (2.7) se desprende que la densidad de corriente (i) es directamente proporcional a la velocidad de reacción; por ende, i corresponde a una medida de la velocidad con la que ocurre una reacción en determinado electrodo.

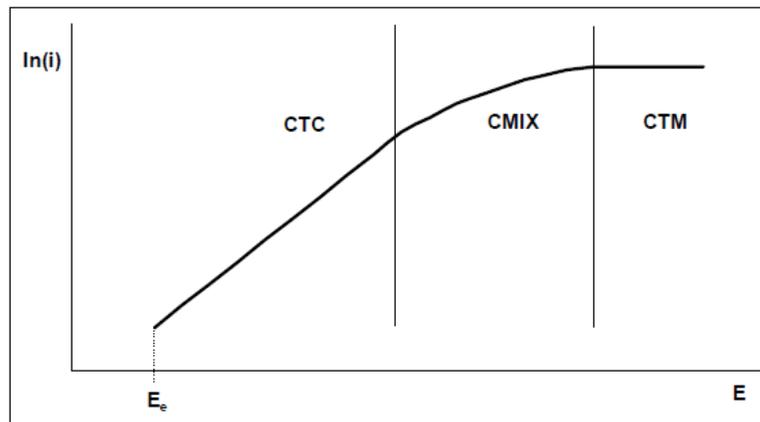
Una reacción electroquímica puede ser dividida en las siguientes etapas:

- Transferencia de materia del reactivo desde el seno de la solución a la interfase electrodo-solución.

- Transferencia de carga en dicha interfase, lo que conduce a la formación del producto.
- Transferencia de materia del producto desde la interfase electrodo-solución a la solución.

En el caso de la EO, el producto de la reacción electroquímica se deposita en el electrodo.

La velocidad de la reacción electroquímica viene determinada por la etapa más lenta de las antes mencionadas. Dependiendo del sobrepotencial  $\eta$  generado debido a la aplicación de un potencial  $E$ , es posible distinguir tres tipos de control en la reacción: control por transferencia de carga (CTC), control por transferencia de masa (CTM) y un control que corresponde a una mezcla de los dos anteriores, denominado control mixto (CMIX). En la Figura 2.9 se ilustran los tres tipos de control.



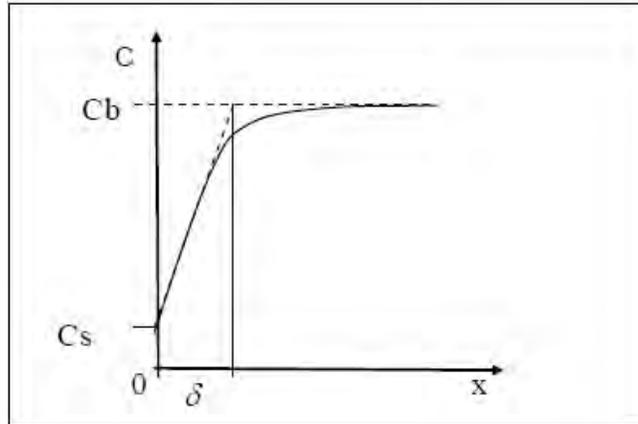
**Figura 2.9 Posibles tipos de control para una reacción electroquímica de oxidación (representados en un Diagrama de Evans).<sup>[7]</sup>**

### 2.5.2 Control por transferencia de carga, masa y mixto

- En el primer tipo de control la transferencia de carga es la única etapa determinante de la velocidad de reacción, debido a que hay abundante concentración de la especie reactante sobre la superficie del electrodo. Predomina a bajos sobrepotenciales y la densidad de corriente  $i$  no depende del mecanismo de transporte de la materia.
- Sobre cierto valor de sobrepotencial, la velocidad de transferencia de carga es tan rápida que la etapa controladora es la transferencia de masa desde el seno de la solución hasta la superficie del electrodo. La densidad de corriente depende tanto de los mecanismos de transporte de masa como del sobrepotencial, mientras que la concentración de reactivo en la superficie del electrodo se hace cada vez menor.

Según la mecánica de fluidos, el transporte de masa en un fluido se realiza mediante convección (transporte por gradientes de densidad o presión),

difusión (transporte por gradientes de concentración) o migración (transporte por gradientes de potencial eléctrico). Mientras en el seno de una solución predomina el transporte por migración (asumiendo que en el sistema existe una concentración uniforme de las especies), en la vecindad del electrodo el mecanismo que permite el transporte de masa es la difusión. La capa alrededor del electrodo en la cual predomina la difusión se denomina capa de difusión (Figura 2.10), y su espesor depende de las propiedades del fluido y de la rugosidad de la superficie del electrodo. [7]



**Figura 2.10** Gradiente de concentración en función de la distancia al electrodo.  $C_b$  representa la concentración en el seno de la solución;  $C_s$  la concentración próxima a la superficie del electrodo; y  $\delta$  el espesor de la capa de difusión. [7]

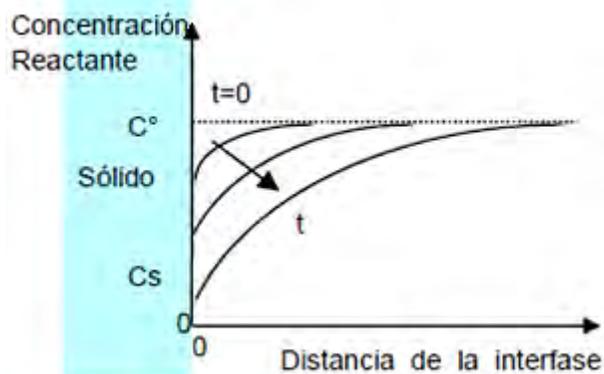
### 2.5.3 Difusión

Básicamente, la difusión es un proceso que tiende a igualar concentraciones dentro de una fase.

Cuando empieza una reacción (por ejemplo consumo de un reactante en la superficie de un sólido), un perfil de concentración se desarrolla poco a poco cerca de la interfase sólido - líquido (ver Fig. 2.11).

En reacciones de disolución o precipitación de un sólido, la difusión a través de una zona adyacente a la interfase sólido - líquido puede ser controlante de la velocidad. En condiciones de agitación constante, el espesor de esta zona permanece constante y pronto se obtiene una condición de estado estacionario en la cual la cantidad de material que entra en la zona es igual a la que deja la zona. [13]

$$\text{vol. consumo del reactivo} = \text{vol. aporte por difusión y } C = C(t, x)$$



**Figura 2.11 Perfil de concentración de un reactante (que se consume) cerca de la interfase sólido - líquido en función del tiempo y de la distancia.<sup>[13]</sup>**

La primera ley de Fick (2.8) establece una relación lineal entre la tasa de transporte difusivo de una especie acuosa y el gradiente de concentración de esta misma en la solución, lo que se traduce en:

$$J = -D \cdot \frac{\partial C}{\partial d} \quad (2.8)$$

donde ( $J$ ,  $\text{mol} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ ) corresponde a la tasa de transporte difusivo; ( $D$ ,  $\text{m}^2/\text{s}$ ); a la constante de difusividad; ( $C$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ) corresponde a concentración; y ( $d$ ,  $\text{m}$ ) a la distancia. Bajo un CTM, la concentración de la especie reactante disminuye a medida que la distancia al electrodo se reduce, como se desprende de la ecuación 2.8. Si se asume que esta disminución ocurre de manera lineal a través de la capa de difusión (Figura 2.9) y se considera la relación entre  $J$  e  $i$  (ver ecuación 2.4), se obtiene la Ley de Fick:

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{(C_b - C_s)}{\delta} \quad (2.9)$$

donde ( $C_b$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ) corresponde a la concentración del reactante en el seno de la solución; ( $C_s$ ,  $\text{mol}/\text{m}^3$ ), a la concentración del reactante en la superficie del electrodo; y ( $\delta$ ,  $\text{m}$ ), al espesor de la capa de difusión alrededor del electrodo. Cuando  $C_s$  se hace nulo (ecuación 2.10), la densidad de corriente alcanza un valor límite y se obtiene la densidad de corriente límite ( $i_L$ ,  $\text{A}/\text{m}^2$ ).

$$i_L = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_b}{\delta} \quad (2.10)$$

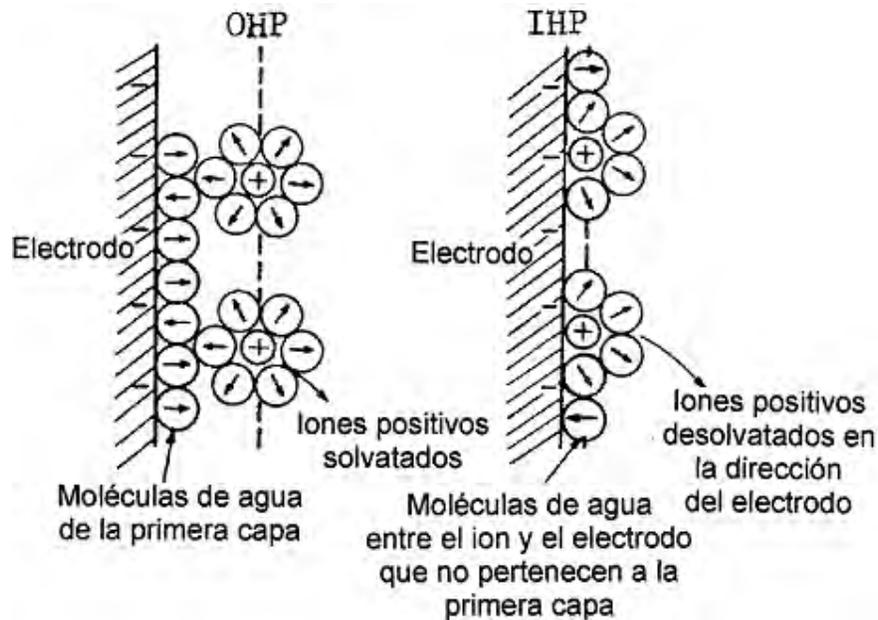
La densidad de corriente límite es inversamente proporcional al espesor de la capa de difusión, que depende de la velocidad de la solución relativa al electrodo.

- El control mixto (CM) se produce cuando la velocidad de transferencia de materia, dada por  $i_L$ , es comparable a la de transferencia de carga. <sup>[1]</sup>

## 2.6 La doble capa electroquímica

La reacción electroquímica sobre un electrodo es heterogénea y sucede en el interior de una zona o capa interfasial.

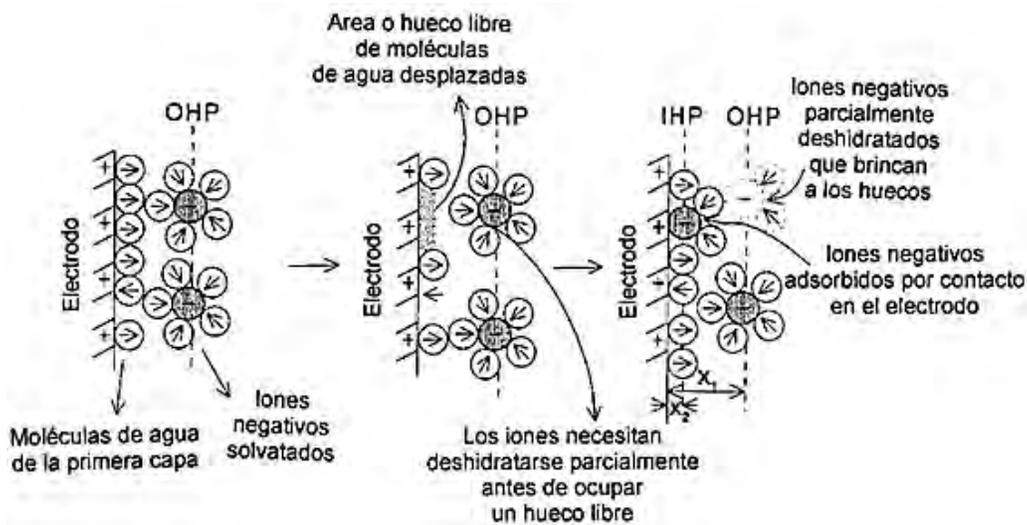
La carga eléctrica de los sólidos presentes en una pulpa acuosa atrae una “atmosfera” de iones de carga contraria. Parte de la atmósfera es difusa y la carga de superficie, en conjunto con la capa difusa, constituye la doble capa eléctrica.



**Figura 2.12** Dependiendo del tipo de adsorción, Helmholtz plantea una capa interna (IHP: Inner Helmholtz plane) o una capa externa (OHP: Outer Helmholtz plane). <sup>[14]</sup>

Ésta se observa en la Figura (2.12), la doble capa se establece entre la carga distribuida a lo largo del electrodo y la que se asocia al OHP.

La estructura de esta doble capa electroquímica (DCE) la que bajo condiciones de equilibrio o fuera de él es la que va a determinar la magnitud y la distribución del gradiente de potencial entre ambas fases del electrodo. Además, afecta a las concentraciones y el estado o nivel energético de las especies que reaccionan o se producen electroquímicamente. En resumen, determinará si la cinética de una reacción electroquímica sobre un electrodo va a ser más o menos rápida. Figura 2.13.



**Figura 2.13 Proceso de Adsorción por contacto.** [14]

En la doble capa eléctrica se distinguen las siguientes zonas: la carga superficial, la capa de Stern (constituida por los iones de la fase acuosa próxima a la superficie, siguiendo la relación de Boltzmann con relación a la distancia a la superficie), y la fase líquida (Figura 2.14).

En el modelo más simple de la doble capa eléctrica, mostrado en la Figura 2.15a, existen apenas dos zonas de carga, la carga de superficie y la capa de Gouy. Este modelo es aproximadamente válido si el enlace de adsorción es puramente electrostático, o sea, en ausencia de cualquier enlace químico primario. Los iones contrarios de la capa de Gouy están plenamente hidratados y no se aproximan a la superficie más que sus radios de hidratación.

Si ocurre adsorción específica, la doble capa eléctrica se considera formada por tres zonas de carga (Figura 2.15b). Las tres zonas de carga son: la carga superficial, la carga específicamente adsorbida y la carga de la capa de Gouy. Iones específicamente adsorbidos se aproximan más a la superficie que aquellos no específicamente adsorbidos. Por otra parte, en la Figura 2.15c se representa la situación de adsorción super-equivalente, cuando iones específicamente adsorbidos revierten la carga original.

Cuando las partículas de una pulpa se desplazan en relación al fluido, surge un plano en el cual la doble capa eléctrica se parte, que sería el plano de cizallamiento. Este desplazamiento diferencial de las partes de la doble capa eléctrica lleva al apareamiento de un potencial eléctrico (potencial electrocinético), llamado potencial zeta. [1]

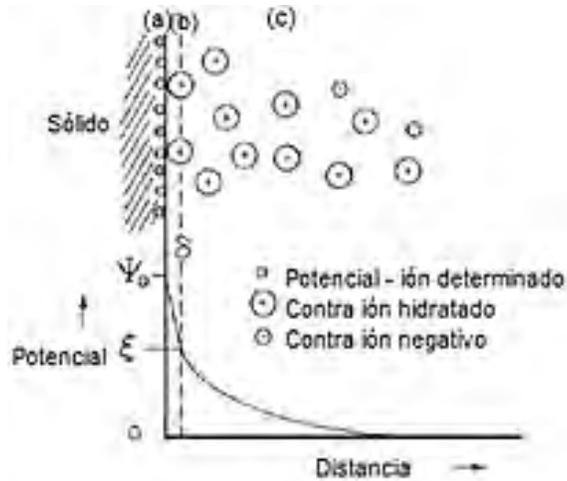


Figura 2.14 Representación esquemática de la doble capa eléctrica (Carga superficial, Capa de Stern y Capa difusa de contraiones).<sup>[14]</sup>

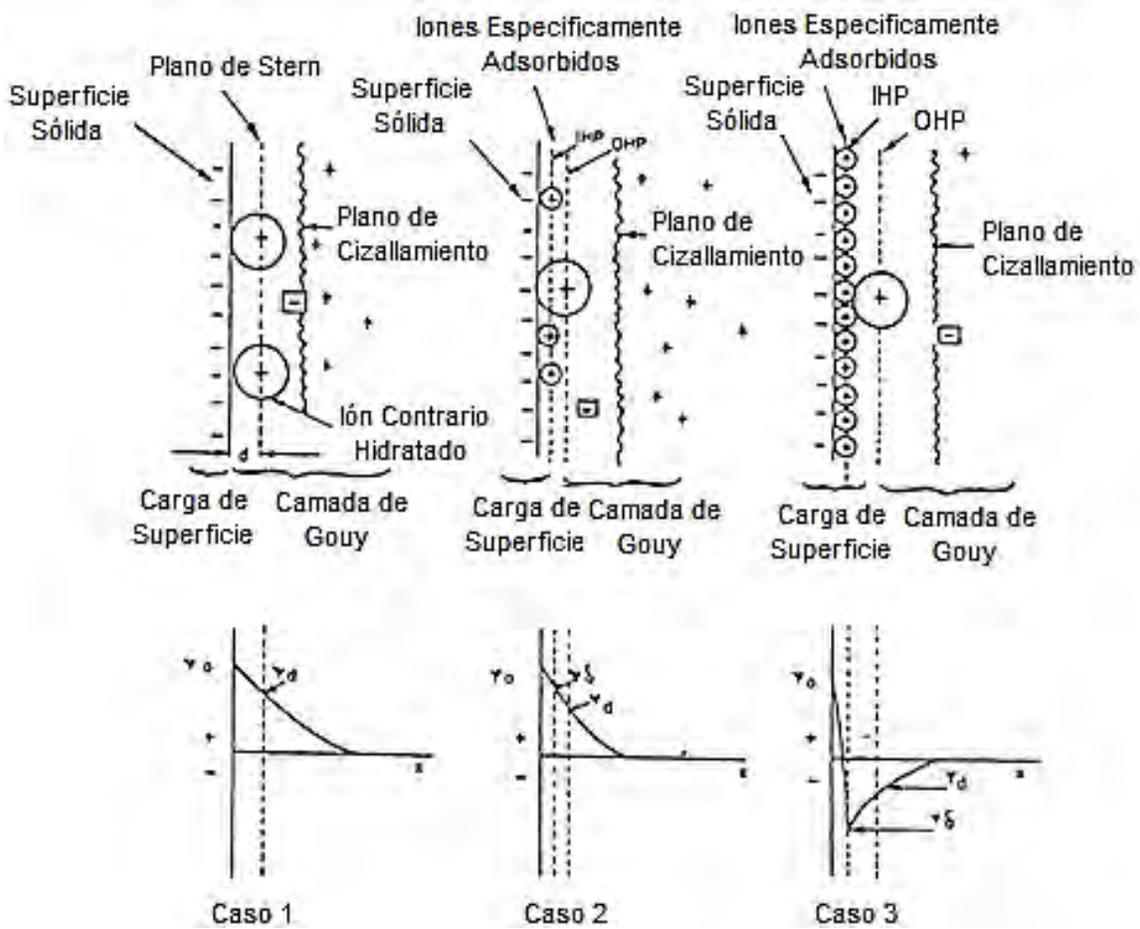


Figura 2.15 Modelos de la doble capa eléctrica. a) Modelo simple, b) Modelo con iones adsorbidos específicamente y c) Modelo con iones adsorbidos específicamente (adsorción súper equivalente).<sup>[14]</sup>

## 2.7 Celdas Galvánicas y Electrolíticas

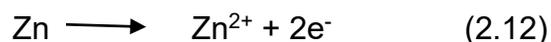
La electroquímica es la parte de la físicoquímica que trata la relación entre la electricidad y las reacciones químicas, esas reacciones químicas que dan lugar a energía eléctrica (celdas o pilas galvánicas) y el proceso inverso de estas reacciones que tienen lugar por medio de energía eléctrica (celda de electrólisis).

Entenderemos por electricidad al flujo de partículas con carga eléctrica, o cargadas eléctricamente, a través de un conductor debido a una diferencia de potencial eléctrico entre los terminales del flujo, y es desde un punto de potencial negativo alto a otro de bajo potencial.

En el estudio de las celdas galvánicas hay dos cosas a determinar, una la tensión o fuerza electromotriz de la celda y otra la reacción responsable de tal fuerza electromotriz. Consideremos para ello la celda de Daniell.<sup>[12]</sup> Dicha celda, como lo muestra la Figura 2.16, consta de un electrodo de Zn sumergido en una disolución de ZnSO<sub>4</sub> y otro de Cu sumergido en una de CuSO<sub>4</sub>. Cada electrodo con su disolución se llama un semi-elemento de la celda ó semi-celda (que corresponden a una semi-reacción); en este caso, los dos semi-elementos están separados por un tabique poroso que evita que se mezclen las dos disoluciones, pero permite un contacto eléctrico. Cuando los dos electrodos se unen, una corriente eléctrica circula de uno a otro, como puede observarse intercalando un amperímetro, debido a que existe una diferencia de potencial entre los dos electrodos. La reacción que da lugar a esta fuerza electromotriz es:



Esta reacción se puede descomponer en dos semi-reacciones, una que tiene lugar en el electrodo de la izquierda:

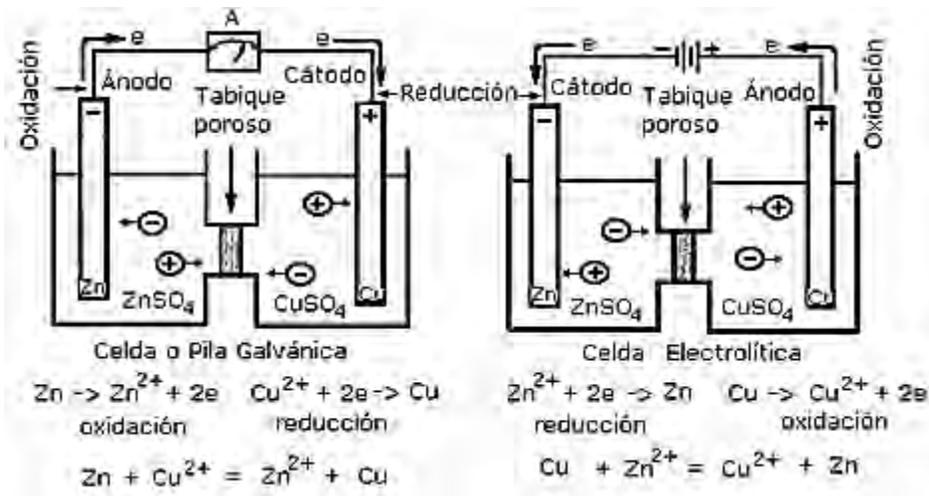


y otra que tiene lugar en el de la derecha :



Recordando que toda semi-reacción que da lugar a electrones es una oxidación y que la que consume electrones es una reducción, en el electrodo de la izquierda ocurre una oxidación quedando, por tanto, el Zn cargado negativamente, y en el semi-elemento del Cu ocurre una reducción, quedando éste cargado positivamente. Los electrones salen, pues, del electrodo negativo y van al positivo a través del conductor que une ambos electrodos.

El electrodo en el que ocurre la oxidación se llama ánodo y está cargado negativamente, el electrodo en que ocurre la reducción se llama cátodo y está cargado positivamente.



**Figura 2.16 Representación de una Celda Galvánica (Pila de Daniell) y Electrolítica.<sup>[12]</sup>**

En la disolución las cargas eléctricas son transportadas por los iones, moviéndose los iones negativos hacia el electrodo negativo y los positivos hacia el electrodo positivo. Si se suman las semi-reacciones 2.12 y 2.13 se obtiene la reacción 2.11, que es la reacción de la celda, que da lugar a una fuerza electromotriz. Ésta fuerza electromotriz (FEM) de una celda galvánica se define como:

$$E_{pila} = E(\text{cátodo}) - E(\text{ánodo}) \quad (2.14)$$

Si aplicamos a la Celda de Daniell, que estamos considerando, un potencial mayor que la fuerza electromotriz de la celda, entonces se invierte el proceso químico en los electrodos. El Zn se transforma en cátodo y el Cu en ánodo, como se indica en la Figura 2.15, trabajando ahora el sistema como una celda electrolítica. En este caso el flujo de electrones es desde el Cu al Zn, y en la disolución los iones negativos se dirigen al electrodo positivo (ánodo), y viceversa. Hay que hacer notar que la denominación de ánodo y cátodo, en cuanto a polaridad del electrodo se refiere, es diferente según se trate de una celda galvánica o una electrolítica. No obstante, en cualquiera de los dos casos el ánodo es el electrodo en el que ocurre la oxidación y se forman electrones y el cátodo el electrodo donde ocurre la reducción y gastan electrones. El flujo de electrones va siempre, del ánodo al cátodo. En la Tabla 2.1 se sintetiza la polaridad de cada caso.

**Tabla 2.1 Polaridad de Pilas y Celdas.** <sup>[12]</sup>

		Pila		Celda	
Electrodo	Semi-reacción	Polaridad	Potencial	Polaridad	Potencial
Ánodo	Oxidación	-	E(-)	+	E(+)
Cátodo	Reducción	+	E(+)	-	E(-)

Con objeto de poder aplicar la termodinámica a las celdas galvánicas, éstas han de funcionar reversiblemente, pues como sabemos, la termodinámica sólo puede estudiar fenómenos que ocurren reversiblemente. Para que una celda galvánica funcione reversiblemente se ha de cumplir que:

1. La reacción de la celda se invierta al invertir el sentido de la corriente en la misma.
2. La diferencia de potencial necesaria para invertir el sentido de la corriente en la celda ha de exceder en una cantidad infinitesimal a la fuerza electromotriz de la celda cuando ésta funciona como una celda galvánica. <sup>[1]</sup>

El signo y valor de la fuerza electromotriz, así como la variación de la energía libre de Gibbs ( $\Delta G$ ), es una indicación de la tendencia del sistema a reaccionar. Ésta está definida por:

$$\Delta G = G(\text{productos}) - G(\text{reactivos}) \quad (2.15)$$

Como el trabajo eléctrico realizado por la celda es igual:

$$WE(\text{Joule}) = I (\text{Amper}) * t (\text{segundos}) * E \quad \Leftrightarrow \quad (\text{Volt}) = Q (\text{Coulomb}) * E (\text{Volt})$$

Si  $z$  es el número de equivalentes que reaccionan, entonces  $Q = z * F$ . Si la celda reacciona reversiblemente y  $T$  y  $P$  se mantienen constantes, este trabajo debe ser igual a la variación de energía libre de la reacción, es decir,  $\Delta G = -z * F * E$ . Dando  $\Delta G$  en Joule si  $F$  está en Coulomb y  $E$  en Volt. Por tanto, una vez escrita la reacción, la espontaneidad de la misma se puede juzgar por el signo de  $\Delta G$  ó  $E$ . La relación entre signos se muestra en la Tabla 2.2.

**Tabla 2.2 Correspondencia de signos para la energía libre de Gibbs y el potencial eléctrico.** <sup>[12]</sup>

$\Delta G$	E	Reacción
-	+	Espontánea
+	-	No espontánea
0	0	Equilibrio

## 2.8 Electrobeneficio de Cobre

El electrobeneficio o electro-obtención (EO) de cobre es un proceso electroquímico mediante el cual se recupera cobre en forma sólida a partir de una solución rica en iones cobre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), que generalmente se realiza en una celda compuesta por un cátodo sobre el cual se recuperará el cobre y por un ánodo que debe ser inerte o insoluble para evitar la contaminación de la solución. En la mayoría de las operaciones se utilizan cátodos permanentes de acero inoxidable y los ánodos son de placas de una aleación de plomo (Pb - Ca - Sn).

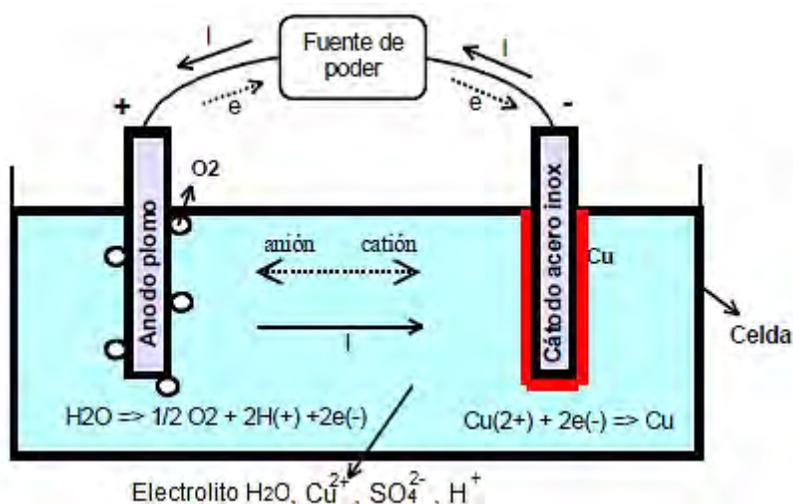
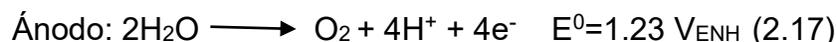


Figura 2.17 Circuito de Electrobeneficio de Cobre. [13]

Todas las placas están conectadas de manera de conformar un circuito por el que se hace circular una corriente eléctrica continua, desde un ánodo al cátodo. Como se muestra en la Figura 2.17, el cobre en solución en la forma de ión  $\text{Cu}^{2+}$ , es atraído por el polo negativo representado por los cátodos, migra hacia éstos y se deposita en su superficie como  $\text{Cu}^0$ .

En la EO convencional, la reacción que ocurre en el ánodo es la disociación de agua, que no afecta la eficiencia en el uso de la corriente debido a que no genera cationes que se puedan reducir en el cátodo (en el rango de densidades de corriente usadas en este proceso). Sin embargo, el uso de esta reacción anódica requiere un elevado voltaje de celda, resultando esto en un alto consumo de energía. Estudios previos realizados por diversos autores, algunos de los cuales se han llevado a cabo en el Laboratorio de Electrometalurgia de la Universidad de Chile, han demostrado la factibilidad del uso de la oxidación de  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^{3+}$  como reacción anódica en la EO del cobre. Sin embargo, el uso de esta reacción anódica en la EO con lleva una disminución de la eficiencia de corriente catódica, debido a que una parte de la corriente se consume en la reducción de los iones de  $\text{Fe}^{3+}$  que se encuentran en las cercanías del cátodo. La principal impureza desde el punto de vista de eficiencia de corriente es la contaminación del electrolito con la presencia el  $\text{Fe}^{3+}$ . [7]

Las reacciones fundamentales que ocurren en el electrobeneficio son:



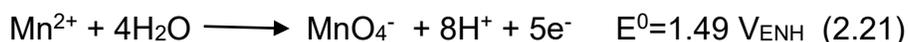
El efecto de la electro obtención sobre el electrolito consiste en disminuir su concentración de cobre, al depositarse éste sobre el cátodo, y aumentar su concentración de ácido, debido a la liberación de protones generada por la reacción (2.17). Además de las reacciones fundamentales, ocurren otras reacciones indeseadas que consumen parte de la corriente impuesta sobre el sistema y disminuyen la eficiencia del proceso, debido a que ésta se mide respecto de la corriente utilizada para reducir cobre solamente. Dependen de las impurezas presentes en la solución, las cuales varían de una operación a otra; para éste estudio el electrolito que se ve involucrado es el correspondiente al de un agua de proceso de flotación y no es el que se tiene comúnmente en un proceso de electrobeneficio convencional.

Las reacciones parasitarias que pueden encontrarse más habitualmente son las siguientes:

En el cátodo



En el ánodo



De acuerdo a trabajos previos, las reacciones (2.16) y (2.17) están bajo control mixto o de transferencia de carga, mientras que las reacciones (2.18) y (2.20) están controladas por transferencia de masa. Debido a la baja concentración de los reactantes, se puede suponer que las reacciones (2.21), (2.22) y (2.23) están también controladas por transferencia de masa.<sup>[7]</sup>

### 2.8.1 Consideraciones energéticas

El proceso de electrobeneficio requiere energía para conducir las reacciones, para vencer la resistencia de la solución y para compensar las varias pérdidas que se producen en el proceso. El efecto de la electro-obtención sobre el electrolito consiste en disminuir su concentración de cobre, al depositarse éste sobre el cátodo, y aumentar su concentración de ácido, debido a la liberación de protones generada por la reacción.

El electrobeneficio se lleva a cabo a una corriente constante definida por el usuario, y la energía total consumida es igual al producto del voltaje, la corriente y el tiempo de operación. El valor de la densidad de corriente varía entre los 250 A/m<sup>2</sup> y 360 A/m<sup>2</sup> dependiendo de la faena minera, mientras que la tensión de celda, eficiencia de corriente y consumo específico de energía fluctúan alrededor de 2 V, 95% y 2 kWh/kg Cu, respectivamente.

**Tabla 2.3 Voltaje total y Diferencias de potencial involucradas en el proceso de electrobeneficio de cobre. [7]**

	E (Voltaje)	Eficiencia (%)
Diferencia de potenciales de equilibrio	0.89	43
Sobre potencial Anódico	0.85	41
Sobre potencial Catódico	0.05	2
Caída IR de la solución	0.2	9
Pérdidas varias	0.1	5
Voltaje total (Vcel)	2.09	100

Como se puede apreciar en la Tabla 2.3, el sobre potencial anódico en conjunto con la diferencia de potenciales de equilibrio entre las reacciones anódica y catódica representan un 84% del voltaje total de celda; es decir, son los principales responsables de los actuales consumos energéticos de la EO convencional. [7]

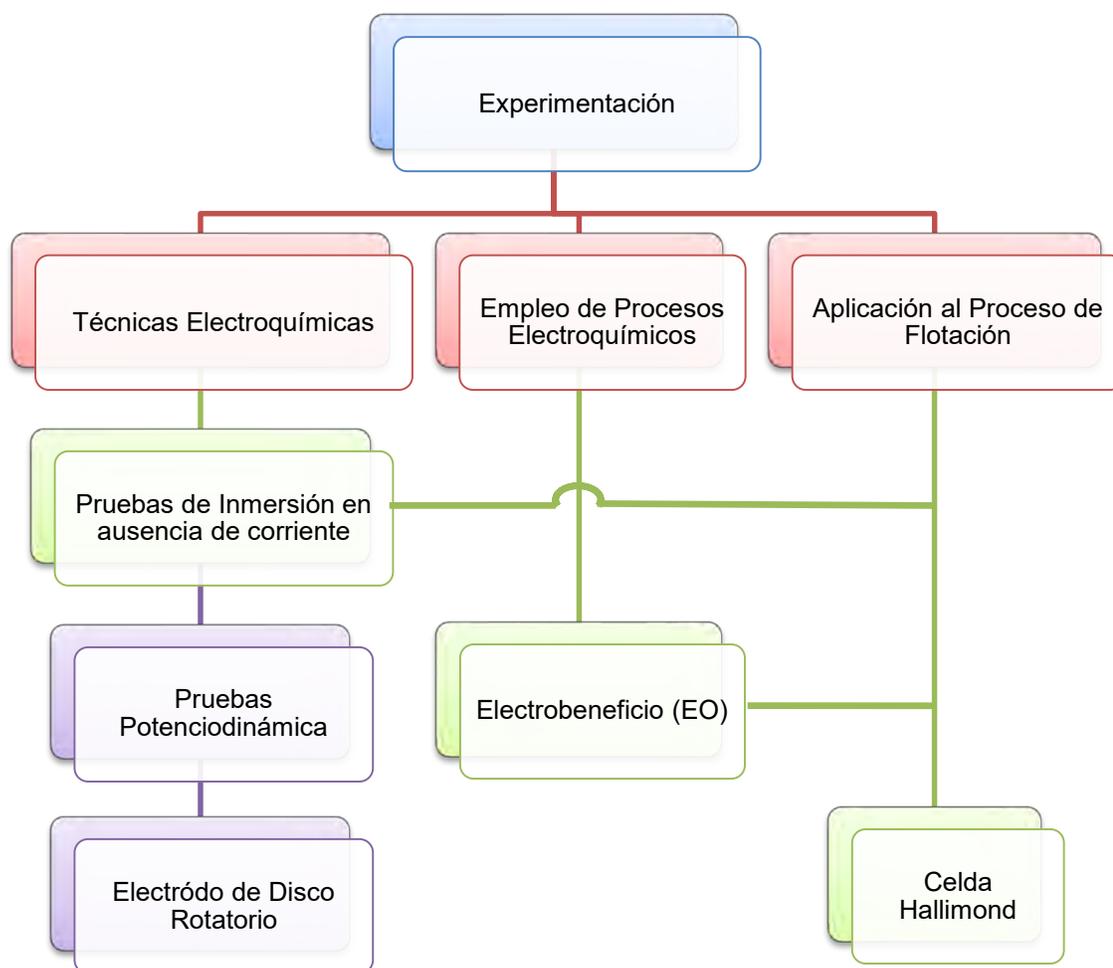
La reacción catódica puede ser separada en varias etapas:

1. Difusión del ión hidratado hacia la superficie
2. Adsorción del ión hidratado  $\text{Cu}^{2+}(\text{H}_2\text{O})_x$
3. Migración del ión hacia un sitio decrecimiento
4. Transferencia de electrones
5. Deshidratación de electrones
6. Cristalización [12]

# **CAPITULO 3. EXPERIMENTACIÓN**

### 3.1 Diseño experimental

A continuación se muestra el diagrama experimental realizado en esta investigación, el cual para su fácil interpretación se ha dividido en tres etapas: a) Técnicas Electroquímicas, b) Procesos Electroquímicos y c) Proceso de Flotación. Como se muestra en la Figura 3.1.



**Figura 3.1 Diagrama Experimental llevado a cabo en las instalaciones del departamento de metalurgia.**

### 3.2 Reactivos, materiales y equipos

A continuación se describen los reactivos, materiales y equipos empleados en la experimentación de ésta tesis:

---

#### Reactivos

- Sulfato de Cobre ( $\text{CuSO}_4$ )
- Carbonato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )
- Sulfuro de Plomo ( $\text{PbS}$ )
- Sulfuro de Zinc ( $\text{ZnS}$ )
- Xantato Etílico de Potasio (XEK)
- Schinopsis Balansae (Quebracho colorado)
- Metil Isobutil Carbinol (MIBC)
- Agua destilada

---

#### Materiales

- Placas de acero inoxidable 304
- Placas de acero al carbón 1010
- Agitadores
- Caimanes
- Electrodo de grafito
- Electrodo de Pt
- Electrodo de Ag-AgCl
- Lijas 240, 320, 400 y 600
- Matraz aforado (2L)
- Vasos de precipitados
- Espátula

---

#### Equipos

- Balanza analítica
  - Parrilla de agitación
  - pH-metro
  - Celda de Flotación
  - Celda Hallimond
  - Potenciostato BioLogic (VMP3)
  - Potenciostato VersaStat (Princeton Applied Research)
  - Multímetro (Fluke 88V)
  - Equipo de EAA Perkin Elmer (3100)
  - Electrodo de Disco Rotatorio (PINE)
  - Programa EC-Lab V10.44
  - Microscopio Óptico
  - Fuente de Poder GWINSTEK
  - Estufa
-

### 3.3 Desarrollo experimental

#### 3.3.1 Técnicas Electroquímicas

##### 3.3.1.1 Pruebas de Inmersión en ausencia de corriente

Para conocer las condiciones de reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  por inmersión (en ausencia de corriente aplicada) se realizaron diferentes pruebas de deposición de cobre, simulando las condiciones de pH y concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  del agua de proceso de flotación que se tiene en la planta de beneficio, esto es a partir de reacciones espontáneas que ocurren entre el cobre en solución y un metal como es el acero inoxidable y el acero al carbón, en donde se genera una celda galvánica que obtiene la energía eléctrica de las reacciones, sin necesitar de una corriente para obtener la deposición del cobre.<sup>[12]</sup>

De acuerdo con lo anterior se trabajó con dos diferentes electrodos (acero inoxidable y acero al carbón), y con una matriz experimental de 3x4, es decir, con 3 distintas concentraciones y 4 tiempos de exposición, como se muestra en la Tabla 3.1. Cabe señalar que en la experimentación se mantuvo como constante un pH de 8, la temperatura ambiente y un nivel de agitación de 100 rpm.

**Tabla 3.1 Matriz experimental investigada sobre electrodos de acero inoxidable y acero al carbón.**

	0.5 horas	1.0 horas	1.5 horas	4.0 horas
10 ppm $\text{Cu}^{2+}$	X	X	X	X
20 ppm $\text{Cu}^{2+}$	X	X	X	X
40 ppm $\text{Cu}^{2+}$	X	X	X	X

Los pasos realizados en ésta etapa de experimentación fueron:

- 1.- Se preparó el electrolito en un matraz aforado de 2L y se utilizó agua destilada y  $\text{CuSO}_4$  para obtener las concentraciones deseadas, para tener el pH requerido se agregó  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .
- 2.- Se lijaron 4 placas de acero inoxidable 304 y 4 de acero al carbón 1010 y se limpiaron con acetona para evitar cualquier tipo de impureza y grasa presente.
- 3.- Una vez preparados los electrolitos a las condiciones mencionadas en la Tabla 3.1, se colocaron en vasos de precipitados junto con un electrodo de acero inoxidable ó bajo carbón respectivamente y se procedió a aplicar agitación, como se muestra en la Figura 3.2.

4.- Finalizada cada prueba el electrolito fue enviado a su análisis por medio de la técnica de Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA) para determinar la cantidad de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en dicha solución.

5.- Como punto final de ésta etapa se observan las placas de acero inoxidable y acero al carbón.



**Figura 3.2 Arreglo empleado en la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  por inmersión a 0.5, 1, 1.5 y 4 horas.**

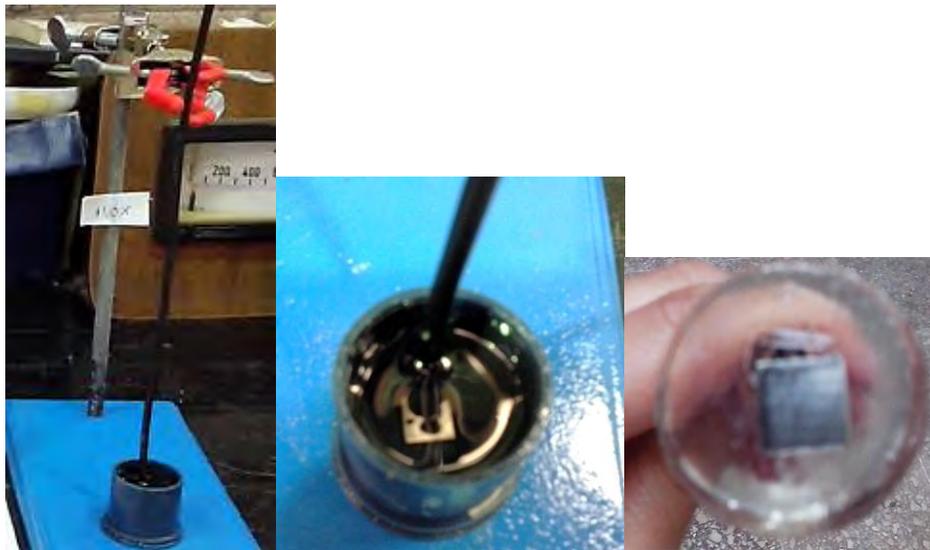
### 3.3.1.2 Pruebas Potenciodinámicas

Las condiciones experimentales que se realizaron en las pruebas potenciodinámicas han sido descritas en la Tabla 3.1, es decir, utilizando 3 concentraciones, y 2 distintos aceros (304 y 1010), y en ausencia y presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  expuestos a un pH de 8.

Los pasos realizados en ésta etapa fueron:

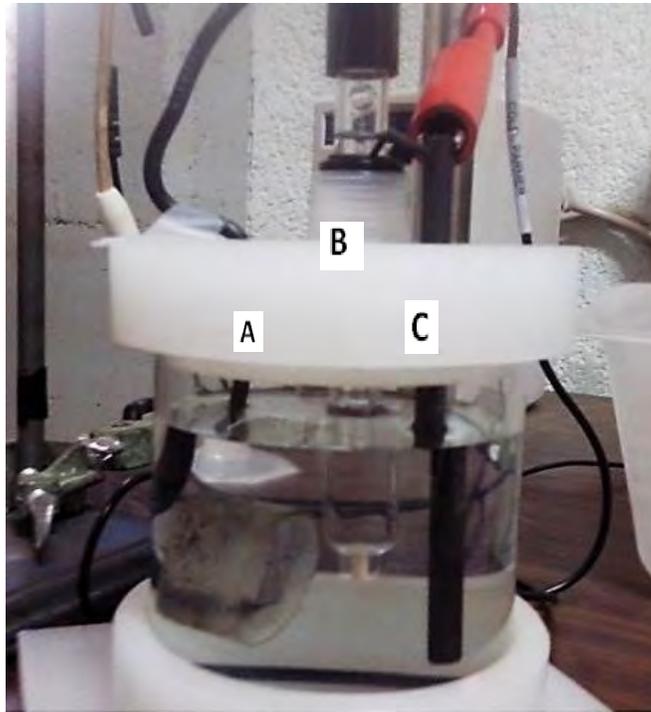
1.- Se mandó a construir un tipo de celda especial para el proceso de captación de iones cobre. (Ver ANEXO 2).

2.- Se construyeron los electrodos de trabajo necesarios para la celda electroquímica, para ello se cortaron placas de ambos tipos de aceros obteniendo un área de trabajo de  $1\text{cm}^2$  y utilizando un alambre de cobre como conductor eléctrico. Estas placas se montaron en una resina de colada en frío, como se muestra en la Figura 3.3. Cabe señalar que se recubrió el contacto entre el acero y el cobre con pintura de grafito para asegurar que la resina no impidiera el paso de corriente.



**Figura 3.3 Elaboración de los electrodos de trabajo montados en resina.**

3.- Se preparó el electrolito de la forma descrita en la prueba anterior y se montó la celda electrolítica, colocando en ella el electrodo de trabajo (acero inoxidable o acero al carbón), el contraelectrodo inerte (grafito), y el electrodo de referencia ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ) como se muestra en la Figura 3.4.



**Figura 3.4 Celda electrolítica en donde se puede apreciar la placa de acero inoxidable como electrodo de trabajo (A), el electrodo de referencia Ag/AgCl (B) y el electrodo auxiliar hecho de grafito (C).**

4.- Una vez colocado el sistema electrolítico con ayuda de un potenciostato se polarizó catódica y anódicamente aplicando un potencial de -3 a 1.0 V, con una velocidad de barrido de 20mV/s.

### 3.3.1.3 Electrodo de Disco Rotatorio

Con el objeto de afirmar si el proceso está controlado por un mecanismo difusivo, se empleó la técnica de disco rotatorio, bajo las condiciones siguientes:

- Concentración 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$
- Electrodo de disco rotatorio, acero inoxidable 304
- Velocidades de rotación 0, 100, 500 y 1000 rpm.

De acuerdo a los resultados obtenidos con trabajos previos <sup>[8]</sup> se observó que la concentración crítica de cobre en una celda de flotación es de 10 ppm, por tal motivo se decidió para ésta prueba sólo trabajar a esa concentración.

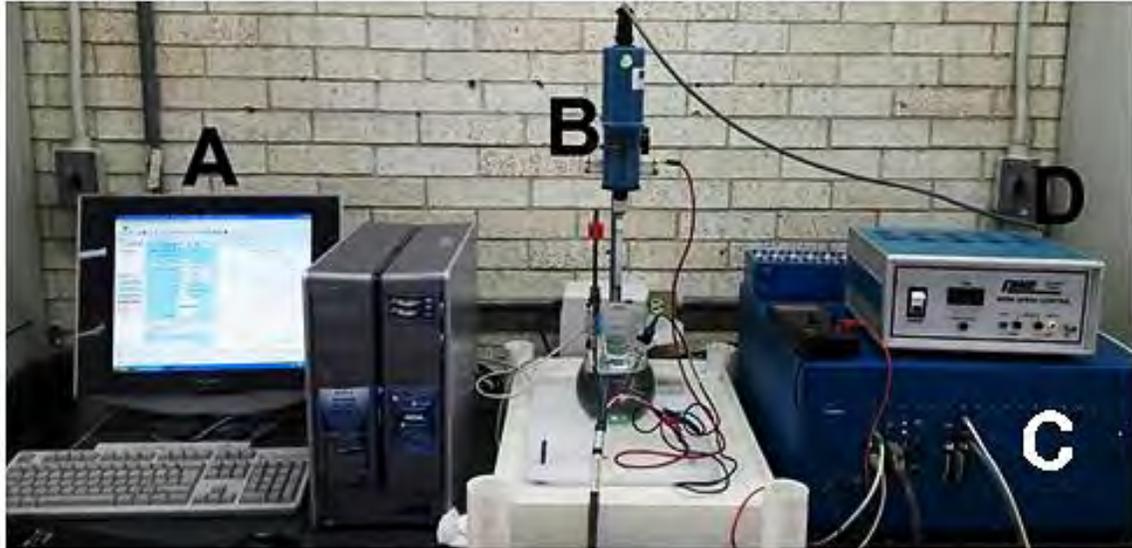
El procedimiento llevado a cabo para cada prueba realizada en esta técnica fue el siguiente:

1.- El electrodo de disco rotatorio fue lijado con el objetivo de eliminar superficialmente cualquier tipo de impureza que pudiese perjudicar la medición, se observó al microscopio para poder comparar la superficie antes y después de la prueba.

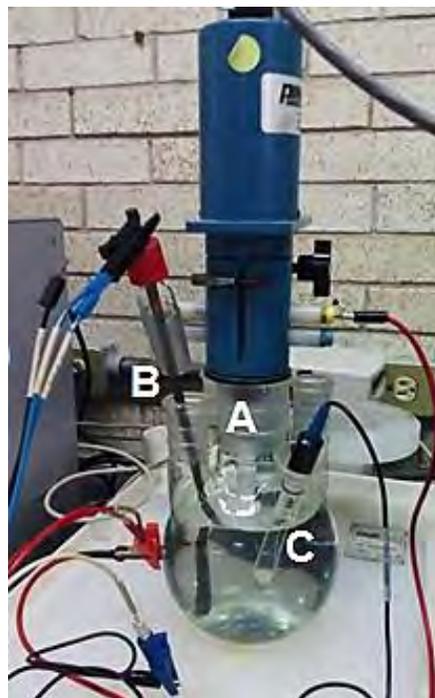
2.- Se preparó el electrolito a 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , y se ajustó el pH a 7 con  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , calibrando el pH-metro previamente.

3.- Se montó el equipo y la celda como se muestra en la Figura 3.5 y 3.6 respectivamente, y se utilizó un electrodo de referencia de Ag/AgCl y un contraelectrodo de grafito.

4.- El multímetro se conectó a la celda para poder medir las variaciones de potencial al mismo tiempo que se midió con el programa. La celda se conectó al potencióstato y con el programa EC-Lab V10.44 se registró el potencial de reposo, y se polarizó catódicamente hasta -0.4 V aproximadamente, con una velocidad de barrido de 60mV/min o 1mV/s, registrando los datos de todas las pruebas realizadas.



**Figura 3.5 Arreglo experimental de Celda para el Electrodo de Disco Rotatorio. Software EC-Lab V10.44 (A), Electrodo de Disco Rotatorio (B), Potenciostato (C) y Control de velocidades (D).**



**Figura 3.6 Arreglo experimental para celda con electrodo de disco rotatorio (A), Contra Electrodo de grafito (B) y Electrodo de Referencia de Ag/AgCl (C).**

### 3.3.2 Empleo de Procesos Electroquímicos

#### 3.3.2.1 Electrobeneficio de Cu

Para la realización del electrobeneficio de cobre se realizaron los siguientes pasos:

- 1.- Se preparó la misma concentración de 10 ppm de cobre con carbonato de sodio a pH de 7.5, y se lijó el electrodo de acero inoxidable.
- 2.- Se vació el electrolito a la celda y se realizó el arreglo descrito en la figura 3.7, donde se observa que el acero inoxidable (cátodo) se conectó al cable negro y el alambre de platino (ánodo inerte) al cable rojo.



Figura 3.7 Sistema de electrodeposición de Cobre.

- 3.- Se le dio al electrolito una agitación constante, y se le aplicó un voltaje durante un tiempo determinado, realizando distintos experimentos como se describen en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2 Matriz experimental 3x3 trabajada para pruebas de electrobeneficio de Cu.

Experimento	Voltaje (V)	Tiempo (min)
EO <sub>1</sub>	2	2
EO <sub>2</sub>	2.5	40
EO <sub>3</sub>	3.5	10

- 4.- Al finalizar cada experimento se tomó una muestra para su posterior análisis por EAA.

### 3.3.3 Aplicación al Proceso de Flotación

#### 3.3.3.1 Flotación Celda Hallimond (Tratamiento por inmersión)

Se trabajaron las pruebas de flotación en celda Hallimond con una concentración de 10 ppm y a pH 7.5 debido a que éste es el pH aproximado que se tiene en la salida de los tanques espesadores de Pb, Zn, y colas. Para el tratamiento del agua se utilizó como electrodo el acero inoxidable 304 ya que con él se obtuvieron mejores resultados en las pruebas realizadas anteriormente.

Se realizaron 3 pruebas de flotación; una del circuito de sulfuro de plomo, otra del circuito de sulfuro de zinc, y la última del circuito de sulfuro de plomo en ausencia de plomo con el objetivo de ver el efecto obtenido del agua tratada. Para lo cual se siguieron los siguientes pasos:

1.- Se instaló la celda de flotación Hallimond como se muestra en la Figura 3.8. En dicha celda se colocó un volumen de 110 ml de agua y 1 gramo de mineral, realizando las flotaciones con un flujo de aire de 2.5-3.0 cm<sup>3</sup>/s, y con agitación constante.



**Figura 3.8 Celda de flotación Hallimond.**

2.- Se pesó 1 gramo de PbS con un tamaño de partícula de malla +200 (75 µm), con ayuda de una probeta se midió una cantidad de 110ml de agua destilada y se realizó la flotación siguiendo las condiciones de trabajo que se muestran en la Tabla 3.3.

**Tabla 3.3 Condiciones experimentales para el circuito de plomo.**

<b>Circuito de PbS</b>				
Tiempo de Acondicionamiento (minutos)				Tiempo de flotación (minutos)
	2	5	1	2
Reactivos				
Modificador	Depresor	Colector	Espumante	
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Schinopsis Balansae	XEK [M.]	MIBC (ml)	
pH 9	-	1.5X10 <sup>-4</sup>	.001	
Orden de adición				
<b>1</b>	2	3	4	



**Figura 3.9 Flotación de PbS durante 2 minutos.**

- 3.- Una vez terminada la flotación se recolectaron tanto el concentrado y las colas para filtrarlos y secarlos en el horno.
- 4.- Se pesó el mineral obtenido en ambos productos para calcular el porcentaje de recuperación (%Re).
- 5.- Al concluir cada flotación se lavó la celda para evitar que se contamine la nueva muestra.
- 6.- Se pesó 1g.de ZnS con tamaño de partícula de +200 mallas (75  $\mu$ m) y se realizó la flotación bajo las condiciones mostradas en la Figura 3.4.

**Tabla 3.4 Condiciones experimentales para el circuito de zinc.**

Circuito de ZnS				
Tiempo de Acondicionamiento (minutos)				Tiempo de flotación (minutos)
15	2	5	1	2
Reactivos				
Activador	Modificador	Depresor	Colector	Espumante
CuSO <sub>4</sub> [M.]	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	Schinopsis Balansae (ppm)	XEK [M.]	MIBC (ml)
1.5X10 <sup>-4</sup>	pH 11	20	-	.001
Orden de adición				
	1	2		3



**Figura 3.10 Flotación de ZnS durante 2 minutos.**

7.- El agua tanto del concentrado como de colas obtenidas en el circuito de zinc se filtraron para su posterior tratamiento y el concentrado como colas obtenidas se secó y se pesó para obtener el % de Recuperación.

8.- Al filtrado obtenido se le dio un tratamiento de captación de Cu<sup>2+</sup> (Figura 3.11), correspondiente a las condiciones óptimas establecidas en las pruebas de cinética de reacción, y que pueden observarse en la Tabla 3.5.

**Tabla 3.5 Condiciones experimentales para el tratamiento del agua del circuito de zinc.**

Tratamiento de agua		
Material	Agitación	Tiempo (h)
Acero Inoxidable 304	Modificador	1
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	
	Ajustar a pH 7.5	



**Figura 3.11 Tratamiento del agua de proceso de flotación del circuito de Zn para la captación de  $\text{Cu}^{2+}$  a pH de 7.5, tiempo de 1 hora y electrodo de acero inoxidable.**

9.- Una vez terminado el tratamiento se realizó la flotación para el circuito llamado de plomo, pero que se realiza en ausencia del mismo, siguiendo las condiciones mostradas en la Tabla 3.6.

**Tabla 3.6 Condiciones experimentales para la flotación de zinc por medio del tratamiento de agua.**

<b>Presencia de ZnS</b>				
Tiempo de Acondicionamiento (minutos)				Tiempo de flotación (minutos)
15	2	5	1	2
Reactivos				
Activador	Modificador	Depresor	Colector	Espumante
$\text{CuSO}_4$ [M.]	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	Schinopsis Balansae (ppm)	XEK [M.]	MIBC (ml)
0	pH 9	20	$1.5 \times 10^{-4}$	.001
Orden de adición				
	1	2	3	4



**Figura 3.12 Flotación de ZnS en el circuito de plomo.**

10.- De la misma forma que las pruebas anteriores el concentrado y las colas se filtraron, secaron y pesaron para obtener el %Re y al mismo tiempo la eficiencia del tratamiento.

11.- Por último se tomó una pequeña muestra del filtrado para su posterior análisis por EAA.

### 3.3.3.2 Flotación Celda Hallimond (Tratamiento por EO)

Como prueba final se realizó otra flotación en la celda Hallimond, pero ésta vez se utilizó agua previamente tratada por EO con el objetivo de determinar los efectos del tratamiento en los concentrados obtenidos, realizando una flotación previa que sirvió como blanco.

1.- Se pesó 1gr de ZnS con tamaño de partícula de +200 mallas, se preparó el mismo electrolito de cobre a una concentración de 10 ppm y se realizó la flotación como se muestra en la Tabla 3.4 y Figura 3.13.



**Figura 3.13 Flotación de ZnS en presencia de Cu<sup>2+</sup> realizada como blanco.**

2.- Tanto el concentrado como las colas obtenidas se secaron y pesaron para obtener el % de Recuperación.

3.- Una vez filtrada el agua se le dio un tratamiento de captación de Cu<sup>2+</sup> correspondiente a las mejores condiciones establecidas en las pruebas de electrobeneficio, como se muestra en la Figura 3.14.



**Figura 3.14 Tratamiento por EO con aplicación de 3.5 V durante 10 minutos.**

4.- Una vez que el electrolito ya ha sido tratado, se tomó una muestra para su análisis por EAA y el resto se utilizó para realizar la última flotación en la celda Hallimond siguiendo las condiciones que se muestran en la Tabla 3.6 y Figura 3.15.



**Figura 3.15 Flotación del ZnS después del tratamiento por EO.**

5.- De la misma forma que las pruebas anteriores el concentrado y las colas se filtraron, secaron y pesaron para obtener el %Re y al mismo tiempo la eficiencia del tratamiento.

6.- Por último se tomó una pequeña muestra del filtrado y se analizó vía EAA.

# **CAPITULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

## 4.1 Técnicas Electroquímicas

### 4.1.1 Pruebas de Inmersión en ausencia de corriente

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las pruebas por inmersión en ausencia de corriente, donde cualitativamente en las placas de acero 1010, se observó el avance en la depositación del cobre obtenido en éste tipo de estudio, y mostrados en las Figuras 4.1 a 4.5.



Figura 4.1 Placa de acero al carbón después de 0.5 horas de inmersión en 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Figura 4.2 Placa de acero al carbón después de 1.0 hora de inmersión en un electrolito con 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Figura 4.3 Placa de acero al carbón después de 1.15 horas de inmersión en un electrolito con 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Figura 4.4 Placa de acero al carbón después de 1.5 horas de inmersión en un electrolito con 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .

Figura 4.5 Placa de acero al carbón después de 4.0 horas de inmersión en un electrolito con 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ .



Figura 4.6 Placa de acero al carbón después de 4.0 horas de inmersión en un electrolito con 40 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ . Se observa con facilidad el depósito metálico de cobre.

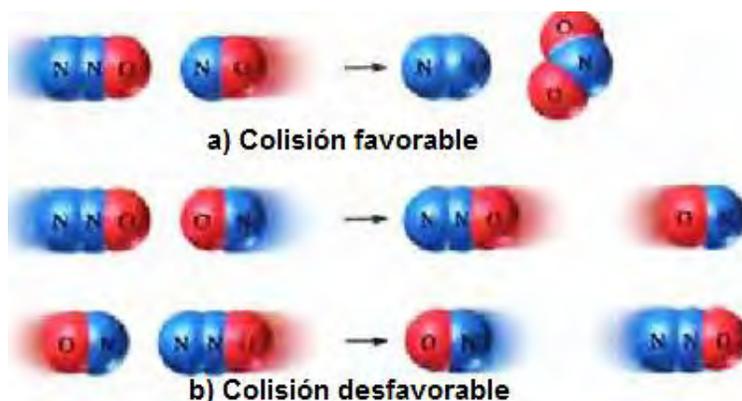
Cabe señalar que no fue posible apreciar claramente el depósito de cobre sobre las placas de los aceros para las concentraciones de 20 y 40 ppm.

Es importante señalar que se obtuvo el mejor depósito de cobre en las placas de acero al carbón después de 4 horas de inmersión en un electrolito con 40 ppm de cobre, esto se muestra en la Figura 4.6.

Para el tiempo de 0.5 a 1 hora se apreció notoriamente un aumento en la coloración “salmón” característica del cobre. Para el tiempo de 1.15 h., tenemos que visualmente esta coloración disminuyó y aumentó al tiempo de 1.5 horas, para finalmente disminuir de nuevo, mostrándose así fenómenos de redisolución de cobre.

En general, a medida que se forman los productos de una reacción, éstos van reaccionando entre sí para volver a formar reactivos, y la velocidad de formación de productos a partir de los reactivos se denomina velocidad de reacción directa, así como la velocidad de formación de reactivos a partir de la combinación de los productos se denomina velocidad de reacción inversa. En el equilibrio la velocidad de reacción neta es nula, lo que significa que las velocidades directa e inversa son iguales. Cuando la reacción está lejos de alcanzar el estado de equilibrio, domina la velocidad directa o inversa<sup>[3]</sup>.

Tomando en cuenta la teoría del estado de transición, se creó que existe una especie hipotética que se encuentra en un estado intermedio entre el estado de los reactivos y el de los productos, a la cual se le llama complejo activado. Éste complejo activado que se forma de las colisiones o bien se disocia de nuevo en los reactivos iniciales o tiende a formar algún producto. En la Figura 4.7 se ilustra el resultado de las colisiones entre algunas moléculas.



**Figura 4.7 Colisiones moleculares y reacciones químicas. a) Una colisión favorable entre moléculas de N<sub>2</sub>O y NO que da como resultado los productos N<sub>2</sub> y NO<sub>2</sub>, y b) Dos colisiones desfavorables entre las moléculas de N<sub>2</sub>O y NO; no se produce reacción química como resultado de la colisión.<sup>[3]</sup>**

Debido a esto aunque se mantenga agitación favoreciendo el número de colisiones presentes sabemos que no todas son efectivas, por lo tanto el cobre que se tiene en solución se puede ver favorecido y reducirse a cobre metálico, o presentarse como complejo activado y volver a la disolución aumentando la concentración de nuevo.

A continuación se muestran los resultados obtenidos en las pruebas de cinética en los licores de 10 y 20 ppm en ambos aceros, vía EAA, Figura 4.8 y 4.9.

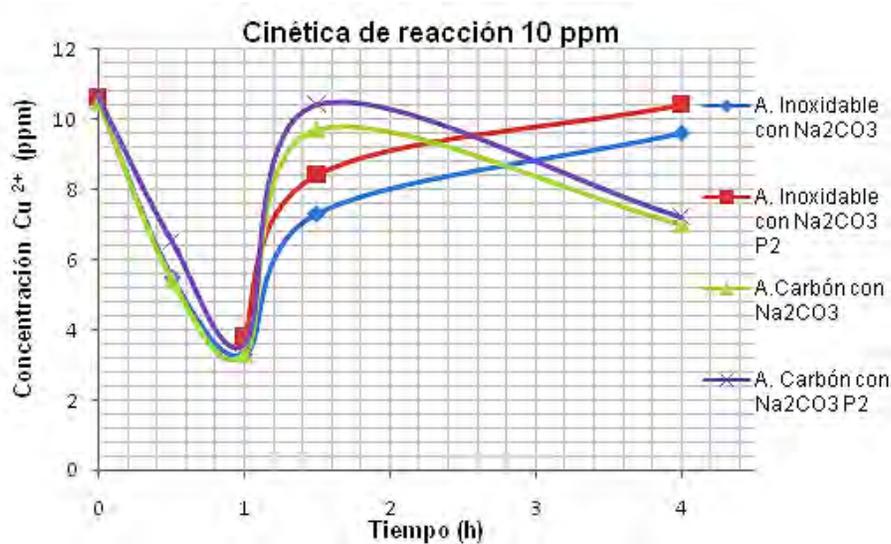


Figura 4.8 Representación gráfica de la cinética de reacción a una concentración de 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , para 0.5, 1, 1.5 y 4 horas con adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

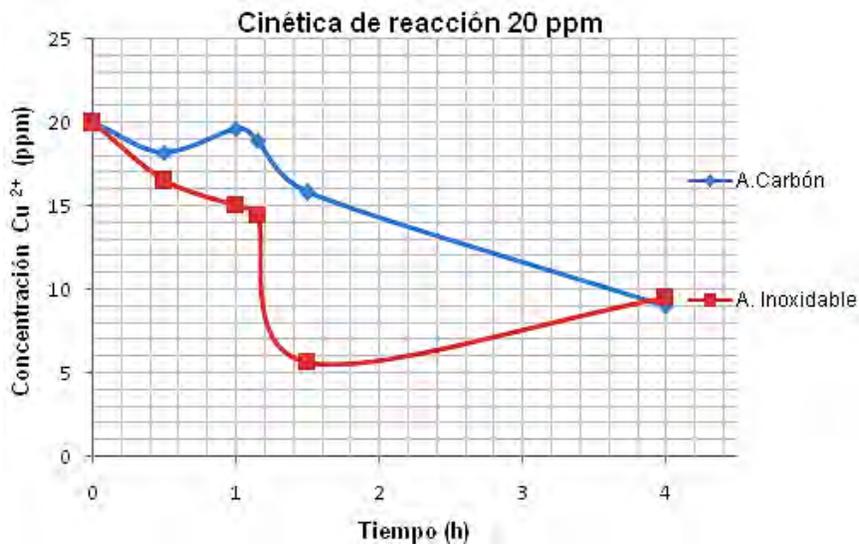


Figura 4.9 Representación gráfica de la cinética de reacción a una concentración de 20 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , para 0.5, 1, 1.15, 1.5 y 4 horas con adición de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ .

Si comparamos los resultados anteriores con los obtenidos por la técnica de EAA, nos damos cuenta que son congruentes, ya que como se puede apreciar en la Figura 4.8, para el acero 1010 se tuvo que la concentración que inicialmente era de 10.6 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  disminuyó a 6.5 ppm en la prueba 2 y 5.4 ppm en la prueba 1, y a 3.6 ppm para ambas pruebas a los tiempos de 0.5 y 1 hora respectivamente. Para el tiempo de 1.5 horas la cantidad de iones cobre en solución aumentó a 9.7 ppm en P1 y 10.4 ppm en P2, y para el tiempo de 4 horas disminuyó a 7 ppm en ambas pruebas. En caso del acero inoxidable la mayor recuperación fue del 68.8% cuando se dejó el tratamiento durante una hora disminuyendo la concentración de los iones en solución de 10.6 a 3.3 ppm.

La cinética de reacción mostró que el tiempo más favorable para obtener un mejor depósito de cobre es a una concentración inicial de 10ppm con un tiempo de 1 hora, ya que después de ese tiempo se ve involucrado un proceso de “redisolución” del cobre debido a la diferencia de potencial y pH. Tomando en cuenta la configuración de esta celda, el acero actuó como cátodo y ánodo al mismo tiempo, es decir que se tienen diferentes zonas catódicas y anódicas debido a los gradientes de concentración que se van creando en el electrodo conforme transcurre el tiempo, ya que el recubrimiento de cobre no es uniforme a lo largo de la superficie del acero, por lo que el depósito obtenido y los iones en la solución se encuentran cambiando constantemente.

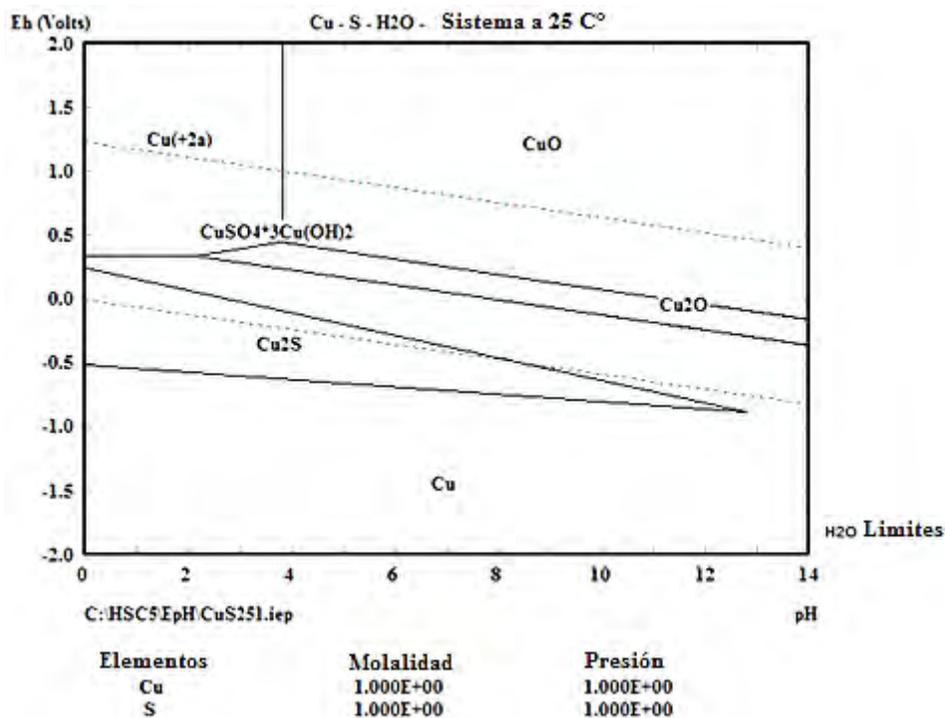


Figura 4.10.- Diagrama de Pourbaix para el Cu, en donde se muestra la relación que mantienen el Potencial y el pH en una celda electroquímica a 25°C. [8]

En las líneas horizontales se lleva a cabo una reacción óxido-reducción, en las verticales una reacción química y en las diagonales una reacción química de óxido-reducción.

Recordemos que el potencial eléctrico depende directamente de la concentración de la reacción de interés, por lo tanto si se modifica la concentración de alguno de ellos (en éste caso el Cu o los iones  $\text{Cu}^{2+}$ ), el potencial también cambiará, teniendo como resultado una disminución del potencial y un aumento en el cobre depositado.

En la Figura 4.10, se muestra sólo los equilibrios predominantes para el sistema Cu-S- $\text{H}_2\text{O}$ , en donde podemos apreciar que a valores de pH más ácidos y valores de potencial por arriba de 0.4 V se tiene en solución  $\text{Cu}^{2+}$ , si alcalinizas manteniendo éste potencial se pueden tener los óxidos correspondientes al diagrama, mientras que para obtener cobre metálico es necesario encontrarse en la zona con potenciales menores a -0.5 V.

Al comparar los tipos de aceros utilizados (Figura 4.8), se notó que para la concentración de 10 ppm se presentó casi el mismo comportamiento, con diferencia en el tiempo de 4 horas, en donde se usó el acero inoxidable 304, la concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  aumentó y en el acero al carbón 1010 disminuyó de nuevo la concentración de los iones cúprico. Para la concentración de 20 ppm (Figura 4.9), tenemos un comportamiento “ideal” por parte del inoxidable, debido a que con el aumento del tiempo de exposición, disminuyó la cantidad de iones presentes en solución, hasta llegar al tiempo de 1.5 horas, donde se tuvo una concentración mínima en el electrolito tratado de 5.6 ppm con un posterior incremento de concentración en solución. Con el acero al carbón se obtuvo al tiempo de 0.5 horas una disminución muy pequeña del  $\text{Cu}^{2+}$  que posteriormente aumentó al tiempo de 1 hora, y nuevamente volvió a disminuir hasta llegar a la concentración mínima de 9 ppm con un tiempo mayor a 4 horas.

Al comparar las dos concentraciones experimentadas y para el tiempo de 1 hora, se puede apreciar que la concentración inicial de 10.6 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  se logra una disminución de 7 ppm, mientras que al iniciar la operación con 20 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  se logró disminuir 5 ppm en 1 hora, sin embargo para 1.5 horas se puede reducir hasta una concentración final de 5.6 ppm.

Por tanto el uso del acero inoxidable y el tiempo de 1 hora favorecieron la deposición del cobre en ausencia de corriente, con mejores resultados para una concentración inicial de 10 ppm. Si se tuviera una concentración de 20 ppm bastaría con dejar una media hora más para obtener una reducción más significativa ya que se reducen 15 ppm aproximadamente.

Con base a los resultados obtenidos, los equilibrios probables que pueden estar ocurriendo en el acero 1010 son:

- Reducción del cobre y la oxidación del hierro.



- Formación del Oxido Férrico (Hematita)



- Aparición de un coloide gelatinoso que aparece como precipitado marrón después de alcalinizar disoluciones que contienen sales de Fe.



### 4.1.2 Pruebas Potenciodinámicas

Como ya se ha mencionado en la experimentación, en las pruebas potenciodinámicas el electrodo de trabajo utilizado fue de acero inoxidable y como electrodo auxiliar el electrodo de grafito, en dichos electrodos al polarizar catódica y anódicamente respectivamente se llevaron a cabo reacciones de reducción y oxidación, como se muestra a continuación:

Reacción catódica



Reacción anódica



Reacción global



También es importante señalar que dichas pruebas se realizaron con el propósito de analizar cómo afectaba electroquímicamente el modificador de pH empleado en la flotación selectiva de menas sulfuradas de Pb-Zn en el ahora estudiado electrobeneficio de cobre, así como la variación en la concentración y los aceros empleados, dichos resultados se muestran en la figura 4.11 y 4.12.

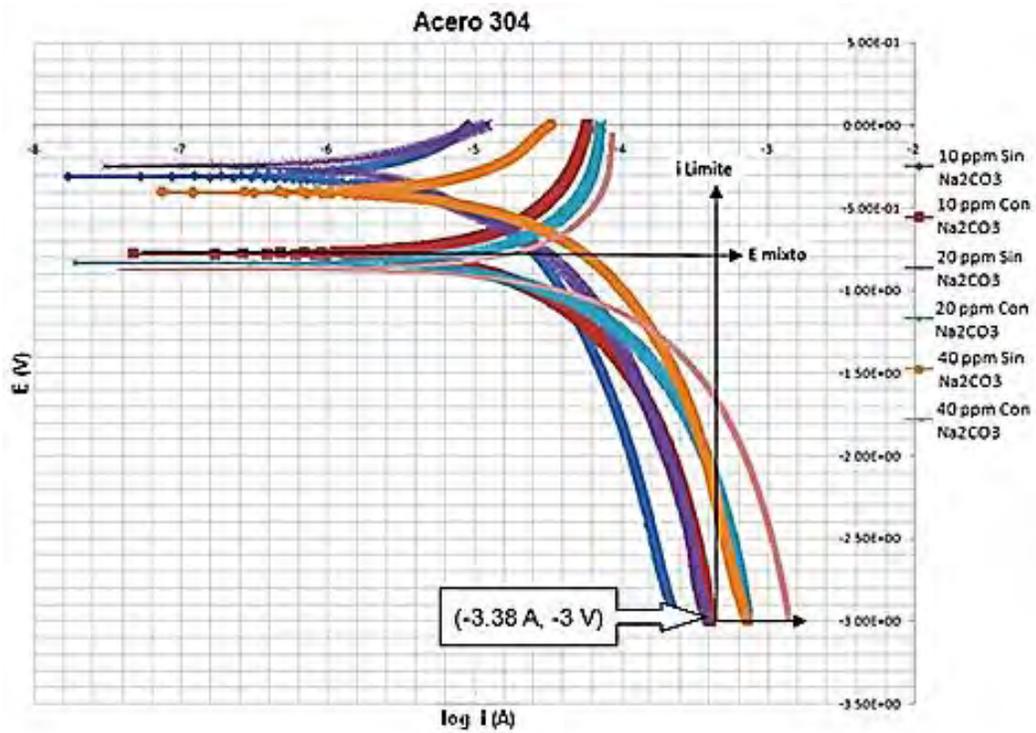


Figura 4.11 Polarización catódica de Cu en ausencia y presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10, 20 y 40 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , velocidad de barrido 20 mV/s.

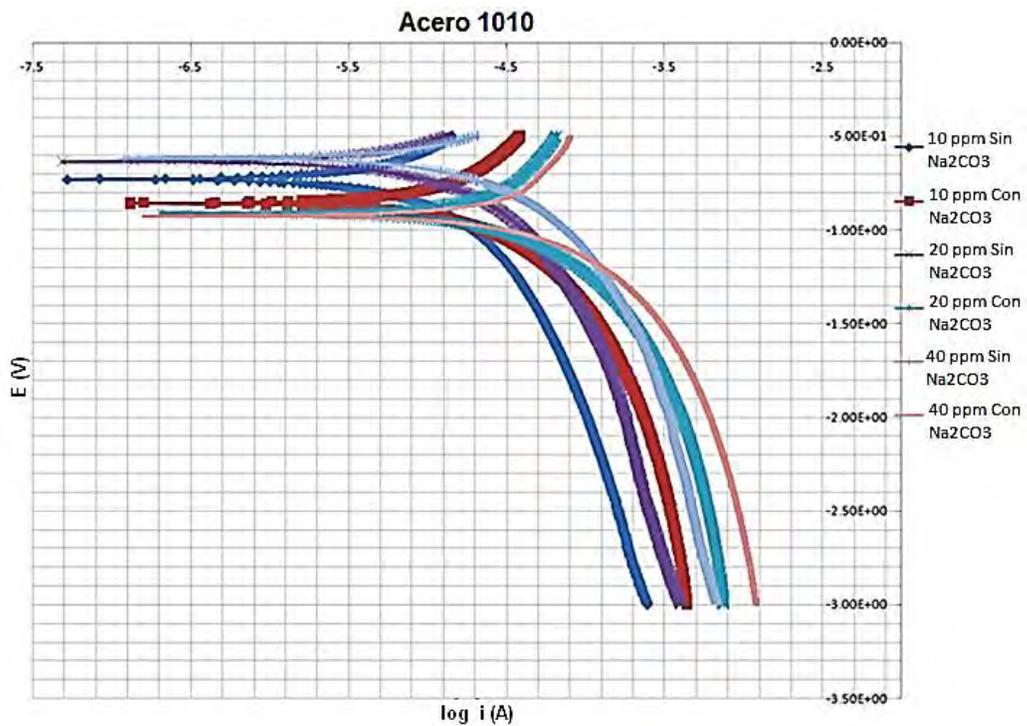
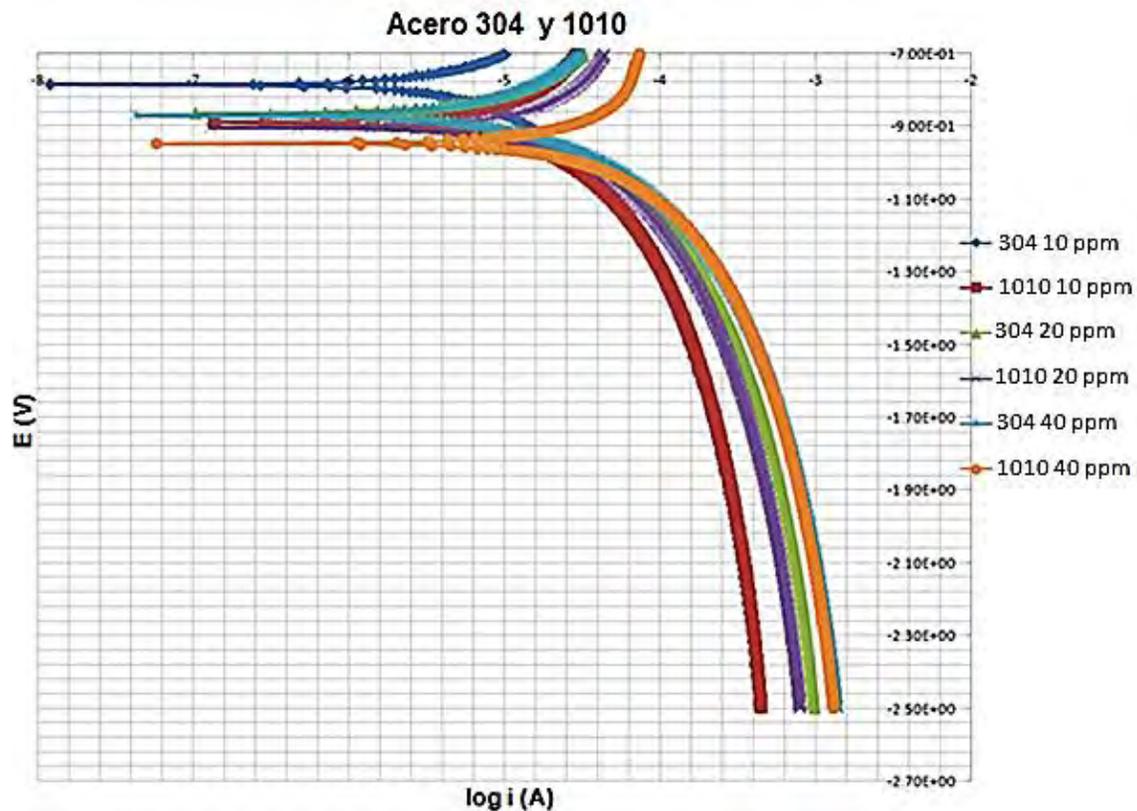


Figura 4.12 Polarización catódica de Cu en ausencia y presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10, 20 y 40 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , velocidad de barrido 20 mV/s.

Como se puede observar en las Figuras 4.11 y 4.12 tanto el uso del modificador  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  así como el aumento en la concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  desplazan las curvas catódicas hacia la derecha, a 10, 20 y 40 ppm, por lo que se obtuvo un efecto favorable debido a que se incrementó el valor de la corriente límite, recordemos que esta corriente se obtiene cuando independientemente del potencial aplicado su valor se mantiene constante, y nos separa la zona activacional/transporte de carga de la zona difusional/transporte de masa (proceso más lento), por lo que al aumentar esta corriente se puede obtener un mayor depósito de cobre en un tiempo menor. Como se mencionó anteriormente el valor del potencial depende directamente de la concentración y por lo tanto la densidad de corriente se ve afectada también.

Si se comparan ambos aceros a las 3 concentraciones estudiadas (Figura 4.13) se puede notar que el desplazamiento de la curva catódica para ambos aceros es casi la misma, tanto para 10, 20 y 40 ppm. Aunque estrictamente se puede ver que para la concentración de 40 ppm la curva catódica está un poco desplazada a la derecha.



**Figura 4.13 Polarización catódica de Cu en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10, 20 y 40 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  para ambos aceros, velocidad de barrido 20 mV/s.**

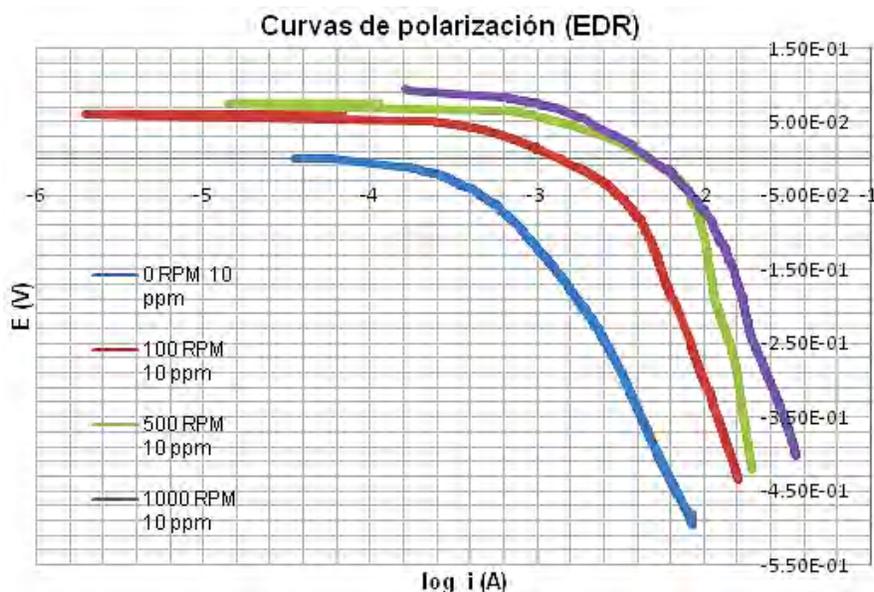
En la Figura 4.11 para la concentración de 10 ppm en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , se obtuvo un potencial mixto de -0.85 V, y una "corriente límite" de 0.0005 A. Sin embargo como se está trabajando a concentraciones muy bajas, no se puede decir

precisamente en qué zona (activacional ó difusional) se lleva a cabo el proceso, esto debido a la variación de potencial que se tiene en la capa electroquímica, ya que teóricamente al polarizar a  $-3\text{ V}$  se debiera de haber consumido toda la concentración en el electrolito.

La corriente límite es importante debido a que esta corriente divide a la zona activacional de la zona difusional y por lo tanto es necesario mantenerse por debajo de este valor de corriente para que no se esté entrando al proceso difusional, y el proceso se haga más lento, ya que, el transporte de masa es el que rige a esas condiciones, lo que implica obtener un menor depósito de cobre, y por lo tanto se vería reflejado directamente en la activación de la esfalerita en los concentrados de plomo.

### 4.1.3 Electrodo de Disco Rotatorio

El método de electrodo de disco rotatorio se utilizó para tener el proceso de convección forzada, y observar los cambios de corrientes conforme aumenta la velocidad de agitación, así como el que la corriente límite pueda ser delimitada y obtenida correctamente.



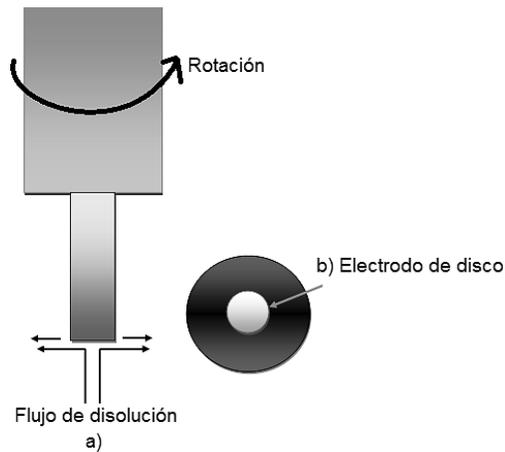
**Figura 4.14 Polarización catódica de Cu en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , acero inoxidable 304, velocidad de barrido 1 mV/s.**

Se puede apreciar en la Figura 4.14 que la velocidad de rotación modificó la caída de corriente obtenida, aumentando ligeramente la corriente conforme se incrementa la velocidad de rotación, aumentando al mismo tiempo el proceso de difusión.

Así mismo se observó un pequeño aumento en el potencial de reposo; 0.003, 0.06, 0.07 y 0.09 V correspondientes a 0, 100, 500 y 1000 rpm respectivamente.

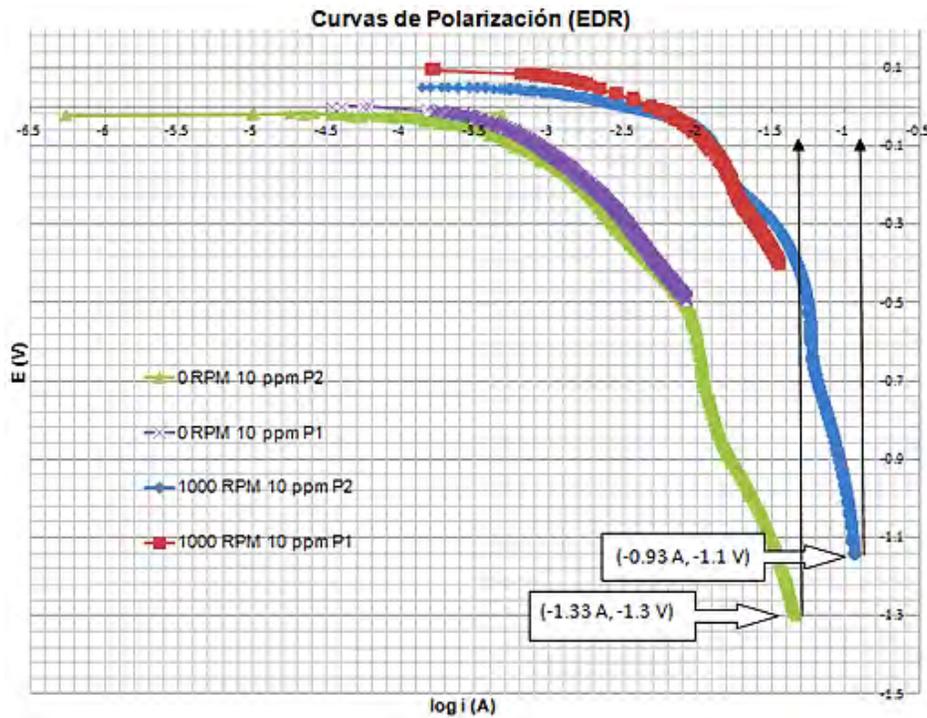
Gracias a la técnica empleada se logra la transferencia de masa debida a la convección forzada y a la difusión de los iones de cobre en solución hasta la interfase presente en el electrodo de disco, sin embargo, independientemente de la velocidad de rotación que se esté aplicando al sistema, debido a que la dirección de las líneas de corriente son paralelas a la superficie del EDR, siempre se estará trabajando con un flujo del tipo laminar <sup>[17]</sup>, por lo que el movimiento del fluido continuará ordenado y su trayectoria se mantendrá suave para cualquier velocidad de disco que se esté trabajando. Debido a esto se entiende que el electrolito fluye homogéneamente alrededor de toda la superficie del electrodo expuesta.

En la Figura 4.15 se presenta un esquema del EDR, donde se muestra que la dirección del flujo es paralela a la superficie del electrodo.



**Figura 4.15 a) Vista lateral de un electrodo de disco rotatorio que muestra el flujo de la disolución y b) Vista de la base.**

Dado que al aplicar 0.4 V como barrido catódico en ésta prueba no fue posible ver la corriente límite adecuadamente, se procedió a realizar otra prueba a las mismas condiciones (Figura 4.16), pero ésta vez se polarizó catódicamente 1.3 V a partir del potencial de reposo.



**Figura 4.16 Polarización catódica de Cu en presencia de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , acero inoxidable 304, velocidad de barrido 1 mV/s.**

En la Figura 4.16 se observaron 4 curvas, donde 0 rpm P1 y 1000 rpm P1 corresponden a los experimentos mostrados en la Figura 4.14, en ellos se pudo observar un traslape entre estas y las nuevas pruebas realizadas a las mismas condiciones.

En éstas pruebas fue posible apreciar mejor la corriente límite, la cual fue mayor cuando se utilizó una velocidad de rotación de 1000 rpm. Se observó que al momento de aplicar agitación al sistema, el depósito está siendo controlado por un proceso difusivo al tener un valor de corriente constante.

Si la etapa limitante es la difusión, entonces la especie llega a la superficie y se consume inmediatamente; su concentración es nula en la superficie del sólido. La concentración de reactante en el sitio mismo de reacción es cercana a cero, y la velocidad de la reacción va a depender de la rapidez con que se acerque el  $\text{Cu}^{2+}$  al sitio de reacción (acero 304), lo que está determinado por el transporte por difusión según la ley de Fick (ecuación 2.8).

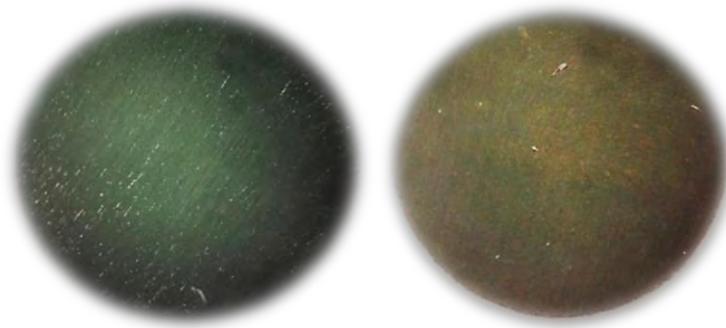
Debido a que la agitación favorece los gradientes de concentración se tiene un aumento en la difusión de los iones y al mismo tiempo una disminución del espesor de la capa difusa de acuerdo a la ecuación 2.10, logrando obtener un aumento en la densidad de corriente límite. Como podemos notar en ausencia de agitación, la etapa se vuelve aún más lenta por la condición de fluido “estático” que dificulta el transporte de la especie reactante por la capa límite adyacente al electrodo.

Por otro lado, al aplicar la ecuación 2.4 a las corrientes límites obtenidas experimentalmente tenemos como resultado las siguientes concentraciones en ppm de cobre:

$$W_{0 \text{ rpm}} = \frac{\left(63.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (0.04\text{A})(1300 \text{ s})}{\left(\frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}}\right) \left(96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}\right)} = 0.017 \text{ g} \left(\frac{1000\text{mg}}{1\text{g}}\right) = 17\text{ppm} \quad (4.7)$$

$$W_{1000 \text{ rpm}} = \frac{\left(63.5 \frac{\text{g}}{\text{mol}}\right) (0.11\text{A})(1300 \text{ s})}{\left(\frac{2 \text{ eq}}{1 \text{ mol Cu}^{2+}}\right) \left(96500 \frac{\text{C}}{\text{eq}}\right)} = 0.047 \text{ g} \left(1000 \frac{\text{mg}}{1\text{g}}\right) = 47\text{ppm} \quad (4.8)$$

Por lo que si teóricamente quisiéramos reducir 10 ppm de cobre utilizando la corriente límite obtenida de la Figura 4.13 tanto a 0 rpm como a 1000 rpm bastaría con someterlos a un tiempo de 12.6 y 4.6 minutos respectivamente.



**Figura 4.17 Electrodo de Disco Rotatorio antes y después de la prueba, donde se puede apreciar ligeramente el depósito de cobre, área expuesta  $0.28 \text{ cm}^2$ .**

Cabe mencionar que en la mayoría de las veces el ruido se puede generar debido a:

- Que no se tiene un buen contacto eléctrico.
- El tipo de lijado en la superficie del electrodo crea anclaje.
- La Formación de burbujas en la superficie del electrodo.

\*A causa del ruido que se tuvo a lo largo de éstas pruebas solo se pudieron obtener datos claros para 0 y 1000 rpm.

## 4.2 Empleo de Procesos Electroquímicos

### 4.2.1 Electrobeneficio

Al aplicar los voltajes y tiempos descritos en la Tabla 3.2 se obtuvieron los siguientes resultados mostrados en la Tabla 4.1.

**Tabla 4.1 Concentración de  $\text{Cu}^{2+}$  vía EAA, reportados en los licores de electrobeneficio (EO).**

Experimento	Electrolito inicial	
	Antes de EO ( $\text{Cu}^{2+}$ ppm)	Después de EO ( $\text{Cu}^{2+}$ ppm)
EO <sub>1</sub>	10.9	0.7
EO <sub>2</sub>	10.9	0.6
EO <sub>3</sub>	13.3	2.4

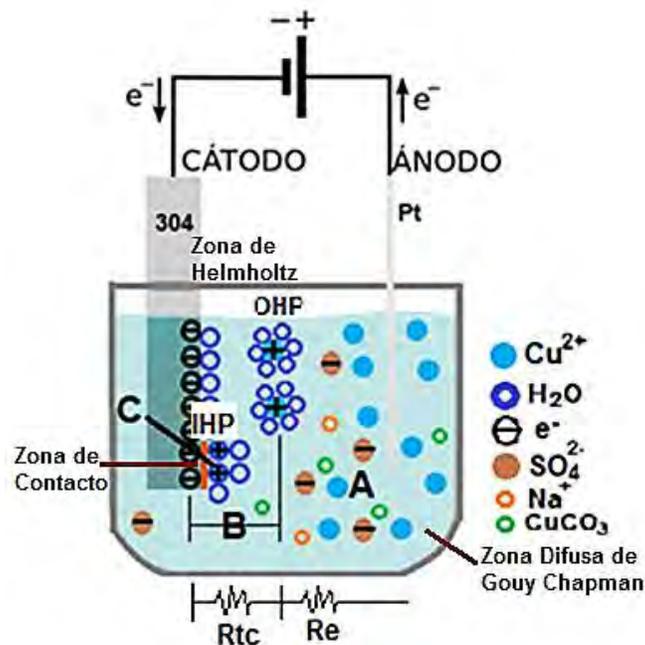
Esta prueba consistió en 3 experimentos diferentes, donde al tener un electrolito inicial que sirvió como blanco podemos saber la cantidad de iones que se tienen antes y después de someterlas a dichas pruebas. Como se muestra en la Tabla 3.2 y 4.1 para los experimentos EO<sub>1</sub> y EO<sub>2</sub> se obtuvo una concentración inicial de 10.9 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$ , al aplicarles un voltaje de 2 y 2.5 V durante 2 y 40 minutos, obteniéndose concentraciones finales de 0.7 y 0.6 ppm respectivamente. Es decir que la mayor parte del cobre que se tenía en solución se depositó en el acero a esas condiciones. Gracias a la prueba EO<sub>2</sub> nos dimos cuenta que aunque se deje más tiempo el proceso de reducción y se aumente el voltaje en 0.5 unidades, no tendrá un efecto significativo en la concentración final obtenida. Si bien teóricamente la ley de Faraday implica que el tiempo es directamente proporcional a la cantidad de masa depositada, para ningún proceso se obtiene una determinada masa depositada debido a un 100% en la eficiencia de corriente, y esto se debe en parte a las posibles reacciones parasitarias que se llevan a cabo en el proceso; todos los iones presentes en la solución, incluso aquellos que son electroinactivos son influenciados por las cargas eléctricas del electrodo, por lo que debido a estos iones se modificarán las carga espacial en la capa difusa y puede también adsorberse sobre el electrodo.

Se debe de tomar siempre en cuenta que se está trabajando una concentración de iones  $\text{Cu}^{2+}$  demasiado pequeña, por lo que la cinética y velocidades de reacción van cambiando conforme la evolución el proceso. El mecanismo que controla a una reacción es aquel que hace que el proceso se vuelva más lento, en éste caso el mecanismo de reacción que controla es difusional (control debido al transporte de masa), por lo que aunque se esté aplicando un mayor voltaje a un tiempo de exposición mayor no se está teniendo un cambio importante en la concentración de

iones  $\text{Cu}^{2+}$ , ya que conforme avanza el tiempo el proceso de reducción se vuelve más lento y cambia la rapidez de depósito.

Al aplicar el voltaje, inicialmente se obtuvo un depósito rápido de los iones que rodean al electrodo, sin embargo el proceso de depósito se complica con el tiempo, es decir, el problema no es el que se lleve a cabo la reacción de reducción, si no que los iones  $\text{Cu}^{2+}$  del seno de la solución difundan hacia el electrodo, y además de que la resistencia que opone el electrolito al paso de la corriente es de suma importancia.

A través de los fenómenos implicados en el proceso me he permitido colocar un modelo que ejemplifica la interacción del agua y las especies en solución, de acuerdo a los modelos de Gouy-Chapman y de Stern han sido perfeccionados considerando adsorción de iones no solvatados; pudiendo distinguirse un plano interno de Helmholtz, que corresponde al plano conformado por los centros de los iones no solvatados, un plano externo de Helmholtz para los iones solvatados adsorbidos, cuya ubicación coincide con el comienzo de la capa difusa, así como la participación de los dipolos del solvente (generalmente agua) adsorbidos en el metal [12], lo cual se observa en la Figura 4.18.



**Figura 4.18 Representación gráfica de la doble capa electroquímica en el electrobeneficio de cobre.**

En el modelo se muestra la resistencia que presenta el electrolito al transporte de masa de los iones  $\text{Cu}^{2+}$  a la superficie del electrodo (A), la doble capa electroquímica exterior de Helmholtz debida a la solvatación del  $\text{Cu}^{2+}$  y el exceso de carga negativa

en el acero (B), así como la capa interna en donde ocurre la reacción de reducción/depósito de Cu (C).

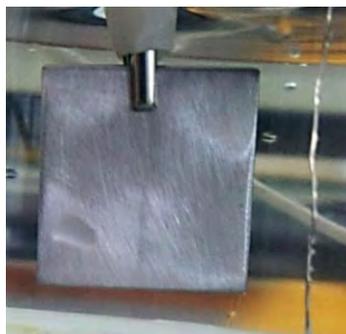
La corriente asociada al voltaje expuesto no se manifestó al 100%, es decir, que a través del proceso se tienen pérdidas óhmicas que definen la cantidad de cobre reducido. Como se pudo observar en la Figura 4.14, si se mantienen una agitación constante se crea la convección forzada que favorece el transporte convectivo de éstos iones.

Es importante mencionar que en el electrobeneficio es vital considerar tanto el área del cátodo y el ánodo, la geometría de los electrodos, así como el ángulo y distancia entre cada uno para que se lleve a cabo un depósito favorable. En éste caso la densidad de corriente que emite el ánodo de platino es menor a la que produce el cátodo, el platino no es capaz de suministrar la corriente ( $e^-$ ) necesaria para depositar en menor medida el cobre. Del mismo modo suponiendo que se tuviera una placa de acero demasiado pequeña en comparación a la del platino, se estaría teniendo un depósito muy tosco, grueso y con mala adherencia sobre el cátodo. Se utilizó el alambre de platino en vez de uno de plomo debido a que el primero sirve como conductor de los electrones sin sufrir ninguna reacción química.

En resumen el depósito se ve afectado debido a:

- 1.- La concentración de iones  $Cu^{2+}$  demasiado baja.
- 2.- El control por transporte de masa
- 3.- La pérdida en la eficiencia de la corriente debida a la resistencia del electrolito.
- 4.- El área del cátodo con respecto al del ánodo.

En la Figura 4.19 se muestra el electrobeneficio de cobre, donde es posible apreciar las burbujas de oxígeno en la superficie del electrodo de platino (reacción anódica), por lo que la reacción de reducción del cobre se está llevando a cabo en el acero inoxidable.



**Figura 4.19 Electrobeneficio de cobre.**

### 4.3 Aplicación al Proceso de Flotación

#### 4.3.1 Celda Hallimond (Pruebas de Inmersión)

Los resultados obtenidos de las pruebas de flotación trabajadas a 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  y pH de 7.5 se muestran en la Tabla 4.2. Cabe señalar que a través de la técnica de EAA se obtuvo que la concentración final de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en el agua tratada del proceso de flotación del circuito de plomo fue de 6.2 ppm.

**Tabla 4.2 % de Recuperación para las pruebas de flotación de plomo y zinc, en con electrolito tratado en ausencia de corriente.**

**Eficiencia de tratamiento = 31 %.**

	Partículas +200 mallas (75 $\mu\text{m}$ )	Peso de producto de Flotación (g.)	Peso final (g.)	% de Recuperación
Circuito de Pb	Concentrado de PbS	0.93	0.975	95.38
	Colas de PbS	0.045		4.61
Circuito de Zn	Concentrado de ZnS (sin tratamiento)	0.8261	0.9498	87
	Colas de ZnS (sin tratamiento)	0.1237		13
Circuito de Pb con agua tratada	Concentrado de ZnS (con tratamiento 6.2 ppm $\text{Cu}^{2+}$ )	0.54	0.9	60
	Colas de ZnS (con tratamiento 6.2 ppm $\text{Cu}^{2+}$ )	0.359		40

Si se tiene un % Recuperación de 87 en el concentrado de zinc con el agua de "proceso" sin tratar y después del tratamiento se obtiene como resultado el 60% del concentrado, significa que se logró reducir el 27% de concentrado que está asociado al circuito de Pb, por lo tanto es muy probable que se puedan obtener leyes más altas de plomo al no estar flotando al zinc cuando se desea deprimir.

Cuando se comparan las eficiencias obtenías vía a) peso de producto de flotación, y b) concentración de iones por EAA se obtienen resultados congruentes al obtener un 31 (ecuación 4.9) y 38% de eficiencia en cada uno respectivamente.

$$\% Ef = \frac{(87 - 60)}{87} \times 100 = 31 \% \quad (4.9)$$

Se usó el acero inoxidable debido a que se obtuvo una mejor deposición de cobre en él a un tiempo de 1 hora que con el acero al carbón. Aunque para 10 ppm se encontró un comportamiento similar para ambos aceros (Figura 4.7), debemos evitar el uso del acero al carbón debido a que como observamos en la reacción 4.1 se obtiene iones  $Fe^{2+}$  en la solución, ya que aunque deprime a la esfalerita a pH neutro, el hierro puede activar al ZnS a pH muy alcalinos. [8] Además de que se obtiene el óxido de hierro (4.2) disminuyendo el área para el depósito del cobre, así como el precipitado de hierro (4.3) que interfiere del mismo modo al proceso.

Como se ha dicho anteriormente es de suma importancia el reducir los iones  $Cu^{2+}$  debido a que activan a la esfalerita a cualquier valor de pH.

### 4.3.2 Celda Hallimond (EO)

Los resultados obtenidos de las pruebas de flotación trabajadas a 10 ppm de  $\text{Cu}^{2+}$  y pH de 7.5 se observan en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3 % de Recuperación para las pruebas de flotación de plomo y zinc.  
Eficiencia de tratamiento = 81.4 %.**

	Partículas +200 mallas (75 $\mu\text{m}$ )	Peso de producto de Flotación (g.)	Peso final (g.)	% de Recuperación
Circuito de Zn	Concentrado de ZnS (sin tratamiento)	0.744	0.9	82.66
	Colas de ZnS (sin tratamiento)	0.157		17.44
Circuito de Pb con agua tratada	Concentrado de ZnS (con tratamiento 1.8 ppm $\text{Cu}^{2+}$ )	0.14	0.91	15.38
	Colas de ZnS (con tratamiento 1.8 ppm $\text{Cu}^{2+}$ )	0.77		84.61

Es importante señalar que por medio de la técnica de EAA, se obtuvo que la concentración final de  $\text{Cu}^{2+}$  presente en los licores de flotación fue de 1.8 ppm.

$$\% Ef = \frac{(82.66 - 15.38)}{82.66} \times 100 = 81.4 \% \quad (4.10)$$

Como podemos apreciar en la Tabla 4.3, el % de Recuperación del concentrado de Zn en el electrolito tratado disminuyó un 67.28% con respecto al que se obtuvo en el electrolito inicial, obteniendo una eficiencia de tratamiento del 81.4% (ecuación 4.10).

Es notorio que el tratamiento por Electrobeneficio es más eficaz y rápido que los resultados que se obtienen por simple inmersión en el electrolito, ya que se logra disminuir significativamente la cantidad de iones perjudiciales activadores de la esfalerita como se puede apreciar en éstos resultados.

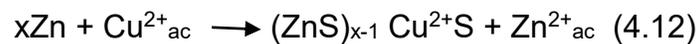
De acuerdo a la literatura revisada se tienen varias teorías del por qué se lleva a cabo esta activación de la esfalerita cuando se tiene la presencia de iones cúpricos en el agua de flotación:

La teoría principal que se maneja en la literatura <sup>[1,8]</sup>, es aquella que propone la formación de una capa de sulfuro de cobre en la superficie de la esfalerita debido a que el cobre es más electronegativo que el zinc, y por lo tanto más difícil de ionizar de acuerdo a la siguiente reacción:



Donde el sulfuro de cobre reacciona con el colector, volviendo la partícula hidrofóbica.

Otras teorías sugieren que los iones cobre evitan la selectividad en el circuito de cobre ya que forman sulfuro de cobre en la superficie de la esfalerita volviéndolo hidrofóbico al combinarse un polisulfuro con el colector. Presentando las siguientes reacciones:



El  $\text{Cu}^{2+}$  del sulfuro de cobre formado en la superficie de la esfalerita se reduce a  $\text{Cu}^+$  dando lugar a la oxidación del sulfuro como polisulfuro que es la especie hidrofóbica que entra en contacto con el colector:



Otra posible causa como se menciona en la literatura es la formación de una pila galvánica en la superficie de la esfalerita con el  $\text{Cu}^{2+}$  y también el  $\text{Fe}^{2+}$  por tener un mayor potencial de reducción que el  $\text{Zn}^{2+}$ , como se puede observar en la Figura 4.20.

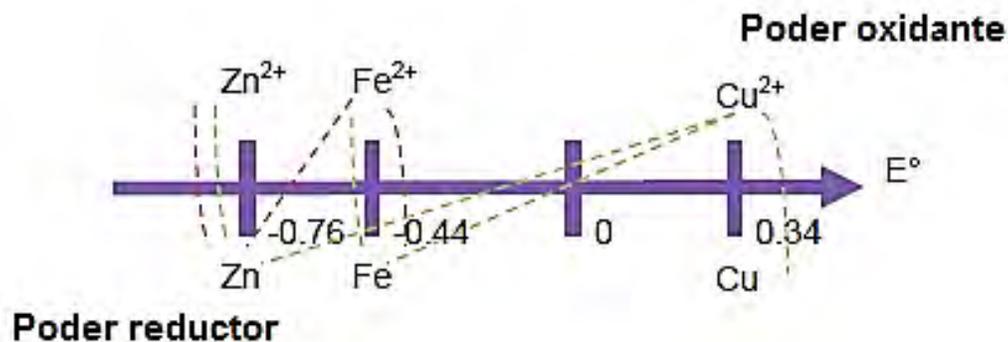
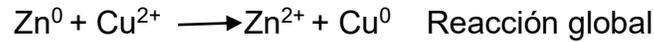
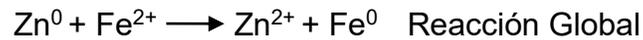


Figura 4.20 Escala de Potenciales para el sistema Cu-Fe-Zn. <sup>[8]</sup>



Lo mismo pasaría con el  $\text{Fe}^{2+}$  y  $\text{Zn}^{2+}$  teniendo una reacción final:



Los cuales el Fe y Cu metálicos reaccionarían con el colector para favorecer la flotación de la esfalerita.

Toda especie con un potencial de óxido-reducción superior al potencial del cátodo será susceptible de reducirse sobre el cátodo y toda especie con potencial de óxido-reducción inferior al del ánodo puede oxidarse anódicamente.

En el ANEXO 1 se presenta una Tabla con los valores de potenciales normales de reducción para algunas reacciones a una temperatura de 25 °C.

# **CAPITULO 5. CONCLUSIONES**

- El mecanismo controlante del proceso de electrobeneficio de cobre para una concentración de 10 ppm se da por transporte de masa, el cual se ve favorecido mediante condiciones de agitación.
- La incorporación de la agitación a través del estudio en el electrodo de disco rotatorio disminuye el espesor de la capa de difusión ( $\delta$ ), con incremento de la densidad de corriente límite
- La variación en el potencial fomentada por los cambios de concentración  $\text{Cu}^{2+}$  establecidos en la interfase de la doble capa disminuye la eficiencia del electrobeneficio del cobre.
- El uso del  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como modificador de pH así como la velocidad de agitación mantenida en el proceso incrementa ligeramente la corriente límite para cualquier valor de concentración, favoreciendo así la rapidez de depósito de cobre.
- El empleo del tratamiento de agua por electrobeneficio de cobre favoreció el proceso de flotación selectiva de Pb-Zn mediante el uso de la Celda Hallimond, tuvo una eficiencia del 81.4 %, con lo que se disminuyó el % Recuperación del concentrado de esfalerita flotado en el circuito de plomo un 67%.

# **CAPITULO 6. RECOMENDACIONES**

Si se deseara aplicar el proceso de electrobeneficio de cobre al circuito de flotación selectiva Pb-Zn en planta, lo más adecuado sería que la celda de electrobeneficio se situara:

- A) Previo a la tubería de agua de alimentación del proceso de molienda.
- B) Posterior a las líneas de descarga de tanques espesadores del circuito de Zn.

# **CAPITULO 7. BIBLIOGRAFÍA**

1. Wills, Barry. A., Mineral Processing Technology, 6a. Edition, Oxford, Butterworth Heinemann, 1997. ISBN 0750628383.
2. Kelly, E. y Spottiswood, D., Introducción al Procesamiento de Minerales, México, Ed. Limusa, 1990. ISBN 9681833376.
3. Petrucci, R.H.; Harwood, W.S.; Herring, F.G. Química General. 8ª ed. Capítulo 15. Cinética Química, Ed. Prentice Hall, 2003.
4. Leja, J., Surface Chemistry of Froth Flotation, N.Y., Plenum, 1981.
5. Popov, K. I., Djokic, S. S. and Grgur, B.N., Fundamental aspects of electrometallurgy, Boston, Kluwer, 2002.
6. Bockris, J. O. M., Reddy, A. K. N. and Gamboa-Aldeco, M. Modern electrochemistry 2ª Fundamentals of Electrode Processes, 2nd ed., NY, Kluwer/Plenum, 2000.
7. Pablo Andrés Arriagada Hernández. Universidad de Chile Tesis “Diseño, construcción y optimización de una celda de electro obtención de cobre con cátodo particulado móvil basada en electrodiálisis reactiva”.
8. Annette Karen Ordaz Ramírez. Facultad de Química, UNAM. 2014. Tesis “Efecto de los iones solubles en una flotación selectiva de un sistema Cu-Zn en una planta de beneficio”/
9. Biswas, A. K., El Cobre, Segunda Edición, México, Editorial Limusa, 1993.
10. Angel Azañero O., Pablo Núñez J., Vidal Aramburú R., Lourdes Quiñones L., y Luis Puentes S. “El problema de la activación natural de la esfalerita durante la flotación selectiva”. Rev. Del Instituto de Investigación (RIIGEO), FIGMMG-UNMSM. Vol 15, N° 29, pp 83-90, 2012. [Consulta: 20 abril 2016]. Disponible en: [http://ateneo.unmsm.edu.pe/ateneo/bitstream/123456789/2809/1/rev\\_inst\\_investig\\_fac\\_minas\\_metal\\_cienc\\_geogr08v15n29\\_2012.pdf](http://ateneo.unmsm.edu.pe/ateneo/bitstream/123456789/2809/1/rev_inst_investig_fac_minas_metal_cienc_geogr08v15n29_2012.pdf)
11. Alejandro López Valdivieso y Juan Luis Reyes Bahena. “Flotación de calcopirita, pirita y molibdenita en minerales de cobre tipo pórfidos”. Área de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, Universidad Autónoma de San Luis Potosí. [Consulta: 20 abril 2016]. Disponible en: [http://www.metso.com/miningandconstruction/mct\\_service.nsf/WebWID/WTB-120118-22576-62301/\\$File/145.pdf](http://www.metso.com/miningandconstruction/mct_service.nsf/WebWID/WTB-120118-22576-62301/$File/145.pdf)
12. Alejandro Morales. Electrometalurgia. Universidad Católica del Norte. Facultad de Ingeniería y Ciencias Geológicas, 2003.

13. Germán Cáceres Arenas. Hidrometalurgia y Electrometalurgia. Universidad de Atacama, 2007.
14. Dr. Osvaldo Pavez. Concentración de Minerales I. Universidad de Atacama, Facultad de Ingeniería, Departamento de Metalurgia, 2004.
15. CHEMINOVA DANAFLOAT. Minerales de Plomo-Zinc [Consulta: 20 abril 2016]. Disponible en: [http://www.danafloat.com/es/mining\\_ores/lead\\_zinc](http://www.danafloat.com/es/mining_ores/lead_zinc)
16. Gupta, C. K., Mukherjee T. K., Hydrometallurgy in Extraction Processes Vol.1, 1990. CRC Pr; ISBN 0849368057.
17. Frank Walsh. Un primer Curso de Ingeniería Electroquímica. Editorial Club Universitario. 1993. ISBN 84-95015-52-8
18. D. Grant Feasby. Investigación de la Flotación en Tubo Hallimond de material de fosfato de bajo grado.
19. Concentración de Minerales. Clasificación de las máquinas de flotación. [Consulta: 20 mayo 2016]. Disponible en: <https://sites.google.com/site/mineriaservicio/practica-de-flotacion/mquinas-de-flotacin>
20. Tabla de potenciales estándar de reducción [Consulta: 20 mayo 2016]. Disponible en: <http://www.quimitube.com/wp-content/uploads/2012/04/Tabla-de-potenciales-estandar-reduccion.pdf>

# **CAPITULO 8. ANEXOS**

ANEXO 1. Potenciales normales de reducción de algunas especies a 25 °C. [20]

Semirreacción producida en el electrodo	Potencial estándar reducción, E° (V)	Comportamiento de la especie o del electrodo
$F_2 + 2e \leftrightarrow 2F^-$	2,87	<p style="text-align: center;"> <b>ESPECIES OXIDANTES FRENTE AL ELECTRODO DE HIDRÓGENO. PRODUCEN LA REACCIÓN <math>H_2 \leftrightarrow 2H^+ + 2e</math> Y EN EL PROCESO SE REDUCEN (SEMIRREACCIÓN DE REDUCCIÓN: CÁTODO)</b> </p>  <p style="text-align: center;"><b>PODER OXIDANTE</b></p>
$Co^{3+} + 1e \leftrightarrow Co^{2+}$	1,82	
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow 2H_2O$	1,78	
$MnO_4^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow MnO_2 + 2H_2O$	1,68	
$Ce^{4+} + 1e \leftrightarrow Ce^{3+}$	1,61	
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \leftrightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	1,49	
$ClO_4^- + 8H^+ + 8e \leftrightarrow Cl^- + 4H_2O$	1,37	
$Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Cl^-$	1,36	
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$	1,33	
$Au^{3+} + 3e \leftrightarrow Au$	1,31	
$O_2 + 4H^+ + 4e \leftrightarrow 2H_2O$	1,23	
$MnO_2 + 4H^+ + 2e \leftrightarrow Mn^{2+} + 2H_2O$	1,21	
$2IO_3^- + 12H^+ + 10e \leftrightarrow I_2 + 6H_2O$	1,19	
$IO_3^- + 6H^+ + 6e \leftrightarrow I^- + 3H_2O$	1,08	
$Br_{2(l)} + 2e \leftrightarrow 2Br^-$	1,06	
$NO_3^- + 4H^+ + 3e \leftrightarrow NO + 2H_2O$	0,96	
$2Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg_2^{2+}$	0,90	
$ClO^- + H_2O + 2e \leftrightarrow Cl^- + 2OH^-$	0,90	
$Hg^{2+} + 2e \leftrightarrow Hg$	0,85	
$Ag^+ + e \leftrightarrow Ag$	0,80	
$Hg_2^{2+} + 2e \leftrightarrow 2Hg$	0,80	
$NO_3^- + 2H^+ + 1e \leftrightarrow NO_2 + H_2O$	0,78	
$Fe^{3+} + 1e \leftrightarrow Fe^{2+}$	0,77	
$O_2 + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2O_2$	0,68	
$MnO_4^- + 1e \leftrightarrow MnO_4^{2-}$	0,56	
$I_2 + 2e \leftrightarrow 2I^-$	0,53	
$Cu^+ + 1e \leftrightarrow Cu$	0,52	
$Cu^{2+} + 2e \leftrightarrow Cu$	0,34	
$Cu^{2+} + 1e \leftrightarrow Cu^+$	0,16	
$Sn^{4+} + 2e \leftrightarrow Sn^{2+}$	0,15	
$2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2$	0,00	Electrodo referencia hidrógeno Potencial 0,00V tomado arbitrariamente

$\text{Fe}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,04
$\text{Pb}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ni}$	-0,23
$\text{Co}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Cd}$	-0,40
$\text{Cr}^{3+} + 1e \leftrightarrow \text{Cr}^{2+}$	-0,41
$\text{Fe}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mn}$	-1,03
$\text{Al}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Al}$	-1,67
$\text{Ce}^{3+} + 3e \leftrightarrow \text{Ce}$	-2,33
$\text{Mg}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Mg}$	-2,37
$\text{Na}^{+} + 1e \leftrightarrow \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ca}$	-2,76
$\text{Ba}^{2+} + 2e \leftrightarrow \text{Ba}$	-2,90
$\text{K}^{+} + 1e \leftrightarrow \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^{+} + 1e \leftrightarrow \text{Li}$	-3,04

**ESPECIES REDUCTORAS** FRENTE AL ELECTRODO DE HIDRÓGENO.  
 PRODUCEN LA REACCIÓN DE  $2\text{H}^{+} + 2e \leftrightarrow \text{H}_2$  Y EN EL PROCESO SE  
 OXIDAN (SEMIRREACCIÓN DE OXIDACIÓN, ÁNODO)



ANEXO 2. Celda de electrobeneficio de cobre. Con capacidad de 300 ml, 7.5 cm de diámetro y 8.5 cm de altura.

