

UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARIA  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES  
VALPARAÍSO – CHILE



CONTROL DE CONCENTRACIÓN DE CLORURO EN ELECTROLITO  
DE ELECTROOBTENCIÓN MEDIANTE EL USO DE CELDA DE  
SACRIFICIO

Por  
Bárbara Ruiz Gutiérrez

Memoria para optar al título de  
INGENIERO CIVIL METALÚRGICO

Profesor Guía  
Juan Patricio Ibáñez

Noviembre 2018

Bárbara Ruiz Gutiérrez

## **Agradecimientos**

Agradezco enormemente a toda mi familia por todo el apoyo que me han entregado toda la vida. A mi madre por su paciencia y cariño, a mis hermanos y hermanas por la ayuda que siempre me brindaron para mantenerme en pie.

Agradezco también, a mis profesores por los conocimientos entregados durante toda la etapa académica, en especial a mi profesor guía, Dr. Juan Patricio Ibáñez, por la buena disposición y comprensión en el tiempo que desarrollé la memoria.

A los apoyos académicos del departamento por su simpatía y ayuda en los laboratorios. A todos mis compañeros de carrera que me acompañaron en el camino.

Y finalmente, a mis mejores amigas, Sara, Astrid, Camila, Alexandra, por los grandes momentos vividos en estos años universitarios, gracias por la felicidad y el cariño que sé que seguirán en los años futuros.

Además, he de agradecer a todas aquellas personas que me ayudaron a crecer como persona, a sensei Raul Puchi y senpai Sergio Nuñez, junto con la familia del dojo, nunca olvidare sus enseñanzas.

## Resumen

Con el pasar del tiempo, los recursos en minería son cada vez más escasos y conducen a la búsqueda de nuevas alternativas para el tratamiento de minerales de cobre. La falta de agua ha llevado a las empresas a usar agua de mar en sus procesos, aumentando la cantidad de cloruro de sodio y otras impurezas en los procesos de lixiviación-extracción por solventes-electroobtención.

En estas condiciones, se han requerido integrar etapas de lavado en el proceso de extracción por solventes para disminuir la concentración de cloruro y otras impurezas. Para estas etapas se requiere el uso de agua proveniente de osmosis inversa, volviendo al problema inicial de escasos recursos hídricos. Con esto se hace necesario reducir el cloruro en solución de otras maneras.

El presente trabajo analizará la posibilidad de un control de cloruro por medio de una celda de sacrificio como primera etapa de electroobtención. Además, se verá la incidencia de las impurezas más importantes sobre la formación de gas cloro en una celda electrolítica y el efecto que tiene el material del ánodo sobre dicha reacción.

Dentro de los análisis se verá el porcentaje de cloruro eliminado del electrolito en un periodo fijo de tiempo; variando la densidad de corriente en 100, 225, 400 y 645 [ $A/m^2$ ], variando el cloruro inicial en el electrolito de 45 a 75 [ppm] y la temperatura.

La mayor velocidad de eliminación de cloruro se produjo en presencia de ferroso y manganeso, por sobre estas impurezas individualmente. Al aumentar la densidad de corriente, aumentó la eliminación de un 64% a un 85%, mientras que al aumentar el cloruro inicial probó tener una tendencia lineal, característico de un control por transferencia de materia.

Por otra parte, tanto la temperatura como los ánodos de otros materiales elegidos para hacer los experimentos no arrojaron resultados concluyentes.

## Abstract

Over the years, resources in mining are increasingly scarce and lead to the search of new alternatives for the treatment of copper ores. The lack of water had lead companies to use seawater in their processes, increasing the amount of sodium chloride and other impurities in the processes of leaching-solvent extraction-electrowinning.

Under these conditions, it has been required to include wash stages in the solvent extraction processes to decrease the concentration of chloride and other impurities. For these stages the use of water from reverse osmosis is required, returning to the initial problem of scarce water resources. With this it becomes necessary to reduce the chloride in solution in other ways.

The present work will analyze the possibility of a chloride control by the use of a sacrificial cell as a first electrowinning stage. In addition, the incidence of the more important impurities over the formation of chlorine gas in an electrolytic cell and the effect of the anode material over said reaction is evaluated.

Within the analyzes, the percentage of removed chloride in the electrolyte over a fixed period of time is assessed; varying the current density in 100, 225, 400 y 645 [A/m<sup>2</sup>], varying the initial chloride in the electrolyte from 45 to 75 [ppm] and the temperature.

The highest removal rate occurred in presence of ferrous and manganous, above these impurities individually. As the current density increased, the removal increase from 64% to 85%, while increasing the initial chloride proved to have a linear tendency, characteristic of a control by mass transfer.

On the other hand, both the temperature and the change in anode material (titanium and graphite) did not yield conclusive results.

## Nomenclatura

$\eta$	Sobrepotencial.
$\beta$	Coefficiente de transferencia de carga catódica.
R	Constante de los gases.
T	Temperatura.
F	Constante de Faraday.
i	Densidad de corriente.
$i_0$	Densidad de corriente de intercambio.
E	Potencial.
$E_e$	Potencial de equilibrio.
$E^\circ$	Potencial estándar.
a,b	Coefficientes de la ecuación de Tafel.
I	Intensidad de corriente.
v	Velocidad de reacción.
$J_i$	Flujo de una especie i.
$D_i$	Coefficiente de difusión de una especie i.

## Índice

Agradecimientos.....	2
Resumen.....	3
Abstract.....	4
Nomenclatura.....	5
Índice.....	6
Índice de Figuras.....	8
Índice de Tablas.....	9
CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN.....	10
1.1. Introducción General.....	10
1.2. Descripción del Problema.....	11
1.3. Hipótesis.....	12
1.4. Objetivos.....	12
1.4.1. General.....	12
1.4.2. Específicos.....	12
CAPITULO 2. ANTECEDENTES GENERALES.....	13
2.1. Fundamentos Teóricos.....	13
2.2. Cinética Electroquímica.....	16
2.2.1. Leyes de Faraday.....	16
2.2.2. Controles cinéticos.....	19
2.3. Electroobtención del cobre.....	24
2.3.1. Voltaje aplicado a la celda.....	25
2.3.2. Composición del electrolito.....	26
CAPÍTULO 3. COMPORTAMIENTO DEL ION CLORURO.....	28

3.1.	3.1. Consideraciones Generales .....	28
3.2.	Difusión del Cloruro en EW .....	29
3.3.	Difusión de Gas Cloro a la Atmosfera .....	33
CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL .....		34
4.1.	Descripción General.....	34
4.1.1.	Reactivos .....	34
4.1.2.	Materiales y Equipos.....	35
4.2.	Metodología Experimental .....	39
4.2.1.	Configuración del experimento .....	39
4.2.2.	Experimentos .....	40
CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....		42
5.1.	Densidad de Corriente .....	42
5.2.	Concentración de Cloruro Variable .....	44
5.3.	Temperatura Variable .....	46
5.4.	Impurezas .....	47
5.5.	Ánodo Variable .....	50
CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES.....		53
Referencias .....		55
Anexo A.....		58
Anexo B.....		59
Cálculo del coeficiente de difusión del cloruro. ....		59
Cálculo del coeficiente de difusión del cloro. ....		60
Anexo C .....		61
Error de determinación de cloruros por potenciometría .....		61
Anexo D .....		62

## Índice de Figuras

Figura 1. Potenciales Estandar de algunas semi-reacciones.....	14
Figura 2. Descripción de etapas de transferencia. ....	17
Figura 3. Diagrama de Evans para electroobtención de Cu. [5].....	18
Figura 4. Zonas de control. [6].....	19
Figura 5. Curvas $\log i $ -E bajo control por transferencia de carga. [5].....	21
Figura 6. Difusión de iones por la capa límite. a) En solución sin agitación. b) En solución con agitación. [7].....	23
Figura 7. Curvas de polarización de la electroobtención de cobre a 250 [A/m <sup>2</sup> ]. ..	26
Figura 8. Equipo de determinación potenciométrica de cloruros.....	37
Figura 9. Configuración del experimento. a) Celdas de electrolisis en baño termostático. b) Fuentes de poder.....	39
Figura 10. Resultados del primer análisis. 49 [ppm] Cl <sup>-</sup> inicial, 4 [h] de electrolisis y 45[°C]. ....	43
Figura 11. Resultados segundo análisis. 160 [A/m <sup>2</sup> ], 4 [h] de electrolisis y 45[°C].44	
Figura 12. Comparación de la velocidad de difusión teórico y experimental para distintos valores de espesor de capa límite. 160 [A/m <sup>2</sup> ], 4 [h] de electrolisis y 45[°C]. ....	45
Figura 13. Resultados tercer análisis. 85 [A/m <sup>2</sup> ], 48 [ppm] Cl <sup>-</sup> inicial y 4 [h] de electrolisis.....	46
Figura 14. Experimento A.4.3 en el tiempo. 125 [A/m <sup>2</sup> ], 49 [ppm] de Cl <sup>-</sup> inicial y 45 [°C]. ....	49
Figura 15. Comparación distintos materiales de ánodo. 52 [ppm] Cl <sup>-</sup> inicial, 4 [h] de electrolisis y 45 [°C].....	51
Figura 16. Experimento A.5.1.1. Burbuja entre la superficie del electrolito y el ánodo de grafito. ....	52

## Índice de Tablas

Tabla 1. Composición típica de electrolito rico en electroobtención de cobre. ....	27
Tabla 2. Detalle de Reactivos.....	34
Tabla 3. Concentraciones de cloruro en solución.....	40
Tabla 4. Consumo energético de experimentos A.1.....	43
Tabla 5. Consumo energético de experimentos A.2.....	45
Tabla 6. Consumo energético de experimentos A.3.....	46
Tabla 7. Resumen de resultados de experimentos A.4.....	47
Tabla 8. Resumen de resultados de experimentos A.5.....	50
Tabla 9. Algunos mecanismos de evolución de cloruro propuestos para ánodos de óxidos.....	58
Tabla 10. Valor coeficiente de difusión para el cloruro según distintas correlaciones. .....	59
Tabla 11. Mediciones de error de determinación de cloruro. ....	61
Tabla 12. Resumen de datos experimentos A.1. A 45[°C] .....	62
Tabla 13. Resumen de datos experimentos A.2. A 45[°C] .....	62
Tabla 14. Resumen de datos experimentos A.3.....	63
Tabla 15. Resumen de datos experimentos A.4. a 45[°C].....	63
Tabla 16. Resumen de datos experimentos A.5.....	64

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

### 1.1. Introducción General

La obtención del cobre por la vía de hidrometalurgia consiste en la lixiviación de minerales oxidados y/o sulfuros, obteniendo una solución de 5-9 [g/L] de cobre (PLS) que pasa a la etapa de extracción por solventes, aumentando a 40-45[g/L] de cobre. La solución resultante es llamada electrolito rico que ingresa a la etapa de electroobtención, donde el cobre es electrodepositado por proceso de electrolisis, obteniendo cátodos de cobre de 99,99% de pureza.

A pesar de que del proceso de extracción por solventes se obtiene un electrolito con una concentración alta de cobre, también se encuentran presentes otros iones como  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  o  $\text{Cl}^-$ , que en rangos bajos son beneficiosos para la calidad del depósito, pero que, sin embargo, en mayor cantidad son muy perjudiciales; por sobre 25-30 [ppm] de cloruro en el electrolito se verifica la generación de pitting de los blanks de acero inoxidable en los cuales se depositan los cátodos de cobre.

Ante esto surge la necesidad de buscar métodos alternativos para mantener la concentración de cloruro dentro de los límites permitidos. En la presente memoria se realiza un estudio del comportamiento de los iones cloruro, evaluando la factibilidad de generar un modelo para el control de la concentración de cloruro en el electrolito usando una celda de sacrificio en la primera línea de la nave de electroobtención.

## 1.2. Descripción del Problema

La escasez hídrica en la minería ha llevado a usar agua de mar en sus procesos para suplir la necesidad. Una de ellas es su uso en la lixiviación de óxidos de cobre y en sulfuros de baja ley. Este aumento de cloruro de sodio repercute en los siguientes procesos de extracción por solventes (SX) y electroobtención (EW), generando un PLS con mayor concentración de iones cloruro y por ende una mayor concentración en el electrolito rico debido a la incapacidad del proceso de SX de tratar tal cantidad.

La alta concentración de cloruro (sobre los 25-30 [ppm]) dentro de las naves de EW presenta dos problemas; primero, produce un efecto conocido como pitting, donde el gas cloro generado corroe los blanks de acero inoxidable sobre la superficie del electrolito, además de corroer los contactos de los electrodos y otras superficies del sistema. Y segundo, al ser un afinador de grano del cobre catódico [1], un exceso de cloruro acelerará la nucleación al punto de provocar dificultad para el despegue de cátodos y afectar su calidad.

Existe un tercer problema que ocurre sobre los 50 [ppm], el ion  $\text{Cl}^-$  se adsorbe específicamente sobre el cátodo, donde puede modificar la doble capa y provocar la precipitación de cloruro cuproso ( $\text{CuCl}_{(s)}$ ) sobre el depósito de cobre y contaminar el cátodo con cloro. Sobre esto, la eficiencia de deposición de cobre disminuye pues la reducción de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  aumenta y por ende la adsorción de  $\text{CuCl}$  aumenta el peso de la deposición [2].

Actualmente para evitarlo, se hacen lavados con agua proveniente de osmosis inversa. La desventaja son los costos que implica el procesamiento de esta agua que de por sí ya es escasa, además que el lavado disminuye la concentración no solo de cloruro sino que de otros aditivos, como el hierro y el cobalto, que deben ser repuestos en el electrolito rico [3].

Es por ello que se buscan otros métodos de disminuir el cloruro presente, como el uso de celdas de sacrificio en la primera línea de la nave de EW.

### **1.3. Hipótesis**

Es posible disminuir el cloruro presente en el electrolito a menos de 30 [ppm] controlando las variables de densidad de corriente, temperatura y material del ánodo sacrificando la calidad de los cátodos de cobre en una celda previa a la electroobtención.

### **1.4. Objetivos**

#### **1.4.1. General**

El objetivo general consiste en mantener la concentración de cloruro por debajo de la concentración necesaria para la ocurrencia de pitting en electrodos de acero inoxidable. Para ello se prioriza la eliminación de cloro por sobre la depositación del cobre en el cátodo.

#### **1.4.2. Específicos**

- Relacionar la generación de cloro gas con la densidad de corriente.
- Relacionar la generación de cloro gas con la temperatura.
- Determinar el efecto del manganeso y hierro en electrolito dentro del proceso de eliminación de cloro gas.
- Correlacionar la velocidad de eliminación de cloruro como gas cloro a partir de las condiciones operacionales.

## **CAPITULO 2. ANTECEDENTES GENERALES**

### **2.1. Fundamentos Teóricos**

La electroobtención se basa en el proceso de electrólisis, el cual es un proceso electroquímico de descomposición de una sustancia mediante corriente continua. Esto es resultado de reacciones electroquímicas en las que una sustancia se oxida, pierde electrones, y otra se reduce, gana electrones. A diferencia de las pilas o baterías, se debe aplicar una corriente externa para forzar la transferencia de electrones.

El sistema general consiste en un par de electrodos (ánodo y cátodo) sumergidos en un electrolito. En este sistema se generan diferencias de potencial que dependerán del poder de reducción u oxidación de las especies en el electrolito y de las condiciones en las que se encuentre el sistema. De esta forma se define el potencial estándar de una especie, como el potencial de electrodo cuando la corriente neta que pasa a través es nula en condiciones estándar.

Los potenciales estándar de reducción vienen dados en relación de un electrodo estándar de hidrógeno y están listados en textos bibliográficos del tema, algunos de estos se muestran en la Figura 1. Las reacciones con potencial positivo tienen mayor tendencia de captar electrones o reducirse que el hidrógeno, mientras que aquellas con potencial negativo tienen mayor tendencia de entregar electrones. En una celda electrolítica, en el ánodo se oxida la especie con mayor capacidad de cesión de electrones (potencial de reducción más bajo). En cambio, en el cátodo se reduce la especie con mayor poder de aceptación de electrones (potencial de reducción más alto).

Media Reacción	$E^{\circ}, V$
$F_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-(aq)$	+2.87
$H_2O_2(aq) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+1.75
$PbO_2(s) + SO_4^{2-}(aq) + 4H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_4(s) + 2H_2O(l)$	+1.69
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(aq) + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}(aq) + 4H_2O(l)$	+1.52
$Cr_2O_7^{2-}(aq) + 14H^+(aq) + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}(aq) + 7H_2O(l)$	+1.36
$Cl_2(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+1.36
$O_2(g) + 4H^+(aq) + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O(l)$	+1.23
$Br_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$	+1.04
$NO_3^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons NO + 2H_2O$	+0.95
$NO_3^- + 2H^+ + e^- \rightleftharpoons NO_2 + H_2O$	+0.81
$Ag^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Ag(s)$	+0.80
$Fe^{3+}(aq) + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}(aq)$	+0.77
$O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2(aq)$	+0.68
$I_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-(aq)$	+0.54
$O_2(g) + 2H_2O(l) + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-(aq)$	+0.40
$Cu^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$	+0.34
$SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2 + 2H_2O$	+0.20
$Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$	+0.15
$S(s) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	+0.14
$2H^+(aq) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g)$ (defined)	+0.00
$Pb^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s)$	-0.13
$Sn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Sn(s)$	-0.14
$Ni^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Ni(s)$	-0.23
$PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}(aq)$	-0.36
$Cd^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Cd(s)$	-0.40
$Fe^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Fe(s)$	-0.41
$Zn^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Zn(s)$	-0.76
$2H_2O(l) + 2e^- \rightleftharpoons H_2(g) + 2OH^-(aq)$	-0.83
$Al^{3+}(aq) + 3e^- \rightleftharpoons Al(s)$	-1.71
$Mg^{2+}(aq) + 2e^- \rightleftharpoons Mg(s)$	-2.38
$Na^+(aq) + e^- \rightleftharpoons Na(s)$	-2.71
$Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$	-2.76
$K^+(aq) + e^- \rightleftharpoons K(s)$	-2.92

Figura 1. Potenciales Estandar de algunas semi-reacciones.

Sin embargo, estos potenciales tienen que llevarse al equilibrio con respecto al estado en que estén en el sistema. Esto se calcula a partir de la ecuación de Nernst (1).

$$E_e = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln(Q) \tag{1}$$

Donde  $E_e$  es el potencial de equilibrio,  $E^\circ$  es el potencial estándar,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura del electrolito,  $n$  el número de electrones transferidos y  $F$  la constante de Faraday.  $Q$  depende de las actividades de los iones involucrados y de los componentes estequiométricos.

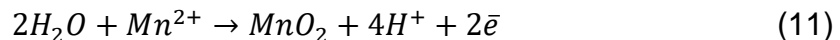
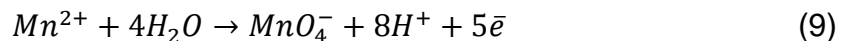
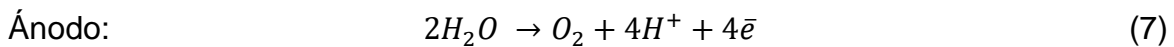
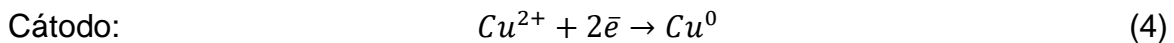
Si consideramos una reacción del tipo (2),  $Q$  se expresa como en (3).



$$Q = \frac{[a_B]}{[a_A]} \quad (3)$$

Si el valor del potencial de equilibrio es mayor que cero, indica que la reacción ocurre espontáneamente en la dirección de izquierda a derecha de la ecuación química (2). Por el contrario, si el valor es negativo significa que la reacción ocurre espontáneamente de derecha a izquierda, y se deberá usar una fuerza externa (eléctrica) para que ocurra la reacción inversa.

Para el caso de la electroobtención del cobre, se tienen las siguientes reacciones en el cátodo y el ánodo.



A pesar de la información termodinámica que esto proporciona, no es determinante ya que dentro de un sistema electrolítico no existe un equilibrio constante. Para

revisar los mecanismos de las reacciones electroquímicas es que se estudia la cinética electroquímica.

## 2.2. Cinética Electroquímica

### 2.2.1. Leyes de Faraday

Faraday estipuló 2 leyes respecto a la transferencia de carga:

1.- *La masa depositada (m) o consumida por electrólisis es directamente proporcional a la cantidad de carga eléctrica suministrada.*

2.- *La masa de una especie depositada en el electrodo, es directamente proporcional a los equivalentes químicos (eq) de la especie depositada.*

Si se considera que la cantidad de carga corresponde a la corriente aplicada (I) por el tiempo de corriente (t), entonces ambas leyes se concretan en la ecuación (12).

$$\frac{m}{z} = \frac{I \cdot t}{F} \quad (12)$$

Ahora, es de notar que a mayor intensidad de corriente mayor cantidad de productos oxidados/reducidos. Por otro lado, si la velocidad de deposición de la especie equivale a la masa en el tiempo y en el área de deposición, la ecuación (12) se reordena según,

$$v = \frac{m}{A \cdot t} = \left(\frac{z}{F}\right) \cdot \left(\frac{I}{A}\right) = cte \cdot i \quad (13)$$

De la ecuación (13) se deduce que la velocidad de reacción es directamente proporcional a la densidad de corriente.

Sin embargo, para poder analizar la velocidad total de la reacción se deben establecer las cinéticas de las distintas etapas que ocurren dentro de una celda

electrolítica, que son determinantes para ver el orden en que ocurren las reacciones. Se describen las siguientes 4 etapas.

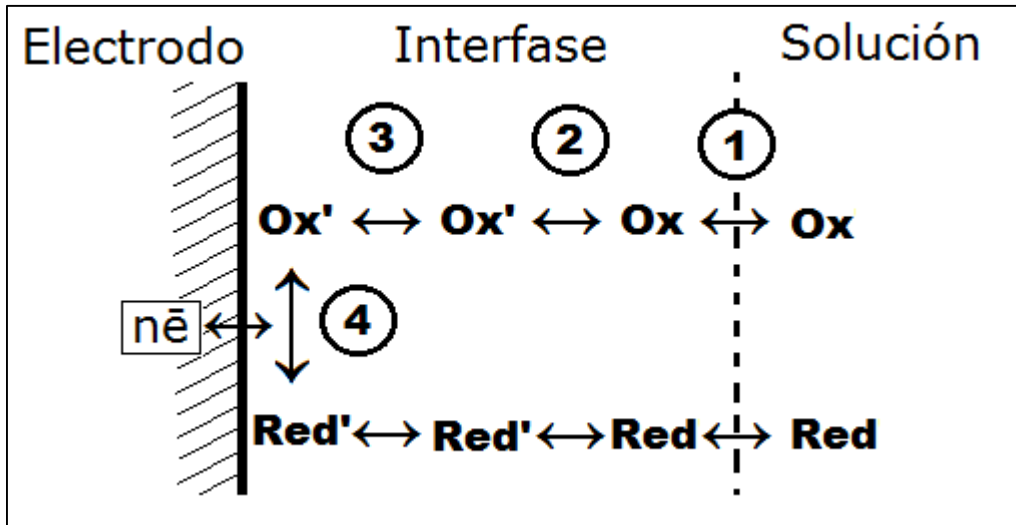


Figura 2. Descripción de etapas de transferencia.

- 1º. Movimiento de la especie desde el seno de la solución hasta la interfase electrodo/solución o viceversa. Etapa con control por transferencia de masa.
- 2º. Reacciones químicas, precedidas o seguidas de la reacción electroquímica. Pueden ser procesos como protonaciones o dimerizaciones, o procesos como descomposición catalítica sobre la superficie.
- 3º. Procesos físicos de adsorción, desorción, cristalización antes y después de la transferencia electrónica.
- 4º. Reacciones electroquímicas. Intercambio de electrones entre el ión y el electrodo.

Cada etapa ocurre a distinta velocidad, siendo la de menor velocidad la etapa controlante del proceso total [4]. La relación entre la densidad de corriente y el potencial del electrodo puede dar a conocer las zonas de control, ya sea transferencia de carga, transferencia de masa o mixta. La representación en un gráfico es conocido como diagramas de Evans, mostrado en la Figura 3, donde

muestra las curvas de las reacciones (4), (5), (7), (8), (9) y (10). El diagrama de Evans muestra la relación entre densidad de corriente y potencial de electrodo para una reacción electroquímica, graficando el logaritmo de  $|i|$  en función del potencial del electrodo.  $E_{e,i}$  es el potencial de equilibrio de cada reacción y correspondiente a este punto en la abscisa, es la densidad de corriente límite. La diferencia entre el potencial de trabajo del electrodo y el potencial de equilibrio corresponde al sobre potencial,  $\eta$ . Estos diagramas resultan útiles en la discusión de cualquier fenómeno basado en la cinética electroquímica.

La zona por transferencia de carga ocurre cuando sobre la superficie del electrodo hay abundante concentración de la especie reactante y es la transferencia de electrones la que controla la densidad de corriente. Ahora, si la concentración de la fase a reaccionar sobre la superficie del electrodo es muy baja, entonces la velocidad de reacción quedará limitada por la capacidad de dicha fase para difundirse a través de la capa límite y/o absorberse en el sólido.

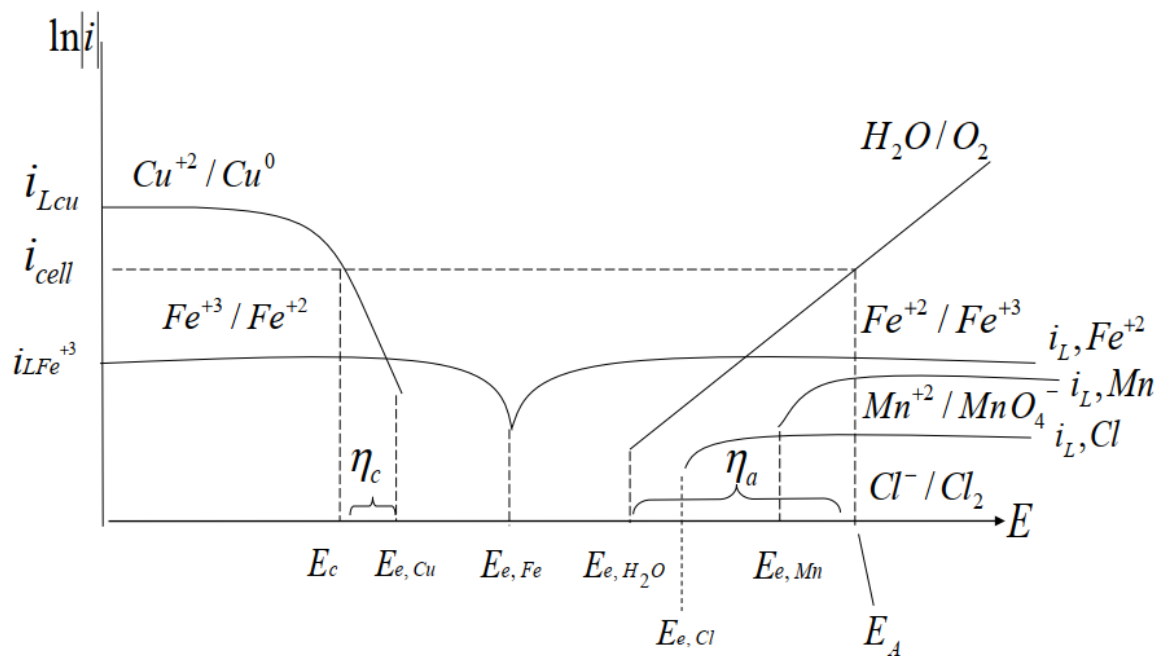


Figura 3. Diagrama de Evans para electroobtención de Cu. [5]

## 2.2.2. Controles cinéticos

La Figura 4 muestra un diagrama de Evans representando las 3 zonas de control; transferencia de masa (CTM), mixto (CMixto) y transferencia de carga (CTC).

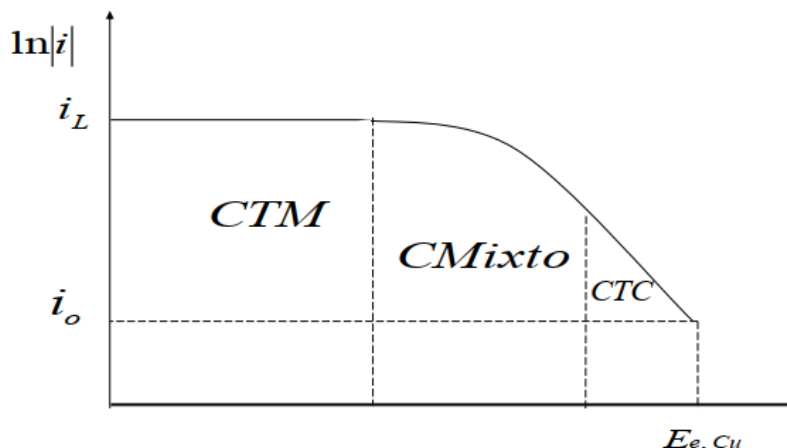


Figura 4. Zonas de control. [6]

### 1. Control por transferencia de carga (CTC)

Se conoce como sobrepotencial,  $\eta$ , a la diferencia entre el potencial aplicado  $E$  y el potencial de equilibrio  $E_e$  de una reacción. Es una magnitud que indica que tan alejado está el sistema del equilibrio.

Los sobrepotenciales poseen valores significativos cuando las reacciones electroquímicas involucran el desprendimiento de gases, oxidación o reducción de moléculas orgánicas o transferencia de más de dos electrones simultáneamente. En cambio, son pequeños en la electrodeposición y electrodisolución de metales.

$$\eta = E - E_e \quad (14)$$

Como se dijo anteriormente, en condiciones de equilibrio electroquímico los potenciales observados son los dados por la ecuación de Nernst y están determinados por las propiedades termodinámicas. La interfase en cambio se encuentra en un equilibrio dinámico que implica el intercambio de cargas en uno y

otro sentido a igual velocidad (catódica y anódica) y por lo tanto a igual densidad de corriente, de forma tal que la densidad de corriente neta se anula. La densidad de corriente hacia uno u otro lado se denomina densidad de corriente de intercambio ( $i_0$ ) y tienen sentido opuesto. La ecuación (15) se conoce como la ecuación de Butler-Volmer, la cual vincula la densidad de corriente que tiene lugar en una reacción electroquímica en función del sobrepotencial que se genera para la misma.

$$i = i_0 \cdot \left\{ \exp \left[ \frac{(1 - \beta)nF}{RT} \eta \right] - \exp \left[ - \left( \frac{\beta nF}{RT} \eta \right) \right] \right\} \quad (15)$$

El término  $\beta$  corresponde al coeficiente de transferencia de carga catódico y  $(1-\beta)$  corresponde al coeficiente de transferencia anódico, pues la suma de ambos siempre es 1.

La ecuación (16) es la ecuación de Tafel que deriva de la Ecuación de Butler-Volmer, donde  $a$  y  $b$  son las constantes de Tafel y son propias de cada sistema. Cuando los sobrepotenciales son altos en una electroreducción, sobre 100 [mV], el primer término de la ecuación es despreciable frente al otro. Entonces se puede arreglar la ecuación (15) de una ecuación de la recta, con el intercepto y su pendiente definidas en (17) y (18).

$$\eta = a + b \cdot \log(i) \quad (16)$$

$$a = \frac{2,303RT}{\beta nF} \log(i_0) \quad (17)$$

$$b = - \frac{2,303RT}{\beta nF} \quad (18)$$

Bajo los 100 [mV] la gráfica deja de ser lineal, como se ve en la Figura 5.

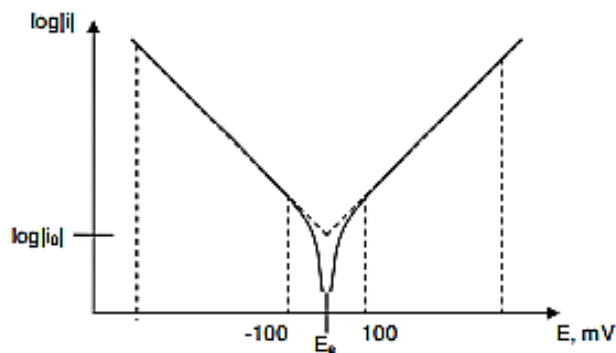


Figura 5. Curvas  $\log|i|$ - $E$  bajo control por transferencia de carga. [5]

## 2. Control por transferencia de masa (CTM)

Cuando la transferencia de carga que ocurre en la superficie del electrodo ocurre a velocidades muy altas, se consumen los iones que están en sus proximidades, de forma que fenómenos de transporte tienen que interferir para reponer las especies consumidas.

Los fenómenos de transporte en un sistema electroquímico son 3: Migración, Convección y Difusión.

La migración se produce por el movimiento de iones que llevan carga bajo la influencia de un campo eléctrico. Los aniones se desplazan al ánodo y los cationes se desplazan al cátodo.

La convección es el desplazamiento de iones debido a la agitación del electrolito o por gradientes de densidad, presión, temperatura o vibraciones. En general, debido a cualquier forma de transporte hidrodinámico.

La difusión consiste en el movimiento de iones bajo la influencia de gradientes de concentración. Es decir, al producirse la reacción electroquímica, la cantidad de una especie disminuye en la superficie del electrodo generando el movimiento de iones desde una mayor concentración hacia una menor concentración.

Para una transferencia de masa unidireccional a lo largo del eje  $x$ , se tiene la ecuación de Nernst-Planck, (19) y (20).

$$J_i(x) = J_{i,difusión}(x) + J_{i,migración}(x) + J_{i,convección}(x) \quad (19)$$

$$J_i(x) = -D_i \frac{\delta C_i(x)}{\delta x} - \frac{z_i F}{RT} D_i C_i \frac{\delta \varphi(x)}{\delta x} + C_i V(x) \quad (20)$$

Donde  $J_i(x)$  es el flujo de la especie  $i$ , [mol/sCm<sup>2</sup>], a una distancia  $x$  de la superficie del electrodo. El gradiente de concentración y el gradiente de potencial corresponden a  $\frac{\delta C_i(x)}{\delta x}$  y  $\frac{\delta \varphi(x)}{\delta x}$ , respectivamente, y  $V(x)$  a la velocidad con la que un elemento se mueve en el electrolito a lo largo del eje  $x$ .

Si bien en el seno del electrolito predomina la convección y la migración, el roce viscoso que se produce cuando el fluido circula junto a una superficie sólida da lugar a una zona donde el único mecanismo apreciable es la difusión. Por ello, el flujo de una especie  $i$  a una distancia  $x$  queda como sigue.

$$J_i(x) = -D_i \frac{\delta C_i(x)}{\delta x} \quad (21)$$

La ecuación (21) se conoce como la primera Ley de Fick, la cual establece que el flujo de  $i$  es proporcional al gradiente de concentración. Este gradiente de concentración cuando se alcanza el estado estacionario en una solución agitada se puede aproximar a una tendencia lineal sobre cierta distancia denominada capa límite de difusión,  $\delta$  (Figura 6,b).

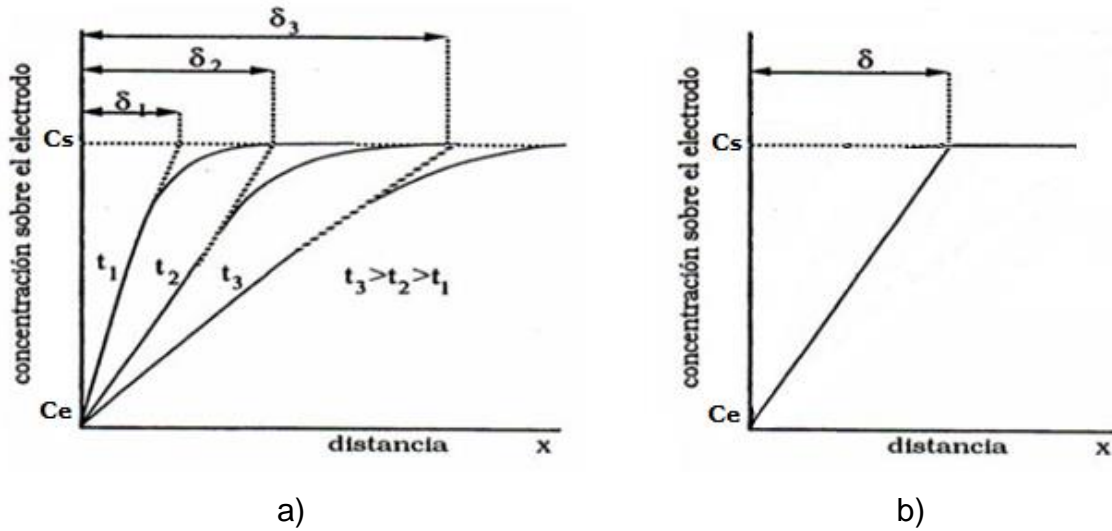


Figura 6. Difusión de iones por la capa límite. a) En solución sin agitación. b) En solución con agitación. [7]

Por otro lado, para expresar la velocidad de difusión como una corriente se reemplaza la ecuación (12) en la ecuación (21).

$$I_d = z_i F D A \frac{C_s - C_e}{\delta} \quad (22)$$

Ahora, tómesese el caso donde el potencial del electrodo es tal que la cantidad de iones electroactivos en la superficie del electrodo disminuyen, hasta el punto en que la concentración en el electrodo,  $C_e$ , llegue a cero. Bajo estas condiciones el proceso de difusión ha alcanzado su velocidad máxima posible y la corriente no puede aumentar más, aún si el potencial del electrodo aumentara. El valor en el cual se alcanza un máximo se conoce como corriente de difusión límite,  $I_L$ .

$$I_{L,i} = z_i F D A \frac{C_s}{\delta} \quad (23)$$

### 3. Control Mixto (CM)

El control mixto ocurre cuando la velocidad por transferencia de carga y la velocidad por transferencia de materia tienen valores similares. En este caso, la relación entre los controles es entre sus recíprocos.

$$\frac{1}{i_{CM}} = \frac{1}{i_{CTC}} + \frac{1}{i_{CTM}} \quad (24)$$

Reemplazando (15) y (22) en (24).

$$i_{CM} = \frac{i_0 \left[ \exp\left(\frac{(1-\beta)F}{RT}\eta\right) - \exp\left(-\frac{\beta F}{RT}\eta\right) \right]}{1 + \frac{i_0}{i_{L,a}} \exp\left(\frac{(1-\beta)F}{RT}\eta\right) - \frac{i_0}{|i_{L,c}|} \exp\left(-\frac{\beta F}{RT}\eta\right)} \quad (25)$$

En la ecuación (25) se debe diferenciar las densidades de corriente límite para las reacciones anódica y catódica, pues son parámetros cinéticos independientes. Si bien esta es la cinética generalizada, cuando las reacciones están desplazadas anódica o catódicamente es posible desprestigiar términos.

$$\text{Catódica:} \quad |i_c| = \frac{i_0 |i_{L,c}|}{i_0 + |i_{L,c}| \exp\left(\frac{\beta F}{RT}\eta\right)} \quad (26)$$

$$\text{Anódica:} \quad i_a = \frac{i_0 i_{L,a}}{i_0 + i_{L,a} \exp\left(-\frac{(1-\beta)F}{RT}\eta\right)} \quad (27)$$

### 2.3. Electroobtención del cobre

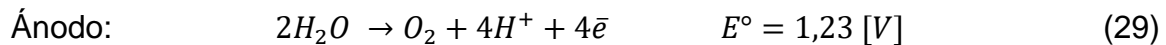
Para la obtención de cátodos de cobre de 99,99% de pureza, se aplica la electrolisis a una solución acuosa de ácido sulfúrico, sulfato de cobre y otras especies en menor proporción. El cobre es depositado en el cátodo o blank y la molécula de agua es

descompuesta sobre el ánodo. Este proceso es denominado Electroobtención o Electrowinning (EW).

El ánodo está conformado por una aleación de plomo, calcio y estaño, fabricado por laminación. El cátodo consiste en una placa permanente de acero inoxidable de tipo 316L. Estos están inmersos alternadamente en solución en una celda de 6 a 8 metros de largo y entre 1 y 1,5 metros de ancho y alto, con una densidad de corriente constante que se encuentra alrededor de los 250-360 [A/m<sup>2</sup>]. La distancia entre ánodo y cátodo se regula de modo de minimizar la caída de tensión que se produce por la resistencia del electrolito, manteniendo una separación adecuada para evitar cortocircuitos.

### 2.3.1. Voltaje aplicado a la celda

Como se vio en la sección 2.1, las reacciones principales catódica y anódica son:



Lo que implica que para realizar la electrolisis es necesario aplicar entre los dos electrodos una diferencia de potencial mayor a la diferencia mínima. En condiciones estándar la variación,  $\Delta E_e$ , es -0,89 [V]. El voltaje de celda normalmente se encuentra en torno a los 2 [V], con una eficiencia de corriente entre 92 y 96%. Esto da un consumo específico de energía cercano a 2 [kWh/kg] de cobre.

Se debe considerar que el voltaje de celda está constituido por los siguientes ítems:

- 1.- Potencial de reacción,  $\Delta E_e$ .
- 2.- Sobrepotencial en el cátodo,  $\eta_{Cu}$ .
- 3.- Sobrepotencial en el ánodo,  $\eta_{O_2}$ .
- 4.- Resistencia óhmica en el electrolito,  $R_{el}$ .

5.- Caída de voltaje en los contactos,  $V_{\text{contactos}}$ .

$$V_{\text{celda}} = \Delta E_e + \eta_{\text{Cu}} + \eta_{\text{O}_2} + R_{\text{el}} \cdot I + V_{\text{contactos}} \quad (30)$$

Los componentes del voltaje de celda se muestran en las curvas de polarización para una electroobtención típica a  $250 \text{ [A/m}^2\text{]}$  en la Figura 7.

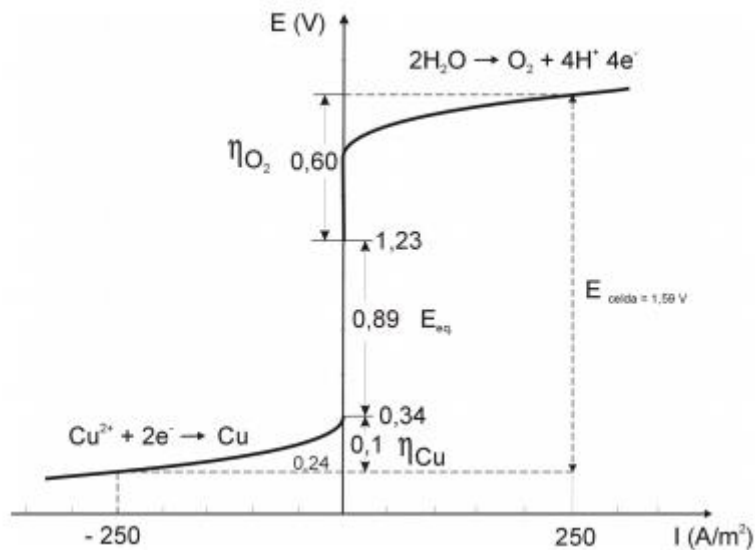


Figura 7. Curvas de polarización de la electroobtención de cobre a  $250 \text{ [A/m}^2\text{]}$ .

### 2.3.2. Composición del electrolito.

Los electrolitos contienen diversos componentes dependiendo del tipo de mineral que se lixivia y de los aditivos que se agregan. Esto incrementa la complejidad de control en las plantas con sistemas electroquímicos. La Tabla 1 muestra un aproximado de su composición. El cobalto y la goma guar se usan como aditivos, para evitar la corrosión de los ánodos de  $\text{PbCaSn}$  y para mejorar la calidad superficial del cátodo de cobre, respectivamente.

**Tabla 1. Composición típica de electrolito rico en electroobtención de cobre.**

<b>Componente</b>	<b>Concentración</b>
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	150-190 [g/L]
Cu	40-55 [g/L]
Fe	0,7-1,8 [g/L]
Mn	20-60 [ppm]
Co	200-300 [g/ton Cu]
Cl	20-30 [ppm]
Goma Guar	100-200 [g/ton Cu]

Mayoritariamente los elementos que más problemas traen son el hierro, el cloruro y el manganeso. Estos son incorporados al electrolito por arrastre o por selectividad limitada del proceso de SX, además del arrastre de orgánico. Bajas concentraciones de hierro son ventajosas para actuar como depolarizadores del ánodo, con lo cual bajan el sobrepotencial anódico, sin embargo, sobre 1,5 [g/L] el hierro disminuye la eficiencia de corriente por la reacción parasita de  $Fe^{2+}/Fe^{3+}$  en tanto el ánodo como el cátodo. Por otra parte, como se ha dicho anteriormente, el contenido de cloro sobre los 30 [ppm] produce pitting en los blank de acero inoxidable y el manganeso produce la oxidación del orgánico arrastrado y aumenta la corrosión de los ánodos al desprender la capa pasiva de óxido de plomo.

### **2.3.3. Temperatura de la celda**

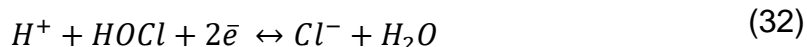
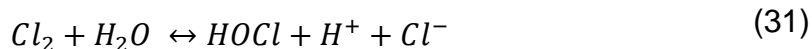
Es importante en el proceso mantener la temperatura constante, para minimizar el desprendimiento de óxido de plomo del ánodo, esto es alrededor de 45-50 [°C]. Además, mayores temperaturas aumentan la movilidad de iones y la solubilidad de algunas especies por lo que mejora la velocidad de transporte.

## CAPÍTULO 3. COMPORTAMIENTO DEL ION CLORURO

### 3.1. 3.1. Consideraciones Generales

La reacción general de la generación de gas cloro a partir de cloruro esta descrita en la ecuación (10). La literatura sobre el mecanismo de evolución del  $Cl_2$  es amplia y centrada principalmente en la producción de cloro a partir de soluciones de altas concentraciones de cloruro.

Varios estudios se han hecho donde se proponen diversos posibles mecanismos para la evolución de  $Cl_2$  en la superficie del electrodo, la mayoría depende del tipo oxido por el que este conformado el ánodo, es decir, el material del electrodo. Algunos de ellos están listados en la Tabla 9 del Anexo A. En particular, un estudio realizado [8] en electrodos de platino liso, platino poroso y oxido de rutenio/titanio ( $RuO_2/TiO_2$ ) han sugerido que la cinética de descarga de los iones cloruro puede ser descrita por las siguientes reacciones redox.



Donde estas reacciones se suman a la general (10).

Estos concluyen los siguientes al respecto:

- A) Las curvas de impedancia vs potencial están determinadas por la difusión de  $Cl_2$  en la interfase, cuando  $Cl^-$  está en exceso.
- B) Las curvas de corriente vs potencial determinan que la velocidad de formación de  $Cl_2$  es menor para el platino liso que para el platino poroso.
- C) La oxidación de  $Cl^-$  es lenta en electrodos de Rutenio ( $RuO_2/TiO_2$ ).
- D) A medida que la corriente aumenta, la constante de velocidad de reacción disminuye, efecto que es provocado por la polarización de las burbujas en la superficie del electrodo.

A pesar de que estos estudios se hicieron en distintas condiciones y factores, varios convergen en que la determinación de parámetros cinéticos de la evolución del cloro interviene un gran número de variables en las cuales no siempre se toman en adecuada consideración.

### 3.2. Difusión del Cloruro en EW

Debido a las bajas concentraciones del ion cloruro en el electrolito durante la electroobtención de cobre, el tipo de control que predominará para el par  $\text{Cl}^-/\text{Cl}_2$  es el transporte de masa, esto se puede corroborar en la Figura 3 del diagrama de Evans donde su curva de equilibrio es horizontal. Por lo tanto, su velocidad se rige por la ecuación (33). Se debe notar que el transporte por convección y por migración es irrelevante, esto al no haber agitación forzada del electrolito y a que el número de transporte del cloruro es despreciable frente a la difusión.

$$v = \frac{DA}{\delta} (C_s - C_e) \quad (33)$$

Bajo la premisa que todo ion de cloruro que llegue a la superficie del electrodo reaccionará inmediatamente, entonces el termino  $C_e$  es nulo. Las variables  $A$  y  $\delta$  son conocidos según la configuración del sistema. El espesor de la capa límite se puede estimar según el número de Reynolds, el número de Sherwood y el número de Schmidt que se unen para formar la siguiente ecuación empírica.

$$\delta = 3 \left( \frac{d_c}{u} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{\mu}{\rho} \right)^{1/6} D^{1/3} \quad (34)$$

Se han reportado valores de  $\delta$  para un electrolito sin agitación de 0,05 [cm], mientras que para un electrolito con agitación de 0,01 [cm]. [7]

Ahora, debido a la dificultad para predecir coeficientes de difusión a partir de consideraciones moleculares, se ha partido de ecuaciones teóricas modificadas al introducir parámetros empíricos. Las ecuaciones para predecir difusividades de solutos en líquidos son semiempíricas por necesidad, ya que la teoría de la difusión en líquidos todavía no está completamente explicada. A continuación, se presentan algunas correlaciones.

### 1. Correlación de Stokes-Einstein. [9]

Esta correlación está dada para difusión de moléculas grandes y esféricas o partículas en líquidos.

$$D_{AB} = \frac{kT}{6\pi\mu_B r_A} \quad (35)$$

Donde,  $\mu_B$  es la viscosidad del solvente B y  $r_A$  el radio (hipotético) del soluto. k es la constante de Boltzman ( $1,38 \times 10^{-23}$  [J/K]).

### 2. Correlación de Stokes-Einstein modificada.

La correlación Stokes-Einstein fue modificada para suponer que todas las moléculas son iguales, distribuidas en un retículo cúbico y cuyo radio molecular se expresa en términos del volumen molar.

$$D_{AB} = \frac{9,96 \cdot 10^{-16} T}{\mu V_A^{\frac{1}{3}}} \quad (36)$$

Donde,  $\mu$  es la viscosidad de la solución, en Pa·s, y  $V_A$  el volumen molar del soluto a su punto de ebullición normal, en m<sup>3</sup>/kg.

### 3. Correlación de Wilke.

La correlación fue basada en relaciones sugeridas por la teoría de Eyring quien trabajó con la ecuación de Stokes-Einstein.

$$D_{AB} = 7,4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}}}{\mu V_A^{0,6}} \quad (37)$$

Donde,  $\phi$  es el parámetro de asociación del solvente el cual es 2,6 para el agua,  $M_B$  es el peso molecular del solvente,  $\mu$  es la viscosidad de la solución en cP y  $V_A$  es el volumen molar del soluto como líquido a la temperatura normal de ebullición en  $\text{cm}^3/\text{mol}$ , donde para el cloruro es  $48,4 \times 10^{-7} [\text{cm}^3/\text{mol}]$ .

### 4. Correlación de Wilke-Chang. [10]

Esta correlación puede usarse para la mayoría de los propósitos generales cuando el soluto está muy diluido con respecto al disolvente.

$$D_{AB} = 1,173 \cdot 10^{-16} \frac{T(\phi \cdot M_B)^{\frac{1}{2}}}{\mu_B V_A^{0,6}} \quad (38)$$

Donde,  $\phi$  es el parámetro de asociación,  $M_B$  es el peso molecular del disolvente,  $\mu_B$  es la viscosidad del disolvente, en Pa·s y  $V_A$  es el volumen molar del soluto en el punto de ebullición.

### 5. Correlación de Nernst-Einstein, movilidad de partículas.

Esta correlación es la base de la teoría hidrodinámica.

$$D_{AB} = kT \frac{\mu_A}{F_A} \quad (39)$$

Con:

$$F_A = 6\pi\mu_B R_A \left( \frac{2\mu_B + R_A\beta_{AB}}{3\mu_B + R_A\beta_{AB}} \right) \quad (40)$$

Donde  $F_A$  es la movilidad de la partícula,  $\mu_B$  la viscosidad del disolvente puro,  $R_A$  el radio de la partícula que difunde y  $\beta_{AB}$  es el coeficiente de fricción.

#### 6. Correlación de Nernst-Einstein, movilidad iónica [11].

La movilidad iónica involucra la relación entre su velocidad y el campo eléctrico; la correlación es aplicable a la difusión de iones en disoluciones muy diluidas que permiten despreciar las fuerzas de interacción iónicas y, por tanto, igualar la fuerza eléctrica que actúa sobre un ion de carga  $z$  con la fuerza de fricción ejercida por el disolvente.

$$D_{AB}^{\infty} = \lambda_{AB}^{\infty} \cdot \frac{RT}{z^2 F^2} \quad (41)$$

Donde  $\lambda_{AB}^{\infty}$  es la conductividad del ion B y  $z$  es la carga del ion B.

#### 7. Correlación de Nernst-Haskell.

Esta correlación contempla la difusión de iones individuales. Para soluciones de una única sal en ausencia de un potencial eléctrico.

$$D_{AB}^0 = \frac{RT \left[ \frac{1}{|z_+|} + \frac{1}{|z_-|} \right]}{F^2 \left[ \frac{1}{\lambda_+^0} + \frac{1}{\lambda_-^0} \right]} \quad (42)$$

Donde  $z_+$  y  $z_-$  son las cargas del catión y del anión en valor absoluto, y  $\lambda_+^0$  y  $\lambda_-^0$  son las conductancias iónicas límite del catión y del anión.

### 3.3. Difusión de Gas Cloro a la Atmosfera

A diferencia de la difusión en líquidos, la difusión en medio gaseoso es varias magnitudes más rápida que la anterior. Por lo que no se considera como una etapa controlante para la eliminación del cloruro.

A pesar de que el peso del gas cloro es 2,5 veces mayor al del aire, su coeficiente de difusión queda dado por la correlación de Chapman-Enskog para gases diluidos a bajas presiones (Anexo B), siendo del orden de  $10^{-5}$  [m<sup>2</sup>/s].

### 3.4. Correlación

En base a lo descrito, el mecanismo queda definido netamente por la difusión del ion cloruro. El espesor de la capa límite se deriva del ajuste de datos experimentales en la sección de resultados y para el coeficiente de difusión se usa la correlación de Nernst-Einstein (Anexo B). Es así como el flujo de iones, y por tanto la eliminación de cloruro, queda determinado por la ecuación siguiente.

$$J \left[ \frac{\text{masa}}{\text{tiempo}} \right] = \frac{DA_{elec}C_S}{\delta} \quad (43)$$

Esto está condicionado a electrolitos sin impurezas, puesto que datos experimentales del comportamiento de Mn y Fe no fueron tomados.

## CAPÍTULO 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

### 4.1. Descripción General

Para realizar el estudio del control de ion cloruro y analizar la concentración final de cloruro, la parte experimental consideró hacer 5 factores; la densidad de corriente, la concentración inicial de cloruro, la temperatura del electrolito, impurezas presentes y material del ánodo. Para ello se realizó la electrolisis de una solución sintética de electrolito, haciendo variar la concentración inicial de  $\text{Cl}^-$  y la densidad de corriente aplicada, además de probar con electrodos de distintos materiales, para medir la cantidad de cloro gas generado.

#### 4.1.1. Reactivos

Los reactivos usados tanto para las soluciones de electrolito como para las soluciones de medición están mostrados en la Tabla 2.

Tabla 2. Detalle de Reactivos.

Reactivo	Formula	Concentración
Ácido Sulfúrico	$\text{H}_2\text{SO}_4$	95-98%
Sulfato de Cobre	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	-
Ácido Clorhídrico	$\text{HCl}$	37,3%
Sulfato de Hierro	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	-
Sulfato de Manganeso	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	-
Nitrato de Plata	$\text{AgNO}_3$	0,01N
Acetato de Sodio	$\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	-
Ácido Acético Glacial	$\text{CH}_3\text{COOH}$	17,5M

#### **4.1.2. Materiales y Equipos.**

Para cada experimento los equipos utilizados fueron dos fuentes de poder, que conectaban directamente los electrodos y un baño termostático de agua para mantener una temperatura constante del electrolito durante el tiempo del experimento. Todo material de vidrio usado tanto para la medición de reactivos y para los experimentos en sí, fueron lavados con ácido nítrico 1:1, de 15 a 30 minutos para evitar cualquier tipo de contaminación. Para el pesaje de los electrodos se utilizó una balanza con un rango de 0,0001[g].

Además, para la determinación de la concentración de cloruro se realizó un análisis potenciométrico, con un medidor de conductividad y electrodos de calomelano y de plata.

#### **4.1.3. Técnicas de Análisis.**

##### **- Análisis Potenciométrico.**

El análisis potenciométrico consiste en obtener la concentración de una especie por medio de la determinación del potencial que se genera entre dos electrodos en función del volumen de un valorante. Las valoraciones potenciométricas aportan datos más confiables que los obtenidos en las valoraciones con indicadores químicos, además de ser especialmente útiles para disoluciones coloreadas o turbias y para detectar la presencia de especies desconocidas.

Para la determinación de cloruro se utiliza como electrodo de referencia un electrodo de calomelano, que nos da un potencial constante, mientras que el electrodo indicador es un electrodo de plata, el cual nos dará la diferencia de potencial que medirá el equipo. La configuración se muestra en la Figura 8.

La solución de valoración, o agente valorante, que se utiliza es el nitrato de plata ( $\text{AgNO}_3$ ). Como las muestras que se medirán en cada experimento son del orden de los ppm, la concentración de la solución será de 0,01N de  $\text{AgNO}_3$ .

Para la metodología de valoración potenciométrica se debe realizar un seguimiento del potencial entre el electrodo indicador y el electrodo de referencia en función del volumen agregado del agente valorante, en este caso cada 0,1 [mL]. La determinación del punto de equilibrio de la valoración se observa mediante un gráfico de volumen añadido vs potencial medido, donde se dibujan tangentes para obtener el volumen del punto de inflexión y luego reemplazar en la ecuación (44). [12]

$$C_{Cl^-} = \frac{V_{añadido} \cdot C_{AgNO_3,N} \cdot PA_{Cl}}{V_{muestra}} \cdot 1000 \quad (44)$$

Donde:  $C_{Cl^-}$ : Concentración de cloruro, en ppm.

$V_{añadido}$ : Volumen utilizado en el punto de inflexión, en mL.

$C_{AgNO_3,N}$ : Concentración de nitrato de plata, en N.

$PA_{Cl}$ : Peso atómico de Cl, en g/mol.

$V_{muestra}$ : Volumen de la muestra, en mL.



Figura 8. Equipo de determinación potenciométrica de cloruros.

Para ver la precisión del método se confeccionó una muestra de 50 [ppm] de  $\text{Cl}^-$  a la cual se le hizo lectura de cloruro 5 veces a distintas horas y días. El valor que se obtuvo fue de  $50,48 \pm 2,15$  [ppm], resultando en un error relativo de 4,2%. Los cálculos se presentan en el Anexo C.

### - Espectroscopía de Absorción Atómica.

La espectroscopía de absorción atómica es el método más empleado para la determinación de metales en una amplia variedad de matrices. Su popularidad se debe a su especificidad, sensibilidad y facilidad de operación. En esta técnica, la muestra en forma líquida es aspirada a través de un tubo capilar y conducida a un nebulizador donde ésta se desintegra y forma un rocío o pequeñas gotas de líquido.

Estas gotas son conducidas a una llama de flujo laminar. La llama tiene como función generar átomos en su estado fundamental, de los elementos presentes en la muestra. Temperaturas cercanas a los 1500–3000 °C son suficientes para producir la atomización de un gran número de elementos, los que absorberán parte de la radiación proveniente de la fuente luminosa.

La concentración de un elemento en una muestra se determina por comparación de la absorbancia de la solución muestra con la absorbancia de soluciones estándar de concentración conocida.

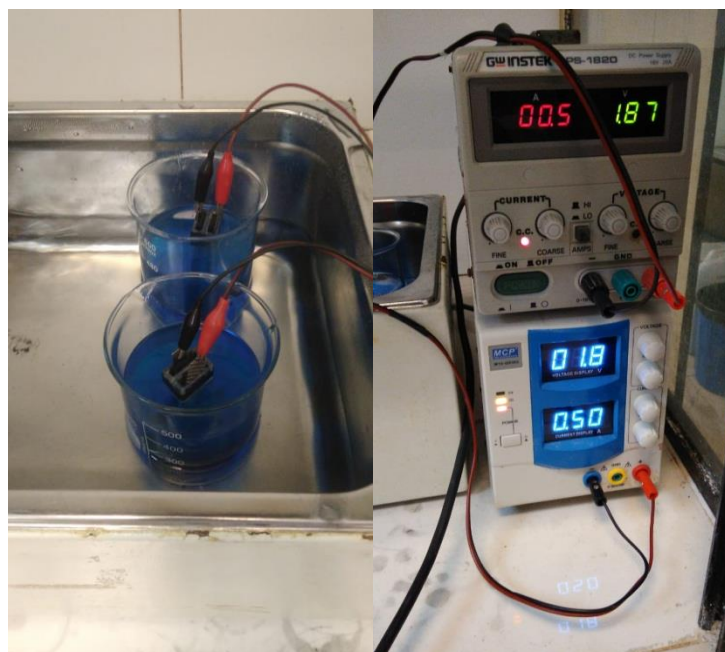
Cuando la absorbancia de soluciones estándar y de concentración conocida del elemento a determinar se grafica versus la concentración, se obtiene una curva de calibración. La curva así obtenida es generalmente lineal a bajas concentraciones y la concentración de la muestra puede ser determinada por interpolación de su absorbancia en la curva de calibración.

Debido a fallas técnicas, el equipo de laboratorio no pudo utilizarse y por lo que las muestras de cobre no fueron leídas. Las únicas muestras que fueron leídas por absorción atómica fueron aquellas que contenían hierro y manganeso.

## 4.2. Metodología Experimental

### 4.2.1. Configuración del experimento

El experimento se desarrolló en un baño de agua termostatzado para mantener la temperatura fija del electrolito durante todo el tiempo de electrolisis. Cada experimento fue realizado en un sistema batch, consistente en un vaso precipitado con 450 [mL] de electrolito, un cátodo de acero inoxidable 316L y un ánodo de plomo puro. El sistema se muestra en la Figura 9.



a)

b)

**Figura 9. Configuración del experimento. a) Celdas de electrolisis en baño termostático. b) Fuentes de poder.**

Las soluciones de electrolito sintético tienen una matriz de 45 [g/L] de cobre y 180 [g/L] de ácido sulfúrico, y sus concentraciones de cloruro para cada análisis se detallan en la Tabla 2, las cuales se hicieron con agua desionizada y reactivos de grado analítico.

Tabla 3. Concentraciones de cloruro en solución.

Experimento	Solución	Concentración de Cloruro [ppm]	Otros
1	N°1	49	-
	N°2	46	-
2	N°3	60	-
	N°4	72	-
3	N°5	48	-
4	N°6	52	1,1 [g/L] Fe <sup>2+</sup>
	N°7	54	60 [ppm] Mn <sup>2+</sup>
	N°8	49	1 [g/L] Fe <sup>2+</sup> 55 [ppm] Mn <sup>2+</sup>
5	N°9	52	-

El tiempo de cada electrolisis fue de 4 horas, a excepción del análisis de impurezas, para tener una diferencia notoria en la medición de cloruros. Al inicio y término de cada experimento se pesaron tanto los ánodos como los cátodos para el cálculo de masa de cobre depositada y la variación de masa de plomo.

#### 4.2.2. Experimentos

1. Densidad de Corriente Variable: En este análisis se experimentó con 4 densidades de corriente distintas; 100, 225, 400 y 645 [A/m<sup>2</sup>], a 45 [°C] y una concentración inicial de 49 [ppm] de cloruro.
2. Concentración de Cloruro Variable: Se varió la concentración inicial de cloruro en cada experimento, 46, 60 y 72 [ppm]. Se usó una densidad de corriente de 160 [A/m<sup>2</sup>] y 45 [°C] en cada uno.
3. Temperatura Variable: Se hicieron 2 experimentos, a 25 [°C] y a 55 [°C]. Ambos a 85 [A/m<sup>2</sup>] y 48 [ppm] de cloruro inicial.

4. Impurezas: Se hicieron 3 experimentos con soluciones conteniendo hierro y manganeso (soluciones N°6, 7 y 8), a 125 [A/m<sup>2</sup>] y 45 [°C].
5. Material de ánodo: Se hicieron 2 experimentos, uno con un ánodo de grafito y otro con un ánodo de malla de titanio. Ambos con la misma solución (N°9) a 200 [A/m<sup>2</sup>] y 45 [°C].

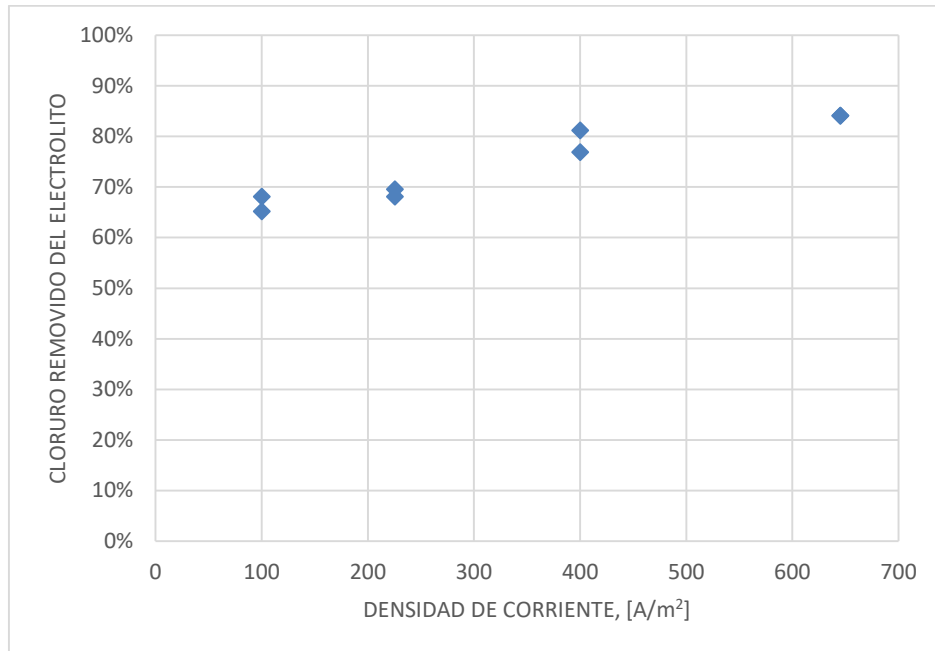
## CAPÍTULO 5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los resultados de los siguientes puntos son los obtenidos de la determinación de cloruro antes y después de cada experimento. La tabla de datos completa se encuentra en el Anexo D. Cabe destacar que todos los experimentos han sido realizados en duplicado y se encuentran dentro del error aceptable.

### 5.1. Densidad de Corriente

La Figura 10 muestra el gráfico de los resultados de los experimentos que se realizaron a distintas densidades de corriente. Se puede apreciar que la tendencia es lineal, es decir, a mayor densidad de corriente mayor es la velocidad de generación de cloro gas. A una densidad de corriente de  $100 \text{ [A/m}^2\text{]}$  se eliminó un 65% de cloruro llegando a una concentración de 16-17 [ppm] finales, mientras que a  $645 \text{ [A/m}^2\text{]}$  se eliminó un 84% de cloruro llegando a una concentración final de 8 [ppm] en solución. A partir de la pendiente del ajuste de los puntos experimentales es posible indicar que existe una tasa de remoción de 0,03% de cloruro por unidad de densidad de corriente, a las 4 horas de electrólisis.

Para un mejor entendimiento de la tendencia, se debió haber hecho un análisis potenciométrico para determinar la influencia de la transferencia de carga de la evolución del oxígeno sobre la evolución del cloro. Como se mencionó anteriormente la transferencia de masa del cloruro tiene una densidad de corriente límite, lo que implica que en este caso no se ha alcanzado, pues la eliminación de cloro aumenta al aumentar la densidad de corriente. Se puede deducir entonces que la reacción del oxígeno pudo haber aumentado su sobrepotencial al aumentar la densidad de corriente.



**Figura 10. Resultados del primer análisis. 49 [ppm] Cl<sup>-</sup> inicial, 4 [h] de electrolisis y 45[°C].**

Por otra parte, la Tabla 4 tiene un resumen de datos donde se puede apreciar que no hay un incremento considerable con respecto al consumo energético de la celda.

**Tabla 4. Consumo energético de experimentos A.1.**

Experimento	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Voltaje [V]	Cloruro Removido %	CEE [kWh/kg]
A.1.1.1	100	1,7	65%	1,45
A.1.1.2	100	1,8	68%	1,55
A.1.2.1	225	2,0	68%	1,58
A.1.2.2	225	2,0	70%	1,57
A.1.3.1	400	2,2	77%	1,83
A.1.3.2	400	2,3	81%	1,98
A.1.4.1	645	2,7	84%	2,19
A.1.4.2	645	3,0	84%	2,46

## 5.2. Concentración de Cloruro Variable

Según la Figura 11, al igual que el punto anterior, se aprecia una clara tendencia lineal. Por las cantidades de cloruro, el mecanismo de transferencia siempre será por transferencia de masa. Si consideramos la velocidad de difusión (ecuación (33)), al aumentar el cloruro inicial,  $C_s$ , ésta aumenta proporcionalmente y por ende mayor cantidad de cloruro será removido en un mismo intervalo de tiempo. Con una concentración inicial de 46 [ppm] se obtuvo un 70% de cloruro removido, llegando a un 82% con 72 [ppm] iniciales.

El valor del espesor de la capa límite es un valor totalmente empírico que va ente 0,03 [cm] a 0,05 [cm] para soluciones no agitadas, por lo que se compara en la Figura 12 la correlación de la difusión con los datos experimentales obtenidos, determinado su valor en 0,04 [cm].

Como se puede ver en la Tabla 5, no hubo aumento en el consumo de energía por lo que se puede descartar la posibilidad de que el cloruro haya quedado en el cátodo como cloruro cuproso ( $\text{CuCl}$ ), pues la eficiencia se mantuvo dentro del rango de 99%.

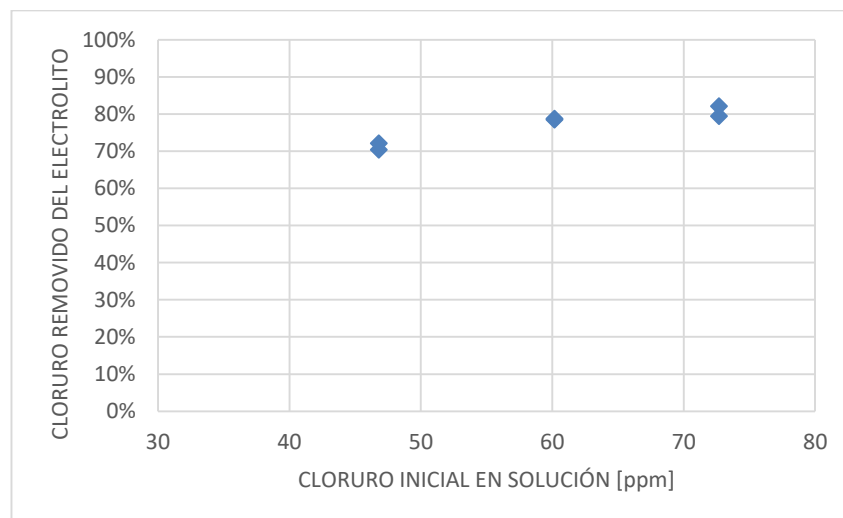
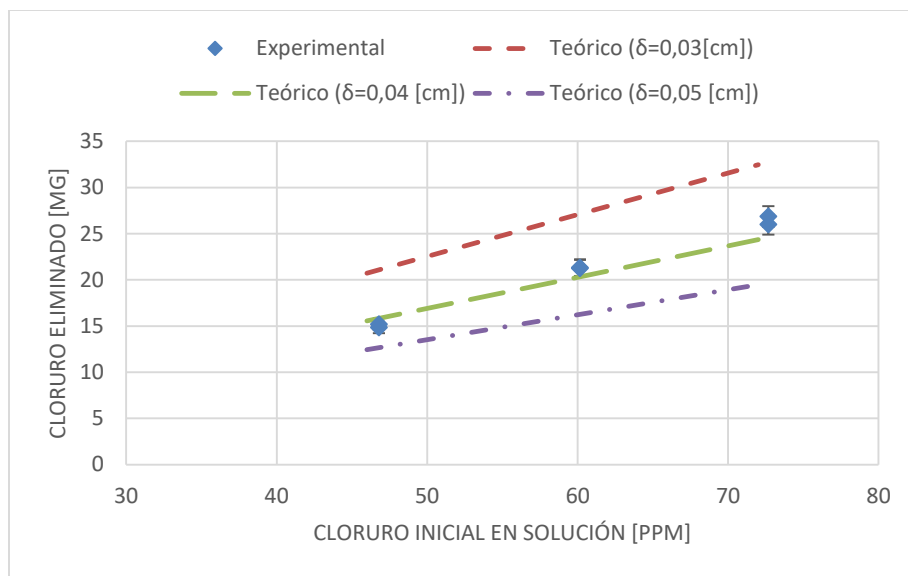


Figura 11. Resultados segundo análisis. 160 [ $\text{A}/\text{m}^2$ ], 4 [h] de electrolisis y 45[°C].

**Tabla 5. Consumo energético de experimentos A.2.**

Experimento	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Removido %	CEE [kWh/kg]
A.2.1.1	46,79	13,82	70%	1,58
A.2.1.2	46,79	13,02	72%	1,61
A.2.2.1	60,16	12,92	79%	1,63
A.2.2.2	60,16	12,76	79%	1,72
A.2.3.1	72,67	12,98	82%	1,58
A.2.3.2	72,67	14,89	80%	1,58



**Figura 12. Comparación de la velocidad de difusión teórico y experimental para distintos valores de espesor de capa límite. 160 [A/m<sup>2</sup>], 4 [h] de electrolisis y 45[°C].**

### 5.3. Temperatura Variable

Tanto la Tabla 6 y la Figura 13 muestran los resultados cambiando la temperatura. El experimento a 22[°C] disminuyó entre un 65 y 68% de cloruro en solución, valor similar a 55[°C] que disminuyó entre 62 y 65%. Usando la tasa de remoción obtenida en el análisis 1, se puede obtener el dato estándar a 45 [°C], siendo este 65,48%.

Hay que tener en cuenta que el porcentaje de error que tiene el método de lectura es de un 4,2%, por ello no se puede apreciar ningún cambio considerable, así que el análisis no es concluyente.

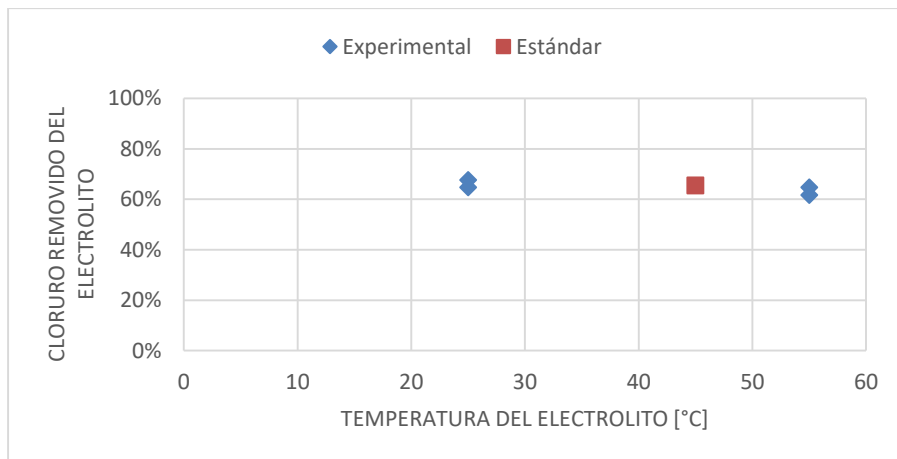


Figura 13. Resultados tercer análisis. 85 [A/m<sup>2</sup>], 48 [ppm] Cl<sup>-</sup> inicial y 4 [h] de electrolisis.

Tabla 6. Consumo energético de experimentos A.3.

Experimento	Cloruro Removido %	Temperatura [°C]	CEE [kWh/kg]
A.3.1.1	65%	25	1,71
A.3.1.2	68%	25	1,73
A.3.2.1	62%	55	1,54
A.3.2.2	65%	55	1,53

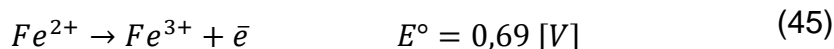
## 5.4. Impurezas

Como se presenta en la Tabla 7, al agregar impurezas la velocidad de eliminación de cloruro aumenta considerablemente en comparación con análisis 1 y 2. Sin la presencia de impurezas y a 100 [A/m<sup>2</sup>], se elimina el 65-68% de ion cloruro en 4 horas. La muestra que solo tenía hierro (Fe<sup>2+</sup>) presente en el electrolito demoró 2,3 horas en eliminar el 90% del cloruro en solución (52 [ppm] iniciales), mientras que la solución que solo contenía manganeso (Mn<sup>2+</sup>) eliminó el 78% del cloruro en 4 horas. Ahora, si vemos la muestra que contenía hierro y manganeso, eliminó la totalidad del cloruro en 1,5 horas; sin embargo, aumentan las partículas de óxido de manganeso en suspensión.

Tabla 7. Resumen de resultados de experimentos A.4.

Exp.	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Tiempo de electrolisis [h]	Cloruro Removido %	Fe Inicial [mg/L]	Fe Final [mg/L]	Mn Inicial [mg/L]	Mn Final [mg/L]	CEE [kWh/kg]
A.1.1.1	100	4	65%	-	-	-	-	1,45
A.1.1.2	100	4	68%	-	-	-	-	1,55
A.4.1.1	125	4	78%	-	-	59,5	51,0	1,74
A.4.1.2	125	4	78%	-	-	59,5	52,0	1,71
A.4.2.1	125	2,3	90%	1128	1127	-	-	1,79
A.4.2.2	125	2,3	92%	1128	1130	-	-	1,77
A.4.3.1	125	1,5	100%	1019	1020	55,0	53,7	1,63
A.4.3.2	125	1,5	100%	1019	1021	55,0	52,8	1,55

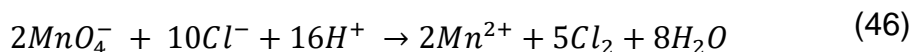
En el ánodo, la reacción que ocurre de Fe(II) es la siguiente.



Estudios confirman [13] que la evolución del oxígeno ocurre simultáneamente con la oxidación del ferroso en sobrepotenciales mayores a 1,5 [V]. Esto debido a que la oxidación ocurre solamente sobre la capa de óxido de plomo (PbO<sub>2</sub>) en el ánodo.

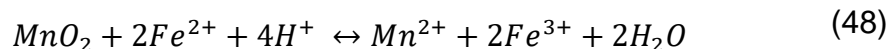
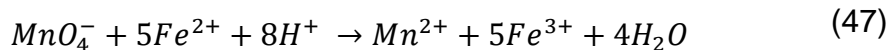
Esto podría sugerir que la reacción  $Fe^{+2}/Fe^{+3}$  disminuye el sobrepotencial de la evolución del oxígeno, dando paso a la evolución del cloruro.

Ahora, en el caso del manganeso, este tiene 5 estados de oxidación principales: Mn(II), Mn(III), Mn(IV), Mn(VI) y Mn(VII). El ion manganeso ( $Mn^{2+}$ ) se oxida en primer lugar a  $Mn^{+3}$  y este a su vez a  $MnO_4^-$ , junto con la formación de partículas sólidas de  $MnO_2$ . El ion permanganato ( $MnO_4^-$ ) produce un aumento de potencial redox en el electrolito, favoreciendo el desprendimiento del cloro gaseoso, según la reacción (46).



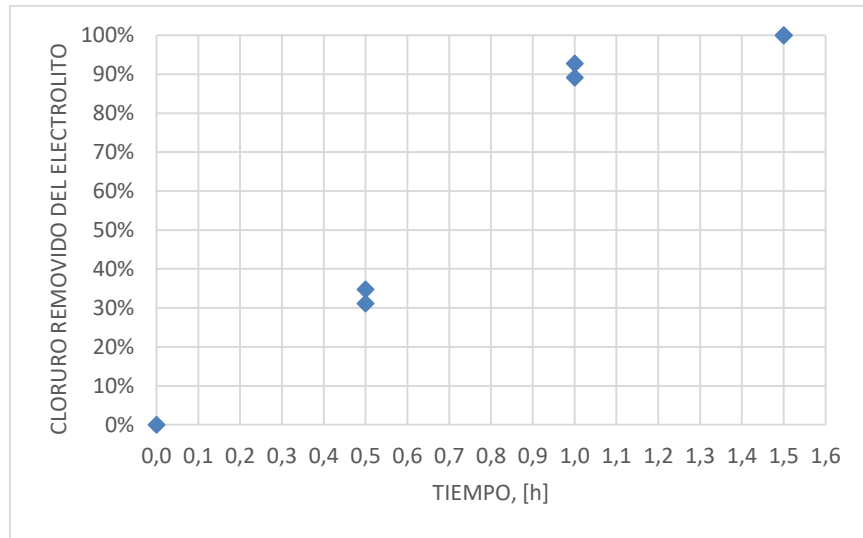
Esto concuerda con lo experimental, al aumentar la velocidad de eliminación de cloro gas.

Finalmente, considerando ambas impurezas existe sinergia positiva en la eliminación de cloruro, la presencia de  $Fe^{2+}$  reduce al permanganato a especies de menor estado de oxidación, como se muestra en la reacción (47).



Sin embargo, como se ve en los datos obtenidos, la velocidad de eliminación de cloruro es mayor que en los dos primeros casos. Esto sugiere que la reacción no estaría ocurriendo debido a que el potencial de celda no es suficiente, favoreciendo la eliminación de cloruro.

Se tomaron datos de la eliminación de cloruro en el tiempo para los experimentos 4.3.1 y 4.3.2, estos se muestran en la Figura 14. En ella se puede apreciar que a los 30 [min] ya se había eliminado el 32% del cloruro en solución y a 1 [h] el 90% de este.



**Figura 14. Experimento A.4.3 en el tiempo. 125 [A/m<sup>2</sup>], 49 [ppm] de Cl<sup>-</sup> inicial y 45 [°C].**

Por otra parte, cabe destacar que no hubo gran cambio entre el consumo específico de energía dentro de este experimento, sin embargo, al tener reacciones parásitas el consumo aumenta en comparación con los análisis 1 y 2.

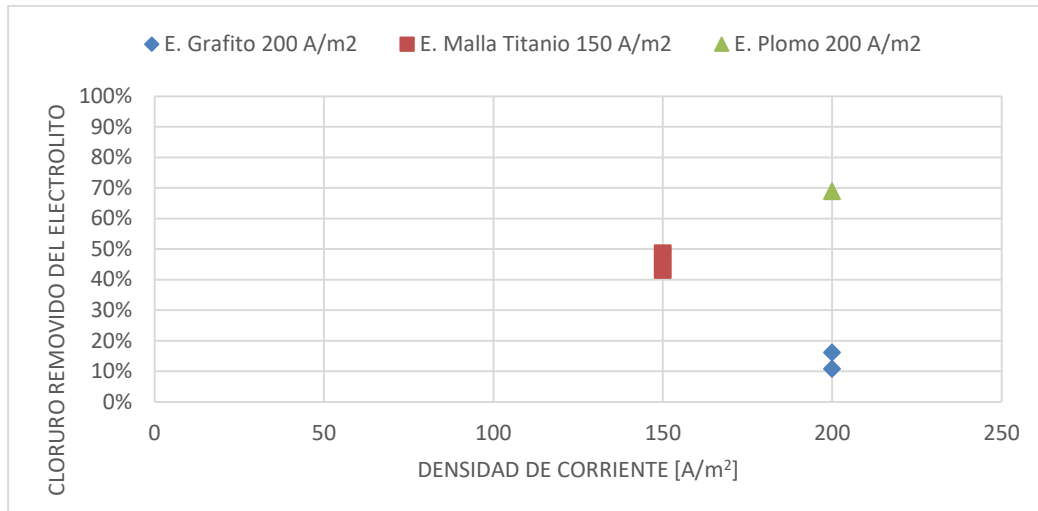
## 5.5. Ánodo Variable

En este análisis se comparó el grafito con malla de titanio como material del ánodo. La densidad de corriente fue de 200 [A/m<sup>2</sup>], pero al iniciar el experimento con malla de titanio el voltaje aumento sobre los 36 [V], provocando que la fuente de poder limitara su funcionamiento y no alcanzara la intensidad de corriente deseada. Es por ello que se trabajó con una densidad de corriente de 150 [A/m<sup>2</sup>] para evitar problemas con la fuente de poder.

En el experimento, ambos materiales presentan un bajo desempeño a diferencia del ánodo de plomo, como se ve en la Figura 15. En el mismo tiempo el grafito logró eliminar 11-16% de cloruro contra un 43-49% del titanio, estos datos se muestran en la Tabla 8. En las mismas condiciones el ánodo de plomo elimina un 68,9% del cloruro en solución.

**Tabla 8. Resumen de resultados de experimentos A.5.**

Exp.	Material	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Voltaje [V]	Cloruro Removido %	CEE [kWh/kg]
A.5.1.1	Grafito	200	2	11%	1,75
A.5.1.2	Grafito	200	1,9	16%	1,64
A.5.2.1	Malla Titanio	150	22,6	49%	18,71
A.5.2.2	Malla Titanio	150	22,6	43%	18,58



**Figura 15. Comparación distintos materiales de ánodo. 52 [ppm] Cl<sup>-</sup> inicial, 4 [h] de electrolisis y 45 [°C].**

En el caso del grafito, debido a su superficie porosa y a la poca mojabilidad del material, dificultaron la desadherencia de las burbujas de cloro gaseoso y el crecimiento y nucleación de estas. Además, presentó deterioro físico del ánodo, contaminado en gran medida el electrolito. En la Figura 16 se puede ver evidencia al respecto.

El titanio tiene una mayor resistividad que el grafito y el plomo, diferencia de un orden de magnitud, resultando en un alto voltaje de celda. A pesar que el óxido de titanio es muy buen conductor, el titanio puro, como el utilizado, no tiene las mismas características. Finalmente, tanto el titanio como el grafito quedan descartados como opciones de material de ánodo.



**Figura 16. Experimento A.5.1.1. Burbuja entre la superficie del electrolito y el ánodo de grafito.**

## **5.6. Aplicación en la Industria.**

El objetivo industrial es mantener la concentración de cloruro en el electrolito entorno a los 25 [ppm] para no generar problemas de picado de blanks de acero ni de corrosión de la estructura de la nave de EW. Si, por ejemplo, se considera celdas de sacrificio, como celdas aisladas de electroobtención en funcionamiento batch y con un electrolito de avance con 49 [ppm] de cloruro, se lograría llegar a la concentración adecuada en aproximadamente 34 minutos, como tiempo de residencia de electrolito en celda. Lo anterior se puede inferir desde la Figura 14, donde se muestra el tiempo de remoción desde el electrolito con hierro y manganeso presente, usando solo la mitad de la densidad de corriente que se usa en celdas convencionales, lo que resulta muy beneficioso.

## CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES

Las principales conclusiones de este trabajo son:

- El mecanismo de control de la eliminación de ion cloruro en electroobtención de cobre es por transporte de masa. Esto es confirmado por el comportamiento lineal del cloruro al aumentar su concentración en el electrolito.
- La electrolisis a diferentes temperaturas no afecta la tasa de eliminación de cloruro desde el electrolito.
- La remoción de cloruro no es afectada de forma significativa por el aumento de la densidad de corriente desde los 100 [A/m<sup>2</sup>].
- La presencia de las impurezas (Fe<sup>2+</sup> y Mn<sup>2+</sup>) en el electrolito actúan sinérgicamente acelerando la eliminación de cloruro; en 1,5 horas se logra el 100% de eliminación desde una concentración inicial de 52 ppm.
- La proyección a escala industrial, al considerar una reducción del cloruro del electrolito de 45 a 25 ppm se podría lograr en aproximadamente 34 [min] en un sistema batch a una densidad de corriente de 125 A/m<sup>2</sup>.
- El empleo directo de ánodos de titanio y de grafito no mejoraron las condiciones electroquímicas para la eliminación de cloruro.

Bajo la información obtenida, el control de electrolito podría llevarse a cabo variando la densidad de corriente y manteniendo control de las impurezas. Sin embargo, esto no es suficiente para contrarrestar la ineficiencia de SX. Por lo que se presentan las siguientes recomendaciones para trabajos futuros:

- Realizar análisis potenciométricos para evaluar la acción de las impurezas sobre la eliminación del ion cloruro.
- Probar con otros materiales que disminuya el sobrepotencial anódico y permita la evolución de cloro.
- Comprobar los resultados obtenidos de eliminación de cloruro, mediante el empleo de electrolito industrial.

## Referencias

- [1] J. Aragón y J. Camus, «Efecto de la concentración de ion cloruro en la estructura de electrodeósitos de cobre,» *Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales*, vol. 31, 2011.
- [2] W. Gauvin y C. Winkler, «The Effect of Chloride Ions on Copper Deposition,» *Journal of the Electrochemical Society*, pp. 71-77, 1952.
- [3] D. Burkhardt, «Understanding Wash Efficiency and Chloride Transfer in Copper Solvent Extraction,» *The Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 55, nº 7, pp. 34-37, 2003.
- [4] C. González Pérez, «Open Course Ware de la Universidad de Salamanca: Introducción a los Métodos Electro-Analíticos,» 9 Marzo 2009. [En línea]. Available: [http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course\\_files/Tema\\_7.pdf](http://ocw.usal.es/ciencias-experimentales/analisis-aplicado-a-la-ingenieria-quimica/contenidos/course_files/Tema_7.pdf).
- [5] R. Ortiz, «Memoria de Ingeniería Civil en Minas y Magister en Ciencias de la Ingeniería: Diseño y Cinética de una Celda Tipo “Squirell Cage” de Electroobtención de Cobre Basada en la Electro Diálisis Reactiva,» Universidad de Chile, Santiago, 2004.
- [6] E. Domic Mihovilovic, *Hidrometalurgia: Fundamentos, Procesos y Aplicaciones*, Santiago: Consejo Minero de Chile, 2001.
- [7] NN. [En línea]. Available: [http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ApuntesUnidad5\\_24938.pdf](http://depa.fquim.unam.mx/amyd/archivero/ApuntesUnidad5_24938.pdf).
- [8] J. Harrison, «Electrocatalysis and the Chlorine Evolution Reaction,» *Electrochimica Acta.*, vol. 28, nº 11, pp. 1561-1568, 1983.

- [9] F. Pamplona, «Memoria de Magister en Ciencias-Química: Difusividad de gases en soluciones acuosas de sales de amonio cuaternario,» Universidad Nacional de Colombia, 2004.
- [10] C. C. Fierro, «tecno.cruzfierro,» Instituto Tecnológico de Durango, 2018. [En línea]. Available: <http://tecno.cruzfierro.com/formularios/difusividad>.
- [11] R. Betancourt, Libro: Transferencia Molecular de Calor, Masa y/o Cantidad de Movimiento, Universidad Nacional de Colombia, 2008.
- [12] H. Willard, de *Libro: Métodos Instrumentales de Análisis*, Editorial Continental SA., 1972, p. 853.
- [13] V. Tjandrawan y M. Nicol, «Electrochemical Oxidation of Iron(II) Ions on Lead Alloy Anodes,» *Hydrometallurgy*, pp. 81-88, 2013.
- [14] S. Trasatti, «Progress in the Understanding of the Mechanism of Chlorine Evolution at Oxide Electrodes,» *Electrochimica Acta*, vol. 32, nº 3, pp. 369-382, 1987.
- [15] L. Janssen, G. Visser y E. Barendrecht, «Effect of Molecular Chlorine Diffusion on Theoretical Potential-Current Density Relations for Chlorine Evolving Electrode,» *Electrochimica Acta*, vol. 28, nº 2, pp. 155-163, 1983.
- [16] M. Loshkarev, A. Kriukova, Y. Loshkarev y T. Diachenko, «Influence of Chloride ion on the Rate of Inhibited Electrode Processes,» *Electrochimica Acta*, vol. 9, pp. 1119-1127, 1964.
- [17] Z. Nagy, J. Blaudeau, N. Hung y D. Z. L.A Curtiss, «Chloride Ion Catalysis of the Copper Deposition Reaction,» *J. Electrochem. Soc.*, vol. 142, nº 6, pp. 87-89, 1995.
- [18] «Métodos de Estimación de Difusividad,» [En línea]. Available: <http://tecno.cruzfierro.com/formularios/difusividad>.

- [19] H. Aminian y C. Bazin, «Copper Electrowinning: Modelling and Simulation,» *Electrochemical Society Proceedings*, vol. 2000, nº 14, pp. 315-325, 2000.
- [20] V. Almagro Huertas, «Cinética Electroquímica,» *Revistas Científicas de la Universidad de Murcia*, vol. 23, nº 3-4, pp. 317-340, 1964.
- [21] U. d. Valencia, «Fenomenos de Transporte y Conductividad Electrolítica,» [En línea]. Available: [https://www.uv.es/tunon/QFIII/tema\\_4.pdf](https://www.uv.es/tunon/QFIII/tema_4.pdf).
- [22] T. Subbaiah y S. Das, «Effect of Some Common Impurities on Mass Transfer Coefficient and Deposit Quality During Copper Electrowinning,» *Hydrometallurgy*, vol. 36, pp. 271-283, 1994.
- [23] J. Ipinza, J. Ibáñez y A. Pagliero, «Mecanismo de la Formación de Compuestos de Manganeso en Electrolitos Ácidos,» *Revista de Metalurgia*, vol. 43, pp. 11-19, 2007.

## Anexo A

Tabla 9. Algunos mecanismos de evolución de cloruro propuestos para ánodos de óxidos.

Mecanismo	Autor (año)
$2Cl^- = Cl_{2(surf)} + 2\bar{e}$ $Cl_{2(surf)} \rightarrow Cl_{2(bulk)}$	R. G. Erenburg (1972)
$Cl^- = Cl_{ad} + \bar{e}$ $2Cl_{ad}^- \rightarrow Cl_2$	G. Faita (1972)
$Cl^- = Cl_{ad} + \bar{e}$ $Cl_{ad} + Cl^- \rightarrow Cl_2 + \bar{e}$	L. J. J. Janssen (1977)
$O_{ad} + Cl^- \rightarrow OCl_{ad} + \bar{e}$ $OCl_{ad} + Cl^- \rightarrow O_{ad} + Cl_2 + \bar{e}$	L. D. Burke (1979)
$HClO + HCl \rightarrow Cl_2 + H_2O$ $S-OH_2 \rightarrow S-OH + H^+$ $S-OH \rightarrow S-O + H^+ + \bar{e}$ $S-O + Cl^- \rightarrow S-OCl + \bar{e}$ $or \begin{cases} S-OCl + Cl^- + H^+ \rightarrow S-OH + Cl_2 \\ S-OCl + Cl^- \rightarrow S-O + Cl_2 + \bar{e} \end{cases}$	R. G. Erenburg (1984)

## Anexo B

### Cálculo del coeficiente de difusión del cloruro.

Se usó la correlación de Nernst-Einstein, para movilidad iónica.

$$D_{AB}^{\infty} = \lambda_{AB}^{\infty} \cdot \frac{RT}{z^2 F^2}$$

Donde para el cloruro los valores son:

$$\lambda_{Cl^-}^{\infty} = 106,96 \left[ \frac{S \cdot cm^2}{mol} \right], a 45^{\circ}C.^1$$

$$z = 1 [eq]$$

$$T = 318[K]$$

$$\therefore D_{Cl^-}^{\infty} = 3,037 \cdot 10^{-9} \left[ \frac{m^2}{s} \right]$$

La tabla siguiente resume los valores del coeficiente de difusión del cloruro para las distintas correlaciones descritas anteriormente.

**Tabla 10. Valor coeficiente de difusión para el cloruro según distintas correlaciones.**

<b>Correlación</b>	<b>Coef. De Difusión [m<sup>2</sup>/s]</b>
<b>Stokes-Einstein</b>	$2,124 \cdot 10^{-9}$
<b>Nernst-Haskell</b>	$1,876 \cdot 10^{-5}$
<b>Wilke</b>	$6,51 \cdot 10^{-10}$
<b>Tyn y Calus</b>	$1,937 \cdot 10^{-5}$

<sup>1</sup> Dato obtenido de [18] y [23].

### Cálculo del coeficiente de difusión del cloro.

Se usó la correlación de Chapman-Enskog para difusión de gases.

$$D_{AB} = \frac{0,001858 \cdot T^{\frac{3}{2}} \left[ \frac{M_A + M_B}{M_A M_B} \right]^{\frac{1}{2}}}{P \sigma_{AB}^2 \Omega_D}$$

Donde  $M_i$  es el peso molecular de la especie  $i$ ,  $\sigma$  es el diámetro de colisión efectiva entre A y B, y  $\Omega$  es la colisión integral, la cual es una función de la constante de Boltzman, la temperatura y la constante de fuerza de Leonard-Jones.

Ahora, para el cloro:

$$M_A = 70,846 \left[ \frac{g}{mol} \right]; M_B = 28,966 \left[ \frac{g}{mol} \right]$$

$$P = 1[atm]; T = 318 [K]$$

$$\sigma_{AB} = \frac{\sigma_A + \sigma_B}{2} = 3,964 [\text{Å}]$$

$$\Omega_D = f \left( \frac{kT}{\sqrt{\epsilon_A \epsilon_B}} \right) = 1,075^2$$

$$\therefore D_{Cl_2} = 1,37 \cdot 10^{-5} \left[ \frac{m^2}{s} \right]$$

---

<sup>2</sup> Datos obtenidos de [11].

## Anexo C

### Error de determinación de cloruros por potenciometría

Se hicieron 5 mediciones de cloruro de una solución de 180[g/L] de ácido sulfúrico, 45 [g/L] de sulfato de cobre y 50 [ppm] de cloruro. Por medio del cálculo de mínimos cuadrados se obtuvo su desviación estándar y su % de error.

Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

**Tabla 11. Mediciones de error de determinación de cloruro.**

<b>Medición</b>	<b>Resultado</b>
<b>1</b>	48,21 [ppm]
<b>2</b>	51,05 [ppm]
<b>3</b>	49,63 [ppm]
<b>4</b>	49,63 [ppm]
<b>5</b>	53,88 [ppm]
<b>Promedio</b>	50,48 [ppm]
<b>Desviación Estándar</b>	2,15
<b>% Error</b>	<b>4,2%</b>

## Anexo D

Tabla 12. Resumen de datos experimentos A.1. A 45[°C]

Exp.	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Intensidad de corriente [A]	Voltaje [V]	Tiempo de electrolisis	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Eliminado [mg]	% Cloruro Eliminado	Cobre teórico [g]	Cobre Catódico [g]	Eficiencia deposición	Plomo desprendido [g]	CCE [kWh/kg]
1.1	100	0,3	1,7	4	48,92	17,02	14,35	65%	1,43	1,40	0,98	0,015	1,45
1.2	100	0,3	1,8	4	48,92	15,60	14,99	68%	1,43	1,38	0,97	0,015	1,55
2.1	225	0,7	2	4	48,92	15,60	14,99	68%	3,31	3,54	0,97	0,017	1,58
2.2	225	0,7	2,02	4	48,92	14,89	15,31	70%	3,31	3,59	0,98	0,015	1,57
3.1	400	1,25	2,2	4	49,12	11,34	16,99	77%	5,93	5,99	1,01	0,029	1,83
3.2	400	1,25	2,3	4	49,12	9,22	17,95	81%	5,93	5,81	0,98	0,096	1,98
4.1	645	2	2,7	4	49,12	7,80	18,59	84%	9,48	9,85	0,99	0,127	2,19
4.2	645	2	3,06	4	49,12	7,80	18,59	84%	9,48	9,94	0,99	0,150	2,46

Tabla 13. Resumen de datos experimentos A.2. A 45[°C]

Exp.	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Intensidad de corriente [A]	Voltaje [V]	Tiempo de electrolisis	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Eliminado [mg]	% Cloruro Eliminado	Cobre teórico [g]	Cobre Catódico [g]	Eficiencia deposición	Plomo desprendido [g]	CCE [kWh/kg]
1.1	160	0,5	1,9	4	46,79	13,82	14,83	70%	2,37	2,39	1,01	0,0080	1,58
1.2	160	0,5	1,94	4	46,79	13,02	15,20	72%	2,37	2,40	1,02	0,0023	1,61
2.1	160	0,5	1,9	4	60,16	12,92	21,25	79%	2,37	2,32	0,98	0,0059	1,63
2.2	160	0,5	2	4	60,16	12,76	21,32	79%	2,37	2,32	0,98	0,0046	1,72
3.1	160	0,5	1,9	4	72,67	12,98	26,86	82%	2,37	2,40	1,01	0,0081	1,58
3.2	160	0,5	1,9	4	72,67	14,89	26,01	80%	2,37	2,40	1,02	0,0050	1,58

Tabla 14. Resumen de datos experimentos A.3.

Exp.	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Intensidad de corriente de corriente [A]	Voltaje [V]	Tiempo de electrolisis t <sub>h</sub>	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Eliminado [mg]	% Cloruro Eliminado	Cobre teórico [g]	Cobre Catódico [g]	Eficiencia deposición	Plomo desprendido [g]	Temp. [°C]	CCE [kWh/kg]
1.1	85	0,26	2	4	48,21	17,02	14,03	65%	1,25	1,23	0,99	0,01	25	1,71
1.2	85	0,26	2	4	48,21	15,60	14,67	68%	1,25	1,22	0,98	0,0065	25	1,73
2.1	85	0,26	1,7	4	48,21	18,43	13,40	62%	1,25	1,16	0,93	0,0058	55	1,54
2.2	85	0,26	1,7	4	48,21	17,02	14,03	65%	1,25	1,17	0,94	0,0051	55	1,53

Tabla 15. Resumen de datos experimentos A.4. a 45[°C]

Exp.	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Intensidad de corriente [A]	Voltaje [V]	Tiempo de electrolisis t <sub>h</sub>	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Eliminado [mg]	% Cloruro Eliminado	Hierro Inicial [mg/L]	Hierro Final [mg/L]	Manganeso Inicial [mg/L]	Manganeso Final [mg/L]	Cobre teórico [g]	Cobre Catódico [g]	Eficiencia deposición	CCE [kWh/kg]
1.1	125	0,39	1,9	2,3	52,47	5,32	21,21	90%	1128	1127	0	0	1,05	0,94	0,90	1,79
1.2	125	0,39	1,8	2,3	52,47	3,95	21,83	92%	1128	1130	0	0	1,05	0,90	0,86	1,77
2.1	125	0,39	2	4	54,95	11,95	19,34	78%	0	0	59,5	51,0	1,84	1,78	0,97	1,74
2.2	125	0,39	2	4	54,95	11,95	19,34	78%	0	0	59,5	52,0	1,84	1,81	0,99	1,71
3.1	125	0,39	1,9	1,5	48,92	0	22,01	100%	1019	1020	55,0	53,7	0,69	0,67	0,98	1,63
3.2	125	0,39	1,8	1,5	48,92	0	22,01	100%	1019	1021	55,0	52,8	0,69	0,67	0,98	1,55

Tabla 16. Resumen de datos experimentos A.5.

Exp.	Material	Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Intensidad de corriente [A]	Voltaje [V]	Tiempo de electrolisis	Cloruro Inicial [ppm]	Cloruro Final [ppm]	Cloruro Eliminado [mg]	% Cloruro Eliminado	Cobre teórico [g]	Cobre Catódico [g]	Eficiencia deposición	Material desprendido [g]	Temperatura °C	CCE [kWh/kg]
1.1	Grafito	200	0,6	2	4	52,47	46,79	2,55	11%	2,94	2,83	0,96	1,259	45	1,75
1.2		200	0,6	1,9	4	52,47	43,96	3,82	16%	2,94	2,87	0,98	1,187	45	1,64
2.1	Malla de titanio	150	0,26	22,6	4	52,47	26,94	11,48	49%	1,23	1,25	1,02	0,001	45	18,71
2.2		150	0,26	22,6	4	52,47	29,78	10,20	43%	1,23	1,26	1,03	0,001	45	18,58