



# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

***“Estudio electrocinético del efecto de un aditivo en  
el proceso anódico-catódico del electrobeneficio de  
cobre.”***

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO

PRESENTAN

**Josep Levi Gomez Muñoz**

**Joselinn Loaeza Ramírez**



CDMX.

2018



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: **M. en C. Antonio Huerta Cerdán**  
VOCAL: **Dr. Francisco Javier Rodríguez Gómez**  
SECRETARIO: **M. en C. Carlos Rodríguez Rivera**  
1er SUPLENTE: **I.Q.M. Andrés Vela Avitúa**  
2° SUPLENTE: **M. en I. Paola Roncagliolo Barrera**

**FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D, LABORATORIO 212 Y 211**

ASESOR DEL TEMA:

M. en C. Carlos Rodríguez Rivera

---

SUPERVISOR TÉCNICO:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

---

SUSTENTANTES:

Josep Levi Gomez Muñoz

---

Joselinn Loaeza Ramírez

---



GRUPOMEXICO  
MINERA MEXICO

Gracias a los Ingenieros Francisco Martin Munguía Bravo y José Luis Amaya Ochoa de la planta ESDE, perteneciente a la Operadora de Minas Nacozari S.A. de C.V. de la empresa Grupo México, por habernos brindado la materia prima para llevar a cabo este proyecto de tesis, ya que sin su apoyo inicial esto no se habría logrado.

# Índice

<b>1</b>	<b>RESUMEN .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>2</b>
<b>3</b>	<b>OBJETIVOS .....</b>	<b>3</b>
3.1	OBJETIVO GENERAL.....	3
3.2	OBJETIVOS PARTICULARES.....	3
<b>4</b>	<b>HIPÓTESIS.....</b>	<b>3</b>
<b>5</b>	<b>MARCO TEÓRICO .....</b>	<b>4</b>
5.1	EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA DE COBRE .....	4
5.2	LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE COBRE .....	5
5.3	EXTRACCIÓN POR SOLVENTES.....	6
5.4	ELECTROBENEFICIO DE COBRE .....	8
5.4.1	<i>Características del electrolito .....</i>	<i>9</i>
5.4.2	<i>Reacciones parásitas .....</i>	<i>10</i>
5.4.3	<i>Electrodos .....</i>	<i>12</i>
5.4.4	<i>Calidad catódica .....</i>	<i>14</i>
5.4.5	<i>Aditivos del electrolito y mecanismos de acción.....</i>	<i>16</i>
5.5	CINÉTICA ELECTROQUÍMICA.....	20
5.5.1	<i>Mecanismos de control cinético .....</i>	<i>21</i>
5.5.2	<i>Ley de Faraday.....</i>	<i>24</i>
5.5.3	<i>Eficiencia de corriente.....</i>	<i>25</i>
5.5.4	<i>Densidad de corriente.....</i>	<i>25</i>
5.6	TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES .....	26
5.6.1	<i>Voltimetría lineal .....</i>	<i>26</i>
5.6.2	<i>Voltimetría lineal cíclica .....</i>	<i>27</i>
5.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS. ....	27
5.7.1	<i>Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo.....</i>	<i>27</i>
5.7.2	<i>Espectrometría infrarroja .....</i>	<i>29</i>
<b>6</b>	<b>METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>31</b>
6.1	ANÁLISIS QUÍMICO DEL ELECTROLITO.....	31
6.2	CARACTERIZACIÓN DEL ADITIVO.....	32

6.3	PREPARACIÓN DE SOLUCIONES .....	32
6.4	PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS .....	33
6.5	POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS .....	33
6.6	DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	34
6.7	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS .....	36
<b>7</b>	<b>RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS.....</b>	<b>37</b>
7.1	ANÁLISIS QUÍMICO .....	37
7.2	CARACTERIZACIÓN DEL HYDROSTAR® .....	39
7.3	POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS ANÓDICAS .....	40
7.4	POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS CATÓDICAS.....	51
7.5	ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS .....	64
7.6	DEPÓSITOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS CATÓDICAS .....	68
7.7	DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....	74
7.8	DEPÓSITOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA .....	76
7.9	COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS .....	79
<b>8</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>80</b>
<b>9</b>	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>81</b>
<b>10</b>	<b>ANEXO I: CÁLCULO TEÓRICO DEL ADITIVO .....</b>	<b>83</b>
<b>11</b>	<b>ANEXO II: CÁLCULOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS ANÓDICAS.....</b>	<b>84</b>
<b>12</b>	<b>ANEXO III: CÁLCULOS DEL DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA.....</b>	<b>86</b>

# 1 RESUMEN

---

En esta tesis se propone estudiar mediante técnicas electroquímicas el proceso de electrobeneficio de cobre, manteniendo constante la concentración del baño y el pH, variando la concentración del inhibidor/aditivo.

El electrolito, electrodos y aditivo (HydroStar®) a utilizar son provenientes de la operación de la planta ESDE de Operadora de Minas Nacozari S.A. de C.V. de Grupo México.

Para el estudio del proceso se realizaron curvas potenciodinámicas anódicas utilizando ánodos de Pb-Ca-Sn y curvas potenciodinámicas catódicas utilizando cátodos de acero inoxidable 316L a una temperatura de 45°C.

De los resultados obtenidos de las curvas potenciodinámicas se calcularon las condiciones de operación de la celda electrolítica.

La concentración de aditivo que brindó una mejor calidad del depósito sin afectar de manera significativa la vida útil de los ánodos fue de 30ppm de HydroStar®, operando la celda a 1.67V con una densidad de corriente de  $0.0794 \frac{A}{cm^2}$ .

## 2 INTRODUCCIÓN

---

En México, el electrobeneficio de metales, en específico de cobre, ha adquirido una gran importancia como actividad industrial. La producción minera nacional de cobre fue de 594,451 toneladas en el 2016, lo que representa un incremento anual de 15.4%, debido a la consolidación de las operaciones de la planta Concentradora II y la planta ESDE III de Buenavista del Cobre, pertenecientes a Grupo México.

El estado con mayor producción de cobre en nuestro país es Sonora, con un 81.3% de la producción total. Este valor se conforma fundamentalmente por la producción de las minas Buenavista del Cobre y La Caridad, siendo estas las principales productoras de cobre en el país.

México ha destacado en la evolución del uso de la tecnología de electrobeneficio en las plantas ESDE para la producción de cobre vía electrolítica. Esto se debe a que operativamente presenta un menor costo de producción, además se trata de un proceso más amigable con el medio ambiente en comparación con el proceso pirometalúrgico al no presentar emisión de gases a la atmósfera, es por ello que esta tecnología ha tomado la batuta como alternativa predominante para la obtención de cobre.

Los requerimientos en la calidad del producto y la eficiencia del proceso, son elementos primordiales y resultantes de un buen control, donde la pureza del cobre proveniente del electrobeneficio y las características del depósito metálico, dependen de las condiciones electroquímicas como lo son el pH, la temperatura, y concentración de los aditivos.

Adicional a esto, un problema frecuente en las plantas de Electrobeneficio de cobre es el alto consumo de los ánodos de plomo, debido a las condiciones que presenta el baño electrolítico como el pH, la temperatura y la concentración del aditivo que se maneja, o incluso la mala calidad de fabricación estos ánodos.

Es por esto que se ha propuesto analizar el proceso mediante técnicas potenciodinámicas anódicas y catódicas para establecer las mejores condiciones de operación del proceso.



## **3 OBJETIVOS**

---

### **3.1 OBJETIVO GENERAL**

Determinar el aditivo y la concentración (HydroStar® o Goma Guar) que presente mejor eficiencia en el proceso de electrobeneficio del cobre a partir de polarizaciones potenciodinámicas.

### **3.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Determinar la concentración con mayor eficiencia de HydroStar® y Goma Guar a través de polarizaciones potenciodinámicas para clasificar su comportamiento como aditivos en electrobeneficio de cobre.
- Comparar el HydroStar® contra Goma Guar como aditivos y determinar el efecto en la cinética de reacción tanto catódica como anódica.
- Analizar las curvas de polarización y proponer un diseño de celda de electrobeneficio a través de la determinación del potencial de celda, densidad de corriente de celda, concentración de aditivo para realizar depósitos de cobre.

## **4 HIPÓTESIS.**

---

La concentración adecuada de aditivo en el electrolito (Goma Guar o HydroStar®) en el sistema de electrobeneficio coadyuvará a la mejora del depósito catódico y a disminuir la velocidad de corrosión en los ánodos.

## 5 MARCO TEÓRICO

---

### 5.1 EXTRACCIÓN HIDROMETALÚRGICA DE COBRE

Alrededor del 80% del cobre proveniente de minerales se obtiene por flotación, fundición y refinación. El otro 20% se obtiene por medio del proceso hidrometalúrgico de la siguiente manera:

- La lixiviación con ácido sulfúrico del cobre a partir de mineral quebrado o triturado para producir una solución acuosa de cobre impura.
- Transferencia de cobre de esta solución impura a electrolito puro de alto contenido en cobre mediante extracción por solventes. La implementación del proceso de extracción por solventes hace posible que, debido a la alta pureza de las soluciones, se puede obtener directamente por electrobeneficio cátodos de calidad de electrorefinado, sin embargo, persiste el problema de contaminación con plomo proveniente de los ánodos.
- Electrodeposición de cobre catódico puro a partir de este electrolito puro.

El cobre presente en la corteza terrestre se encuentra comúnmente en los sulfuros de hierro y los sulfuros de cobre, como la calcopirita ( $\text{CuFeS}_2$ ) y la calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

La concentración de estos minerales es baja. Los minerales de cobre típicos contienen desde 0.5% de cobre los cuales encontramos en las minas a cielo abierto, hasta 1 o 2% de cobre los cuales se pueden encontrar en minas subterráneas. El cobre puro se produce principalmente a partir de estos minerales por concentración, fundición y refinación.

El cobre también se produce en menor medida de los minerales oxidados (carbonatos, óxidos, hidroxisilicatos). El metal de cobre generalmente se produce a partir de estos minerales mediante lixiviación, extracción con solventes y extracción electrolítica (*Figura 1*). Estos procesos también se usan para tratar la calcocita ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ).

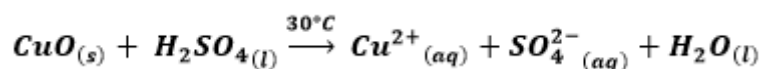
## 5.2 LIXIVIACIÓN DE MINERAL DE COBRE

La lixiviación implica solubilizar los componentes valiosos de un mineral en una solución acuosa. En el caso de los minerales de cobre es comúnmente usado el ácido sulfúrico como medio de lixiviación. Los minerales de cobre oxidados y algunos minerales sulfurados se disuelven fácilmente en ácido en condiciones atmosféricas, un ejemplo de ello es la calcocita y la covelina. Los sulfuros más refractarios (calcopirita y bornita) requieren altas temperaturas y presiones para romper las redes cristalinas y liberar el cobre de los minerales en la solución, sin embargo la lixiviación de este tipo de minerales puede llevarse a cabo con el método utilizado para minerales oxidados con una menor cinética de reacción.

El mineral a lixiviar tiene un contenido ~ 0.5% de cobre, la granulometría que posee el mineral permite que el ácido se filtre a través de las pilas de lixiviación. Se requieren varios meses de lixiviación para una eficiente extracción de cobre.

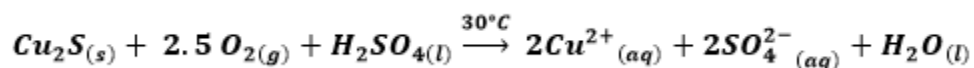
Los minerales oxidados se disuelven rápidamente con ácido sulfúrico mediante reacciones como:

### Reacción 1



Los minerales de sulfurados, por otro lado, requieren oxigenación, de forma esquemática:

### Reacción 2



Para acelerar el proceso de lixiviación de minerales sulfurados se recurre a la acción bacteriana (biolixiviación).

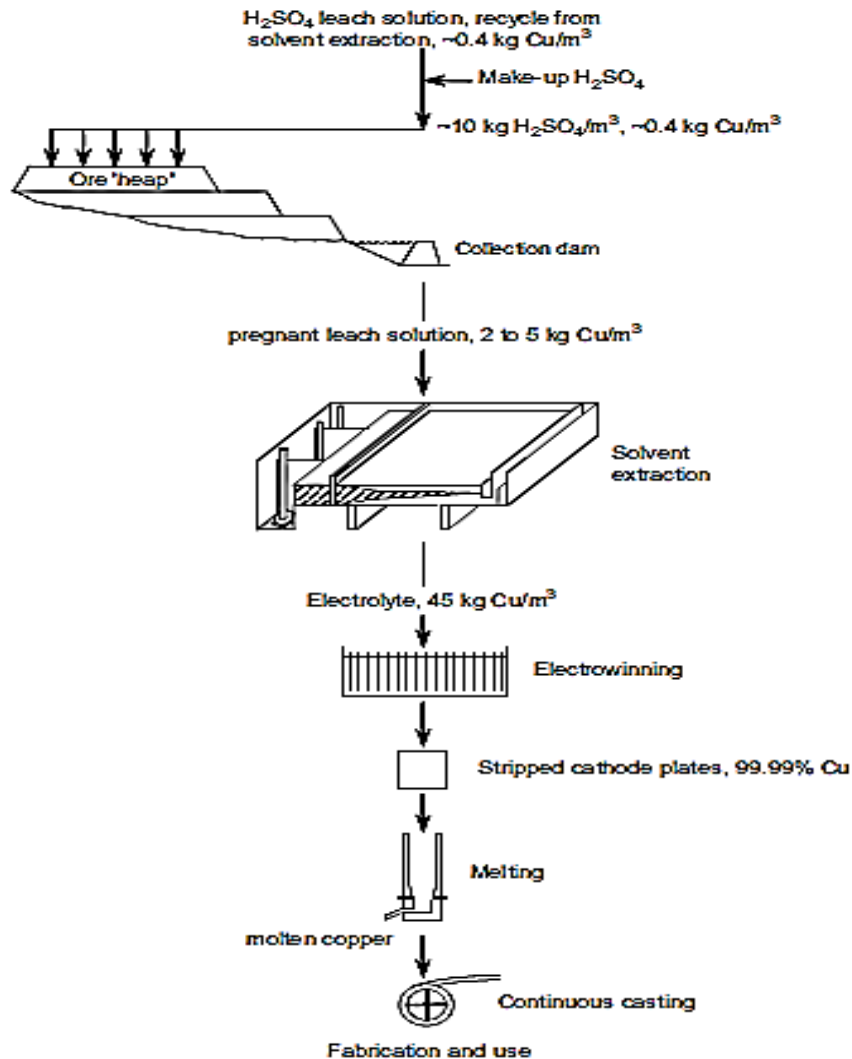


Figura 1 Diagrama de flujo para lixiviar minerales oxidados y  $\text{Cu}_2\text{S}$ . El cobre disuelto se recupera por purificación/refuerzo por extracción por solventes y luego por extracción electrolítica. La lixiviación representa ~ 20% de la producción de cobre primario (a partir del mineral).<sup>1</sup>

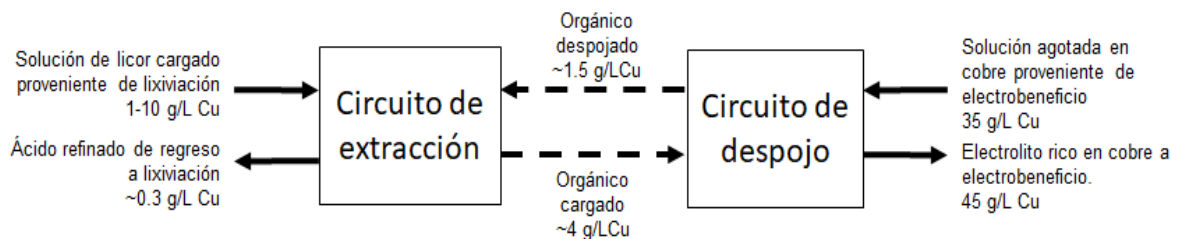
### 5.3 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

La solución proveniente de la lixiviación en pilas contiene  $1\text{-}6\text{kg/m}^3$  de cobre y  $0.5\text{-}5\text{kg/m}^3$  de ácido sulfúrico, además de contener impurezas disueltas como Fe y Mn. Estas soluciones contienen una baja concentración de cobre y contienen muchas impurezas para que se lleve a cabo el electrodeposición directa de cobre. El cobre en

<sup>1</sup> Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole & William G. Davenport. (2011). "Extractive Metallurgy of Copper". Oxford, UK: Elsevier. P.p. 3

solución se transfiere a un electrolito con alta concentración de cobre a través de los siguientes pasos:

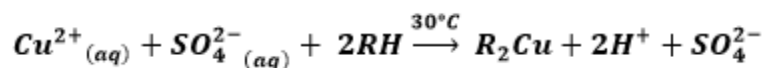
- Extracción de cobre, de una solución de lixiviación impura por medio de un extractante orgánico líquido específico para cobre.
- Separación (por gravedad) del extractante cargado de cobre de la solución de lixiviación agotada en cobre.
- Eliminación del cobre del extractante a través de un intercambio iónico en 185kg/m<sup>3</sup> de ácido sulfúrico.



**Figura 2** Esquema del proceso de extracción por solventes de cobre. Las corrientes acuosas se muestran como líneas continuas, mientras que los flujos orgánicos se indican mediante líneas discontinuas.<sup>2</sup>

La extracción y el despojo se llevan a cabo en grandes mezcladores. El proceso de extracción del solvente está representado por la reacción:

### Reacción 3



El electrolito de salida del proceso de extracción por solventes (SX) por sus siglas en inglés *solvent extraction*, contiene típicamente 45g/L Cu<sup>2+</sup> y 170g/L H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Este electrolito se combina con una purga de electrolito gastado recirculado de las celdas de electrobeneficio. El agente extractante absorbe una gran cantidad de cobre, sin embargo, absorbe una cantidad pequeña de impurezas en solución que son afines a este agente.

<sup>2</sup> Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole & William G. Davenport. (2011). "Extractive Metallurgy of Copper". Oxford, UK: Elsevier. P.p. 324

## 5.4 ELECTROBENEFICIO DE COBRE

El proceso de electrobeneficio (EW) por sus siglas en inglés de *electrowinning*, consta de la inmersión de cátodos metálicos y ánodos inertes (pero conductores) en un electrolito purificado que contiene  $\text{CuSO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , donde se suministra una corriente eléctrica directa desde una fuente externa, tal como un rectificador, que hace que la corriente fluya a través del electrolito entre los cátodos y los ánodos; por último se lleva a cabo el depósito de cobre metálico puro en los cátodos, utilizando la energía proporcionada por la corriente eléctrica para conducir la reducción de los iones de  $\text{Cu}^{2+}$  a cobre metálico.

El electrolito de cobre fluye continuamente en la celda donde se le hace pasar corriente eléctrica que va de un ánodo insoluble como lo es Pb-Ca-Sn a un cátodo de acero inoxidable.

En la interfase del cátodo y el electrolito, ocurre la reacción catódica, en donde se reduce el cobre iónico a cobre metálico. Esta reacción ocurre sobre la superficie de los cátodos teniendo una duración de 6-7 días en los cuales se forma una capa de cobre metálico que aumenta de espesor al transcurrir el tiempo. A este periodo de depósito del cobre en los cátodos se le denomina cosecha.

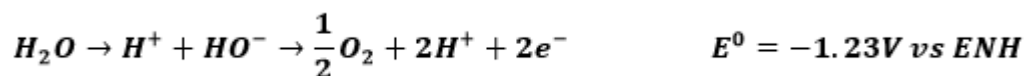
La reacción que ocurre en el cátodo es:

### Reacción 4



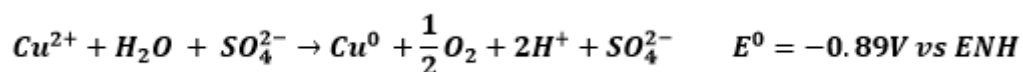
En la reacción que ocurre en el ánodo el agua se descompone en el ánodo inerte para formar oxígeno gaseoso y liberar protones:

### Reacción 5



La reacción general del electrobeneficio de cobre es la suma de las reacciones 4 y 5 en presencia de iones sulfato:

### Reacción 6



Los productos del electrobeneficio son:

- a) Metal de cobre puro en el cátodo.
- b) Oxígeno gaseoso en el ánodo.
- c) Ácido sulfúrico regenerado en el electrolito.

En operaciones de planta se obtiene el electrolito rico el cual es proveniente del proceso de SX, el cual se pasa por unos intercambiadores de calor para llevarlo a una temperatura que va de 45-50 °C. Posteriormente el electrolito rico pasa a las celdas de limpia, siendo en estas donde se lleva a cabo la primera cosecha, después de estas pasa a las celdas comerciales donde se tiene una cosecha que va de 6-7 días, en donde el cobre se estará depositando sobre la superficie de los cátodos por medio de electrolisis el cual se le hace pasar un potencial eléctrico a los cátodos que son de acero inoxidable (SS 316-L) y a los ánodos que son (Pb-Sn-Ca). Los electrodos utilizados en el proceso son inertes ya que no tienen reacción con el electrolito y no interfieren con el depósito de cobre.

#### **5.4.1 Características del electrolito**

La concentración de ácido electrolítico generalmente está limitada de 190-200g/L. Una concentración mayor de acidez implica un aumento de la niebla ácida, que disminuye la vida útil del ánodo. El cobre en solución tiene una concentración de 45-55g/L, una mayor concentración de cobre en el electrolito mejorará la calidad del depósito en el cátodo y tendrá un arrastre orgánico más bajo de SX, pero también puede conducir a la cristalización de CuSO<sub>4</sub>.

El electrolito puede contener hierro, cuando el despojo en extracción por solventes no se realiza de manera adecuada, ocasionando que el ion Fe<sup>3+</sup> se reduzca en el cátodo a Fe<sup>2+</sup>, compitiendo con la reacción de reducción de cobre.

El manganeso a menudo está presente en el electrolito, contribuyendo a la formación de MnO<sub>2</sub> en el ánodo, que puede re disolverse cuando se retira el

potencial aplicado, lo que contribuye a la captura de plomo y manganeso en el cátodo y la formación de lodos en el fondo de la celda. Los ánodos deben limpiarse periódicamente con agua a alta presión para eliminar esta capa. Mn (II) también es un ion problemático en los circuitos SX-EW porque se puede oxidar a Mn (III), Mn (IV) o Mn (VII) en los ánodos.

La presencia de hierro disuelto en el electrolito en el rango de 0,5–2,5 g/L es conveniente, ya que actúa como despolarizador del ánodo disminuyendo el sobrepotencial, además disminuye la degradación del ánodo causada por el ion permanganato.

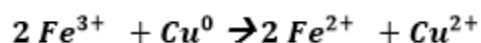
El contenido de hierro en el electrolito debe mantenerse al menos 20 veces más alto que el del manganeso. Esto asegurará que la unión  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  estará sobre la unión  $MnO_4^{2-}/MnO_4^-$ , suprimiendo la formación del permanganato.

#### **5.4.2 Reacciones parásitas**

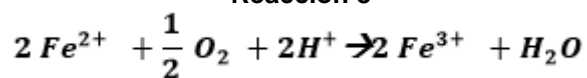
Las reacciones parásitas, también llamadas reacciones secundarias, son aquellas que ocurren simultáneamente con la reacción considerada principal, teniendo una gran influencia sobre la calidad del depósito y la eficiencia del proceso al ser la principal pérdida de eficiencia de corriente en el electrobeneficio.

Algunas de las reacciones parásitas que se pueden llevar a cabo en este proceso son:

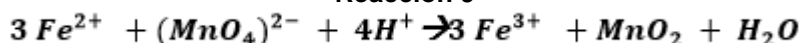
**Reacción 7**



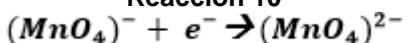
**Reacción 8**



**Reacción 9**

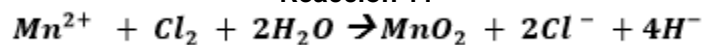


**Reacción 10**





Reacción 11



Reacción 12

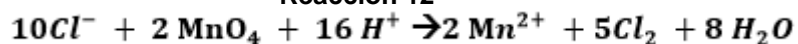


Tabla 1 Potenciales de reducción de algunas reacciones importantes que se llevan a cabo en el proceso de Electrobeneficio de cobre.<sup>3</sup>

Reacción	Potencial Estándar (V)
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}$	-1.18
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{PbSO}_4 + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb} + \text{SO}_4^{2-}$	-0.35
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Co}$	-0.28
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Ni}$	-0.26
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$	0.00
$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^-$	0.22
<b><math>\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightarrow \text{Cu}</math></b>	<b>0.34</b>
$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	0.77
$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0.80
<b><math>\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>1.23</b>
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.33
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.36
$\text{Mn}^{3+} + \text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+}$	1.49
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.70

<sup>3</sup> Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole & William G. Davenport. (2011). "Extractive Metallurgy of Copper". Oxford, UK: Elsevier. P.p. 359.

### **5.4.3 Electroodos**

#### **5.4.3.1 Cátodos**

La mayoría de las celdas de electrobeneficio utilizan cátodos de acero inoxidable<sup>4</sup> SS 316-L completamente reutilizables, con un acabado superficial tipo 2B (laminado en frío, tratado térmicamente y decapado) contando con alrededor de un metro cuadrado de superficie útil de deposición por cara. La barra de suspensión es hueca de acero inoxidable 304 L, revestida con cobre, que además cubre la parte de soldadura entre la placa y la barra. Consta de dos ventanas para permitir su elevación por los ganchos del marco de la grúa y sus dos bordes laterales están recubiertos de un material plástico y el borde inferior con cera removible para facilitar el despegue de las planchas de cobre.

Los cátodos se pasivan como un procedimiento de control donde se desea eliminar los contaminantes superficiales que pueden afectar la normalidad y resistencia a la corrosión, evitar la contaminación del grado de acero inoxidable, evitar la contaminación del producto que se desea obtener y poder realizar un fácil deshoje del depósito de cobre obtenido.

La pasivación es el proceso mediante el cual un acero inoxidable formará de manera espontánea una superficie químicamente inactiva cuando está expuesto al aire u otros ambientes que contienen oxígeno. Este método es recomendado para la detección de hierro metálico u óxido de hierro en la superficie como son los aceros inoxidables de la serie 200 y 300.<sup>5</sup>

Las tres impurezas principales en el cátodo de electrobeneficio de cobre son:

- a) Pb (1 o 2 ppm) por la corrosión del ánodo.
- b) S (4 o 5 ppm) del producto de corrosión del ánodo  $PbSO_4$ .
- c) Fe (1 o 2 ppm) capturado del electrolito.

---

<sup>4</sup> Norma DIN 17440

<sup>5</sup> ASTM A-380: "Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems". P.p. 1

#### 5.4.3.2 Ánodos

En el proceso de electrobeneficio de cobre, se utilizan ánodos de plomo laminados en frío aleados con 1.35 % Sn y de 0.07-0.08 % de Ca.

El estaño proporciona resistencia al desgaste, resistencia a la corrosión y propicia la conductividad de la capa de corrosión. El calcio mejora las propiedades mecánicas y disminuye el potencial del ánodo haciéndolo menos positivo, disminuyendo con ello la diferencia de potencial que debe suministrarse a la celda para lograr el depósito. La laminación en frío mejora la resistencia mecánica, manteniendo su forma y con una menor tendencia a doblarse o deformarse con el tiempo.

Las placas de Pb-Sn-Ca están soldadas en barras de suspensión de cobre ranurado para colocarlas en las celdas de electro obtención. Luego, se electro deposita plomo alrededor de las juntas para protegerlas de la corrosión. La aleación Pb-Sn-Ca forma una capa de corrosión adherente. Esto minimiza la contaminación por Pb del cátodo de cobre y prolonga la vida útil del ánodo. El tamaño del ánodo es ligeramente más pequeño que el tamaño del cátodo (aproximadamente 30 mm de ancho y alto) para garantizar que no se produzca el recubrimiento de cobre en las superficies laterales de los cátodos.

Los ánodos a menudo están equipados con varios aisladores espaciadores de polímeros, placas o correas que evitan el contacto con el cátodo. Con esto evitar los cortocircuitos y minimiza el arrastre del producto de corrosión del plomo desde los ánodos hasta la electrodeposición del cobre. La vida útil de un ánodo es típicamente 6-9 años. Los ánodos se corroen lentamente en el electrolito de ácido sulfúrico, formando una capa inerte de  $PbO_2$ .

Los ánodos de plomo se disuelven en el electrolito donde se forman lodos insolubles al fondo de la celda de EW. Esto se retira de manera periódica de las celdas y se envía a un proceso de reciclaje para recuperar el plomo.

#### 5.4.4 Calidad catódica

La composición del ánodo y el comportamiento de las impurezas disueltas o precipitadas en el electrolito influyen en la calidad del cátodo. Dependiendo de sus respectivas densidades, los constituyentes precipitados tienden a localizarse en el borde superior o en la sección inferior del cátodo.

Las superficies del cátodo nodular pueden causar oclusiones heterogéneas severas de las impurezas precipitadas.

El método propuesto para el muestreo de cátodos, comenzando con el enfoque más recomendado, es el siguiente: (1) corte, (2) seccionamiento, (3) punzonado y (4) perforación. El último método es completamente inaceptable a menos que los cátodos estén libres de nódulos y las concentraciones de impurezas estén significativamente por debajo del límite superior de las especificaciones de alto grado.

La elección del método de análisis está determinada por el propósito previsto de los datos analíticos. Si un lote de cátodos se comercializa como un producto de Grado 1, entonces el productor debe asegurarse de que todos los valores de impurezas estén por debajo de los límites superiores definidos en la especificación.

Tabla 2 Composición química de acuerdo al grado catódico del depósito de cobre.<sup>6</sup>

<i>Elemento</i>	<b>Grado 1</b>	<b>Grado 2</b>
<i>Cobre</i>	<b>Porcentaje, %</b>	
	99.95%, min	
	<b>ppm</b>	
<i>Selenio, máx.</i>	2	10
<i>Telurio, máx.</i>	2	5
<i>Bismuto, máx.</i>	1	3
<i>Antimonio, máx.</i>	4	15
<i>Plomo, máx.</i>	5	40
<i>Arsénico, máx.</i>	5	15
<i>Hierro, máx.</i>	10	25
<i>Níquel, máx.</i>	10	20
<i>Estaño, máx.</i>	5	10
<i>Azufre, máx.</i>	15	25
<i>Plata, máx.</i>	25	70

<sup>6</sup> Tabla extraída de la norma ASTM B-115: "Standard Specification for Electrolytic Copper Cathode"

Muchos analistas<sup>7</sup> de la industria del cobre se han mostrado reacios a utilizar el método espectro químico para resolver disputas sobre la calidad del cobre. Los límites de detección restringidos y un rango limitado de estándares primarios de cobre son las dos razones principales que se dan para rechazar este método analítico. Una comparación de los métodos de instrumentación química que se han usado o probado más recientemente para la determinación de impurezas en cobre refinado se muestra en la *tabla 3*.

**Tabla 3 Métodos de instrumentación química para el análisis de cobre refinado.<sup>8</sup>**

<b>Método</b>	<b>Elementos (ASTM B-115)</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Desventajas</b>
<i>Espectrómetro de emisión</i>	Te, Bi, As, Sb, Sn, Pb, Fe, Ni, Ag	Análisis rápido	Límites de detección restringidos
			Estándares limitados
			Equipo de alto costo
<i>Absorción atómica:</i>			
<i>Flama</i>	Ag	Equipo de bajo costo	Aplicación limitada
<i>Electrotérmica</i>	Te, Bi, As, Sb, Pb, Se	Bajos límites de detección	Pérdida de tiempo
			Alto costo moderado
<i>Generación de vapor</i>	Bi, As, Pb, Se	Bajos límites de detección	Pérdida de tiempo
<i>Plasma (ICP)</i>	Pb, Fe, Ni, Ag	Análisis simultáneo	Límites de detección limitados
<i>Espectrómetro de rayos X</i>	As (coprecipitación)		Equipo de alto costo
			Aplicación limitada
<i>Combustión</i>	S, O	Análisis rápido	Alto costo
		Mejor método disponible	

<sup>7</sup> W. M. Tuddenham, Kennecott Minerals Company, and R. J. Hibbeln, Western Electric Company. Symposium sponsored by ASTM: "Sampling And Analysis Of Copper Cathodes". Dallas, 1982. P.p. 12

<sup>8</sup> W. M. Tuddenham, Kennecott Minerals Company, and R. J. Hibbeln, Western Electric Company. Symposium sponsored by ASTM: "Sampling And Analysis Of Copper Cathodes". Dallas, 1982. P.p. 13

### **5.4.5 Aditivos del electrolito y mecanismos de acción**

Todas las plantas de electrobeneficio de cobre, disuelven agentes suavizantes en sus electrolitos para promover el recubrimiento de depósitos de cobre densos y lisos con una mínima retención de impurezas del electrolito.

Es común el uso de aditivos suavizantes orgánicos, por lo cual se utilizan para producir cátodos densos, gruesos y de alta calidad en el electrobeneficio de cobre. La cola se había usado tradicionalmente y todavía se usa en operaciones que no emplean extracción por solvente para producir el electrolito de extracción electrolítica. Con el uso de la extracción por solventes como proceso previo al electrobeneficio, comenzó a utilizarse Goma Guar y se mantuvo en uso durante muchos años, ya que no afecta la separación de fases en la extracción por solventes. Recientemente la Goma Guar ha sido reemplazada por aditivos basados en sacáridos y poliacrilamidas menos costosos.

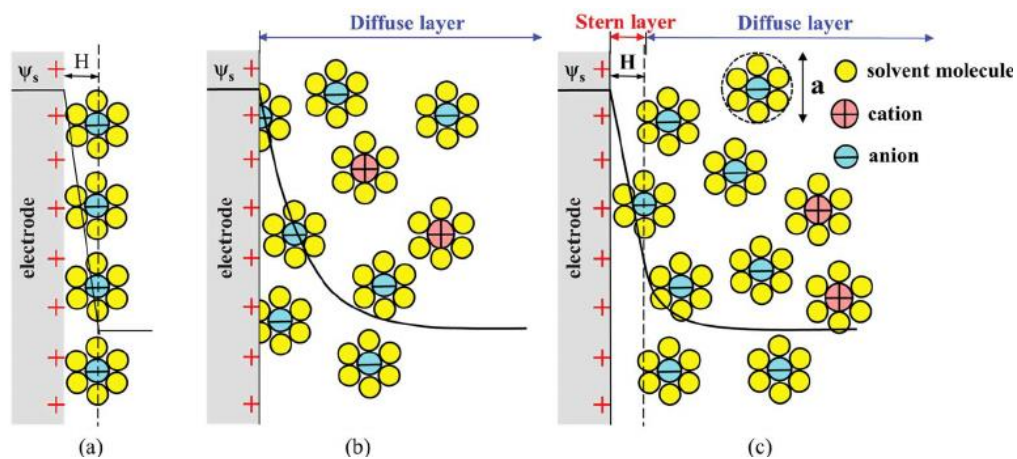
#### *5.4.5.1 Modelo de la doble capa electroquímica*

Es importante el modelo de la doble capa electroquímica para poder comprender y determinar la manera en la que actúan los aditivos en el electrolito.

Al ordenamiento de las partículas cargadas y dipolos orientados a lo largo de la interfase metal - disolución se le denomina doble capa electroquímica. Esta doble capa electroquímica permite explicar el comportamiento cinético de los procesos del electrodo, pues la velocidad de la reacción electródica varía con el potencial en la interfase y depende del número de especies electroactivas presentes. Existen diferentes modelos de la doble capa electroquímica como lo son:

- *Helmholtz-Perrin*. De acuerdo a este modelo la interfaz se considera similar a un condensador eléctrico, es decir dos placas paralelas cargadas y separadas una distancia donde la capacidad de la doble capa debería ser independiente del potencial. Sin embargo, experimentalmente puede verificarse que no solo existe esa dependencia, sino que también varía de acuerdo a la concentración iónica de la solución y a la naturaleza de sus componentes.

- *Gouy-Chapman*: En este modelo se define una capa difusa de iones hacia el interior de la misma. En esta interfase la caída de potencial no es función lineal de la distancia. En el metal hay un plano de cargas del mismo signo, mientras que las de signo opuesto se distribuyen del lado de la solución a lo largo de una cierta distancia.
- *Stern*: El modelo de doble capa eléctrica consiste en la suma de las dos estructuras mencionadas antes, es decir que la diferencia total de potencial a través de la interfase resulta ser entonces la suma de la caída lineal de potencial en la doble capa de Helmholtz y la caída exponencial de potencial en la doble capa difusa. Admitiendo incluso que las dos contribuciones sean del mismo signo o de signo opuesto. En este modelo más completo se define una capa interna, más próxima al electrodo, donde los iones se encuentran específicamente adsorbidos.



**Figura 3** Representación esquemática de las estructuras eléctricas de doble capa de acuerdo con (a) el modelo de Helmholtz, (b) el modelo de Gouy-Chapman y (c) el modelo de Stern. La distancia de doble capa en el modelo de Helmholtz y el grosor de la capa de Stern se denotan por  $H$ , mientras que  $\psi_s$  es el potencial en la superficie del electrodo.<sup>9</sup>

<sup>9</sup> Laurent Pilon, Hainan Wang, Anna d'Entremont. "Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors". Journal of The Electrochemical Society, 162 (5) A5158-A5178 (2015). P.p. A5159

#### 5.4.5.2 Tipos de aditivo y su funcionamiento

El efecto de un aditivo de electrobeneficio se determina midiendo la velocidad de reacción o el potencial para una reacción dada. Si la velocidad de reacción mejora a un potencial fijo o disminuye el potencial necesario para conducir una determinada velocidad, se dice que la reacción se despolariza. Si la velocidad de reacción disminuye a un potencial fijo o aumenta el potencial necesario para conducir un determinado rango, se dice que la reacción está polarizada, es decir que el potencial de equilibrio se ve desplazado a una dirección determinada.

Los aditivos catódicos utilizados en electrobeneficio se clasifican en cuatro categorías:

- **Abrillantadores o aceleradores:** Ayudan a producir una superficie de cátodo de cobre brillante y luminoso. Por lo general, son compuestos que portan azufre (S) que interactúan con la superficie de cobre (Cu) para formar enlaces Cu-S. Tienden a refinar la estructura del grano catalizando la reacción del cobre y promoviendo la formación de nuevos granos.
- **Niveladores:** Crean una barrera eléctricamente resistente en las puntas de los cristales que sobresalen y fomenta la posterior deposición de cobre hacia los lados y en los "valles" entre las protuberancias. De esta forma, el resultado neto es un crecimiento denso y nivelado de los cristales de cobre en la superficie del cátodo. Son compuestos que contienen nitrógeno. Los niveladores y abrillantadores generalmente funcionan bien en conjunto.
- **Supresores o inhibidores o transportadores:** Se cree que los inhibidores o transportadores afectan tanto a la disolución como a la deposición del cobre. Se describen como polarizadores o supresores de corriente. Se ha demostrado que estos aditivos interactúan con la superficie del cátodo e influyen en la formación del depósito en los pequeños orificios, también producen depósitos con estructuras de grano más pequeñas.
- **Cloruros:** No solo despolarizan o aceleran el proceso de electrodeposición de cobre, sino que también ayudan en las interacciones entre la superficie de cobre y los aditivos supresores.



#### 5.4.5.3 HydroStar®

Es un polisacárido natural modificado. Se caracteriza por ser un polímero no iónico de baja viscosidad y altamente soluble. Además, es un eficaz agente polimérico suavizante utilizado en operaciones de electrodeposición y electro obtención. Una de las ventajas de su uso es un aumento de la densidad de cátodo mejorada y una mayor pureza de los metales básicos.

HydroStar® promueve un depósito suave bloqueando temporalmente los picos de los nódulos en crecimiento, por lo tanto, promueve que el cobre se deposite en los valles. Al promover una deposición suave de cobre en el cátodo, aumenta la calidad del cobre cosechado.

**Tabla 4 Indicaciones para la dosificación del suministro de HydroStar® al proceso de electrobeneficio.<sup>10</sup>**

<b>A/m<sup>2</sup></b>	<b>A/ft<sup>2</sup></b>	<b>Gramos de Hydrostar® por tonelada de cobre</b>
160-270	15-25	100-250
270-375	25-35	250-400
375-485	35-45	400-600

#### 5.4.5.4 Goma Guar

Es un polímero natural que se produce a partir de la galactosa, manosa, usado como floculante y coagulante con pesos moleculares típicos en rango de 200000 hasta 500000Da. Este aditivo orgánico Guar, es un aditivo estándar en el proceso de electrodeposición de cobre como un débil agente nivelador desde hace 40 años para la producción de depósitos de cobre brillante.

La Goma Guar presenta cadenas lineales de azúcares como son la D-galactosa y la D-manosa.

#### 5.4.5.5 Aditivo anódico.

El sulfato de cobalto es un aditivo que es utilizado en las plantas de extracción por solventes y electrobeneficio (SX-EW). El sulfato de cobalto reacciona con el plomo residual en la solución de sulfato de cobre. Si se deja sin reaccionar, el plomo

<sup>10</sup> Technical data sheet: HydroStar®. Chemstar Products Company. P.p. 2

rápida mente degrada el ánodo y reduce la eficiencia de la producción de cobre metálico.

La concentración de cobalto en el electrolito debe estar en el orden de 110 ppm y este análisis debe efectuarse por lo menos una vez al día.

El sulfato de cobalto es fácilmente soluble y puede agregarse sin problemas en concentraciones del orden de 10 g/L.

## **5.5 CINÉTICA ELECTROQUÍMICA**

Las reacciones electródicas son reacciones interfaciales de transferencia de electrones, con la circunstancia especial de que la transferencia de electrones ocurre entre la solución y un conductor eléctrico, o viceversa.

Un cambio en una fuente de energía externa, verter más electrones en el metal, o un tipo alternativo de cambio en la fuente de energía, al retirar electrones a la fuente de alimentación externa, es una causa para que la carga interfacial (transferencia de reacción) cambie su velocidad, la dependencia de la velocidad de la reacción de transferencia en el potencial del electrodo es exponencial.

Una reacción está polarizada cuando se le fuerza a desplazarse desde su estado estacionario hacia una dirección determinada. La polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en el proceso electroquímico, rompiendo el equilibrio en el que se da el potencial de reposo obligando al metal a adoptar otro potencial.

Como medida de la polarización se define un parámetro llamado sobrepotencial ( $\eta$ ), este sobrepotencial se da por la diferencia entre el potencial de electrodo a una corriente determinada ( $E$ ) y el potencial de electrodo en condiciones de equilibrio ( $E_{eq}$ ). Es decir que corresponde a la desviación del potencial de electrodo de su valor de equilibrio para que pase una corriente determinada a través del mismo.

### **5.5.1 Mecanismos de control cinético**

En las reacciones electroquímicas, las velocidades de reacción están limitadas por una barrera de potencial que separa el estado inicial del final, en este tipo de reacciones se puede modificar tales barreras, la velocidad del proceso, por lo tanto modificar la cinética de las reacciones.

Si el sistema electroquímico es de cinética lenta a partir del equilibrio, es posible determinar zonas de potencial donde la transferencia de carga o el transporte de masa o la cantidad de sitios de reacción, limitan la cinética del proceso a partir de ello se pueden definir los regímenes de control cinético.

A una baja polarización (sobrepotencial menor a 20mV), se debe considerar el efecto de una reacción inversa.

Un proceso de electrodo puede ser controlado en su velocidad por:

- Control por resistencia: Cuando el metal se recubre de capas de productos de corrosión no conductoras, o con resistividad del electrolito elevada, tiene lugar un desplazamiento apreciable del potencial, por efecto de la caída óhmica entre la superficie metálica y el electrodo de referencia.
- Control por transferencia de carga: está asociado a la rapidez con que los electrones se intercambian a través de la interfase metal-solución. Esta transferencia depende fundamentalmente de la barrera energética asociada a la energía de activación del sistema en estudio y de la concentración de especies activas en la interfase electrodo solución. El estudio de la cinética de una reacción electroquímica controlada por transferencia de carga indicaría la existencia de potencial en donde el sobrepotencial varía linealmente con el logaritmo de la densidad de corriente, es decir la ley de Tafel que se muestra a continuación.

**Ecuación 1**

$$\eta_{a,c} = a \cdot \log i_0 + b \log i$$

- Control por transferencia de masa: El proceso determinante de la velocidad es el suministro de reactivo, por lo que la reacción global está controlada por la transferencia de masa. Este se puede dividir en tres tipos de transferencia de materia:

- Difusión: El transporte de las especies electroactivas se representa por la primera ley de Fick, aquí la difusión de una especie química en una solución es proporcional al gradiente de concentración de esta especie en la solución.

**Ecuación 2**

$$J_a = -D \cdot \nabla C_a$$

La *ecuación 2* representa la ley de Fick para una especie *a*, donde *J* representa el flujo de esa especie, *D* representa el coeficiente de difusión de la especie *a* en un medio determinado y *C* es la concentración de la especie *a*.

- Convección: El transporte de materia *J* se origina por el movimiento microscópico del electrolito en el cual se encuentra inmersa la especie electroactiva *a*. Se presenta por la relación:

**Ecuación 3**

$$J_a = v \cdot C_a$$

Donde *v* es el campo de velocidad del fluido y *C* es la concentración de la especie *a*.

- Migración: El transporte de materia *J* se produce por el campo eléctrico *E* que se origina entre los electrodos cuando se aplica una diferencia de potencial externa. Este campo eléctrico produce un movimiento de cargas que transportan la corriente en solución, en la cual se encuentra la especie electroactiva *a* de concentración *C*. Este flujo de carga se expresa por:

**Ecuación 4**

$$J_a = \frac{D \cdot F^2 \cdot z^2}{R \cdot T} \cdot \nabla (\vec{E} \cdot C_a)$$

Donde  $D$  es el coeficiente de difusión,  $F$  la constante de Faraday,  $z$  la carga del ion,  $R$  la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta. En la práctica, el orden de magnitud en las velocidades de transferencia de carga y de masa no es muy diferente y se llega a un proceso de control mixto activación-transferencia de masa.

- Control mixto: Si la velocidad de transferencia de carga tiene un valor similar a la velocidad de transferencia de masa, se dice que la reacción está bajo control mixto. Ambos procesos son competitivos, entre ellos existe una relación entre la velocidad con que las especies activas se aproximan o se alejan de la interfase electrodo-solución y la velocidad de transferencia de carga eléctrica a través de la doble capa eléctrica.

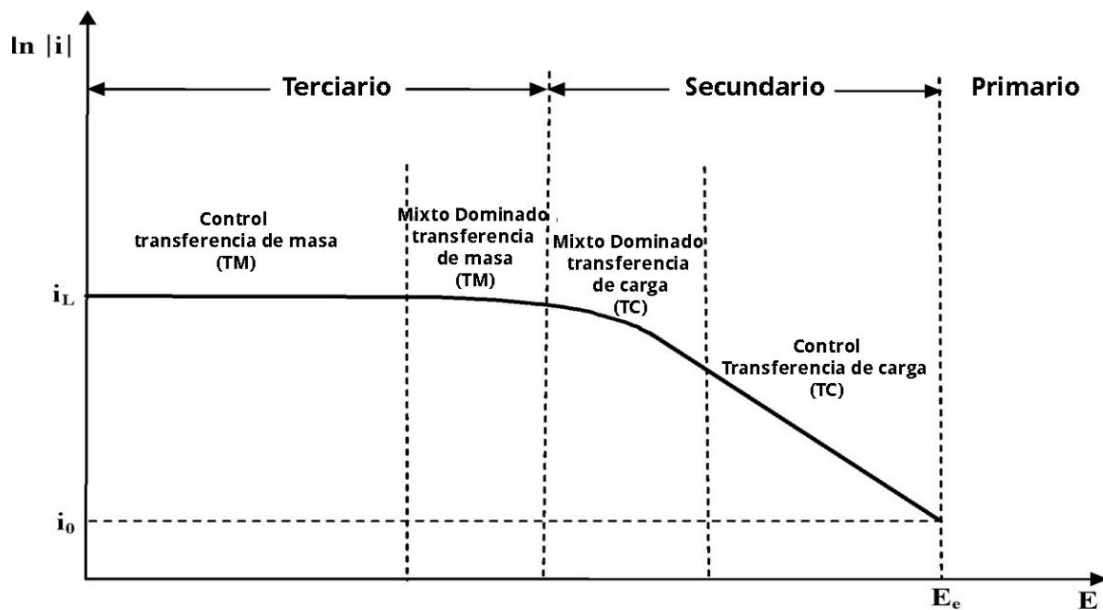


Figura 4 Distribución de los controles cinéticos en la curva catódica.<sup>11</sup>

En la *figura 4* se aprecian los diferentes controles cinéticos. La etapa electroquímica de transferencia de carga (TC) es lenta y por ende es la que impone la cinética del sistema, donde la concentración en el seno de la solución y en la interfase electrodo-solución de las especies electroactivas son iguales. Durante la etapa de transferencia de masa (TM) en régimen estacionario se tiene como producto del

<sup>11</sup> Cifuentes, Luis (2006). "Electrometalurgia". Universidad de Chile. P.p.111

gradiente de concentración establecido entre la interfase electrodo-solución y el seno de la solución, una capa de difusión. En la etapa del transporte mixto existe una competencia entre los dos mecanismos anteriores, donde dependiendo la cercanía a estos uno se vuelve más predominante que el otro.

### **5.5.2 Ley de Faraday**

La ley de Faraday establece que la masa de metal depositado es proporcional a la cantidad de corriente que circula a través de la celda y al tiempo de operación de la electrólisis.

Se expresa así:

**Ecuación 5**

$$m = \frac{M * I * t}{n * F}$$

m: masa depositada (g)

M: Peso molecular del metal depositado

n: Valencia del ion metálico en la solución

F: Constante de Faraday (96500 Coulomb/equivalente)

(1 coulomb = 1 A x 1 s)

I: Corriente que circula (A)

t: Tiempo de operación de la electrólisis (s)

El equivalente electroquímico de un elemento o grupo de elementos es el número de gramos de dicha sustancia, depositados por el paso de una cantidad de electricidad de un coulomb, a través de un electrolito. Según las leyes de Faraday, los equivalentes electroquímicos son proporcionales a los equivalentes químicos.<sup>12</sup>

---

<sup>12</sup> C. L. Mantell. (1980). "Ingeniería electroquímica: información exhaustiva de la teoría y práctica de los procesos industriales electroquímicos, de sus aplicaciones y sus productos". Barcelona, España: Reverté. P.p. 22

### **5.5.3 Eficiencia de corriente**

La masa que se obtiene con la ecuación de Faraday ( $m$ ) es teórica o estequiométrica, ya que considera que toda la corriente que circula se aprovecha solo para depositar el metal, pero en los procesos reales de electrobeneficio de cobre, hay reacciones parásitas y la masa depositada real ( $mR$ ) es menor a lo que se esperaba.

La eficiencia de corriente (EC) se define como la razón entre la cantidad de cobre depositada y la que se debería haber depositado teóricamente según la ley de Faraday:

**Ecuación 6**

$$EC = \frac{mR}{m}$$

Como concepto, indica la fracción de corriente que es efectivamente utilizada en la reacción de deposición de cobre. Así, por ejemplo, si la EC es de 0.8 (80%), significa que solamente el 80% de la corriente está siendo útilmente utilizado y el 20% restante está siendo empleado en reacciones paralelas o parasitarias, fugas, etc.

### **5.5.4 Densidad de corriente.**

Intensidad de corriente que fluye o pasa por unidad de superficie de electrodo.

**Ecuación 7**

$$i = \frac{I}{S}$$

$i$  : densidad de corriente ( $A/m^2$ )

$I$ : corriente que pasa por el electrodo (A)

$S$ : superficie del electrodo ( $m^2$ )

La densidad de corriente del cátodo en las plantas modernas varía de 200 a más de 450  $A m^2$ . Esto proporciona un promedio de electrodeposición de 0.4-1.0 kg/h de cobre en cada cátodo.

## **5.6 TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS PARA LA DETERMINACIÓN DE LA CINÉTICA DE LAS REACCIONES**

La manera más simple de medir las características de corriente potencial de un sistema dado envuelve el uso de tres electrodos. Uno de ellos es llamado electrodo de trabajo y es en el cual la reacción electroquímica de interés ocurre. El segundo es llamado electrodo de referencia el cual provee un potencial estable y fijo que permite medir la respuesta del electrodo de trabajo. El tercero es llamado contraelectrodo, el cual se emplea solamente para hacer conexión eléctrica al electrolito, para de esta manera poder aplicar una corriente al electrodo de trabajo.

Se requiere de un potenciostato para controlar una celda de tres electrodos y ejecutar la mayoría de las pruebas electroanalíticas.

La aplicación de técnicas de polarización, tales como la polarización potencioestática y la potenciodinámica, han sido muy exitosas en la evaluación de la cinética de las reacciones electroquímicas.

Un barrido potenciodinámico es una técnica en la cual a partir en la variación de un sobre potencial a una velocidad constante sobre el electrodo de trabajo se puede medir y estudiar el comportamiento de una reacción electroquímica. Debe considerarse el efecto de la velocidad del barrido sobre la respuesta que se tenga de éste, ya que, en caso de utilizar una velocidad de barrido demasiado alta, la resistencia de polarización medida será más baja que la real. Las medidas realizadas se representan graficando la densidad de corriente resultante (o el logaritmo de la densidad de corriente) en función del potencial aplicado, dicho gráfico se denomina polarización potenciodinámica.

### ***5.6.1 Voltametría lineal***

La voltametría de barrido lineal, es de manera invariable, la técnica más utilizada para el análisis e investigación de cualquier sistema electroquímico, ya que provee de información rápida y útil acerca del sistema en estudio. La experiencia se realiza con una solución estacionaria, por lo tanto, éste depende en la difusión de las especies hacia la superficie del electrodo.



### **5.6.2 Voltimetría lineal cíclica**

Este método experimental corresponde a una técnica potenciodinámica, en la cual al aplicar un potencial a un electrodo se registra la variación lineal de éste con el tiempo, desde un potencial inicial o base hasta un potencial final. En la zona de potencial estudiada, cada reacción electroquímica es responsable de un pico de intensidad de corriente que se registra en un gráfico I vs E. Esta técnica experimental entrega, salvo para algunos casos muy simples, resultados cualitativos, detectando las etapas intermedias de algún proceso y predecir si ellas son químicas o electroquímicas. Por otro lado, también permite predecir en qué fase se encuentran las especies electroactivas, y además dar un valor aproximado del potencial estándar de los pares redox que intervienen y apreciar su grado de reversibilidad.

## **5.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE COMPUESTOS QUÍMICOS.**

La química analítica puede ser dividida en dos tipos: Cualitativa y Cuantitativa. En el análisis cualitativo, el objetivo es establecer la presencia de algún elemento, compuesto, o fase en una muestra. Similarmente, el análisis cualitativo bioquímico u orgánico busca establecer la presencia de algún grupo funcional, compuesto orgánico, o ligando en una muestra. En contraste, el análisis cuantitativo busca establecer la cantidad de algún elemento, compuesto, u otro tipo de componente presente en una muestra.

A continuación, se profundizará en dos técnicas de caracterización: espectrometría de masas con fuente de plasma de acoplamiento inductivo (método cuantitativo) y espectrometría infrarroja (método cualitativo).

### **5.7.1 Espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo**

La técnica de espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS, por sus siglas del nombre en inglés: Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry), es una variante de las técnicas de análisis por espectrometría de masas. La técnica se introdujo comercialmente en 1983 y ha ganado aceptación

general en muchos tipos de laboratorios. Los laboratorios de análisis geoquímico fueron los primeros en adoptar la tecnología ICP-MS debido a su capacidad de detección superior, especialmente para los elementos de tierras raras.

Esta técnica combina una fuente de ICP (plasma de acoplamiento inductivo) de alta temperatura con un espectrómetro de masas. La fuente de ICP convierte los átomos de los elementos en la muestra en iones. Estos iones son separados y detectados por el espectrómetro de masas.

La muestra se introduce en el plasma ICP como un aerosol, ya sea aspirando una muestra sólida líquida o disuelta en un nebulizador. Una vez que el aerosol de muestra se introduce en la flama del ICP, se des-solvata completamente y los elementos en el aerosol se convierten primero en átomos gaseosos y luego se ionizan hacia el extremo del plasma.

Las cosas más importantes para recordar sobre el plasma de argón ICP son:

- La descarga de argón, con una temperatura de alrededor de 6000-10000K, es una excelente fuente de iones.
- Los iones formados por la descarga ICP son típicamente iones positivos,  $M^+$  o  $M^{2+}$ , por lo que los elementos que prefieren formar iones negativos, como Cl, I, F, etc., son muy difíciles de determinar a través de ICP-MS.
- Las capacidades de detección de la técnica pueden variar con la técnica de introducción de muestra utilizada, ya que diferentes técnicas permitirán que diferentes cantidades de muestra lleguen al plasma ICP.
- Las capacidades de detección variarán con la matriz de la muestra, lo que puede afectar el grado de ionización que ocurrirá en el plasma o permitir la formación de especies que pueden interferir con la determinación del analito.

Una vez que los iones ingresan al espectrómetro de masas, están separados por su relación masa-carga. El tipo de espectrómetro de masas más comúnmente usado es el filtro de masa cuadrupolar. En un filtro de masa cuadrupolar, se aplican voltajes alternos de corriente alterna y corriente directa a pares opuestos de las varillas. Estos voltajes se cambian rápidamente junto con un campo RF. El resultado

es que se establece un filtro electrostático que solo permite que los iones de una sola relación masa-carga ( $m/e^-$ ) pasen a través de las barras al detector en un instante dado en el tiempo. Entonces, el filtro de masa cuadripolar es realmente un filtro secuencial, con las configuraciones cambiando para cada  $m/e^-$  específico a la vez. El resultado es que el filtro de masa cuadripolar puede separar hasta 2400 uma (unidades de masa atómica) por segundo.

Una vez que los iones han sido separados por su relación de masa a carga, entonces deben ser detectados o contados por un detector adecuado. El propósito fundamental del detector es traducir el número de iones que golpean el detector en una señal eléctrica que se puede medir y relacionar con el número de átomos de ese elemento en la muestra mediante el uso de estándares de calibración. La mayoría de los detectores usan un alto voltaje negativo en la superficie frontal del detector para atraer los iones con carga positiva al detector. Una vez que el ion toca la superficie activa del detector, se liberan varios electrones que golpean la siguiente superficie del detector, amplificando la señal.

### ***5.7.2 Espectrometría infrarroja***

La espectrometría de infrarrojos es un tipo de espectrometría de absorción que utiliza la región infrarroja del espectro electromagnético. Como las demás técnicas espectroscópicas, puede ser utilizada para identificar un compuesto o investigar la composición de una muestra.

La espectrometría infrarroja se basa en el hecho de que los enlaces químicos de las sustancias tienen frecuencias de vibración específicas, que corresponden a los niveles de energía de la molécula. Estas frecuencias dependen de la forma de la superficie de energía potencial de la molécula, la geometría molecular, las masas atómicas y, posiblemente, el acoplamiento vibracional.

Con el fin de hacer medidas en una muestra, se transmite un rayo monocromo de luz infrarroja a través de la muestra, y se registra la cantidad de energía absorbida. Repitiendo esta operación en un rango de longitudes de onda de interés (por lo

general,  $4000-400\text{ cm}^{-1}$ ) se puede construir un gráfico. Al examinar el gráfico de una sustancia, un usuario experimentado puede obtener información sobre la misma.

Esta técnica funciona casi exclusivamente en enlaces covalentes, y se usa mucho en química, en especial en química orgánica. Se pueden generar gráficos bien resueltos con muestras de una sola sustancia de gran pureza. Sin embargo, la técnica se utiliza habitualmente para la identificación de mezclas complejas.

Las muestras líquidas pueden ser prensadas entre dos planchas de una sal de alta pureza. Estas placas deben ser transparentes a la luz infrarroja para no introducir ninguna línea en el espectro de la muestra. Las placas obviamente son solubles en agua, por lo que la muestra, los reactivos de lavado y el medio deben ser anhidros. Las muestras sólidas se preparan mezclando una cierta cantidad de muestra con una sal altamente purificada. Esta mezcla se tritura y se prensa con el fin de formar una pastilla por la que pueda pasar la luz. La pastilla necesita ser prensada a altas presiones para asegurar que sea translúcida, pero esto no puede lograrse sin un equipo adecuado.

La espectrometría infrarroja por transformada de Fourier es una técnica de análisis para obtener el espectro infrarrojo con mayor rapidez. En lugar de registrar los datos variando la frecuencia de luz infrarroja monocromática, se guía la luz (con todas las longitudes de onda utilizadas) a través de un interferómetro. Después de pasar por la muestra, la señal medida da el interferograma. La realización de una transformada de Fourier de la señal produce un espectro idéntico al de la espectrometría infrarroja convencional (dispersiva).

## 6 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

A continuación se muestra un diagrama en el que se presenta la metodología experimental realizada de manera general.

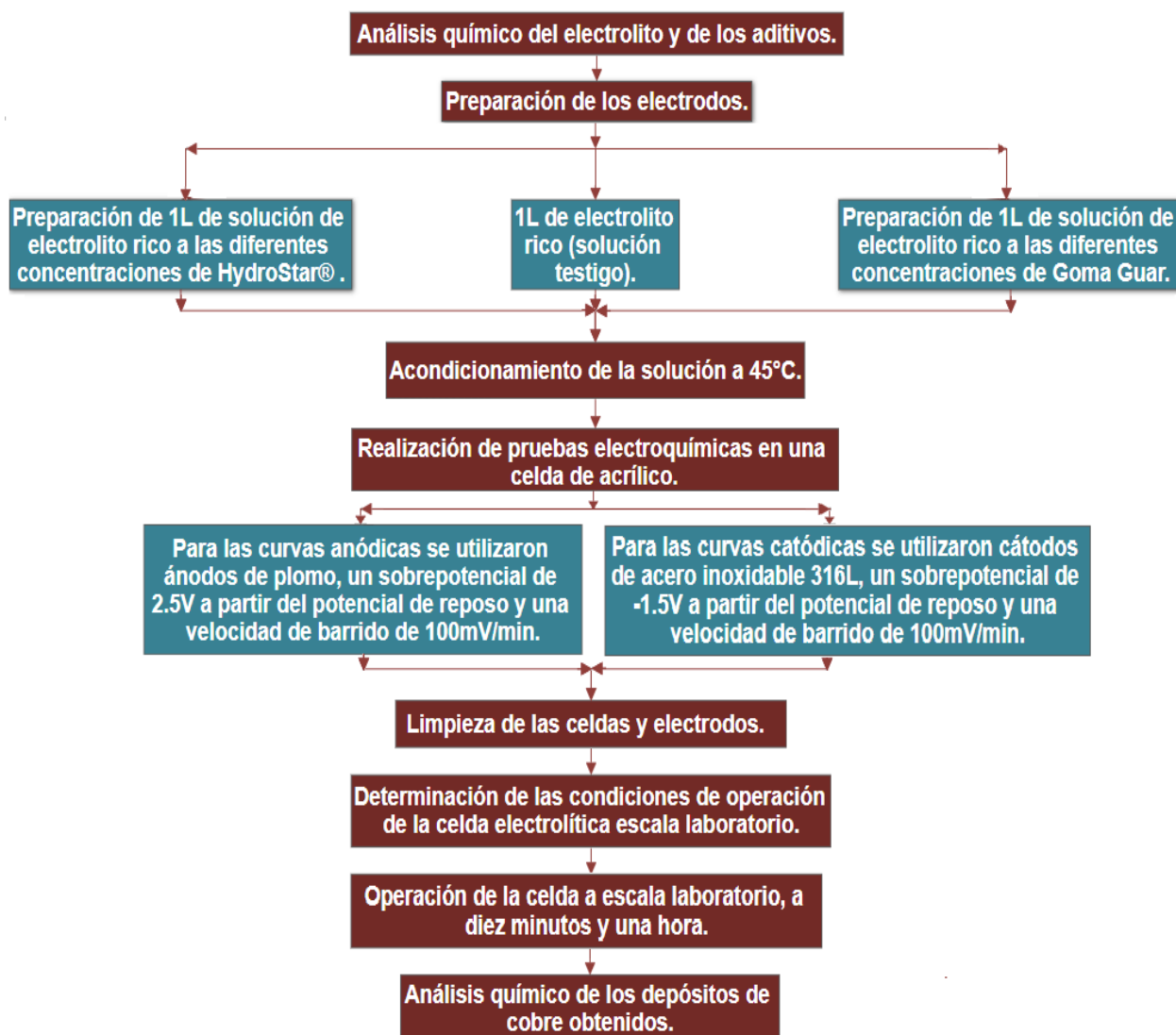


Figura 5 Diagrama general de la metodología experimental.

### 6.1 ANÁLISIS QUÍMICO DEL ELECTROLITO

Se analizó una alícuota de 100mL de electrolito rico para realizar un análisis químico en vía húmeda por medio de la técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), con ello se obtendría la composición química elemental del electrolito de proceso.

## 6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ADITIVO

Se analizó una muestra del aditivo HydroStar® para poder determinar la posible estructura orgánica del aditivo. La muestra se analizó mediante la técnica FTIR (Espectrometría Infrarroja con Transformada de Fourier).

## 6.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Con el electrolito rico como solvente, se prepararon soluciones a 5ppm, 10ppm, 20ppm, 25ppm, 30ppm y 35ppm de HydroStar®, se les midió el pH y se acondicionaron previo a las pruebas a una temperatura de 45°C.

Al realizar las pruebas con las soluciones de HydroStar®, se determinaron las concentraciones para preparar soluciones con Goma Guar, esto con el objetivo de determinar que aditivo brinda mejores resultados en el proceso, las soluciones se prepararon a 25ppm, 30ppm y 35ppm de Goma Guar, se les midió el pH y se acondicionaron previo a las pruebas a una temperatura de 45°C.

Además de ello, se utilizó una solución testigo del electrolito en ausencia de aditivos.

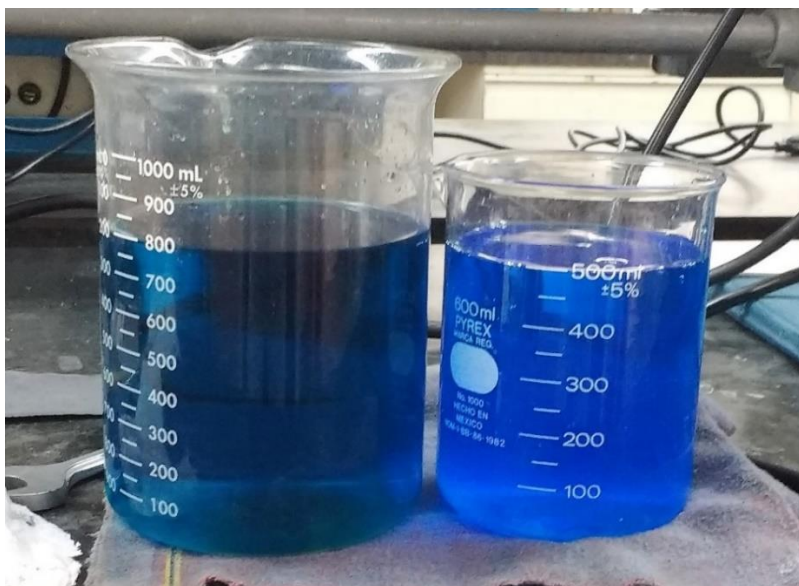


Figura 6 Preparación de las soluciones electrolíticas

## 6.4 PREPARACIÓN DE LOS ELECTRODOS

Las muestras de cátodo (acero inoxidable 316L) y ánodo (Pb-1.35Sn-0.07Ca) de 20x20cm se cortaron en ánodos y cátodos de 2x2cm. Se preparó la superficie de los electrodos desbastándolos con lijas tamaño de grano 120, 240, 300, 400 y 600.

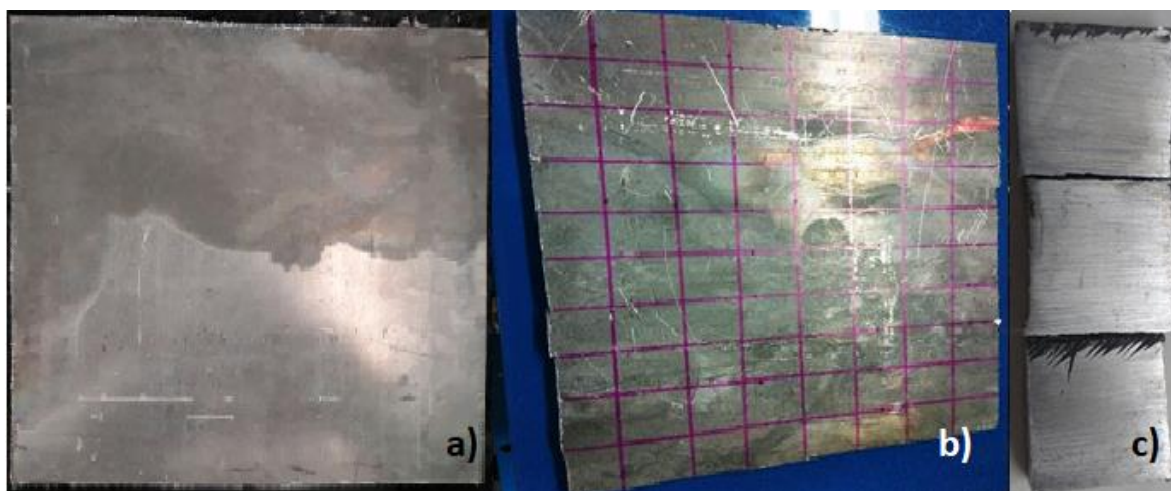


Figura 7 Preparación de los ánodos. a) Ánodo de llegada. b) Ánodo seccionado para cortar. c) Ánodos preparados superficialmente.

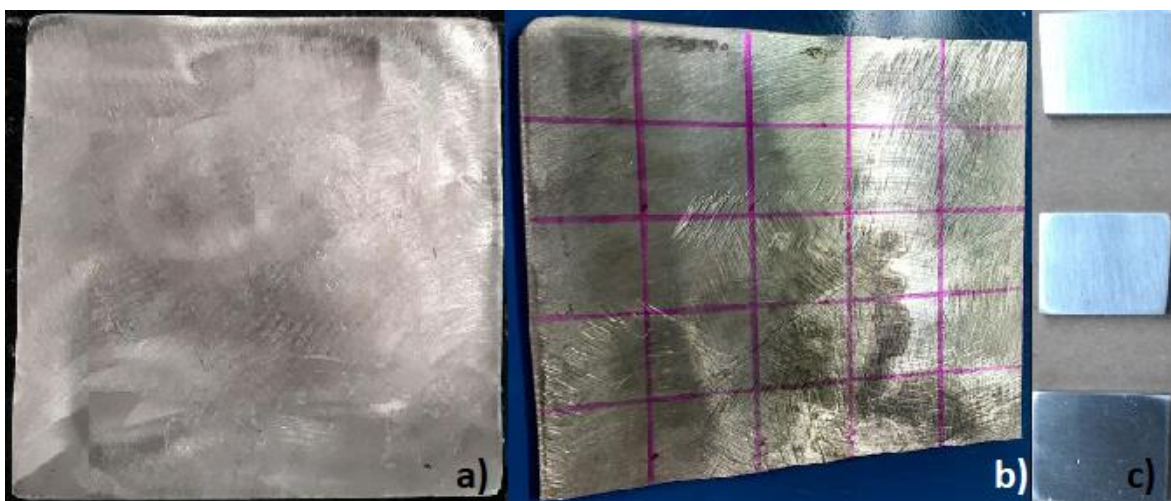


Figura 8 Preparación de los ánodos. a) Cátodo de llegada. b) Cátodo seccionado para cortar. c) Cátodos preparados superficialmente.

## 6.5 POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS

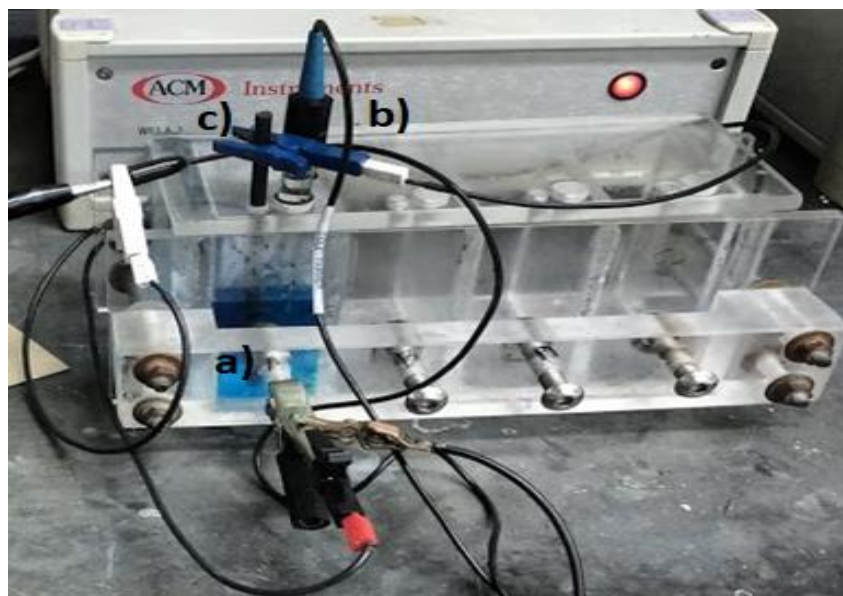
Para realizar las polarizaciones potenciodinámicas se montaron los electrodos en una celda acrílica, con un arreglo de tres electrodos (electrodo de referencia,



electrodo de trabajo, contraelectrodo). En el programa de manejo del potenciostato-galvanostato Gill-AC se fijaron las condiciones respectivas para cada barrido, además de fijar una cronopotenciometría para determinar el potencial de reposo en cada prueba. Las polarizaciones potenciodinámicas se hicieron por triplicado para cada solución preparada.

**Tabla 5 Condiciones para la realización de las curvas de polarización.**

<i>Electrodo de trabajo</i>	<i>Temperatura</i>	<i>Velocidad de barrido</i>	<i>Sobrepotencial</i>
<i>Pb-1.35Sn-0.07Ca</i>	45°C	100mV/min	2.5mV
<i>Acero inoxidable 316L</i>	45°C	100mV/min	-1.5mV



**Figura 9 Montaje de electrodos en la celda de acrílico. a) Electrodo de trabajo. b) Electrodo de referencia. c) Contraelectrodo.**

## **6.6 DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA**

A partir de las curvas potenciodinámicas, se determinó que concentración de aditivo mostraba mejores resultados para la protección anódica y obtener una buena calidad del depósito. Se utilizaron ánodos de Pb-1.35Sn-0.07Ca y cátodos de acero inoxidable 316L, los cuáles se colocaron en una celda de acrílico. Se utilizó un termostato para mantener la temperatura constante en 45°C, además de una fuente



de poder para fijar el potencial y la corriente suministrada a la celda. La conexión de los electrodos se realizó mediante un circuito en serie.

Los cátodos que se usaron fueron previamente pasivados, para tener un buen depósito y el desoje o desprendimiento del depósito sea más fácil de realizar. Se colocaron 4 ánodos y 3 cátodos, de tal manera que se prevén tener un buen depósito, debido al acomodo intercalado que presentan. La longitud de la celda depende del espacio entre los electrodos. En el diseño se tienden a reducir el espaciado de anódico-cátodo el cual se puede encontrar en un intervalo de 1-10cm, de este modo es mayor la capacidad de electrodeposición para un área en específico. Se hicieron dos cosechas a diferente intervalo de tiempo, una a diez minutos y la otra a una hora

Los cálculos para el potencial y la corriente suministrada se pueden observar en el Anexo II de la presente tesis.

Para realizar el análisis gravimétrico de la corrosión de los ánodos en operación, se realizó una limpieza previa de los ánodos realizando un decajado siguiendo la norma ASTM G1-90: "*Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*", y al finalizar la cosecha se limpió el producto de corrosión mediante el decajado. Para pesar los ánodos se utilizó una balanza analítica. Los cátodos se desengrasaron previo a su uso en la celda, además de que fueron pesados en una balanza analítica.

En la *figura 10* se muestra el acomodo de los electrodos en la celda y la distancia que hay entre ellos. La distancia entre los electrodos se midió con un vernier. En la figura también se muestra la conexión de los electrodos entre sí, mostrando el arreglo del circuito en serie.

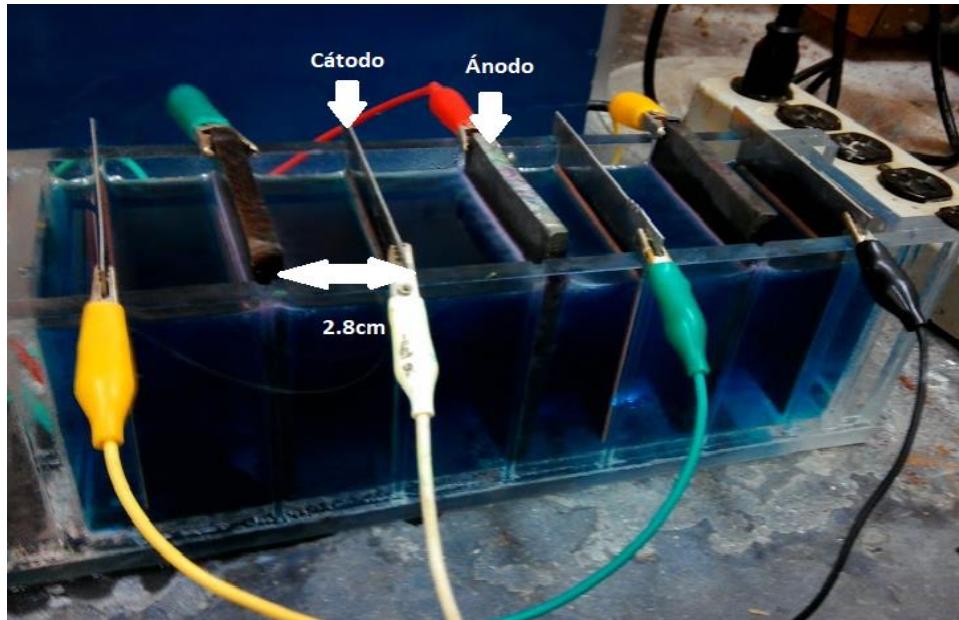


Figura 10 Construcción de la celda electroquímica.

Tabla 6 Reactivos para la limpieza de electrodos de plomo y aleaciones de plomo. El reactivo subrayado (C.4.1) es el que se utilizó para la limpieza de los ánodos de plomo.<sup>13</sup>

Designación	Solución	Tiempo	Temperatura
<u>C.4.1</u>	<u>10mL de ácido acético (CH<sub>3</sub>COOH), aforado con agua a 1000ml</u>	<u>5 min.</u>	<u>Hirviendo</u>
C.4.2	50g de acetato de amonio (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ), aforado con agua a 1000mL	10 min.	60-70°C
C.4.3	250g de acetato de amonio (CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub> ), aforado con agua a 1000mL	5 min.	60-70°C

## 6.7 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS

Se tomó una pequeña muestra de los depósitos obtenidos a una hora y a diez minutos. La muestra se analizó en vía húmeda mediante la técnica ICP-MS (Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente), con el objetivo de obtener la pureza de los depósitos y con ello determinar la calidad catódica.

<sup>13</sup> Tabla extraída de la norma ASTM G 1-90: "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".

## 7 RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

### 7.1 ANÁLISIS QUÍMICO

Tabla 7 Composición química del electrolito. Muestra leída con Espectrometría de Masas por Plasma de Acoplamiento Inductivo (ICP).

<i>Elemento</i>	<i>Concentración (mg/L)</i>	<i>Desviación Estándar Relativa (%)</i>
<i>Ag 328.068</i>	1.484	9.15
<i>Al 396.153</i>	2,019	0.49
<i>As 188.979</i>	12.94	17.27
<i>Au 267.595</i>	41.43	5.42
<i>Be 313.107</i>	0.28	19.62
<i>Ca 317.933</i>	111	1.16
<i>Cd 228.802</i>	9.119	2.26
<i>Co 228.616</i>	180.9	1.32
<i>Cr 267.716</i>	2.753	23.01
<i>Cu 327.393</i>	65,050	0.4
<i>Fe 238.204</i>	2,298	0.82
<i>K 766.490</i>	27.51	14.58
<i>Li 670.784</i>	1.939	16.53
<i>Mg 285.213</i>	1,949	0.34
<i>Mn 257.610</i>	435.6	0.18
<i>Na 589.592</i>	28.99	12.88
<i>Ni 231.604</i>	7.616	0.76
<i>Pb 220.353</i>	75.43	1.69
<i>Si 251.611</i>	40.86	3.96
<i>Ti 334.940</i>	6.725	0.65
<i>V 290.880</i>	25.58	4.58
<i>Zn 206.200</i>	337.1	1.14

En la *tabla 7* se encuentran los resultados del análisis de composición química del electrolito, pese a que no se tiene una medición cuantitativa de los iones presentes, se puede apreciar que se tiene un alto contenido en hierro, aluminio y manganeso.

El contenido hierro en la solución está casi al límite de la cantidad reportada en la literatura, esto en el proceso implica que se tenga presencia de caídas de corriente y que se lleve a cabo la reducción de hierro como reacción parásita.

El manganeso de acuerdo con la literatura se debe encontrar en una proporción 20 veces menor a la cantidad de hierro, proporción que en este caso no se cumple, lo

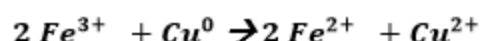
que implica que el manganeso interfiera en la reacción anódica, debilitando la capa pasiva del ánodo y promoviendo a la formación de lodos anódicos. La alta concentración de manganeso no solo afecta a esta parte del proceso, ya que, de acuerdo con lo consultado en la revisión bibliográfica, una alta cantidad de manganeso en el electrolito recirculado implica que el extractante utilizado en SX se degrade a una mayor velocidad y por lo tanto que sea menos selectivo cuando se refine el electrolito que entra en las celdas de electro beneficio.

El aluminio es un elemento que se encuentra en gran concentración en el electrolito, el hecho de que se encuentre aluminio en la solución indica que no se tiene un buen control en el proceso de lixiviación y SX, teniendo presencia de este componente en el proceso de electro obtención.

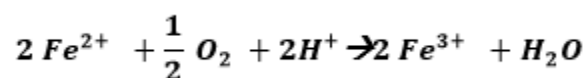
El zinc es un componente que no debería presentarse en este proceso, generando reacciones parásitas que pueden afectar en la pureza del depósito y en el decaimiento de la eficiencia eléctrica. Este elemento se encuentra en solución debido a la afinidad que tiene con el cobre para presentarse en los minerales, un ejemplo de ello es la presencia de zinc en la calcopirita, además de que el cobre y zinc son elementos similares en propiedades físicas y químicas.

Las reacciones parásitas que se podrían llevar a cabo en este proceso son:

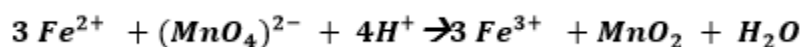
**Reacción 13**



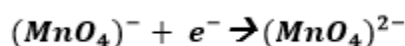
**Reacción 14**



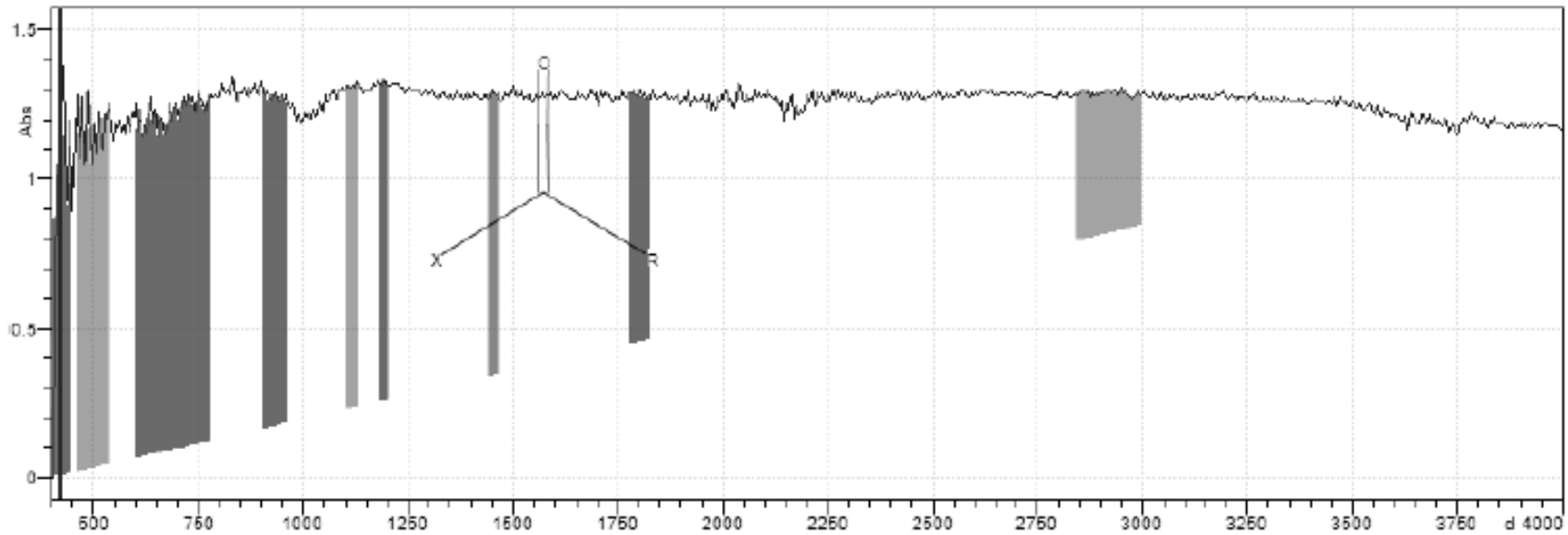
**Reacción 15**



**Reacción 16**



## 7.2 CARACTERIZACIÓN DEL HYDROSTAR®



**Figura 11** Espectro infrarrojo realizado a la muestra de HydroStar®

En la *figura 11* se muestra el resultado de la caracterización del HydroStar® a través de la técnica FTIR, en la figura se muestra la estructura química más compatible con la lectura hecha al HydroStar®, indicando que se trata de un *Haluro de ácido alifático*, en este caso particular se trata de un compuesto de cadena larga lineal.

### 7.3 POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS ANÓDICAS

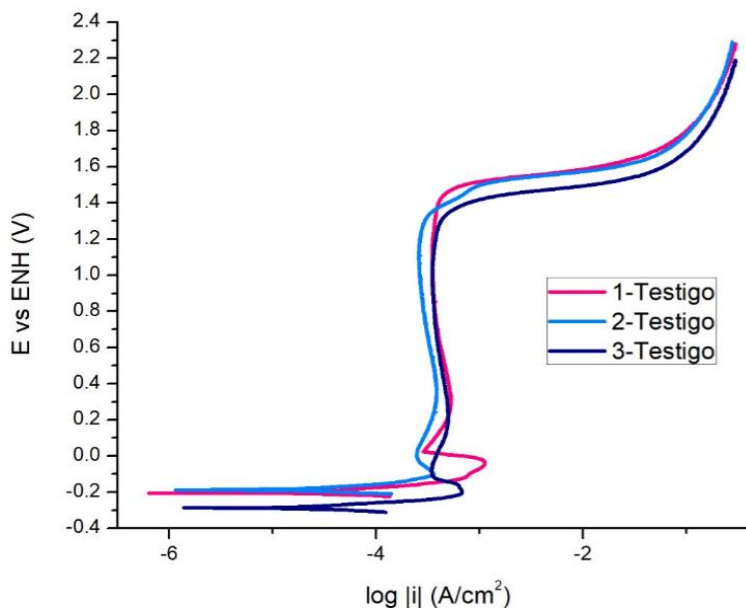


Figura 12 Curvas de polarización anódicas en ausencia de aditivo.

En la *figura 12* se observa que las curvas anódicas realizadas en ausencia de aditivo tienen un comportamiento similar. En la prueba 2 se aprecia una pequeña perturbación en la zona de transpasivación que pudo ser ocasionada por algún movimiento externo sobre el electrodo de referencia.

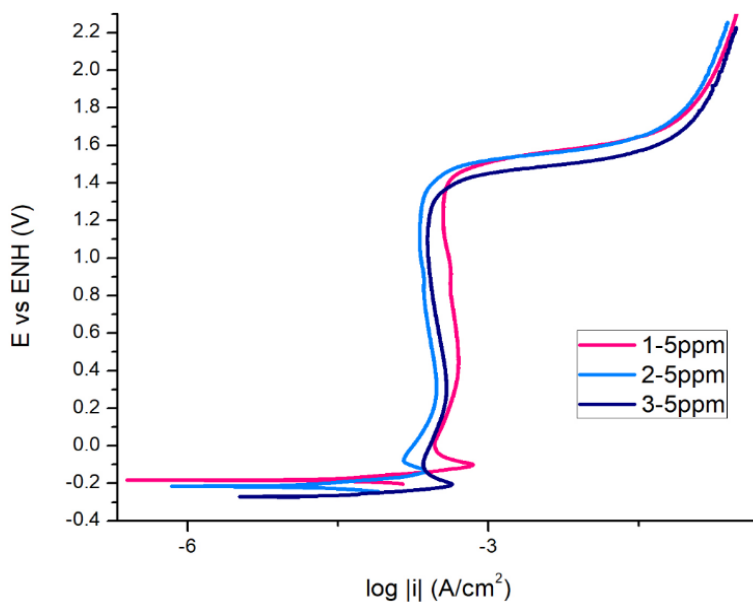
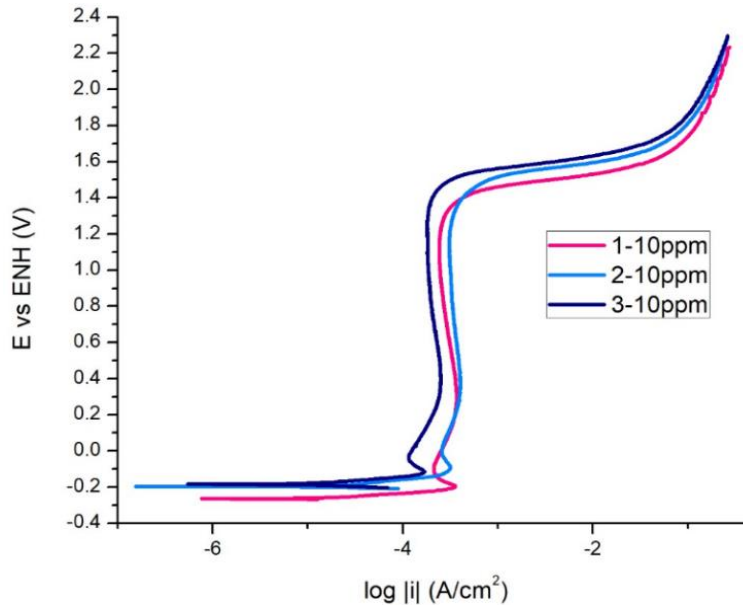


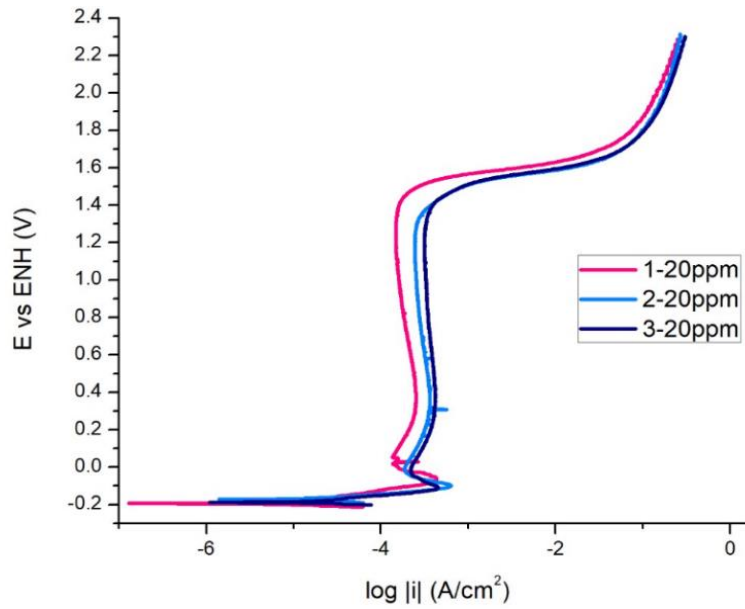
Figura 13 Curvas de polarización anódicas con 5ppm de HydroStar®.

En la *figura 13* se aprecia un comportamiento similar en las tres curvas anódicas, teniendo la ruptura parcial de la capa pasiva, misma que se vuelve a formar de manera casi inmediata.



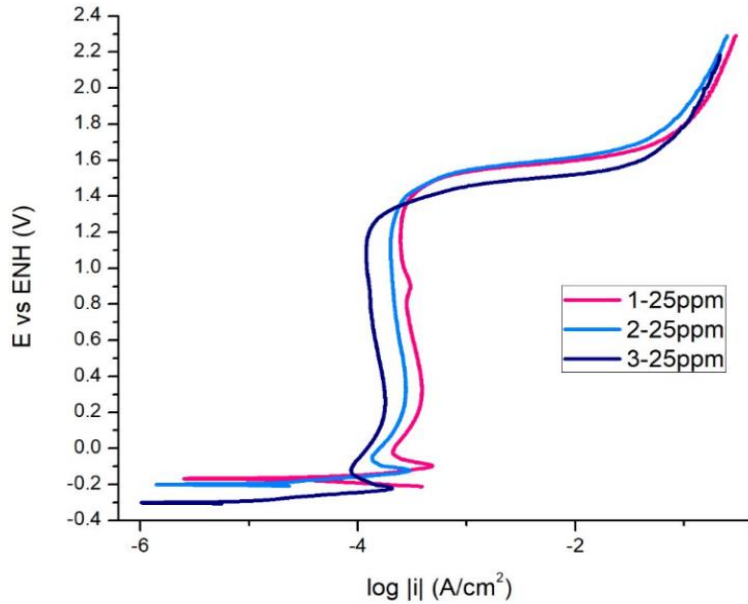
**Figura 14** Curvas de polarización anódicas con 10ppm de HydroStar®.

En la *figura 14* se puede apreciar que la curva 1 tiene un menor intervalo de transición activo-pasivo, sin embargo, la capa pasiva se presenta a una densidad de corriente mayor en comparación con las otras dos pruebas. La capa pasiva que se formó en la prueba 2 se forma a una densidad de corriente menor, se puede observar que la zona de transición entre la zona activa-pasiva es mayor, lo que implicaría que la formación de la capa pasiva es inestable.



**Figura 15** Curvas de polarización anódicas con 20ppm de HydroStar®.

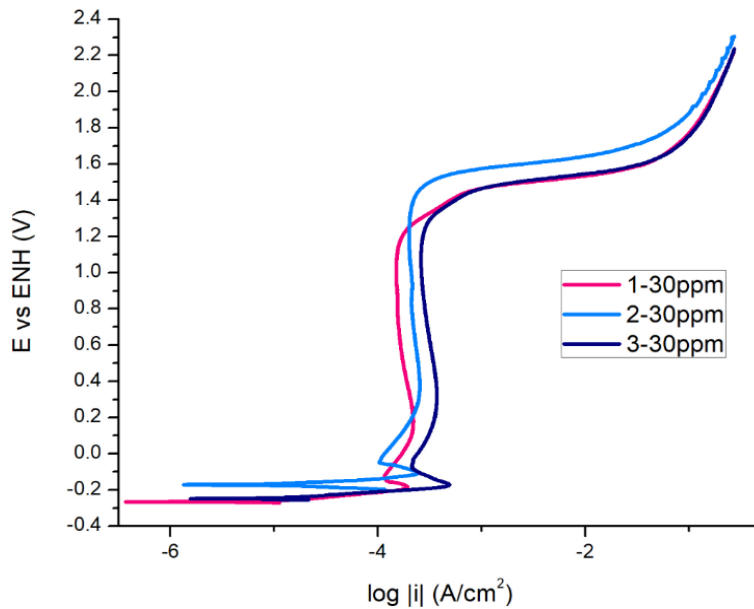
En la *figura 15* en la curva correspondiente a la prueba 2, se pueden observar algunos picos de aumento de la densidad de corriente, lo que implica una ruptura de la capa pasiva que se repasiva de manera casi inmediata.



**Figura 16** Curvas de polarización anódicas con 25ppm de HydroStar®.

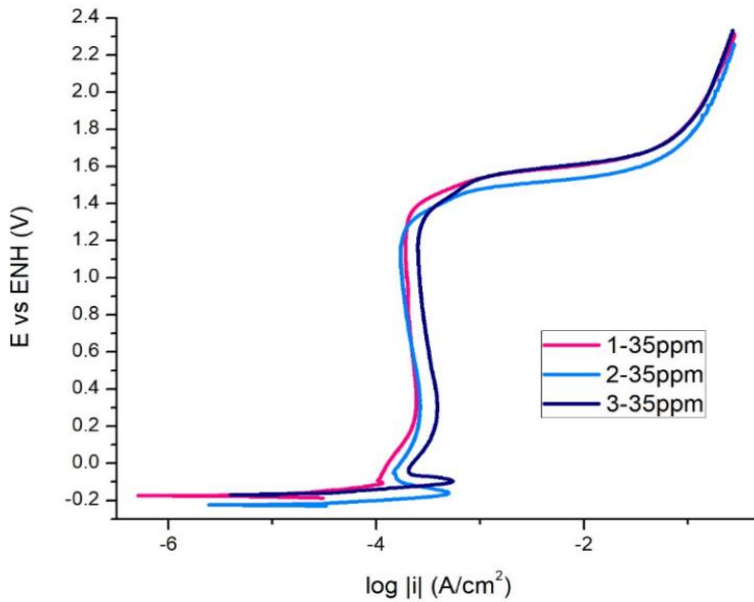
En la *figura 16* se puede apreciar que las curvas poseen la misma cinética de reacción, lo que implica la reproducibilidad de la prueba.





**Figura 17** Curvas de polarización anódicas con 30ppm de HydroStar®.

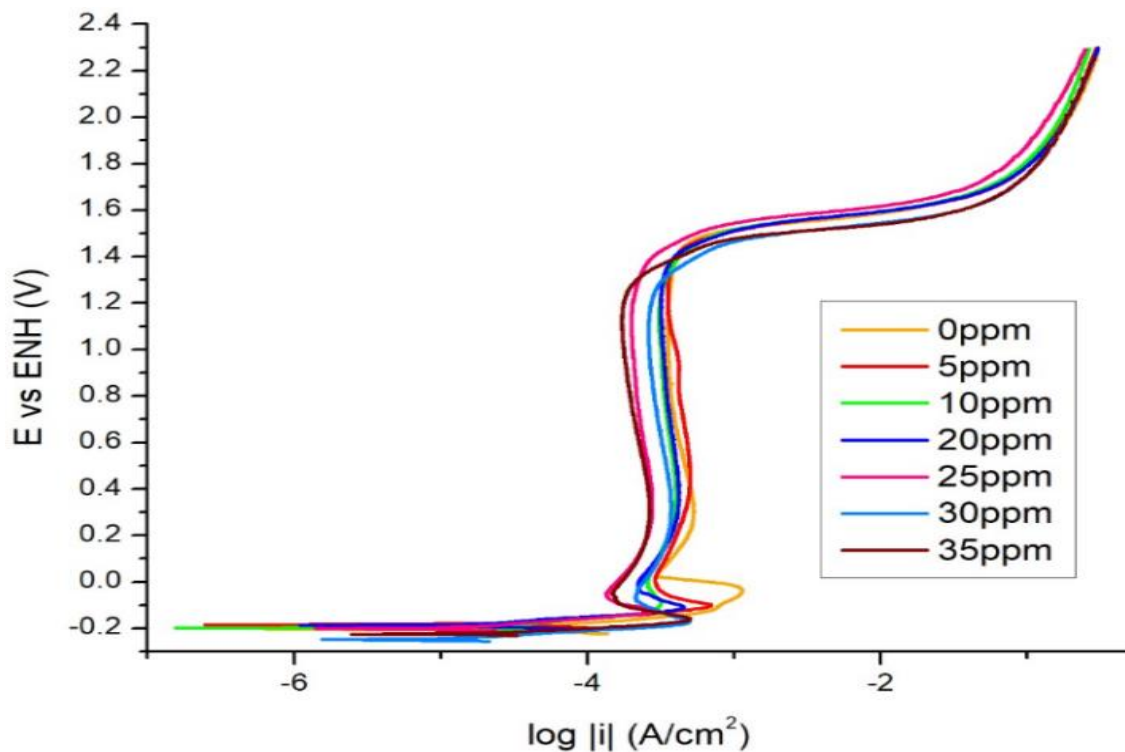
En la *figura 17* en la curva correspondiente a la prueba 1 se observa una ruptura de la capa pasiva. En las tres pruebas se observa un intervalo corto de transición de la zona activa-pasiva.



**Figura 18** Curvas de polarización anódicas con 35ppm de HydroStar®.

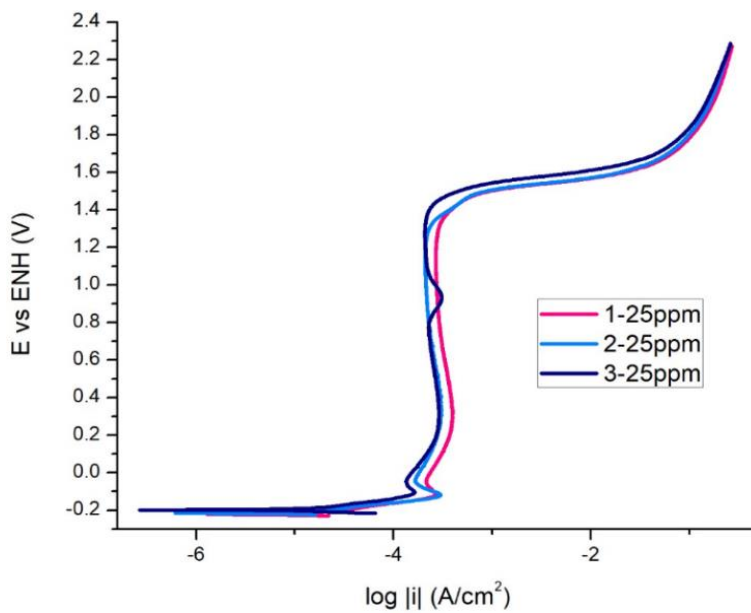
En la *figura 18* en la curva de la prueba 1 se observa la ausencia de la zona de transición activo-pasivo, indicando una formación inmediata de la capa pasiva,

además de que la capa pasiva formada en esta prueba se presenta a una densidad de corriente menor en comparación con las otras dos.



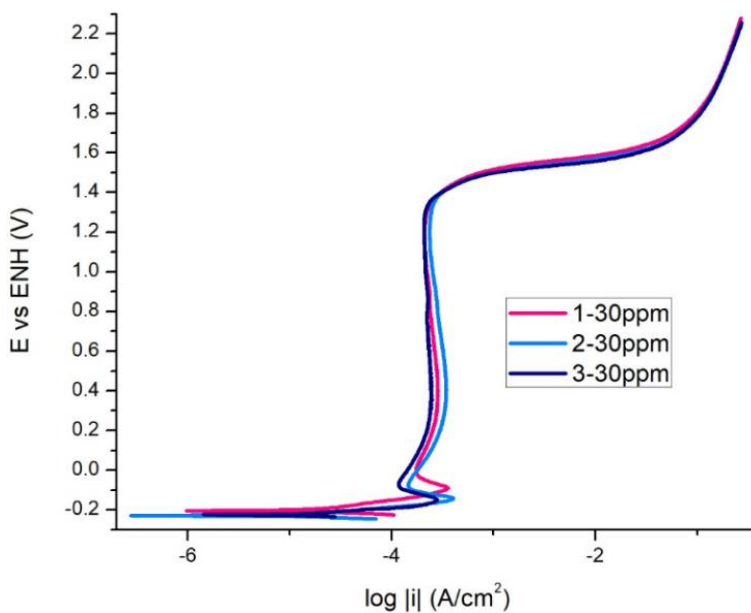
**Figura 19** Curvas de polarización anódicas en donde se comparan los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de HydroStar®.

En la *figura 19* se puede observar que la curva correspondiente a la lectura en ausencia de aditivo posee una capa pasiva inestable debido al largo intervalo de transición activo-pasivo. La formación de la capa pasiva de las concentraciones 25ppm y 35ppm se lleva a cabo a una densidad de corriente baja, sin embargo, la curva realizada a 35ppm entra al estado de transpasivación a un potencial menor. La curva que presenta un menor intervalo de transición activo-pasivo es la que se midió a una concentración de 30ppm.



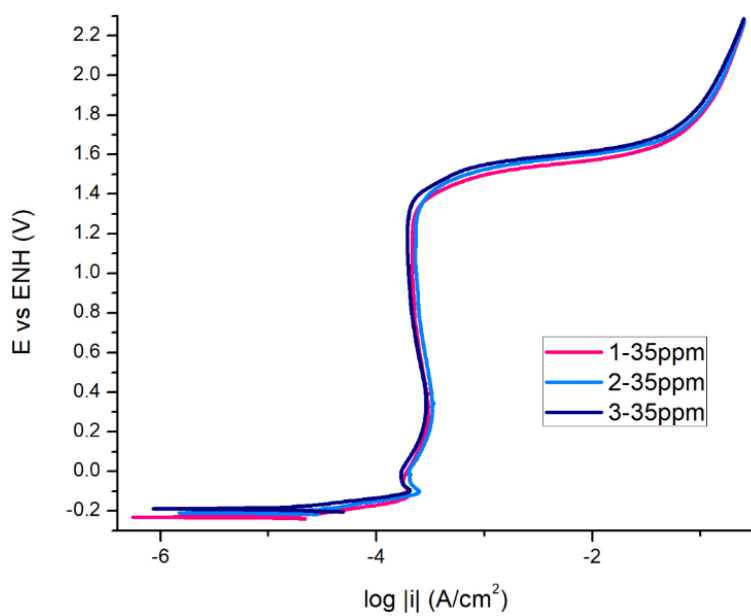
**Figura 20** Curvas de polarización anódicas con 25ppm de Goma Guar.

En la *figura 20* se aprecian los resultados obtenidos a una concentración de 25ppm de Goma Guar, teniendo un intervalo corto de transición activo-pasivo, es decir una rápida estabilización de la capa pasiva. En la curva de la prueba 3 se tiene una ruptura de la capa pasiva, lo cual el material se vuelve a pasivar.



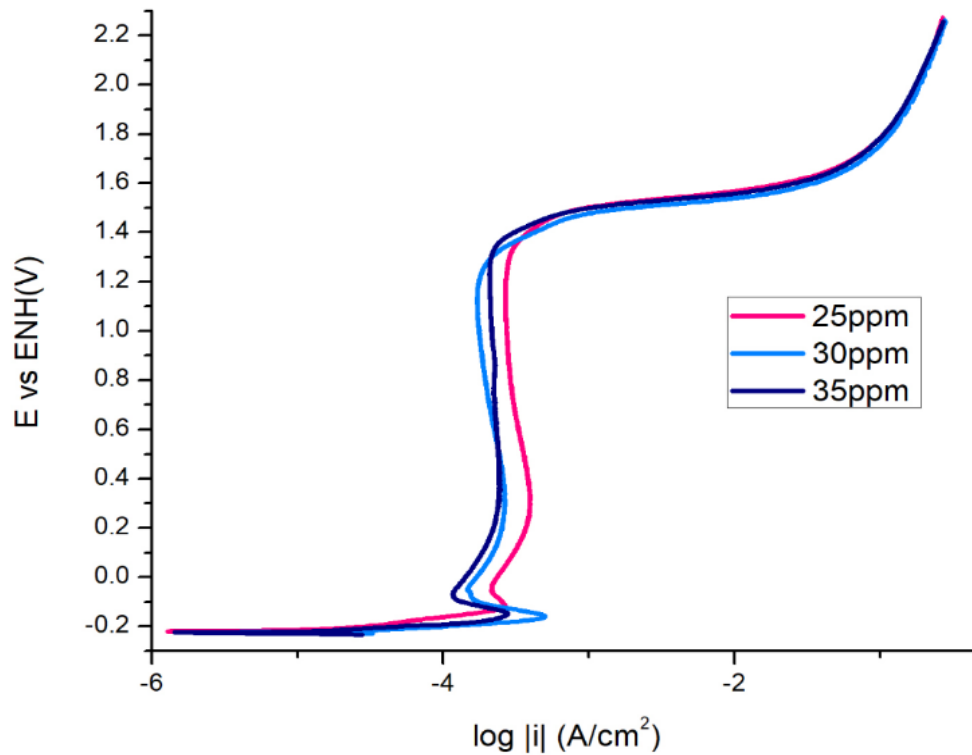
**Figura 21** Curvas de polarización anódicas con 30ppm de Goma Guar.

En la *figura 21* se tiene un comportamiento casi idéntico entre las tres pruebas realizadas a 30ppm de Goma Guar, con un corto intervalo de transición de la zona activa-pasiva.



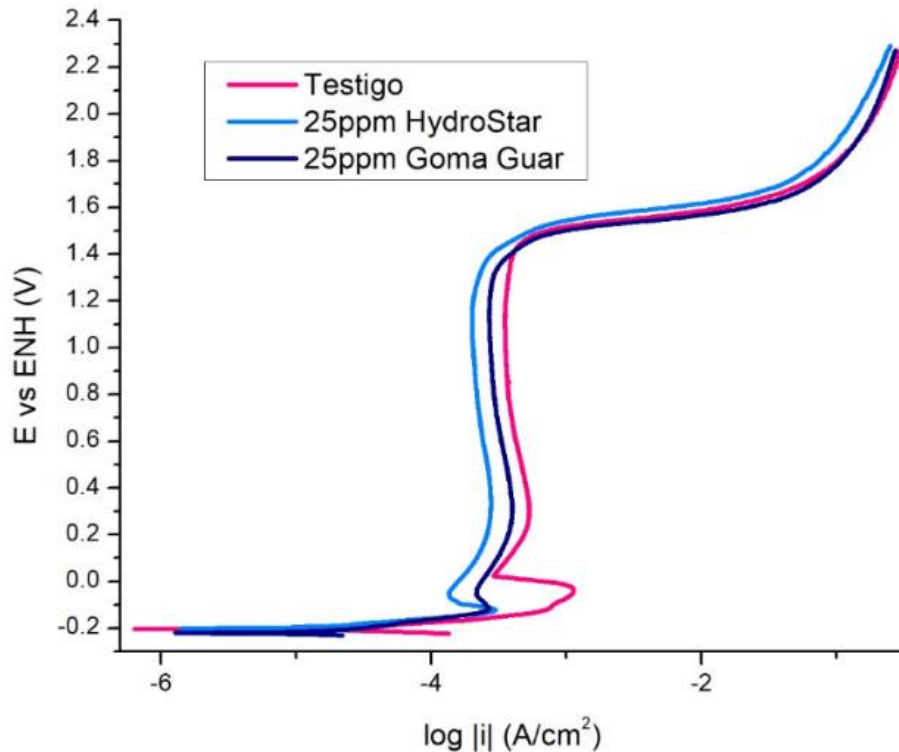
**Figura 22** Curvas de polarización anódicas con 35ppm de Goma Guar.

En la *figura 22* realizada a 35ppm de Goma Guar, se puede observar que la lectura de las tres pruebas fue casi idéntica, con un corto intervalo de transición activa-pasiva, lo que indica una rápida formación de la capa pasiva.



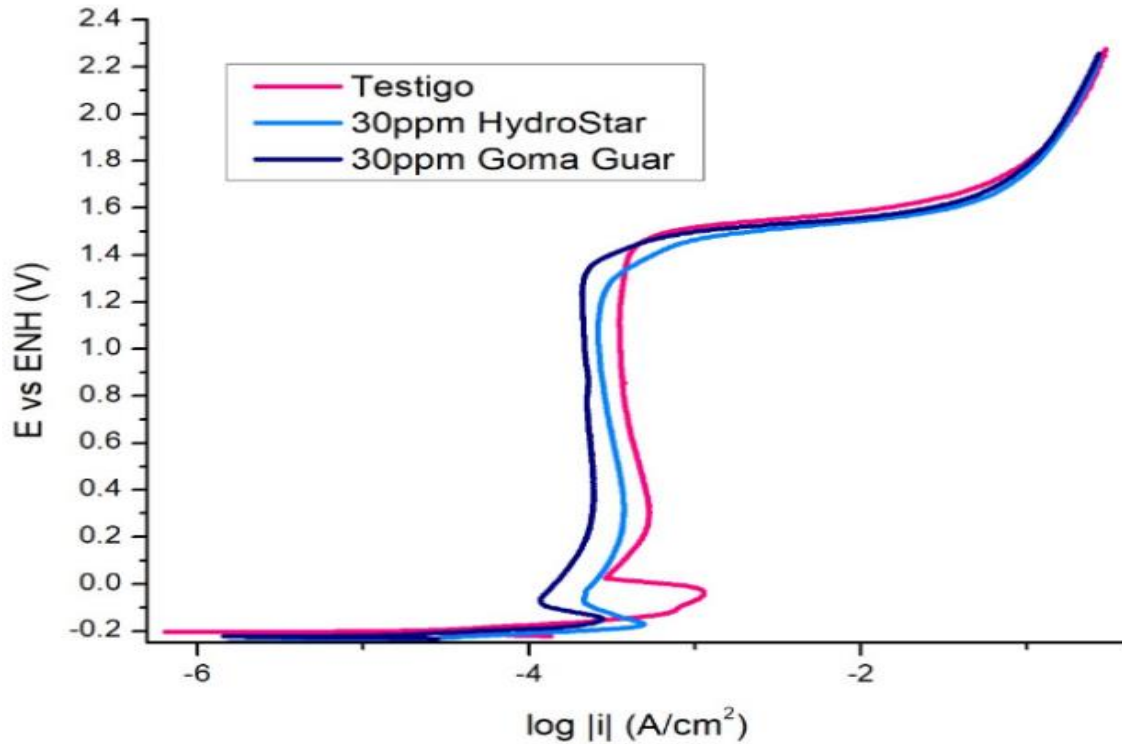
**Figura 23 Comparación del efecto de la concentración de Goma Guar en las curvas anódicas.**

En la *figura 23* se comparó el efecto de la concentración de la Goma Guar, se observa que la capa pasiva más estable es la formada a 25ppm de Goma Guar, ya que el intervalo de transición de la zona activa a la pasiva es menor en comparación con las otras dos concentraciones. La capa pasiva que se forma a una menor densidad de corriente es la formada a 30ppm, a pesar de que el intervalo de formación de esta es mayor, su formación representa una mayor protección a la corrosión del ánodo.



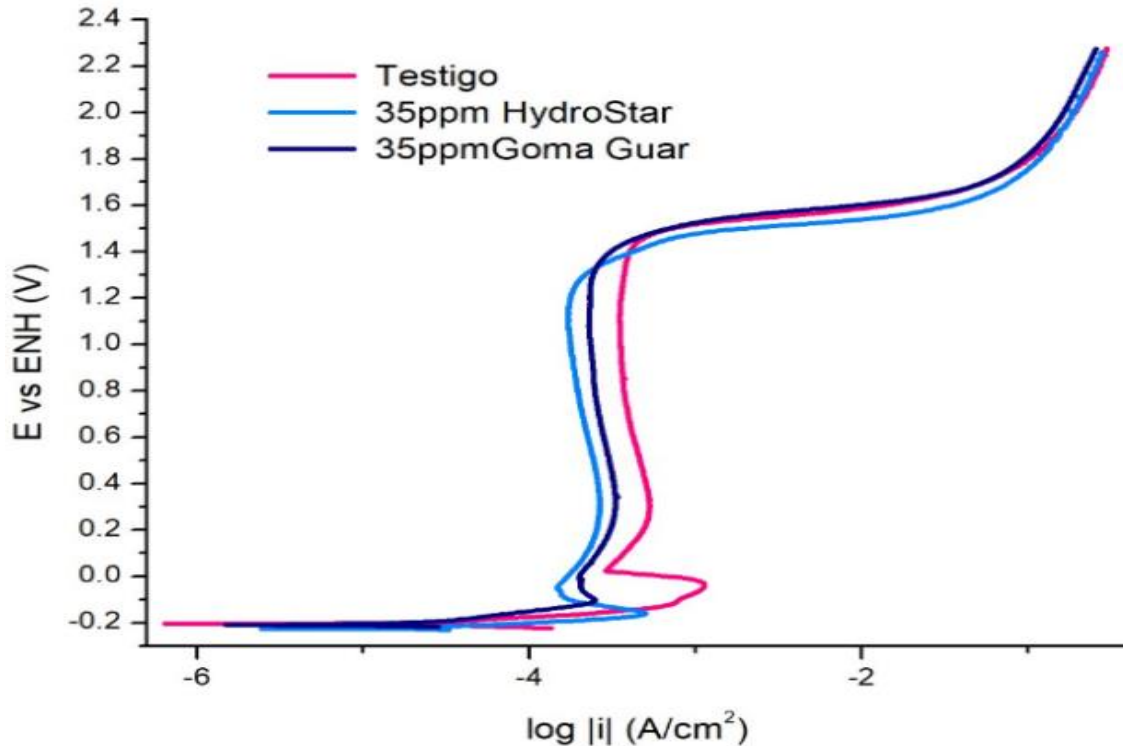
**Figura 24** Curvas de polarización anódicas en donde se comparan los resultados obtenidos a 25ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.

En la *figura 24* se comparan los resultados de ambos aditivos a la misma concentración (25ppm) y ver el efecto de cada uno y en ausencia de los aditivos. En la curva anódica realizada a 0ppm se puede observar que la formación de la capa pasiva es inestable, debido a que con el aditivo Goma Guar muestra un menor intervalo de transición de la zona activa-pasiva, es decir que se tiene una mayor velocidad de formación de esta capa. La curva obtenida con el aditivo HydroStar®, a pesar de tener un mayor intervalo de transición en la zona activa-pasiva, la capa pasiva se forma a una densidad de corriente menor a diferencia de la Goma Guar y en ausencia de aditivo.



**Figura 25** Curvas de polarización anódicas en donde se comparan los resultados obtenidos a 30ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.

En la *figura 25* se observa que en la curva realizada a 30ppm de HydroStar® se lleva a cabo la transpasivación a un potencial menor que con 30ppm de Goma Guar. Al comparar las tres curvas se observa que se tiene una mayor estabilidad de la capa pasiva que se forma con la Goma Guar, además de que esta capa pasiva se presenta a una menor densidad de corriente.



**Figura 26** Curvas de polarización anódicas en donde se comparan los resultados obtenidos a 35ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.

En la *figura 26* se observa que la curva realizada a 35ppm de HydroStar® presenta la transpasivación a un potencial menor que la prueba realizada sin aditivo y a la misma concentración de la Goma Guar. La curva de polarización anódica con el aditivo Goma Guar presenta un intervalo corto de transición activo-pasivo, formando rápidamente la capa pasiva. La curva realizada con el HydroStar® presenta la formación de la capa pasiva a una densidad de corriente menor a la formada en ausencia de aditivo y con el aditivo Goma Guar.

Al comparar los resultados obtenidos en las *figuras 24, 25 y 26*, se observa que la concentración de aditivo que brinda una mayor protección a los ánodos es de 30ppm en ambos casos (HydroStar® y Goma Guar), sin embargo, a esta concentración la mayor protección es brindada con la Goma Guar.

En la *tabla 8* se muestran los resultados de los cálculos de velocidad de corrosión calculada a partir de las curvas de polarización anódicas en la zona de transpasivación, en la tabla se puede observar que la menor velocidad de corrosión



se obtiene con una concentración de 25ppm de HydroStar®, siendo menor este valor de velocidad de corrosión que el obtenido a 35ppm de Goma Guar.

Tabla 8 Velocidad de corrosión calculada<sup>14</sup> a cada concentración de los aditivos utilizados en mm/año.

<b>Aditivo</b>	<b>Concentración (ppm)</b>	<b>Velocidad de corrosión (mm/año)</b>
<i>HydroStar®</i>	0	103.97
	5	104.36
	10	94.765
	20	106.28
	<b>25</b>	<b>77.626</b>
	30	94.981
	35	99.875
<i>Goma Guar</i>	25	98.714
	30	92.975
	<b>35</b>	<b>91.711</b>

#### 7.4 POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS CATÓDICAS.

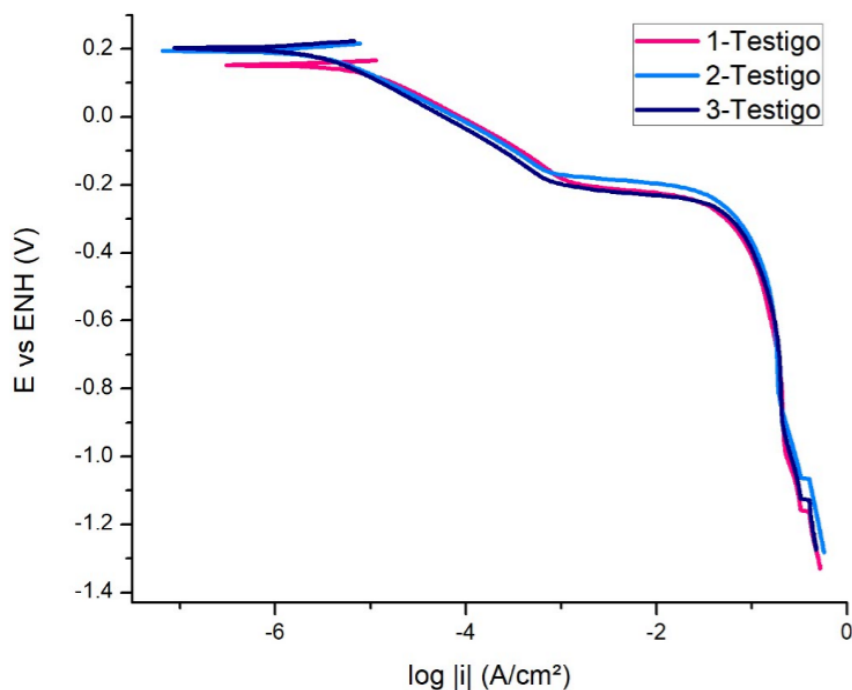


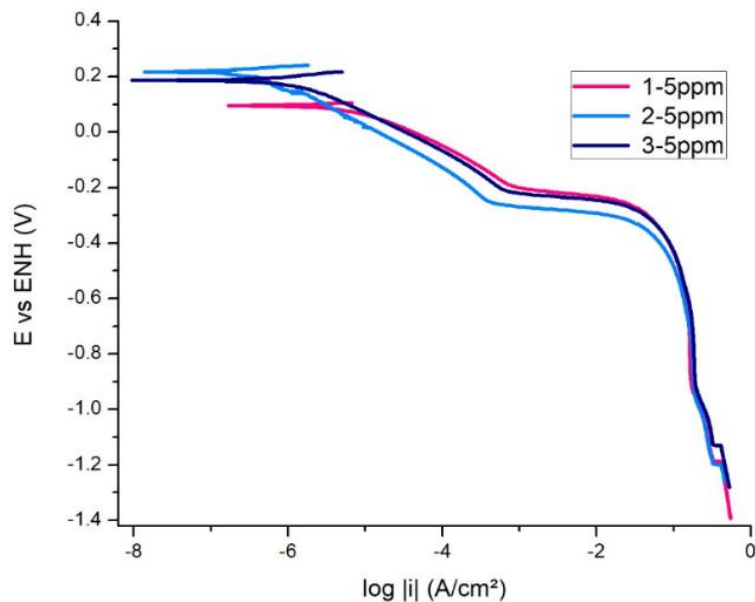
Figura 27 Curvas de polarización catódicas en ausencia de aditivo.

<sup>14</sup> Cálculos realizados a partir del procedimiento del Anexo II.

En la *figura 27* se puede apreciar que el comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica es similar. Se observa que en el cambio de la transferencia por carga al transporte mixto (difusional-activacional) principalmente controlado por el difusional se encuentra en un valor de densidad de corriente de  $354.81 \text{ A/m}^2$ , encontrándose en el intervalo reportado en la literatura de 200 a más de  $450 \text{ A/m}^2$ .

Para determinar ella densidad de corriente en donde ocurre el cambio de la transferencia por carga al transporte mixto (difusional-activacional), se localizó el punto donde ocurre el cambio en la gráfica ( $-1.45 \log |A/cm^2|$  y  $-0.25\text{V}$ ) y se hizo el cálculo que se muestra a continuación:

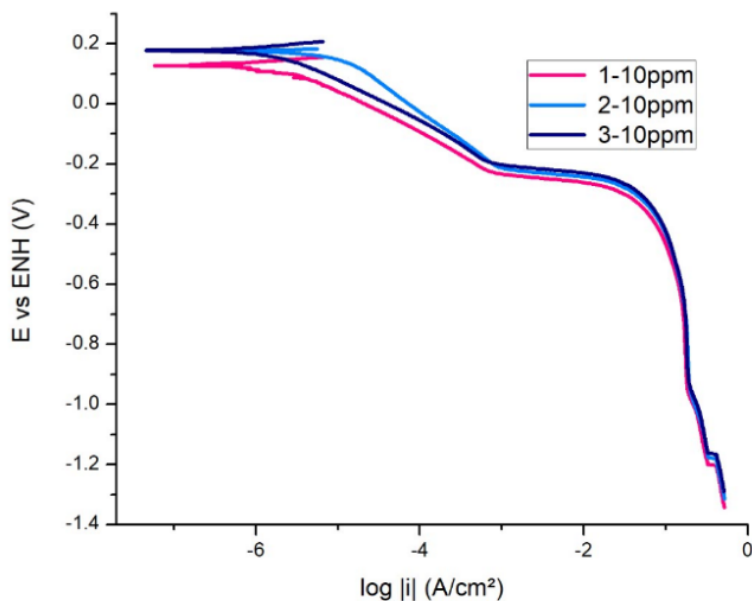
$$1 \times 10^{-1.45 \log \left| \frac{A}{cm^2} \right|} = 0.035481 \frac{A}{cm^2} \left( \frac{10000 \text{ cm}^2}{1m^2} \right) = 354.81 \frac{A}{m^2}$$



**Figura 28** Curvas de polarización catódicas con 5ppm de HydroStar®.

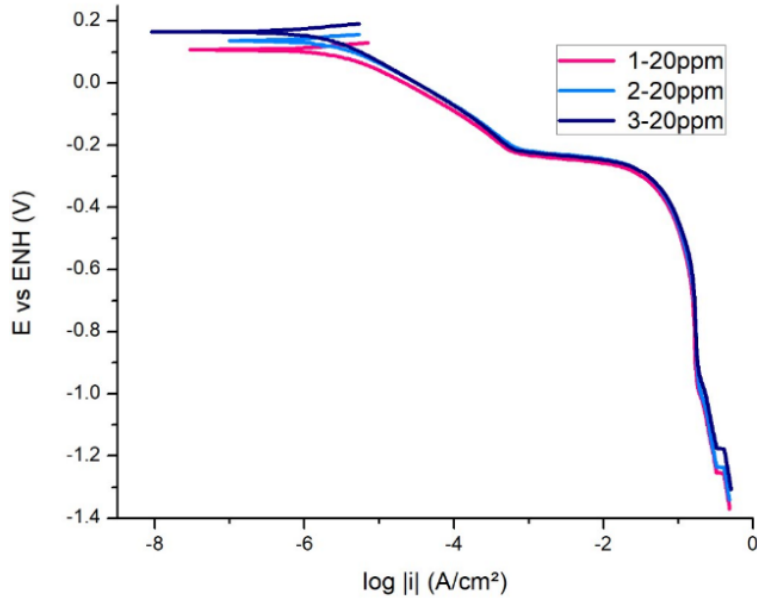
En la *figura 28* se puede apreciar que el comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica es similar entre sí, además se observa que en el cambio de la transferencia de carga al transporte mixto (activación–difusión) principalmente controlado por activación se encuentra en un valor de densidad de corriente de  $354.81 \text{ A/m}^2$ . Este valor es idéntico al reportado en

ausencia de aditivo, por lo que no se muestra un cambio en la cinética de la reacción a esta concentración.



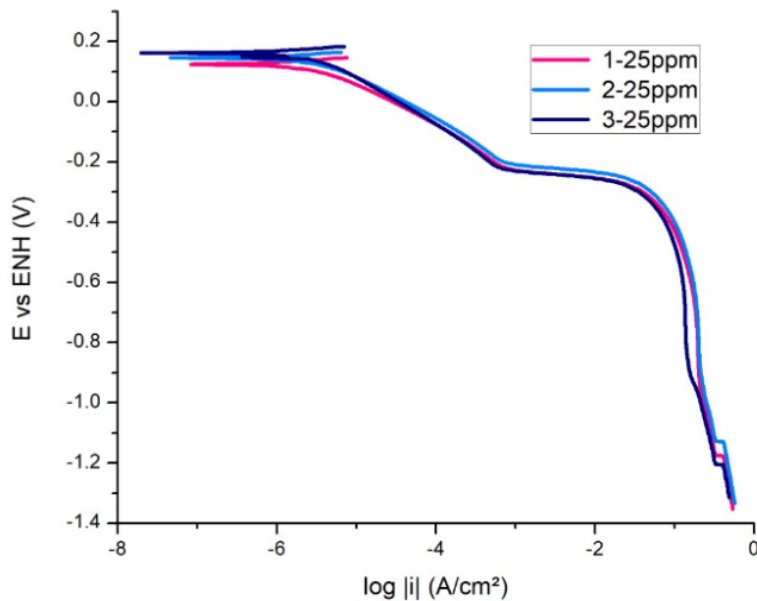
**Figura 29 Curvas de polarización catódicas con 10ppm de HydroStar®.**

En la *figura 29* se logra apreciar que el comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica es similar. También se observa que en el cambio de transferencia de carga al transporte mixto controlado por la transferencia de carga, se encuentra en un valor de densidad de corriente de  $331.13A/m^2$ . Este valor de densidad de corriente es 6.7% menor en comparación con el valor obtenido con la solución testigo y la solución con 5ppm.



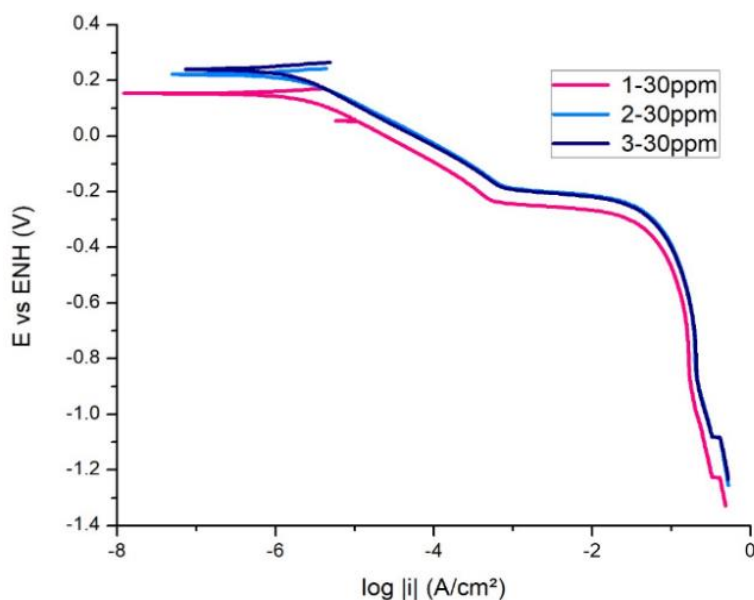
**Figura 30** Curvas de polarización catódicas con 20ppm de HydroStar®.

En la *figura 30* se puede observar un comportamiento similar en las gráficas de las curvas de polarización catódica, además de que el cambio de transferencia de carga al transporte mixto controlado mayormente por el transporte de carga, se encuentra en un valor de densidad de corriente de  $316.23 \text{ A/m}^2$ . Este valor de densidad de corriente es 10.9% en comparación con el valor obtenido con la solución testigo. Esto también implica que requiera un menor suministro de corriente en comparación con lo necesario a 5ppm y 10ppm de HydroStar®.



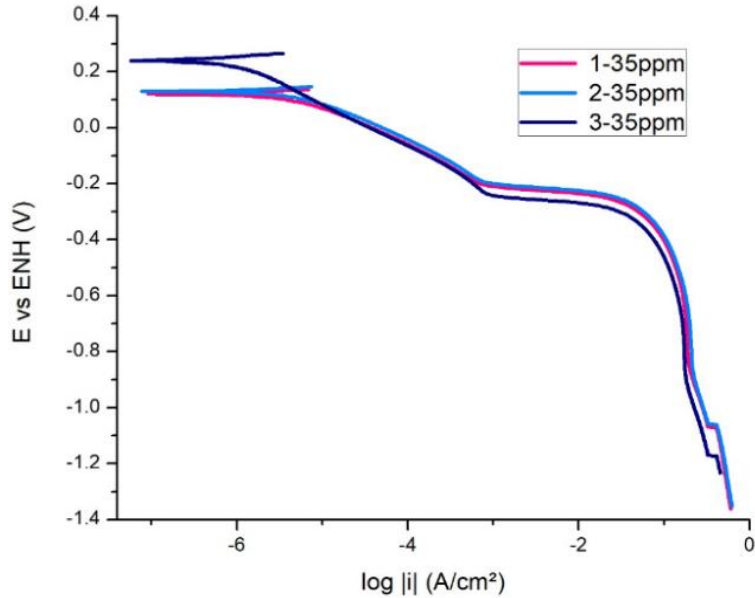
**Figura 31** Curvas de polarización catódicas con 25ppm de HydroStar®.

En la *figura 31* se observa que hay reproducibilidad en las pruebas, también se puede apreciar que el cambio de transferencia de carga al transporte mixto (principalmente controlado por activación), se encuentra en un valor de densidad de corriente de 316.23 A/m<sup>2</sup>. El valor de densidad de corriente obtenido es 10.9% menor en comparación con el obtenido con la solución testigo. Esto indica que no hay un cambio significativo en la cinética de la reacción al aumentar de 20ppm a 25ppm de HydroStar®.



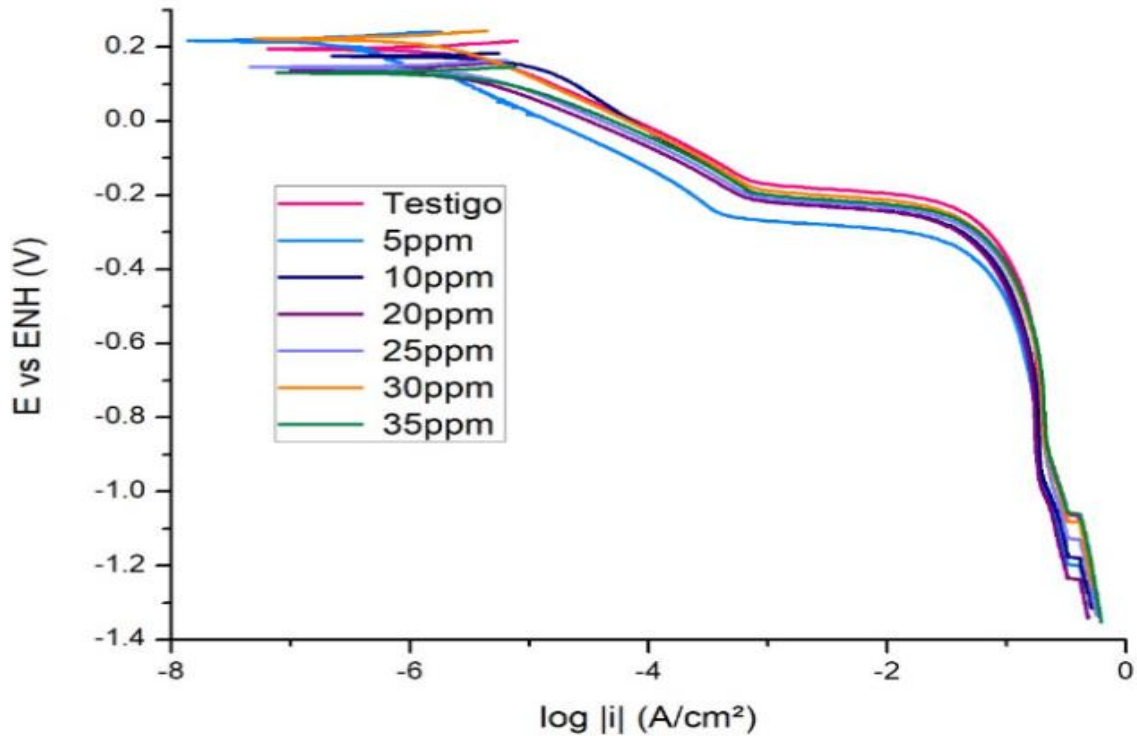
**Figura 32** Curvas de polarización catódicas con 30ppm de HydroStar®.

En la *figura 32* se aprecia un comportamiento similar entre las pruebas, además de observarse que el cambio de transferencia de carga al transporte mixto controlado por el transporte activación se encuentra en un valor de densidad de corriente de 281.84A/m<sup>2</sup>. Este valor es menor en comparación al observado en ausencia de aditivo, disminuyendo un 20.6% la densidad de corriente en comparación a la solución testigo. Esta concentración de aditivo es la que muestra una mayor modificación a la cinética de la reacción, disminuyendo la densidad de corriente requerida para que se lleve a cabo el depósito en comparación a las soluciones de 25ppm, 20ppm, 10ppm y 5ppm de HydroStar®.



**Figura 33 Curvas de polarización catódicas con 35ppm de HydroStar®.**

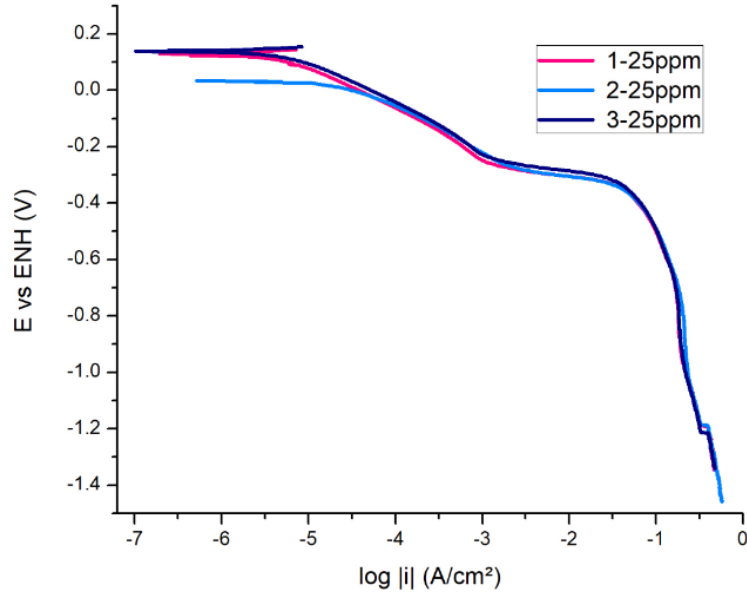
En la *figura 33* se puede observar que el comportamiento de las curvas de polarización catódica es similar, además de ello se observa que el cambio existente entre la transferencia de carga y transporte mixto controlado por el transporte de carga, se encuentra en un valor de densidad de corriente de 331.13 A/m<sup>2</sup>. Este valor es 6.7% menor en comparación al obtenido con la solución testigo. Este valor también es mayor en comparación al obtenido con 30ppm de HydroStar®, esto implica que a 35ppm de HydroStar® se requiere un mayor suministro energético que con 30ppm para depositar cobre en el cátodo.



**Figura 34** Curvas de polarización catódicas en donde se comparan los resultados obtenidos a diferentes concentraciones de HydroStar®.

En la *figura 34* se logra observar que a las diferentes concentraciones de HydroStar® las curvas de polarización catódicas muestran un comportamiento similar. También se observó que la mejor concentración de aditivo para llevar a cabo el depósito de cobre en el cátodo es de 30ppm de HydroStar®, ya que se requiere un menor gasto energético y se logra un depósito homogéneo.

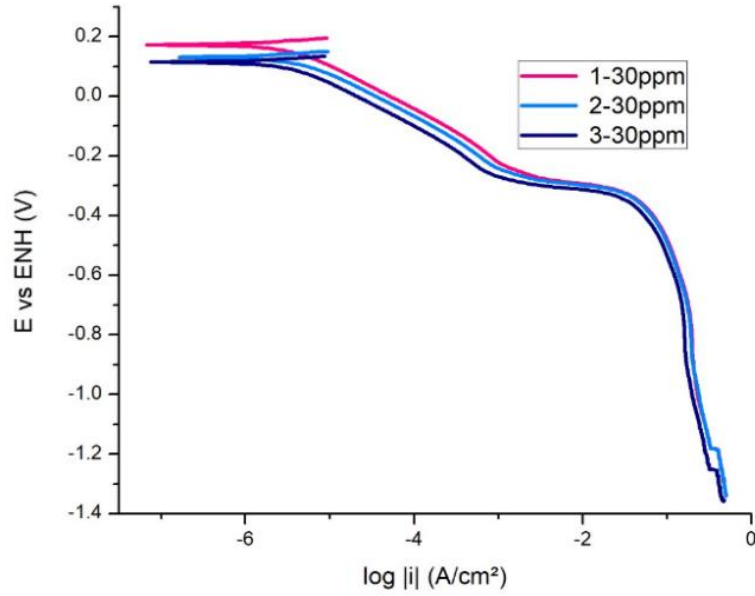
La calidad del depósito es similar en las concentraciones de HydroStar® 25ppm, 30ppm y 35ppm, por ello se estudió el comportamiento de la cinética de la reacción utilizando como aditivo Goma Guar.



**Figura 35 Curvas de polarización catódicas con 25ppm de Goma Guar.**

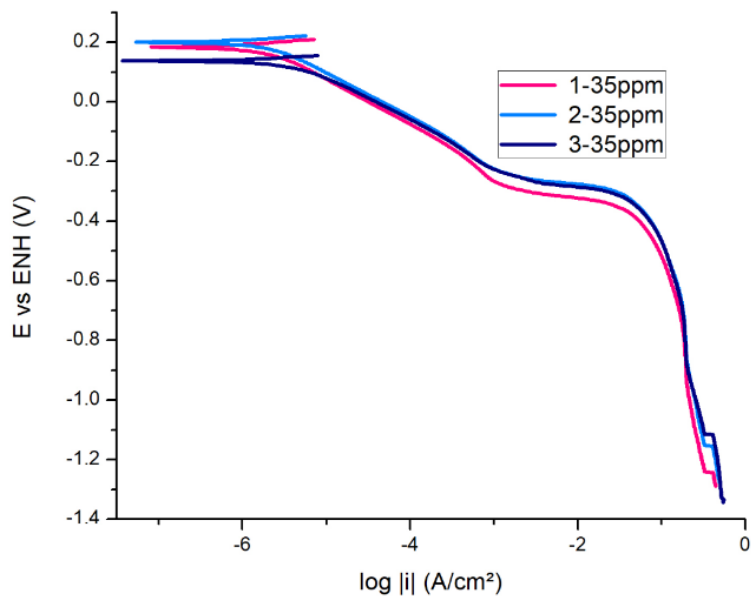
En la *figura 35* correspondiente a 25ppm de Goma Guar, se observa que hay reproducibilidad en el comportamiento de las pruebas además de mostrar el comportamiento anteriormente observado donde ocurre el cambio de la transferencia de carga al transporte mixto. El valor de la densidad de corriente para que se lleve a cabo el depósito es de  $371.54 \text{ A/m}^2$ . Este valor es un 4.7% mayor en comparación con la solución testigo, lo cual implica que es mayor en comparación a los resultados obtenidos al utilizar HydroStar® como aditivo, requiriendo una mayor cantidad de energía para poder llevar a cabo el depósito de cobre en el cátodo.





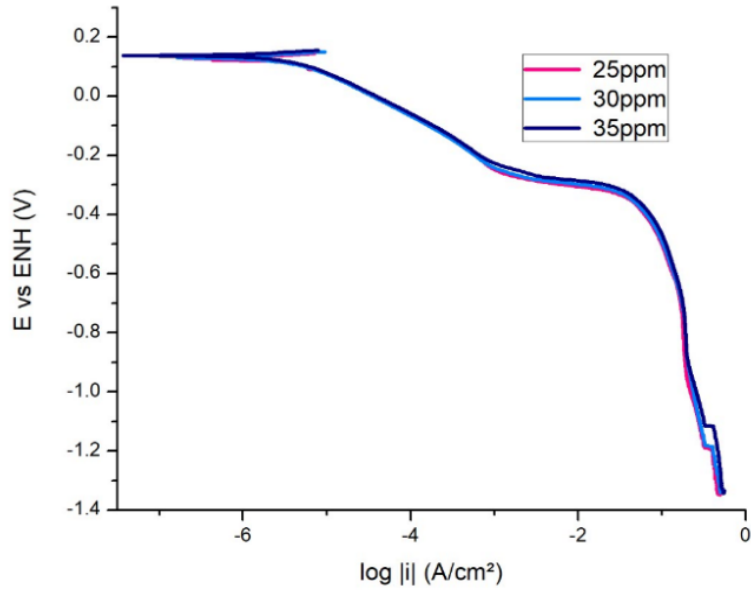
**Figura 36 Curvas de polarización catódicas con 30ppm de Goma Guar.**

En la *figura 36* se puede apreciar un comportamiento similar en las tres pruebas realizadas a 30ppm de Goma Guar, además de que la densidad de corriente a la cual se debería operar con esta concentración de aditivo es de  $363.08 \text{ A/m}^2$ . Este valor es 2.3% mayor al obtenido con la solución testigo, siendo un valor menor al que se obtuvo con 25ppm de Goma Guar. Esto significa que al añadirle una concentración de 30ppm de Goma Guar que se requiere una menor energía para poder llevar a cabo el depósito de cobre en el cátodo en comparación a lo requerido con 25ppm de Goma Guar, pero se requiere un mayor requerimiento energético que en ausencia de aditivo.



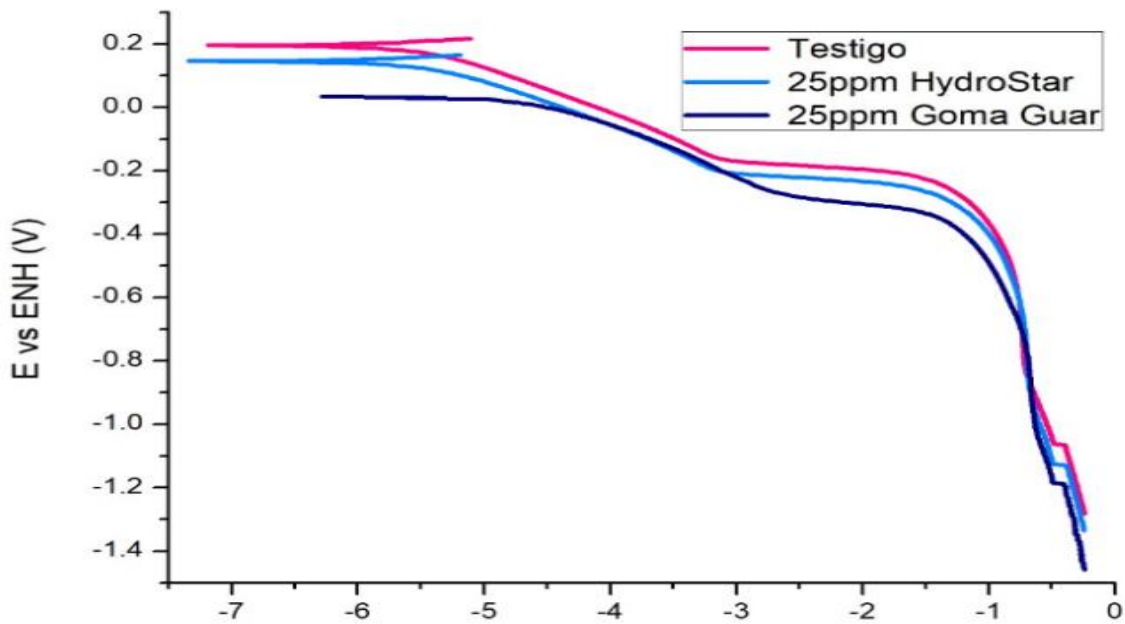
**Figura 37** Curvas de polarización catódicas con 35ppm de Goma Guar.

En la *figura 37* se observa que la densidad de corriente a la cual se lleva a cabo el cambio de transferencia de carga al transporte mixto controlado por el transporte de carga es de  $363.0 \text{ A/m}^2$ . Este valor es similar al observado en la *figura 36*, siendo 2.3% mayor en comparación con el obtenido con la solución testigo. Al elevar la concentración de 30ppm a 35ppm de Goma Guar no hay cambios significativos en la cinética de la reacción, ya que se requiere la misma cantidad de energía para poder llevar a cabo el depósito de cobre en el cátodo, sin embargo, se requiere un mayor suministro energético para que se deposite el cobre en comparación con la solución testigo.



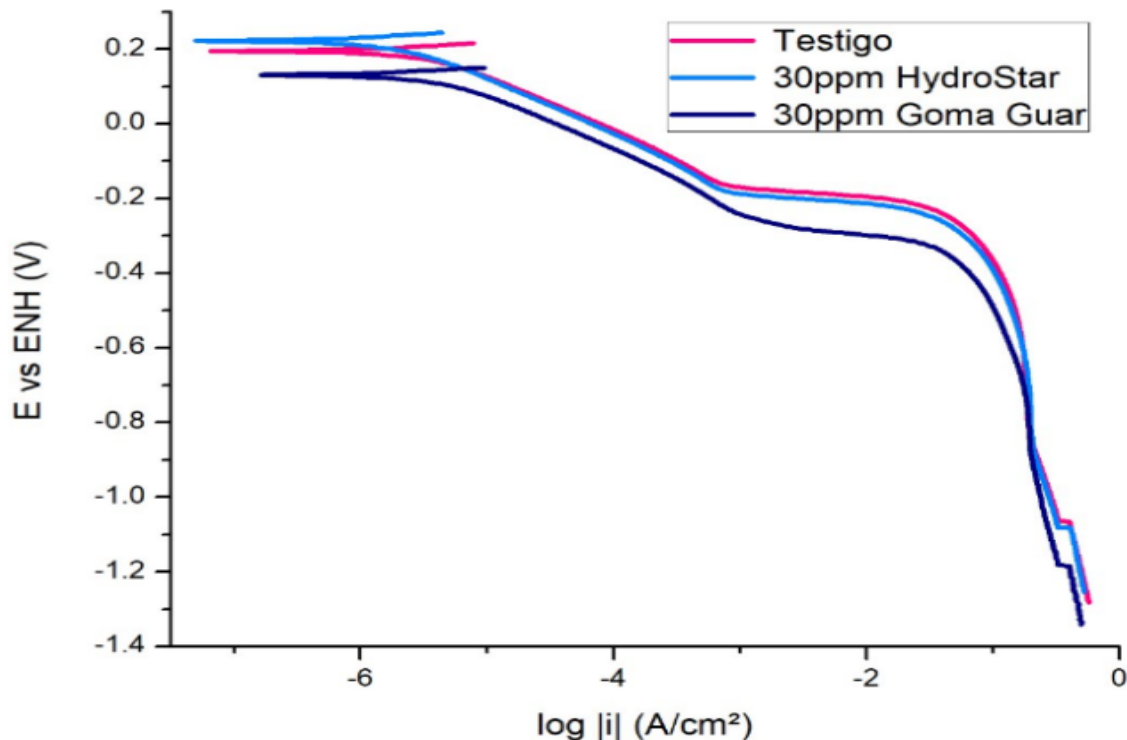
**Figura 38 Comparación del efecto de la concentración de Goma Guar en las curvas catódicas.**

En la *figura 38* se puede observar que la mejor concentración para utilizar Goma Guar como aditivo es 30ppm, ya que se requiere un menor suministro de energía para lograr un depósito homogéneo.



**Figura 39 Curva de polarización catódica en donde se comparan los resultados obtenidos a 25ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.**

En la *figura 39* se puede observar que la comparación del comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica en ausencia de aditivo y a una concentración de 25ppm de los aditivos HydroStar® y Goma Guar; el comportamiento de las tres curvas es similar, sin embargo, se observa una mayor eficacia en el uso de HydroStar® ya que requiere un menor uso energético al usar  $316.23 \text{ A/m}^2$  de densidad de corriente para poder lograr un depósito homogéneo.



**Figura 40** Curva de polarización catódica en donde se comparan los resultados obtenidos a 30ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.

En la *figura 40* se puede observar que la comparación del comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica en ausencia de aditivo y a una concentración de 30ppm de los aditivos HydroStar® y Goma Guar, al igual que en la *figura 39* el aditivo que proporciona un depósito homogéneo con un menor gasto energético es HydroStar®, donde en la concentración de 30ppm necesita un suministro de densidad de corriente de  $281.84 \text{ A/m}^2$ .

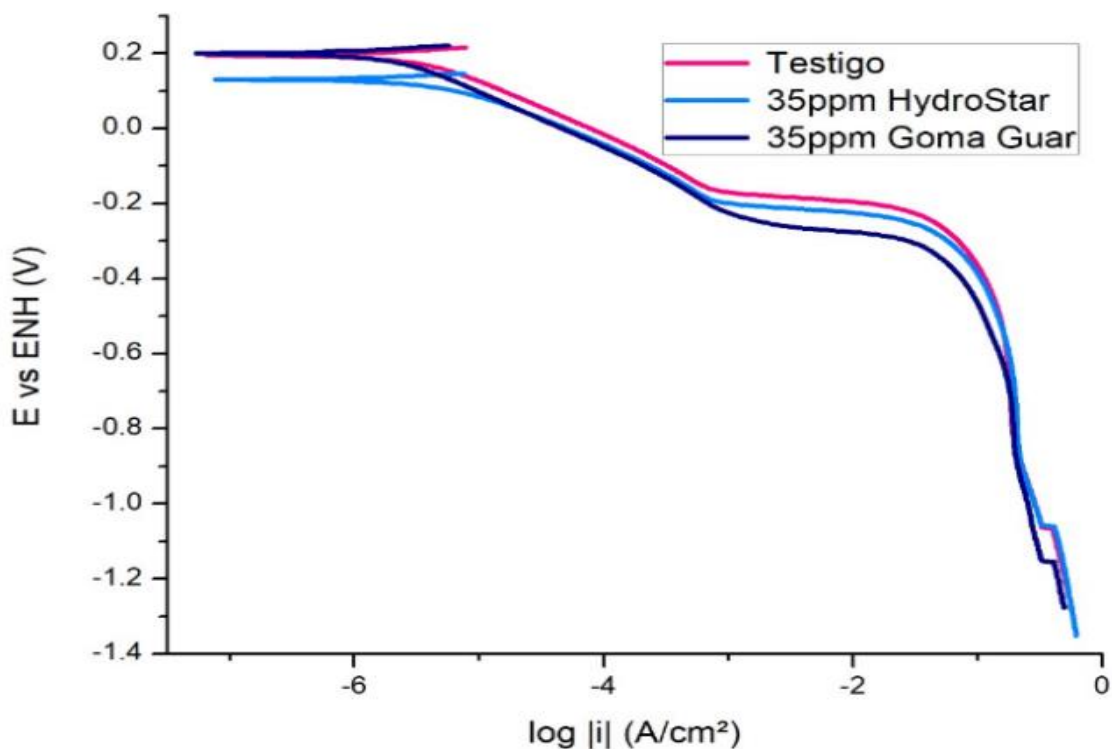


Figura 41 Curva de polarización catódica en donde se comparan los resultados obtenidos a 35ppm de HydroStar®, Goma Guar y sin aditivo.

En la *figura 41* se puede observar que la comparación del comportamiento de las gráficas que presentan las curvas de polarización catódica en ausencia de aditivo y a una concentración de 30ppm de los aditivos HydroStar® y Goma Guar, al igual que en las *figuras 39 y 40* el aditivo que requiere un menor suministro de densidad de corriente es Hydrostar al requerir un suministro de  $331.13 \text{ A/m}^2$ .

Al observar los resultados obtenidos de las comparaciones en las *figuras 39, 40 y 41*, se puede determinar que la mejor concentración de aditivo es de 30 ppm de HydroStar®, ya que es la que requiere menor energía para poder obtener un depósito homogéneo. Además de que el aditivo HydroStar® requiere un menor suministro de corriente, también requiere de un menor tiempo de disolución en el electrolito en comparación a la Goma Guar.

## 7.5 ANÁLISIS CINÉTICO DE LAS POLARIZACIONES POTENCIODINÁMICAS

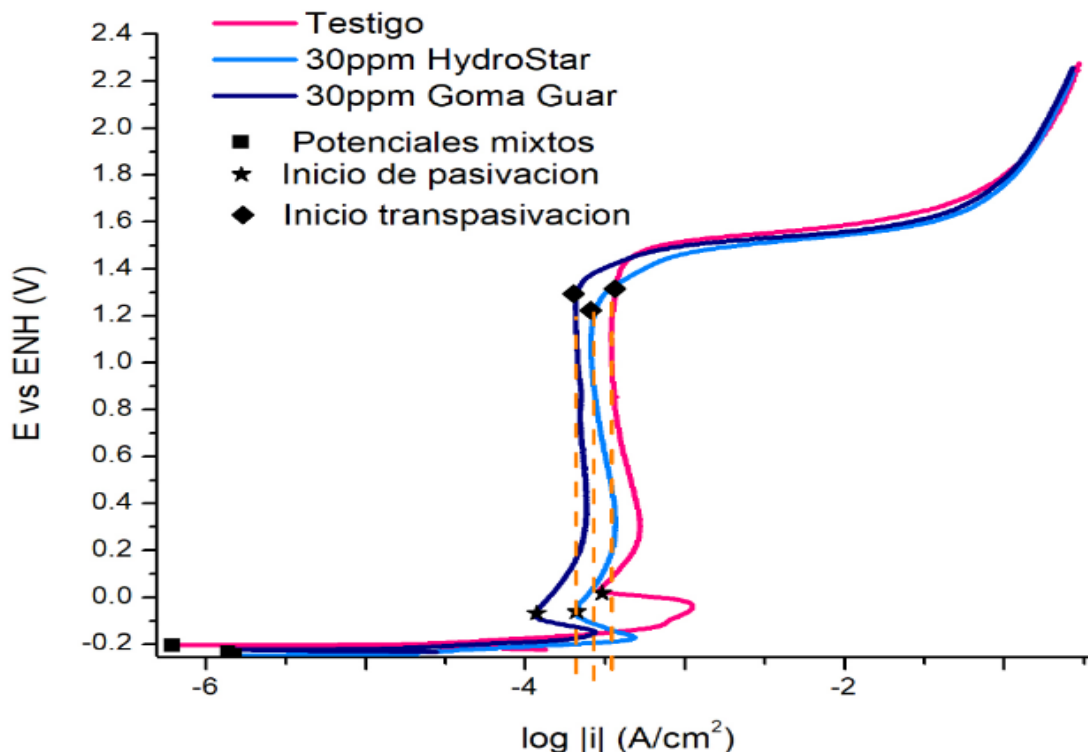


Figura 42 Curva de polarización potenciodinámica anódica, donde se muestra la comparación de la ausencia de aditivo, la adición de 30ppm de HydroStar® y la adición de 30ppm de Goma Guar. En la gráfica se señala el potencial mixto, el inicio y el fin de la pasivación.

Tabla 9 Zonas de transición anódicas

	$E_{\text{mixto}}$ (V)	$i_{\text{mixto}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{\text{pasivación}}$ (V)	$\eta_{\text{transpasivación}}$ (V)	Intervalo de pasivación (V)	$i_{\text{pasivación}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
<i>Testigo</i>	-0.19	6.17E-07	0.128	1.49	1.362	3.39E-04
<i>Goma Guar</i>	-0.23	1.38E-06	0.174	1.46	1.286	2.09E-04
<i>HydroStar®</i>	-0.24	1.51E-06	0.206	1.56	1.354	2.69E-04

En la tabla 9, se observa que el potencial mixto de las soluciones con aditivos es menor en comparación al de la solución testigo. Adicional a ello, al comparar la densidad de corriente mixta, esta es menor en la solución testigo, y muestra un valor similar a 30ppm de ambos aditivos.

El sobrepotencial que debe suministrarse para que se forme la capa pasiva es menor con la solución testigo, seguido por la solución de 30ppm de Goma Guar y

por último por la solución con 30ppm de HydroStar®, esto indica que hay un cambio en la cinética de la reacción al añadirle los aditivos a la solución.

El sobrepotencial que debe suministrarse a la solución para que se rompa la capa pasiva y se inicie la transpasivación es mayor con la solución de 30ppm de HydroStar®, y el sobrepotencial necesario para que se presente este fenómeno es muy similar entre la solución testigo y la solución con 30ppm de Goma Guar.

El intervalo de pasivación es mayor en ausencia de aditivos, seguido por la adición de 30ppm de HydroStar®, siendo una diferencia entre estas soluciones de 8mV; en comparación de la solución de 30ppm de Goma Guar con la solución testigo donde la diferencia es de 76mV. En contraste, la solución que brinda una mejor protección anódica es la de 30ppm de Goma Guar, al tener un valor de densidad de corriente de pasivación de  $2.09 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ , seguido por la solución de 30ppm de HydroStar®.

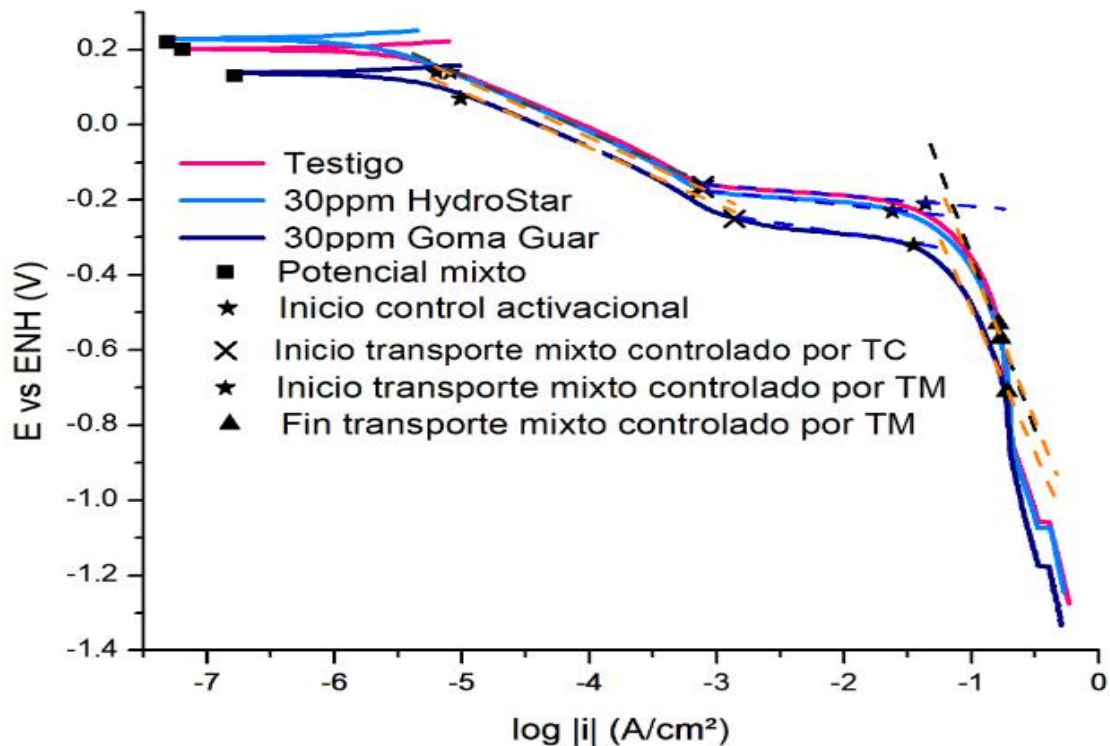


Figura 43 Curva de polarización potenciodinámica catódica, donde se muestra la comparación de la ausencia de aditivo, la adición de 30ppm de HydroStar® y la adición de 30ppm de Goma Guar. En la gráfica se señala el potencial mixto, el inicio y el fin de los diferentes mecanismos de control.

**Tabla 10 Zonas de transición catódicas**

	$E_{\text{mixto}}$ (V)	$i_{\text{mixto}}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$\eta_{\text{TC}}$ (V)	$\eta$ transporte mixto controlado por TC (V)	$\eta$ transporte mixto controlado por TM (V)	$\eta_{\text{limite}}$ (V)	Intervalo de TC (V)	Intervalo de transporte mixto controlado por TC (V)	Intervalo de transporte mixto controlado por TM (V)	$i_{\text{limite}}$ (A/cm <sup>2</sup> )
<i>Testigo</i>	0.20	6.46E-08	-0.06	-0.360	-0.41	-0.73	-0.300	-0.05	-0.32	0.16
<i>Goma Guar</i>	0.13	1.66E-07	-0.06	-0.380	-0.45	-0.84	-0.320	-0.07	-0.39	0.19
<i>HydroStar®</i>	0.22	4.90E-08	-0.08	-0.390	-0.45	-0.79	-0.156	-0.06	-0.34	0.15

El uso de 30ppm de HydroStar® no representa un cambio significativo en la densidad de corriente y potenciales mixtos al presentar valores cercanos a los obtenidos con la solución testigo; mientras que la adición de 30ppm de Goma Guar aumenta el potencial y la densidad de corriente mixtos en comparación a la solución testigo.

El sobrepotencial necesario para que inicie el mecanismo cinético controlado por transporte de carga es igual para la solución testigo y la solución con 30ppm de Goma Guar, siendo ligeramente mayor por 0.02V en sentido catódico el potencial que debe suministrarse a la solución con 30ppm de HydroStar®. El intervalo de potencial en el que se lleva a cabo este mecanismo cinético es más corto con el uso de la solución de 30ppm de HydroStar®, el intervalo de potencial en el que se lleva a cabo el mecanismo de transporte de carga es similar entre la solución testigo y la solución con 30ppm de Goma Guar.

La adición de Goma Guar e HydroStar® en la concentración de 30ppm, incrementan el valor de sobrepotencial que debe ser suministrado para que se llegue al mecanismo cinético mixto controlado por transporte de carga en comparación con la solución testigo.



El sobrepotencial necesario para que se llegue al control mixto controlado por transporte de masa es el mismo para las soluciones con 30ppm de HydroStar® y 30ppm de Goma Guar, siendo un sobrepotencial mayor por 0.04V en sentido catódico que el necesario para la solución testigo.

El intervalo de sobrepotencial en el que se lleva a cabo el control cinético mixto controlado por el transporte de carga, en los tres casos, es menor en forma significativa en comparación al intervalo de sobrepotencial en el que se lleva a cabo el control cinético mixto controlado por el transporte de masa. El intervalo más pequeño de ambos controles se presenta con la solución testigo, seguido por la solución con 30ppm de HydroStar® y por último por la solución con 30ppm de Goma Guar.

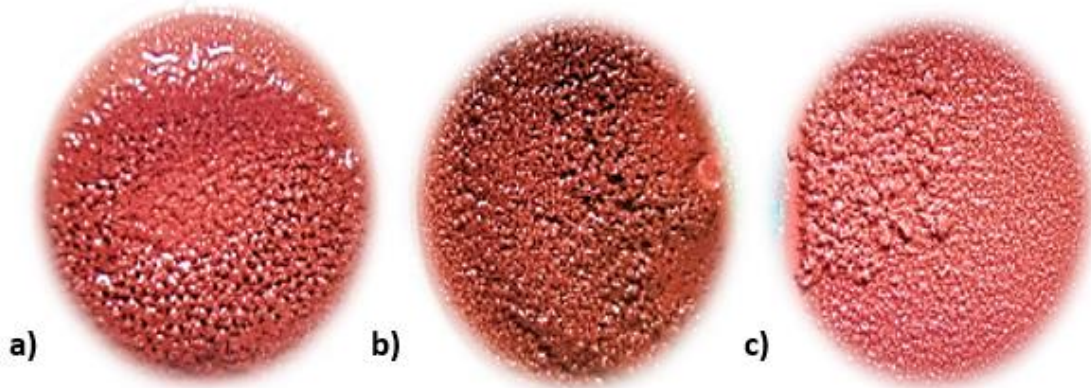
La solución que requiere un mayor sobrepotencial para llegar a la corriente límite es la que contiene 30ppm de Goma Guar, seguida por la solución de 30ppm de HydroStar®. La solución con 30ppm de HydroStar® es la que requiere una menor densidad de corriente límite, es decir, un menor suministro de corriente para que se lleve a cabo el depósito de cobre, seguida por la solución testigo y por último, la solución de 30ppm de Goma Guar que requiere 0.04 A/cm<sup>2</sup> más que con el uso de HydroStar®.

El HydroStar® se presenta como un aditivo que tiene un rango de acción de corta distancia, lo que permite una interacción más directa con la superficie electródica para proveer una buena calidad en el depósito. Debido a la acción sinérgica del aditivo sobre la superficie del cátodo y ánodo, permite modificar el sobrepotencial en el cual se presentan los diferentes mecanismos cinéticos. Este aditivo mediante su comportamiento se puede clasificar como nivelador y abrillantador debido a la composición química que se tiene y la manera en que se comporta en solución.

La Goma Guar es utilizada para producir una deposición más homogénea sobre los cátodos, ya que se adsorbe en la superficie electródica, provocando un efecto pantalla mediante el cual no permite que se tengan defectos superficiales en el cátodo, haciendo que el depósito se lleve a cabo a una menor velocidad de manera continua. En el caso anódico permite la formación de la capa pasiva impidiendo la

rápida degradación del material. El comportamiento de este aditivo es el de un supresor o transportador al proveer calidad en el depósito catódico por acción indirecta.

## 7.6 DEPÓSITOS OBTENIDOS A PARTIR DE LAS CURVAS CATÓDICAS



**Figura 44** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron sin aditivos.

En la *figura 44* se puede observar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos en ausencia de aditivo, en la imagen del inciso a) se tiene un crecimiento dendrítico, al igual que en las imágenes b) y c); siendo más notoria esta morfología en la última imagen, este tipo de crecimiento implica problemas dentro de la producción ya que a nivel industrial debido a la cercanía con los ánodos por este crecimiento nodulizante puede haber un contacto directo ánodo-cátodo, originando un corto circuito en la planta.



**Figura 45** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 5ppm de aditivo.

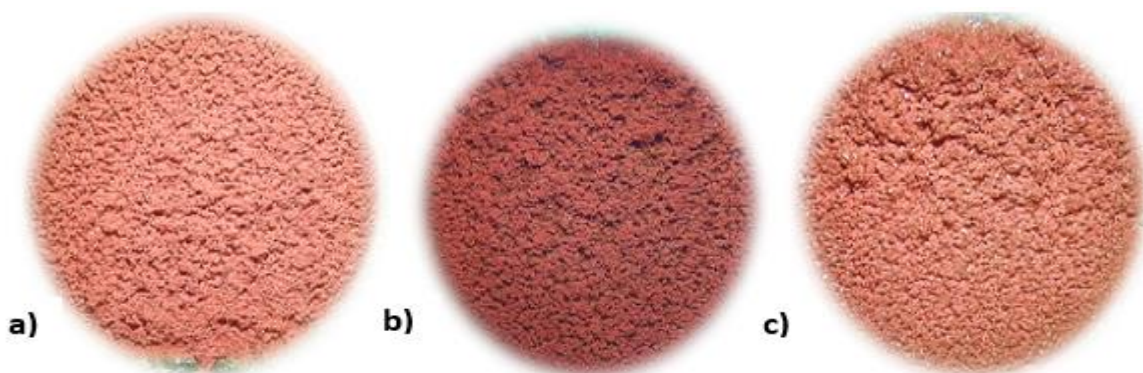
En la *figura 45* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 5ppm de HydroStar® como aditivo. En la imagen del inciso a), el crecimiento no fue dendrítico en comparación a las imágenes que se encuentran en la *figura 44*, para las imágenes b) y c) se puede apreciar el cerramiento dendrítico en comparación a la imagen del inciso a). Esta morfología se debe a que la cantidad de aditivo no es suficiente para poder contrarrestar su crecimiento.



**Figura 46** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 10ppm de aditivo.

En la *figura 46* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 10ppm de HydroStar® como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede ver el crecimiento dendrítico con nódulos similares en el tamaño, para la imagen del inciso b) se nota el crecimiento dendrítico localizado y una homogeneidad en la parte superior, para la imagen del inciso c) se puede apreciar

el mismo comportamiento que en la imagen del inciso b), con una homogeneidad y un crecimiento en una zona localizada.



**Figura 47** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 20ppm de aditivo.

En la *figura 47* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 20ppm de HydroStar® como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede observar que los crecimientos ya no están en forma dendrítica como en las *figuras 44, 45 y 46*, el depósito tiende a mostrarse más homogéneo, de igual forma pasa con las imágenes de los incisos b) y c); la nucleación ya no es tan localizada, esto se debe a que la cantidad de aditivo es lo suficiente para empezar a contrarrestar estas morfologías.



**Figura 48** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 25ppm de aditivo.

En la *figura 48* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 25ppm de HydroStar® como aditivo. En la imagen del inciso a) se

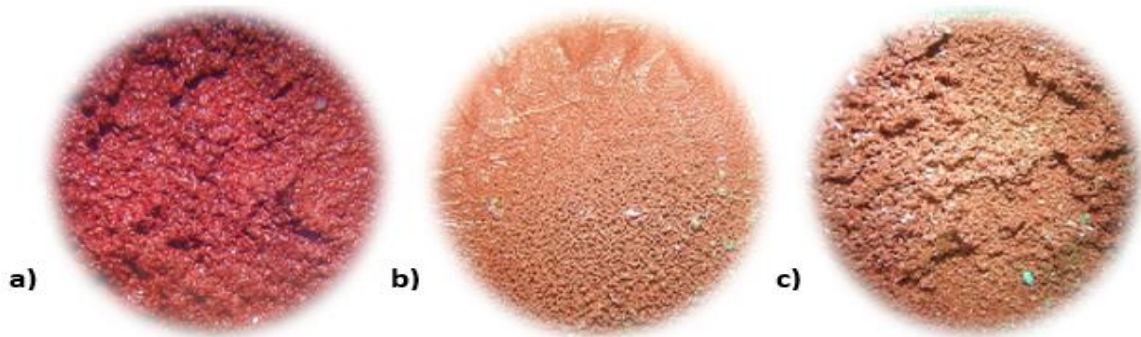


puede observar que el depósito tiende a ser más homogéneo, mostrando un menor crecimiento de nódulos localizados, esto se debe a que el aditivo empieza a contrarrestar este tipo de morfología, el comportamiento es similar para las imágenes de los incisos b) y c). Lo cual es bueno ya que esto asegura que no se tendrán crecimientos nodulares localizados tan rápido a medida que se deposita el cobre en el cátodo.



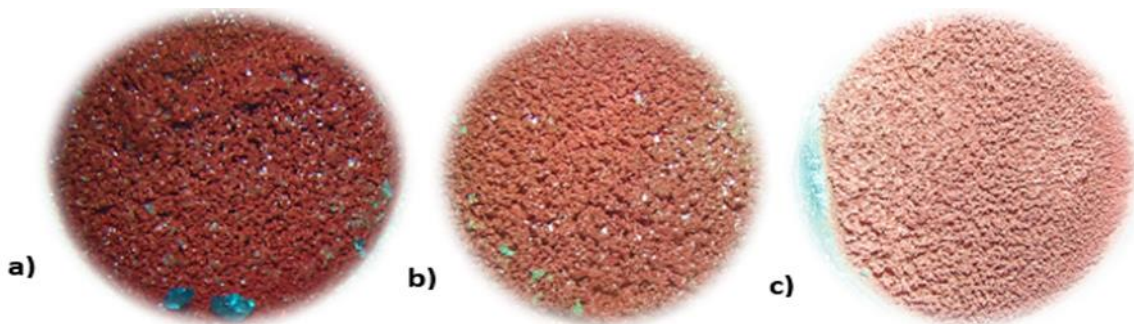
**Figura 49 Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 30ppm de aditivo.**

En la *figura 49* se observa que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 30ppm de como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede ver que el depósito es homogéneo al igual que las imágenes de los incisos b) y c) donde ya no hay crecimientos nodulares localizados esto se debe a que el aditivo tiene la concentración suficiente para poder contrarrestar o inhibir este comportamiento mientras se va depositando el cobre en el cátodo. Lo cual es bueno ya que nos garantiza que no tendrá estos nódulos y no se tendrán cortos circuitos en el sistema de electro beneficio.



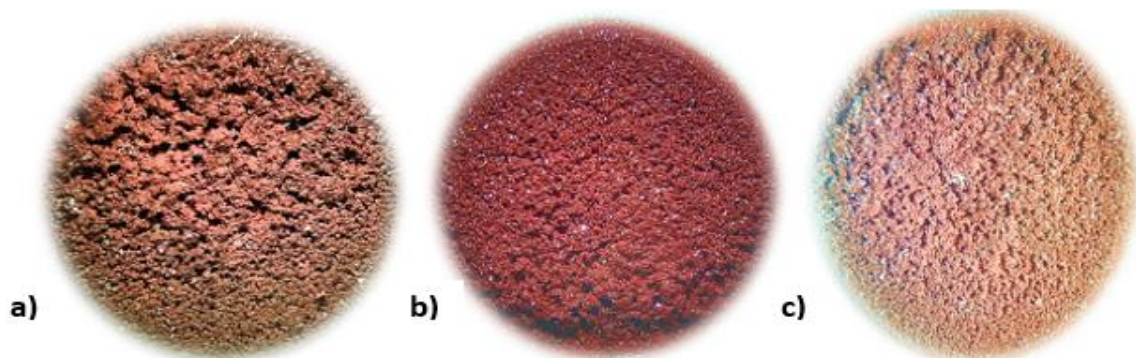
**Figura 50** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con HydroStar® a 35ppm de aditivo.

En la *figura 50* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 35ppm de HydroStar® como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede observar que la morfología es más fina y se observan algunos huecos en el depósito, de igual manera ocurre con las imágenes de los incisos b) y c). Este comportamiento no es bueno ya que se pueden tener desprendimientos del depósito o disolución de este, lo cual hace que la eficiencia del proceso disminuya y en la base de la celda se tenga acumulación de cobre, lo que podría provocar un corto circuito por promover el contacto entre el cátodo y el ánodo, en los poros se puede tener deposición de impurezas, por lo tanto, se tendría un depósito de menor calidad.



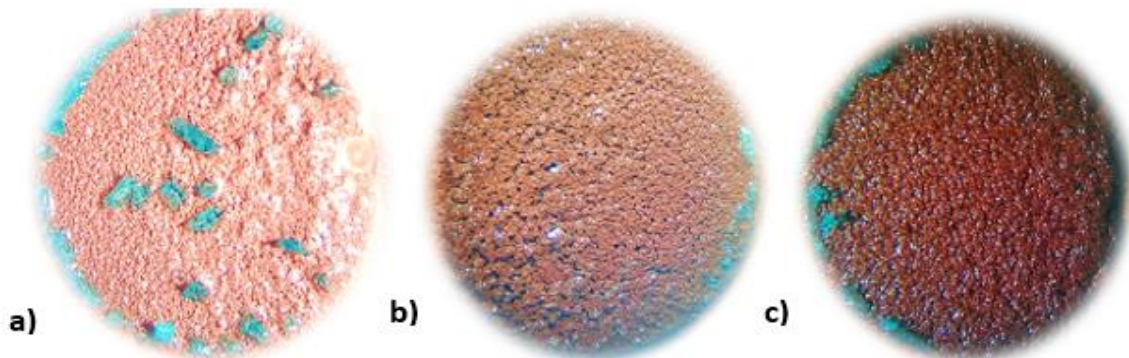
**Figura 51** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con Goma Guar a 25ppm de aditivo.

En la *figura 51* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 25ppm de Goma Guar como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede apreciar un crecimiento dendrítico al igual que en la imagen del inciso c), se puede ver claramente que el crecimiento de nódulos se tiene en mayor parte de la superficie. En la imagen del inciso b) se puede notar que el depósito es pobre y sin nódulos, esto se debe a que no se tiene una cantidad suficiente de depósito para poder contrarrestar esta morfología del cobre en el cátodo.



**Figura 52** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con Goma Guar a 30ppm de aditivo.

En la *figura 52* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 30ppm de Goma Guar como aditivo. En la imagen del inciso a) se puede ver que los nódulos formados son del mismo tamaño y que tiende a tener una superficie homogénea, al igual que las imágenes de los incisos b) y c), donde la superficie es más homogénea y sin rastros de nódulos, al no tener nódulos se favorece la eficiencia del depósito y se propicia a que sea más homogéneo.



**Figura 53** Depósito de cobre como resultado de las curvas de polarización del cátodo. El a) corresponde a la prueba 1, b) corresponde a la prueba 2, c) corresponde a la prueba 3 a las condiciones de 45°C, las pruebas se realizaron con Goma Guar a 35ppm de aditivo.

En la *figura 53* se puede apreciar que la morfología del depósito de cobre en los cátodos con 35ppm de Goma Guar como aditivo. En la imagen del inciso a) nos muestra un depósito más homogéneo, sin embargo, el depósito tiene huecos en los cuales quedaron residuos de electrolito cristalizado, el electrolito cristalizado cual no se pudo retirar al enjuagarlo, como consecuencia de ello al limpiar los depósitos de cobre se requerirá de más agua para retirarlo o mayor presión y con ello se dañaría la placa depositada de cobre.

El aditivo que muestra mejores resultados es el HydroStar® ya que el depósito es más homogéneo que el formado con la Goma Guar. Además de mostrar una buena calidad del depósito, al presentar un depósito más homogéneo fue más fácil retirar el electrolito que en el depósito realizado con la presencia de la Goma Guar. Al retirar los depósitos de los cátodos, se observó que ambos aditivos propician la formación de depósitos con buena adherencia. Al ver los resultados obtenidos por las curvas de polarización y las morfologías del depósito obtenidas con estas pruebas se determinó que el mejor aditivo es el HydroStar®, ya que requiere una menor densidad de corriente para llevar a cabo el depósito con una mayor calidad.

## 7.7 DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

**Tabla 11 Resultados obtenidos para los cátodos en las pruebas realizadas a diez minutos y una hora. En la tabla se puede observar la diferencia de masa que representa el peso ganado con el depósito del cobre.**

<i>Tiempo</i>	<b>Cátodo</b>	<b>Masa Inicial (g)</b>	<b>Masa final (g)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>
<i>10 minutos</i>	1	29.5861	29.8258	0.2397
	2	39.6853	40.1449	0.4596
	3	39.8066	40.4364	0.6298
	4	38.2358	38.456	0.2202
<i>1 hora</i>	1	38.4532	39.785	1.3318
	2	38.7234	41.8031	3.0797
	3	40.0241	42.8985	2.8744
	4	38.8069	40.8075	2.0006



**Tabla 12 Resultados obtenidos durante para los ánodos en las pruebas realizadas a diez minutos y una hora. En la tabla se puede observar la diferencia de masa que representa la pérdida de masa de los ánodos durante el proceso.**

<b>Tiempo</b>	<b>Ánodo</b>	<b>Masa Inicial (g)</b>	<b>Masa final (g)</b>	<b><math>\Delta m</math> (g)</b>
<i>10 minutos</i>	1	227.472	227.248	0.224
	2	217.563	217.272	0.291
	3	217.642	217.359	0.283
<i>1 hora</i>	1	227.211	226.013	1.198
	2	215.009	213.324	1.685
	3	216.808	215.517	1.291

**Tabla 13 Eficiencia de corriente de la celda a 10 minutos y una hora.**

<b>Tiempo</b>	<b><math>\eta</math></b>
<i>10 minutos</i>	97.00 %
<i>1 hora</i>	92.12%

**Tabla 14 Resultados de los cálculos de velocidad de corrosión realizados a partir de la pérdida de masa de los ánodos en la celda electroquímica.**

<b>Ánodo</b>	<b>Velocidad de corrosión 10 mins. (mm/año)</b>	<b>Vida de los ánodos usados 10 min. (días)</b>	<b>Velocidad de corrosión 1 hora (mm/año)</b>	<b>Vida de los ánodos usados 1 hora (días)</b>
<b>1</b>	134.61	27	119.989	30
<b>2</b>	174.88	21	168.7659	22
<b>3</b>	170.07	21	129.3037	28

En la *tabla 13* se observan los resultados obtenidos a partir del cálculo de eficiencia de corriente a partir de los resultados de los depósitos catódicos de la *tabla 11*. Ambas cosechas se llevaron a cabo con una buena eficiencia de corriente, sin embargo, ésta fue mayor en la cosecha realizada a 10 minutos.

En la *tabla 14* se muestran los resultados obtenidos a partir del cálculo de velocidad de corrosión de cada ánodo a partir de los resultados de la *tabla 12*. Para el cálculo de la velocidad de corrosión y vida de los ánodos se consideró la superficie de contacto de ambas caras del electrodo. Se observa que los resultados de velocidad de corrosión son similares entre sí, sin embargo, son un poco más elevados los resultados obtenidos a partir de la corrida hecha a 10 minutos. Los resultados comparados con el de la *tabla 8* para 30ppm de HydroStar® son elevados, llegando

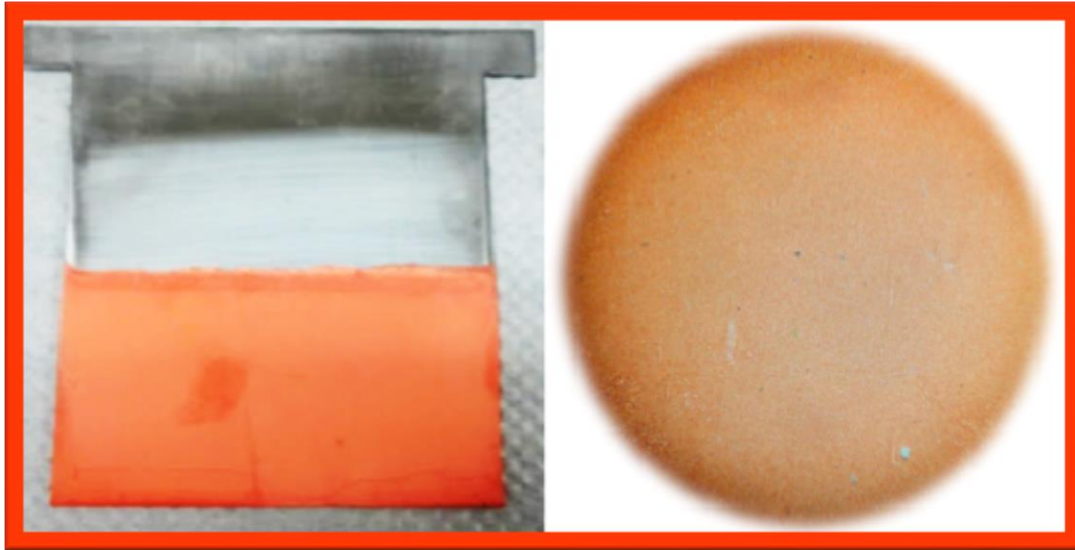
incluso a duplicar la velocidad de corrosión. La gran diferencia entre estos resultados puede ser resultado de la reacción parásita de reducción del ion permanganato a manganato que resulta perjudicial para la vida útil de los ánodos.

## 7.8 DEPÓSITOS OBTENIDOS A PARTIR DEL DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA



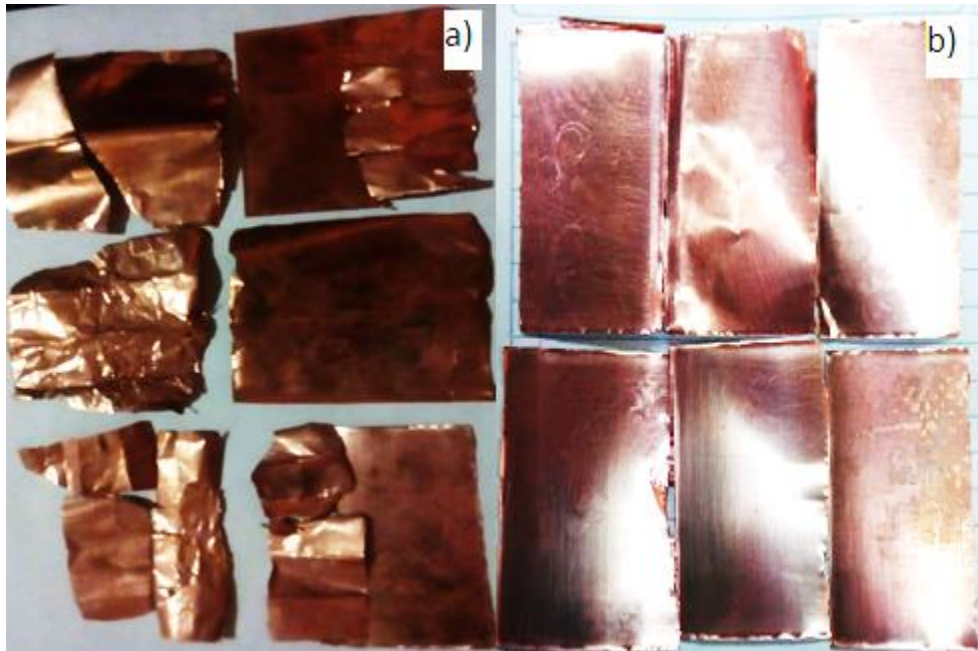
**Figura 54** Depósito obtenido a 10 minutos. En la figura de la derecha se observa el depósito visto en el estereoscopio a 45X.

En la *figura 54* se observa que los depósitos de cobre efectuados en los cátodos con 30ppm de HydroStar® como aditivo a una temperatura de 45°C son un poco homogéneos debido a que la capa formada es fina, con ligeros huecos en el contacto con la superficie del cátodo al igual que las imágenes de los incisos. En la derecha de la figura al observarla en el estereoscopio se detectó crecimientos nodulares localizados consecuencia de que el depósito es una capa muy delgada debido al tiempo que se manejó que fue de 10 minutos.



**Figura 55 Depósito obtenido a 1 hora. En la figura de la derecha se observa el depósito visto en el estereoscopio a 45X.**

En la *figura 55* se observa la morfología de los depósitos de cobre efectuados en los cátodos con 30ppm de HydroStar® como aditivo a una temperatura de 45°C, con un tiempo de 1 hora, los depósitos son homogéneos además de tener el color característico del cobre. En la derecha de la figura se observa el depósito en el estereoscopio el cual es homogéneo, sin la presencia de crecimientos nodulares localizados, esto se debe a que el aditivo tiene la concentración suficiente para poder contrarrestar o inhibir este comportamiento mientras se va depositando el cobre en el cátodo.



**Figura 56 Depósitos de cobre como resultado que corresponden a los diseños de la celda electroquímica que comprenden de las pruebas de a) 10 minutos y b) 1 hora los cuales fueron previamente desprendidos de la superficie de los cátodos.**

En la *figura 56* se observan los depósitos de cobre efectuados en los cátodos con 30ppm de HydroStar® como aditivo a una temperatura de 45°C, para las pruebas que se realizaron en los tiempos de 10 minutos y una hora. En la imagen del inciso a) se puede ver que el depósito es poco homogéneo y frágil debido a que el depósito que se efectuó en la superficie del cátodo es muy delgada debido al tiempo que se le dio, para la imagen del inciso b) se puede ver que el depósito es homogéneo esto se debe a que el depósito que se efectuó en la superficie del cátodo es bueno, en donde ya no presentan crecimientos nodulares localizados esto se debe a que el aditivo tiene la concentración suficiente para poder contrarrestar o inhibir este comportamiento mientras se va depositando el cobre en el cátodo. Lo cual es bueno ya que nos garantiza que no tendrá estos nódulos y no se tendrán cortos circuitos en el sistema de electro beneficio.

## 7.9 COMPOSICIÓN QUÍMICA DE LOS DEPÓSITOS

Tabla 15 Composición química del depósito obtenido a 10 minutos

Elemento	Cantidad (% w/w)	ppm
Cu	99.953	
Fe 238.204	0.045	450
Pb 220.353	0.002	20

Al comparar los resultados obtenidos en la *tabla 15* con la composición establecida en la *tabla 2*, se puede observar que el depósito cumple con el contenido mínimo de cobre y queda dentro del rango del contenido de plomo de acuerdo con el cobre catódico grado 2. El hierro sale del rango establecido en la tabla permitido en el grado 2 de cobre, por lo que la reacción de reducción y co-deposición de hierro afectan el proceso de electrobeneficio de cobre.

Tabla 16 Composición química del depósito obtenido a 1 hora

Elemento	Cantidad (% w/w)	ppm
Cu	99.945	
Fe 238.204	0.052	520
Pb 220.353	0.003	30

Al comparar los resultados obtenidos en la *tabla 16* con la composición establecida en la *tabla 2*, se puede observar que el depósito apenas cumple con el contenido mínimo de cobre y queda dentro del rango del contenido de plomo de acuerdo con el cobre catódico grado 2. El hierro sale del rango establecido en la tabla permitido en el grado 2 de cobre, por lo que la reacción de reducción y co-deposición de hierro afectan el proceso de electrobeneficio de cobre. Al comparar la *tabla 16* con la *tabla 15* se observa una disminución de la calidad del depósito al presentar un mayor número de impurezas debido al incremento del tiempo de operación.

## 8 CONCLUSIONES

---

El HydroStar® es el aditivo que resulta más eficiente a una concentración de 30ppm al requerir un menor suministro de corriente para llevar a cabo el depósito de cobre ( $0.0794 \frac{A}{cm^2}$ ) y no afectando la vida útil de los ánodos.

La concentración en la que se tiene una mayor eficiencia, tanto para el caso anódico como para el catódico, de ambos aditivos es 30ppm. En el caso de HydroStar®, es un aditivo que se clasifica como aditivo nivelador y abrillantador, mientras que la Goma Guar se clasifica como aditivo supresor.

El HydroStar® es un aditivo eficiente para llevar a cabo el depósito de cobre al disminuir la densidad de corriente necesaria para que se lleve a cabo el depósito. En el caso de la protección anódica el aditivo más eficiente es la Goma Guar al brindar un mayor intervalo de protección, sin embargo, como aditivo catódico se requiere un mayor suministro energético, por lo que no es eficiente.

A partir del análisis de las curvas de polarización, se propone el uso del HydroStar® como aditivo, a una concentración de 30ppm, con un potencial de celda de 1.67V y con una densidad de corriente de  $0.0794 \frac{A}{cm^2}$  para llevar a cabo el electrobeneficio de cobre.

## 9 BIBLIOGRAFÍA

---

- J. A. González. (1989). "Control de la corrosión, estudio y medida por técnicas electroquímicas". Madrid: Grafipren. P.p. 31-38
- J.M. Costa. (1981). "Fundamentos de electródica: Cinética electroquímica y sus aplicaciones". Ciudad México: Alhambra. P.p. 5-7, 228-232.
- M. E. Schlesinger, M. J. King, K. C. Sole & W. G. Davenport. (2011). "Extractive Metallurgy of Copper". Oxford, UK: Elsevier. P.p. 3,324, 350-369.
- A. Morales. (2003). "Electrometalurgia". Antofagasta, Chile: Universidad Católica del Norte. P.p. 30-45, 79-82.
- M.S. Moats, A. Luyima & W. Cui. (2016). "Examination of copper electrowinning smoothing agents. Part I: A review. Minerals & Metallurgical Processing", Vol. 33, 7-13. Año 2017, 10, 23, De Minerals & Metallurgical Processing Data Base.
- G. Cáceres. (1994). "Electroobtención ", Chile: Universidad de Atacama. P.p. 27-29.
- S. Medel, P. Sánchez. (1985). "Química analítica básica: introducción a los métodos de separación". Universidad de Valladolid, Universidad de Obledo, Ediciones Simancas S.A. P.p. 52-53.
- B. Allen, J. Faulkner. (2000, (2a edición).). "Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications". E.U.A: Wiley. S.A. P.p. 57-60.
- R. Ortiz. (2006). "Técnicas electroanalíticas: Parte II Voltamperometría". Mérida, Colombia: Universidad de los Andes. P.p. 35-36.
- Technical data sheet: HydroStar®. Chemstar Products Company. P.p. 2
- W. M. Tuddenham, Kennecott Minerals Company, and R. J. Hibbeln, Western Electric Company. Symposium sponsored by ASTM: "Sampling And Analysis Of Copper Cathodes". Dallas, 1982. P.p. 13.
- L. Pilon, H. Wang, A. d'Entremont. (2015). "Recent Advances in Continuum Modeling of Interfacial and Transport Phenomena in Electric Double Layer Capacitors". Journal of The Electrochemical Society, 162 (5) A5158-A5178. P.p. A5159.

- C. Luis. (2006). "Electrometalurgia". Universidad de Chile. P.p.111.
- ASTM G 1-90: "Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens".
- J. Bockris, A. Reddy, M. Gamboa-Aldeco. (2002). "Modern electrochemistry Vol. 2A: Fundamentals of electrochemistry". New York: Kluwer Academic Publishers. P.p. 1042-1067, 1211-1256, 1293-1347
- R. E. Wolf. (2005). "What is ICP-MS? ... and more importantly, what can it do?" U.S. Geological Survey. Consultado en <https://crystal.usgs.gov/laboratories/icpms/intro.html> el 28/02/2018.
- DIN 17440 "Stainless steels - technical delivery conditions for drawn wire".
- W. F. Pickering (1980). "Química analítica moderna". Barcelona: Reverté. P.p. 173-188
- ASTM A-380: "Standard Practice for Cleaning, Descaling, and Passivation of Stainless Steel Parts, Equipment, and Systems". P.p. 1
- ASTM B-115: "Standard Specification for Electrolytic Copper Cathode"
- C. L. Mantell. (1980). "Ingeniería electroquímica: información exhaustiva de la teoría y práctica de los procesos industriales electroquímicos, de sus aplicaciones y sus productos". Barcelona, España: Reverté. P.p. 22



## 10 ANEXO I: CÁLCULO TEÓRICO DEL ADITIVO

---

Para determinar la cantidad de aditivo a utilizar en las pruebas de laboratorio, se realizó el cálculo siguiente con base a información proporcionada por la planta, donde utilizan 14.80 Kg de aditivo para una producción de 74 toneladas de cobre diarias, con una intensidad de corriente de 54000 A.

$$m = 54000A \left( \frac{1C}{A * S} \right) \left( \frac{60 s}{1 min} \right) \left( \frac{60 min}{1 h} \right) \left( \frac{24 h}{1 D} \right) \left( 63.55 \frac{g}{mol} Cu \right) \left( \frac{1 mol Cu}{2 eq} \right) \left( \frac{1 eq}{96500C} \right) \left( \frac{1 ton}{1 \times 10^6 g} \right)$$
$$= 1.5360 \frac{ton Cu}{Día}$$

$$m_{aditivo} = \frac{14.80 Kg HydroStar®}{74 ton Cu} = 0.2 \frac{Kg HydroStar®}{ton Cu} \left( \frac{1000 g}{1 Kg} \right) = 200 \frac{g HydroStar®}{ton Cu}$$

Para la producción de una tonelada de cobre al día se requieren 200 g de aditivo.

Para determinar la cantidad de aditivo a emplear en la producción de 1.2933 toneladas de cobre se requieren:

$$m_{aditivo} = 200 \frac{g HydroStar®}{ton Cu} (1.5360 ton Cu) = 307.2 g HydroStar®$$

Para determinar la concentración de aditivo en partes por millón (ppm) empleada en una celda de proceso con capacidad de 9000L de solución se realizó el siguiente cálculo.

$$\left( \frac{307.2 g HydroStar®}{9000 L} \right) = 0.034 \frac{g HydroStar®}{L} = 34 \frac{mg HydroStar®}{L}$$
$$= 34ppm HydroStar®$$

## 11 ANEXO II: CÁLCULOS DE LA VELOCIDAD DE CORROSIÓN A PARTIR DE LAS CURVAS POTENCIODINÁMICAS ANÓDICAS.

Para el cálculo de la velocidad de corrosión a partir de las curvas de polarización potenciodinámicas se realizó un acercamiento en la zona de transpasivación.

En esta zona se trazó una línea tangente a la curva de polarización y se extrapoló para localizar la  $i_{corr}$ .

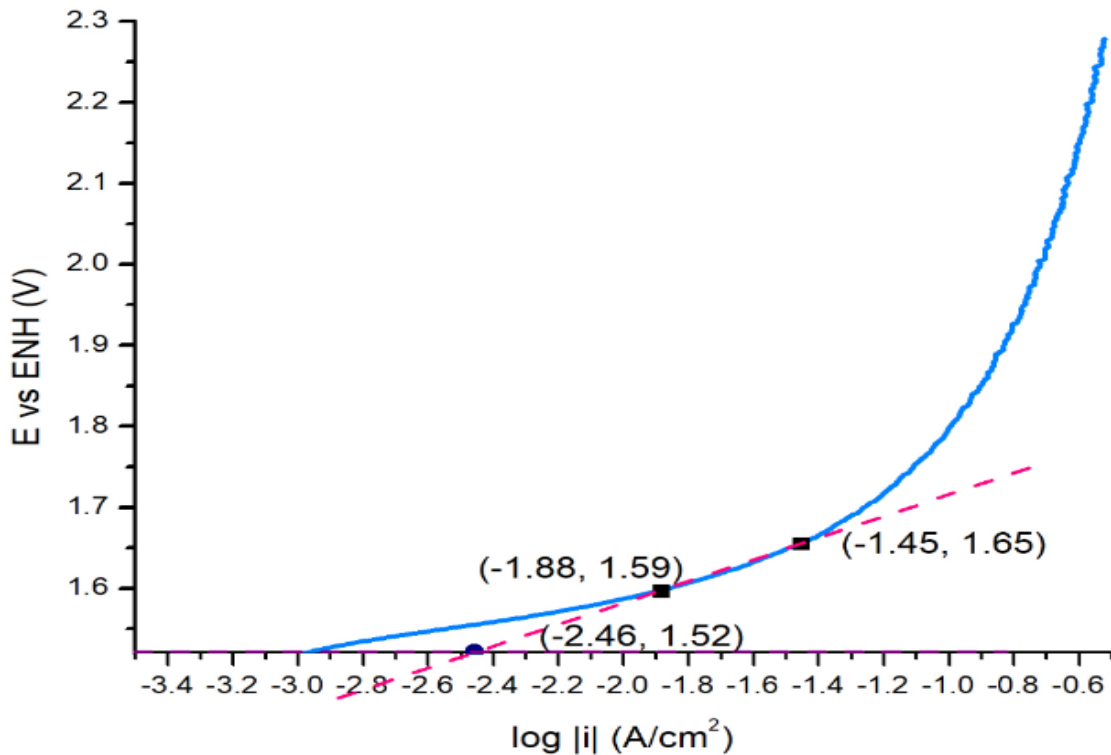


Figura 57 Acercamiento a la curva anódica con la solución testigo

En la recta tangente se seleccionaron dos puntos para calcular la pendiente anódica y con ello verificar que cumpla con el valor de una pendiente de Tafel.

$$m = \frac{1.65 - 1.59}{-1.45 + 1.88} = 0.135 \frac{V}{d\acute{e}cada} = 135 \frac{mV}{d\acute{e}cada}$$

Como la pendiente de la recta cumple con el valor de una pendiente de Tafel, se calculó el valor de la densidad de corrosión a partir del valor del logaritmo de la densidad de corrosión.

$$i_{corr} = 10^{-2.56} = 0.0035 \frac{A}{cm^2}$$

A partir de la densidad de corrosión, se hizo el cálculo para determinar la velocidad de corrosión, para ello se consideró que la densidad del ánodo era la misma que la densidad del plomo ( $11.3\text{g/cm}^3$ ), la masa molar del plomo ( $207.2\text{g/mol}$ ), además de que el plomo actúa con un intercambio de  $2\text{eq/mol}$ .

$$0.0035 \frac{A}{\text{cm}^2} \times \frac{1\text{cm}^3}{11.3\text{g}} \text{Pb} \times \frac{207.2\text{g}}{1\text{mol}} \text{Pb} \times \frac{1\text{mol}}{2\text{eq}} \times \frac{1\text{eq}}{96500\text{C}} \times \frac{1\text{C}}{1\text{A} \cdot \text{s}} \times \frac{10\text{mm}}{1\text{cm}} \\ \times \frac{3.1536 \times 10^7\text{s}}{1\text{año}} = 103.97 \frac{\text{mm}}{\text{año}}$$

Este cálculo se repitió para las diferentes concentraciones de las soluciones preparadas con los aditivos HydroStar® y Goma Guar.

## 12 ANEXO III: CÁLCULOS DEL DISEÑO DE LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Para determinar el potencial y la intensidad de corriente de operación, se realizó un acercamiento en la gráfica catódica y anódica a 30ppm de HydroStar®.

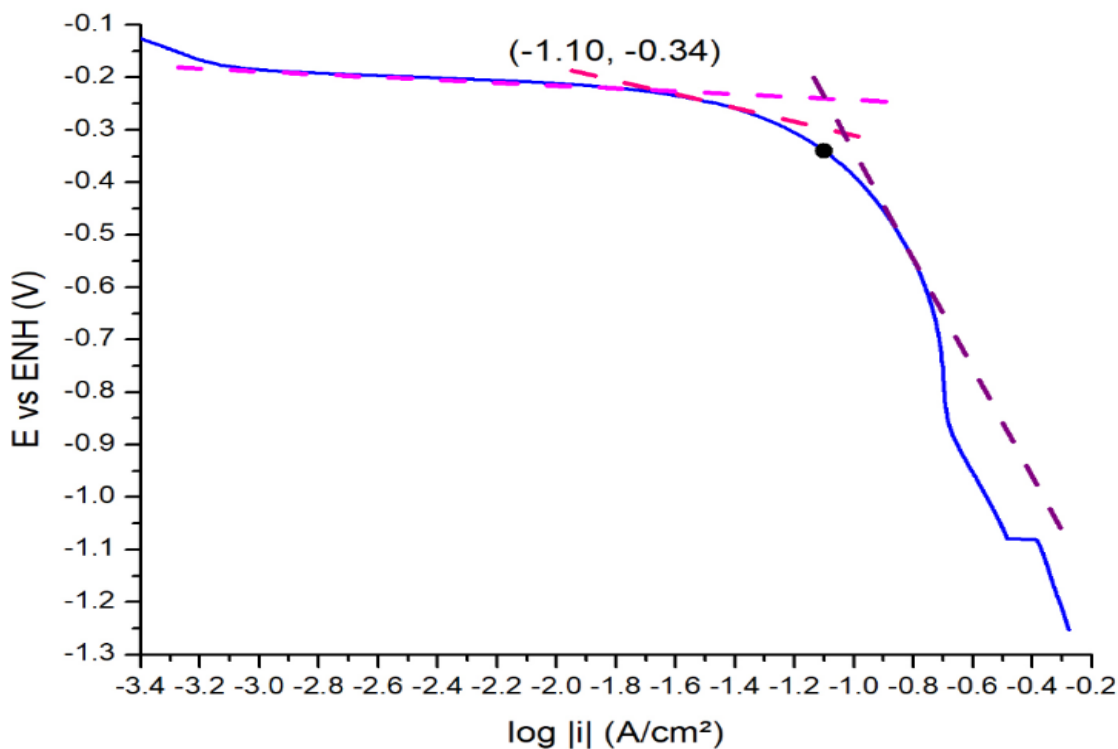
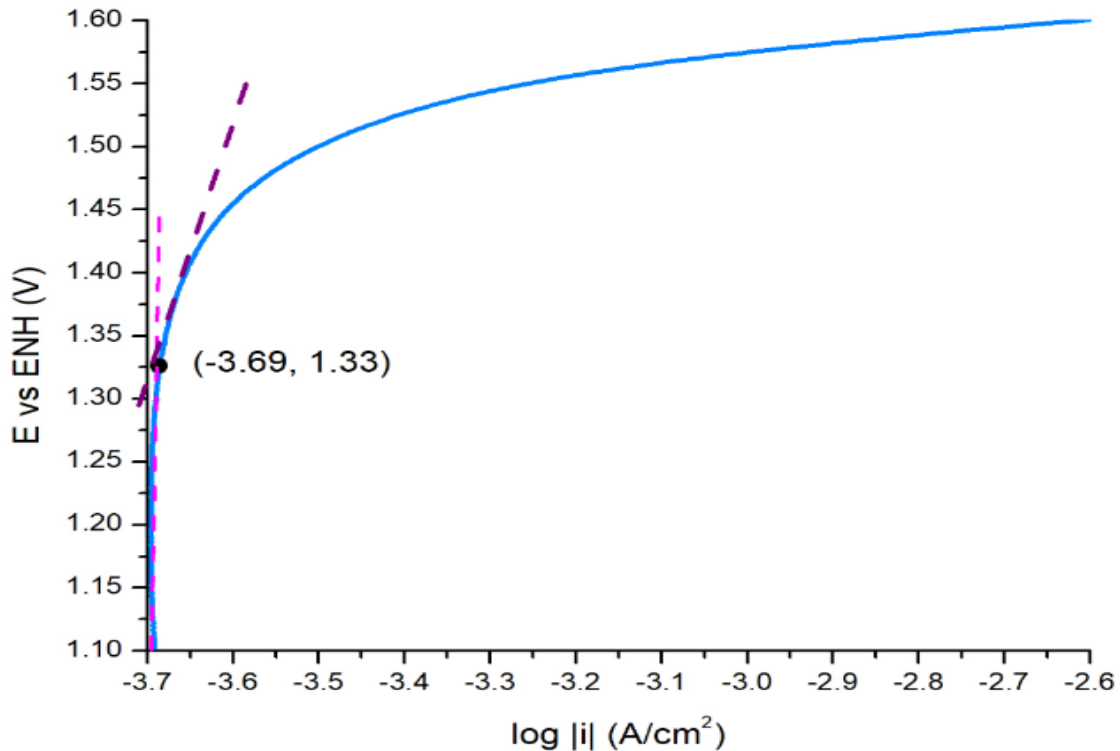


Figura 58 Acercamiento de la curva catódica realizada a 30 ppm usando como aditivo HydroStar® donde se puede observar el valor en donde ocurre la transición del transporte mixto controlado por el transporte activacional, al transporte mixto controlado por el transporte difusional.

En el acercamiento de la curva catódica se trazaron dos rectas para poder determinar el punto donde se realiza la transición el transporte activacional al mixto controlado por el difusional. El punto donde ocurre este cambio es  $-1.10 \log |A/cm^2|$  y  $-0.34V$ .



**Figura 59** Acercamiento realizado a la curva de polarización anódica con 30ppm de aditivo HydroStar®. En el acercamiento se puede observar la transición de la pasivación del ánodo a la transpasivación.

En el acercamiento realizado en la curva anódica se trazó una recta sobre la zona pasiva de la gráfica para poder determinar el potencial en el que ocurre el cambio de la pasivación a la transpasivación. El potencial en el que ocurre este cambio es 1.33V.

De la determinación de los cambios ocurridos en la curva catódica y anódica, se calculó el potencial que se debe suministrar a la celda.

$$\Delta E = 1.33V - (-0.34V) = 1.67V$$

Calculando la diferencia de potencial entre esos dos puntos, se obtuvo que el potencial que debe suministrarse para obtener una buena calidad del depósito sin afectar la vida útil del ánodo es de 1.67V.

Se fijó el área de cátodo en el que se llevaría a cabo el depósito, y después se calculó el área total del depósito considerando que éste depósito se realizaría en 6 caras de los cátodos.

$$\text{Área del cátodo} = 6.45\text{cm} \times 6\text{cm} = 38.7\text{cm}^2$$

$$A_T = 38.7\text{cm}^2 \times 6 = 232.2\text{cm}^2$$

Para el cálculo de la corriente que debe suministrarse a la celda, se toma en cuenta el punto de la curva catódica realizada con 30ppm de aditivo HydroStar® donde ocurre la transición del transporte mixto controlado por el transporte activacional, al transporte mixto, aplicando la exponencial base diez del valor obtenido en la gráfica.

$$i = 10^{-1.10} = 0.0794 \frac{A}{\text{cm}^2}$$

En el cálculo de la corriente suministrada a la celda se realizó a partir del producto de la densidad de corriente obtenida por la superficie total catódica a depositar.

$$I = i \times A_T = 0.0794 \frac{A}{\text{cm}^2} \times 232.2\text{cm}^2 = 18.44 A$$

Debido a la capacidad del rectificador de corriente, para la operación de la celda se fijó el potencial y no la corriente. A partir del potencial fijado se obtuvo una respuesta en corriente con un valor de 7.8A. Para el cálculo de eficiencia de corriente se utilizó la Ley de Faraday para obtener la cantidad de masa depositada teóricamente.

- 10 minutos

$$m = \frac{7.8A \times 600s \times 63.55 \frac{g}{\text{mol}}}{96500 \frac{C}{eq} \times 2eq} = 1.5410g \text{ de cobre depositado}$$

- 1 hora

$$m = \frac{7.8A \times 3600s \times 63.55 \frac{g}{\text{mol}}}{96500 \frac{C}{eq} \times 2eq} = 9.2460g \text{ de cobre depositado}$$

- Eficiencia de corriente a los 10 minutos

$$\eta = \frac{\text{masa total depositada}}{\text{masa teórica depositada}} \times 100 = \frac{1.5000g}{1.5410g} \times 100 = 97\%$$

- Eficiencia de corriente a 1 hora

$$\eta = \frac{8.5175g}{9.2460g} \times 100 = 92.12\%$$

A partir de los resultados gravimétricos obtenidos en el proceso, se calculó la velocidad de corrosión de los ánodos en mm/año con la siguiente ecuación:

**Ecuación 8**

$$\text{Velocidad de corrosión} = \frac{\Delta m [g]}{\rho \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \times t [años] \times S [cm^2]} = \left[ \frac{cm}{año} \right] \frac{10mm}{1cm} = \left[ \frac{mm}{año} \right]$$

Donde:

$\Delta m$ = Pérdida de masa del ánodo durante el proceso [g]

$\rho$ = Densidad del electrodo  $\left[ \frac{g}{cm^3} \right]$

t= Tiempo de operación de la celda [años]

S= Superficie de contacto del ánodo considerando ambas caras [cm<sup>2</sup>]