



Universidad Nacional Autónoma de México

Facultad de Química

“Estudio del efecto de etilenglicol y propilenglicol como aditivos en el proceso de refinación electrolítica de cobre a partir de aleaciones comerciales UNS C18150 y C18200”

Tesis

Que para obtener el título de

Ingeniero Químico Metalúrgico

Presenta

Angel Iván Noria Sánchez





Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO:

PRESIDENTE: FRANCISCO JAVIER RODRÍGUEZ GÓMEZ

VOCAL: PAOLA RONCAGLIOLO BARRERA

SECRETARIO: JOSÉ FERNANDO FLORES ÁLVAREZ

1er. SUPLENTE: DAVID TURCIO ORTEGA

2° SUPLENTE: SERGIO LÓPEZ LEÓN

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

FACULTAD DE QUÍMICA, EDIFICIO D, LABORATORIO 212 Y 211

ASESOR DEL TEMA:

M. en I. Paola Roncagliolo Barrera

SUSTENTANTE:

Angel Iván Noria Sánchez

Índice

1	Resumen	1
2	Objetivos	2
2.1	Objetivo general.....	2
2.2	Objetivos particulares.....	2
3	Hipótesis	2
4	Marco teórico	3
4.1	Cobre.....	3
4.1.1	Aplicaciones de aleaciones C18150 y C18200.....	5
4.2	Electrorefinación.....	5
4.2.1	Parámetros que influyen en el depósito.....	6
4.3	Proceso de refinación electrolítica de cobre.....	9
4.3.1	Electrodos.....	10
4.3.1.1	Ánodos.....	11
4.3.1.2	Comportamiento de impurezas del ánodo durante electrorefinación 11	
4.3.1.3	Cátodos.....	15
4.3.2	Electrolito.....	15
4.3.3	Aditivos.....	17
4.3.3.1	Goma.....	17
4.3.3.2	Tiourea.....	18
4.3.3.3	Etilenglicol y propilenglicol.....	19
4.4	Cinética electroquímica.....	20
4.4.1	Mecanismos de control en cinética de reacción.....	21
4.5	Técnicas electroquímicas aplicadas a procesos electrometalúrgicos.....	23
4.5.1	Polarización potenciodinámica.....	24
5	Metodología experimental	25
5.1	Aleaciones de cobre.....	25

5.2	Análisis metalográfico de las placas de cobre.....	26
5.3	Evaluación electroquímica	26
6	Resultados y discusión	30
6.1	Caracterización metalográfica	30
6.2	Evaluación de aleaciones C18150 y C18200 como electrodos para refinación de cobre.....	33
6.2.1	Testigo.....	33
6.2.2	Evaluación de alcoholes	36
6.2.2.1	Etilenglicol.....	36
6.2.2.2	Propilenglicol	39
6.2.3	Evaluación para sinergia de aditivos	42
6.2.4	Mecanismo de acción para los aditivos	48
7	Conclusiones.....	52
	Referencias	53

ÍNDICE DE TABLAS

TABLA 4-1 CLASIFICACIÓN GENÉRICA PARA ALEACIONES DE COBRE. (ASM INTERNATIONAL, 1990).....	4
TABLA 4-2 COMPOSICIÓN QUÍMICA HABITUAL EN ÁNODOS Y CÁTODOS DEL PROCESO DE ELECTORREFINACIÓN. (BISWAS & DAVENPORT, 1993)	12
TABLA 4-3 POTENCIALES ESTÁNDAR DE ELEMENTOS DE IMPORTANCIA EN ELECTORREFINACIÓN. (BISWAS & DAVENPORT, 1993)	13
TABLA 4-4 PROPORCIÓN DE IMPUREZAS QUE PASAN A LOS RESIDUOS DE LOS ÁNODOS (LODOS) Y AL ELECTROLITO. (BISWAS & DAVENPORT, 1993)	14
TABLA 4-5 COMPOSICIÓN Y CONDICIONES DEL ELECTROLITO EN ELECTORREFINACIÓN DE COBRE. (BISWAS & DAVENPORT, 1993)	16
TABLA 5-1 COMPOSICIÓN NOMINAL DE ALEACIONES DE COBRE.	25
TABLA 5-2 CONCENTRACIÓN DEL ELECTROLITO.....	27
TABLA 5-3 VOLUMEN PARA PREPARAR 250 ML DE ELECTROLITO PARA CADA CONDICIÓN DE CONCENTRACIÓN UTILIZADA.	28
TABLA 6-1 IMÁGENES A DIFERENTES AUMENTOS DE METALOGRAFÍAS DE ALEACIONES C18150 Y C18200.	31
TABLA 6-2 POTENCIAL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DE LOS TESTIGOS.....	34
TABLA 6-3 POTENCIAL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN PARA CURVAS DE POLARIZACIÓN CON ÉTILENGLICOL.....	38
TABLA 6-4 POTENCIAL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN PARA CURVAS DE POLARIZACIÓN CON PROPILENGLICOL.....	41
TABLA 6-5 POTENCIAL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DE SINERGIA DE ADITIVOS PARA ALEACIÓN C18150.	43
TABLA 6-6 POTENCIAL Y VELOCIDAD DE CORROSIÓN DE LAS CURVAS DE POLARIZACIÓN DE SINERGIA DE ADITIVOS PARA ALEACIÓN C18200.	45

ÍNDICE DE FIGURAS

FIGURA 4-1 ESQUEMA DE CIRCUITO DE ELECTROREFINACIÓN.	10
FIGURA 4-2 ESTRUCTURA MOLECULAR DE GOMA GUAR (RODRÍGUEZ HERRERA, 2017, PÁG. 31).	18
FIGURA 4-3 ESTRUCTURA MOLECULAR DE TIOUREA.	19
FIGURA 4-4 ESTRUCTURA MOLECULAR DE ETILENGLICOL (MISMUMI, S.F.).....	20
FIGURA 4-5 ESTRUCTURA MOLECULAR DE PROPILENGLICOL (LIFEDER, S.F.).....	20
FIGURA 4-6 DISTRIBUCIÓN DE LOS CONTROLES CINÉTICOS EN LA RAMA CATÓDICA (GOMEZ MUÑOZ & LOAEZA RAMÍREZ, 2018, PÁG. 23).....	23
FIGURA 5-1 PLACAS SIN LIJAR A) ALEACIÓN C18150 Y B) ALEACIÓN C18200.	25
FIGURA 5-2 SISTEMA UTILIZADO PARA REALIZAR CURVAS DE POLARIZACIÓN.	27
FIGURA 6-1 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE BLANCOS EN ALEACIONES C18200 Y C18150.	33
FIGURA 6-2 CURVAS DE POLARIZACIÓN PARA ALEACIÓN C18150 AGREGANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ETILENGLICOL.	36
FIGURA 6-3 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ALEACIÓN C18200 AGREGANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE ETILENGLICOL. .	37
FIGURA 6-4 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ALEACIÓN C18150 AGREGANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PROPILENGLICOL.	39
FIGURA 6-5 CURVAS DE POLARIZACIÓN DE ALEACIÓN C18200 AGREGANDO DIFERENTES CONCENTRACIONES DE PROPILENGLICOL.	40
FIGURA 6-6 CURVAS DE POLARIZACIÓN CORRESPONDIENTES A LAS SINERGIAS DE ADITIVOS PARA LA ALEACIÓN C18150.....	42
FIGURA 6-7 CURVAS DE POLARIZACIÓN CORRESPONDIENTES A LAS SINERGIAS DE ADITIVOS PARA LA ALEACIÓN C18200.....	44
FIGURA 6-8 CURVAS CATÓDICAS DE ALEACIÓN C18150.	46
FIGURA 6-9 CURVAS CATÓDICAS DE ALEACIÓN C18200	47
FIGURA 6-10 ORDEN DE IONES POSITIVOS SOLVATADOS EN INMEDIACIONES DE LOS CÁTODOS.....	48
FIGURA 6-11 PROPUESTA DE MECANISMO DE ACCIÓN ETILENGLICOL.	49
FIGURA 6-12 PROPUESTA MECANISMO DE ACCIÓN PROPILENGLICOL.	50

1 Resumen

El cobre es un metal el cual se caracteriza por su gran conductividad eléctrica y térmica, así como su buena ductilidad y maleabilidad por ello es un material ampliamente usado en la industria eléctrica y de telecomunicaciones.

El principal método de obtención del cobre es por vía electrometalúrgica, la refinación es un proceso secundario por el cual se obtiene cobre con pureza de 99.9 a 99.99%, a partir de disolver ánodos impuros aplicando corriente eléctrica a través de estos. Este proceso cuenta con diversos factores que afectan la calidad del cobre obtenido, las impurezas presentes en los ánodos son de los factores principales.

Existen agentes denominados aditivos, estos son de tipo orgánico y se agregan al electrolito para mejorar el proceso de refinación, estos tienen la finalidad de mejorar la calidad del depósito evitando el crecimiento de dendritas y nódulos, dicho efecto se ve reflejado en la calidad física y química del depósito.

Hay estudios donde se han probado aditivos del proceso de electrobeneficio dentro de la electrorrefinación obteniéndose resultados favorables. Sin embargo en este trabajo experimental se ha considerado al etilenglicol y propilenglicol para funcionar ya sea como alternativa o complemento a las condiciones que ya se utilizan. Las condiciones que se han trabajado son 25, 50 y 100 ppm de manera individual para etilenglicol y propilenglicol, posteriormente se utilizó la concentración que reflejó un comportamiento cinético favorable al proceso y se realizó una sinergia con aditivos utilizados en industria.

El efecto del etilenglicol y propilenglicol sobre la cinética del proceso se presenta en las curvas de polarización principalmente en la salida de corriente sobre la zona catódica, este indicaría que se facilita el transporte de iones Cu^{2+} desde el seno del electrolito a la superficie del cátodo.

2 Objetivos

2.1 Objetivo general

Evaluar a través de técnicas electroquímicas la concentración óptima de aditivos para la refinación de aleaciones de cobre C18150 y C18200 para mejorar la cinética del proceso electrometalúrgico.

2.2 Objetivos particulares

- Determinar la concentración de Etilenglicol y Propilenglicol con mayor eficiencia de corriente a través de polarizaciones potenciodinámicas para justificar su uso en el proceso de electrorrefinación en las aleaciones de cobre C18150 y C18200.
- Evaluar la sinergia de aditivos utilizados industrialmente con Etilenglicol y Propilenglicol para determinar el efecto en la cinética del proceso.

3 Hipótesis

El Etilenglicol o Propilenglicol agregados como aditivos en el proceso de electrorrefinación de cobre tendrán condiciones de mejora sobre la cinética anódica y catódica comparadas a las obtenidas con Goma Guar y Tiourea.

4 Marco teórico

4.1 Cobre

El cobre es un metal de color rojizo y brillante, generalmente en la naturaleza se encuentra asociado con el azufre. El cobre puro se produce generalmente a partir de un proceso de múltiples etapas, culminando en la refinación electrolítica donde se produce un cátodo de cobre puro.

Debido a sus propiedades, el cobre se ha convertido en un metal industrial importante, ocupando el tercer lugar después del hierro y el aluminio en términos de cantidades consumidas (USGS science for a changing world, 2019).

El cobre puro es usado en gran medida para cables y alambres, contactos eléctricos y una amplia variedad de otras partes que requieren el paso de corriente eléctrica.

De acuerdo a la composición se pueden encontrar aleaciones para productos forjados o aleaciones de fundición. Dentro del uso típico para aleaciones de forja se incluyen resortes, sujetadores, engranes pequeños, levas y contactos eléctricos; mientras que las aleaciones de fundición contienen alrededor de 1 a 6% Pb tienen una aplicación para piezas maquinadas, especialmente para las producidas en un torno (ASM international, 1990).

Una clasificación general para las aleaciones de cobre se muestra en Tabla 4-1.

Tabla 4-1 Clasificación genérica para aleaciones de cobre. (ASM internacional, 1990)

Nombre genérico	Número UNS	Composición
Aleaciones para forja		
Cobres	C10100 – C15760	>99% Cu
Aleaciones de alto contenido de cobre	C16200 – C19600	>96% Cu
Latones	C20500 – C28580	Cu – Zn
Latones con plomo	C31200 – C38900	Cu – Zn – Pb
Latones con estaño	C40400 – C49080	Cu – Zn – Sn – Pb
Bronces con fosforo	C50100 – C52400	Cu – Sn – P
Bronces con fosforo y plomo	C53200 – C54800	Cu – Sn – Pb – P
Aleaciones cobre-fosforo y cobre-plata-fosforo	C55180 – C55284	Cu – P – Ag
Bronces con aluminio	C60600 – C64400	Cu – Al – Ni – Fe – Si - Sn
Bronces con silicio	C64700 – C66100	Cu – Si – Sn
Otras aleaciones de cobre-zinc	C66400 – C69900	...
Cobre-níquel	C70000 – C79900	Cu – Ni – Fe
Níquel plata	C73200 – C79900	Cu – Ni – Zn
Aleaciones para fundición		
Cobres	C80100 – C81100	>99% Cu
Aleaciones de alto contenido de cobre	C81300 – C82800	>94% Cu
Latones rojos y rojos con plomo	C83300 – C85800	Cu – Zn – Sn – Pb (75 – 89% Cu)
Latones amarillos y amarillos con plomo	C85200 – C85800	Cu – Zn – Sn – Pb (57 – 74% Cu)
Bronces con manganeso y con plomo manganeso	C86100 – C86800	Cu – Zn – Mn – Fe – Pb
Bronces con silicio, latones con silicio	C87300 – C87900	Cu – Zn – Si
Bronces con estaño y con plomo estaño	C90200 – C94500	Cu – Sn – Zn – Pb
Bronces con aluminio	C95200 – C95810	Cu – Al – Fe – Ni
Cobre-níquel	C96200 – C96800	Cu – Ni – Fe
Níquel plata	C97300 – C97800	Cu – Ni – Zn – Pb – Sn
Cobre con plomo	C98200 – C98800	Cu – Pb
Aleaciones varias	C99300 – C99750	...

4.1.1 Aplicaciones de aleaciones C18150 y C18200

- C18150

Es una aleación que tiene una alta resistencia y resistencia al desgaste en altas temperaturas.

Dentro de sus principales aplicaciones se encuentran: componentes eléctricos, electrodos de soldadura, contactos y tachuelas.

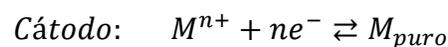
- C18200

Son aleaciones primarias, tratadas térmicamente y trabajadas en frío para promover la conductividad eléctrica y su dureza. Generalmente tienen aplicaciones en donde se requiere resistencia a la deformación y altas temperaturas.

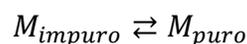
En mayor parte sus aplicaciones se encuentran en: puntas, abrazaderas, ruedas, dispositivos de transmisión de energía eléctrica, piezas de disyuntores y sujetadores de alta resistencia.

4.2 Electrorefinación

En electrorefinación un metal impuro se disuelve anódicamente como iones del mismo metal y subsecuentemente estos iones son reducidos en el cátodo como metal puro; las reacciones generales en la celda son:



En términos de consumo de energía, el proceso de electrorefinación es bastante eficiente, ya que la energía liberada por la oxidación anódica se consume por la reacción catódica. La reacción global de estos procesos es:



Las impurezas metálicas presentes en un metal impuro pueden ser divididas de manera general en dos grupos: aquellos más nobles (potencial menos electronegativos) y aquellos menos nobles o más bajos (potencial más electronegativos) en comparación con el metal que se purificará. La purificación con respecto de estas dos clases de impurezas ocurre debido a las reacciones químicas y electroquímicas que tienen lugar en el ánodo y el cátodo. Las impurezas con potencial más bajo no se codepositaran en el cátodo con el metal a refinar, aquellas con un potencial más alto quedarán como lodos; por otro lado se codepositaran aquellas que se encuentran cerca del potencial correspondiente a la reducción del metal a refinar.

La electrorefinación ha sido utilizada para la purificación de diversos metales comunes y reactivos. Se ha observado que la fuerza electromotriz (FEM) o potencial requerido para el proceso es usualmente pequeño, ya que la energía necesaria para la reducción de la especie iónica en el cátodo se aproxima a la energía liberada por la oxidación del metal en ánodo. Algunos metales, como el cobre, níquel, plomo, plata, oro, etc, son refinados mediante el uso de electrolitos acuosos (Kumar Gupta, 2003).

4.2.1 Parámetros que influyen en el depósito

Existen diferentes factores que de modo indirecto o directo influyen en las características finales del electrodepósito obtenido.

Dentro de los parámetros prácticos relacionados con dichos factores que nos permiten controlar el proceso y modificar la estructura del recubrimiento metálico con los siguientes:

- Naturaleza y estado superficial de electrodo

Debido a que los electrodos se depositan sobre un metal base, es importante verificar que el estado de la superficie del electrodo es el adecuado; junto con el

estado superficial inherente, se aúna la limpieza del electrodo o de su estado de activación, pues de esta dependerá el correcto anclaje del electrodeposición.

- Densidad de corriente aplicada

Es un factor decisivo en el proceso. En la práctica es un parámetro muy utilizado para modificar de manera rápida, la estructura del electrodeposición en formación.

Se ha observado que densidades de corriente altas traen consigo una velocidad de electrodeposición lenta. Aumentando la densidad de corriente, dentro de ciertos límites, se produce un aumento en la velocidad de electrodeposición, se favorece la polarización catódica y se obtienen recubrimientos de grano fino.

Pasando ciertos límites de densidad de corriente, la velocidad de crecimiento aumenta tanto, especialmente en ciertos lugares del cristal, que el electrodeposición obtenido se vuelve rugoso o con dendritas.

- Agitación del electrolito

La agitación favorece los cambios entre la capa de difusión catódica y el resto del electrolito. Al modificar la capa de difusión disminuye la polarización por concentración, dando lugar a recubrimientos más uniformes. Además, permite elevar la densidad de corriente sin que este aumento lleve como consecuencia la obtención de electrodeposiciones dendríticas o esponjosas.

- Temperatura

Un aumento de temperatura se puede traducir en un aumento de la movilidad iónica, es decir, conductividad más alta en el electrolito, al mismo tiempo se tendrá una disminución en el desprendimiento de hidrógeno sobre el cátodo.

Así mismo es posible que un aumento de temperatura podrá provocar un aumento en la densidad de corriente y una disminución en la viscosidad. Esto dará como consecuencia una formación de electrodeposiciones de grano fino y brillante.

Cuando el aumento de temperatura no va acompañado del aumento en la densidad de corriente, el efecto de ésta se traduce en el aumento del tamaño de cristales, como consecuencia de la disminución de la polarización.

- Concentración de iones metálicos presentes

La composición más conveniente del electrolito es aquella que posee pocos iones metálicos a depositar y muchas moléculas no disociadas dispuestas a disociarse rápidamente, liberando los iones metálicos que sustituirán a los que desaparezcan de la capa de difusión catódica durante la deposición.

A medida que la concentración de la especie iónica a depositar se incrementa el depósito obtenido será denso y poco uniforme.

- Concentración de iones hidrógeno (pH)

Este parámetro es importante controlarlo cuando el metal a depositar es electronegativo, ya que el electrolito debe de contener suficientes H^+ para evitar la formación de hidratos y sales básicas poco solubles y al mismo tiempo no deben de contener una gran cantidad de H^+ que hagan posible su descarga en el cátodo.

- Adición de aditivos

Los aditivos se agregan al electrolito para mejorar el proceso de refinación, estos juegan un papel importante, ya que tienen la finalidad de mejorar la calidad del depósito evitando el crecimiento de dendritas y nódulos mejorando la calidad física y química del depósito y disminuyendo los cortocircuitos.

El mecanismo de acción de los aditivos es por adsorción sobre los centros activos o salientes generando una sobretensión local. El aumento de sobretensión tiende a disminuir la intensidad de corriente excesiva y a frenar el depósito en los puntos críticos.

4.3 Proceso de refinación electrolítica de cobre

La refinación electrolítica o electrorrefinación de cobre tiene fundamentado su estudio debido a que se utiliza para producir al menos 95% de este metal.

Consiste en la disolución electroquímica del cobre de ánodos impuros y el depósito selectivo de este cobre disuelto en forma pura sobre cátodos de cobre. Dentro los objetivos de este proceso se encuentran:

- Aumentar las propiedades eléctricas del cobre por medio de eliminar impurezas.
- Obtener pureza de 99.99% de cobre, con menos de 0.004% de impurezas metálicas.
- Separar impurezas valiosas del cobre para su posterior recuperación como subproductos metálicos.

Se aplica potencial eléctrico entre un ánodo de cobre y un metal catódico en un electrolito que contiene CuSO_4 y H_2SO_4 . El proceso ocurre de la siguiente manera:

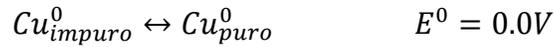
1. Se disuelve el cobre de manera electroquímica desde el ánodo que se encuentra en el electrolito, produciendo cationes de cobre y electrones:



2. Los electrones producidos en la reacción anterior, son conducidos hacia el cátodo a través del circuito externo y la fuente de alimentación.
3. Los cationes Cu^{2+} en el electrolito migran al cátodo por medio de mecanismos de convección y difusión.
4. Los electrones y los iones Cu^{2+} se recombinan en la superficie del cátodo en forma de cobre metálico (sin las impurezas del ánodo):



En general, la suma de las reacciones de oxidación y reducción del cobre resultan en la reacción total del proceso:



En la práctica real, la resistencia al flujo de corriente en el electrolito y la resistencia al flujo de electrones en las barras de distribución y conexiones eléctricas deben ser vencidas aplicando una tensión entre los ánodos y cátodos. El potencial en las celdas industriales, es decir, entre los ánodos y cátodos es de 0.25 a 0.30 V (Davenport, Sole, King, & Schlesinger, 2011).

4.3.1 Electrodo

Los ánodos y cátodos se encuentran en una celda que contiene al electrolito, el sistema presenta de manera habitual como muestra la Figura 4-1. El flujo de corriente pasa de un electrodo a otro por medio del electrolito.

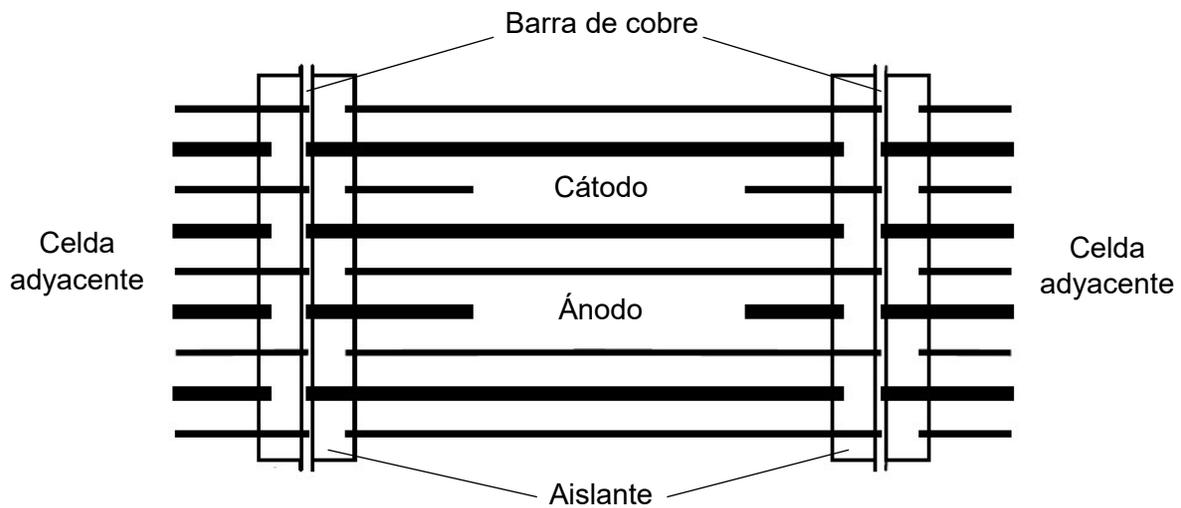


Figura 4-1 Esquema de circuito de electrorefinación.

Este proceso se lleva a cabo de manera continua, excepto cuando los electrodos son montados o desmontados de la celda (Davenport, Sole, King, & Schlesinger, 2011).

Las composiciones de los ánodos y cátodos en el proceso de electrorrefinación están señaladas en la Tabla 4-2.

4.3.1.1 Ánodos

Generalmente los ánodos usados en estos procesos contienen una pureza de 98 a 99.5% de cobre.

Tienen un espesor típico de 4 – 5 cm con una masa de 300 – 400 kg. La masa inicial debe ser similar en todos los ánodos, ya que se quiere que todas se disuelvan al mismo ritmo. Una vez que alcanzan el 15 – 20% de su masa inicial se retiran de la celda antes de que se rompan y caigan dentro de la celda, esto se estima en un proceso típico de electrorrefinación donde el ciclo es de aproximadamente 21 días. Estos ánodos se lavan para liberarse de lodos, se secan, se vuelven a fundir y se moldean en nuevos ánodos para el proceso (Davenport, Sole, King, & Schlesinger, 2011).

4.3.1.2 Comportamiento de impurezas del ánodo durante electrorrefinación

En la Tabla 4-2 se indica la composición de los ánodos, siendo considerados como impurezas As, Bi, Fe, Ni, Pb, Sb, Se y Te, las cuales deben de ser eliminadas a lo largo del proceso. Además, el Au y Ag generalmente están presentes en cantidades bastante grandes, por lo que su recuperación es redituable.

Tabla 4-2 Composición química habitual en ánodos y cátodos del proceso de electrorrefinación. (Biswas & Davenport, 1993)

Elemento	Ánodos (valores en %)	Cátodo (valores en %)
Cu	99.4 – 99.8	99.99+
O	0.1 – 0.3	(no incluido en el análisis)
Ni	0.0 – 0.5	De trazas a 0.0010
Pb	0.0 – 0.1	De trazas a 0.0005
As	0.0 – 0.3	De trazas a 0.0002
Sb	0.0 – 0.3	De trazas a 0.0002
Se	0.0 – 0.02	De trazas a 0.0002
Fe	0.002 – 0.03	De trazas a 0.0020
Te	0.0 – 0.001	De trazas a 0.0001
S	0.001 – 0.003	0.0004 – 0.0010
Bi	0.0 – 0.01	De trazas a 0.0001
Ag	De trazas a 0.15	0.0005 – 0.001
Au	0.0 – 0.005	0.0 – 0.00001

Los patrones de comportamiento de dichas impurezas durante la electrorrefinación son:

- Ag, Au y metales del grupo del platino

No se disuelven en el electrolito y tampoco se codepositan en el cátodo. La plata del ánodo se disuelve hasta cierto grado y precipita como AgCl si se disuelve en el electrolito una pequeña cantidad de NaCl o HCl. Puesto que todos estos metales son más nobles que el cobre, es decir, pueden depositarse sobre el cátodo a un potencial más bajo que el necesario para depositar el cobre (Tabla 4-3). Cualquier aparición de estos metales en el cátodo se debe a la absorción de pequeñas cantidades de residuos del ánodo.

Tabla 4-3 Potenciales estándar de elementos de importancia en electrorrefinación. (Biswas & Davenport, 1993)

Reacción electroquímica		Potencial estándar (reducción), V vs ENH
Au^{3+}	$+3e^- \rightleftharpoons Au^0$	1.42
Ag^+	$+e^- \rightleftharpoons Ag^0$	0.80
Cu^{2+}	$+2e^- \rightleftharpoons Cu^0$	0.34
$BiO^+ + 2H^+$	$+3e^- \rightleftharpoons BiO^0 + H_2O$	0.32
$HAsO_2 + 3H^+$	$+3e^- \rightleftharpoons As^0 + 2H_2O$	0.25
$SbO^+ + 2H^+$	$+3e^- \rightleftharpoons Sb^0 + H_2O$	0.21
$2H^+$	$+2e^- \rightleftharpoons H_2$	0.0000 ($pH = 0; p_{H_2} = 1atm$)
Pb^{2+}	$+2e^- \rightleftharpoons Pb^0$	-0.13
Ni^{2+}	$+2e^- \rightleftharpoons Ni^0$	-0.23
Fe^{2+}	$+2e^- \rightleftharpoons Fe^0$	-0.41

- S, Se y Te

Están presentes en el ánodo como compuestos de cobre, plata o ambos; en formas como por ejemplo Ag_2Se_2 , Cu_2Se , Ag_2Te_4 o Cu_2S , no se disuelven electroquímicamente en el electrolito. Estos compuestos, por consiguiente, pasan principalmente a los residuos de los ánodos (lodos) de manera similar a los metales nobles (Tabla 4-4).

Tabla 4-4 Proporción de impurezas que pasan a los residuos de los ánodos (lodos) y al electrolito. (Biswas & Davenport, 1993)

Metal	Proporción en los residuos del ánodo, (%)	Proporción en el electrolito, disueltas y arrastradas, (%)
Au	99	< 1
Ag	98	2
Se y Te	98	2
Pb	98	2
Sb	60	40
As	25	75
Ni	5	95
Bi	0	≈ 100
Fe	0	≈ 100

- Pb y Sn

Forman sulfatos que son insolubles en el electrolito y por lo tanto, éstos no forman parte del electrolito.

- As, Bi, Co, Fe, Ni y Sb

Todos estos metales son menos nobles que el cobre (Tabla 4-3) y los que están en el ánodo tienden a disolverse electroquímicamente junto con el cobre del ánodo, y aún mejor que este metal. Por lo tanto, tienden a aumentar su presencia en el electrolito durante el proceso. Estas impurezas deben de eliminarse del electrolito o, con el tiempo, contaminarán el cobre catódico, en especial por la absorción de electrolito impuro en los depósitos progresivos del cátodo (Biswas & Davenport, 1993).

4.3.1.3 Cátodos

Los cátodos iniciales pueden ser de placas de acero 316L o en su caso de hojas iniciadoras de cobre; estos últimos se producen en circuitos especiales de electrorefinación donde las condiciones de trabajo son distintas y más rigurosas que en los circuitos para cátodos comerciales. En la preparación de estas laminas se controla el tamaño del grano de metal, sus características físicas, espesor, entre otros.

El cobre es depositado en el cátodo durante un intervalo de tiempo de 7 – 10 días regularmente. Las placas de cobre catódicas son removidas de la celda y son remplazadas con nuevos cátodos (Davenport, Sole, King, & Schlesinger, 2011).

4.3.2 Electrolito

La Tabla 4-5 muestra el contenido del electrolito, así como sus impurezas (principalmente Ni, As, Fe y Sb). También contiene abrillantadores y suavizantes de superficie orgánicos. El electrolito se mantiene caliente por medio de vapor a una temperatura entre 60 – 65°C (a la entrada de la celda) la cual decae hasta 55 – 60°C (a la salida de la celda) durante su circulación en la celda. El flujo del electrolito esta en el orden de 0.02 m³/min, lo cual indica que una celda cambia su electrolito una vez cada 5 ó 6 h. La circulación es esencial para transportar desde la celda las impurezas disueltas, para asegurar concentraciones uniformes de los iones de cobre en las superficies de electrodo y restituir los aditivos orgánicos.

La conductividad del electrolito aumenta al incrementar la concentración de H₂SO₄ y la temperatura, disminuye al aumentar las concentraciones del ión metálico debido a la movilidad más baja de estos iones comparada con la del ión hidrógeno.

Tabla 4-5 Composición y condiciones del electrolito en electrorrefinación de cobre. (Biswas & Davenport, 1993)

Componente	Concentración (Kg/m³)
Cu	40 – 50
H₂SO₄ (libre)	170 – 200
Límites superiores	
Ni	20
As	10
Fe	2
Sb	0.5
Bi	0.2
Cl	0.03
Densidad relativa	125 ± 0.03
Temperatura	60 – 65 °C

Las altas concentraciones de cobre en los electrolitos son indispensables para la producción de cátodos de alta pureza. Estas mismas conducen a recubrir el cátodo con depósitos uniformes; estos impiden la absorción de residuos del ánodo.

Los niveles de impurezas solubles en el electrolito (As, Sb, Bi, Co, Fe) también son importantes en la determinación de la pureza del producto del cátodo. Dichas impurezas pueden depositarse hasta un grado limitado sobre el cátodo junto con el cobre, pero más importante, una parte del electrolito con sus impurezas siempre es absorbido y atrapado a medida que se forma el depósito. Por estas razones, los niveles de impurezas en el electrolito se mantienen hasta un nivel aceptable sangrando continuamente una porción del electrolito del proceso y conduciéndolo hacia un circuito de purificación (Biswas & Davenport, 1993).

4.3.3 Aditivos

Se llaman así aquellos compuestos de naturaleza inorgánica u orgánica que adicionados al electrolito, en cantidades generalmente pequeñas, modifican la textura cristalina del electrodepósito en cualquiera de las etapas del proceso.

Se denominan abrillantadores cuando influyen al ser adsorbidos irreversiblemente en puntos de baja sobretensión, en el crecimiento cristalino, modificando el grano o bien orientando las caras cristalinas en una determinada dirección.

Los nivelantes son adsorbidos irreversiblemente en puntos de densidades de corriente elevada, inhiben el crecimiento en las puntas, dando más velocidad al crecimiento en los valles del cristal.

Los humectantes son aquellos que tienen como misión mejorar la superficie catódica, reduciendo la tensión superficial en las burbujas de hidrógeno y facilitando su desprendimiento de esa superficie catódica.

Existen agentes que disminuyen tensiones internas que al ocluirse o adsorberse selectivamente en el electrodepósito, disminuyen o suprimen las tensiones internas asociadas a ciertos tipos de crecimiento cristalino (Blancas Hernández, 1991).

Los aditivos más comunmente usados en el proceso de electrorefinación de cobre son la proteína coloidal (cola animal), la tiourea y la sal común (NaCl).

4.3.3.1 Goma

Es el único reactivo en común dentro de los procesos de electrorefinación, esta compuesta en gran parte de proteínas naturales (mezclas de aminoácidos de cadena larga). Se disuelve en agua y se agrega continuamente al electrolito, por lo general, antes del sistema de bombeo para asegurar una buena mezcla. Se añade a razón de 0.01 – 0.05 kg/toneladas de cobre depositado, lo cual mantiene una concentración de 1 – 10 ppm en el electrolito.

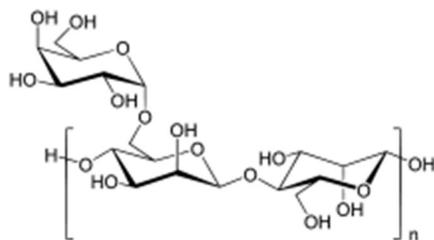


Figura 4-2 Estructura molecular de Goma Guar (Rodríguez Herrera, 2017, pág. 31).

La acción de la goma sobre la uniformidad de la superficie del depósito catódico se debe a que la absorben las superficies de los granos de cobre recientemente formados. En esencia, cualquier grano de cobre que tienda a crecer excesivamente en el cátodo absorbe una capa de goma no conductora. Esto hace que las protuberancias del grano sean menos conductoras que el resto de la superficie del cátodo y así se impide su crecimiento. El resultado es un depósito más plano y más duro con mayor pureza.

Un efecto colateral que se presenta con la adición de este agente orgánico es una mayor demanda de voltaje de 0.03 – 0.05 V en el cátodo debido a la absorción de moléculas orgánicas no conductoras. Esto da como resultado un mayor consumo de energía durante la refinación, pero la ventaja de tener un mejor depósito en el cátodo supera en gran parte la ya mencionada desventaja; su estructura molecular se presenta en la Figura 4-2 (Biswas & Davenport, 1993).

4.3.3.2 Tiourea

La tiourea (NH_2CSNH_2), su estructura molecular se muestra en la Figura 4-3, es un compuesto que ayuda a evitar la pasivación de los ánodos, ya que en un medio ácido se oxida y forma complejos con iones Cu^+ . Estos iones Cu^+ al aumentar su concentración cerca de los ánodos produce polvo de cobre que es el causante de la pasivación de los ánodos.

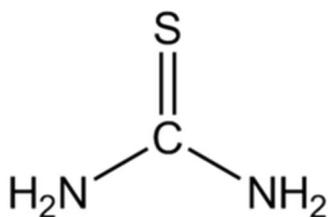


Figura 4-3 Estructura molecular de tiourea.

El complejo formado entre la tiourea y los iones Cu^+ es muy estable, lo que provoca que la concentración de Cu^+ cerca de los ánodos disminuya y evite la pasivación. Además la tiourea ayuda a la obtención de un depósito compacto y liso, ya que favorece la formación de nuevos núcleos donde pueden crecer granos de cobre nuevos (Rodríguez Herrera, 2017).

Así mismo, tiene efecto como refinador de grano en los cátodos. Promueve la formación de nuevos núcleos de cobre e inhibe el crecimiento de cristales ya existentes en la superficie del cátodo. La adición se da de 0.03 – 0.150 kg/tonelada de cobre depositado (Davenport, Sole, King, & Schlesinger, 2011).

4.3.3.3 Etilenglicol y propilenglicol

Los glicoles son un tipo de compuesto químico que contiene dos grupos hidroxilos (grupo -OH) que resultan de la reacción del agua con el óxido de etileno. En general, todos los glicoles se presentan en forma de líquido claro, transparente, inodoro y de baja volatilidad (Brugués, 2015).

El etilenglicol (Figura 4-4) se emplea como anticongelante en motores de combustión interna, como disolvente en la industria de la pintura y el plástico, y como difusor del calor en la elaboración de compuestos como poliéster (Brugués, 2015).

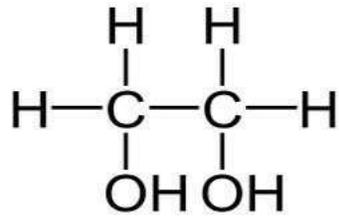


Figura 4-4 Estructura molecular de etilenglicol (Mismumi, s.f.).

El propilenglicol (Figura 4-5) tiene aplicación en diversos productos como resinas de poliéster, refrigerantes para motores, en la aplicación de limpiadores líquidos, lubricantes y aditivos para preparar el cemento, y también se emplea como disolvente (Brugués, 2015).

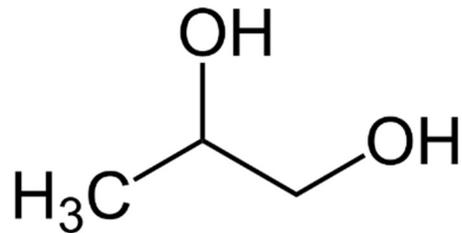


Figura 4-5 Estructura molecular de propilenglicol (Lifeder, s.f.).

4.4 Cinética electroquímica

En los procesos electroquímicos ocurren reacciones interfaciales donde se lleva a cabo un intercambio de electrones entre un conductor eléctrico y una solución.

Se puede determinar que ocurre una polarización en una reacción cuando hay un desplazamiento del potencial de equilibrio por la transferencia neta de carga (y por tanto por el paso de corriente). Dicha polarización cambia las magnitudes eléctricas que intervienen en los procesos electroquímicos (Gomez Muñoz & Loeza Ramírez, 2018).

Para medir la polarización se recurre al sobrepotencial, el cual se define como la magnitud que indica cuan alejado se encuentra el sistema del equilibrio; y se determina como la diferencia entre el potencial del electrodo cuando circula una densidad de corriente “i” (E_i) y el potencial cuando no se tiene corriente ($E_{i=0}$), es decir:

$$\eta = E_i - E_{i=0}$$

4.4.1 Mecanismos de control en cinética de reacción

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

Si en el sistema electroquímico se tiene una cinética lenta a partir del potencial de 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 (Gomez Muñoz & Loaeza Ramírez, 2018).

- *Control por transferencia de carga (TC).*

Se asocia 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 de 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, obedece la ley de Tafel.

- *Control mixto.*

Se dice que se tiene un régimen mixto cuando las velocidades de la transferencia de carga se igualan con la transferencia de masa, es decir, entre ambos procesos 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 a través de la doble capa eléctrica.

- *Control por transferencia de masa (TM).*

El proceso determinante de la velocidad es el suministro de reactivo, por lo que, la reacción global está controlada por la transferencia de masa (Gomez Muñoz & Loaeza Ramírez, 2018). Dentro de este se pueden tener tres tipos de transferencia de materia que son:

- Difusión.

Movimiento de una especie para compensar un gradiente de concentración.

- Convección.

Movimiento de especies debidas a una fuerza mecánica, por ejemplo agitación, flujo de electrolito.

- Migración.

Movimiento de especies cargadas debido a un gradiente de potencial (Gómez-Biedma, Soria, & Vivó, 2002).

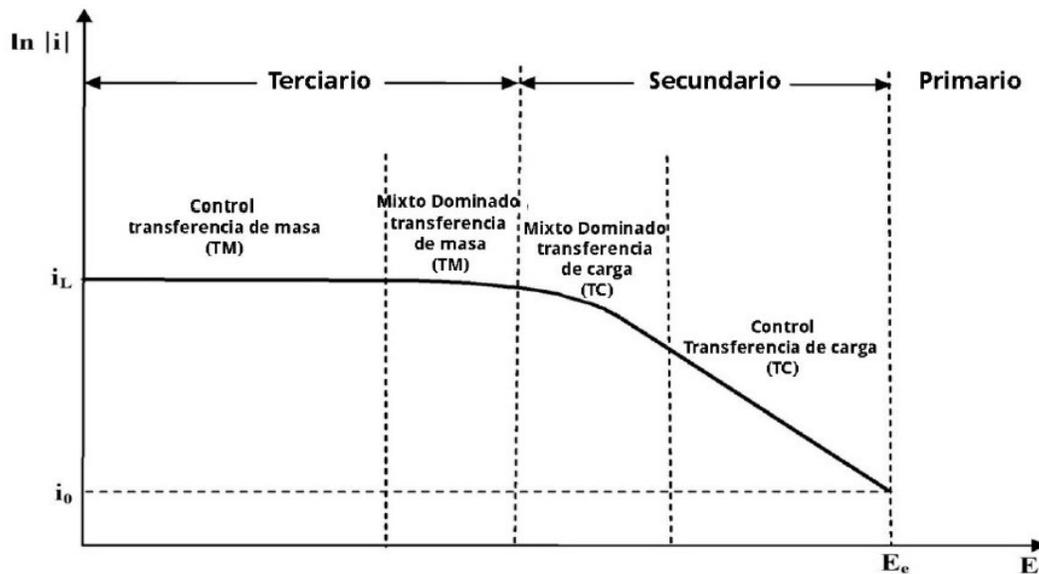


Figura 4-6 Distribución de los controles cinéticos en la rama catódica (Gomez Muñoz & Loaeza Ramírez, 2018, pág. 23).

En la Figura 4-6, se puede apreciar de manera gráfica las zonas en que se encuentran los diferentes controles cinéticos presentes en el proceso catódico.

4.5 Técnicas electroquímicas aplicadas a procesos electrometalúrgicos

Como se ha abordado con anterioridad, los procesos electroquímicos comprenden un flujo de electrones entre áreas anódicas y catódicas, la velocidad de este flujo corresponde a las velocidades de las reacciones de oxidación y reducción que ocurren sobre las superficies metálicas.

Estas pruebas pueden ser usadas para evaluar el fenómeno de la corrosión y determinar las velocidades de reacción, se ofrece la posibilidad de realizar investigación en campo y laboratorio.

4.5.1 Polarización potenciodinámica

La técnica proporciona información acerca de la cinética de la corrosión y de la tendencia del electrodo de trabajo a pasivarse; de igual manera es posible estudiar la corrosión uniforme y la corrosión localizada.

Las curvas de polarización potenciodinámicas, cuentan con una curva de polarización catódica, que es similar a la curva de polarización catódica de las gráficas de Tafel y también tienen una curva de polarización anódica, sin embargo, esta se extiende sobre un amplio intervalo de potencial y es a menudo más compleja que las curvas de polarización anódicas de las gráficas de Tafel (Muñoz Castro, 2008).

5 Metodología experimental

5.1 Aleaciones de cobre

El trabajo experimental se realizó a partir de aleaciones de cobre UNS C18200 y C18150 con la composición que muestra la Tabla 5-1.

Tabla 5-1 Composición nominal de aleaciones de cobre.

Aleación	Composición			
	%Cr	%Zr	%Fe	%Si
C18200	0.60 – 1.20	---	0.10 max	0.10 max
C18150	0.50 – 1.50	0.05 – 0.25	0.08 max	0.10 max

Estas aleaciones se utilizaron en forma de placas como se muestra en la Figura 5-1.

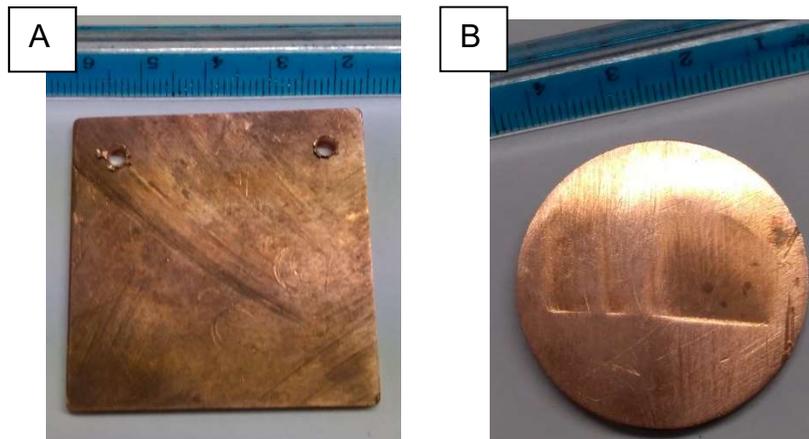


Figura 5-1 Placas sin lijar A) aleación C18150 y B) aleación C18200.

Estas aleaciones se utilizan principalmente en piezas de componentes eléctricos, por lo que pasan por diferentes procesos de conformado y esto genera tanto retornos como rebaba de las aleaciones; en plantas integradas se puede tener una oportunidad de crecimiento si se puede recuperar este material a partir de procesos como el de la refinación electrolítica.

5.2 Análisis metalográfico de las placas de cobre

A manera de complemento, para los resultados obtenidos en ambas aleaciones en su posible comportamiento como ánodos, fue que se recurrió a un análisis metalográfico que se centró en el tamaño de grano que presentaba el material utilizado para este trabajo experimental.

El procedimiento con el cual se efectuaron las metalografías fue el siguiente:

- (1) Desbaste grueso con lijas de agua grado 120, 240, 320, 400 y 600; apoyando las lijas en una superficie lisa y deslizando las placas sobre éstas.
- (2) Posteriormente y del mismo modo que en desbaste grueso, se efectuó un desbaste fino con lijas de agua grado 1000 y 1500.
- (3) El pulido se llevó a cabo de manera manual en un paño fino, utilizando alúmina y agua.
- (4) Una vez que las placas se tuvieron pulidas, secas y limpias, se realizó un ataque con FeCl_3 por medio de la técnica de inmersión durante 10s aproximadamente.
- (5) Finalmente, al tener revelada la microestructura, se obtuvieron imágenes en un microscopio óptico en los aumentos 50, 100 y 200.

5.3 Evaluación electroquímica

Para la evaluación electroquímica de los parámetros cinéticos, se utilizó una celda típica de tres electrodos. El sistema (Figura 5-2) contó con celda de acrílico, electrodo de referencia de Ag/AgCl , barra de grafito como electrodo auxiliar, las placas de las aleaciones de cobre como electrodo de trabajo. La superficie de las placas de cobre se preparó realizando un desbaste con lijas de agua grado 120, 240, 320, 400 y 600.

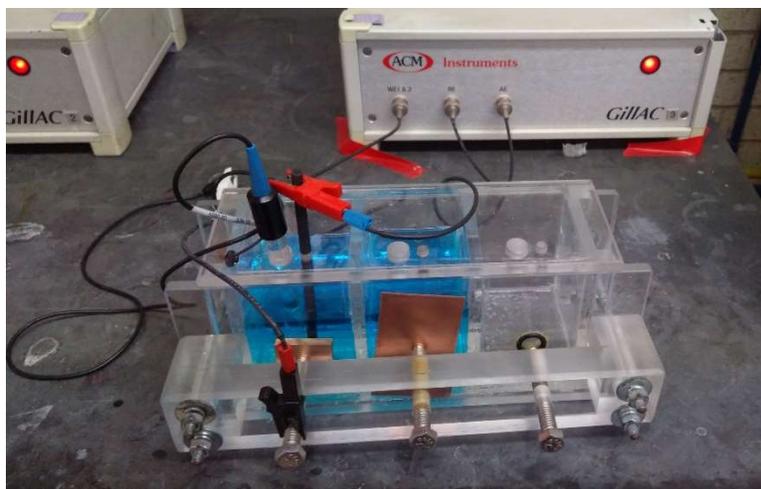


Figura 5-2 Sistema utilizado para realizar curvas de polarización.

El electrolito con el que se realizó la evaluación electroquímica se ajustó con la composición mostrada en la Tabla 5-2

Tabla 5-2 Concentración del electrolito.

	H_2SO_4	$CuSO_4$	HCl
Concentración g/L	190.0	42.5	0.0375

Dado a que se buscó identificar parámetros cinéticos solamente variando los aditivos, se establecieron como constantes la velocidad de barrido del equipo a 60 mV/min y la temperatura se mantuvo en aproximadamente 60°C. Para el ajuste de temperatura del electrolito se colocó el sistema (Figura 5-2) sobre una parrilla eléctrica, se monitoreó la temperatura con ayuda de termómetro y una vez alcanzada la temperatura de trabajo se corrieron las pruebas para obtener las curvas de polarización.

El barrido de las pruebas se realizó con un sobrepotencial (η) de ± 400 mV, en cada curva se llevó a cabo el barrido primero en sentido catódico y posteriormente en sentido anódico.

Para establecer el efecto del propilenglicol y etilenglicol como aditivos en la refinación electrolítica en presencia de ambas aleaciones de cobre, se dividieron las pruebas de la siguiente manera:

- Sin aditivo.
- Se agregaron 25 ppm de Goma Guar y 25 ppm de Tiourea, siendo esta la concentración que simula el aditivo que se utiliza en un proceso de planta convencional. Se contó con estos aditivos en presentación de polvo, por lo que se pesaron 25 mg de cada uno y se adicionaron a 1 L de electrolito.
- Se utilizaron diferentes concentraciones de propilenglicol y etilenglicol: 25, 50 y 100 ppm; estos alcoholes se trabajaron por separado, para ello se realizaron disoluciones en matraz aforado de 250 mL de la forma que indica la Tabla 5-3, el volumen que se agregó de los alcoholes fue a partir de pipetas de 1/100.

Tabla 5-3 Volumen para preparar 250 mL de electrolito para cada condición de concentración utilizada.

Alcohol	Densidad (g/cm³)	Concentración (ppm)	Volumen agregado de alcohol (mL)
Etilenglicol	1.11	25	0.06
		50	0.11
		100	0.23
Propilenglicol	1.04	25	0.06
		50	0.12
		100	0.24

Se realizó el análisis de los parámetros cinéticos correspondientes en cada concentración para ambas aleaciones y se determinó una concentración óptima de propilenglicol y etilenglicol.

- A partir de las concentraciones óptimas de propilenglicol y etilenglicol, se realizaron pruebas con dicha concentración en sinergia con el conjunto de aditivos Goma Guar – Tiourea en 25 ppm.

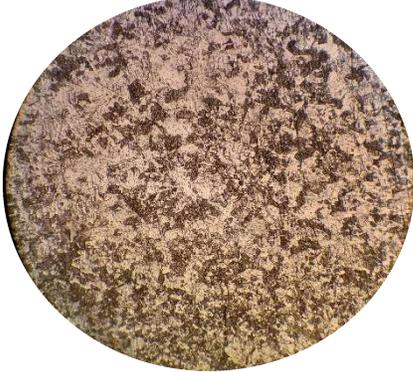
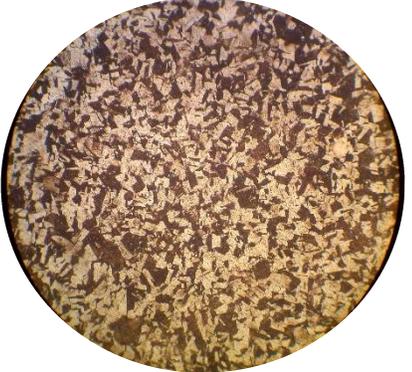
La forma de agregar los aditivos fue igual que la mencionada en los puntos anteriores en disoluciones de 250 mL.

6 Resultados y discusión

6.1 Caracterización metalográfica

Se realizó la preparación metalográfica a una muestra de cada tipo de aleación y se efectuó la toma de imágenes a diferentes aumentos (Tabla 6-1). A partir de dichas imágenes, fue posible observar que había una diferencia de tamaño de grano entre ambas muestras, mediante esto es posible establecer que el tamaño de grano influye en la susceptibilidad que presenten las aleaciones al disolverse; por condición general de las pruebas y los resultados presentados posteriormente en este trabajo experimental, se puede establecer la premisa: a menor tamaño de grano se tendrá una mayor velocidad de corrosión; si se toma en cuenta la zona de contacto de los granos presentes en el material el medio podría actuar de manera localizada sobre su superficie, siendo el caso del tipo de grano más grande el más susceptible a disolverse.

Tabla 6-1 Imágenes a diferentes aumentos de metalografías de aleaciones C18150 y C18200.

Aleación		C18150	C18200
Aumentos	50		
	100		
	200		

Si se consiguiera tener control sobre el tamaño de grano de las muestras con que se realizarán las pruebas, podría ser posible establecer de manera precisa una relación entre la microestructura y la susceptibilidad de disolución de los ánodos de cobre en el proceso de refinación electrolítica.

Se presenta una microestructura en mayor parte de granos equiaxiales en ambas aleaciones, la presencia de zirconio se debe a que se utiliza como un refinador de

grano y el cromo proporciona condiciones para facilitar su maquinabilidad, así se hace justificable su uso para someterse en procesos de conformado.

Considerando la composición nominal de las aleaciones, se puede efectuar un análisis sobre las impurezas que contienen estas aleaciones y establecer su comportamiento dentro del sistema de este trabajo experimental; para esto es necesario recurrir a los potenciales de equilibrio de dichas impurezas metálicas y del cobre, siendo estos:



De acuerdo al criterio de selectividad de disolución y deposición de los metales (Popov, Djokic, & Grgur, 2002) se sugiere que las impurezas que tengan un potencial de equilibrio por debajo del metal a depositar, siendo en este caso el cobre, se podrán disolver de los ánodos, sin embargo, estas no se van a co-depositar sino que se quedarán en forma de lodos.

6.2 Evaluación de aleaciones C18150 y C18200 como electrodos para refinación de cobre

6.2.1 Testigo

Para observar el efecto de los aditivos en el proceso de refinación electrolítica de cobre, se realizaron curvas de polarización en dos aleaciones la C18150 y C18200. En primer instancia no se agregaron aditivos, para posteriormente observar y analizar los cambios que se pudieran presentar con estos. Las curvas que se obtuvieron para dichas pruebas se muestran de manera conjunta en la Figura 6-1.

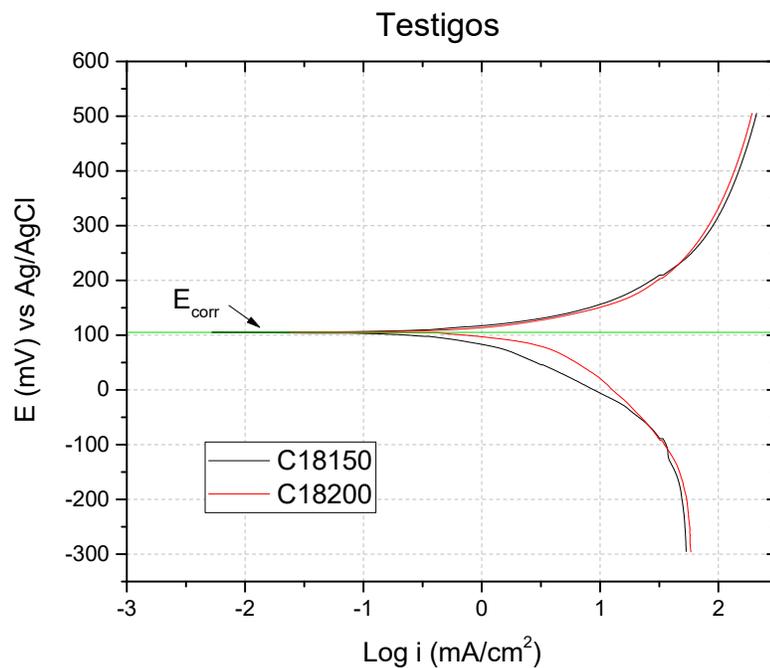


Figura 6-1 Curvas de polarización de blancos en aleaciones C18200 y C18150.

El análisis de las curvas se llevó a cabo identificando el potencial de corrosión (E_{corr}), posteriormente se obtuvo mediante extrapolación de Tafel la densidad de corriente de corrosión (i_{corr}) por medio de la cual se llegó a la velocidad de corrosión (V_{corr}),

estos datos se obtuvieron para todas las pruebas, en la Figura 6-1 se muestra en qué punto se dio lectura a E_{corr} en el caso de la aleación C18150. Los datos mencionados se colocaron en la Tabla 6-2.

El fin de obtener estos datos es mostrar que con las condiciones propuestas si es posible trabajar ambas aleaciones como ánodos en el proceso de refinación electrolítica. Así mismo, se justifica el análisis propuesto sobre la zona de activación de las curvas, que es donde se presentará la disolución anódica.

Tabla 6-2 Potencial y velocidad de corrosión de las curvas de polarización de los testigos.

Aleación	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	Log i_{corr} (mA/cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
C18150	105.10	0.794	6.22	72.06
C18200	104.67	0.919	8.30	96.10

En la Tabla 6-2 es posible apreciar que el potencial de corrosión es prácticamente el mismo en ambas aleaciones, esto se puede apreciar de igual manera en la Figura 6-1. De acuerdo con la composición nominal de ambas aleaciones se ha mostrado que la diferencia en composición radica en el contenido de Zr, ya que una carece de este, sin embargo, al observar los valores obtenidos para E_{corr} no se presenta un cambio significativo entre ambas aleaciones lo que no implica un efecto por parte de los aleantes en la respuesta de la superficie en un estado de equilibrio.

Para determinar la velocidad de corrosión se utilizó el método de extrapolación de Tafel, como se mencionó con anterioridad, para obtener la densidad de corrosión a partir de los valores de $\log i_{corr}$ de la intersección de la rama anódica y catódica. A manera de ejemplo se muestra el siguiente método de cálculo correspondiente a los datos de la aleación C18150:

$$\log i_{corr} = 0.794 \quad \Rightarrow \quad i_{corr} = 10^{0.794} = 6.22 \frac{mA}{cm^2}$$

$$V_{corr} = 6.22 \frac{mA}{cm^2} \left(\frac{1 A}{1000 mA} \right) \left(\frac{1 eq}{96500 A \cdot s} \right) \left(\frac{1 mol}{2 eq} \right) \left(\frac{63.5 g}{1 mol} \right) \left(\frac{1 cm^3}{8.96 g} \right) \dots$$

$$\dots \left(\frac{10 mm}{1 cm} \right) \left(\frac{86400 s}{1 día} \right) \left(\frac{365 días}{1 año} \right) = 72.06 \frac{mm}{año}$$

A nivel industrial uno de los factores que influye sobre el proceso es la agitación o el recirculado de electrolito que se tiene en las celdas del proceso, sin embargo, cabe hacer mención que en el presente trabajo no se efectuó agitación en el sistema experimental.

6.2.2 Evaluación de alcoholes

Para determinar las concentraciones óptimas de etilenglicol y propilenglicol en el proceso de refinación electrolítica se procedió a realizar pruebas utilizando a esta como variable.

6.2.2.1 Etilenglicol

Como ya se mencionó, se utilizó como variable a la concentración de etilenglicol, las curvas obtenidas se separaron por aleación como se muestra en la Figura 6-2 y Figura 6-3, correspondientes a la aleación C18150 y C18200, respectivamente.

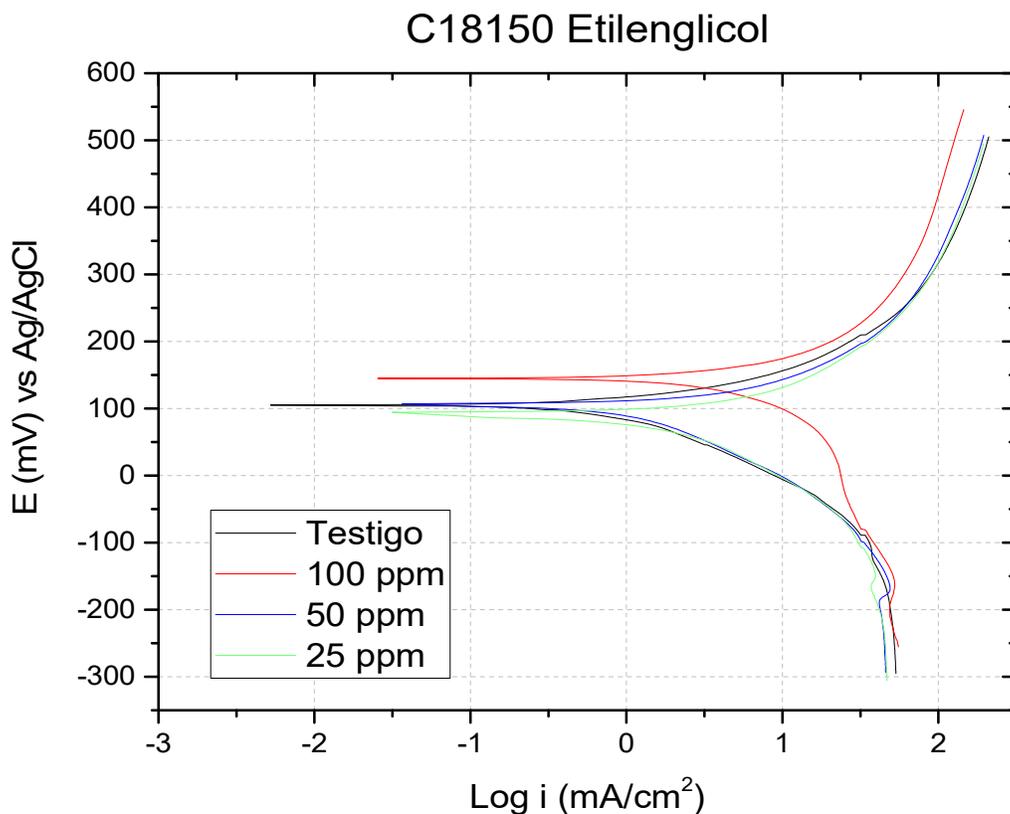


Figura 6-2 Curvas de polarización para aleación C18150 agregando diferentes concentraciones de Etilenglicol.

C18200 Etilenglicol

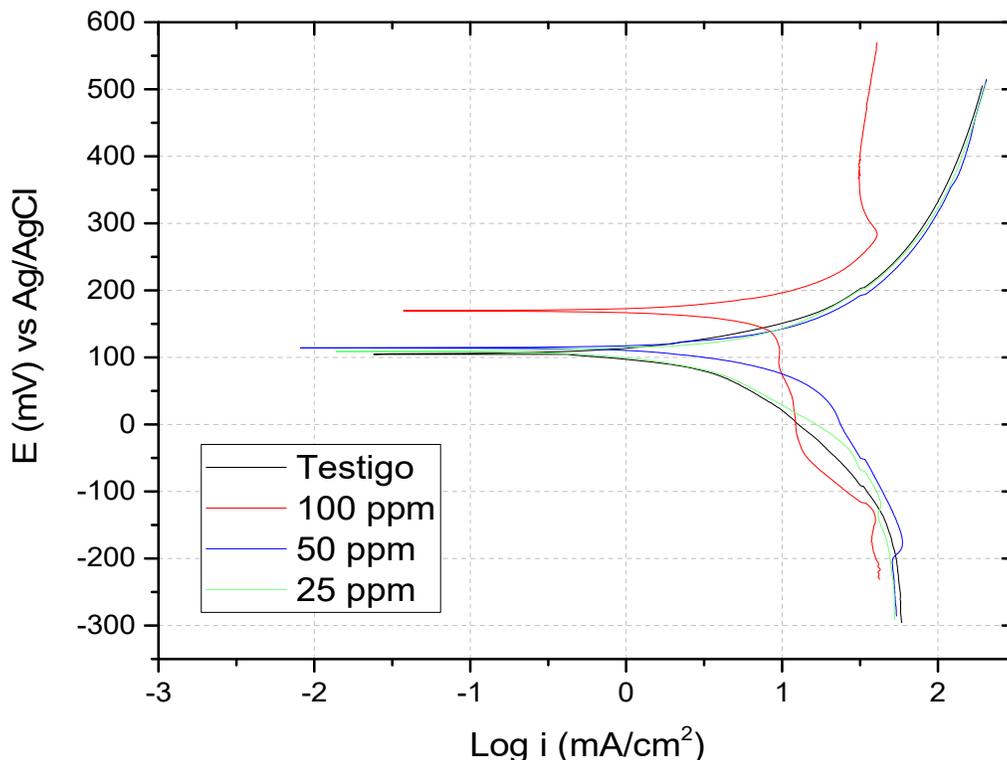


Figura 6-3 Curvas de polarización de aleación C18200 agregando diferentes concentraciones de Etilenglicol.

En ambos casos se sigue una tendencia respecto al E_{corr} , mientras se aumentó la concentración de etilenglicol el E_{corr} se desplaza anódicamente, lo que indicaría que el etilenglicol favorece la velocidad de reacción anódica. De igual manera no se percibe una diferencia entre las pendientes de Tafel en las curvas anódicas, de aquí que no se pueda considerar un efecto significativo hablando de la reacción anódica, sin embargo, al presentar la concentración de 100 ppm para la aleación C18200 se puede observar un efecto que se puede entender como una pasivación lo que podría interpretarse como una interacción que se lleve a cabo con el etilenglicol, dicha interacción llevaría a descartar esta concentración dado que se busca beneficiar la disolución anódica en la refinación electrolítica.

En la Tabla 6-3 se presentan los datos obtenidos a partir de las curvas de polarización presentadas anteriormente.

Tabla 6-3 Potencial y velocidad de corrosión para curvas de polarización con Etilenglicol.

Aleación	Concentración (ppm)	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	Log i_{corr} (mA/cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
C18150	25	94.488	0.82	6.61	76.51
	50	107.054	0.89	7.76	89.89
	100	144.830	0.97	9.33	108.07
C18200	25	109.001	1.02	10.50	121.26
	50	114.249	1.15	14.13	163.57
	100	169.570	1.13	13.49	156.21

Al comparar los datos de los testigo con el etilenglicol, el E_{corr} muestra un incremento al tener etilenglicol como aditivo, ya que se tuvieron valores de 105.10 y 104.67 mV vs Ag/AgCl, para la C18150 y C18200 en los testigos, respectivamente.

Por otro lado, para la V_{corr} se tienen valores en 72.88 mm/año y 97.18 mm/año para los testigos de la aleación C18150 y C18200, respectivamente estos muestran un incremento considerable con lo presentado en la Tabla 6-3 con el etilenglicol, lo cual indica que se favorece la disolución anódica en ambas aleaciones evaluadas.

Este desplazamiento del E_{corr} podría entenderse de modo que el etilenglicol actúa sobre los electrodos formando una capa que modificaría la respuesta de la superficie al paso de corriente en el sistema, esta respuesta se aproximaría a que actúa como un inhibidor catódico, sin embargo, al observar el comportamiento en la zona catódica de la curvas se ve que hay un incremento en la salida de corriente a un mismo valor de sobrepotencial que indican puede actuar como aditivo en el proceso de refinación de las aleaciones de cobre evaluadas.

Al conjuntar los datos y lo presentado en las gráficas, se determinó que la concentración que podría presentar un mejor comportamiento en el proceso sería etilenglicol en 50 ppm.

6.2.2.2 Propilenglicol

De igual manera que lo presentado para etilenglicol, en este caso se presenta como variable la concentración de propilenglicol y de esta manera identificar la concentración en donde se presente una mejora en la cinética del proceso. Las curvas obtenidas para ambas aleaciones C18150 y C18200, se muestran en la Figura 6-4 y Figura 6-5 respectivamente.

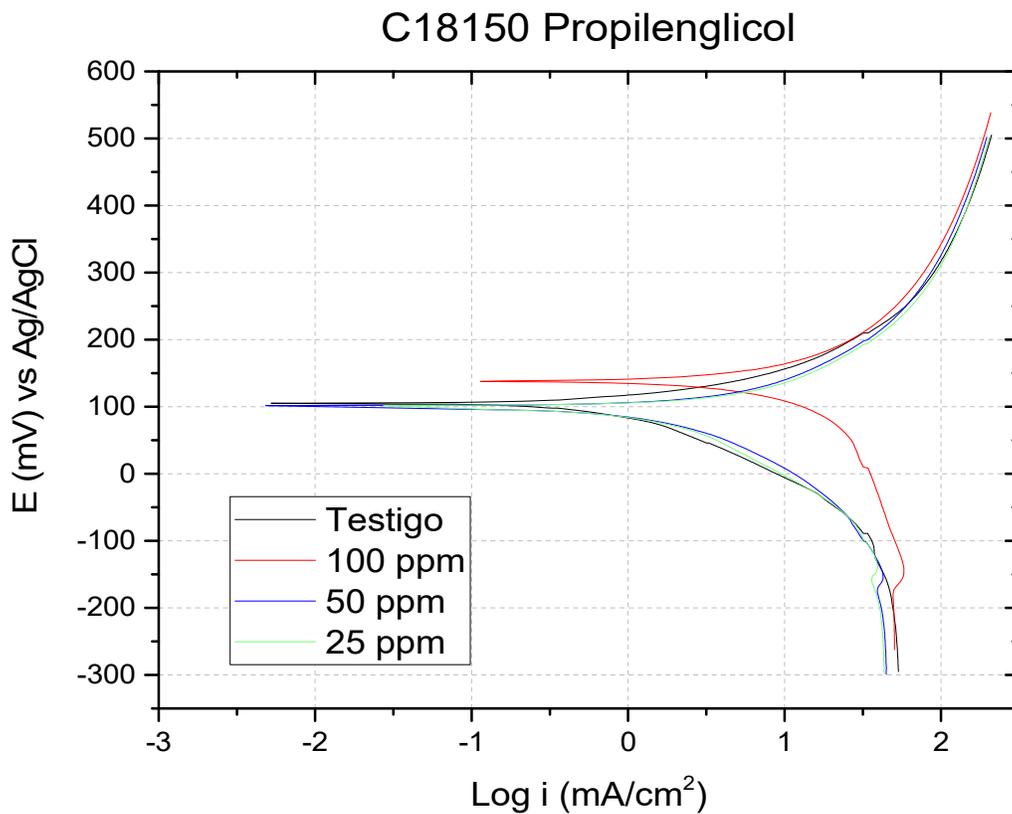


Figura 6-4 Curvas de polarización de aleación C18150 agregando diferentes concentraciones de Propilenglicol.

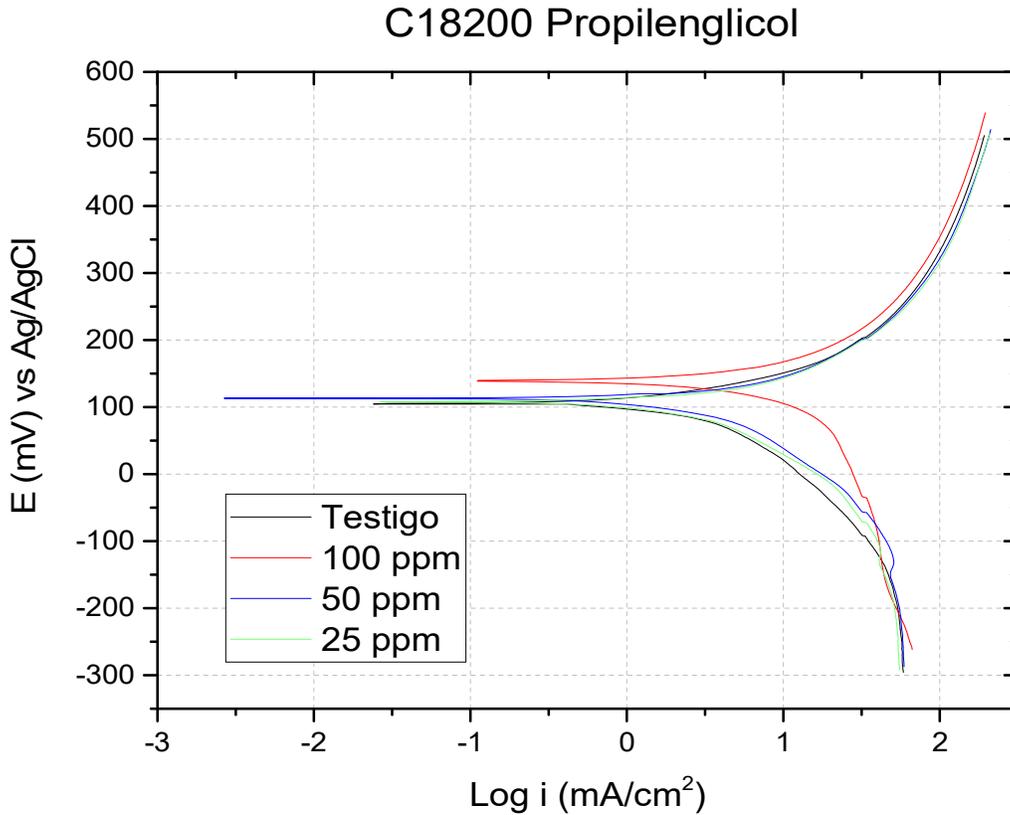


Figura 6-5 Curvas de polarización de aleación C18200 agregando diferentes concentraciones de Propilenglicol.

La Figura 6-4 y Figura 6-5 muestran nuevamente una tendencia en la que E_{corr} se desplaza en sentido anódico al aumentar la concentración de propilenglicol.

En el caso de ambas aleaciones evaluadas se observa cualitativamente que el mayor cambio en cuanto al E_{corr} se presenta en la concentración de 100 ppm, ya que las curvas correspondientes a 25 y 50 ppm no presentan cambios significativos entre sí.

La Tabla 6-4 muestra los datos obtenidos por extrapolación de Tafel de las curvas correspondientes a ambas aleaciones.

Tabla 6-4 Potencial y velocidad de corrosión para curvas de polarización con Propilenglicol.

Aleación	Concentración (ppm)	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	Log i_{corr} (mA/cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
C18150	25	101.73	0.825	6.68	77.40
	50	101.49	0.870	7.41	85.85
	100	137.68	1.300	19.95	231.05
C18200	25	107.96	1.002	10.05	121.54
	50	113.07	1.039	10.94	126.68
	100	138.70	1.180	15.14	175.26

Se muestra en la Tabla 6-4 una confirmación a la tendencia ya mencionada del E_{corr}, dicho desplazamiento en sentido anódico al igual que en caso de etilenglicol puede deberse a que en cierto grado el propilenglicol actúa como inhibidor anódico, aunque sin llegar a disminuir la V_{corr} lo que indica que favorece la disolución anódica.

Al incrementar la concentración lo hace de igual manera la salida de corriente en un mismo valor de sobrepotencial, por lo que el propilenglicol cumple con el criterio para funcionar como aditivo en la refinación de las aleaciones de cobre evaluadas.

6.2.3 Evaluación para sinergia de aditivos

Al encontrar las condiciones óptimas de concentración para etilenglicol y propilenglicol, se evaluaron aditivos empleados en la refinación de cobre en las bajo las misma condiciones de operación, para determinar el efecto de los tres compuestos como aditivos y si actuaban en sinergia. En la Figura 6-6 se muestran los resultados para la aleación C18150 en las diferentes condiciones de aditivos.

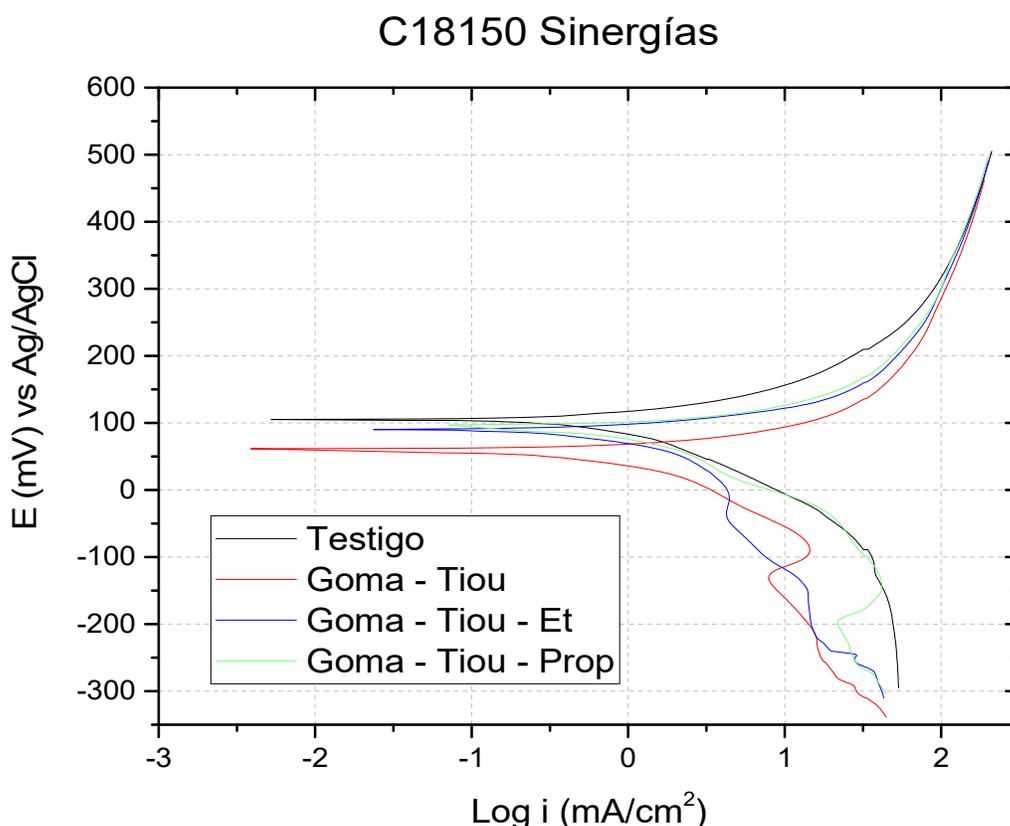


Figura 6-6 Curvas de polarización correspondientes a las sinergias de aditivos para la aleación C18150.

Se muestran las curvas obtenidas para la sinergia de aditivos, al agregar etilenglicol o propilenglicol se observa un desplazamiento en sentido anódico de E_{corr} con respecto a la prueba donde solo se tiene goma y tiourea como aditivos, esto indica que ambos alcoholes favorecen la reacción anódica desplazando el potencial de equilibrio y la disolución del electrodo se vería beneficiada al presentarse mayor

densidad de corriente. En la Tabla 6-5 se muestran los resultados de la extrapolación de Tafel para hacer un análisis cuantitativo de los resultados.

Tabla 6-5 Potencial y velocidad de corrosión de las curvas de polarización de sinergia de aditivos para aleación C18150.

Sinergia	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	Log i_{corr} (mA/cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm	61.656	1.109	12.85	148.84
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm+ Etilenglicol 50 ppm	89.938	1.105	12.74	147.47
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm + Propilenglicol 100 ppm	96.744	1.150	14.13	163.57

De acuerdo a la Tabla 6-5 para el E_{corr} se observan cambios tanto en el potencial, densidad y velocidad de corrosión, para goma-tiourea el E_{corr} presenta un valor de 61.656 mV vs Ag/AgCl y una densidad de corrosión de 10^{1.109} mA/cm², con etilenglicol-goma-tiourea de 89.938 mV vs Ag/AgCl y una densidad de corrosión de 10^{1.105} mA/cm² y para propilenglicol-goma-tiourea de 96.744 mV vs Ag/AgCl con una densidad de 10^{1.150} mA/cm². Ambos alcoholes modifican el potencial y favorecen la velocidad de reacción del proceso al incrementar la densidad de corriente, por lo que se considera que los tres aditivos mejoran la cinética. Por otro lado, al agregar etilenglicol o propilenglicol se sigue una tendencia a incrementar este valor y se considera que ambos compuestos funcionan como aditivos para la refinación de cobre de aleaciones C18150.

Para la V_{corr} si se compara con lo obtenido en los testigo, se tiene un notable aumento considerando que para la aleación C18150 fue 72.06 mm/año, así que se justifica la adición de aditivos en el proceso favorece la disolución anódica. Así mismo, la sinergia propilenglicol-goma-tiourea presentó la mayor V_{corr} para esta aleación.

C18200 Sinergías

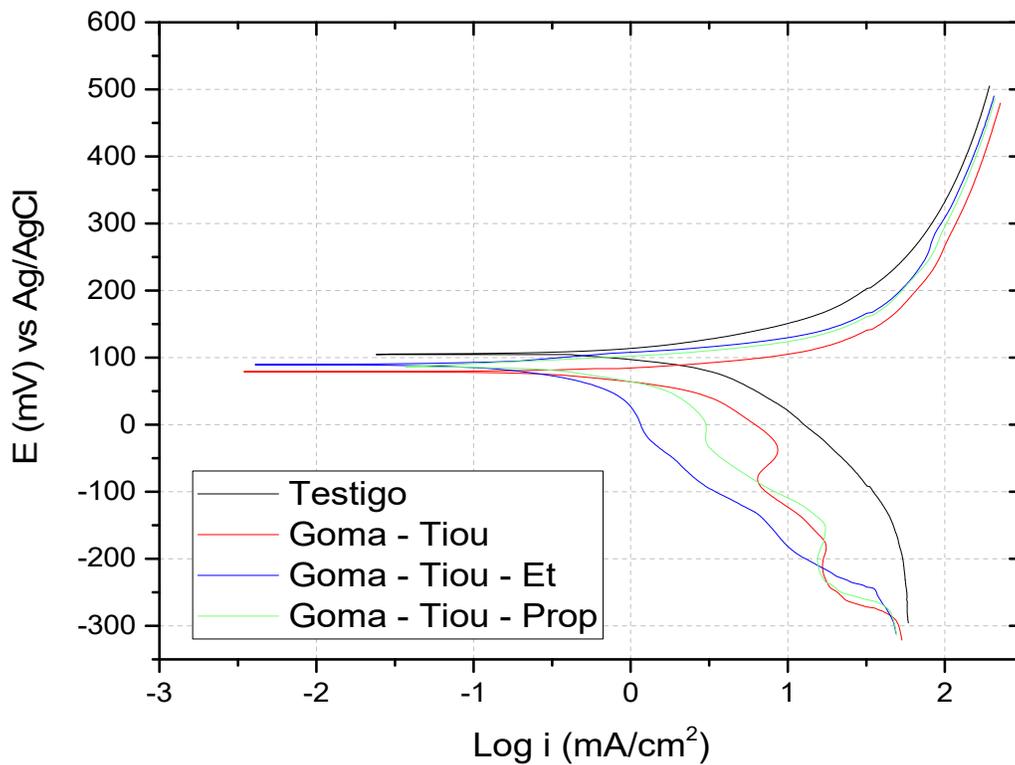


Figura 6-7 Curvas de polarización correspondientes a las sinergias de aditivos para la aleación C18200.

La Figura 6-7 muestra las curvas obtenidas para las diferentes sinergias de aditivos con respecto a la aleación C18200, en el caso de esta aleación no se presenta un cambio notable con respecto al E_{corr} como lo presentado en la aleación C18150, debido a las interacciones que se pueden presentar entre los aditivos y los electrodos y/o los iones de Cu^{2+} presentes en el electrolito.

La Tabla 6-6 presenta los datos obtenidos para la aleación C18200 en las diferentes sinergias planteadas.

Tabla 6-6 Potencial y velocidad de corrosión de las curvas de polarización de sinergia de aditivos para aleación C18200.

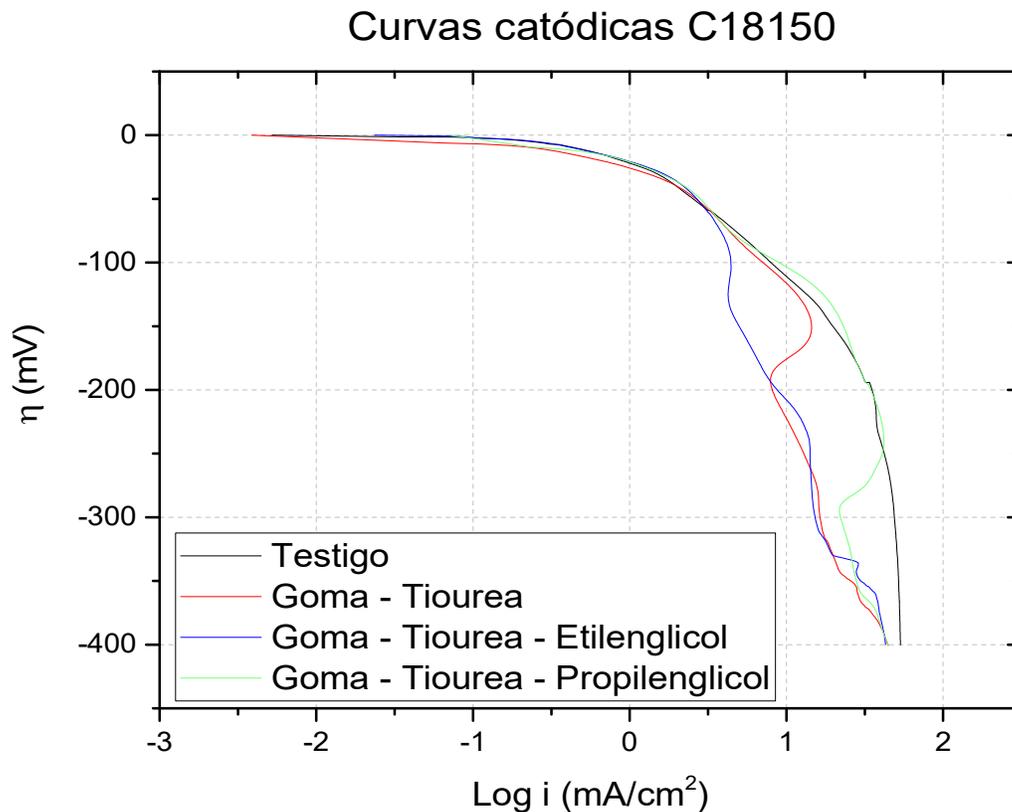
Sinergia	E_{corr} (mV) vs Ag/AgCl	Log i_{corr} (mA/cm²)	i_{corr} (mA/cm²)	V_{corr} (mm/año)
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm	78.974	1.25	17.78	205.93
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm+ Etilenglicol 50 ppm	89.472	1.29	19.50	225.80
Goma 25 ppm + Tiourea 25 ppm + Propilenglicol 100 ppm	86.346	1.30	19.95	231.05

Como se mencionó con anterioridad el E_{corr} no presenta una notable variación entre los sistemas planteados mostrándose de manera cuantitativa en la Tabla 6-6, si se compara con lo obtenido en el testigo de esta aleación ($E_{corr} = 104.67$ mV vs Ag/AgCl) ocurre un decremento de este, por lo que el análisis iría dirigido del mismo modo que con la aleación C18150, sin embargo, se tiene la diferencia de que en este caso la sinergia etilenglicol-goma-tiourea favorece la velocidad de reacción catódica con respecto de los otros sistemas propuestos.

Con respecto a la V_{corr} mostrada en la Tabla 6-6, se muestra un incremento con respecto al 97.18 mm/año obtenido en el testigo para esta misma aleación, esto indica que al igual que en la aleación C18150 estos aditivos favorecen la disolución anódica.

Para continuar con el análisis de las curvas y como ya se mencionó con anterioridad, la zona en que se centró el análisis fue la catódica por sobre la anódica por presentar de manera cualitativa el mayor cambio entre la adición de los aditivos. De acuerdo con la teoría, el potencial estándar para la reducción de Cu^{2+} a Cu^0 se encuentra en -340 mV, al rondar dicho valor se podría hablar de que el proceso entra en un proceso dirigido por difusión, sin embargo, al agregar los aditivos en el proceso se busca disminuir la intensidad de corriente en el sistema.

Para las curvas catódicas se utilizó η vs $\log i$ como se muestra en la Figura 6-8 y la Figura 6-9.



La Figura 6-8 muestra las curvas catódicas correspondientes a la aleación C18150, se agregó la curva del testigo para observar de qué forma afectan los aditivos en esta parte del proceso.

En el caso de las curvas para la aleación C18150, al comparar con el testigo se observa que al agregar aditivos se alcanza un menor valor de densidad de corriente y que podría determinarse como una corriente límite, dicho efecto reduce la zona donde se lleva a cabo un control mixto lo que provoca pasar del control por transporte de carga a un control por transporte de masa y esto lleva a no tener un control eficiente sobre la calidad del depósito. Si se aplicara una corriente sobre la celda cayendo en una zona de control por transporte de carga se tendría una vasta cantidad de depósito, pero se tendría en forma de dendritas y al aplicar corriente cercana de una densidad de corriente límite o zona de control por transporte de

masa se llagaría a obtener polvo y no un depósito de cobre. En la zona de control mixto se presenta una mejor calidad de depósito, por lo que la sinergia de Goma Guar, Tiourea y Propilenglicol para la aleación C18150 presenta un mejor desempeño cinético en la reacción catódica.

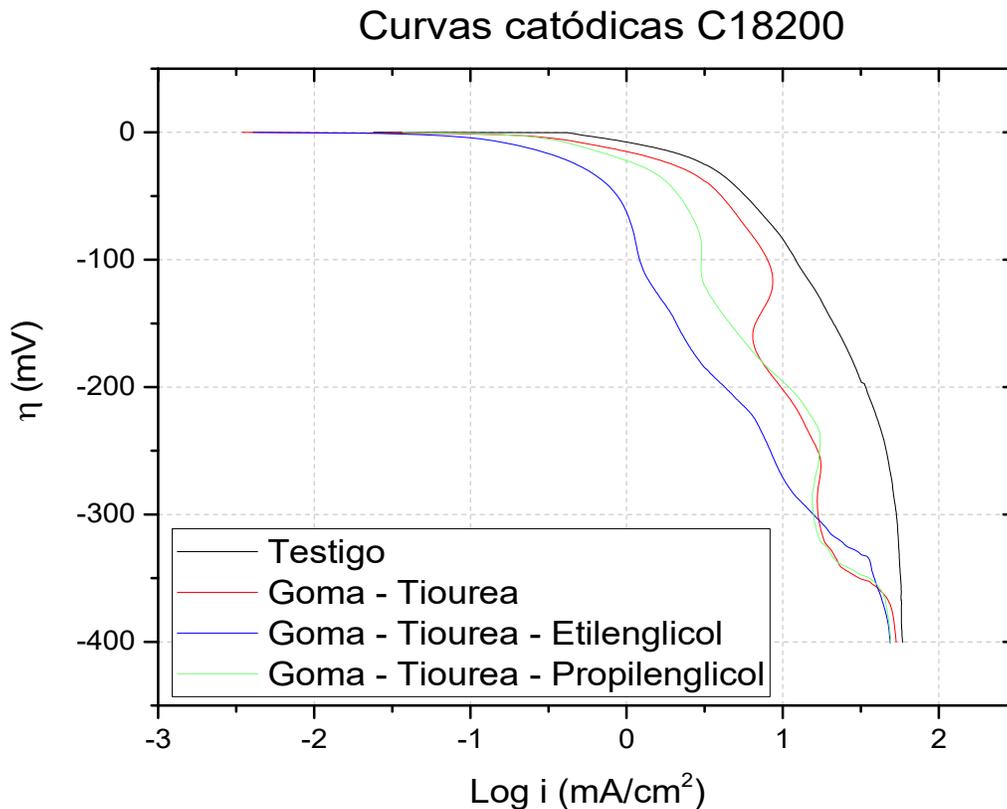


Figura 6-9 Curvas catódicas de aleación C18200

En la Figura 6-9 se presentan las curvas de la zona catódica correspondientes a las sinergias y al blanco de la aleación C18200, en estas se vuelve más sencillo percibir de manera cualitativa un desplazamiento entre las curvas.

Al tener en cuenta lo discutido con anterioridad sobre los controles que se presentan en la cinética de la reacción catódica, cabría señalar que los alcoholes no presentan una situación favorable sobre el proceso, ya que la sinergia de Goma Guar con Tiourea tiene condiciones que indicarían un mejor comportamiento sobre la zona de control mixto, sin embargo, en el proceso de refinación de cobre es usual utilizar una corriente aproximada de 0.340 V que corresponde al potencial de reducción de

cobre, al observar el punto de -300 mV en la Figura 6-9 ocurre una intersección entre las curvas donde se tienen aditivos y posterior a este punto la sinergia que tiene al Etilenglicol alcanza antes lo que podría ser una corriente límite situación que indicaría un mejor comportamiento cinético entre las tres sinergias propuestas.

6.2.4 Mecanismo de acción para los aditivos

Al observar el tipo de estructura que presentan los aditivos utilizados en este trabajo experimental, es posible realizar una suposición del mecanismo en el que interaccionan con el Cu^{2+} que se tiene disponible en el electrolito.

De inicio la especie Cu^{2+} es posible predecir su presencia en el proceso, ya que se tiene aporte de ella tanto por el electrolito como por la disolución de los ánodos. Si bien el Cu^{2+} va a tender a dirigirse hacia el cátodo, se puede facilitar su transporte con los aditivos.

Los iones de Cu^{2+} se van a encontrar solvatados en el electrolito por agua, por esto se pueden considerar como hidratados, para ser adsorbidos sobre la superficie del cátodo deberán deshidratarse mínimo parcialmente para que posteriormente se incorporen a la red cristalina del depósito, en la Figura 6-10 se presenta de manera esquemática el orden en que se puede presentar la solvatación de los iones de Cu^{2+} .

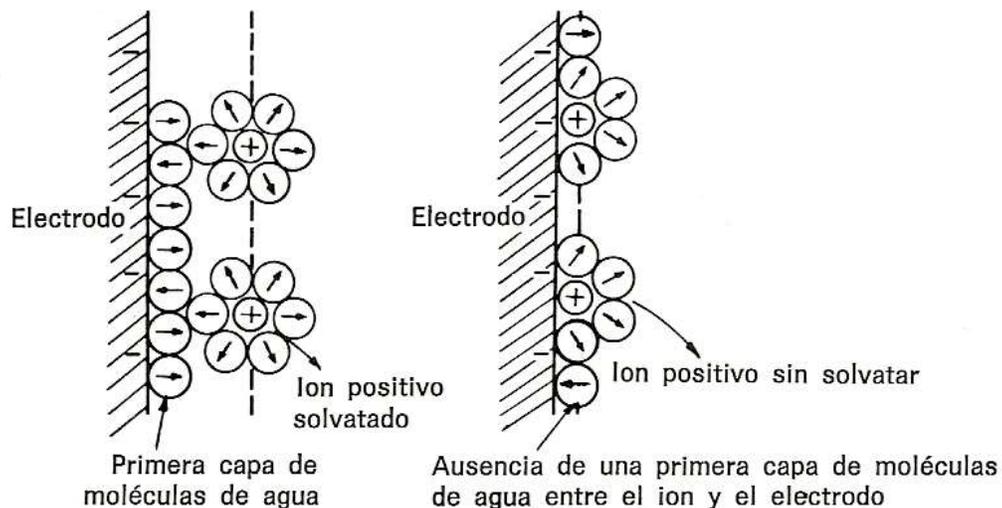


Figura 6-10 Orden de iones positivos solvatados en inmediaciones de los cátodos.

En el caso del etilenglicol y propilenglicol se tiene la presencia de heteroátomos, que en ambos casos se trata del oxígeno (O) presente en los grupos hidroxilo (-OH), esto produce que las moléculas tengan una carga parcial negativa sobre estas zonas. Esta carga parcial va a generar una atracción sobre los iones Cu^{2+} y así ocurrir una interacción como la solvatación que se da entre el ión y el agua.

De acuerdo con lo discutido anteriormente, puede ocurrir un arreglo similar al que ocurre entre iones y la molécula de agua, siendo ambos alcoholes (etilenglicol y propilenglicol) los que interacciones con los iones de Cu^{2+} .

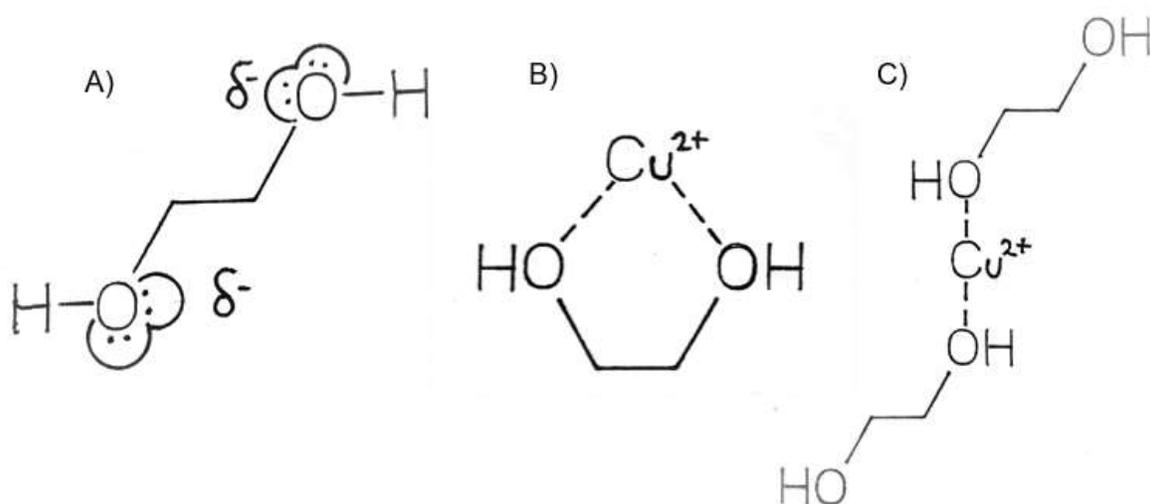


Figura 6-11 Propuesta de mecanismo de acción etilenglicol.

El etilenglicol mostraría una carga parcial como muestra la Figura 6-11 (A), de acuerdo con esto y la presencia de Cu^{2+} sería posible predecir dos comportamientos que podrían presentar con la interacción del etilenglicol Figura 6-11 (B y C), el ion de Cu^{2+} tiene una deficiencia de electrones, por lo que con las cargas parciales ya mencionadas del etilenglicol se formarían estas interacciones.

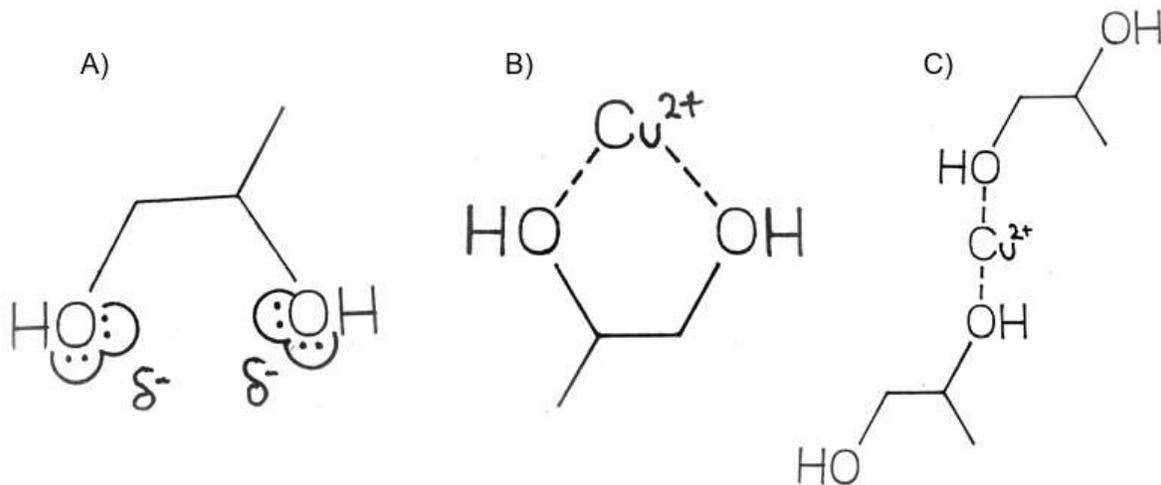


Figura 6-12 Propuesta mecanismo de acción propilenglicol.

En el caso del propilenglicol se tendrían casos similares tanto en carga parcial como con el tipo de interacciones con el Cu^{2+} , esto se muestra en la Figura 6-12, sin embargo, de acuerdo a la forma en que encuentra dispuesta la molécula de propilenglicol no llegaría a favorecer el transporte del cobre hacia la superficie del cátodo evidencia de esto lo mostrado en las curvas de polarización mostradas en el trabajo experimental donde el etilenglicol llegó a presentar un menor flujo de corriente que el presentado por las pruebas donde se tuvo propilenglicol.

Aunado a los motivos ya mencionados para etilenglicol y propilenglicol la cantidad de Cu^{2+} presente en el seno del electrolito favorece la interacción (B) en ambos casos, ya que la presencia de estos alcoholes es mínima en comparación con la de Cu^{2+} .

En el seno del electrolito puede estar solvatado el Cu^{2+} con el agua, sin embargo, en las inmediaciones del cátodo se conseguiría la formación de las diferentes interacciones mencionadas con los alcoholes, así mismo de acuerdo con el comportamiento catódico mostrado sería evidencia de que estos alcoholes actuarían reduciendo el espesor de la doble capa electroquímica y por ello los “escalones” presentes en la zona catódica.

De manera que no solo ocurre una interacción entre el Cu^{2+} y los alcoholes, sino que la tiourea y la goma también lo hacen, es posible que la superficie catódica no tenga una barrera con respecto al paso de corriente, pero si una barrera con

respecto a las especies incluyendo el cobre, una vez que se produce una renovación de esta barrera se vuelve a tener una interacción activa de especies en la superficie.

7 Conclusiones

- Las aleaciones evaluadas no presentan un efecto en la refinación de cobre con respecto a los elementos aleantes o su microestructura, ambas aleaciones C181500 y C18200 se disuelven a la misma velocidad por lo que pueden ser utilizados como ánodos.
- El etilenglicol y propilenglicol en concentraciones de 50 y 100 ppm, respectivamente, presentaron condiciones favorables en densidad de corriente, ya que modifican la cinética tanto anódica como catódica por lo que podrían ser aplicados como aditivos en el proceso de refinación de cobre.
- Los aditivos usados industrialmente (Goma Guar y Tiourea) en combinación con la concentración óptima de los alcoholes (Propilenglicol y Etilenglicol) mostraron un efecto sinérgico en relación con la densidad de corriente y la velocidad de reacción en comparación con estos compuestos actuando individualmente.

Referencias

- ASM international. (1990). *Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials* (Vol. 2) (pp. 760, 829). United States of American.
- Biswas, A. K., & Davenport, W. G. (1993). *El cobre Metalurgia extractiva* (pp. 322-327, 335, 336, 338). D.F., México: LIMUSA, S.A. de C.V.
- Blancas Hernández, M. M. (1991). *Estudio electroquímico de aditivos usados en la electrorefinación de cobre* (pp. 10). Tesis licenciatura, Instituto Politécnico Nacional, Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas, D. F.
- Brugués. (12 de Noviembre de 2015). *Los glicoles*. Obtenido de <http://www.brugues.com/es/>
- Davenport, W. G., Sole, K. C., King, M. J., & Schlesinger, M. E. (2011). *Extractive metallurgy of copper* (Fifth ed.) (pp. 251-279). Oxford, UK: Elsevier.
- Gomez Muñoz, J. L., & Loaeza Ramírez, J. (2018). *Estudio electrocinético del efecto de un aditivo en el proceso anódico-catódico del electrobeneficio de cobre* (pp. 20-21). Tesis de licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Facultad de Química, CDMX.
- Gómez-Biedma, S., Soria, E., & Vivó, M. (Marzo de 2002). *Temas para residentes. Análisis electroquímicos*. Obtenido de http://scielo.isciii.es/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0034-79732002000100005
- Kumar Gupta, C. (2003). *Chemical Metallurgy. Principles and Practice* (pp. 715-717). Weinheim, Alemania: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA.
- Lifeder. (s.f.). *Propilenglicol: estructura, propiedades, síntesis, riesgos y usos*. (G. Bolívar, Editor) Obtenido de <https://www.lifeder.com/propilenglicol/>
- Mismumi. (s.f.). *Etilenglicol, usos como antigongelante, intoxicación, densidad y fórmula*. Obtenido de <https://www.mismumi.com/etilenglicol/>
- Morales, A. (2003). *Electrometalurgia apunte para alumnos de Ingeniería Metalúrgica*. Universidad Católica del Norte, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Antofagasta, Chile.
- Muñoz Castro, A. E. (2008). *Implantación iónica por plasma en titanio y aceros inoxidable usados en prótesis e instrumental médico*. Tesis de maestría, Universidad Autónoma del Estado de México, Toluca. Obtenido de http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/40/024/40024287.pdf
- N. Han, D. (s.f.). *Fundamentals of Aqueous Metallurgy*. Society for Mining Metallurgy and Exploration.
- Popov, K. I., Djokic, S. S., & Grgur, B. N. (2002). *Fundamental Aspects of Electrometallurgy* (pp. 182). New York, United States of America: Kluwer Academic Publishers.

- Rodríguez Herrera, D. A. (2017). *Estudio del efecto de diversos aditivos en el proceso de electrorrefinado de cobre* (pp. 29, 109). Tesis licenciatura, Universidad Nacional Autónoma de México, Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Ciudad de México.
- Ugaz Lock, A., & Díaz Tang, I. (Junio de 1988). Principios de las técnicas electroquímicas en estudios de procesos de corrosión. *Revista de Química, II(1)*, (pp. 23-31). Obtenido de revistas.pucp.edu.pe/index.php/quimica/article/download/4855/4855
- USGS science for a changing world. (2019). *Minerals Information*. Obtenido de Copper statics and information: <https://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/copper/>